

# **Untersuchungen zur Tandem-Metathese mit Alkinen und Alkenen**

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker  
Dirk Eisele  
aus Stuttgart

Vom Fachbereich 5 – Chemie –  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. J. Starnick  
Erster Bericht: Prof. Dr. rer. nat. S. Blechert  
Zweiter Bericht: Prof. Dr. rer. nat. K. Rück-Braun  
Tag der mündlichen Prüfung: 12. Januar 2001

Berlin 2001

D 83

## Abstract

Eisele, Dirk

### Untersuchungen zur Tandem-Metathese mit Alkinen und Alkenen

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Endiin-Derivate im Zuge einer Tandem-In-In-En-Metathese-Sequenz umgesetzt. In mittleren bis guten Ausbeuten waren carbo- und heteroatomsubstituierte konjugierte Bicyclopentenyllderivate bei der Erweiterung der bereits intermolekular bekannten Reaktion auf intramolekulare Umsetzungen zugänglich. Die Anwendungsbreite dieser Reaktion war auf die Existenz von zwei Dreifachbindungen beschränkt, da eine dritte bereits zu Alkintrimerisierungsprodukten führte.

Des Weiteren wurde die Tandem-RCM-ROM-CM-Reaktion propargylsubstituierter Cycloolefine hinsichtlich ihrer Anwendungsbreite untersucht. In guten bis sehr guten Ausbeuten wurden Substrate mit unterschiedlicher Ringgröße in Gegenwart verschiedener Olefine zu vinylsubstituierten Dihydropyrrol- bzw. -furanderivaten umgesetzt, die zusätzlich einen Alkenylsubstituenten trugen. Edukte mit Homopropargylsubstituenten, nicht-terminalen Alkynylgruppen und Cycloolefine mit trisubstituierter Doppelbindung zeigten diese Reaktion nicht. Es gelang nicht, die im Zuge der untersuchten Tandem-Metathese dargestellten Produkte unter *Diels-Alder*-Bedingungen oder mit Hilfe Pd-katalysierter Reaktionen zu cyclisieren. Produkte von En-En-Isomerisierungen zeigten in Zr-vermittelten Reaktionen ebenfalls keine Cyclisierungsreaktion.

Die Erweiterung der Tandem-Metathese linearer Dienine auf Substrate mit Cycloalkenylresten konnte nicht abschließend erfolgreich durchgeführt werden. An einem Beispiel ließ sich diese Reaktion zeigen, jedoch ist die Produktbildung spektroskopisch nicht vollständig gesichert.

*Meinen Eltern*

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert in der Zeit von März 1997 bis September 2000 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin angefertigt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert, danke ich sehr für die interessante Themenstellung, für die exzellenten Arbeitsbedingungen am Institut für Organische Chemie und für seine stete Gesprächsbereitschaft und sein Interesse an fachlichen Fragen.

Frau Prof. Dr. Karola Rück-Braun danke ich sehr für die Übernahme der zweiten Berichterstattung.

Bei allen Kollegen der Arbeitsgruppe bedanke ich mich für das hervorragende Arbeitsklima, insbesondere bei meinen direkten Laborkollegen Alexander Mann und Christian Stapper für die unkomplizierte und angenehme Zusammenarbeit.

Christian Stapper danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt meinen in jeglicher Weise großzügigen Eltern und meinen Freunden für ihre vielfältige Unterstützung während der letzten Jahre.

# Inhaltsverzeichnis

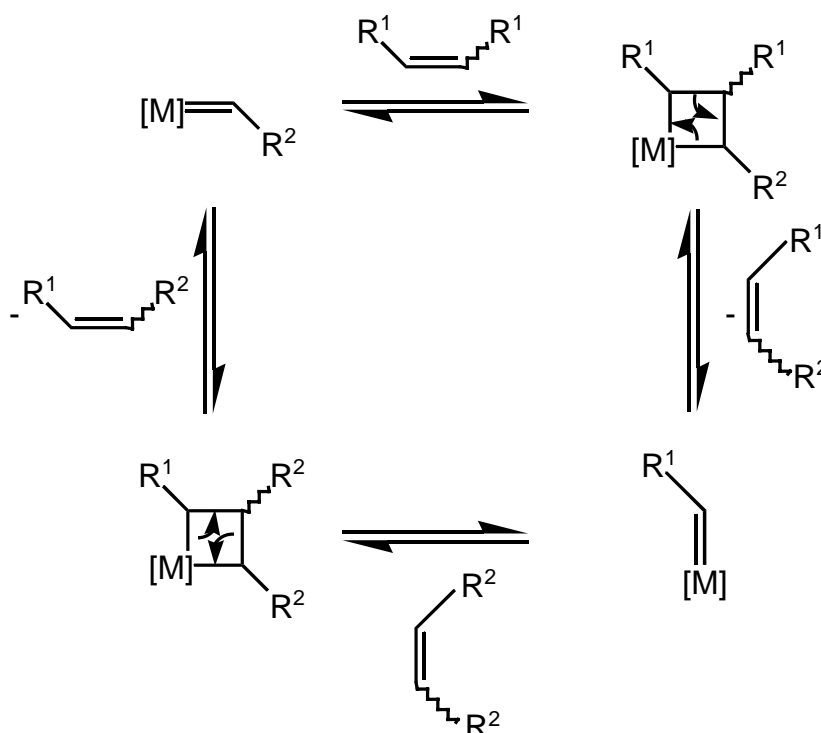
<b>A Allgemeiner Teil .....</b>	<b>1</b>
1 Einleitung .....	1
2 Metathesekatalysatoren .....	2
3 Metathesereaktionen .....	4
3.1 Olefin-Metathese .....	4
3.2 En-In-Metathese .....	6
3.3 In-In-Metathese .....	7
3.4 [2+2+2]-Alkintrimerisierung .....	8
3.5 Tandem-Metathesen .....	9
3.6 Metathesereaktionen mit permanent immobilisierten Katalysatoren .....	11
<b>B Spezieller Teil .....</b>	<b>12</b>
1 In-In-En-Tandem-Metathese .....	12
1.1 Einleitung und Zielsetzung .....	12
1.2 Synthese der Edukte für die In-In-En-Tandem-Metathese .....	13
1.2.1 Synthese von Endiin-Substraten .....	13
1.2.2 Synthese von Entriin- und Dientriin-Substraten .....	17
1.3 In-In-En-Tandem-Metathese .....	19
1.3.1 Tandem-Metathese mit Endiinen .....	19
1.3.2 Versuche zur Tandem-Metathese mit Entriinen und Dientriinen .....	20
1.4 Zusammenfassung .....	22
2 Tandem-RCM-ROM-CM-Reaktionen .....	23
2.1 Einleitung und Zielsetzung .....	23
2.2 Synthese der Edukte für Tandem-RCM-ROM-CM-Reaktionen .....	26
2.3 Tandem-RCM-ROM-CM-Reaktionen .....	28
2.4 Versuche zum Aufbau von Tricyclen .....	34
2.4.1 Versuche zu <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen .....	34
2.4.2 Versuche zu Pd-katalysierten Cyclisierungen .....	38
2.4.3 Versuche zur Zr-vermittelten Cyclisierung von En-En-Systemen .....	45
2.4.3.1 Synthese der Edukte für die Zr-vermittelten Cyclisierungsversuche .....	47
2.4.3.2 Versuche zur Zr-vermittelten Cyclisierung .....	48
2.5 Zusammenfassung .....	52
3 ROM-RCM-RCM-ROM-Tandem-Metathese .....	53

3.1	Einleitung und Zielsetzung.....	53
3.2	Synthese der Edukte für die Tandem-ROM-RCM-RCM-ROM-Reaktion ....	54
3.3	Versuche zur Tandem-ROM-RCM-RCM-ROM-Reaktion.....	58
3.4	Zusammenfassung .....	60
4	Zusammenfassung.....	61
<b>C</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>62</b>
1	Allgemeines.....	62
1.1	Analysengeräte.....	62
1.2	Apparaturen .....	63
1.3	Lösungsmittel.....	63
1.4	Chromatographie .....	63
2	Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten.....	64
2.1	zu Kapitel 1 .....	64
2.2	zu Kapitel 2 .....	82
2.3	zu Kapitel 3 .....	119
<b>D</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>122</b>
1	Abkürzungsverzeichnis .....	122
2	Literaturverzeichnis .....	125

## A Allgemeiner Teil

### 1 Einleitung

Effiziente und selektive Synthesen unter Anwendung katalytischer Prozesse stellen eines der Motive für den präparativ arbeitenden organischen Chemiker dar. Ökonomisch und ökologisch sinnvolle Verfahren gewinnen nicht nur in der chemischen und pharmazeutischen Industrie immer mehr an Bedeutung. In den letzten Jahren wurde in der Forschung besonderes Augenmerk auf übergangsmetallvermittelte C,C-Verknüpfungsreaktionen gelegt. Einen wichtigen Repräsentanten stellt hierbei die Olefinmetathese,<sup>1,2a</sup> also der formale wechselseitige Austausch der Alkylidenreste zweier Olefine, dar.<sup>2</sup> Die Reaktion verläuft nach einem von *Chauvin* erstmals postulierten Mechanismus in einer [2+2]-Cycloadditions/Cycloreversionssequenz zwischen einer C,C-Doppelbindung und einem Alkylidenmetallkomplex über ein Metallacyclobutan (Schema 1).<sup>3</sup>



**Schema 1.** *Chauvin*-Mechanismus der Olefinmetathese

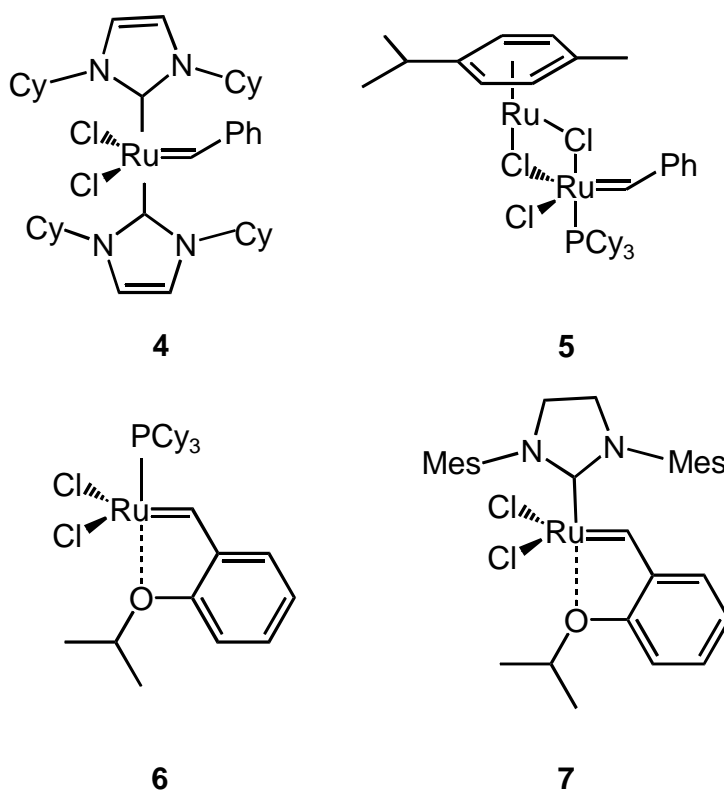
In der Regel werden im Zuge der Reaktion *E/Z*-Gemische gebildet, es sei denn, die Stereochemie ist, z. B. bei intramolekularer Reaktionsführung, durch das Substrat





Amiden, sondern auch gegenüber Luft und Feuchtigkeit erwiesen, findet andererseits **3b** bei hoher sterischer Hinderung der Substrate erfolgreich Anwendung.

In jüngerer Zeit wurde eine Anzahl neuer Katalysatoren entwickelt, die, ausgehend von **[Ru]**, in wenigen Stufen synthetisiert werden können.<sup>10</sup> Die untersuchten Eigenschaften dieser „Katalysatoren der zweiten Generation“ zeigten, daß ihre Aktivität und ihre thermische Stabilität die von **[Ru]** sogar noch übertreffen. Exemplarisch seien hier nur die Katalysatoren **4** bis **7** aufgeführt (Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Katalysatoren der zweiten Generation.

Die Anwendungsbreite der aufgeführten Katalysatoren hat zum vielfältigen Einsatz der Olefinmetathese bei der Synthese komplexer Naturstoffe wie z. B. des Epothilon A und des (-)-Stemoamid (vgl. Kap. 3) geführt.

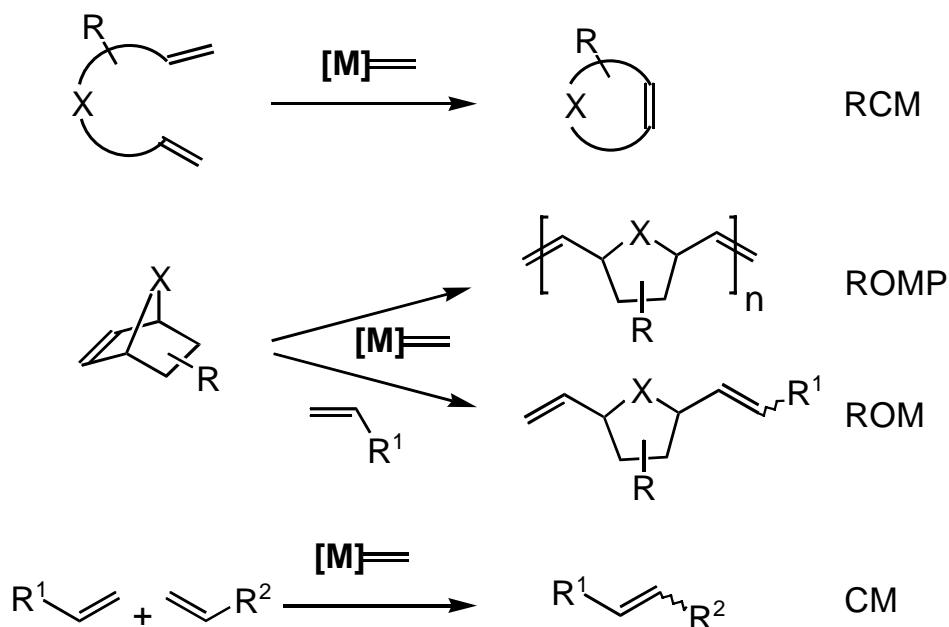
### 3 Metathesereaktionen

Aufgrund intensiver Forschungsarbeiten sind mittlerweile viele Anwendungskonzepte der Olefinmetathese bekannt.<sup>2</sup>

#### 3.1 Olefin-Metathese

Bei der Olefinmetathese wird unterschieden zwischen der ringschließenden Metathese (*ring closing metathesis*, RCM), der Ringöffnungsmetathese (*ring opening metathesis*, ROM) bzw. der Ringöffnungsmetathesepolymerisation (*ring opening metathesis polymerization*, ROMP) und der Kreuzmetathese (*cross metathesis*, CM) (Schema 2).

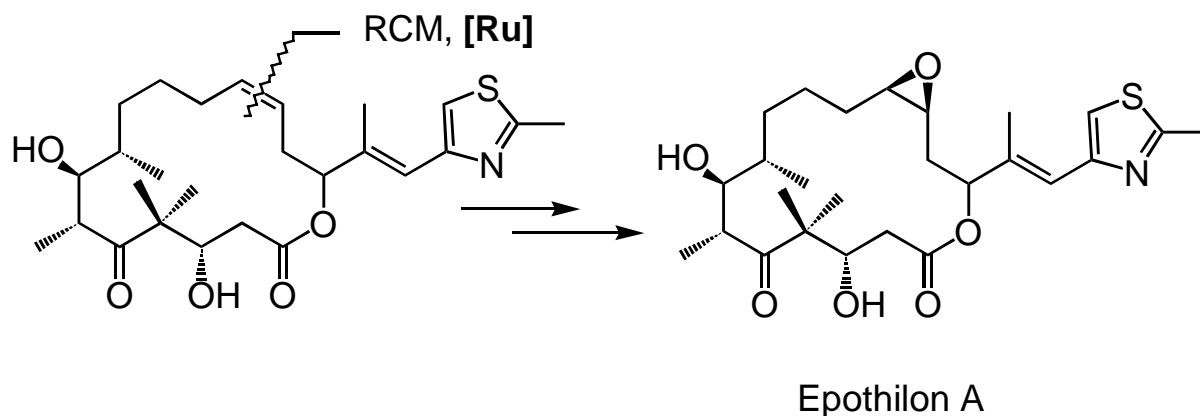
Die in der organischen Synthese am besten etablierte Metathesereaktion ist die ringschließende Metathesereaktion (RCM), für deren Anwendungsbreite eine Vielzahl von Beispielen bekannt ist.<sup>11</sup> Triebkraft bei der RCM ist die Bildung des stöchiometrischen Nebenproduktes Ethylen, das durch Erhitzen aus der Lösung entfernt und so dem Metathesegleichgewicht entzogen werden kann.



**Schema 2.** Olefinmetathese: RCM, ROMP, ROM und CM.

Es können sowohl kleine und mittlere als auch große Ringe gebildet werden, und in vielen Naturstoffsynthesen stellt die RCM den Schlüsselschritt dar. So wurde beispielsweise im Zuge der Totalsynthese des als Cytostatikum vielversprechenden

Epothilon A der Ringschluß des 16-gliedrigen Lactons unter Ausnutzung der RCM erreicht (Schema 3).<sup>12</sup>

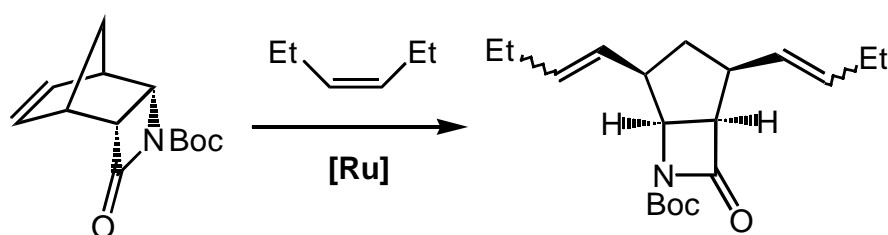


**Schema 3.** RCM als Schlüsselschritt in Epothilon-A-Synthesen.

Bei Umsetzung gespannter Cycloolefine kann je nach Reaktionsbedingungen eine Polymerisation (ROMP)<sup>13</sup> oder in Gegenwart substituierter Olefine eine Ringöffnungsmetathese (ROM)<sup>14</sup> unter Bildung monomerer substituierter Diolefine erfolgen.

Bei der ROMP kann in vielen Fällen von einer „lebenden“ Polymerisation gesprochen werden, so daß durch sequentielle Zugabe verschiedener Monomere Block-Copolymere zugänglich sind.<sup>15</sup> Die ROMP gehört nach wie vor zu sehr bedeutsamen großindustriellen Verfahren, wobei als Beispiel nur der *Norsorex*-Prozeß<sup>6</sup> erwähnt werden soll, bei dem Norbornen im Maßstab von 45.000 t/a polymerisiert wird.<sup>16</sup>

Komplexe Moleküle mit mehreren Stereozentren sind durch ROM, ausgehend von Norbornen-,<sup>17</sup> Cyclobuten-,<sup>14b,c</sup> Cyclopenten-<sup>18</sup> und Cyclooctenderivaten,<sup>18</sup> zugänglich (Schema 4).



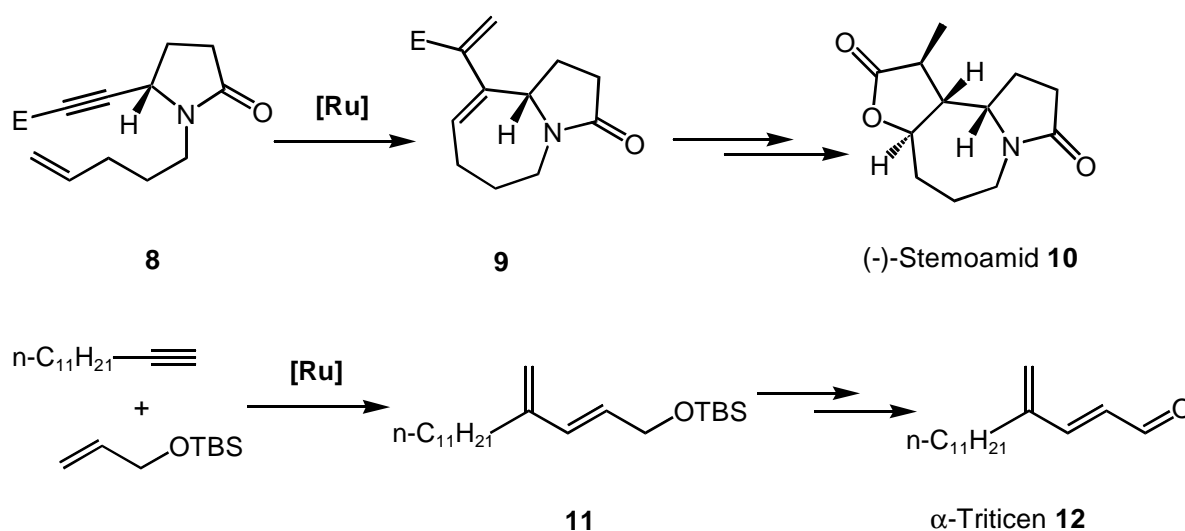
**Schema 4.** ROM an Norbornenderivaten.

Die insbesondere für die Umsetzung terminaler monosubstituierter Olefine geeignete intermolekulare Metathesereaktion wird als Kreuzmetathese (CM) bezeichnet. Derzeit ist die Anwendungsbreite, verglichen mit der RCM, noch relativ klein, da Selektivitätsprobleme noch nicht abschließend gelöst sind: neben *E/Z*-Produktgemischen kommt es potentiell auch zur Bildung von nicht erwünschten Homodimeren der Edukte. Im Gegensatz zur ROM ist die RCM nicht atomökonomisch: im Falle terminaler Edukte entsteht in stöchiometrischer Menge Ethylen.

Unter geeigneten Bedingungen sind durch CM zwischen terminalen Dienen lineare Polymere zugänglich (acyclische Dien-Metathese, ADMET).<sup>13a,b</sup>

### 3.2 En-In-Metathese

Die Strategie der C,C-Verknüpfung durch Metathese wurde auch angewandt, um Olefine mit Alkinen zur Reaktion zu bringen. So wurde die En-In-Metathese<sup>19</sup> in der Naturstoffsynthese in Schlüsselschritten sowohl als RCM, z. B. bei der Synthese von (-)-Stemoamid **10**,<sup>20</sup> als auch als CM, z. B. bei der Synthese von  $\alpha$ -Triticen **12**,<sup>21</sup> eingesetzt (Schema 5).

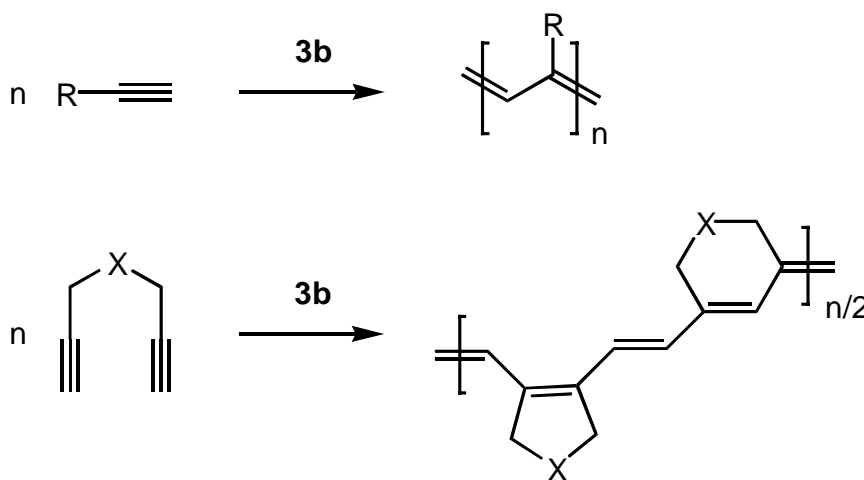


**Schema 5.** Anwendung der En-In-Metathese in Naturstoffsynthesen (E = CO<sub>2</sub>Me).

Im Zuge der En-In-Metathesen entstehen in atomökonomischer Reaktion die 1,3-Dien-Systeme **9** und **11**.

### 3.3 In-In-Metathese

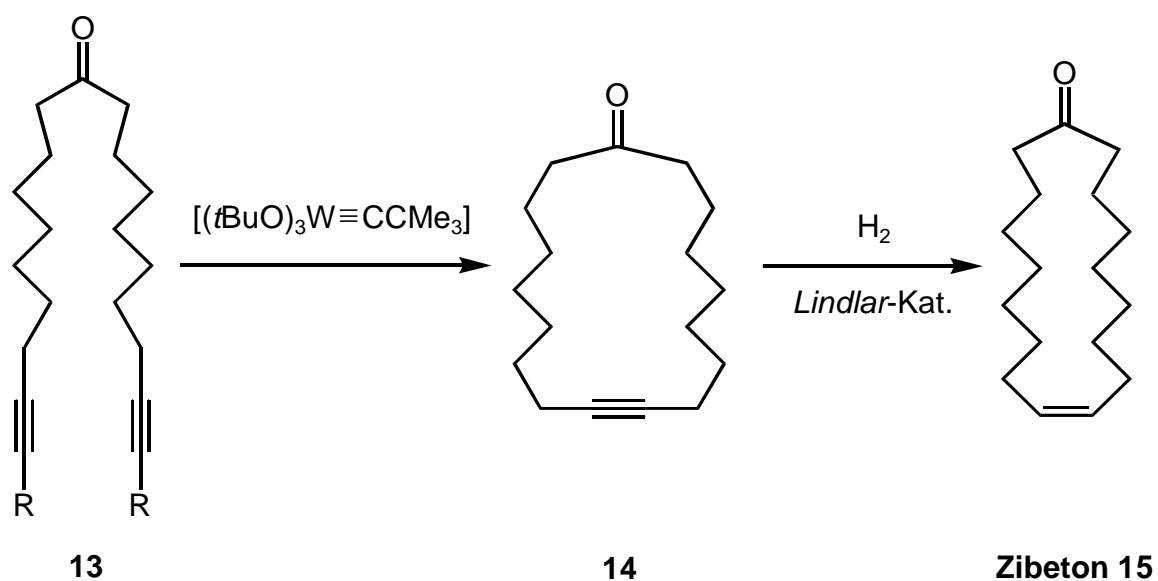
Die In-In-Metathesereaktionen sind insbesondere aus Polymerisationsreaktionen bekannt. Hierbei ist neben der molybdänvermittelten Polymerisierung einfacher Alkine,<sup>22</sup> im Zuge derer konjugierte Poly-En-Systeme generiert werden, vor allem die ringschließende Metathesepolymerisation von 1,6-Heptadiinen<sup>23</sup> zu erwähnen (Schema 6).



**Schema 6.** Metathesepolymerisationen von Alkinen.

In der präparativen organischen Chemie spielte die reine In-In-Metathese lange Zeit keine nennenswerte Rolle. In jüngerer Zeit wurde die effiziente Synthese funktionalisierter Makrocyclen durch *Schrock*-Wolframalkylidinkomplex-vermittelte RCM von Diinen beschrieben.<sup>24</sup> Werden die gebildeten Cycloalkine anschließend einer partiellen Hydrierung (*Lindlar*-Verfahren oder Hydroborierung/Protonierung<sup>25</sup>) unterzogen, eröffnet sich ein stereoselektiver Zugang zu makrocyclischen Cycloalkenen mit (*Z*)-konfigurierter Doppelbindung, die bislang noch nicht selektiv durch RCM von Dienen erhalten werden können. Als Beispiel sei hier die stereoselektive Synthese des makrocyclischen Moschusriechstoffes Zibeton **15** durch die Alkinmetathese/*Lindlar*-Strategie angeführt (Schema 7).<sup>26</sup>

Bislang ist die Methode aufgrund der Inkompatibilität des Wolframalkylidinkomplexes mit terminalen Alkinen<sup>27</sup> auf  $\alpha,\omega$ -disubstituierte Diine beschränkt.

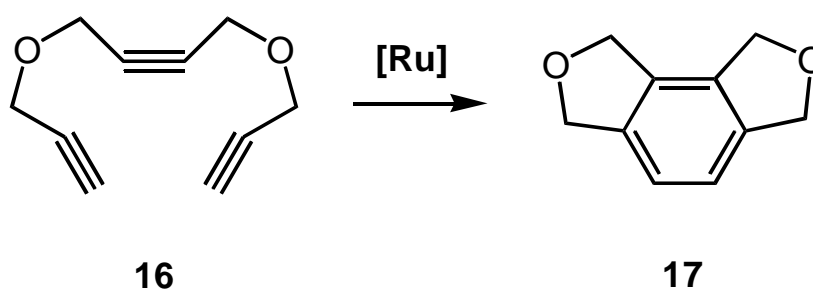


**Schema 7.** Synthese von Zibeton **15** durch die Alkinmetathese/Lindlar-Strategie (R = Me).

Je nach Art des Substituenten R entsteht 2-Butin (R = Me) bzw. 3-Hexin (R = Et) als stöchiometrisches Nebenprodukt, wobei hierbei keine nennenswerten Reaktivitätsunterschiede festgestellt wurden. Diese Nebenprodukte lassen sich mit 1,2,4-Trichlorbenzol (Sdp. 214 °C) als Lösungsmittel durch Unterdruck (ca. 20 mbar) aus dem Reaktionsgemisch entfernen, und der Umsatz lässt sich so weiter steigern.<sup>24</sup>

### 3.4 [2+2+2]-Alkintrimerisierung

Im Zuge einer [2+2+2]-Cycloaddition sind durch Alkinmetathese linearer Triine unter milden Bedingungen tetra- und pentasubstituierte Benzolderivate, wie z. B. das Dioxa-as-indacenderivat **17**, mit anellierten carbo- und heterocyclischen Ringen zugänglich (Schema 8).<sup>28</sup>



**Schema 8.** Alkintrimerisierung.

### 3.5 Tandem-Metathesen

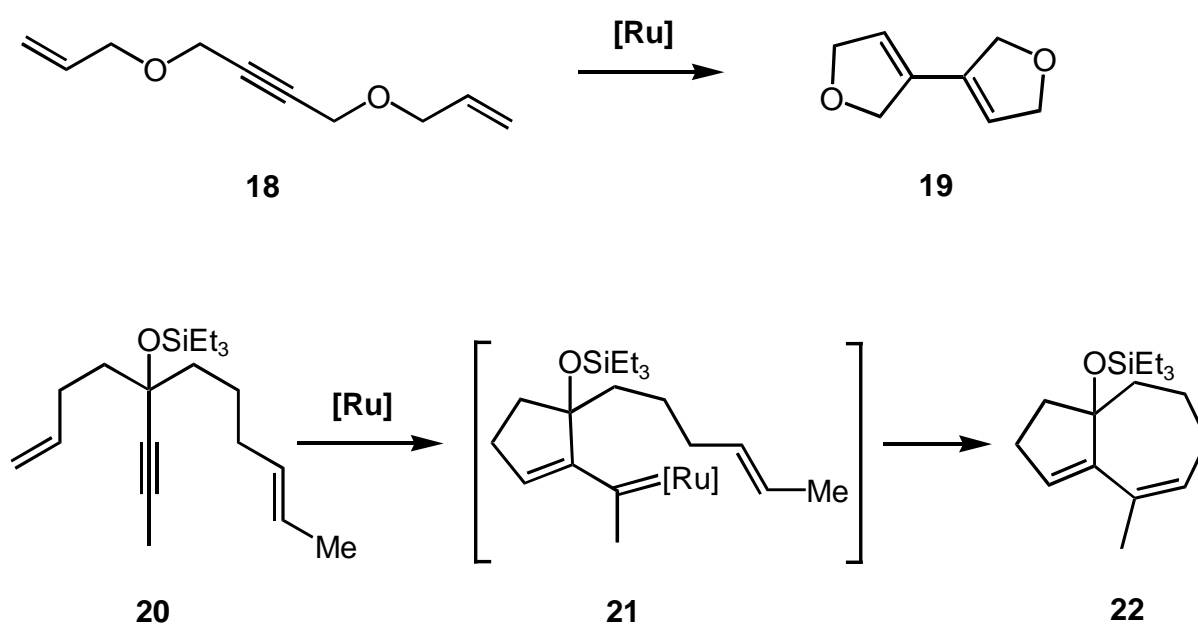
Tandem- oder Dominoreaktionen sind in der Lage, Synthesen erheblich zu verkürzen. Diese Strategie lässt sich auch im Zuge von Tandem-Metathesen, bei denen also mehrere Metathesen hintereinandergeschaltet sind, verwirklichen.

Lineare Dienine (**18**) ermöglichen durch doppelte En-In-Cyclisierung den Zugang zu Bifuranylderivaten (**19**) (Schema 9).<sup>29</sup>

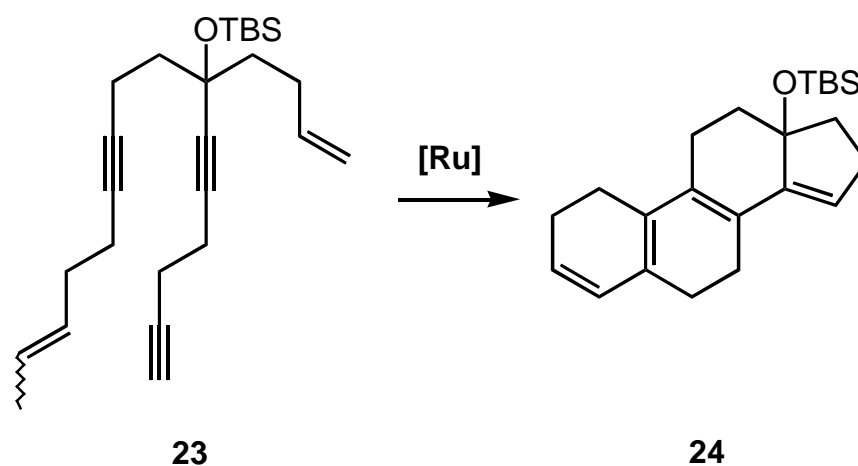
Ebenfalls wurde über Tandem-Metathesen mit nichtlinearen Dieninen, die zu [m.n.0]-Bicyclen führen, berichtet (Schema 9).<sup>29,30</sup>

Bei der Umsetzung des Dienins **20** mit [Ru] beginnt die Reaktion an der monosubstituierten Doppelbindung, und im Zuge einer En-In-RCM entsteht der Vinylcarbenkomplex **21**, der anschließend unter Propenabspaltung das Perhydroazulen **22** liefert. Unterscheiden sich beide Doppelbindungen nicht im Substitutionsgrad, fehlt also z. B. die Methylgruppe an der Doppelbindung in **20**, so liefert die Tandem-Metathese ein 1:1-Gemisch aus dem [5.3.0]-Bicyclus **22** und einem [4.4.0]-Bicyclus.<sup>2f</sup>

Durch geeignete retrosynthetische Planung kann mit Hilfe einer Tandem-Metathese aus Substraten wie **23** auch der Aufbau von Steroidgerüsten wie **24** erzielt werden.<sup>30</sup>

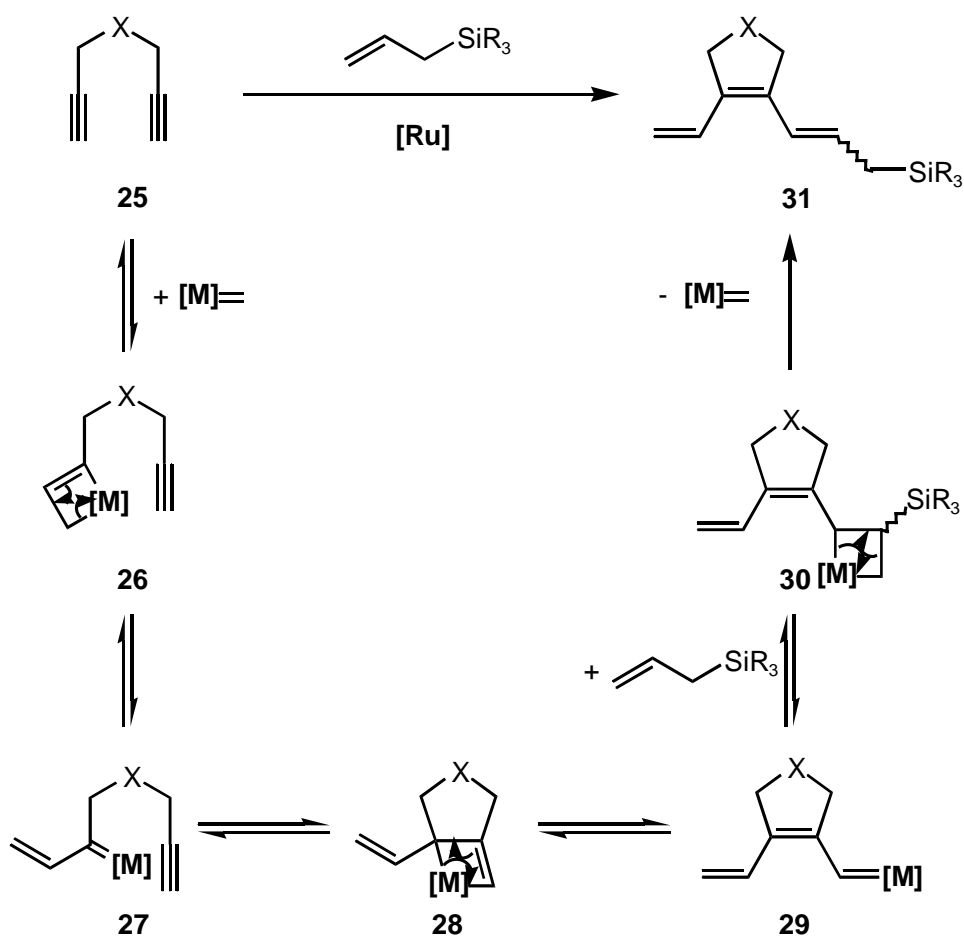


**Schema 9.** Tandem-Metathese von linearen und nichtlinearen Dieninen.



**Schema 10.** Aufbau von Steroidgerüsten durch Tandem-Metathese.

Als intermolekulare Tandem-Metathese kann die Sequenz aus rutheniumkatalysierter Diin-Cycloisomerisierung von 1,6-Heptadienen und anschließender CM mit funktionalisierten terminalen Olefinen betrachtet werden (Schema 11).<sup>31</sup>



**Schema 11.** Diin-Cycloisomerisierungs-CM-Tandem-Reaktion (X = O, NTs, NAc etc.).



Der Rutheniumcarbenkomplex reagiert im Zuge einer [2+2]-Cycloaddition – *Chauvin-analog*<sup>32</sup> - reversibel mit einer der beiden Dreifachbindungen von **25** unter Ausbildung der Ruthenacyclobutenspezies **26**. Nach der Cycloreversion zu **27** erfolgt eine Cycloaddition des konjugierten Rutheniumalkylidenkomplexes an die zweite Dreifachbindung. **28** öffnet zum Diin-Cycloisomerisierungsprodukt **29**, welches schließlich im Zuge einer CM mit einem Allylsilan zum Tandem-Metatheseprodukt **31** führt (Schema 11).

Es wurde festgestellt, daß für die Diin-Cycloisomerisierungsreaktion ein bestimmter Abstand zwischen den terminalen Alkinen von entscheidender Bedeutung ist. So reagieren 1,7-Octadiine und 1,8-Nonadiine nicht nach dieser Reaktionssequenz. Auch konnte eine analoge Reaktion nicht mit Substraten durchgeführt werden, in denen eine der beiden Dreifachbindungen disubstituiert war.<sup>31</sup>

### 3.6 Metathesereaktionen mit permanent immobilisierten Katalysatoren

Die Anwendung homogener Katalysatoren beinhaltet Nachteile wie z. B. die notwendige Abtrennung der gefärbten Rutheniumkomplexe vom gewünschten Produkt. Auch das Ziel der Wiederverwertung der Katalysatoren ist das Motiv aktueller Arbeiten, die sich mit der Synthese und der Untersuchung permanent immobilisierter Katalysatoren für die Metathese beschäftigen.<sup>33</sup> Besonderes Augenmerk wird hierbei auch auf die Zahl der Zyklen gelegt, nach deren Wiedergewinnung der Katalysator immer noch aktiv ist. Die Anwendung dieser vielversprechenden Entwicklungen ist aufgrund der vereinfachten Reinigung der Produkte durch bloße Filtration bei automatisierten Anwendungen in der kombinatorischen Forschung denkbar.<sup>33a</sup>

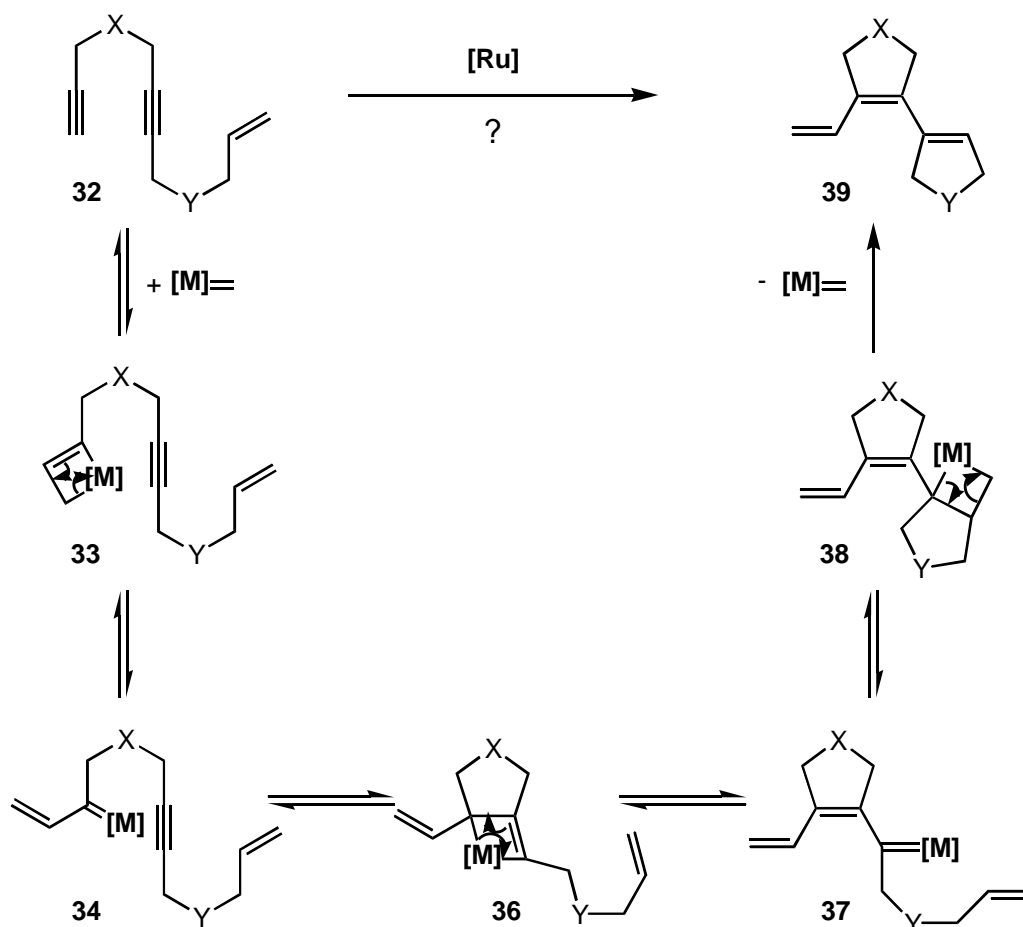
## B Spezieller Teil

### 1 In-In-En-Tandem-Metathese

#### 1.1 Einleitung und Zielsetzung

Vor einiger Zeit konnten *Blechert* und *Stragies* zeigen, daß lineare 1,6-Heptadiene rutheniumcarbenkomplex-katalysiert cycloisomerisiert und nachgeschaltet, im Zuge einer Kreuzmetathese, mit funktionalisierten terminalen Olefinen umgesetzt werden können (vgl. A.3.5, Schema 11).<sup>34</sup> Diese Tandem-Reaktion verläuft sehr selektiv und atomökonomisch, ist allerdings auf einen bestimmten Abstand zwischen den Alkineinheiten beschränkt.

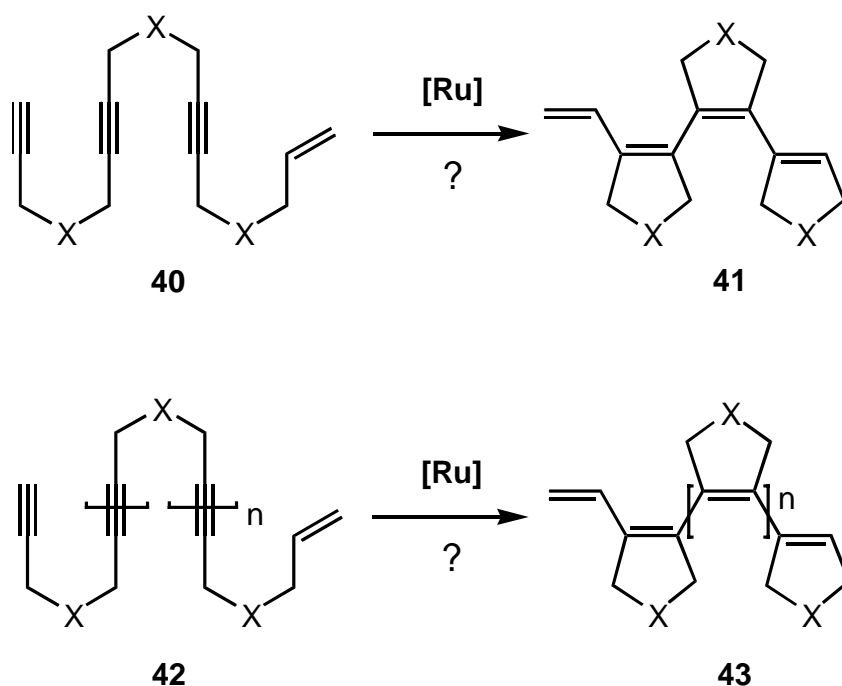
In der vorliegenden Arbeit sollte die beschriebene intermolekulare Strategie intramolekularisiert angewandt werden (Schema 12).



**Schema 12.** Geplante In-In-En-Tandem-Metathese (X, Y = CH<sub>2</sub>, O, NTs).

Es bestand die Aufgabe, entsprechende lineare Endiine **32** zu synthetisieren und zu untersuchen, ob [Ru]-katalysiert In-In-En-Tandem-Metathesen beobachtbar sind und zu Produkten des allgemeinen Typs **39** führen.

Wenn sich diese Strategie als erfolgreich herausstellt, könnten längere lineare Substrate synthetisiert werden, die eine bzw. mehrere „Alkineinheiten“ (**40** bzw. **42**) mehr enthalten und im Zuge der Cycloisomerisierungs-CM-Sequenz zu 1,2-verknüpften konjugierten Ter- bzw. Oligocyclopentenderivaten (**41** bzw. **43**) führen sollten (Schema 13).

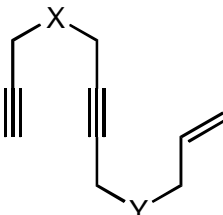


**Schema 13.** Geplante Tandem-Metathesen (X = O, NTs).

## 1.2 Synthese der Edukte für die In-In-En-Tandem-Metathese

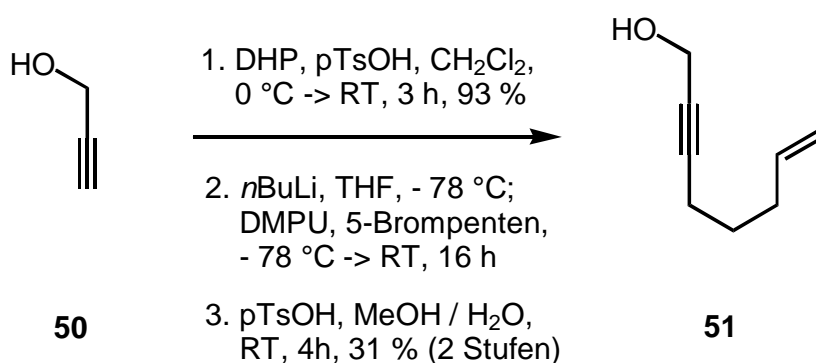
### 1.2.1 Synthese von Endiin-Substraten

Um die In-In-En-Tandem-Metathese zu untersuchen, wurden unterschiedliche Endiin-Substrate synthetisiert (Tabelle 1).

Endiin		Y	X
	<b>44</b>	CH <sub>2</sub>	NTs
	<b>45</b>	CH <sub>2</sub>	O
	<b>46</b>	O	O
	<b>47</b>	O	NTs
	<b>48</b>	NTs	O
	<b>49</b>	NTs	NTs

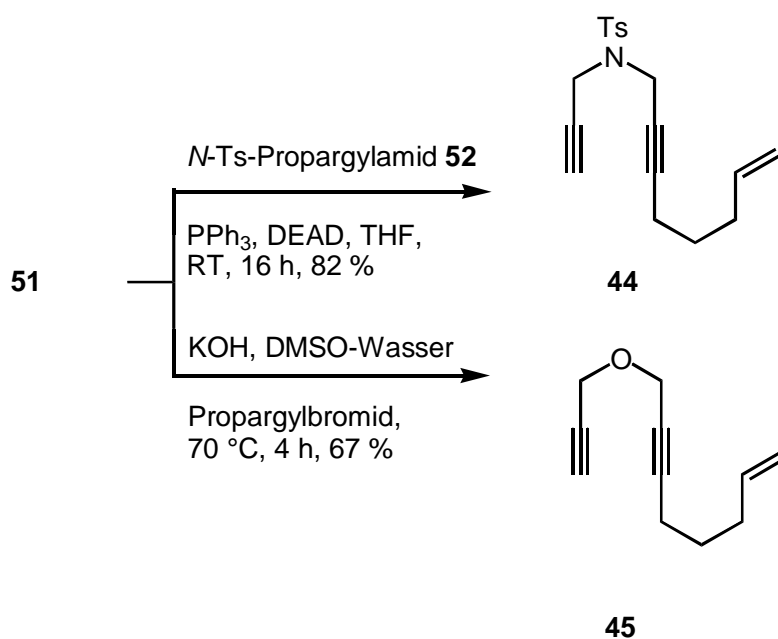
**Tabelle 1.** Synthetisierte Endiin-Substrate.

Zur Synthese der Endiine **44** und **45** wurde Propargylalkohol **50** zunächst durch säurekatalysierte Umsetzung mit 2,3-Dihydropyran acetalgeschützt<sup>35</sup> und anschließend gemäß Literaturvorschrift<sup>36</sup> durch sukzessive Deprotonierung in der Alkinposition mit *n*-Butyllithium, Alkylierung mit 5-Brompenten und säurekatalysierter Spaltung der Acetalschutzgruppe der jeweils eine Doppel- und eine Dreifachbindung enthaltende Alkohol **51** dargestellt (Schema 14a).



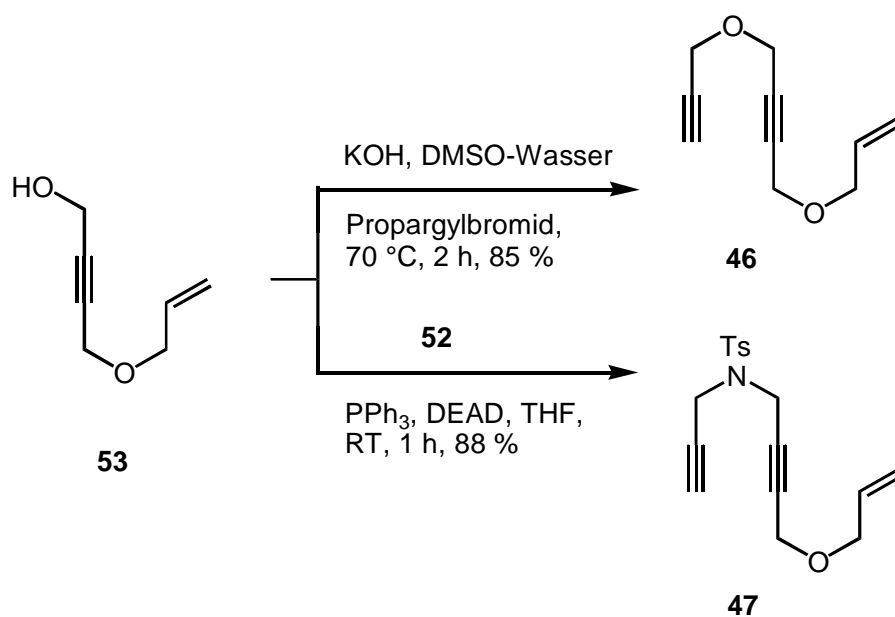
**Schema 14a.** Darstellung des Alkohols **51**.

Von **51** ausgehend, konnte **44** durch Umsetzung mit tosylgeschütztem Propargylamin **52**<sup>37</sup> in einer *Mitsunobu*-Reaktion,<sup>38</sup> das entsprechende O-Analogon **45** durch Alkylierung mit Propargylbromid<sup>39</sup> erhalten werden (Schema 14b).



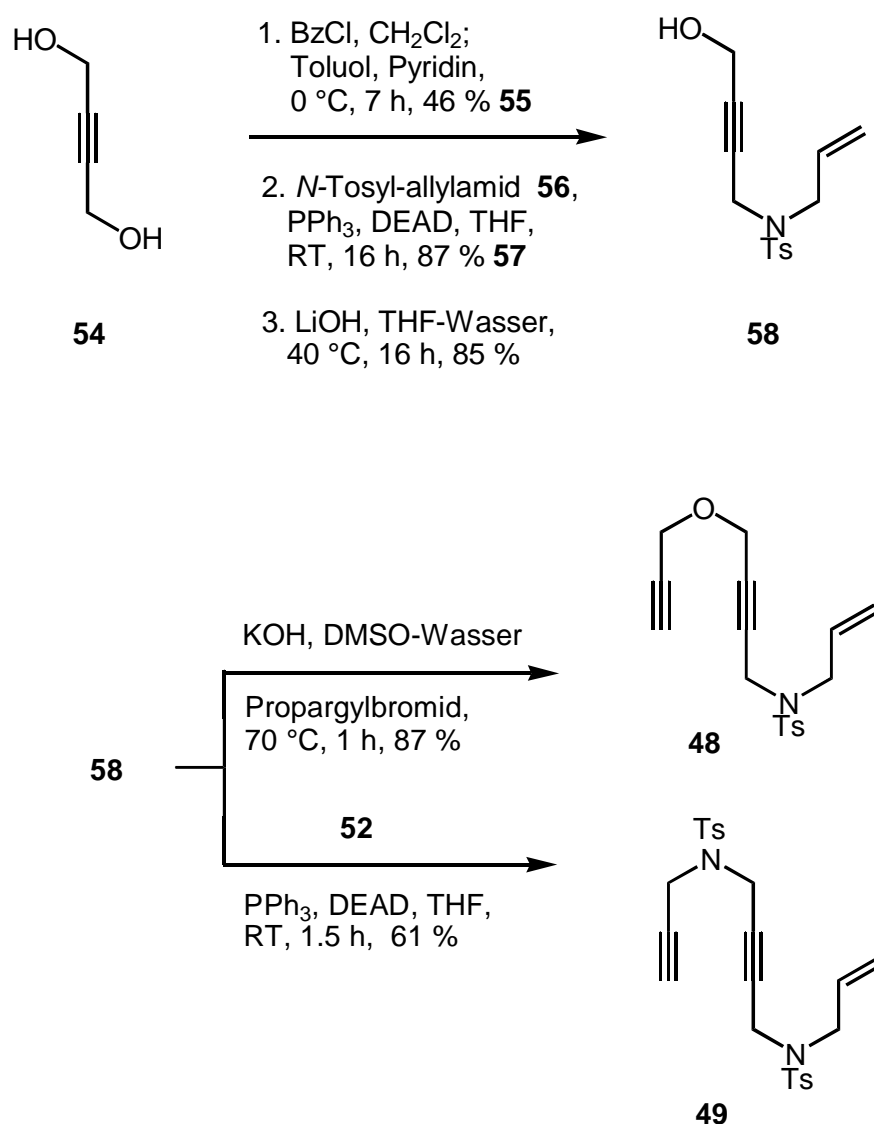
**Schema 14b.** Synthese der Endiine **44** und **45** ausgehend von **50**.

Die Metathesevorläufer **46** und **47** wurden aus monoallyliertem Butin-1,4-diol **53** dargestellt.<sup>40</sup> Mit Propargylbromid wurde **53** einerseits in das Endiin **46** überführt,<sup>39a</sup> andererseits durch *Mitsunobu*-Reaktion mit **52** der Metathesevorläufer **47** synthetisiert (Schema 15).



**Schema 15.** Synthese der Endiine **46** und **47**.

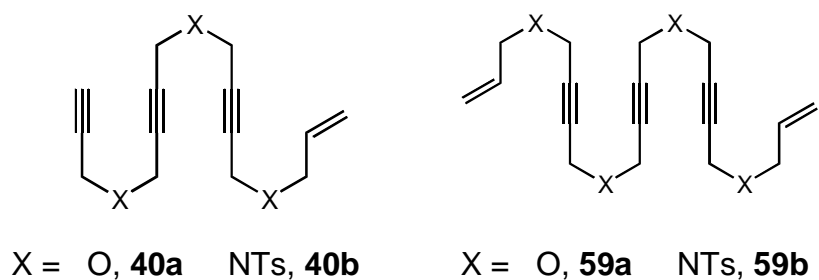
Um die Endiine **48** und **49** darzustellen, wurde Butin-1,4-diol **54** zunächst monobenzoyliert (**55**),<sup>41</sup> die freie Alkoholfunktion mit *N*-Tosylallylamid **56**<sup>42</sup> durch *Mitsunobu*-Reaktion zu **57** umgesetzt und anschließend die Benzoylschutzgruppe mit LiOH in einem THF-Wasser-Gemisch<sup>43</sup> abgespalten. Der so erhaltene Alkohol **58** wurde mit Propargylbromid in das Endiin **48** überführt<sup>39a</sup> bzw. in einer *Mitsunobu*-Reaktion mit **52** zum Vorläufer **49** umgesetzt (Schema 16).



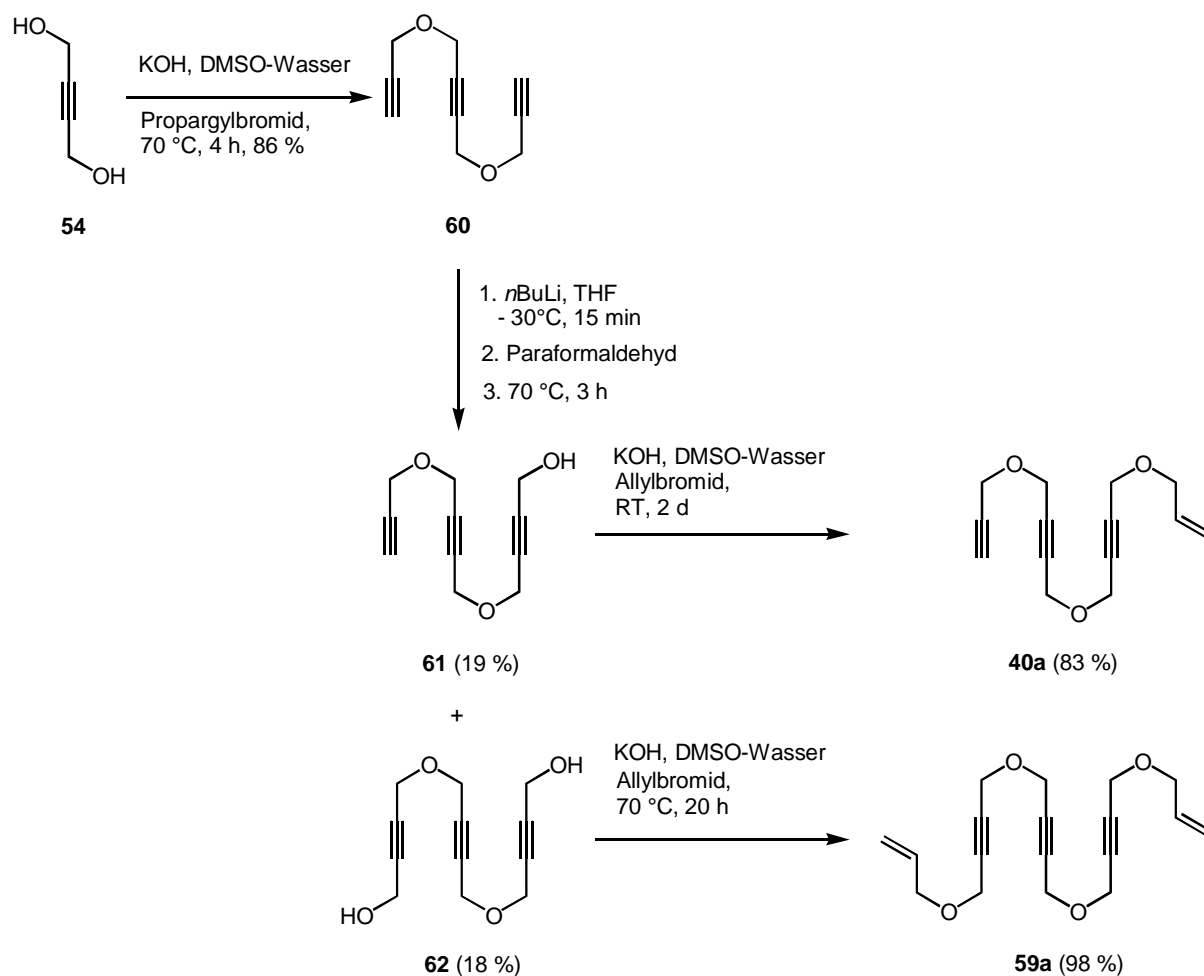
Schema 16. Synthese der Endiine **48** und **49**.

## 1.2.2 Synthese von Entriin- und Dientriin-Substraten

Es wurden jeweils zwei Entriin- und Dientriin-Substrate synthetisiert (Tabelle 2).



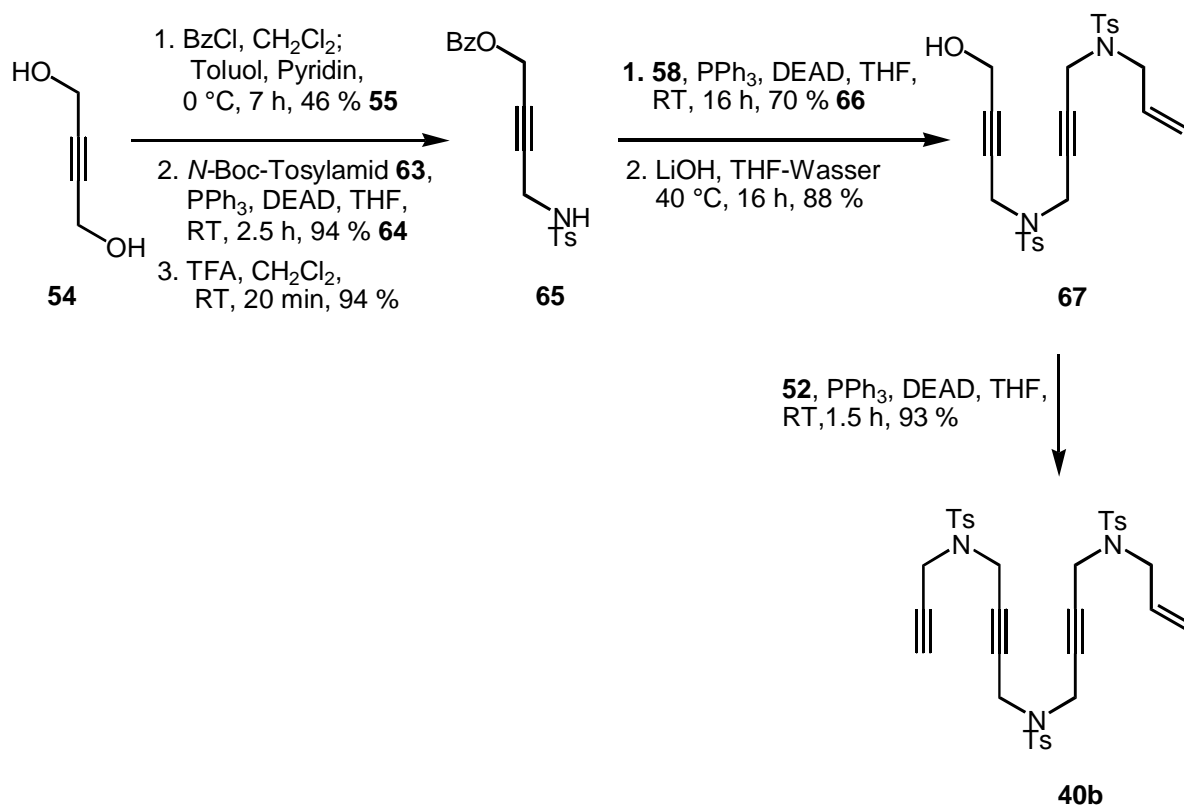
**Tabelle 2.** Synthetisierte Entriin- und Dientriin-Substrate.



**Schema 17.** Synthese des Entriins **40a** und des Dientriins **59a**.

Für die Synthese der Substrate **40a** und **59a** (X = O) wurde **54** nach Literaturvorschrift<sup>44</sup> zweifach mit Propargylbromid alkyliert und das so erhaltene Triin **60** nach Deprotonierung mit *n*-Butyllithium mit Paraformaldehyd umgesetzt.<sup>45</sup> Es wurden der Alkohol **61** und das Diol **62** isoliert. Anschließende Veretherung sowohl von **61** als auch von **62** mit Allylbromid<sup>39</sup> lieferte das Entriin **40a** und das Dientriin **59a** (Schema 17).

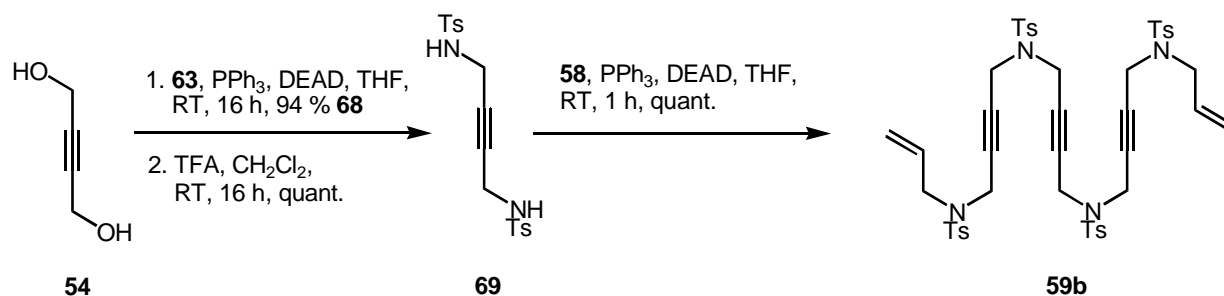
Im Zuge der Synthese der entsprechenden NTs-Analoga **40b** und **59b** wurde **54** zu **55** monobenzoyliert (vgl. Kap. B.1.2.1), anschließend durch *Mitsunobu*-Reaktion mit *N*-Boc-Toluolsulfonamid **63**<sup>38a</sup> zu **64** umgesetzt und die Boc-Schutzgruppe mit Trifluoressigsäure abgespalten.<sup>46</sup> Die so erhaltene Substanz **65** mit freier NH-Funktion wurde in einer *Mitsunobu*-Reaktion mit dem Alkohol **58** (vgl. Kap. B.1.2.1) zu **66** umgesetzt. Die Abspaltung der Benzoyl-Schutzgruppe mit LiOH in einem THF-Wasser-Gemisch<sup>43</sup> liefert den Alkohol **67**. Die erneute *Mitsunobu*-Reaktion mit **52** führte zum Entriin **40b** (Schema 18).



Schema 18. Synthese des Entriins **40b**.



Zur Synthese des Substrates **59b** wurde **54** durch *Mitsunobu*-Reaktion mit **63** zu **68** umgesetzt, die Boc-Schutzgruppe mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan abgespalten<sup>38a</sup> und das so erhaltene Bisamid **69** in einer *Mitsunobu*-Reaktion mit dem Alkohol **58** (vgl. Kap. B.1.2.1) in das Dientriin **59b** überführt (Schema 19).

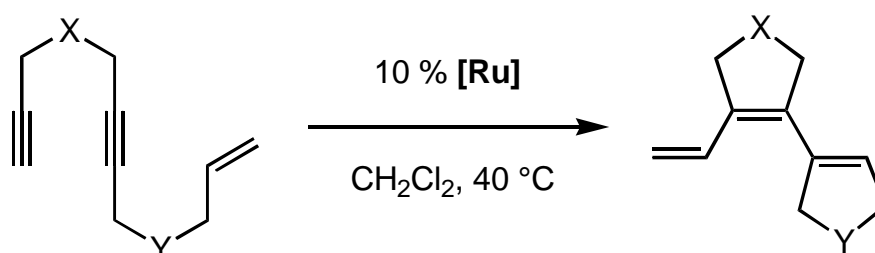


Schema 19. Synthese des Dientriins **59b**.

### 1.3 In-In-En-Tandem-Metathese

#### 1.3.1 Tandem-Metathese mit Endiinen

Die synthetisierten Endiine (vgl. Kap. 1.2.1) wurden jeweils in siedendem Dichlormethan mit **[Ru]** umgesetzt, und es wurden Produkte erhalten, die auf einen Reaktionsverlauf nach dem vorgeschlagenen Mechanismus (vgl. Schema 12, Kap. 1.1) hindeuten. Die Umsetzungen mit  $\text{Y} = \text{CH}_2$ , ausgehend von den Endiinen **44** und **45**, führten in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den cycloisomerisierten Produkten **70** und **71**. Die Endiine, bei denen sowohl X als auch Y Heteroatome darstellten (**46** bis **49**), reagierten in mäßigen Ausbeuten zu den entsprechenden Produkten (**72** bis **75**) (Tabelle 3). Schon nach wenigen Minuten waren mittels DC-Kontrolle deutliche Umsätze zu erkennen. Die dünnschichtchromatographische Analyse der Reaktionslösung ließ den Schluß zu, daß auch polymeres Material bei den Reaktionen entstand.



Endiin (Y, X)	Reaktionsdauer	Ausbeute	Produkt
<b>44</b> (CH <sub>2</sub> , NTs)	90 min	89 %	<b>70</b>
<b>45</b> (CH <sub>2</sub> , O)	80 min	64 %	<b>71</b>
<b>46</b> (O, O)	1 h	38 %	<b>72</b>
<b>47</b> (O, NTs)	45 min	57 %	<b>73</b>
<b>48</b> (NTs, O)	75 min	37 %	<b>74</b>
<b>49</b> (NTs, NTs)	3 h	40 %	<b>75</b>

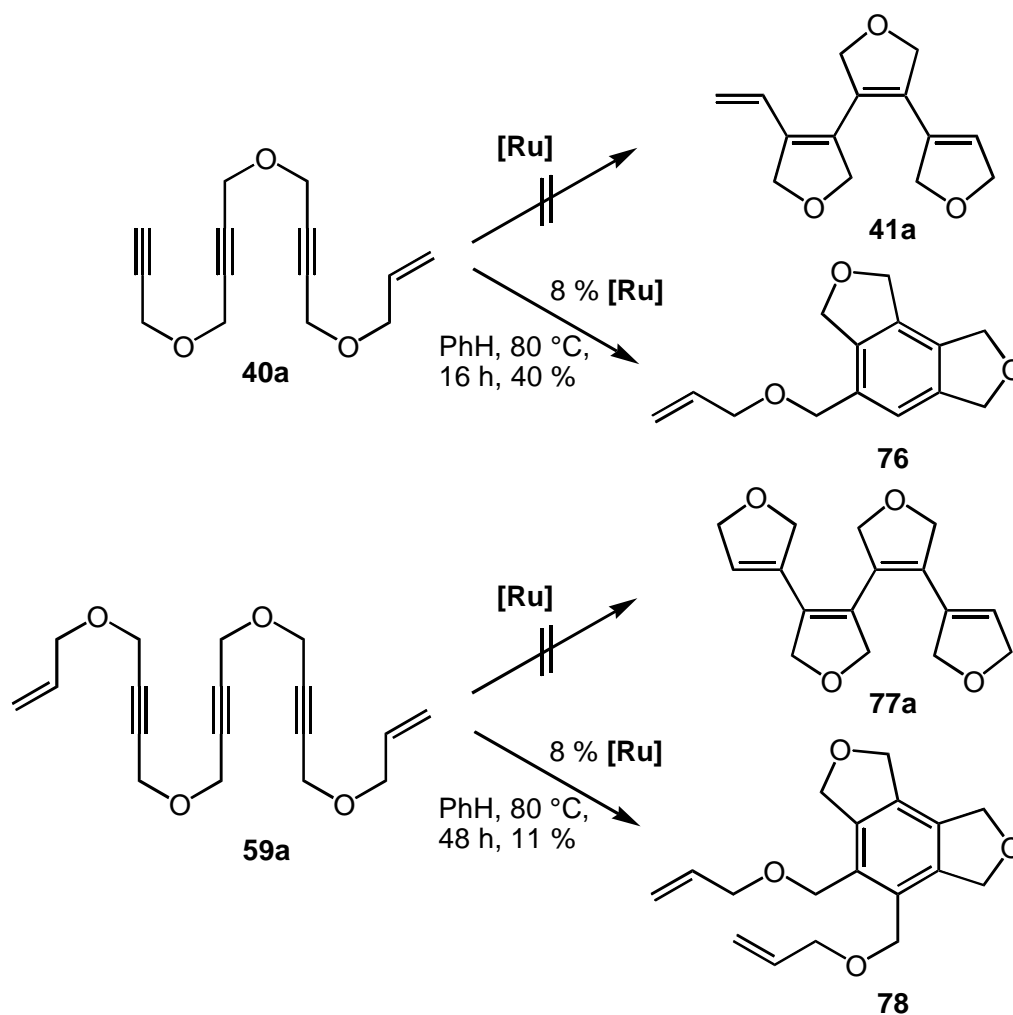
**Tabelle 3.** In-In-En-Tandem-Metathese der synthetisierten Endiine.

### 1.3.2 Versuche zur Tandem-Metathese mit Entriinen und Dientriinen

Sowohl die Entriin- **40a** und **40b** als auch die Dientriin-Substrate **59a** und **59b** wurden hinsichtlich ihrer Reaktivität in Tandem-Metathesereaktionen untersucht.

Im Zuge der Metatheseversuche der genannten Substrate wurden unterschiedliche Bedingungen getestet. Es wurden die Parameter Lösungsmittel (Dichlormethan, Benzol), Temperatur (RT, 40 °C, im Falle von Benzol auch 60 °C und 80 °C) und Konzentration des Substrates (zwischen 0.20 M und 0.02 M) variiert. Die Versuche führten jedoch – auch bei Zusatz von Ethylengas – nicht zum gewünschten Cycloisomerisierungsprodukt **41a**.

Vielmehr wurde bei der Umsetzung der O-Derivate beobachtet, daß **40a** in Benzol bei 80 °C im Zuge einer [2+2+2]-Alkintrimerisierung<sup>47</sup> (vgl. Kap. A.3.4) in mäßiger Ausbeute zum Dioxa-as-indacenderivat **76** cycloaromatisiert. Auch hier beginnt die Metathesereaktion am terminalen Alkin und bildet dann den pentasubstituierten Aromaten, ohne daß das terminale Olefin in die Tandem-Reaktion miteinbezogen wird (Schema 20).



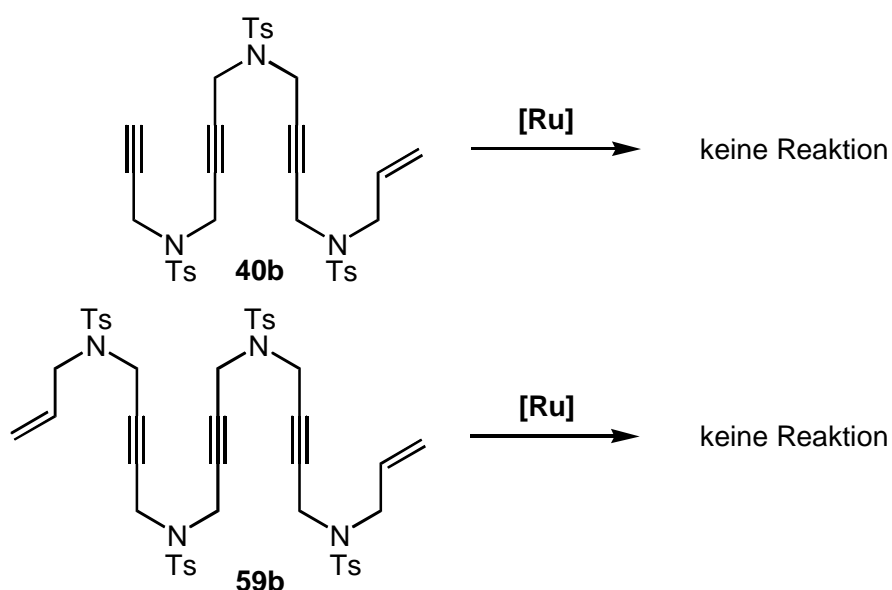
**Schema 20.** Alkintrimerisierung des Entriins **40a** und des Dietriins **59a**.

Um den Start der Reaktion an der Doppelbindung zu erzwingen, wurde das terminale Alkin mit einem Substituenten versehen, der seinerseits ein terminales Olefin besitzt. Dieses Substrat **59a** wurde nun einer Tandem-Metathese unterzogen, allerdings bildete dieses Dietriin ebenfalls nicht das erwartete Cycloisomerisierungsprodukt **77a**, sondern mit schlechtem Umsatz selbst nach 48 h und auch nur in einer Ausbeute von 11 % den hexasubstituierten Aromaten **78** (Schema 20).

Obwohl alle Alkine disubstituiert sind, erfolgt nicht die Cycloisomerisierung, sondern die Alkintrimerisierungsreaktion. Die Triebkraft für diesen Reaktionsverlauf liegt in der Bildung des jeweiligen aromatischen Produktes.

Die N-Analoga **40b** und **59b** wurden ebenfalls unter verschiedenen Bedingungen Metatheseversuchen unterzogen. Wiederum wurden die Parameter Lösungsmittel,

Temperatur, Konzentration des Substrates und Gegenwart von Ethylengas variiert. Jedoch war hinsichtlich beider Substrate weder in Dichlormethan noch in Benzol selbst nach langen Reaktionszeiten von bis zu 60 h ein nennenswerter Umsatz zu erzielen (Schema 21). Im Falle der jeweils disubstituierten Alkine (**59b**) liegt im Unterschied zum O-Analogon **59a** das Gleichgewicht womöglich in noch stärkerem Maße auf der Eduktseite. Hinsichtlich des Substrates **40b** wäre aufgrund des Vorliegens einer terminalen Dreifachbindung zu erwarten, daß zumindest eine Aromatisierung erfolgte.



**Schema 21.** Tandem-Metatheseversuche mit den NTs-Analoga **40b** und **59b**.

Da bei den untersuchten Derivaten nicht die gewünschte Tandem-Metathese, sondern im Falle der propargylischen Ether lediglich eine Aromatisierung eintrat, wurde darauf verzichtet, Substrate zu untersuchen, die um eine oder mehrere „Alkineinheiten“ verlängert sind (vgl. Schema 13).

#### 1.4 Zusammenfassung

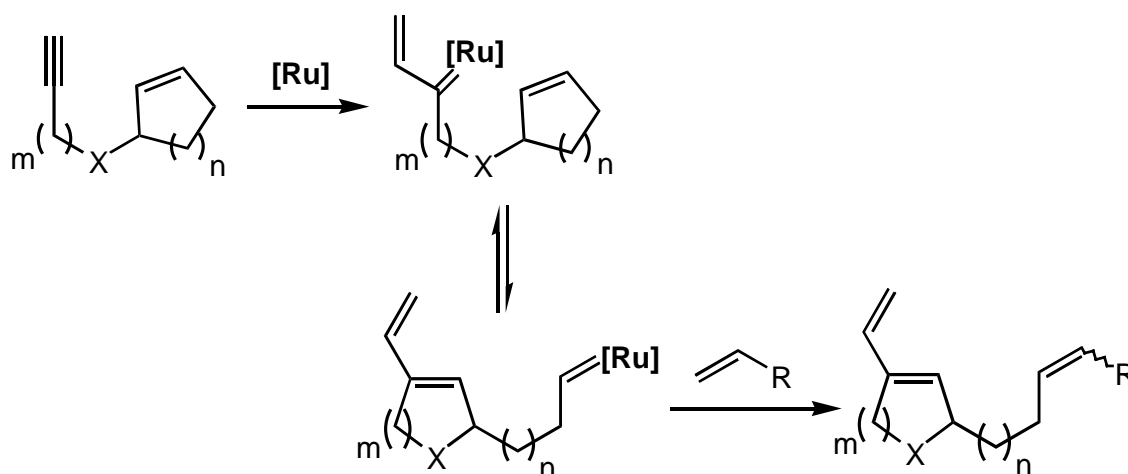
Die bereits intermolekular bekannte Cycloisomerisierungs-CM-Sequenz konnte intramolekularisiert auf Endiin-Derivate im Zuge einer Tandem-In-In-En-Metathese-Reaktion angewendet werden. Auf diese Weise sind vinylsubstituierte carbo- oder heteroatomsubstituierte konjugierte Bicyclopentenyllderivate in mittleren bis guten Ausbeuten zugänglich.

Die untersuchten Substrate, die aufgrund dreier vorhandener Dreifachbindungen die Möglichkeit zur [2+2+2]-Alkintrimerisierung haben, reagieren im Falle propargylierter Ether in mäßiger bis mittlerer Ausbeute zu penta- bzw. hexasubstituierten Dioxas-indacenderivaten. Die untersuchten propargylieren Tosylamide reagierten weder im Sinne einer Tandem-Cycloisomerisierung noch im Sinne einer Alkintrimerisierung.

## 2 Tandem-RCM-ROM-CM-Reaktionen

### 2.1 Einleitung und Zielsetzung

Propargylsubstituierte Cycloolefine lassen sich im Zuge einer intramolekularen Tandem-RCM-ROM-Reaktion Ru-katalysiert umsetzen.<sup>48</sup> Der sich bildende neue Carbenkomplex kann mit einem Olefin intermolekular im Sinne einer CM eine weitere C,C-Verknüpfungsreaktion eingehen (Schema 22).



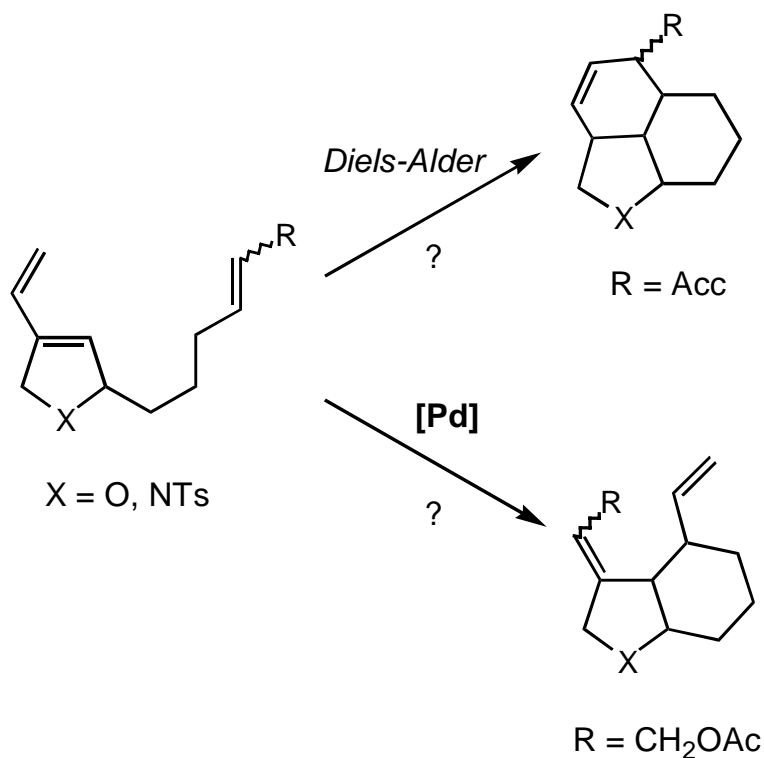
**Schema 22.** Tandem-RCM-ROM-CM-Reaktion ( $X = C(CO_2Me)_2, O, NTs$ ;  $R = H, CH_2OAc$ ).

Die Ringgröße des Eduktes ( $n$ ) bestimmt die Länge der Seitenkette des Produktes, während die Länge der Seitenkette des Eduktes ( $m$ ) die Ringgröße des Produktes festlegt.

*Blechert* und *Rückert* untersuchten diese Reaktion mechanistisch und wandten sie auf die Derivatisierung von Steroiden an.<sup>48</sup>

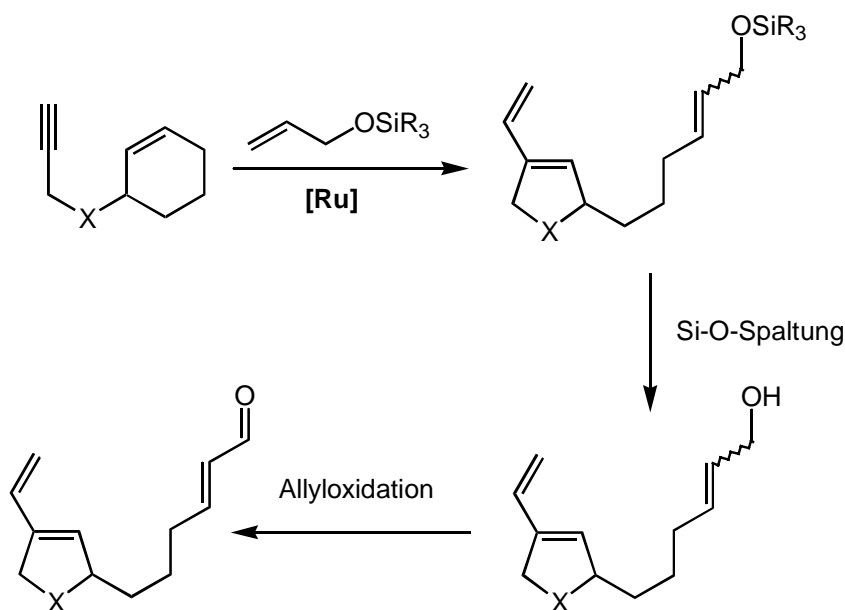
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten darauf aufbauende Untersuchungen auf die Variationsbreite dieser Tandem-Metathese hinsichtlich der Ringgröße und Seitenkettenlänge des Eduktes und der Art des in der CM eingesetzten Olefins durchgeführt werden.

Des weiteren sollten die im Zuge dieser Reaktion entstehenden Triensysteme in Folgereaktionen auf Cyclisierungsmöglichkeiten (*Diels-Alder*-, Pd-katalysierte Reaktionen) untersucht werden (Schema 23).



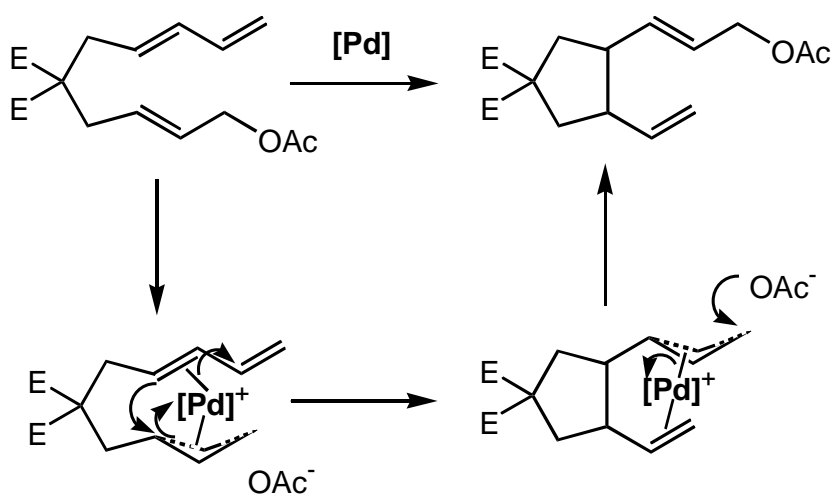
**Schema 23.** Möglichkeiten der Folgereaktion der Tandem-Metatheseprodukte.

Damit das Dienophil für die geplante intramolekulare<sup>49</sup> normale<sup>50</sup> *Diels-Alder*-Reaktion möglichst elektronenarm ist, muß das in der CM eingesetzte Olefin so gewählt werden, daß der Rest R einen Akzeptor darstellt. Zu diesem Zwecke könnten Allylsilylether als Olefine in der CM eingesetzt werden, um nach Si-O-Spaltung durch Allyloxydation<sup>51</sup> einen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyd zu generieren (Schema 24). Möglicherweise ließe sich die Sequenz Tandem-Metathese / Silyletherspaltung / Allyloxydation in einer Ein-Topf-Reaktion durchführen.<sup>52</sup>



**Schema 24.** Geplante Sequenz: Tandem-Metathese / Silyletherspaltung / Allyloxydation.

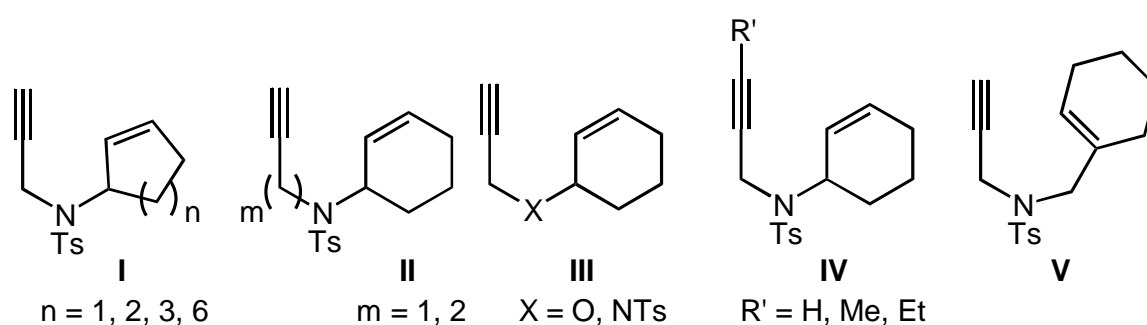
Im Hinblick auf Pd-katalysierte Folgereaktionen sollten im Zuge der Tandem-Metathese Allylacetate oder -carbonate eingesetzt werden. Es ist bekannt, daß Allylacetate Pd-katalysiert intramolekular mit 1,3-Dienen reagieren können (Schema 25).<sup>53</sup>



**Schema 25.** Pd-katalysierte Cyclisierung durch Isomerisierung von  $\alpha$ -Dienyl- $\omega$ -allylacetaten (E = CO<sub>2</sub>Me).

## 2.2 Synthese der Edukte für Tandem-RCM-ROM-CM-Reaktionen

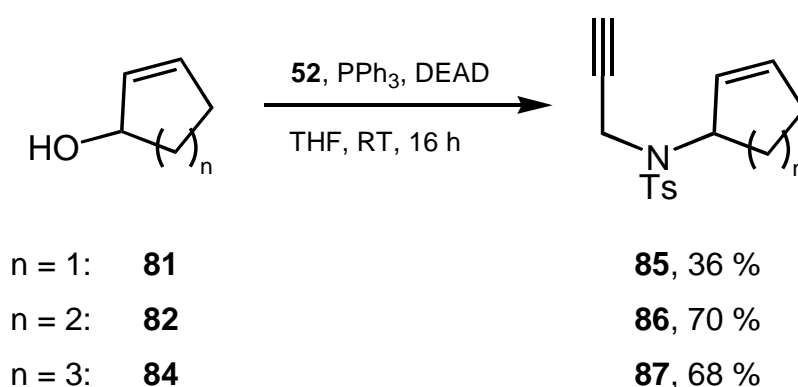
Es wurden verschiedene propargylsubstituierte Cycloolefine synthetisiert, die sich in der Ringgröße ( $n$ ), in der Seitenkettenlänge ( $m$ ), im Heteroatom an der Propargylposition ( $X$ ) und in der Substitution an der Alkynylposition ( $R'$ ) unterscheiden (Abbildung 3).



**Abbildung 3.** Verschiedene Typen I-V als Tandem-Metathesevorläufer.

Das Substrat **V**<sup>54</sup> besitzt im Unterschied zu den Substraten **I** bis **IV** eine trisubstituierte Doppelbindung.

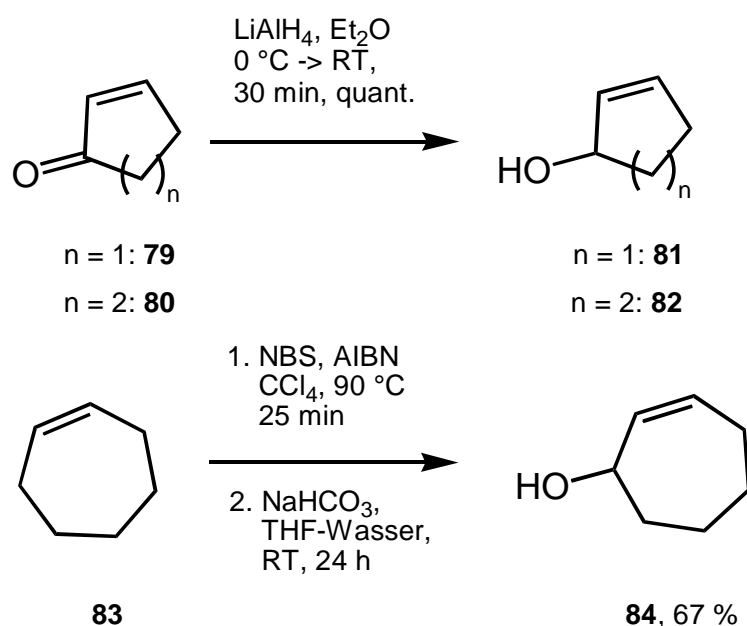
Die propargylsubstituierten *N*-Tosylcycloalkenylamide vom Typ **I**<sup>55</sup> ( $n = 1, 2, 3$ ) wurden durch *Mitsunobu*-Reaktion aus den entsprechenden 2-Cycloalkenolen und *N*-Tosyl-Propargylamid **52** dargestellt (Tabelle 4).



**Tabelle 4.** Darstellung der Vorläufer vom Typ **I** durch *Mitsunobu*-Reaktion.

Nach Literaturvorschrift wurden 2-Cyclopentenol **81** und 2-Cyclohexenol **82** durch Reduktion der entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone **79** und **80** mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether synthetisiert (Schema 26).<sup>56</sup>

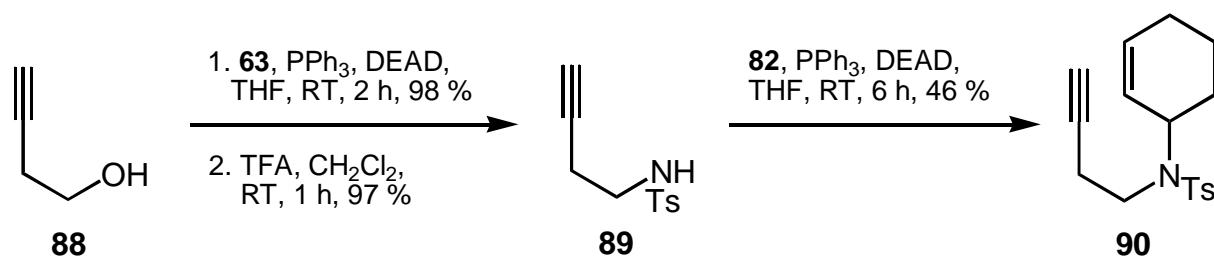




**Schema 26.** Darstellung der 2-Cycloalkenole.

Das homologe 2-Cycloheptenol **84** wurde durch Allylbromierung von Cyclohepten **83** mit NBS und AIBN in Tetrachlormethan<sup>57</sup> und anschließender Umsetzung des Rohproduktes mit NaHCO<sub>3</sub> in einem THF-Wasser-Gemisch<sup>58</sup> dargestellt (Schema 26).

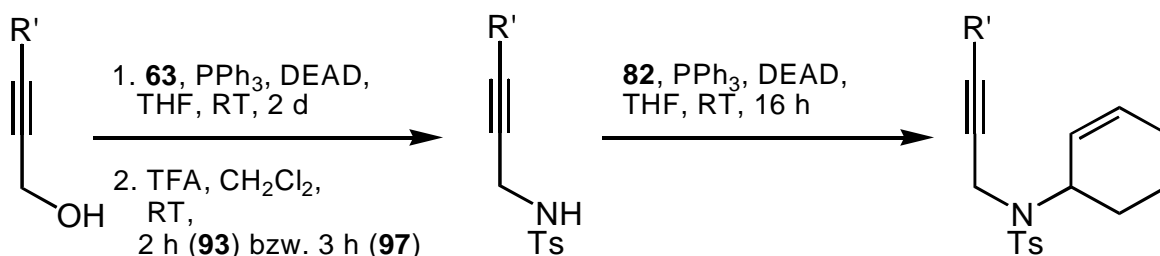
Die Synthese des Substrates vom Typ II (m = 2) wurde nach Literaturvorschrift durch *Mitsunobu*-Reaktion von 3-Butinol **88** mit **63**, anschließender Abspaltung der Boc-Schutzgruppe mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan unter Bildung von **89**<sup>59</sup> und Umsetzung mit **82** in einer *Mitsunobu*-Reaktion zum Metathesevorläufer **90** durchgeführt (Schema 27).



**Schema 27.** Darstellung des Metathesevorläufers **90**.

Analog wurden auch die Derivate des Typs **IV** synthetisiert (Tabelle 5).

Das O-Derivat (Typ **III**, X = O) **99** wurde durch Alkylierung von **82** mit Propargylbromid in THF dargestellt (Schema 28).<sup>60</sup>



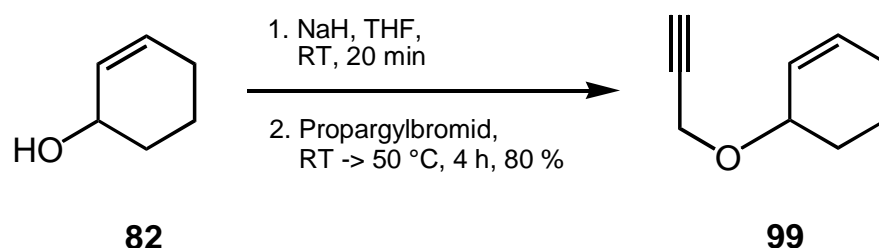
R' = Me:

<b>91</b>	1. <b>92</b> , 84 %	44 %	<b>94</b>
	2. <b>93</b> , 95 %		

R' = Et:

<b>95</b>	1. <b>96</b> , 81 %	21 %	<b>98</b>
	2. <b>97</b> , 95 %		

**Tabelle 5.** Darstellung der Derivate **94** und **98**.



**Schema 28.** Darstellung des Propargylethers **99**.

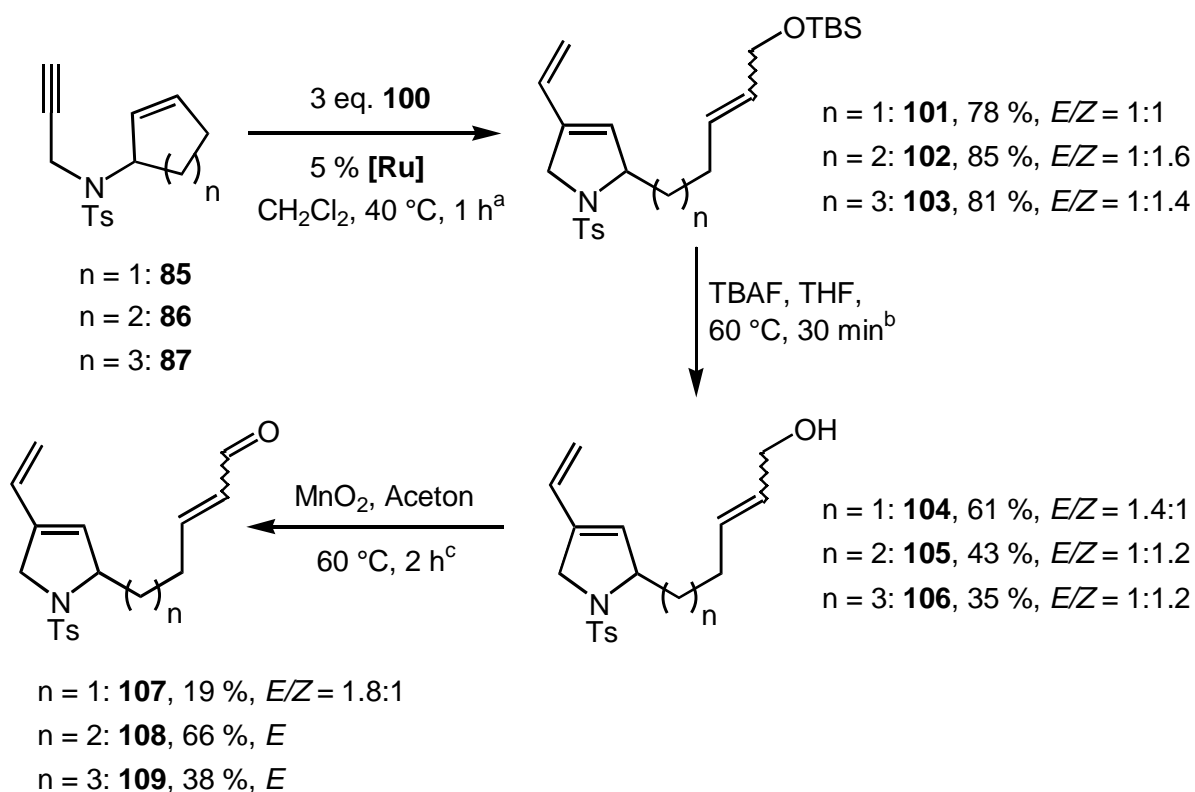
### 2.3 Tandem-RCM-ROM-CM-Reaktionen

Mit den Substraten vom Typ **I** (Variation in der Eduktringgröße, n = 1, 2, 3) **85**, **86** und **87** wurden Tandem-Metathesen in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an Allyloxy-*tert*-butyldimethylsilan **100** in sehr guten Ausbeuten durchgeführt (Schema 29).

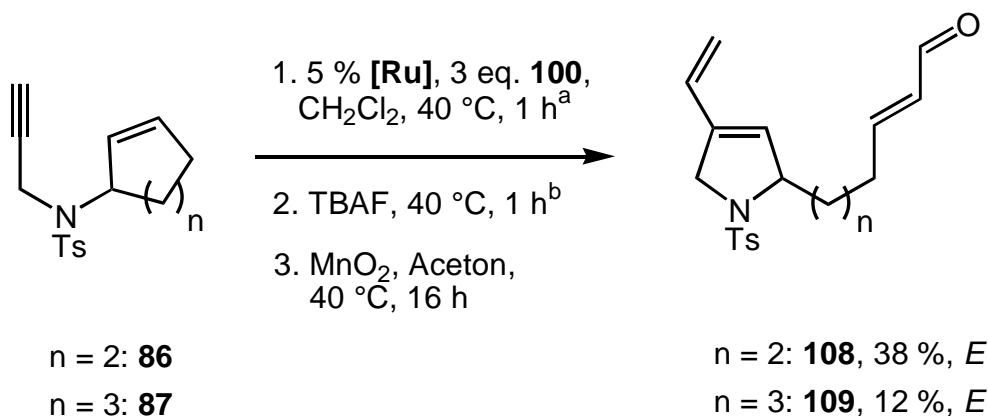
Die entstehenden Silylether **101**, **102** und **103** wurden mit TBAF in THF in die entsprechenden Alkohole **104**, **105** und **106** überführt und anschließend mit

Braunstein zu den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden **107**, **108** und **109** oxidiert<sup>51</sup> (Schema 29).

Im Ein-Topf-Verfahren wurden die Edukte **86** und **87** ( $n = 2$  und  $n = 3$ ) im Zuge einer Sequenz aus Tandem-Metathese / Silyletherspaltung / Allyloxidation zu den Aldehyden **108** und **109** umgesetzt (Schema 30).

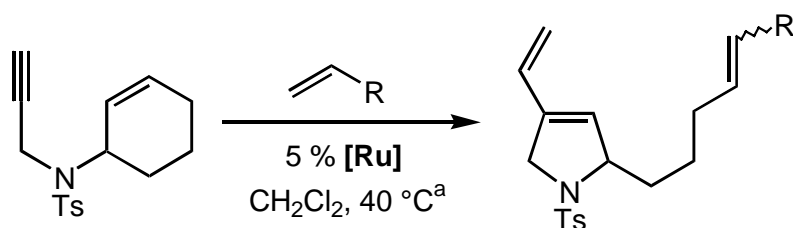


**Schema 29.** Synthese der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde **107**, **108** und **109** (<sup>a</sup> Umsetzung für  $n = 2$  bei RT 3 h, <sup>b</sup> Umsetzung für  $n = 2$  bei 0 °C: 1.5 h, <sup>c</sup> Dauer für  $n = 1$  und  $n = 3$ : 16 h).



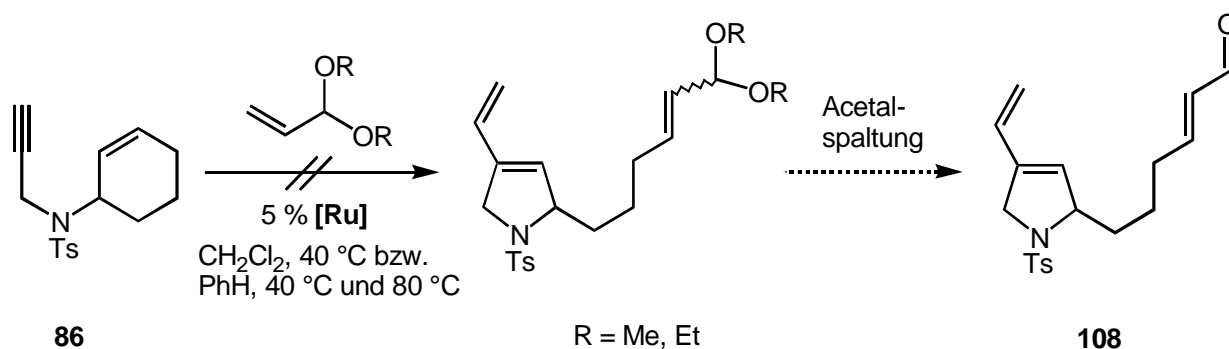
**Schema 30.** Synthese von **108** und **109** im Ein-Topf-Verfahren (<sup>a</sup> Umsetzung für  $n = 2$  mit 2.5 % **[Ru]** 1.5 h, <sup>b</sup> Reaktionsdauer für  $n = 2$ : 2 h).

Das Enin **86** wurde im Zuge einer Tandem-Metathese in Gegenwart verschiedener Olefine in siedendem Dichlormethan eingesetzt. Hierbei erwies sich Allyloxy-*tert*-butyldimethylsilan **100** als am besten geeignetes funktionalisiertes Olefin bei der Bildung von **102** in 85 % Ausbeute (Schemata 29 und 31).

**86**R = CH<sub>2</sub>OTBS: **102**, 85 %, *E/Z* = 1:1.6R = CH<sub>2</sub>OAc: **110**, 24 %, *E/Z* = 1:1.4R = CH<sub>2</sub>OCO<sub>2</sub>Me: **111**, 62 %, *E/Z* = 1:1.2R = H: **112**, 60 %

**Schema 31.** Umsetzung von **86** mit Olefinen in Tandem-Metathesen (<sup>a</sup> Bildung von **102** bei RT in 3 h; Bildung von **110** in 2 h, von **111** in 1.5 h, von **112** in 16 h).

Allylacetat und Allylmethylcarbonat lieferten in mäßiger bis guter Ausbeute die Derivate **109** (24 %) und **110** (62 %). Die Umsetzung mit Ethylengas in einem fest verschlossenen *reacty vial* führte in 60 % Ausbeute zu **111** (Schema 31).

**86**

R = Me, Et

**108**

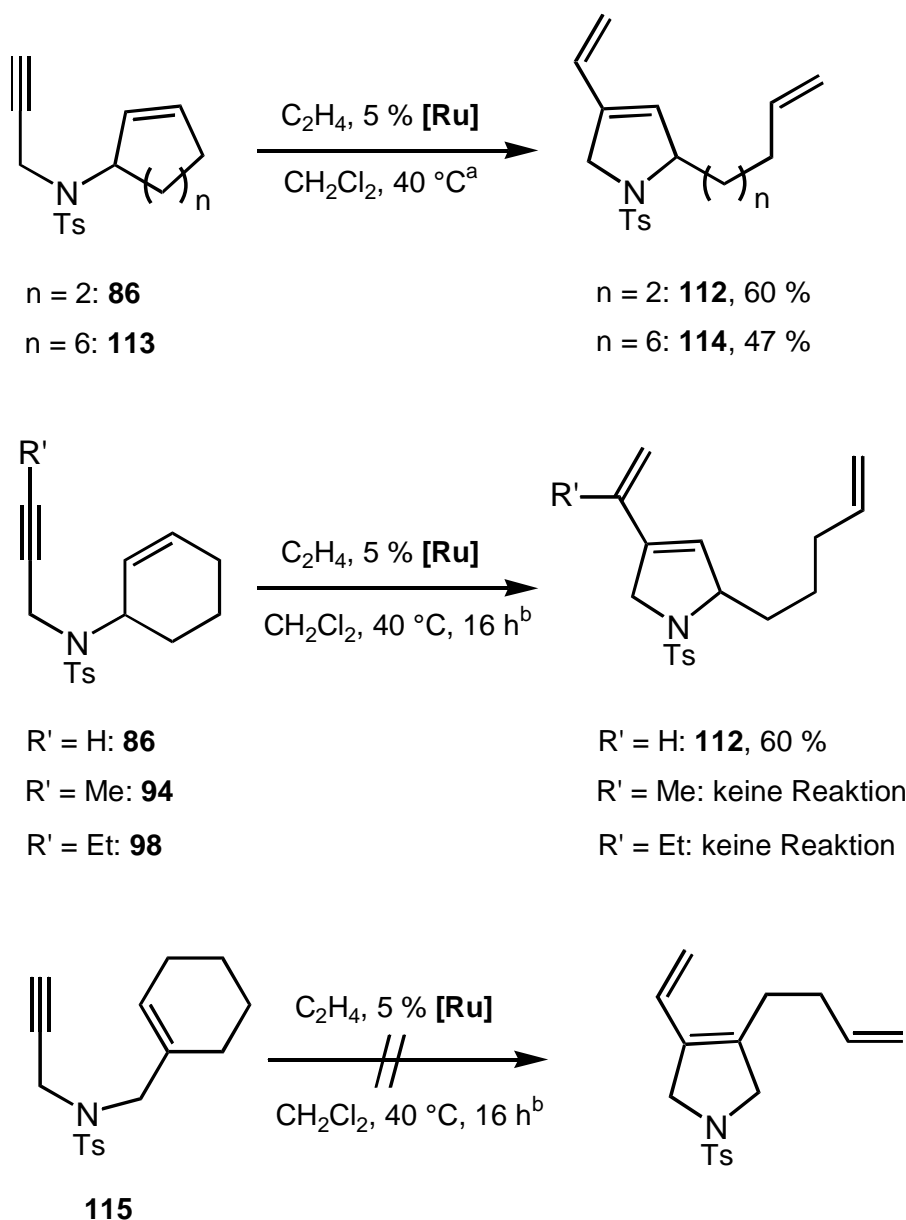
**Schema 32.** Versuch der Tandem-Metathese von **86** in Gegenwart von Acroleinacetalen (R = Me, Et).

Akzeptorsubstituierte Olefine, wie Acroleinacetale oder Acrylnitril, ließen sich im Zuge dieser Tandem-Metathesereaktion weder in siedendem Dichlormethan noch in

Benzol bei 40 °C und bei 80 °C erfolgreich einsetzen. Die erfolgreiche Umsetzung von Acroleinacetalen hätte einen direkten Zugang zum gewünschten Aldehyd **108** bedeutet (Schema 32).

Des Weiteren wurden Substrate vom Typ **I** ( $n = 2$  und  $n = 6$ ), Typ **IV** ( $R = H, Me, Et$ ) und Typ **V** in Tandem-Metathesen mit Ethylen als Olefin eingesetzt (Schema 33).

Die Vorläufer **86** und **113** reagierten in siedendem Dichlormethan in mittleren Ausbeuten zu den Produkten **112** und **114**.

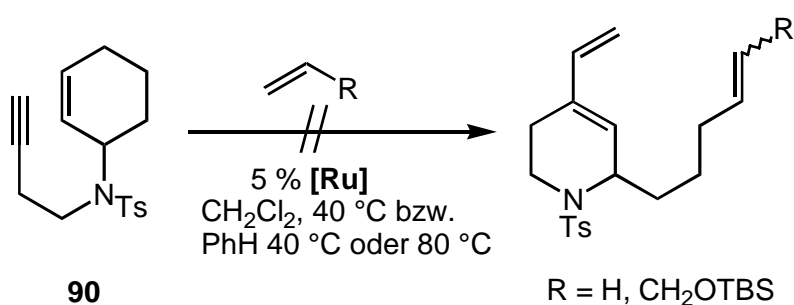


**Schema 33.** Tandem-Metathesen mit Ethylen als Olefin (<sup>a</sup> Umsetzung von **86** in 16 h, Umsetzung von **113** in 2 h, <sup>b</sup> Umsetzung von **94**, **98** und **115** in Benzol bei RT, 40 °C und 80 °C: keine Reaktion).

Befindet sich an der Alkinylposition ein Substituent ( $R' = \text{Me}$  (**94**) und  $R' = \text{Et}$  (**98**)), so unterbleibt die Tandem-Metathese. Es war weder in siedendem Dichlormethan noch in Benzol bei RT, bei 40 °C und bei 80 °C ein nennenswerter Umsatz erkennbar.

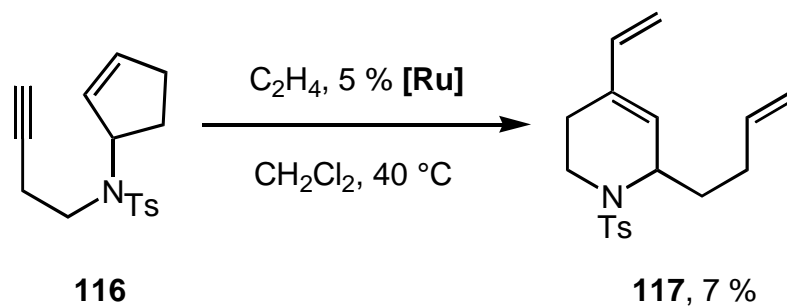
Ebensowenig ließ sich mit **115** unter unterschiedlichen Bedingungen (Dichlormethan: RT, 40 °C; Benzol: RT, 40 °C, 80 °C) eine Produktbildung erzielen. Die trisubstituierte Doppelbindung ist aus sterischen Gründen nicht in der Lage, die RCM einzugehen.

Das Substrat vom Typ II ( $m = 2$ , **90**) ließ sich in Tandem-Metathesen weder mit **100** noch mit Ethylen als Olefin umsetzen (Schema 34).



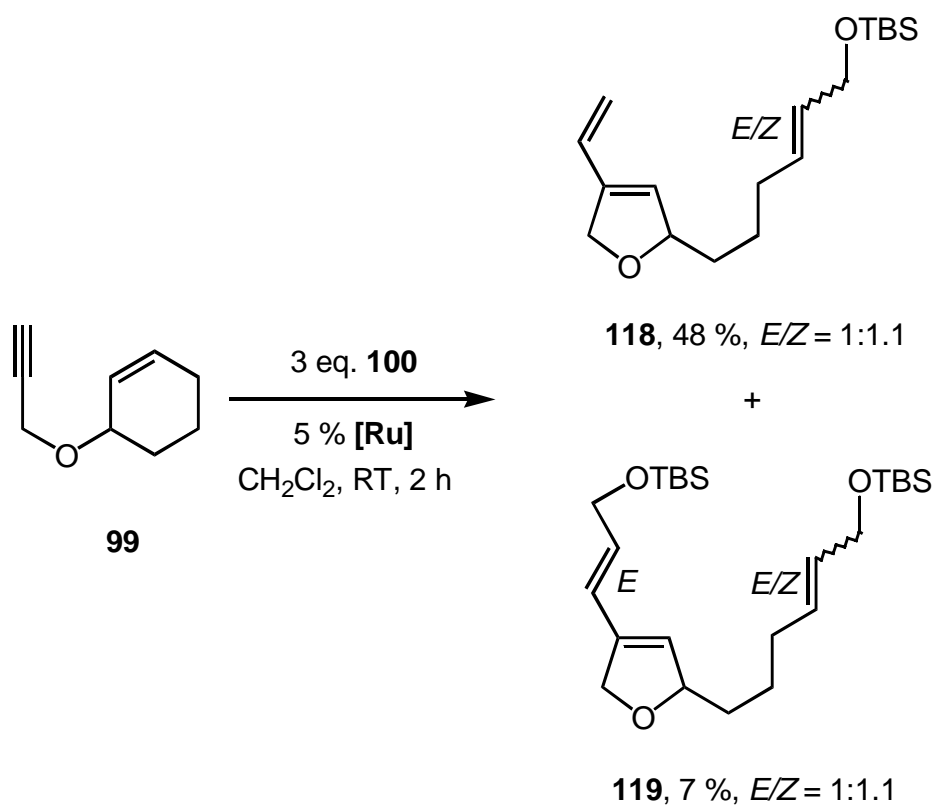
**Schema 34.** Versuch der Tandem-Metathese mit **90**.

Im Zuge des ersten Schrittes der Tandem-Metathese, einer RCM, würde **90** einen Sechsring bilden und im Folgeschritt (ROM) den bereits im Edukt vorhandenen Sechsring öffnen. Das Metathesegleichgewicht liegt hier wohl so sehr auf der Eduktseite, daß im Unterschied zu der Tandem-Metathese mit **86** (Typ II,  $m = 1$ ) bei unterschiedlichen Bedingungen kein nennenswerter Umsatz zu beobachten ist. Bei der Umsetzung von **86** wird im Zuge der RCM ein Fünfring gebildet und anschließend bei der ROM der Sechsring geöffnet. Im Rahmen mechanistischer Untersuchungen setzten *Blechert* und *Rückert* das Substrat **116** ( $m = 2$ , Fünfring) in einer derartigen Tandem-Metathese ein (Schema 35).<sup>48</sup> Die Bildung des Produktes **117**, im Zuge derer ein Sechsring geschlossen (RCM) und anschließend ein Fünfring geöffnet (ROM) wurde, erfolgte nur mit einer Ausbeute von 7 %. Das Gleichgewicht scheint auch in diesem Falle, sehr stark zur Eduktseite hin verschoben zu sein.



**Schema 35.** Tandem-Metathese von **117** in Gegenwart von Ethylen.

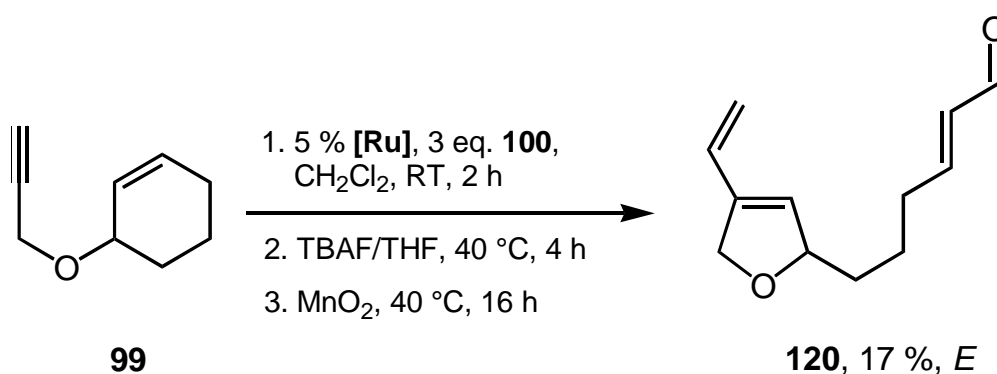
Das O-Analogon von **86** (Typ III, X = O), der Propargylether **99**, wurde mit **100** in einer Tandem-Metathese umgesetzt. Bei RT in Dichlormethan hatte sich nach 2 h in 48 % Ausbeute (*E/Z* = 1:1.1) und noch unvollständigem Umsatz das Produkt **118** gebildet (Schema 36).



**Schema 36.** Umsetzung von **99** in einer Tandem-Metathese.

Gleichzeitig war mit einer Ausbeute von 7 % das Nebenprodukt **119** ( $E/Z = 1:1.1$ ) entstanden, dessen Bildung sich auch durch Verdünnung nicht verhindern ließ. Mittels Säulenchromatographie ließen sich alle vier entstandenen Produkte getrennt isolieren.

Der Propargylether **99** wurde mit **100** auch in der Ein-Topf-Reaktionssequenz Tandem-Metathese / Silyletherspaltung / Allyloxidation zum  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyd **120** umgesetzt (Schema 37).



Schema 37. Ein-Topf-Reaktion von **99** zum Aldehyd **120**.

## 2.4 Versuche zum Aufbau von Tricyclen

### 2.4.1 Versuche zu *Diels-Alder*-Reaktionen

Die synthetisierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde (vgl. Kap. 2.3), insbesondere die Substrate **108** und **120**, sollten intramolekular in *Diels-Alder*-Reaktionen umgesetzt werden, um einen Zugang zu Tricyclen wie **121** bzw. **122** zu ermöglichen (Schema 38).

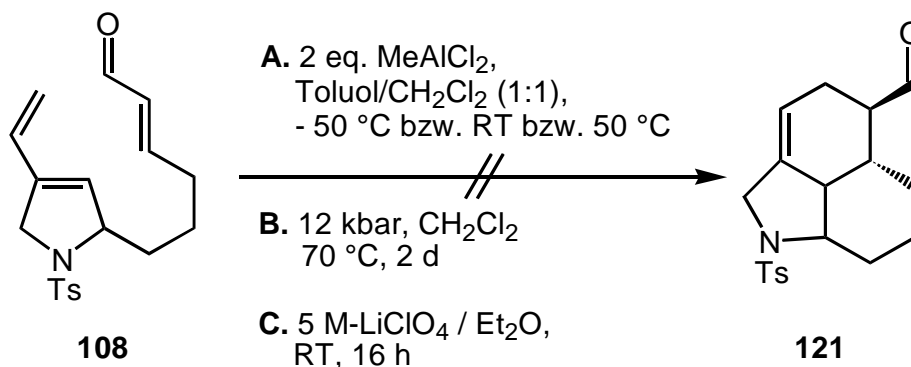
Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei *Diels-Alder*-Reaktionen im wesentlichen von der unterschiedlichen Elektronendichte von Dien und Dienophil abhängig.<sup>50</sup> Die elektronische Voraussetzung für eine normale *Diels-Alder*-Reaktion – möglichst elektronenreiches Dien und elektronenarmes Dienophil – sollte bei den Vorläufern **108** und **120** gegeben sein. Grundsätzlich werden diese Reaktionen bei erhöhten Temperaturen<sup>49b</sup> durchgeführt, jedoch läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei normalen *Diels-Alder*-Reaktionen durch Katalyse mit *Lewis*-Säuren<sup>61</sup> oder bei Umsetzung unter Hochdruck<sup>62</sup> steigern. Das System 5 M-LiClO<sub>4</sub> in Diethylether hat





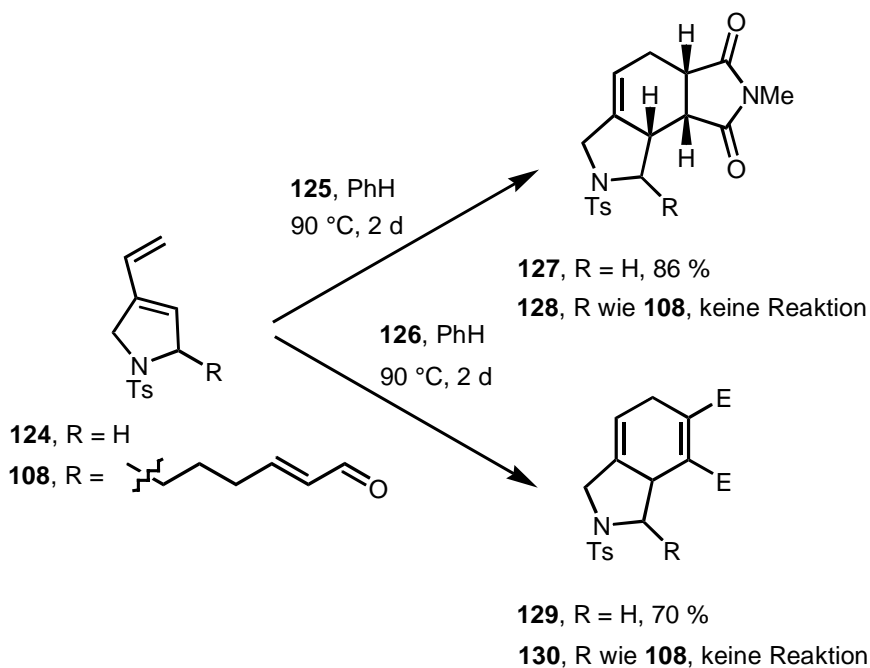


Das System 5 M-LiClO<sub>4</sub> / Diethylether erwies sich für die Umsetzung von **108** ebenfalls nicht als erfolgreich (Schema 40). Weder wurde **121** bei RT und Reaktionszeiten von bis zu 16 h gebildet, noch war ein nennenswerter Umsatz von **108** zu beobachten.



**Schema 40.** Versuche zur *Diels-Alder*-Reaktion von **108** unter *Lewis*-Säure-Katalyse, Hochdruckbedingungen und im System 5 M-LiClO<sub>4</sub> / Diethylether.

Um systematische Fehler auszuschließen, wurden intermolekulare Reaktionen des Diens **124**<sup>66</sup> und den Dienophilen *N*-Methylmaleinimid **125** und Acetylenedicarbonsäuredimethylester **126** durchgeführt (Schema 41).



**Schema 41.** Versuche zur intermolekularen *Diels-Alder*-Reaktion (E = CO<sub>2</sub>Me).

Sowohl **124** als auch **108** sollten im Zuge intermolekularer *Diels-Alder*-Reaktionen mit den Dienophilen **125** und **126** die entsprechenden Cycloadditionsprodukte **127** bis **130** liefern.<sup>66b</sup> Es zeigte sich, daß **124** sowohl mit **125** als auch mit **126** in siedendem Benzol in sehr guten bis guten Ausbeuten reagiert, wohingegen **108** weder intramolekular noch intermolekular mit einem Dienophil zur Reaktion zu bringen ist.

Dieser Befund ist wenig verständlich. Sowohl die elektronischen als auch die sterischen Voraussetzungen sollten für eine erfolgreiche Cycloadditionsreaktion von **108** gegeben sein.

#### 2.4.2 Versuche zu Pd-katalysierten Cyclisierungen

In Versuchen zu Pd-katalysierten Cyclisierungen sollten das synthetisierte (vgl. Kap. 2.3)  $\alpha$ -Dienyl- $\omega$ -allylacetat **110**, -allylcarbonat **111** und das  $\alpha$ -Dienyl- $\omega$ -olefin **112** eingesetzt werden (Abbildung 6).

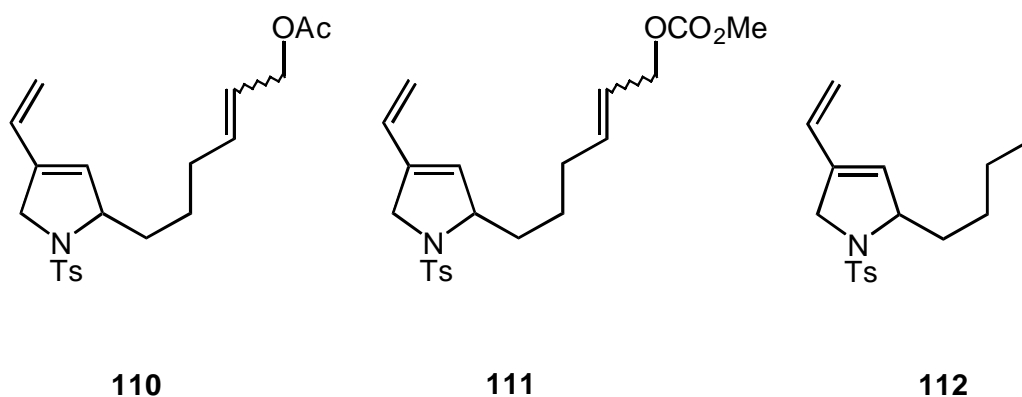
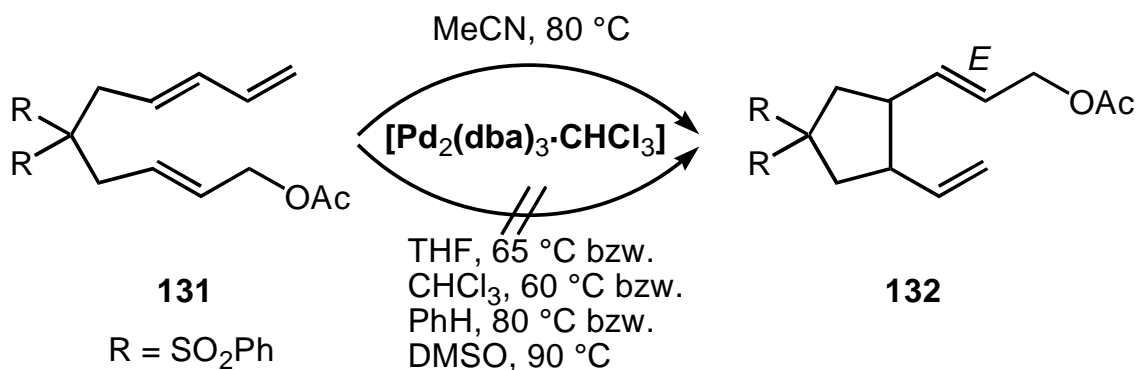


Abbildung 5. Substrate für Pd-katalysierte Cyclisierungen.

Bei Pd-katalysierten Cyclisierungen von  $\alpha$ -Dienyl- $\omega$ -allylacetaten wie des Sulfonderivates **131** wurde festgestellt, daß der Komplex  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]$  die gewünschte Reaktion in Acetonitril als Lösungsmittel zeigt.<sup>53</sup> Mit einer Ausbeute von 60 % entsteht in selektiver Reaktion das cyclisierte Produkt **132** mit *E*-konfigurierter Doppelbindung, allerdings mit einer cis/trans-Mischung (1:2.3) von Ringstereoisomeren. In anderen Lösungsmitteln, wie etwa jeweils siedendes THF, Chloroform und Benzol oder DMSO bei 90 °C, konnte keinerlei Umsetzung beobachtet werden (Schema 42).

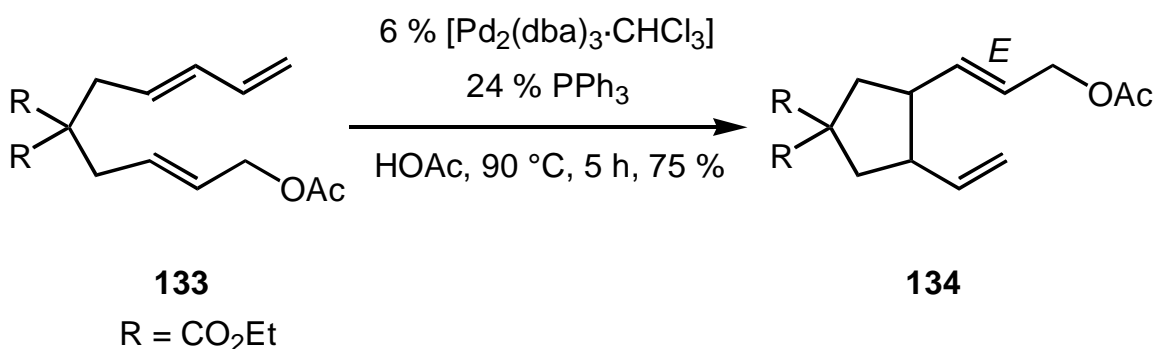


**Schema 42.** Cyclisierung von  $\alpha$ -Dienyl- $\omega$ -allylacetaten unter  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]$ -Katalyse.

Ferner wurde gefunden, daß stöchiometrische Zusätze von Essigsäure oder LiOAc, am besten sogar jeweils eines Äquivalentes an beiden, Steigerungen der Ausbeuten auf über 80 % bewirken. Der Zusatz katalytischer Mengen an Triphenylphosphin oder Triisopropylphosphit bewirkt ebenfalls die Cyclisierung von **131**, allerdings in geringerer Ausbeute. Wird Acetonitril durch Essigsäure ersetzt, bildet sich bei 90 °C ebenfalls **132**, jedoch wiederum in geringerer Ausbeute.

Als beste Standardbedingungen für Cyclisierungen derartiger Acetate stellte sich ein System, bestehend aus 6 %  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]$  und siedendem Acetonitril in Gegenwart jeweils eines Äquivalentes an Essigsäure und LiOAc und in Abwesenheit jedweder Phosphorliganden, heraus.

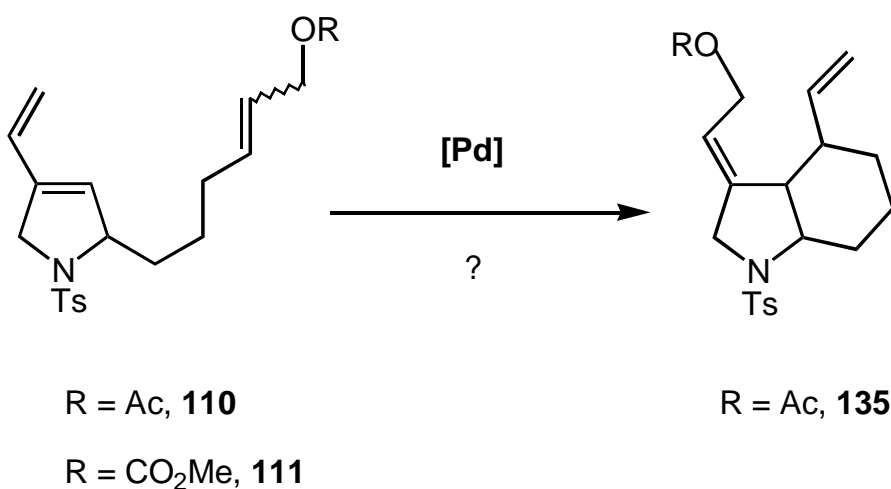
Für Allylcarbonate des genannten Typs wurden analoge Ergebnisse berichtet. Bei den erwähnten Standardbedingungen bildete sich ebenfalls als Cyclisierungsprodukt das Acetat **132** in einer Ausbeute von 80 %.



**Schema 43.** Cyclisierung von **133**  $[\text{Pd}]$ -katalysiert.

Setzte man statt der Sulfonderivate **131** ( $R = \text{SO}_2\text{Ph}$ ) Malonate ( $R = \text{CO}_2\text{Et}$ ) wie **133** ein, so erwies sich die Gegenwart von Triphenylphosphin als erforderlich (Schema 43).

Die Tandem-Metatheseprodukte **110** (Allylacetat) und **111** (Allylcarbonat) wurden aufgrund der geschilderten Ergebnisse hinsichtlich ihrer Reaktivität in derartigen Pd-katalysierten Cyclisierungsreaktionen untersucht (Schema 44).



**Schema 44.** Versuche zur Pd-katalysierten Cyclisierung von **109** und **110**.

Dabei wurde sowohl **110** als auch **111** unter verschiedenen Bedingungen in Cyclisierungsversuchen eingesetzt (Tabelle 6).

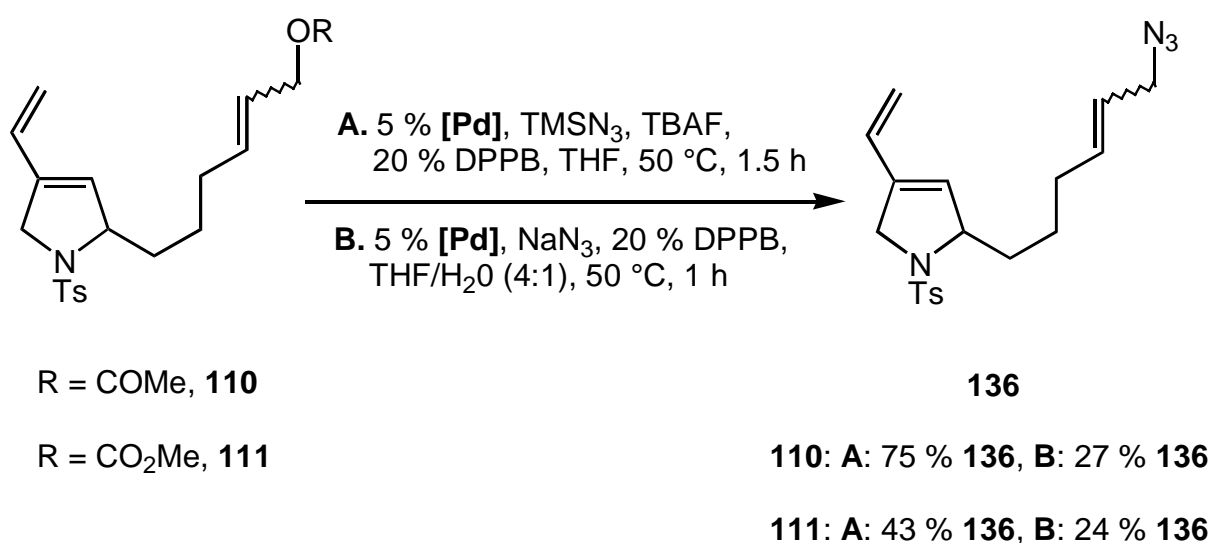
Unter den für die Cyclisierung von **131** und **133** beschriebenen Standardbedingungen mit 6 %  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \bullet \text{CHCl}_3]$  als Katalysator und Acetonitril als Lösungsmittel in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an Essigsäure und LiOAc und unter Ausschluß von Sauerstoff setzten sich die Substrate **110** und **111** nicht um (Tabelle 6, **A.** (a)). Daher wurden weitere Bedingungen getestet – Austausch von LiOAc gegen NaOAc, Einsatz von entweder LiOAc oder Essigsäure als Zusatz, Gegenwart von Triphenylphosphin (**A.** (b-f)), Ersetzen von Acetonitril durch Essigsäure und hierbei An- bzw. Abwesenheit von Triphenylphosphin (**B.** (h-i)) -, bei denen jedoch ebenfalls kein nennenswerter Umsatz festgestellt werden konnte. Die Durchführung der Cyclisierungsversuche in THF in Gegenwart von DPPB oder Triphenylphosphin führte weder bei RT noch bei 50 °C zum Erfolg (**C.** (j-m)).

<b>110 bzw. 111</b>	<b>6 % [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>•CHCl<sub>3</sub>]</b>
<b>A. MeCN, 80 °C</b>	<p>(a) 1 eq LiOAc, 1 eq HOAc</p> <p>(b) 1 eq NaOAc, 1 eq HOAc</p> <p>(c) 1 eq LiOAc</p> <p>(d) 1 eq HOAc</p> <p>(e) 1 eq LiOAc, 1 eq HOAc, 24 % PPh<sub>3</sub></p> <p>(f) 1 eq LiOAc, 1 eq HOAc, 1 eq Diethylmalonat, 1 eq NaH</p> <p>(g) 1 eq LiOAc, 1 eq HOAc, 1 eq NaN<sub>3</sub></p>
<b>B. HOAc, 100 °C</b>	<p>(h) ohne PPh<sub>3</sub></p> <p>(i) mit 50 % PPh<sub>3</sub></p>
	<b>5 % [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>•CHCl<sub>3</sub>]</b>
<b>C. THF</b>	<p>(j) 20 % DPPB, RT</p> <p>(k) 20 % DPPB, 50 °C</p> <p>(l) 40 % PPh<sub>3</sub>, RT</p> <p>(m) 40 % PPh<sub>3</sub>, 50 °C</p>
<b>D. THF, 50 °C</b>	<p>(n) 20 % DPPB, 1 eq TBAF, 1 eq TMSN<sub>3</sub></p> <p>(o) 20 % DPPB, 1 eq NaN<sub>3</sub>, THF/H<sub>2</sub>O (4:1)</p>
	<b>10 % Pd(X)<sub>2</sub></b>
<b>E.</b>	<p>1 eq Et<sub>3</sub>N, 1 eq PPh<sub>3</sub></p> <p>(p) MeCN, X = OAc</p> <p>(q) DMF, X = OAc</p> <p>(r) MeCN, X = Cl</p> <p>(s) DMF, X = Cl</p>

Tabelle 6. Cyclisierungsversuche von 110 und 111.

Auch der Katalysatorwechsel zu Pd(OAc)<sub>2</sub> oder PdCl<sub>2</sub> unter Einsatz von Acetonitril bzw. DMF als Lösungsmittel in Gegenwart von Triethylamin und Triphenylphosphin (**E.** (p-s)) lieferte keine Cyclisierungsprodukte vom Typ **135**.

Experimente, in denen der aus **110** bzw. **111** zunächst entstehende Pd-Allylkomplex (vgl. Schema 25) mit anderen Nucleophilen wie Malonat oder Azid umgesetzt werden sollte (**A.** (f-g) und **D.** (n-o)), lieferten lediglich das entsprechende  $\alpha$ -Dienyl- $\omega$ -allylazid **136** (**D.** (n-o)). Der Einsatz von TBAN<sub>3</sub> – *in situ* aus TBAF und TMSN<sub>3</sub> gebildet<sup>67</sup> – lieferte in THF in Gegenwart von DPPB bei 50 °C das Azid **136** in einer Ausbeute von 75 % (**110**) bzw. 43 % (**111**) (Schema 45).



**Schema 45.** Umsetzung von **110** und **111** zum  $\alpha$ -Dienyl- $\omega$ -allylazid **136**.

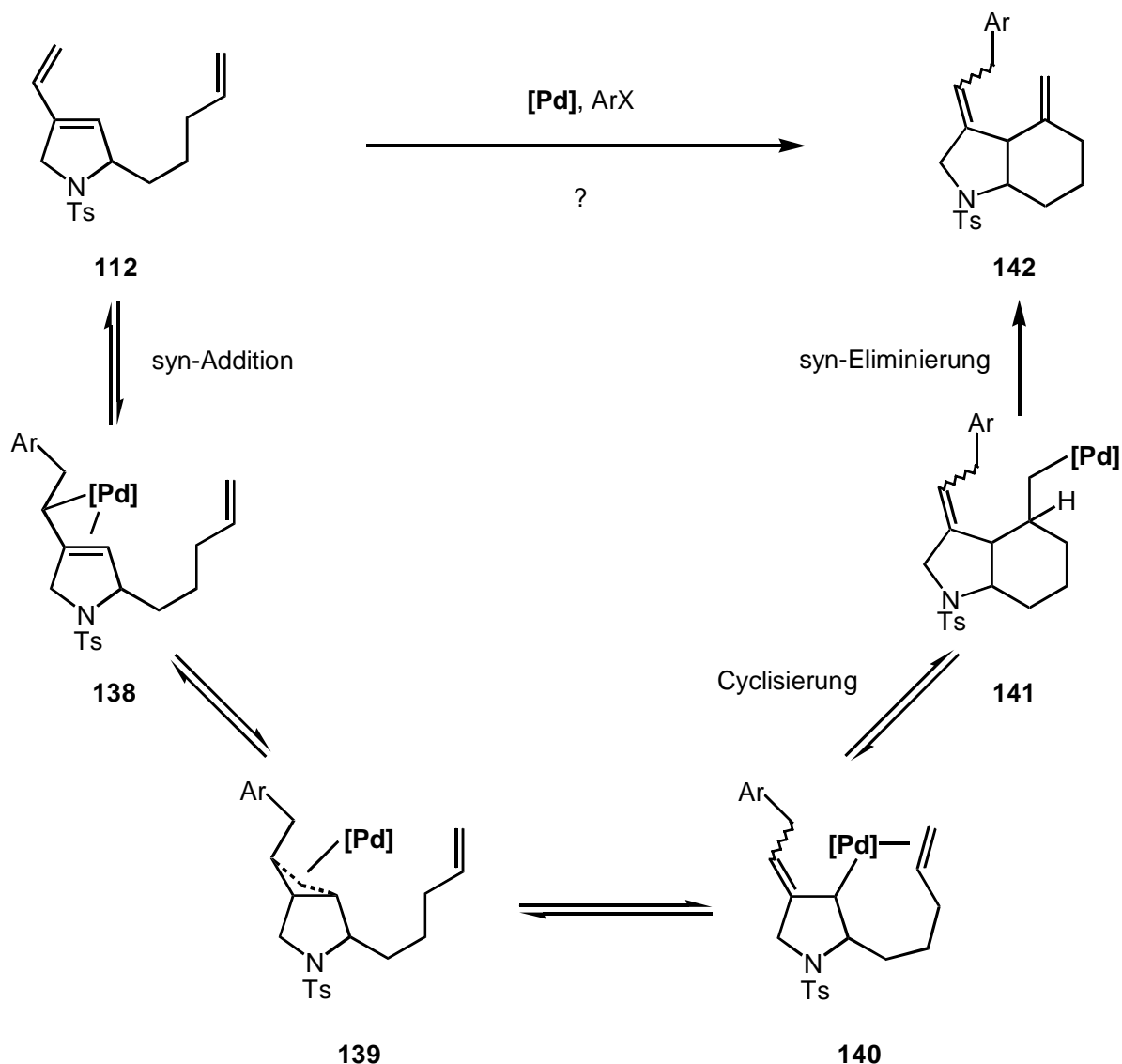
Im Lösungsmittelgemisch THF-Wasser (4:1) konnte NaN<sub>3</sub> ebenfalls Pd-katalysiert mit **110** (27 %) bzw. **111** (24 %) umgesetzt werden (Schema 45).<sup>67</sup>

Somit erwiesen sich die Bedingungen für die Cyclisierung anderer  $\alpha$ -Dienyl- $\omega$ -allylacetate bzw. -carbonate für die Umsetzung von **110** bzw. **111** als nicht geeignet. Wenn sich die Pd-Allylkomplexe überhaupt gebildet hatten, ließen sie sich - zumindest in Acetonitril - weder zu **135** cyclisieren noch durch andere Nucleophile abfangen. Lediglich das Lösungsmittel THF ermöglichte hier die intermolekulare Folgereaktion des Pd-Allylkomplexes mit einem Nucleophil zu **136**.

Das Metatheseprodukt **112** wurde in Gegenwart von Arylhalogeniden in Pd-katalysierten Cyclisierungsversuchen eingesetzt. Im Zuge dieser Versuche der Heck-



Reaktion<sup>68</sup> sollte das eingesetzte Arylhalogenid an den Pd-Komplex oxidativ addieren. Die so entstehende Spezies **137** könnte eine syn-Addition an die vinylische Doppelbindung unter Bildung des  $\sigma$ -Allylkomplexes **138** eingehen, um dann über den  $\pi$ -Allylkomplex **139** zum  $\sigma$ -Allylkomplex **140** umzulagern. Dieser könnte zu **141** cyclisieren, woraus seinerseits im Sinne einer syn-Pd-Hydrideliminierung **142** entstünde (Schema 46).



**Schema 46.** Mechanismus zur geplanten *Heck*-Reaktion mit **112**.

Für die Versuche, mit Hilfe der *Heck*-Reaktion **142** darzustellen, wurden ebenfalls die Katalysatoren  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und  $\text{PdCl}_2$  verwendet. Im Falle der beiden letztgenannten wurde eine stöchiometrische Menge an Triethylamin zur

*in situ*-Reduktion von Pd(II) zu Pd(0) zugesetzt. Als Arylhalogenide wurden Brom- und Iodbenzol eingesetzt, und als Lösungsmittel dienten Acetonitril, DMF und THF (Tabelle 7). Beim Einsatz von Iodbenzol wurde auf Phosphinliganden verzichtet, da diese die Reaktion hemmen.<sup>69</sup> Im Gegensatz dazu wurden die Reaktionen mit Brombenzol in Gegenwart von DPPB bzw. Triphenylphosphin durchgeführt.

<b>112</b>	<b>2 % [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>•CHCl<sub>3</sub>]</b>
<b>A.</b>	<b>PhBr, 10 % DPPB</b> MeCN, 80 °C; DMF, 80 °C; THF, 50 °C
<b>B.</b>	<b>PhI</b> MeCN, 80 °C; DMF, 80 °C; THF, 50 °C
	<b>4 % Pd(OAc)<sub>2</sub></b>
<b>C.</b>	<b>PhBr, 8 % PPh<sub>3</sub>, 1 eq Et<sub>3</sub>N</b> MeCN, 80 °C; DMF, 80 °C; THF, 50 °C
<b>D.</b>	<b>PhI, 1 eq Et<sub>3</sub>N</b> MeCN, 80 °C; DMF, 80 °C; THF, 50 °C
	<b>4 % PdCl<sub>2</sub></b>
<b>E.</b>	<b>PhI, 1 eq Et<sub>3</sub>N</b> MeCN, 80 °C; DMF, 80 °C

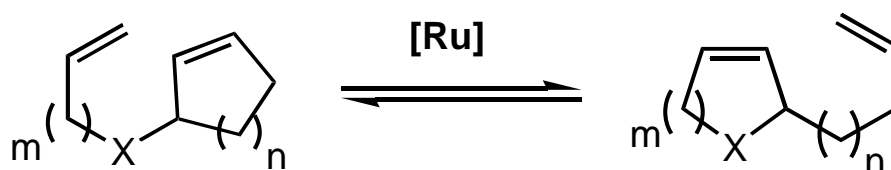
**Tabelle 7.** Versuche zur *Heck*-Reaktion mit **112**.

Bei keinem der in Tabelle 7 aufgeführten Experimente konnte ein nennenswerter Umsatz bzw. die Bildung eines neuen Produktes beobachtet werden. Lediglich die Versuche mit PdCl<sub>2</sub> als Katalysator (**E**) zeigten eine allmähliche unspezifische Zersetzung des Eduktes **112**.

### 2.4.3 Versuche zur Zr-vermittelten Cyclisierung von En-En-Systemen

Zusätzlich zu den geschilderten Versuchen, aus Tandem-RCM-ROM-CM-Produkten mit Hilfe von *Diels-Alder*-Reaktionen bzw. Pd-katalysierten Cyclisierungen Tricyclen aufzubauen, sollten Produkte der Ru-katalysierten En-En-Isomerisierung in Zr-vermittelten Cyclisierungsversuchen eingesetzt werden.

Das Verhalten der zu den in Kap. 2.3 beschriebenen und synthetisierten En-In-Systeme analogen En-En-Systeme in RCM-ROM-Sequenzen wurden von *Blechert* und *Rückert* untersucht (Schema 47).<sup>48</sup>



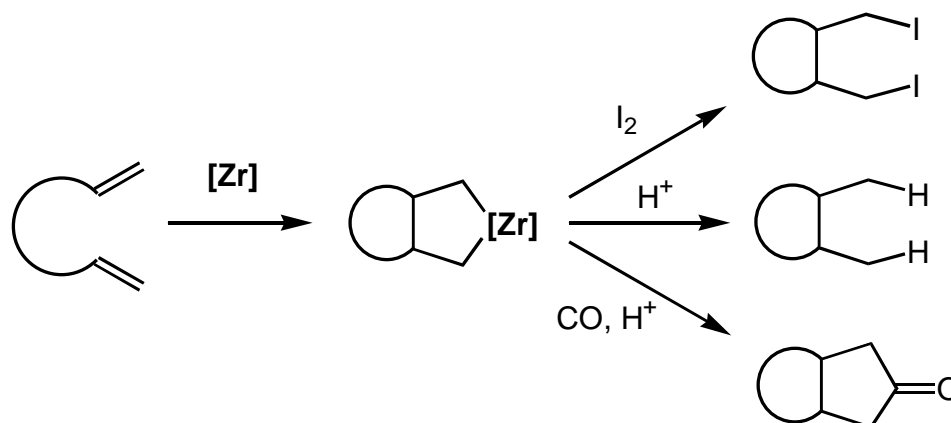
**Schema 47.** Ru-katalysierte En-En-Isomerisierung (X = O, NAcc).

Bei den so zugänglichen alkenylsubstituierten Dihydrofuran- bzw. Dihydropyrrol- (m = 1) und Tetrahydropyran- bzw. Tetrahydropyridinderivaten (m = 2) ist in Analogie zu den beschriebenen propargylsubstituierten Cycloolefinen (vgl. Schema 22) die Länge der Eduktseitenkette (m) für die Produkt-ringgröße bzw. die Eduktringgröße (n) für die Produktseitenkettenlänge bestimmend.

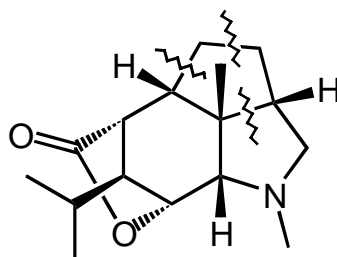
Im Zuge der von *Negishi* gefundenen Zr-vermittelten Reaktion lassen sich Systeme sowohl intermolekular als auch intramolekular cyclisieren, die zwei Alkine, zwei Alkene oder jeweils ein Alken und ein Alkin besitzen.<sup>70</sup> Die im Falle zweier Alkene zunächst entstehenden Zirconacyclopentane können mit den unterschiedlichsten Elektrophilen Folgereaktionen eingehen. Elementares Iod eröffnet unter Zerstörung des Zirconacyclus' den Zugang zu 1,4-Diiodiden. Ebenfalls sind Protolysen oder CO-Insertionen möglich (Schema 48).<sup>71</sup>

Der Zr-Komplex [Zr] wird hierbei *in situ* durch Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium oder *Grignard*-Reagentien dargestellt. Das entstandene „Zirconocen“ addiert als 16-Elektronenspezies an die entsprechenden Substrate.<sup>72</sup>

Diese Cyclisierungsreaktion wurde bereits in der Naturstoffsynthese angewandt. Im Zuge der Totalsynthese von (-)-Dendrobin **143**<sup>73</sup> (Abbildung 6) wurden auch allylsubstituierte Cycloalkenylamine **143** untersucht (Schema 49).<sup>74</sup>



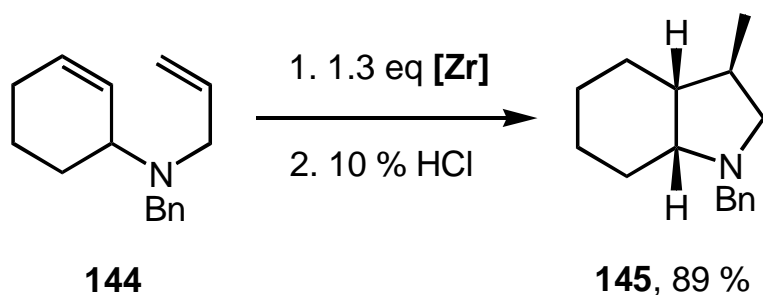
**Schema 48.** Zr-vermittelte Cyclisierung von En-En-Systemen.



**143**

~~~~ = Zr-vermittelte Cyclisierung und CO-Insertion

**Abbildung 6.** (-)-Dendrobin **143**.



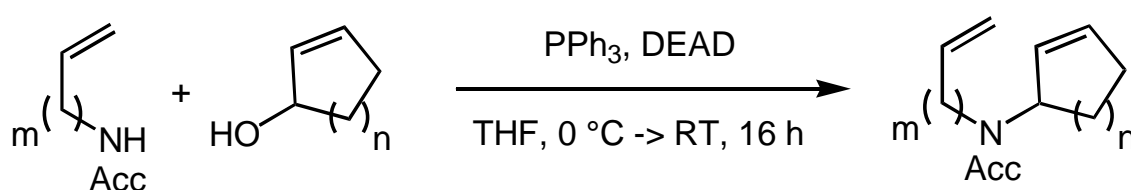
**Schema 49.** Zr-vermittelte Cyclisierung allylsubstituierter Cycloalkenylamine.

Die Produkte der En-En-Isomerisierung unterscheiden sich von **144** durch die Position des Heteroatoms. Es sollte untersucht werden, ob sich alkenylsubstituierte

Dihydropyrrol- bzw. Tetrahydropyridinderivate in analoger Weise Zr-vermittelt cyclisieren lassen.

### 2.4.3.1 Synthese der Edukte für die Zr-vermittelten Cyclisierungsversuche

Für die Synthese der benötigten Edukte wurden unterschiedliche En-En-Isomerisierungsverläufer synthetisiert. Durch *Mitsunobu*-Reaktion wurden akzeptorsubstituierte Allyl- ( $m = 1$ )<sup>75</sup> und Homoallylamine ( $m = 2$ )<sup>76</sup> mit Cycloalkenolen ( $n = 1, 2, 3$ ) umgesetzt (Tabelle 8).

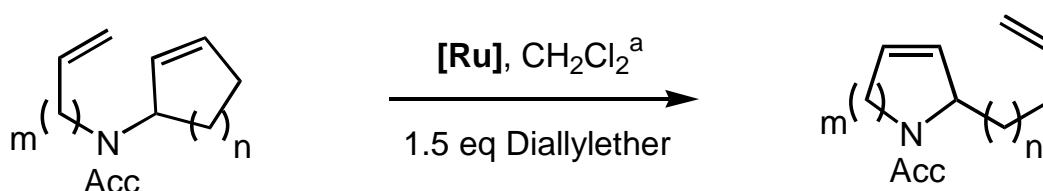


| m |            | n |           | Acc |  | Produkt    |      |
|---|------------|---|-----------|-----|--|------------|------|
| 1 | <b>56</b>  | 1 | <b>81</b> | Ts  |  | <b>151</b> | 30 % |
| 1 | <b>56</b>  | 2 | <b>82</b> | Ts  |  | <b>152</b> | 20 % |
| 1 | <b>56</b>  | 3 | <b>84</b> | Ts  |  | <b>153</b> | 39 % |
| 1 | <b>146</b> | 1 | <b>81</b> | oNs |  | <b>154</b> | 42%  |
| 1 | <b>147</b> | 1 | <b>81</b> | pNs |  | <b>155</b> | 64 % |
| 2 | <b>148</b> | 1 | <b>81</b> | Ts  |  | <b>156</b> | 10 % |
| 2 | <b>148</b> | 2 | <b>82</b> | Ts  |  | <b>157</b> | 50 % |
| 2 | <b>149</b> | 2 | <b>82</b> | pNs |  | <b>158</b> | 64 % |
| 2 | <b>150</b> | 2 | <b>82</b> | oNs |  | <b>159</b> | 80 % |

**Tabelle 8.** Synthese der En-En-Isomerisierungsvorläufer durch *Mitsunobu*-Reaktion (oNs = 2-Nitrobenzolsulfonyl, pNs = 4-Nitrobenzolsulfonyl).

Unterschiedliche Akzeptorsubstituenten wurden gewählt, weil die zunächst umgesetzten *N*-Ts-Alkenylamide **56** und **148** die Produkte **151**, **152** und **156** nur in schlechter Ausbeute bildeten und sich deren säulenchromatographische Reinigung teilweise als problematisch erwies. Bessere Ausbeuten und unproblematische Reinigungsschritte zeigten sich bei Verwendung der entsprechenden 2- bzw. 4-nitrobenzolsulfonylsubstituierten Derivate.

Die synthetisierten akzeptorsubstituierten *N*-Alkenyl-*N*-cycloalkenylamide wurden in Ru-katalysierten En-En-Isomerisierungen eingesetzt. Diese RCM-ROM-Sequenz wurde in Dichlormethan in Gegenwart von Diallylether als Ethylenquelle - im Falle der allylsubstituierten Substrate **151** bis **155** bei RT - durchgeführt. In mittleren bis guten Ausbeuten wurden die gewünschten Dihydropyran-derivate in Reaktionszeiten von 10 min bis zu 1 h gebildet. Die homoallylsubstituierten Substrate **157** bis **159** wurden in analoger Reaktion, jedoch in siedendem Dichlormethan, in guten Ausbeuten und Reaktionszeiten von 16 h in die entsprechenden Tetrahydropyridinderivate umgelagert (Tabelle 9).



| m | n |            | Acc | [Ru]               | Produkt                 |
|---|---|------------|-----|--------------------|-------------------------|
| 1 | 1 | <b>151</b> | Ts  | 5 %                | <b>160</b> 68 %, 10 min |
| 1 | 2 | <b>152</b> | Ts  | 5 %                | <b>161</b> 69 %, 30 min |
| 1 | 3 | <b>153</b> | Ts  | 5 %                | <b>162</b> 73 %, 30 min |
| 1 | 1 | <b>154</b> | oNs | 5 %                | <b>163</b> 68 %, 1 h    |
| 1 | 1 | <b>155</b> | pNs | 5 %                | <b>164</b> 30 %, 15 min |
| 2 | 2 | <b>157</b> | Ts  | 2.5 % <sup>b</sup> | <b>165</b> 74 %, 16 h   |
| 2 | 2 | <b>158</b> | pNs | 2.5 % <sup>b</sup> | <b>166</b> 80 %, 16 h   |
| 2 | 2 | <b>159</b> | oNs | 2.5 % <sup>b</sup> | <b>167</b> 72 %, 16 h   |

**Tabelle 9.** En-En-Isomerisierung zu Dihydropyran- und Tetrahydropyridinderivaten

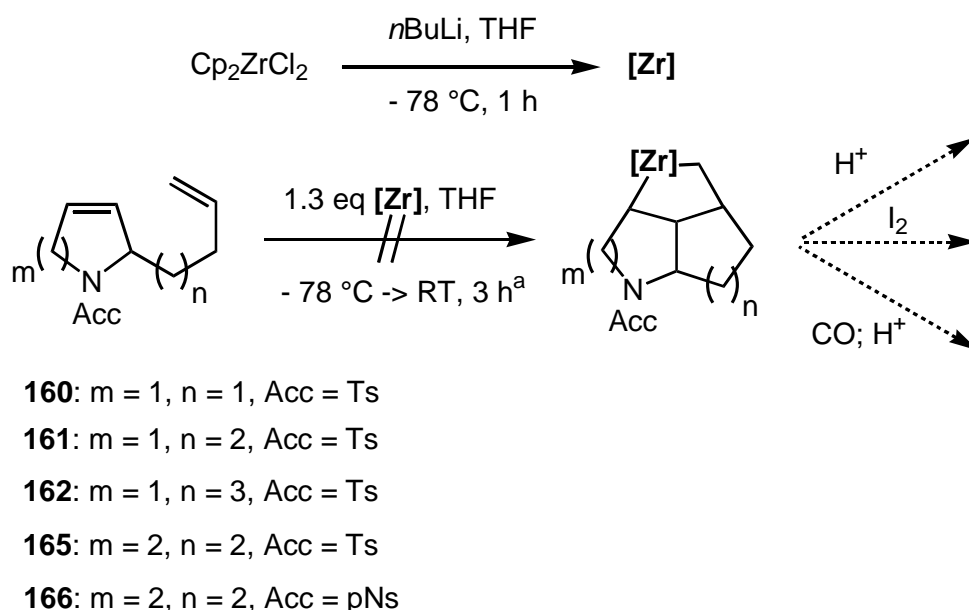
<sup>a</sup> Die Umsetzung für  $m = 1$  wurde bei RT, für  $m = 2$  bei 40 °C durchgeführt;

<sup>b</sup> Testansätze wurden zunächst auch mit 5 % [Ru] durchgeführt: keine nennenswerte Verbesserung im Vergleich zu den beschriebenen Ausbeuten).

### 2.4.3.2 Versuche zur Zr-vermittelten Cyclisierung

Die synthetisierten En-En-Isomerisierungsprodukte **160** bis **162**, **165** und **166** wurden unter den bei den Studien zur Totalsynthese von (-)-Dendrobin **143** beschriebenen Bedingungen<sup>74</sup> in Cyclisierungsversuchen mit [Zr] eingesetzt.

Der Übergangsmetallkomplex wurde *in situ* aus  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium dargestellt (Schema 50). Das Dien wurde zudosiert und die Reaktion nach mehreren Stunden protolytisch – im Falle von **161** auch mit elementarem Iod bzw. durch Ersetzen der Stickstoff- durch eine CO-Atmosphäre und anschließende Protolyse - abgebrochen (Schema 50).



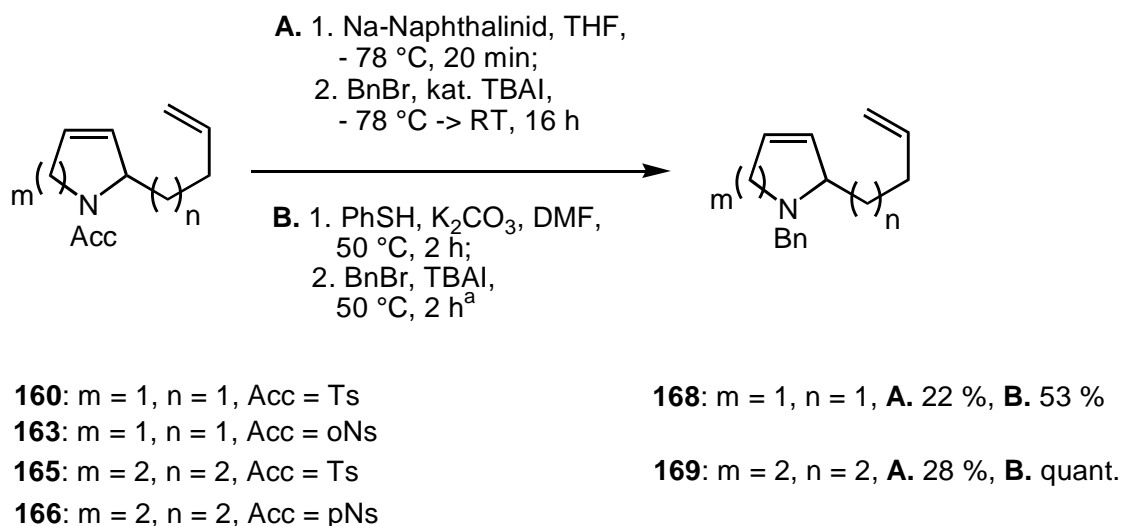
**Schema 50.** Zr-vermittelte Cyclisierungsversuche von En-En-Isomerisierungsprodukten

(<sup>a</sup> Im Falle von **160** und **165** wurden auch Reaktionszeiten von 6 h und 16 h getestet).

Es stellte sich heraus, daß sich die akzeptorsubstituierten Metatheseprodukte unspezifisch zersetzt hatten. Ein Hinweis darauf, daß derartige für die Metathesereaktion notwendige Schutzgruppen bei dieser Art Cyclisierung nicht sinnvoll sein könnten, ergab sich auch aus der Tatsache, daß bei den Studien zur Totalsynthese von **143** die Substrate *N*-benzylgeschützt eingesetzt und Akzeptoren erst nach erfolgter Cyclisierung und hydrogenolytischen Abspaltung der Benzylschutzgruppe eingeführt wurden.<sup>74</sup>

Somit wurden die akzeptorgeschützten Metatheseprodukte **160**, **163**, **165** und **166** Umschützungsreaktionen unterzogen. Die Überführung von *N*-Ts-Substraten in die entsprechenden *N*-Bn-Produkte **168** und **169** wurde reduktiv mit Na-Naphthalinid<sup>38a,77</sup> und anschließender Umsetzung mit Benzylbromid und einer katalytischen Menge an TBAI durchgeführt. Die Ausbeuten dieser Umschätzung waren jedoch schlecht (**168** 22 %, **169** 28 %), und so erwies es sich als vorteilhaft, daß verschieden

akzeptorsubstituierte Metatheseprodukte zur Verfügung standen. Die Nitrobenzolsulfonylschutzgruppe lässt sich wesentlich milder als die Tosylgruppe nucleophil mit Thiophenolat abspalten.<sup>78</sup> Bei der auf diese Weise durchgeführten Umschätzung konnte **168** in 53 % und **169** in quantitativer Ausbeute erzeugt werden (Schema 51).



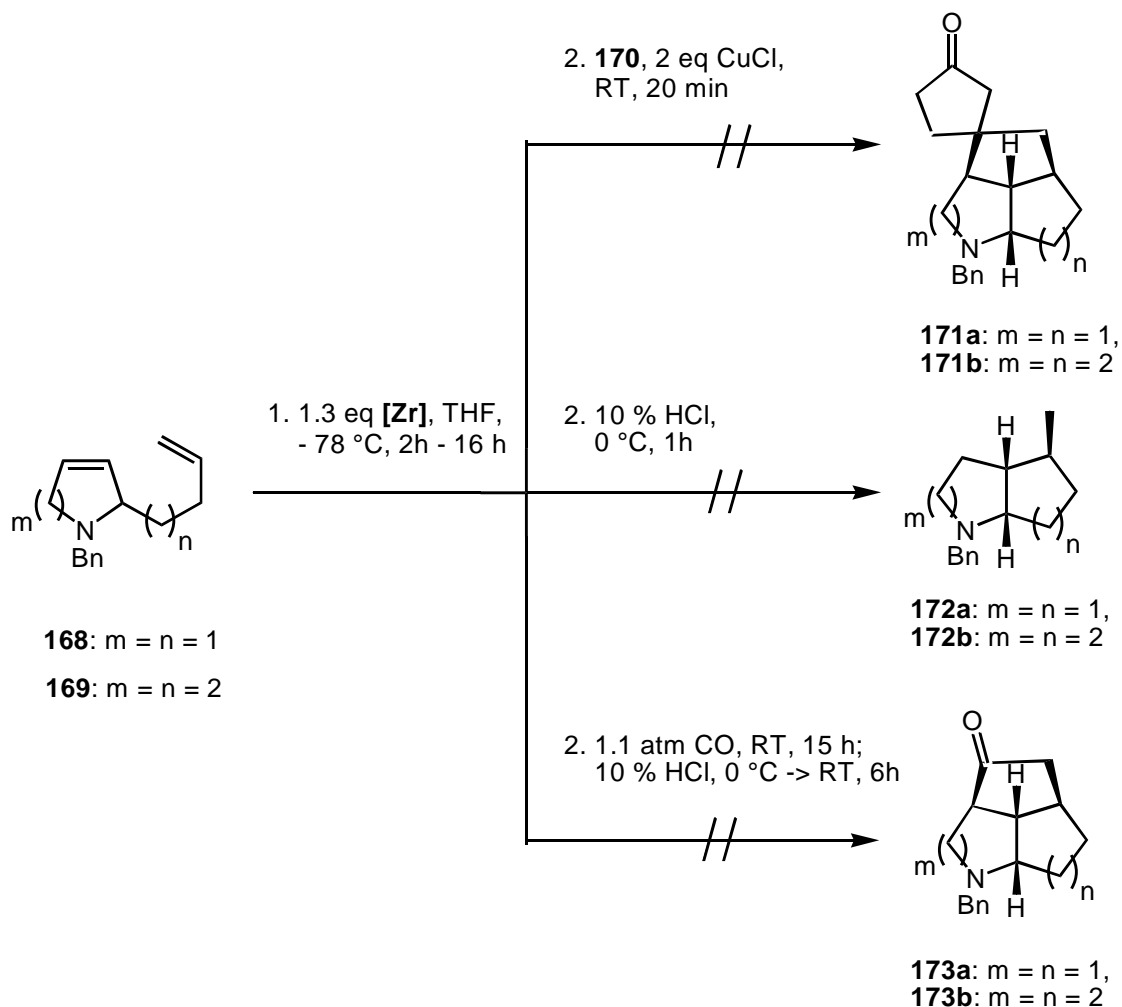
**Schema 51.** Umschätzung der akzeptorsubstituierten Substrate in die *N*-Bn-Produkte **168** und **169** (<sup>a</sup> **169** wurde bei **B.** 2. in nur 30 min gebildet).

Die Benzylamine **168** und **169** wurden in Zr-vermittelten<sup>79</sup> Cyclisierungsversuchen eingesetzt (Schema 52).

Nach unterschiedlichen Reaktionszeiten von 2 h bis zu 16 h von **168** bzw. **169** mit **[Zr]** und anschließender Protolyse, Ersetzen der Stickstoff- durch eine CO-Atmosphäre und folgender Protolyse oder Umsetzung mit zwei Äquivalenten CuCl und 3-Iodcyclopent-2-en-1-on **170**<sup>80</sup> - zur Darstellung von Spirocyclen<sup>81</sup> wie **171** - konnten jedoch keine Cyclisierungsprodukte **171** bis **173** isoliert werden.

Fraglich ist, ob die Umsetzung der Benzylamine mit **[Zr]** überhaupt zu den Zirconacyclen führte. Wären sie gebildet worden, so hätten die Folgereaktionen eintreten müssen. Die Edukte reagierten nicht ab und waren reisolierbar. Um zu untersuchen, ob die Problematik an der Substratreaktivität oder an Faktoren wie z. B. der Charge des verwendeten Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> liegt, wurde ein Referenzversuch unternommen. Das Benzylamin **144** wurde synthetisiert und unter den gleichen Bedingungen eingesetzt (vgl. Schema 49). Die literaturbeschriebene Umsetzung zu **145** konnte reproduziert werden (Ausbeute: 84 %, Literaturausbeute: 89 %<sup>74</sup>).





**Schema 52.** Zr-vermittelte Cyclisierungsversuche und Folgereaktionen mit **168** und **169**.

Nichtsdestoweniger ist es kaum verständlich, daß die Position des Heteroatoms für die Reaktivität im Falle des alkenylsubstituierten Benzylcyclohexenylamins **144** bzw. die Inertheit der alkenylsubstituierten Dihydropyrrol- und Tetrahydropyridinderivate **168** und **169** verantwortlich sein soll. Sterische Gründe sollten ausscheiden, da der räumliche Anspruch der Ringe und die Ringspannungen nicht höher sein dürften als in den vergleichbaren Fällen. Elektronische Gründe waren möglicherweise bei den beschriebenen akzeptorsubstituierten Derivaten ausschlaggebend, im Falle der benzylischen Amine allerdings erscheint dies wenig wahrscheinlich.

## 2.5 Zusammenfassung

Die Anwendungsbreite der Tandem-RCM-ROM-CM-Reaktion propargylsubstituierter Cycloolefine wurde untersucht. Es wurde gefunden, daß bei den eingesetzten Derivaten die Ringgröße des Cycloolefins variiert werden kann und der im Zuge der RCM-ROM-Sequenz resultierende **[Ru]**-Carbenkomplex durch unterschiedliche Olefine und auch Ethylen unter CM abgefangen werden kann. Nicht erfolgreich waren bei diesen Reaktionen Derivate mit nicht-terminalen Alkynylgruppen, Homopropargylsubstituenten und Cycloolefine mit trisubstituierter Doppelbindung. Mit Hilfe einer Ein-Topf-Reaktion waren im Zuge dieser Tandem-Metathesesequenz in Gegenwart eines Allylsilylethers mit nachfolgender Spaltung der Si-O-Bindung und Oxidation des entstehenden Allylalkohols  $\alpha,\beta$ -unsättigte Aldehyde zugänglich. Diese ließen sich jedoch unter den untersuchten Bedingungen nicht im Zuge einer *Diels-Alder*-Reaktion cyclisieren.

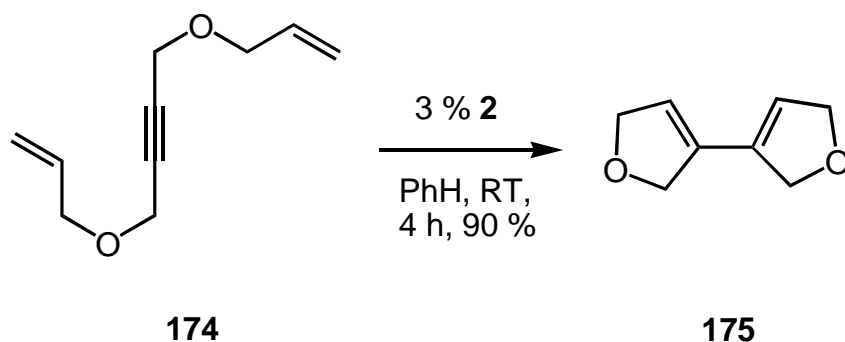
Auch die in Gegenwart von Allylacetat bzw. Allylmethylcarbonat in der untersuchten Tandem-Metathese zugänglichen  $\alpha$ -Dienyl- $\omega$ -allylacetate bzw. -carbonate wurden auf ihre Cyclisierungsfähigkeit mit Hilfe von Pd-Katalysatoren untersucht. In den durchgeführten Experimenten war jedoch nicht die Bildung cyclisierter Produkte zu beobachten.

Statt der propargylsubstituierten Cycloolefine wurden En-En-Isomerisierungen mit allyl- und homoallylsubstituierten Cycloolefinen durchgeführt, um die entstehenden Produkte Zr-katalysierten Cyclisierungsversuchen zu unterziehen. Weder die akzeptorsubstituierten Metatheseprodukte noch die umgeschützten Benzylamine konnten erfolgreich cyclisiert werden.

### 3 ROM-RCM-RCM-ROM-Tandem-Metathese

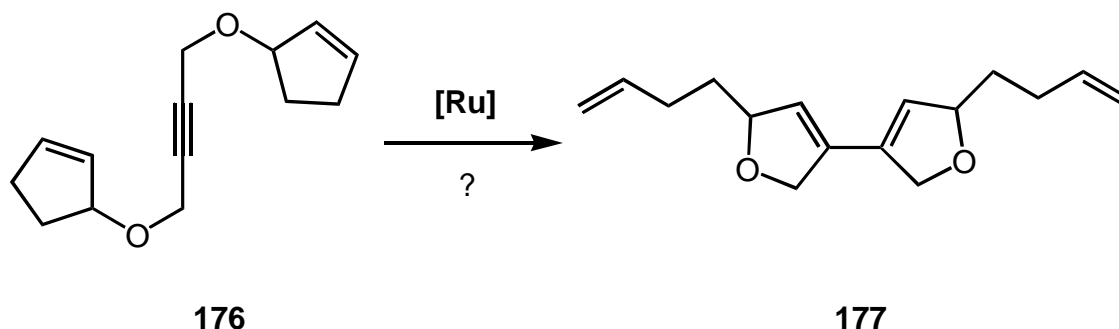
#### 3.1 Einleitung und Zielsetzung

Die Sequenz aus Ru-katalysierter RCM-RCM linearer Dienine wie **174**, die zu Tetrahydrobifuranylderivaten vom Typ **175** führt, ist bekannt (Schema 53).<sup>30</sup>



**Schema 53.** Tandem-Metathese des Dienins **174**.

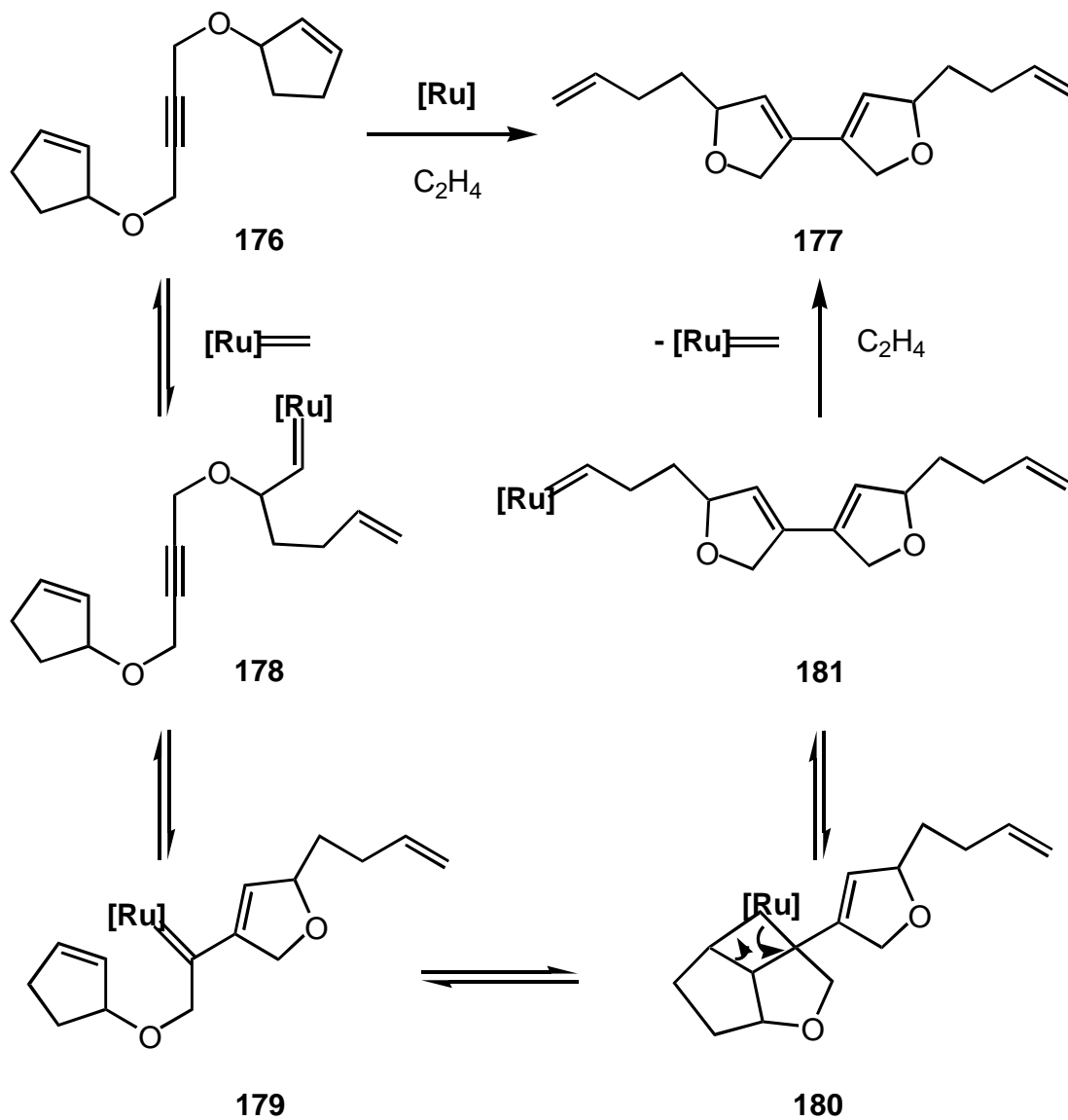
Es sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden, ob Substrate, bei denen die Allylgruppen (**174**) durch Cyclopentenylgruppen (**176**) – also cyclische Allylreste – ersetzt sind, die analoge Reaktion zeigen und somit Produkte wie **177** zugänglich sind (Schema 54).



**Schema 54.** Geplante Tandem-Metathese des Dienins **176**.

Im Verlauf der Reaktion sollte der Ru-Carbenkomplex mit der Doppelbindung einer der beiden Cyclopentenylsubstituenten eine [2+2]-Cycloaddition eingehen und unter Cycloreversion den Carbenkomplex **178**, der einen Homoallylsubstituenten trägt, generieren (ROM). Die folgende RCM mit der Dreifachbindung (**179**) und die Folgereaktion mit dem zweiten Cyclopentenylsubstituenten (RCM) würde über das

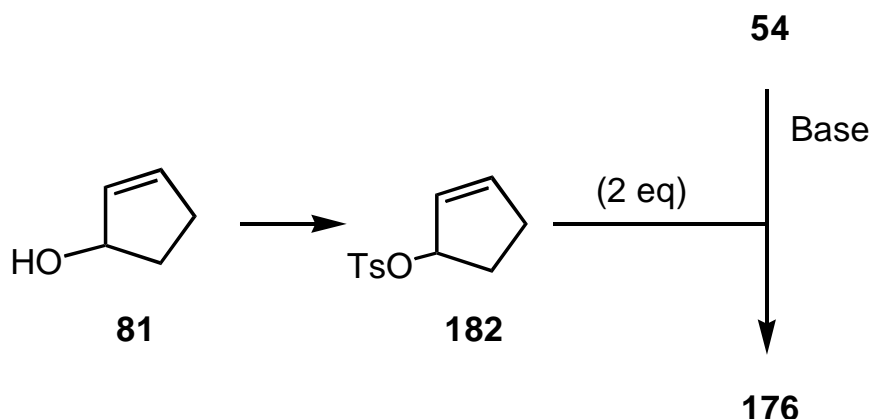
tricyclische Intermediat **180** zur Ausbildung des 1,3-Diens und des zweiten Homoallylrestes (ROM, **181**) führen. Der Katalysator wird durch CM mit Ethylen wieder freigesetzt (Schema 55).



**Schema 55.** Mechanismus der geplanten Tandem-Metathese von **176**.

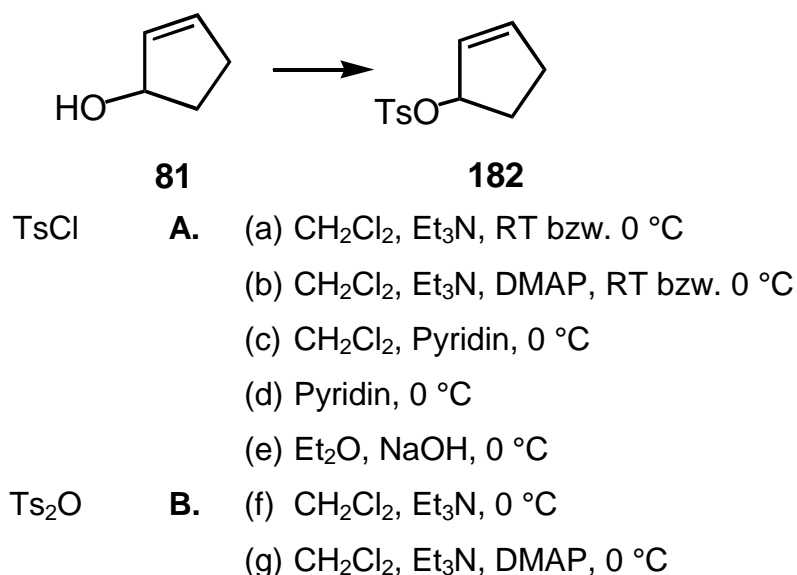
### 3.2 Synthese der Edukte für die Tandem-ROM-RCM-RCM-ROM-Reaktion

Hinsichtlich der Synthese von **176** sollte die Hydroxylfunktion in **81** in eine Abgangsgruppe überführt werden, so daß eine nucleophile Substitution mit doppelt deprotoniertem Butindiol **54** möglich wäre (Schema 56).



**Schema 56.** Geplante nucleophile Substitution zur Darstellung von **176**.

Die Synthese von **182** wurde unter verschiedenen Bedingungen versucht. Sowohl *p*-Toluolsulfonsäurechlorid als auch *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid wurden in Dichlormethan und Diethylether als Tosylierungsreagentien verwendet.<sup>82</sup> Weder die Gegenwart von Triethylamin oder Pyridin noch die Zugabe katalytischer Mengen an DMAP führten zu **182** (Tabelle 10).

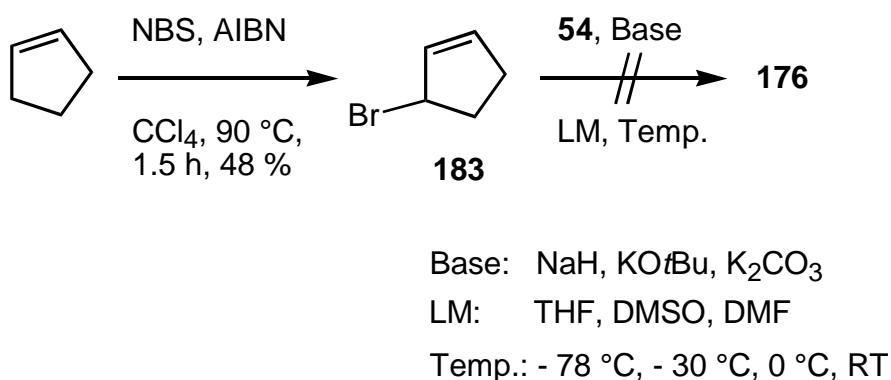


**Tabelle 7.** Bedingungen für die Darstellung von **182**.

Literaturbekannt sind lediglich Derivate von tosylgeschützten Cyclopentenolen (Zuckerderivate<sup>82a</sup>), nicht jedoch **182** selbst. Um eine Eliminierung zu Cyclopentadien bei der Isolierung zu vermeiden, wurde versucht, **182** *in situ* mit den Li- bzw. Na-

Bisalkoholaten von **54** umzusetzen. Dabei wurden für die Erzeugung die in Tabelle 10 geschilderten Bedingungen (A. (a) und (b)) gewählt. Beide getesteten Alkoholate scheinen jedoch zu basisch gewesen zu sein und führten nicht zur nucleophilen Substitution.

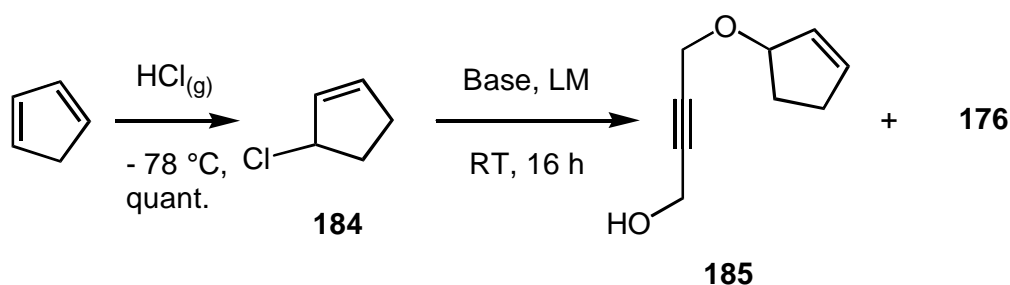
Es wurden auch Substrate getestet, die Halogenatome als Abgangsgruppe trugen. Aus Cyclopenten wurde mit Hilfe einer Allylbromierung mit NBS und AIBN in Tetrachlormethan das Bromderivat **183** synthetisiert.<sup>83</sup> Jedoch ist **183** so instabil gegenüber einer Eliminierung zu Cyclopentadien, daß es über Trockeneis aufbewahrt werden muß und unter den getesteten Bedingungen (Basen: NaH, KOtBu, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Lösungsmittel: THF, DMSO, DMF; Temperaturen: - 78 °C, - 30 °C, 0 °C, RT) – wohl aufgrund der zu hohen Basizität der Alkoholate – kein Substitutionsprodukt lieferte (Schema 57).



**Schema 57.** Darstellung von **183** und versuchte S<sub>N</sub>-Reaktion zu **176**.

Die Umsetzung von **183** mit Salicylalkoholaten unter Bildung von Substitutionsprodukten ist dagegen aufgrund der geringeren Basizität möglich.<sup>84</sup>

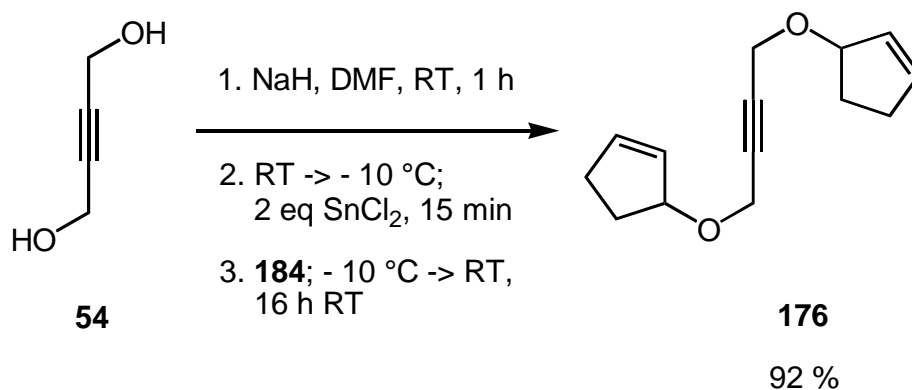
Durch 1,4-Addition von Chlorwasserstoff an Cyclopentadien wurde das Chlorderivat **184** dargestellt.<sup>85</sup> Es stellte sich heraus, daß die Tendenz zur Eliminierung von **184** weniger ausgeprägt ist. In DMSO war mit den Basen Lithium- bzw. Natriumhydrid bei RT die Bildung des Monosubstitutionsproduktes **185** und als Nebenprodukt **176** zu beobachten. Die Verwendung von DMF als Lösungsmittel erhöhte den Anteil an **176** (Schema 58).



- A. LiH, DMSO: 17 % **185**, 1 % **176**  
 B. NaH, DMSO: 24 % **185**, 10 % **176**  
 C. NaH, DMF: 6 % **185**, 19 % **176**

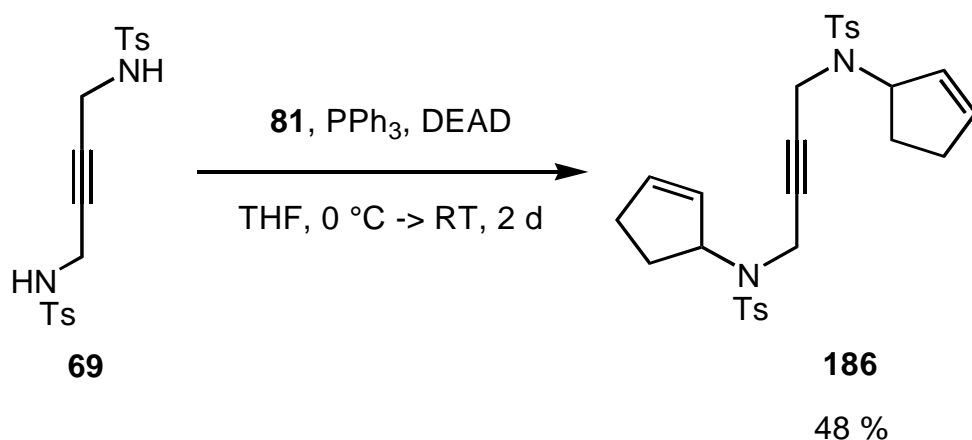
**Schema 58.** Bildung von **185** und **176**.

Um die Basizität des deprotonierten **54** zu verringern, wurden in Testreaktionen die Lewis-Säuren  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{SnCl}_2$  in stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Durch Zusetzen von zwei Äquivalenten  $\text{SnCl}_2$  zur Na-Bisalkoholatsuspension in DMF bei  $-10\text{ °C}$  und anschließender Zugabe von **184** konnte die Ausbeute an **176** auf 92 % optimiert werden (Schema 59).



**Schema 59.** Darstellung von **176**.

Die Umsetzung des Bisamids **69** mit **81** in einer *Mitsunobu*-Reaktion lieferte in 48 % Ausbeute das *N*-Ts-Derivat **186** (Schema 60).



**Schema 60.** Synthese des Dienins **186** durch *Mitsunobu*-Reaktion.

### 3.3 Versuche zur Tandem-ROM-RCM-RCM-ROM-Reaktion

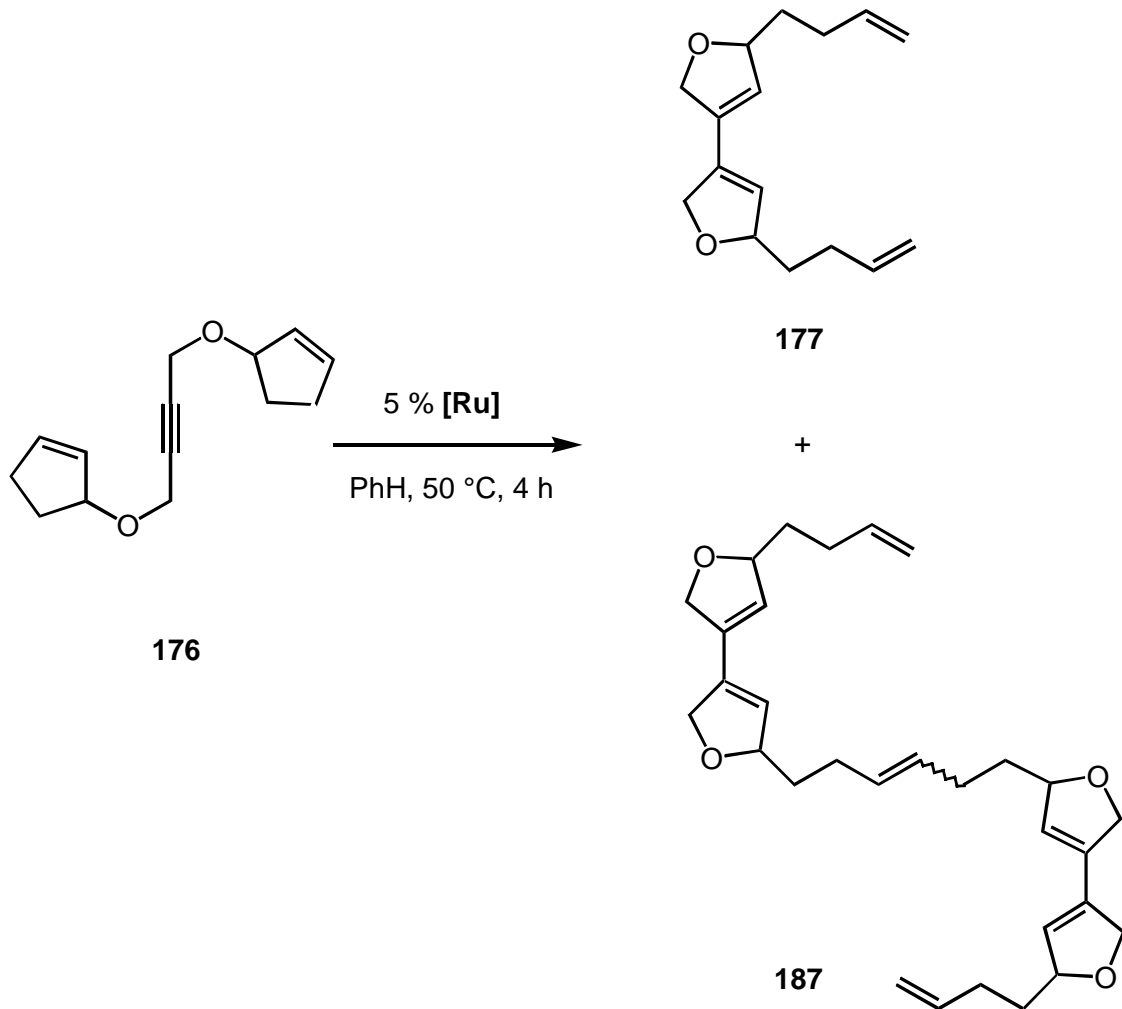
Die synthetisierten Dienine **176** und **186** wurden in Versuchen zur Tandem-ROM-RCM-RCM-ROM-Reaktion eingesetzt.

Das O-Derivat **176** wurde in Metatheseexperimenten mit **[Ru]** in Dichlormethan und in Gegenwart von Ethylen bei RT und bei 40 °C eingesetzt. Bei unterschiedlichen Katalysatoranteilen (2.5 %, 5 %, 10 %) und in verschiedenen Konzentrationen (0.05 M, 0.01 M) konnte lediglich die unspezifische Zersetzung des Eduktes beobachtet werden. In Benzol und in Gegenwart von 5 % **[Ru]** und Ethylen reagierte **176** bei RT langsam unter Bildung eines neuen Produktes ab. Dies ließ sich durch Erhöhung der Temperatur auf 50 °C beschleunigen. Nach 4 h war annähernd vollständiger Umsatz erreicht. Die entstandene Substanz ließ sich jedoch nicht unzersetzt reinigen. Jeder Versuch der Chromatographie scheiterte, und so konnten lediglich Rohspektren nach Filtration über eine kurze Kieselgelsäule aufgenommen werden. Die NMR-Spektren weisen Signale auf, die auf die erfolgte Synthese des Tetrahydrobifuranylderivates **177** hindeuten. GC-MS-Spektren erhärten die Vermutung, daß neben **177** auch das Homodimer **187** entstanden ist (Schema 61).

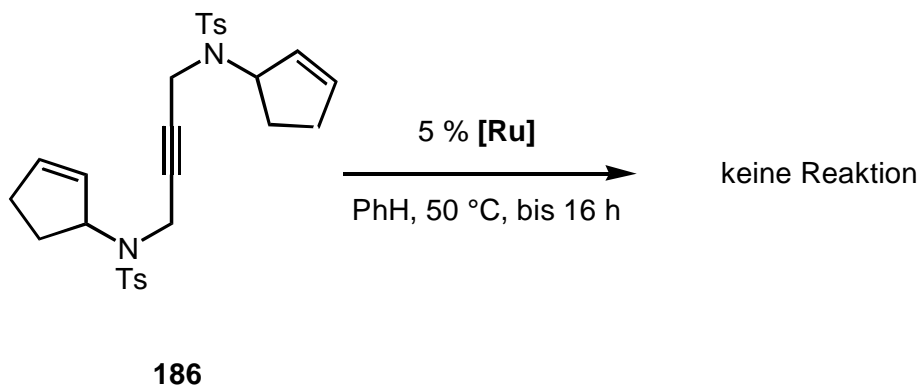
Das *N*-Ts-Analogon **186** wurde in Metatheseexperimenten unter den gleichen Bedingungen eingesetzt. Während **176** in Dichlormethan sich unter den untersuchten Bedingungen zersetzte, war bei **186** kein Umsatz zu erkennen. Auch in



Experimenten mit Benzol als Lösungsmittel erwies sich **186** als völlig inert und konnte reisoliert werden (Schema 62).



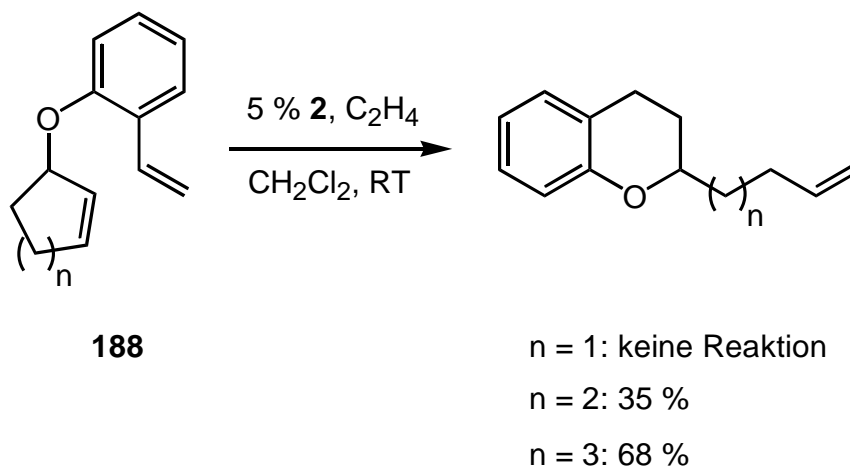
Schema 61. Tandem-Metathese von **176** in Benzol.



Schema 62. Versuch der Metathese mit **186**.

Das weitestgehend auf der Eduktseite liegende Metathesegleichgewicht für die Ru-katalysierte Öffnung des Fünfringes dürfte der Grund für die nicht zu beobachtende Umsetzung von **186** sein.

Bei der Untersuchung von Cycloalkenylstyrenylethern **188** wurde gefunden, daß sich im Zuge einer Ru-katalysierten Umlagerung in Dichlormethan das Fünfringderivat gar nicht, dasjenige mit einem Sechsring schlecht und erst der Cycloheptenylether in guter Ausbeute öffnen läßt (Schema 63).<sup>86</sup> Da die Ringspannung in Cyclopenten und Cyclohepten nahezu gleich groß ist,<sup>87</sup> wird der Abbau der Ringspannung bei der Öffnung der Carbocyclen als nicht der wahrscheinlich einzige kritische Faktor betrachtet.<sup>86</sup>



**Schema 63.** Ru-katalysierte Umlagerung von Cycloalkenylstyrenylethern **188**.

Der Einsatz reaktiverer Katalysatoren der „zweiten Generation“ könnten bei der Umsetzung von Substraten wie **176** oder **178** möglicherweise eher zum Erfolg führen.

### 3.4 Zusammenfassung

An einem Beispiel wurde eine Tandem-ROM-RCM-RCM-ROM-Reaktion gezeigt. Jedoch entstanden nach allem Dafürhalten ein Tetrahydrobifuranylderivat und sein Homodimer, die beide nicht vollständig gereinigt und somit lediglich im Rohzustand NMR-spektroskopisch und mittels GC-MS charakterisiert werden konnten.

Die Problematik bei dieser Reaktion scheint die Triebkraft für die Öffnung des ersten Fünfringes durch den Ru-Katalysator zu sein. Die Untersuchung von

cycloheptenylsubstituierten Substraten oder die Anwendung von Katalysatoren der „zweiten Generation“ bei der Umsetzung der cyclopentenylsubstituierten Substrate könnte sich als erfolgreich erweisen.

#### 4 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Endiin-Derivate im Zuge einer Tandem-In-In-En-Metathese-Sequenz umgesetzt. In mittleren bis guten Ausbeuten waren carbo- und heteroatomsubstituierte konjugierte Bicyclopentenyllderivate bei der Erweiterung der bereits intermolekular bekannten Reaktion auf intramolekulare Beispiele zugänglich. Die Anwendungsbreite dieser Reaktion war auf die Anwesenheit zweier Dreifachbindungen beschränkt; eine dritte führte bereits zu Alkin-Trimerisierungsprodukten.

Des Weiteren wurde die Tandem-RCM-ROM-CM-Reaktion propargylsubstituierter Cycloolefine hinsichtlich ihrer Anwendungsbreite untersucht. In guten bis sehr guten Ausbeuten wurden Substrate mit unterschiedlicher Ringgröße in Gegenwart verschiedener Olefine zu vinylsubstituierten Dihydropyrrol- bzw. -furanderivaten umgesetzt, die zusätzlich einen Alkenylsubstituenten trugen. Edukte mit Homopropargylsubstituenten, nicht-terminalen Alkynylgruppen und Cycloolefine mit trisubstituierter Doppelbindung zeigten diese Reaktion nicht. Es gelang nicht, die im Zuge der untersuchten Tandem-Metathese dargestellten Produkte unter *Diels-Alder*-Bedingungen oder mit Hilfe Pd-katalysierter Reaktionen zu cyclisieren. Produkte von En-En-Isomerisierungen zeigten in Zr-vermittelten Reaktionen ebenfalls keine Cyclisierungsreaktion. Als Ausblick wäre die Untersuchung anderer metallvermittelter Reaktionen bei Cyclisierungsversuchen mit den erzeugten Tandem-Metatheseprodukten denkbar.

Die Erweiterung der Tandem-Metathese linearer Dienine auf Substrate mit Cyclopentenylresten konnte nicht abschließend erfolgreich durchgeführt werden. An lediglich einem Beispiel ließ sich die Reaktion zeigen, jedoch ist die Produktbildung spektroskopisch nicht vollständig gesichert. Die Untersuchung von Substraten mit größeren Cycloalkenylresten oder das Einsetzen von jüngst entwickelten Katalysatoren, die andere und höhere Aktivitäten zeigen, könnte sich bei dieser Reaktion als erfolgreich erweisen.

## C Experimenteller Teil

### 1 Allgemeines

#### 1.1 Analysengeräte

**<sup>1</sup>H-NMR** Spektren wurden mit den Spektrometern AC 200 (200 MHz), AM 400 (400 MHz) und DRX 500 (500 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Das verwendete Lösungsmittel ist jeweils vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind in dimensionslosen  $\delta$ -Werten (ppm) gegen Tetramethylsilan (TMS) als externen Standard angegeben. Die Anzahl der Protonen wurde durch elektronische Integration ermittelt. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, b = breit.

**<sup>13</sup>C-NMR** Spektren wurden mit den Spektrometern AC 200 (50 MHz) und DRX 500 (125 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Das verwendete Lösungsmittel ist jeweils vermerkt. Als externer Standard diene Tetramethylsilan, die chemische Verschiebung wird in dimensionslosen  $\delta$ -Werten (ppm) angegeben. Die Anzahl der direkt gebundenen Protonen wurde aus DEPT-Spektren ermittelt.

**GC-MS** Spektren wurden auf einem GC HP 5890 II mit nachgeschaltetem massenselektivem Detektor MSD HP 5971 A der Firma *Hewlett-Packard* gemessen. Die Injektionstemperatur betrug 250 °C, die Detektortemperatur 280 °C. Als GC-Säule wurde eine Glaskapillarsäule HP-1 (25 m, ID 0.25 mm, Filmdicke 0.33 mm) der Firma *Hewlett-Packard* verwendet, als Trägergas diene Helium.

**Infrarotspektren** (IR) wurden mit dem *Perkin-Elmer* Spektrometer 881 aufgenommen. Die Proben wurden mittels ATR (Attenuated Total Reflectance) gemessen. Absorptionen sind in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) aufgeführt. Die Intensitäten sind wie folgt abgekürzt: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breite Bande.

**Massenspektren** (MS) und **hochaufgelöste Massenspektren** (HRMS) wurden auf einem *Finnigan* MAT 95 SQ oder *Varian* MAT 711 aufgenommen. Bei EI-Messungen

betrug das Ionisierungspotential 70 eV. Die Proben wurden über Direkteinlaß gemessen, wobei die Verdampfungstemperatur jeweils vermerkt ist. Die relativen Signalintensitäten sind in Klammern in Prozent angegeben.

**Schmelzpunkte** wurden mit einem *Leica* Galen III Heitztischmikroskop mit einer Steuereinheit von *Wagner* und *Munz* bestimmt und sind nicht korrigiert.

**Elementaranalysen** wurden auf einem Elementar Vario El der Firma *Analytik Jena* durchgeführt.

## 1.2 Apparaturen

**Metathesen** wurden in einer Inertgasbox MB 120 BG („Handschuhbox“) der Firma *MBraun* unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

## 1.3 Lösungsmittel

Lösungsmittel wurden vor der Verwendung destilliert. Wasserfreie Lösungsmittel wurden wie folgt getrocknet: Tetrahydrofuran über Kalium, Diethylether über Natrium mit Benzophenon als Indikator, Methanol und Ethanol über Magnesium, Dichlormethan über Calciumhydrid, Dichlormethan für Metathesen wurde über Molekularsieb (4 Å) in der Handschuhbox unter Stickstoff gelagert, Benzol, Toluol und DMSO wurden über Molekularsieb (4 Å) gelagert. Wasserfreies DMF und wasserfreies Acetonitril wurden von der Firma *Aldrich* bezogen.

## 1.4 Chromatographie

**Dünnschichtchromatographien** wurden auf Aluminium-DC-Folien mit Fluoreszenzindikator 254 der Firma *Merck* (Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0.2 mm) entwickelt. Zur Detektion wurden UV-Licht (254 nm) sowie Kaliumpermanganatlösung (1 g  $\text{KMnO}_4$  und 5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Molybdätosphorsäure (4 g Molybdätosphorsäure und 8 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 92 ml Eisessig) als Sprühreagentien verwendet. Die Entwicklung erfolgte durch Erwärmen der angesprühten DC-Folie.

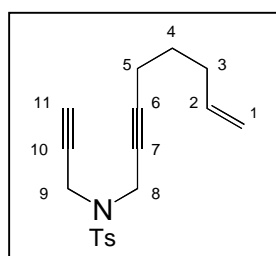
**Präparative Dünnschichtchromatographien** wurden an Silica-Rapid-Platten (F 254 20 x 20 cm 60 A) der Firma *ICN Biomedicals* durchgeführt.

**Säulenchromatographien** wurden mit Flash-Kieselgel der Firma *Merck* (Korngröße 0.040 – 0.063 mm) bei 0.1 – 0.5 bar Überdruck durchgeführt.

## 2 Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten<sup>88</sup>

### 2.1 zu Kapitel 1

#### 4-Methyl-*N*-oct-7-en-2-enyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (**44**)



Eine Lösung von **52** (230 mg, 1.11 mmol) und Triphenylphosphin (288 mg, 1.11 mmol) in abs. THF (5.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit **51** (106 mg, 0.85 mmol) und unter Wasserbadkühlung tropfenweise mit DEAD (191 mg, 1.11 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-

Säulenchromatographie (MTBE/Hexan = 1:9,  $R_f = 0.23$ ) gereinigt.

Ausbeute: 220 mg (697  $\mu\text{mol}$ , 82 %) **44**, cremefarbenes viskoses Öl.

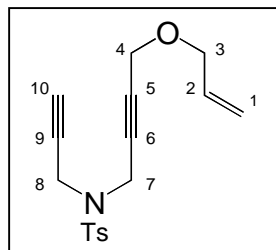
**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.38-1.50 (m, 2 H; H-4), 1.96-2.10 (m, 4 H; H-3, H-5), 2.17 (t,  $J = 2$  Hz, 1 H; H-11), 2.39 (s, 3 H;  $\text{ArCH}_3$ ), 4.10-4.18 (bs, 4 H; H-8, H-9), 4.93-5.05 (m, 2 H; H-1), 5.72 (ddt,  $J = 17$  Hz,  $J = 11$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H; H-2), 7.28 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.71 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

**<sup>13</sup>C NMR** (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 17.63 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 21.25 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{ArCH}_3$ ), 27.23 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 32.40 ( $\text{CH}_2$ ; C-3), 35.89, 36.49 (2  $\text{CH}_2$ ; C-8, C-9), 72.02, 73.59 (2  $\text{C}_q$ ; 2 Alkin- $\text{C}_q$ ), 76.28 (CH; C-11), 86.01 ( $\text{C}_q$ ; Alkin- $\text{C}_q$ ), 114.98 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 127.63, 129.23 (2 CH; arom CH), 135.09 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 137.34 (CH; C-2), 143.53 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3287 (m), 3076 (w), 2929 (m), 1641 (m), 1598 (m), 1494 (m), 1437 (m), 1350 (s), 1330 (s), 1251 (w), 1162 (vs), 1093 (s), 1073 (m), 993 (m), 953 (m), 895 (s), 814 (m), 750 (m), 659 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 314 (2) [ $M^+ - \text{H}$ ], 250 (10), 222 (28), 206 (16), 176 (10), 160 (42), 155 (46), 139 (76), 132 (28), 117 (20), 109 (16), 91 (100), 77 (12), 65 (22), 51 (4).

**HRMS** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $M^+ - \text{H}$ ): ber. 314.12148, gef. 314.1217.

**N-(4-Allyloxy-but-2-ynyl)-4-methyl-N-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (47)**

Eine Lösung von **53** (424 mg, 3.40 mmol), **52** (1.07 g, 5.10 mmol) und Triphenylphosphin (1.78 g, 6.80 mmol) in abs. THF (10.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß und unter Wasserbadkühlung tropfenweise mit DEAD (1.48 g, 8.50 mmol) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f$  = 0.41) gereinigt.

Ausbeute: 956 mg (3.01 mmol, 88 %) **47**, schwach rosafarbenes Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.14 (t,  $J$  = 2 Hz, 1 H; H-10), 2.41 (s, 3 H;  $\text{ArCH}_3$ ), 3.93 (dt,  $J$  = 5 Hz,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-3), 3.99 (t,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-7), 4.14 (d,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-8), 4.20-4.24 (bs, 2 H; H-4), 5.16-5.30 (m, 2 H; H-1), 5.85 (ddt,  $J$  = 17 Hz,  $J$  = 10 Hz,  $J$  = 5 Hz, 1 H; H-2), 7.30 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.75 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.29 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{ArCH}_3$ ), 36.11, 36.31 (2  $\text{CH}_2$ ; C-7, C-8), 56.86 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 70.24 ( $\text{CH}_2$ ; C-3), 73.92 ( $\text{C}_q$ ; Alkin- $\text{C}_q$ ), 76.06 (CH; C-10), 78.37, 81.70 (2  $\text{C}_q$ ; 2 Alkin- $\text{C}_q$ ), 117.50 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 127.63, 129.34 (2 CH; arom CH), 133.64 (CH; C-2), 134.98, 143.73 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3277 (m), 2980 (w), 2922 (w), 2851 (w), 2123 (w), 1735 (m), 1597 (m), 1437 (m), 1348 (s), 1265 (m), 1161 (vs), 1092 (s), 1068 (s), 1018 (m), 927 (m), 894 (s), 814 (m), 748 (s), 659 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 316 (<1) [ $M^+$ -H], 260 (2), 222 (6), 206 (4), 162 (6), 155 (46), 139 (94), 132 (14), 111 (10), 91 (100), 77 (16), 65 (30), 51 (8).

**HRMS** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{S}$ ,  $M^+$ -H): ber. 316.10074, gef. 316.1005.

**4-Methyl-N-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (52)**

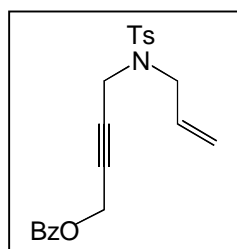
Synthese gemäß: T. Masquelin, D. Obrecht, *Synthesis* **1995**, 276.

**Benzoessäure-4-hydroxy-but-2-ynylester (55)**

Synthese gemäß: M. M. Fraser, R. A. Raphael, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 4280.

**4-Methyl-N-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (56)**

Synthese gemäß: J. R. Piper, L. M. Rose, T. P. Johnston, *J. Med. Chem.* **1975**, 18, 803.

**Benzoessäure-4-[allyl-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-but-2-ynylester (57)**

Eine Lösung von **56** (1.67 g, 7.95 mmol) und Triphenylphosphin (2.78 g, 10.60 mmol) in abs. THF (20.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit **55** (1.00 g, 5.30 mmol) und unter Wasserbadkühlung mit DEAD (3.20 g, 13.25 mmol) versetzt. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f$  = 0.44) gereinigt.

Ausbeute: 1.76 g (4.59 mmol, 94 %) **57**, schwach rosafarbene Flüssigkeit.

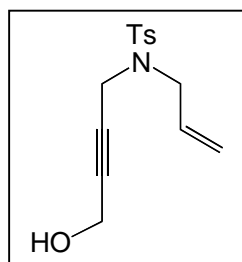
**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.34 (s, 3 H;  $\text{ArCH}_3$ ), 3.82 (d,  $J$  = 7 Hz, 2 H;  $\text{NCH}_2$  (Allyl)), 4.16 (t,  $J$  = 2 Hz, 2 H;  $\text{NCH}_2$ ), 4.66 (t,  $J$  = 2 Hz, 2 H;  $\text{OCH}_2$ ), 5.18-5.34 (m, 2 H;  $=\text{CH}_2$ ), 5.64-5.82 (m, 1 H;  $=\text{CH}$ ), 7.22 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H (Ts)), 7.40-7.52 (m, 2 H; arom H (Bz)), 7.56-7.64 (m, 1 H; arom H (Bz)), 7.74 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H (Ts)), 7.98-8.05 (m, 2 H; arom H (Bz)).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 20.96 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{ArCH}_3$ ), 35.75 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{NCH}_2$ ), 48.832 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{NCH}_2$  (Allyl)), 51.87 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{OCH}_2$ ), 79.14, 79.51 (2  $\text{C}_q$ ; 2 Alkin-C), 119.53 ( $\text{CH}_2$ ;  $=\text{CH}_2$ ), 127.35, 128.11, 128.88 (3 CH; 3 arom CH), 129.02 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 129.06 (CH; arom CH), 131.52 (CH;  $=\text{CH}$ ), 133.00 (CH; arom CH), 135.49, 143.20 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 165.08 ( $\text{C}_q$ ;  $\text{C}=\text{O}$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3068 (w), 3032 (w), 2962 (w), 2925 (w), 2868 (w), 1724 (vs), 1644 (w), 1599 (m), 1493 (w), 1452 (m), 1434 (w), 1399 (w), 1372 (m), 1349 (s), 1315 (w), 1266 (vs), 1162 (vs), 1092 (s), 1070 (m), 1062 (m), 933 (m), 898 (m), 815 (m), 756 (m), 713 (s), 664 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 384 (10) [ $M^+ + \text{H}$ ], 278 (4), 262 (12), 228 (32), 155 (8), 139 (6), 105 (100), 91 (24), 77 (14), 51 (4).

**HRMS** ( $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{S}$ ,  $M^+ + \text{H}$ ): ber. 384.12696, gef. 384.1273.

***N*-Allyl-*N*-(4-hydroxy-but-2-ynyl)-4-methylbenzolsulfonamid (58)**

**57** (500 mg, 1.30 mmol) wurde in einem Gemisch aus THF (7.5 ml) und Wasser (2.5 ml) gelöst, bei Raumtemperatur mit Lithiumhydroxid-Monohydrat (160 mg, 3.90 mmol) versetzt und über Nacht bei 40 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit MTBE/Wasser aufgenommen, mit 1/8-konz. Salzsäure versetzt und die wäßrige Phase dreimal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter wäßriger  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

getrocknet, filtriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:1,  $R_f$  = 0.16) gereinigt.

Ausbeute: 317 mg (1,13 mmol, 85 %) **58**, farbloses Öl.



**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.20-2.00 (bs, 1 H; OH), 2.41 (s, 3 H;  $\text{ArCH}_3$ ), 3.82 (d,  $J = 7$  Hz, 2 H;  $\text{NCH}_2$  (Allyl)), 4.00 (t,  $J = 2$  Hz, 2 H;  $\text{NCH}_2$ ), 4.08 (t,  $J = 2$  Hz, 2 H;  $\text{OCH}_2$ ), 5.09-5.16 (m, 2 H;  $=\text{CH}_2$ ), 5.76 (ddt,  $J = 19$  Hz,  $J = 12$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H;  $=\text{CH}$ ), 7.30 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.76 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

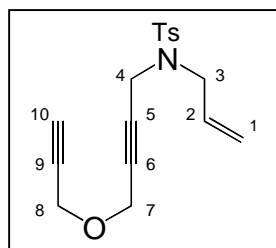
**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.18 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{ArCH}_3$ ), 35.86 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{NCH}_2$ ), 48.86 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{NCH}_2$  (Allyl)), 50.12 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{OCH}_2$ ), 77.71, 83.76 (2  $\text{C}_q$ ; 2 Alkin-C), 119.63 ( $\text{CH}_2$ ;  $=\text{CH}_2$ ), 127.50, 129.23 (2 CH; arom CH), 131.56 (CH;  $=\text{CH}$ ), 135.51, 143.49 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3514 (m), 3085 (w), 3067 (w), 2981 (w), 2922 (w), 2865 (w), 1719 (w), 1644 (w), 1598 (m), 1495 (w), 1446 (m), 1419 (m), 1403 (m), 1345 (s), 1328 (s), 1258 (w), 1159 (vs), 1092 (s), 1058 (m), 1017 (m), 932 (m), 858 (m).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 279 (10) [ $M^+$ ], 250 (28), 207 (10), 184 (4), 155 (42), 139 (4), 124 (18), 91 (100), 81 (8), 65 (24), 55 (8).

**HRMS** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 279.09292, gef. 279.0931.

### ***N*-Allyl-4-methyl-*N*-(4-prop-2-inyloxy-but-2-ynyl)-benzolsulfonamid (48)**



**58** (502 mg, 1.80 mmol) wurde in DMSO (3.0 ml) gelöst und bei Raumtemperatur mit Kaliumhydroxid (151 mg, 2.70 mmol) und Wasser (0.25 ml) versetzt. Es wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt, dann Propargylbromid (321 mg, 2.70 mmol) in DMSO (3.0 ml) zugetropft, auf 70 °C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit MTBE und Wasser versetzt, mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:1,  $R_f = 0.51$ ) gereinigt. Ausbeute: 494 mg (1.56 mmol, 87 %) **48**, farbloses Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.42 (s, 4H; H-10,  $\text{ArCH}_3$ ), 3.82 (d,  $J = 6$  Hz, 2 H; H-8), 3.96-4.06 (m, 4 H; H-4, H-7), 4.07-4.18 (m, 2 H; H-3), 5.19-5.36 (m, 2 H; H-1), 5.74 (ddt,  $J = 17$  Hz,  $J = 10$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H; H-2), 7.32 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.74 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

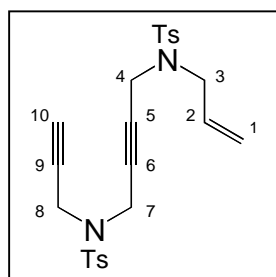
**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.42 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{ArCH}_3$ ), 35.95 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 49.06 ( $\text{CH}_2$ ; C-3), 56.09, 56.24 (2  $\text{CH}_2$ ; C-7, C-8), 74.94 ( $\text{C}_q$ ; Alkin- $\text{C}_q$ ), 78.61 (CH; C-10), 79.52, 80.50 (2  $\text{C}_q$ ; 2 Alkin- $\text{C}_q$ ), 119.76 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 127.60, 129.39 (2 CH; arom CH), 131.82 (CH; C-2), 135.84, 143.48 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3432 (b w), 3278 (m), 2958 (w), 2925 (w), 2858 (w), 2118 (w), 1724 (m), 1598 (m), 1495 (w), 1444 (m), 1346 (s), 1162 (vs), 1119 (m), 1091 (s), 993 (m), 933 (m), 899 (m), 816 (m), 756 (m), 706 (w), 665 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 317 (2) [ $M^+$ ], 278 (6), 240 (4), 210 (4), 184 (2), 155 (44), 139 (6), 132 (6), 105 (22), 91 (100), 77 (14), 65 (18), 56 (6).

**HRMS** ( $C_{17}H_{19}NO_3S$ ,  $M^+$ ): ber. 317.10857, gef. 317.1088.

***N*-Allyl-4-methyl-*N*′-[*N*′-4-prop-2-ynyl-*N*′-(toluol-4-sulfonylamino)-but-2-ynyl]-benzolsulfonamid (49)**



Eine Lösung von **59** (502 mg, 1.80 mmol), **52** (565 mg, 2.70 mmol) und Triphenylphosphin (943 mg, 3.60 mmol) in abs. THF (5.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß und unter Wasserbadkühlung tropfenweise mit DEAD (783 mg, 4.50 mmol) versetzt und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie ( $CH_2Cl_2$ ,  $R_f = 0.26$ ) gereinigt.

Ausbeute: 514 mg (1.09 mmol, 61 %) **49**, farbloser Feststoff.

**$^1H$  NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.08 (t,  $J = 2$  Hz, 1 H; H-10), 2.44, 2.45 (2 s, 6 H; 2  $ArCH_3$ ), 3.70 (d,  $J = 6$  Hz, 2 H; H-3), 3.88, 3.91 (2 s, 4 H; H-4, H-7), 3.94-3.99 (bs, 2H; H-8), 5.12-5.26 (m, 2 H; H-1), 5.68 (ddt,  $J = 19$  Hz,  $J = 10$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H; H-2), 7.32 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.69 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}C$  NMR** (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.45 ( $CH_3$ ;  $ArCH_3$ ), 35.78, 35.96, 36.08 (3  $CH_2$ ; C-4, C-7, C-8), 49.01 ( $CH_2$ ; C-3), 73.98 ( $C_q$ ; Alkin- $C_q$ ), 75.94 (CH; C-10), 77.93, 78.47 (2  $C_q$ ; 2 Alkin- $C_q$ ), 119.74 ( $CH_2$ ; C-1), 127.52, 127.65 (2 CH; arom CH), 129.496 (2 CH; arom CH), 131.76 (CH; C-2), 135.00, 135.84, 143.69, 143.99 (4  $C_q$ ; arom  $C_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $cm^{-1}$ ) = 3274 (w), 2979 (w), 2923 (w), 1644 (w), 1597 (m), 1494 (w), 1430 (m), 1348 (s), 1331 (m), 1306 (m), 1256 (w), 1161 (vs), 1120 (m), 1092 (m), 1018 (w), 992 (w), 931 (w), 896 (m), 815 (m), 802 (w), 752 (m), 663 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 470 (20) [ $M^+$ ], 367 (14), 276 (6), 159 (68), 132 (24), 91 (100), 57 (14).

**HRMS** ( $C_{24}H_{26}N_2O_4S_2$ ,  $M^+$ ): ber. 470.13340, gef. 470.1337.

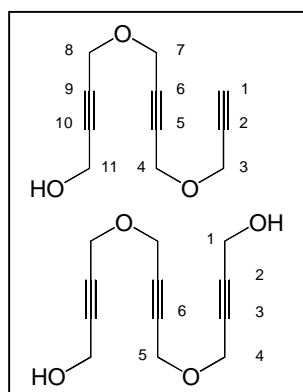
**EA** ( $C_{24}H_{26}N_2O_4S_2$ , 470.1): ber. C 61.26, H 5.57, N 5.96; gef. C 61.17, H 5.45, N 6.141.

**Smp.:** 118 °C.

**4,9-Dioxadodeca-1,6,11-triin (60)**

Synthese gemäß: R. Grigg, R. Scott, P. Stevenson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 1354.

#### 4-(4-Prop-2-inyloxy-but-2-inyloxy)-but-2-in-1-ol (**61**) und 4-[4-(4-Hydroxy-but-2-inyloxy)-but-2-inyloxy]-but-2-in-1-ol (**62**)



Eine Lösung von **60** (2.00 g, 12.30 mmol) in abs. THF (20.0 ml) wurde auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit *n*-BuLi (2.5 M-Lösung in Hexan, 5.41 ml, 13.53 mmol) versetzt und auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Nach 15 min Rühren bei dieser Temperatur wurde Paraformaldehyd (1.85 g, 61.60 mmol) zugesetzt und auf  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Es wurde 3 h bei  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und über Nacht auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, in MTBE/Wasser aufgenommen, mit MTBE extrahiert, die organischen Phasen mit Wasser und gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:1,  $R_f = 0.22$  (**61**), dann MTBE/Cyclohexan = 3:1,  $R_f = 0.14$  (**62**)) gereinigt.

Ausbeute: 442 mg (2.30 mmol, 19 %) **61**, gelbliches Öl und 492 mg (2.21 mmol, 18 %) **62**, farbloser Feststoff.

#### 4-(4-Prop-2-inyloxy-but-2-inyloxy)-but-2-in-1-ol (**61**):

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.67-1.79 (bs, 1 H; OH), 2.03 (t,  $J = 2\text{ Hz}$ , 1 H; C-1), 4.23 (d,  $J = 2\text{ Hz}$ , 2 H; H-10), 4.30 (s, 8 H; H-3, H-4, H-6, H-7).

$^{13}\text{C NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 50.22 ( $\text{CH}_2$ ; C-10), 56.20, 56.37, 56.41, 56.53 (4  $\text{CH}_2$ ; C-3, C-4, C-6, C-7), 75.09 ( $\text{C}_q$ ; Alkin- $\text{C}_q$ ), 78.44 (CH; C-1), 80.01, 81.75, 81.92, 85.30 (4  $\text{C}_q$ ; 4 Alkin- $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3376 (m), 3286 (m), 2096 (m), 2858 (m), 2240 (w), 2118 (w), 1719 (m), 1671 (w), 1603 (w), 1442 (m), 1383 (m), 1345 (s), 1245 (m), 1140 (s), 1124 (s), 1071 (vs), 1014 (s), 974 (m), 936 (m), 888 (m).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 192 (4) [ $M^+$ ], 174 (42), 162 (8), 145 (52), 131 (48), 115 (70), 103 (42), 91 (64), 77 (100), 65 (42), 51 (94).

**HRMS** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ ,  $M^+$ ): ber. 192.07864, gef. 192.0788.

#### 4-[4-(4-Hydroxy-but-2-inyloxy)-but-2-inyloxy]-but-2-in-1-ol (**62**):

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.60-3.06 (bs, 1 H; OH), 4.28 (s, 4 H; H-4, H-5), 4.30 (d,  $J = 2\text{ Hz}$ , 2 H; H-1).

$^{13}\text{C NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 50.01 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 56.51, 56.70 (2  $\text{CH}_2$ ; C-4, C-5), 79.63, 81.89, 85.52 (3  $\text{C}_q$ ; C-2, C-3, C-6).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3368 (m), 2914 (w), 2854 (m), 1441 (m), 1383 (m), 1343 (s), 1263 (w), 1245 (w), 1139 (m), 1119 (vs), 1062 (vs), 972 (s), 920 (m), 892 (m), 778 (w).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 204 (<1) [ $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ], 145 (4), 128 (8), 115 (36), 105 (8), 91 (46), 77 (100), 65 (28), 51 (82).

**HRMS** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ ,  $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ): ber. 204.07864, gef. 204.0793.

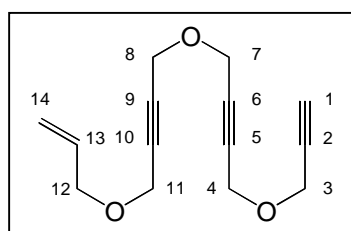
**EA** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , 222.2): ber. C 64.84, H 6.35; gef. C 64.04, H 6.386.

**Smp.:** 79 °C.

### N-Boc-Toluol-4-sulfonamid (63)

Synthese gemäß: J. R. Henry, L. R. Marcin, M. C. McIntosh, P. M. Scola, G. D. Harris, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5709.

### 1-(4-Allyloxy-but-2-inyloxy)-4-prop-2-inyloxy-but-2-in (40a)



Eine Lösung von **61** (352 mg, 1.80 mmol) in DMSO (2.0 ml) wurde bei Raumtemperatur mit Kaliumhydroxid (123 mg, 2.20 mmol) und Wasser (0.2 ml) versetzt und 40 min gerührt. Nach Zutropfen von Allylbromid (266 mg, 2.20 mmol) in DMSO (1.0 ml) wurde 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit MTBE/Wasser versetzt, mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:3,  $R_f$  = 0.35) gereinigt.

Ausbeute: 344 mg (1.48 mmol, 83 %) **40a**, farbloses Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.46 (t,  $J$  = 2 Hz, 1 H; H-1), 4.05 (dt,  $J$  = 6 Hz,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-3), 4.21 (t,  $J$  = 2 Hz, 2 H;  $\text{OCH}_2$ ), 4.25 (d,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-12), 4.27-4.34 (bs, 6 H; 3  $\text{OCH}_2$ ), 5.27-5.37 (m, 2 H; H-14), 5.90 (ddt,  $J$  = 18 Hz,  $J$  = 10 Hz,  $J$  = 6 Hz, 1 H; H-2).

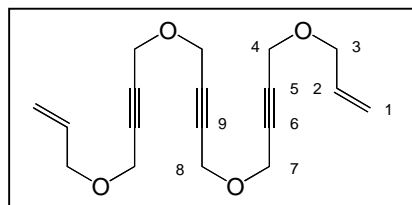
**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 56.16, 56.36 (2x), 56.47, 57.00 (5  $\text{CH}_2$ ; C-4, C-7, C-8, C-11, C-12), 70.29 ( $\text{CH}_2$ ; C-3), 74.88 ( $\text{C}_q$ ; Alkin- $\text{C}_q$ ), 78.56 (CH; C-14), 81.16, 81.75, 81.91, 82.73 (4  $\text{C}_q$ ; Alkin- $\text{C}_q$ ), 117.46 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 133.67 (CH; C-2).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3286 (b m), 3083 (w), 2903 (m), 2857 (m), 2240 (w), 2119 (w), 1724 (m), 1442 (m), 1245 (s), 1247 (m), 1139 (s), 1072 (vs), 1023 (s), 936 (s), 809 (w).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 232 (64) [ $M^+$ ], 201 (12), 175 (66), 161 (44), 145 (56), 131 (34), 115 (68), 105 (54), 91 (90), 77 (100), 65 (32), 51 (48).

**HRMS** ( $C_{14}H_{16}O_3$ ,  $M^+$ ): ber. 232.10994, gef. 232.1098.

### 1-Allyloxy-4-[4-(4-allyloxy-but-2-inyloxy)-but-2-inyloxy]-but-2-in (59a)



Eine Lösung von **62** (267 mg, 1.20 mmol) in DMSO (3.0 ml) wurde mit Kaliumhydroxid (270 mg, 4.80 mmol) und Wasser (0.45 ml) versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zutropfen von Allylbromid (581 mg, 4.80 mmol) in DMSO (2.0 ml) wurde auf 70 °C erhitzt und bei dieser Temperatur

20 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit MTBE/Wasser versetzt, mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f$  = 0.62) gereinigt.

Ausbeute: 357 mg (1.18 mmol, 98 %) **59a**, farbloses Öl.

**$^1H$  NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.07 (dt,  $J$  = 6 Hz,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-3), 4.20 (t,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-4), 4.26-4.35 (m, 4 H; H-7, H-8), 5.18-5.38 (m, 2 H; H-1), 5.90 (ddt,  $J$  = 16 Hz,  $J$  = 10 Hz,  $J$  = 6 Hz, 1 H; H-2).

**$^{13}C$  NMR** (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 56.41, 56.52, 57.05 (3  $CH_2$ ; C-4, C-7, C-8), 70.34 ( $CH_2$ ; C-3), 81.18, 81.87, 82.75 (3  $C_q$ ; C-5, C-6, C-9), 117.48 ( $CH_2$ ; C-1), 133.69 (CH; C-2).

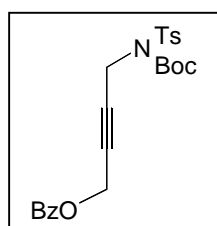
**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $cm^{-1}$ ) = 3352 (b w), 3080 (w), 2897 (w), 2855 (m), 1725 (w), 1442 (m), 1345 (s), 1264 (w), 1247 (w), 1140 (s), 1120 (s), 1069 (vs), 1021 (m), 993 (m), 927 (s), 896 (m).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 302 (100) [ $M^+$ ], 271 (20), 243 (12), 213 (22), 163 (40), 143 (16), 133 (18), 117 (18), 105 (26), 91 (46), 77 (28), 67 (12), 53 (16).

**HRMS** ( $C_{18}H_{22}O_4$ ,  $M^+$ ): ber. 302.15181, gef. 302.1519.

**EA** ( $C_{18}H_{22}O_4$ , 302.2): ber. C 71.49, H 7.34; gef. C 71.03, H 6.783.

### Benzoessäure-4-[*N*-Boc-*N*-(toluol-4-sulfonylamino)]-but-2-ynyl-ester (64)



Eine Lösung von **63** (3.23 g, 11.85 mmol) und Triphenylphosphin (4.14 g, 15.80 mmol) in abs. THF (50.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit **55** (1.50 g, 7.90 mmol) und unter Wasserbadkühlung mit DEAD (3.45 g, 19.75 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur 2.5 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f$  = 0.41) gereinigt.

Ausbeute: 3.29 g (7.42 mmol, 94 %) **64**, orangefarbenes Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.34 (s, 9 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.38 (s, 3 H;  $\text{ArCH}_3$ ), 4.70 (t,  $J = 2$  Hz, 2 H;  $\text{NCH}_2$ ), 4.95 (t,  $J = 2$  Hz, 2 H;  $\text{OCH}_2$ ), 7.28 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H (Ts)), 7.40-7.52 (m, 1 H; arom H (Bz)), 7.56-7.64 (m, 1H; arom H (Bz)), 7.94 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H (Ts)), 8.02-8.10 (m, 2 H; arom H (Bz)).

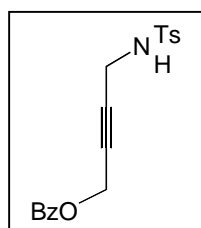
**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.36 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{ArCH}_3$ ), 27.59 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.77 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{NCH}_2$ ), 52.40 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{OCH}_2$ ), 77.875, 81.90 (2  $\text{C}_q$ ; 2 Alkin-C), 84.76 ( $\text{C}_q$ ;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 128.04, 128.29, 129.08 (3 CH; arom CH), 129.31 ( $\text{C}_q$ ; arom C), 129.55, 133.19 (2 CH; arom CH), 136.37, 136.37 (2  $\text{C}_q$ ; arom C), 149.96 ( $\text{C}_q$ ;  $\text{C}=\text{O}$  (Boc)), 165.83 ( $\text{C}_q$ ;  $\text{C}=\text{O}$  (Bz)).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3063 (w), 2982 (w), 2935 (w), 1727 (vs), 1599 (w), 1453 (m), 1361 (s), 1314 (m), 1267 (vs), 1188 (m), 1170 (s), 1151 (vs), 1092 (s), 1070 (s), 1027 (w), 955 (w), 847 (w), 815 (w), 803 (w), 713 (s), 673 (m).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 443 (<1) [ $M^+$ ], 387 (2), 343 (4), 279 (24), 250 (4), 212 (6), 173 (24), 155 (28), 139 (24), 105 (100), 91 (42), 77 (24), 57 (36).

**HRMS** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{S}$ ,  $M^+$ - $\text{C}_4\text{H}_8$ ): ber. 387.07766, gef. 387.0772.

### Benzoessäure-4-*N*-(toluol-4-sulfonyl)-amino-but-2-inylester (65)



**64** (326 mg, 0.70 mmol) wurden in Dichlormethan (3.0 ml) gelöst, bei Raumtemperatur mit Trifluoressigsäure (3.0 ml) versetzt und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f = 0.21$ ) gereinigt.

Ausbeute: 226 mg (0.66 mmol, 94 %) **65**, schwach gelber Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.38 (s, 3 H;  $\text{ArCH}_3$ ), 3.88 (dt,  $J = 7$  Hz,  $J = 2$  Hz, 2 H;  $\text{NCH}_2$ ), 4.40-4.60 (m, 1 H;  $\text{NH}$ ), 4.70 (t,  $J = 2$  Hz, 2 H;  $\text{OCH}_2$ ), 7.30 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H (Ts)), 7.40-7.52 (m, 2 H; arom H (Bz)), 7.56-7.66 (m, 1 H; arom H (Bz)), 7.98 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H (Ts)), 8.00-8.06 (m, 2 H; arom H (Bz)).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.10 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{ArCH}_3$ ), 32.78 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{NCH}_2$ ), 52.19 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{OCH}_2$ ), 78.38, 81.12 (2  $\text{C}_q$ ; Alkin-C), 127.14, 128.18 (2 CH; arom CH), 129.016 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 129.28, 129.42, 133.12 (3 CH; arom CH), 136.57, 143.33 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 165.51 ( $\text{C}_q$ ;  $\text{C}=\text{O}$ ).

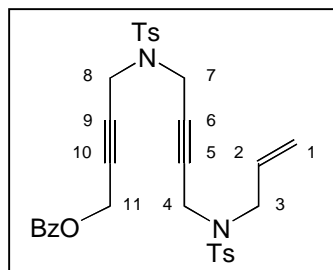
**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3279 (m), 3063 (w), 2932 (w), 1723 (s), 1599 (m), 1585 (w), 1483 (w), 1452 (m), 1432 (m), 1371 (w), 1331 (m), 1269 (vs), 1158 (vs), 1107 (m), 1094 (s), 1070 (m), 1027 (m), 954 (w), 814 (m), 713 (s), 686 (m), 663 (m).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 343 (<1) [ $M^+$ ], 278 (2), 250 (2), 174 (16), 139 (8), 128 (4), 105 (100), 91 (44), 77 (24), 65 (8), 51 (6).

**HRMS** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 343.08720, gef. 343.0872.

Smp.: 82 °C.

**Benzoessäure-4-*N*-[4-[*N'*-allyl-*N'*-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-but-2-ynyl]-*N*-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-but-2-ynyl-ester (66)**



Eine Lösung von **65** (800 mg, 2.30 mmol), **58** (1.00 g, 3.50 mmol) und Triphenylphosphin (1.20 g, 4.60 mmol) in abs. THF (10.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß und unter Wasserbadkühlung tropfenweise mit DEAD (1.00 g, 5.80 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f = 0.29$ ) gereinigt.

Ausbeute: 967 mg (1.60 mmol, 70 %) **66**, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.36, 2.44 (2 s, 6 H; 2  $\text{ArCH}_3$ ), 3.70 (d,  $J = 6$  Hz, 2 H; H-3), 3.88 (s, 2 H;  $\text{NCH}_2$ ), 3.92-3.98 (m, 4 H; 2  $\text{NCH}_2$ ), 4.68 (t,  $J = 2$  Hz, 2 H; H-11), 5.12-5.24 (m, 2 H; H-1), 5.54-5.76 (m, 1 H; H-2), 7.22-7.36 (m, 4 H; arom H (Ts)), 7.40-7.52 (m, 2 H; arom H (Bz)), 7.56-7.70 (m, 5 H; arom H (Ts, Bz)), 7.99-8.05 (m, 2 H; arom H (Bz)).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.24, 21.32 (2  $\text{CH}_3$ ; 2  $\text{ArCH}_3$ ), 35.67, 36.17 (3  $\text{CH}_2$ ; C-4, C-7, C-8), 48.89 ( $\text{CH}_2$ ; C-3), 52.01 ( $\text{CH}_2$ ; C-11), 77.86, 78.32, 78.78, 79.87 (4  $\text{C}_q$ ; Alkin- $\text{C}_q$ ), 119.66 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 127.38, 127.55, 128.32 (3 CH; arom CH), 129.03 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$  (Bz)), 129.35, 129.40, 129.45 (3 CH; arom CH), 131.59 (CH; C-2), 133.29 (CH; arom CH), 134.75, 135.61, 143.62, 143.89 (4  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$  (Ts)), 165.34 ( $\text{C}_q$ ; C=O).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3075 (w), 2978 (w), 2924 (w), 1725 (s), 1598 (w), 1493 (w), 1452 (w), 1434 (w), 1350 (s), 1268 (s), 1162 (vs), 1093 (s), 1070 (w), 1027 (w), 950 (w), 935 (w), 904 (m), 815 (w), 802 (w), 714 (m), 663 (m).

**MS** (EI, 250 °C):  $m/z$  (%) = 603 (12) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 482 (34), 327 (84), 294 (10), 171 (96), 155 (40), 105 (100), 91 (98), 77 (70), 65 (22).

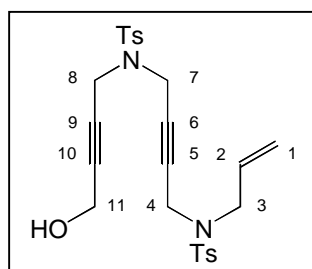
**HRMS** ( $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ ,  $\text{M}^+ - \text{H}$ ): ber. 603.16236, gef. 603.1624.

Smp.: 96 °C.

***N*-{4-[*N'*-Allyl-*N'*-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-but-2-ynyl}-*N*-(4-hydroxy-but-2-ynyl)-4-methyl-benzolsulfonamid (67)**

**66** (983 mg, 1.60 mmol) wurde in einem Gemisch aus THF (15.0 ml) und Wasser (5.0 ml) gelöst, bei Raumtemperatur mit Lithiumhydroxid-Monohydrat (201 mg, 4.80 mmol) versetzt und über Nacht bei 40 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in MTBE/Wasser, mit 1/8-konz. Salzsäure versetzt, mit MTBE extrahiert, die

vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, Wasser und gesättigter wässriger  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 3:1,  $R_f$  = 0.15 (MTBE/Cyclohexan = 3:2)) gereinigt.



Ausbeute: 697 mg (1.39 mmol, 88 %) **67**, gelbes Harz.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.54-1.62 (bs, 1 H; OH), 2.40, 2.44 (2 s, 6 H; 2  $\text{ArCH}_3$ ), 3.72 (d,  $J$  = 6 Hz, 2 H; H-3), 3.90 (s, 2 H;  $\text{NCH}_2$ ), 3.96-4.00 (m, 4 H; 2  $\text{NCH}_2$ ), 4.02 (t,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-11), 5.12-5.24 (m, 2 H; H-1), 5.65 (ddt,  $J$  = 20 Hz,  $J$  = 9 Hz,  $J$  = 6 Hz, 1 H; H-2), 7.26-7.36 (m, 4 H; arom H), 7.61-7.71 (m, 4 H; arom H).

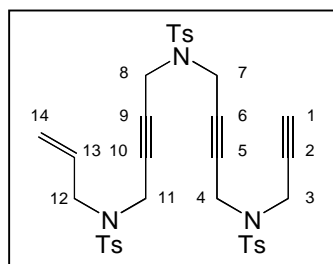
**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.26 (2  $\text{CH}_3$ ;  $\text{ArCH}_3$ ), 35.67, 36.15, 36.24 (3  $\text{CH}_2$ ; C-4, C-7, C-8), 48.89 ( $\text{CH}_2$ ; C-3), 50.24 ( $\text{CH}_2$ ; C-11), 77.20, 77.88, 78.32, 84.14 (4  $\text{C}_q$ ; Alkin- $\text{C}_q$ ), 119.65 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 127.32, 127.56, 129.33, 129.42 (4 CH; arom CH), 131.51 (CH; C-2), 134.76, 135.46, 143.71, 143.91 (4  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3526 (w), 3067 (w), 2979 (w), 2922 (w), 2868 (w), 1722 (w), 1644 (w), 1597 (m), 1495 (w), 1430 (m), 1348 (s), 1330 (s), 1307 (m), 1256 (w), 1161 (vs), 1092 (s), 1058 (w), 1018 (m), 933 (w), 902 (s), 816 (m), 802 (m), 748 (s), 662 (s).

**MS** (EI, 240 °C):  $m/z$  (%) = 500 (8) [ $M^+$ ], 469 (10), 345 (42), 313 (20), 190 (22), 159 (36), 155 (32), 130 (26), 117 (14), 91 (100), 77 (16), 65 (44), 51 (8).

**HRMS** ( $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ ,  $M^+$ ): ber. 500.14397, gef. 500.1442.

#### ***N*-Allyl-4-methyl-*N*'-[4-*N*'-[4-(*N*'-prop-2-ynyl-*N*'-(toluol-4-sulfonyl)-amino-but-2-ynyl]-*N*'-(toluol-4-sulfonyl)-amino-but-2-ynyl]-benzolsulfonamid (**40b**)**



Eine Lösung von **67** (697 mg, 1.40 mmol), **52** (439 mg, 2.10 mmol) und Triphenylphosphin (734 mg, 2.80 mmol) in abs. THF (10.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß und unter Wasserbadkühlung tropfenweise mit DEAD (609 mg, 3.50 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur 1.5 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan =

1:1,  $R_f$  = 0.35) gereinigt.

Ausbeute: 910 mg (1.32 mmol, 93 %) **40b**, gelbes Harz.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.09 (t,  $J$  = 2 Hz; H-14), 2.43 (s, 6 H;  $\text{ArCH}_3$ ), 2.45 (s, 3 H;  $\text{ArCH}_3$ ), 3.70 (bd,  $J$  = 6 Hz, 2 H; H-3), 3.77-3.86 (m, 4 H; 2  $\text{NCH}_2$ ), 3.90-4.00 (bs, 6 H; 3  $\text{NCH}_2$ ), 5.12-5.24 (m, 2 H; H-1), 5.55-5.76 (m, 1 H; H-2), 7.24-7.36 (m, 6 H; arom H), 7.58-7.72 (m, 6 H; arom H).



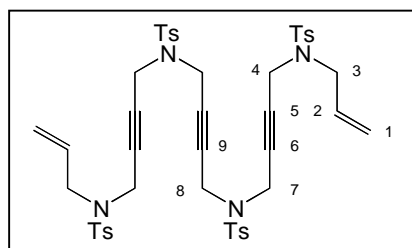
**$^{13}\text{C}$  NMR** (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.45 (3  $\text{CH}_3$ ;  $\text{ArCH}_3$ ), 32.70, 35.76, 36.11 (5  $\text{CH}_2$ ; C-4, C-7, C-8, C-11, C-12), 49.03 ( $\text{CH}_2$ ; C-3), 72.79, 74.15 (2  $\text{C}_q$ ; Alkin- $\text{C}_q$ ), 75.81 ( $\text{CH}$ ; C-14), 77.90, 78.36, 78.63 (3  $\text{C}_q$ ; Alkin- $\text{C}_q$ ), 119, 75 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 127.45, 127.53, 127.64, 129.53, 129.58 (6  $\text{CH}$ ; arom  $\text{CH}$ ), 131.71 ( $\text{CH}$ ; C-2), 134.91, 135.75, 143.78, 144.12 (6  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3270 (w), 2980 (w), 2921 (w), 1740 (w), 1597 (w), 1430 (w), 1349 (s), 1331 (m), 1260 (w), 1162 (vs), 1093 (s), 1066 (w), 897 (m), 815 (w), 750 (m), 662 (s).

**MS** (EI, 221  $^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 691 (6) [ $M^+$ ], 536 (50), 467 (6), 380 (18), 224 (14), 197 (12), 155 (26), 139 (12), 91 (100), 69 (56).

**HRMS** ( $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_3$ ,  $M^+$ ): ber. 691.18445, gef. 691.1845.

***N*-Allyl-*N*'-{*N*'-[*N*''-allyl-*N*'''-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-but-2-ynyl-*N*'-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-but-2-ynyl-*N*'-(toluol-4-sulfonyl)-amino]-but-2-ynyl}-4-methylbenzolsulfonamid (**59b**)**



Eine Lösung von **69** (100 mg, 0.25 mmol), **58** (175 mg, 0.63 mmol) und Triphenylphosphin in abs. THF (5.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss und unter Wasserbadkühlung tropfenweise mit DEAD (218 mg, 1.25 mmol) versetzt und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:1,  $R_f$  = 0.29) gereinigt.

Ausbeute: 229 mg (0.25 mmol, quantitativ) **59b**, gelbliche sehr zähe Masse.

**$^1\text{H}$  NMR** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.46 (s, 6 H); 2  $\text{ArCH}_3$ , 3.66 (d,  $J$  = 6 Hz, 2 H; H-3), 3.74-3.86 (bs, 4 H; 2  $\text{NCH}_2$ ), 3.88-3.96 (bs, 2 H;  $\text{NCH}_2$ ), 5.10-5.28 (m, 2 H; H-1), 5.62 (ddt,  $J$  = 17 Hz,  $J$  = 11 Hz,  $J$  = 6 Hz, 1 H; H-2), 7.31 (d,  $J$  = 8 Hz, 4 H; arom H), 7.61, 7.65 (2 d,  $J$  = 8 Hz, 4 H; arom H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.375 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{ArCH}_3$ ), 35.72, 36.01 (3  $\text{CH}_2$ ; C-4, C-7, C-8), 49.02 ( $\text{CH}_2$ ; C-3), 77.56, 78.12, 78.84 (3  $\text{C}_q$ ; C-5, C-6, C-9), 119.60 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 127.38, 127.46, 129.48, 129.55 (4  $\text{CH}$ ; arom  $\text{CH}$ ), 131.68 ( $\text{CH}$ ; C-2), 134.97, 135.81, 143.72, 144.09 (4  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

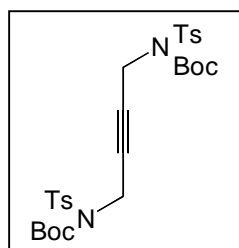
**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3340 (w), 2982 (w), 2925 (w), 1802 (w), 1742 (m), 1597 (w), 1443 (m), 1428 (m), 1348 (s), 1332 (s), 1260 (m), 1162 (vs), 1093 (s), 1059 (m), 901 (m), 816 (m), 752 (m), 663 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 914 (<1) [ $M^+$ ], 759 (2), 603 (4), 534 (4), 449 (10), 380 (6), 344 (46), 315 (72), 246 (990), 155 (42), 123 (62), 91 (100), 65 (18).

**HRMS** ( $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_4$ ,  $M^+$ ): ber. 914.25116, gef. 914.2515.

**EA** (C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub>, 914.3): ber. C 60.37, H 5.51, N 6.12; gef. C 58.553, H 5.787, N 5.909.

***N*-Boc-*N*-[4-*N'*-Boc-*N'*-(toluol-4-sulfonyl)-amino-but-2-ynyl]-4-methylbenzolsulfonamid (68)**



**54** (300 mg, 3.60 mmol), **63** (2.94 g, 10.80 mmol) und Triphenylphosphin (3.77 g, 14.40 mmol) wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in abs. THF (30.0 ml) gelöst, unter Wasserbadkühlung tropfenweise mit DEAD (3.13 g, 18.00 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie gereinigt (MTBE/Cyclohexan = 2:3, R<sub>f</sub> = 0.45).

Ausbeute: 1.98 g (3.34 mmol, 94 %) **68**, farbloser Feststoff.

**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.30 (s, 18 H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.40 (s, 6 H; ArCH<sub>3</sub>), 4.70 (s, 4 H; NCH<sub>2</sub>), 7.30 (d, *J* = 8 Hz, 4 H; arom H), 7.94 (d, *J* = 8 Hz, 4 H; arom H).

**<sup>13</sup>C NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 21.53 (CH<sub>3</sub>; ArCH<sub>3</sub>), 27.75 (CH<sub>3</sub>; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.62 (CH<sub>2</sub>; NCH<sub>2</sub>), 79.24 (C<sub>q</sub>; Alkin-C), 84.86 (C<sub>q</sub>; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 128.14 (CH; arom CH), 129.38 (CH; CH<sub>ar</sub>), 136.51 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 144.28 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 150.18 (C<sub>q</sub>; C=O).

**IR** (ATR): 1/λ (cm<sup>-1</sup>) = 3357 (w), 2982 (w), 2934 (w), 1732 (vs), 1597 (w), 1495 (w), 1477 (w), 1416 (w), 1396 (w), 1358 (vs), 1313 (m), 1257 (m), 1188 (m), 1170 (vs), 1155 (vs), 1090 (s), 1069 (m), 914 (m), 847 (m), 815 (m), 718 (m), 674 (m).

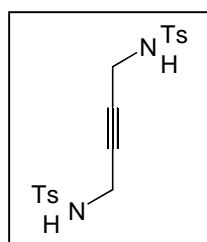
**MS** (EI): *m/z* (%) = 537 (2) [*M*<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 481 (24), 393 (100), 328 (22), 309 (10), 265 (10), 222 (14), 155 (96), 139 (16), 91 (56), 57 (8).

**HRMS** (C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, *M*<sup>+</sup>-H): ber. 591.18349, gef. 591.1844.

**EA** (C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, 592.7): ber. C 56.74, H 6.12, N 4.73; gef. C 57.03, H 5.94, N 4.38.

**Smp.**: 149°C.

**4-Methyl-*N*-[*N'*-(toluol-4-sulfonyl)-amino-but-2-ynyl]-benzolsulfonamid (69)**



**68** (100 mg, 0.17 mmol) wurde in Dichlormethan (1.0 ml) gelöst, bei Raumtemperatur mit Trifluoressigsäure (1.0 ml) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und Reste an flüchtigen Substanzen im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt war spektroskopisch einheitlich und bedurfte keiner weiteren Reinigung. Ausbeute: 67 mg (0.17 mmol, quantitativ) **69**, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 2.36 (s, 6 H;  $\text{ArCH}_3$ ), 4.78 (t,  $J = 5$  Hz, 4 H;  $\text{NCH}_2$ ), 7.36 (d,  $J = 8$  Hz, 4 H; arom H), 7.63 (d,  $J = 8$  Hz, 4 H; arom H), 7.80-7.93 (bs, 2 H;  $\text{NH}$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 20.97 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{ArCH}_3$ ), 31.98 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{NCH}_2$ ), 78.99 ( $\text{C}_q$ ; Alkin-C), 126.78 (CH; arom CH), 129.48 (CH; arom CH), 137.52 ( $\text{C}_q$ ; arom C), 142.82 ( $\text{C}_q$ ; arom C).

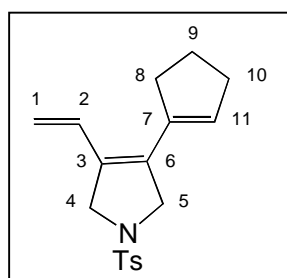
**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3287 (m), 3251 (m), 2923 (m), 2853 (w), 1739 (w), 1597 (w), 1439 (w), 1324 (s), 1308 (m), 1155 (vs), 1126 (s), 1091 (m), 1051 (m), 812 (m), 707 (w), 672 (m).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 392 (18) [ $M^+$ ], 328 (2), 237 (14), 173 (4), 155 (26), 139 (24), 131 (2), 106 (8), 91 (100), 81 (24), 65 (20), 54 (10).

**HRMS** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ ,  $M^+$ ): ber. 392.08645, gef. 392.0862.

**Smp.:** 220°C.

### 3-Cyclopent-1-enyl-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol (70)



Eine Lösung von **44** (35 mg, 111  $\mu\text{mol}$ ) in abs. Dichlormethan (2.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **[Ru]** (9 mg, 11  $\mu\text{mol}$ , 10 %) versetzt und 2 h bei 40 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen, die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Hexan = 2:3,  $R_f = 0.33$ ) gereinigt.

Ausbeute: 31 mg (98  $\mu\text{mol}$ , 89 %) **70**, dunkelbraun-violettes Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.92 (q,  $J = 8$  Hz, 2 H, H-9), 2.35-2.40 (m, 2 H; H-8), 2.43 (s, 3 H;  $\text{ArCH}_3$ ), 2.59 (td,  $J = 8$  Hz,  $J = 2$  Hz, 2 H; H-10), 4.30 (s, 4 H; H-4, H-5), 5.01 (d,  $J = 17$  Hz, 1 H;  $\text{H}_A$ -1), 5.14 (d,  $J = 11$  Hz, 1 H;  $\text{H}_B$ -1), 6.80 (dd,  $J = 17$  Hz,  $J = 11$  Hz, 1 H; H-2), 7.32 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.75 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

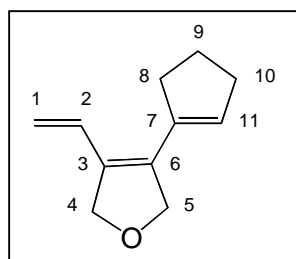
**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.45 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{ArCH}_3$ ), 23.51 ( $\text{CH}_2$ ; C-9), 32.25, 34.44 (2  $\text{CH}_2$ ; C-8, C-10), 55.34, 57.05 (2  $\text{CH}_2$ ; C-4, C-5), 116.34 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 127.47 (CH; arom CH), 129.09 (CH; C-11), 129.57 ( $\text{C}_q$ ; olefin  $\text{C}_q$ ), 129.75 (CH; arom CH), 130.21 ( $\text{C}_q$ ; olefin  $\text{C}_q$ ), 133.00 (CH; C-2), 133.84 ( $\text{C}_q$ ; olefin  $\text{C}_q$ ), 136.70, 143.45 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3510 (b w), 2928 (m), 2850 (m), 1930 (w), 1702 (w), 1597 (m), 1494 (w), 1448 (m), 1345 (s), 1163 (vs), 1100 (s), 1071 (m), 1017 (m), 956 (w), 908 (w), 815 (m), 709 (m), 660 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 315 (40) [ $M^+$ ], 288 (8), 214 (28), 159 (66), 131 (34), 117 (16), 91 (100), 65 (14), 55 (10).

**HRMS** ( $C_{18}H_{21}NO_2S$ ,  $M^+$ ): ber. 315.12930, gef. 315.1299.

### 3-Cyclopent-1-enyl-4-vinyl-2,5-dihydro-furan (71)



Eine Lösung von **45** (99 mg, 610  $\mu$ mol) in abs. Dichlormethan (2.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **[Ru]** (51 mg, 61  $\mu$ mol, 10 %) versetzt und 80 min bei 40 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit MTBE nachgewaschen, die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie ( $CH_2Cl_2$ /Cyclohexan = 1:2,  $R_f$  = 0.21) gereinigt.

Ausbeute: 63 mg (388  $\mu$ mol, 64 %) **71**, bräunliche Flüssigkeit.

**$^1H$  NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.96 (q,  $J$  = 8 Hz, 2 H; H-9), 2.38-2.48 (m, 2 H; H-8), 2.61-2.77 (m, 2 H; H-10), 4.85 (s, 4 H; H-4, H-5), 4.96 (d,  $J$  = 17 Hz, 1 H;  $H_A$ -1), 5.15 (d,  $J$  = 11 Hz, 1 H;  $H_B$ -1), 5.64-5.72 (m, 1 H; H-11), 6.90 (dd,  $J$  = 17 Hz,  $J$  = 11 Hz, 1 H; H-2).

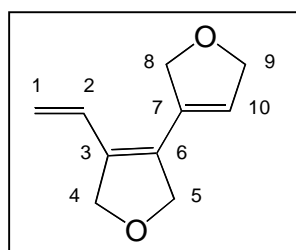
**$^{13}C$  NMR** (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.36 ( $CH_2$ ; C-9), 32.27, 34.17 (2  $CH_2$ ; C-8, C-10), 76.50, 77.90 (2  $CH_2$ ; C-4, C-5), 115.72 ( $CH_2$ ; C-1), 128.53 (CH; C-11), 130.90, 131.43 (2  $C_q$ ; olefin  $C_q$ ), 131.70 (CH; C-2), 136.04 ( $C_q$ ; olefin  $C_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $cm^{-1}$ ) = 3413 (b m), 2953 (vs), 2853 (vs), 1728 (s), 1681 (m), 1659 (m), 1358 (m), 1296 (s), 1276 (s), 1069 (vs), 1001 (vs), 932 (vs), 869 (m), 797 (m), 768 (m).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 162 (50) [ $M^+$ -H], 133 (46), 117 (20), 105 (50), 91 (100), 79 (50), 67 (26), 55 (10).

**HRMS** ( $C_{11}H_{14}O$ ,  $M^+$ ): ber. 162.10447, gef. 162.1045.

### 4-Vinyl-2,5,2',5'-tetrahydro-[3,3']bifuranyl (72)



Eine Lösung von **46** (100 mg, 610  $\mu$ mol) in abs. Dichlormethan (2.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **[Ru]** (50 mg, 61  $\mu$ mol, 10 %) versetzt und 1 h bei 40 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen, die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f$  = 0.31)

gereinigt.

Ausbeute: 37 mg (225  $\mu$ mol, 38 %) **72**, bräunliche Flüssigkeit.

**$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.73 (t,  $J$  = 4 Hz, 2 H; H-8), 4.85-4.91 (bs, 4 H; H-4, H-5), 4.96 (td,  $J$  = 4 Hz,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-9), 5.05 (d,  $J$  = 17 Hz, 1 H;  $H_A$ -1), 5.25

(d,  $J = 11$  Hz, 1 H; H<sub>B</sub>-1), 5.76 (t,  $J = 2$  Hz, 1 H; H-10), 6.50 (dd,  $J = 17$  Hz,  $J = 11$  Hz, 1 H; H-2).

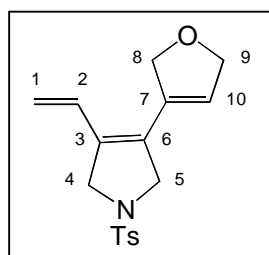
<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 75.04, 75.16, 76.44, 77.44 (4 CH<sub>2</sub>; C-4, C-5, C-8, C-9), 117.72 (CH<sub>2</sub>; C-1), 125.23 (CH; C-10), 127.69, 132.09, 132.25 (3 C<sub>q</sub>; C-3, C-6, C-7).

IR (ATR):  $1/\lambda$  (cm<sup>-1</sup>) = 3384 (b m), 2925 (m), 2852 (s), 1750 (m), 1730 (m), 1663 (w), 1616 (w), 1464 (w), 1359 (m), 1338 (m), 1259 (m), 1161 (m), 1088 (vs), 1006 (s), 927 (s), 905 (s), 872 (m), 793 (w), 747 (m).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 164 (18) [ $M^+$ ], 149 (12), 137 (16), 121 (16), 107 (20), 91 (44), 81 (54), 69 (100), 55 (26).

HRMS (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, M<sup>+</sup>): ber. 164.08373, gef. 164.0839.

### 3-(2,5-Dihydro-furan-3-yl)-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol (73)



Eine Lösung von **47** (100 mg, 315  $\mu$ mol) in abs. Dichlormethan (2.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit [**Ru**] (26 mg, 32  $\mu$ mol, 10 %) versetzt und 45 min bei 40 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen, die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f = 0.16$ ) gereinigt.

Ausbeute: 57 mg (180  $\mu$ mol, 57 %) **73**, gelblicher Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.44 (s, 3 H; ArCH<sub>3</sub>), 4.33 (s, 4 H; H-4, H-5), 4.66-4.72 (bs, 2 H; C-8), 4.87 (td,  $J = 6$  Hz,  $J = 2$  Hz, 2 H; H-9), 5.11 (d,  $J = 17$  Hz, 1 H; H<sub>A</sub>-1), 5.26 (d,  $J = 11$  Hz, 1 H; H<sub>B</sub>-1), 5.81 (t,  $J = 2$  Hz, 1 H; H-10), 6.38 (dd,  $J = 17$  Hz,  $J = 11$  Hz, 1 H; H-2), 7.34 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.76 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 21.44 (CH<sub>3</sub>; ArCH<sub>3</sub>), 55.20, 56.57 (2 CH<sub>2</sub>; C-4, C-5), 74.90, 75.08 (2 CH<sub>2</sub>; C-8, C-9), 118.37 (CH<sub>2</sub>; C-1), 126.59 (CH; C-10), 127.42 (CH; arom CH), 128.14 (CH; C-2), 129.82 (CH; arom CH), 131.76, 132.74 (2 C<sub>q</sub>; olefin C<sub>q</sub>), 133.63, 143.68 (2 C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>).

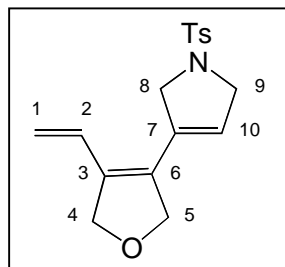
IR (ATR):  $1/\lambda$  (cm<sup>-1</sup>) = 3399 (b w), 2925 (w), 2852 (m), 1702 (m), 1597 (m), 1344 (s), 1163 (vs), 1098 (s), 905 (m), 816 (m), 676 (s).

MS (EI):  $m/z$  (%) = 317 (18) [ $M^+$ ], 290 (4), 248 (4), 162 (60), 132 (42), 118 (34), 105 (20), 91 (100), 77 (20), 65 (30), 51 (8).

HRMS (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>S, M<sup>+</sup>): ber. 317.10857, gef. 317.1083.

Smp.: 99 °C.

### 1-(Toluol-4-sulfonyl)-3-(4-vinyl-2,5-dihydro-furan-3-yl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol (74)



Eine Lösung von **48** (59 mg, 186  $\mu\text{mol}$ ) in abs. Dichlormethan (2.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **[Ru]** (16 mg, 19  $\mu\text{mol}$ , 10 %) versetzt und 75 min bei 40 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f$  = 0.12) gereinigt.

Ausbeute: 22 mg (69  $\mu\text{mol}$ , 37 %) **74**, cremefarbener Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.43 (s, 3 H;  $\text{ArCH}_3$ ), 4.14-4.20 (bs, 2 H; H-8), 4.45 (td,  $J$  = 4 Hz,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-9), 4.75, 4.84 (2 t,  $J$  = 4 Hz, 4 H; H-4, H-5), 5.08 (d,  $J$  = 18 Hz, 1 H;  $\text{H}_A$ -1), 5.29 (d,  $J$  = 11 Hz, 1 H;  $\text{H}_B$ -1), 5.46-5.50 (bs, 1 H; H-10), 5.55 (dd,  $J$  = 17 Hz,  $J$  = 11 Hz, 1 H; H-2), 7.32 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.75 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.48 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{ArCH}_3$ ), 54.16, 55.05 (2  $\text{CH}_2$ ; C-8, C-9), 76.55, 77.24 (2  $\text{CH}_2$ ; C-4, C-5), 118.58 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 123.68 (CH; C-10), 127.29 (CH; C-2), 127.37, 129.87 (2 CH; arom CH), 127.37, 129.87, 131.06 (3  $\text{C}_q$ ; olefin  $\text{C}_q$ ), 133.99, 143.67 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

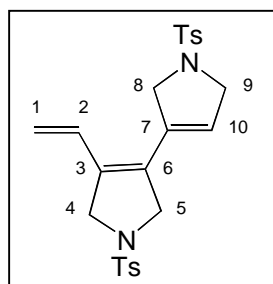
**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3080 (w), 2948 (w), 2848 (w), 1726 (w), 1596 (w), 1481 (w), 1348 (s), 1332 (m), 1160 (vs), 1104 (m), 930 (w), 901 (w), 817 (m), 712 (m), 671 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 317 (36) [ $M^+$ ], 288 (<1), 214 (2), 162 (42), 146 (26), 132 (36), 117 (20), 105 (42), 91 (100), 77 (20), 65 (28), 55 (10).

**HRMS** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 317.10857, gef. 317.1087.

**Smp.**: 170 °C.

### 1,1'-Bis-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5,2',5'-tetrahydro-1H,1'H-[3,3']bipyrrolyl (75)



Eine Lösung von **49** (200 mg, 425  $\mu\text{mol}$ ) in abs. Dichlormethan (2.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **[Ru]** (35 mg, 43  $\mu\text{mol}$ , 10 %) versetzt und 3 h bei 40 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen, die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $R_f$  = 0.14) gereinigt.

Ausbeute: 68 mg (145  $\mu\text{mol}$ , 34 %) **75**, cremefarbener Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.42 (s, 6 H;  $\text{ArCH}_3$ ), 4.12-4.36 (4 bs, 8 H; H-4, H-5, H-8, H-9), 5.12 (d,  $J = 18$  Hz, 1 H;  $\text{H}_A$ -1), 5.30 (d,  $J = 12$  Hz, 1 H;  $\text{H}_B$ -1), 5.53 (s, 1 H; H-10), 6.45 (dd,  $J = 16$  Hz,  $J = 11$  Hz, 1 H; H-2), 7.33 (d,  $J = 8$  Hz, 4 H; arom H), 7.73 (d,  $J = 8$  Hz, 4 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.35 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{ArCH}_3$ ), 53.96, 54.95, 55.21, 56.26 (4  $\text{CH}_2$ ; C-4, C-5, C-8, C-9), 119.18 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 124.92 (CH; C-10), 125.93 ( $\text{C}_q$ ; olefin  $\text{C}_q$ ), 127.23, 127.32 (2 CH; arom CH), 127.67 (CH, C-2), 129.82 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 131.46, 132.46 (2  $\text{C}_q$ ; olefin  $\text{C}_q$ ), 133.29, 133.61 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 143.79 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3519 (w), 3088 (w), 3085 (w), 3029 (w), 2963 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1701 (w), 1597 (m), 1493 (w), 1397 (m), 1344 (s), 1305 (m), 1290 (w), 1162 (vs), 1100 (s), 1072 (m), 1017 (m), 816 (m), 709 (m), 668 (s).

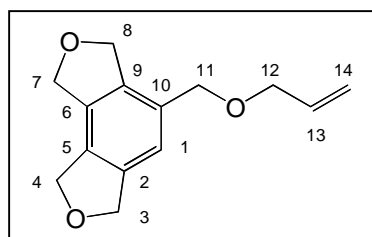
**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 470 (4) [ $M^+$ ], 315 (46), 287 (6), 248 (4), 159 (32), 130 (52), 91 (100), 65 (24), 51 (4).

**HRMS** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ ,  $M^+$ ): ber. 470.13340, gef. 470.1332.

**EA** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ , 470.1): ber. C 61.26, H 5.57, N 5.96; gef. C 59.06, H 5.287, N 5.829.

**Smp.**: 207 °C.

#### 4-Allyloxymethyl-1,3,6,8-tetrahydro-2,7-dioxa-as-indacen (76)



Eine Lösung von **40a** (50 mg, 215  $\mu\text{mol}$ ) in abs. Benzol (2.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **[Ru]** (14 mg, 17  $\mu\text{mol}$ , 8 %) versetzt und bei 60 °C über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen, die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f = 0.21$ ) gereinigt.

Ausbeute: 20 mg (86  $\mu\text{mol}$ , 40 %) **76**, schwach gelbes Öl.

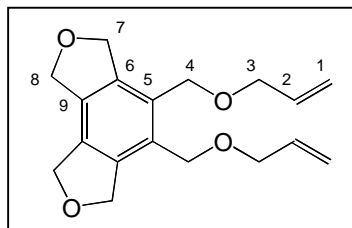
**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.02 (dt,  $J = 6$  Hz,  $J = 2$  Hz, 2 H; H-12), 4.48 (s, 2H;  $\text{OCH}_2$ ), 5.02 (s, 4 H;  $\text{OCH}_2$ ), 5.10, 5.16 (2 s, 4 H;  $\text{OCH}_2$ ), 5.23 (ddt,  $J = 10$  Hz,  $J = 2$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H;  $\text{H}_A$ -14), 5.31 (ddt,  $J = 18$  Hz,  $J = 2$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H;  $\text{H}_B$ -14), 5.94 (ddt,  $J = 18$  Hz,  $J = 10$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H; H-13), 7.12 (s, 1 H; H-1).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 70.24, 71.29, 72.12, 72.19, 72.74, 73.29 (6  $\text{CH}_2$ ; C-3, C-4, C-7, C-8, C-11, C-12), 117.43 ( $\text{CH}_2$ ; C-14), 119.25 (CH; C-1), 130.96 (CH; C-13), 131.28, 131.70, 132.59, 137.72, 139.22 (5  $\text{C}_q$ ; C-2, C-5, C-6, C-9, C-10).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3396 (b m), 2933 (m), 2864 (m), 1761 (vs), 1616 (w), 1452 (m), 1347 (m), 1086 (s), 1022 (s), 932 (m).

**MS** (EI, 145 °C):  $m/z$  (%) = 232 (<1) [ $M^+$ ], 215 (8), 186 (4), 149 (8), 115 (14), 91 (52), 69 (100), 57 (84).

#### 4,5-Bis-allyloxymethyl-1,3,6,8-tetrahydro-2,7-dioxa-as-indacen (78)



Eine Lösung von **59a** (50 mg, 166  $\mu\text{mol}$ ) in abs. Benzol (2.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **[Ru]** (11 mg, 13  $\mu\text{mol}$ , 8 %) versetzt und über Nacht bei 80 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen, die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f$  = 0.32) gereinigt.

Ausbeute: 6 mg (19  $\mu\text{mol}$ , 11 %) **78**, gelbliches Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.00 (dt,  $J$  = 6 Hz,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-3), 4.54 (s, 2 H;  $\text{OCH}_2$ ), 5.02 (s, 2 H;  $\text{OCH}_2$ ), 5.18 (s, 2 H;  $\text{OCH}_2$ ), 5.20-5.38 (m, 2 H; H-1), 5.92 (ddt,  $J$  = 17 Hz,  $J$  = 10 Hz,  $J$  = 6 Hz, 1 H; H-2).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 66.75 ( $\text{OCH}_2$ ; C-3), 71.35, 72.25, 73.15 (3  $\text{OCH}_2$ ; C-4, C-7, C-8), 117.48 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 129.59, 132.11 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 134.41 ( $\text{CH}$ ; C-2), 139.51 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3285 (m), 2927 (m), 2863 (m), 1762 (vs), 1657 (m), 1577 (w), 1520 (m), 1473 (m), 1447 (m), 1372 (w), 1346 (m), 1293 (w), 1262 (w), 1210 (w), 1109 (s), 1015 (s), 928 (m), 871 (w), 783 (w), 708 (w).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 302 (<1) [ $M^+$ ], 185 (6), 143 (30), 127 (86), 115 (94), 105 (36), 95 (46), 77 (74), 67 (100), 55 (64).

**HRMS** ( $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}$ ,  $M^+$ -  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ ): ber. 185.09664, gef. 185.0972.

## 2.2 zu Kapitel 2

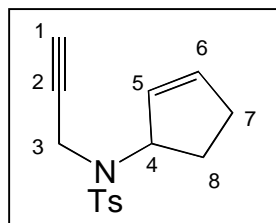
### 2-Cyclopenten-1-ol (81), 2-Cyclohexen-1-ol (82)

Synthese gemäß: H. C. Brown, H. M. Hess, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2206.

### 2-Cyclohepten-1-ol (84)

Synthese gemäß: (a) Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Longman, 1989, 578, (b) S.-W. Kim, K. Nagao, I. Yoshimura, Y. Ozaki, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, 28, 989.



**N-Cyclopent-2-enyl-4-methyl-N-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (85)**

Eine Lösung von **52** (1.44 g, 6.90 mmol) und Triphenylphosphin (2.35 g, 8.97 mmol) in abs. THF (15.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit **81** (755 mg, 8.97 mmol) und unter Wasserbadkühlung tropfenweise mit DEAD (1.56 g, 8.97 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-

Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:9,  $R_f = 0.15$ ) gereinigt.

Ausbeute: 672 mg (2.45 mmol, 36 %) **85**, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.83 (ddt,  $J = 16$  Hz,  $J = 8$  Hz,  $J = 5$  Hz, 1 H;  $\text{H}_{\text{A}}-8$ ), 2.00-2.14 (m, 2 H; H-1,  $\text{H}_{\text{B}}-8$ ), 2.21-2.32 (m, 1 H;  $\text{H}_{\text{A}}-7$ ), 2.38-2.50 (m, 4 H;  $\text{H}_{\text{B}}-7$ , Ar- $\text{CH}_3$ ), 3.86 (dd,  $J = 18$  Hz,  $J = 3$  Hz, 1 H;  $\text{H}_{\text{A}}-3$ ), 4.01 (dd,  $J = 18$  Hz,  $J = 3$  Hz, 1 H;  $\text{H}_{\text{B}}-3$ ), 5.04-5.12 (m, 1 H; H-4), 5.45-5.50 (m, 1 H; H-5), 5.99-6.04 (m, 1 H; H-6), 7.29 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.81 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

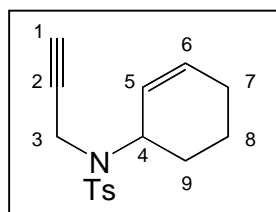
**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.10 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 26.94 ( $\text{CH}_2$ ; C-7), 31.03 ( $\text{CH}_2$ ; C-8), 31.95 ( $\text{CH}_2$ ; C-3), 63.87 (CH; C-4), 71.69 (CH; C-1), 79.83 ( $\text{C}_{\text{q}}$ ; C-2), 127.09 (CH; arom CH), 128.47 (CH; C-5), 129.11 (CH; arom CH), 136.40 (CH; C-6), 137.04, 142.97 (2  $\text{C}_{\text{q}}$ ; arom  $\text{C}_{\text{q}}$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3279 (m), 3062 (w), 2971 (w), 2927 (w), 2855 (w), 2120 (w), 1598 (m), 1348 (m), 1334 (s), 1157 (vs), 1093 (s), 1018 (w), 867 (m), 815 (m), 708 (m), 659 (s).

**MS** (EI, 50 °C):  $m/z$  (%) = 275 (4) [ $\text{M}^+$ ], 237 (12), 222 (76), 155 (74), 120 (44), 91 (100), 67 (28).

**HRMS** ( $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $\text{M}^+$ ): ber. 275.09800, gef. 275.0981.

**Smp.:** 77 °C.

**N-Cyclohex-2-enyl-4-methyl-N-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (86)**

Eine Lösung von **52** (1.046 g, 5.00 mmol) und Triphenylphosphin (1.703 g, 6.50 mmol) in abs. THF (10.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit **82** (638 mg, 6.50 mmol) versetzt. Unter Wasserbadkühlung wurde tropfenweise DEAD (1.131 g, 6.50 mmol) zudosiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-

Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:5,  $R_f = 0.29$ ) gereinigt.

Ausbeute: 1.017 g (3.51 mmol, 70 %) **86**, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.50-1.87 (m, 4 H; H-8, H-9), 1.93-2.06 (m, 2 H; H-7), 2.17 (t,  $J = 2$  Hz, 1 H; H-1), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 3.90 (dd,  $J = 19$  Hz,  $J = 3$  Hz, 2 H;  $\text{H}_{\text{A}}-3$ ), 4.12 (dd,  $J = 19$  Hz,  $J = 3$  Hz, 2 H;  $\text{H}_{\text{B}}-3$ ), 4.45-4.52 (m, 1 H; H-4),

5.25-5.32 (m, 1 H; H-5), 5.85-5.91 (m, 1 H; H-6), 7.29 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.81 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

$^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.16 ( $\text{CH}_2$ ; C-8), 21.24 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 24.09 ( $\text{CH}_2$ ; C-9), 27.70 ( $\text{CH}_2$ ; C-7), 32.40 ( $\text{CH}_2$ ; C-3), 54.79 (CH; C-4), 71.88 (CH; C-1), 80.33 ( $\text{C}_q$ ; C-2), 126.73 (CH; C-5), 127.10, 129.23 (2 CH; arom CH), 133.00 (CH; C-6), 137.64, 143.02 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

IR (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3277 (m), 3028 (w), 2936 (m), 2864 (w), 2838 (w), 1725 (w), 1598 (w), 1496 (w), 1449 (w), 1423 (w), 1394 (w), 1335 (s), 1306 (m), 1160 (vs), 1097 (s), 1035 (m), 989 (w), 931 (w), 916 (w), 890 (m), 864 (m), 814 (m), 762 (w), 672 (m).

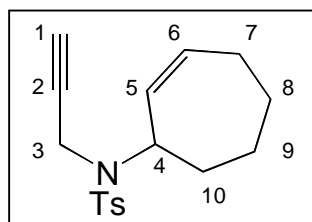
MS (EI):  $m/z$  (%) = 289 (<1) [ $M^+$ ], 262 (8), 237 (10), 222 (72), 183 (4), 155 (66), 134 (16), 106 (10), 91 (100), 82 (14), 65 (20).

HRMS ( $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 289.11365, gef. 289.1137.

EA ( $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ , 289.1): ber. C 66.41, H 6.62, N 4.84; gef. C 66.45, H 6.448, N 5.004.

Smp.: 60 °C.

### *N*-Cyclohept-2-enyl-4-methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (**87**)



Eine Lösung von **52** (1.443 g, 6.90 mmol) und Triphenylphosphin (2.305 g, 8.97 mmol) in abs. THF (15.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit **84** (1.006 g, 8.97 mmol) und unter Wasserbadkühlung tropfenweise mit DEAD (1.561 g, 8.97 mmol) versetzt. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurde die Reaktionsmischung im Vakuum zur Trockne eingedampft

und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:9,  $R_f = 0.21$ ) gereinigt.

Ausbeute: 1.414 g (4.66 mmol, 68 %) **87**, schwach gelbliches Öl.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.64-1.93 (m, 6 H; H-8, H-9, H-10), 1.99-2.10 (m, 1 H;  $\text{H}_A$ -7), 2.27 (t,  $J = 2$  Hz, 1 H; H-1), 2.20-2.28 (m, 1 H;  $\text{H}_B$ -7), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.01 (dd,  $J = 18$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H;  $\text{H}_A$ -3), 4.12 (dd,  $J = 18$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H;  $\text{H}_B$ -3), 5.57 (bd,  $J = 12$  Hz, 1 H; H-4), 5.49 (d,  $J = 12$  Hz, 1 H; H-5), 5.72-5.81 (m, 1 H; H-6), 7.28 (d;  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.78 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

$^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.14 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 25.92, 27.09, 27.83 (3  $\text{CH}_2$ ; C-8, C-9, C-10), 32.77 ( $\text{CH}_2$ ; C-7), 32.88 ( $\text{CH}_2$ ; C-3), 59.32 (CH; C-4), 72.11 (CH; C-1), 79.79 ( $\text{C}_q$ ; C-2), 127.02, 129.12 (2 CH; arom CH), 132.407, 132.63 (2 CH; C-5, C-6), 137.39, 142.93 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3417 (w), 3280 (m), 3027 (w), 2927 (m), 2859 (m), 1717 (w), 1598 (m), 1446 (m), 1401 (w), 1334 (s), 1213 (w), 1159 (vs), 1097 (s), 1042 (m), 1018 (m), 907 (m), 815 (m), 765 (m), 663 (s).

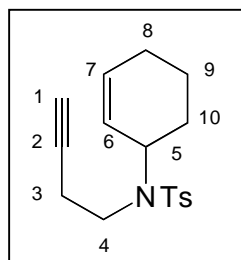
**MS** (EI, 130 °C):  $m/z$  (%) = 302 (4) [ $M^+ - H$ ], 235 (46), 155 (40), 118 (6), 91 (100), 80 (86), 65 (18), 53 (10).

**HRMS** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $M^+ - H$ ): ber. 302.12148, gef. 302.1214.

### ***N*-But-3-ynyl-4-methyl-benzolsulfonamid (89)**

Synthese gemäß: K. M. Short, C. B. Ziegler, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 355.

### ***N*-But-3-ynyl-*N*-cyclohex-2-enyl-4-methyl-benzolsulfonamid (90)**



Eine Lösung von **89** (670 mg, 3.00 mmol) und Triphenylphosphin (786 g, 3.00 mmol) in abs. THF (7.0 ml) wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit **82** (226 mg, 2.30 mmol) und unter Wasserbadkühlung mit DEAD (522 mg, 3.00 mmol) versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:7,  $R_f = 0.21$ ) gereinigt.

Ausbeute: 318 mg (1.05 mmol, 46 %) **90**, farbloses Öl.

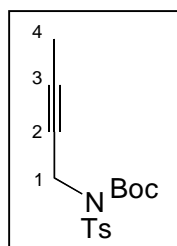
**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.47-2.00 (m, 6 H; H-8, H-9, H-10), 2.02 (t,  $J = 2$  Hz, 1 H; H-1), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.46-2.81 (m, 2 H; H-3), 3.03-3.37 (m, 2 H; H-4), 4.37-4.52 (m, 1 H; H-5), 5.01 (bd,  $J = 10$  Hz, 1 H; H-6), 5.73-5.85 (m, 1 H; H-7), 7.30 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.73 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.21 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 21.35, 21.73 (2  $\text{CH}_2$ ; C-9, C-10), 24.09 ( $\text{CH}_2$ ; C-3), 28.56 ( $\text{CH}_2$ ; C-8), 42.80 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 55.11 ( $\text{CH}$ ; C-5), 69.98 ( $\text{CH}$ ; C-1), 81.00 ( $\text{C}_q$ ; C-2), 126.77 ( $\text{CH}$ ; arom CH), 126.86 ( $\text{CH}$ ; C-5), 129.47 ( $\text{CH}$ ; arom CH), 132.53 ( $\text{CH}$ ; C-6), 137.26, 143.06 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3289 (m), 3026 (w), 2935 (m), 2864 (w), 2119 (w), 1598 (w), 1450 (w), 1338 (s), 1233 (w), 1161 (vs), 1146 (s), 1097 (w), 1044 (w), 992 (m), 963 (m), 870 (w), 815 (m), 750 (m), 675 (m).

**MS** (EI, 150 °C):  $m/z$  (%) = 302 (4) [ $M^+ - H$ ], 264 (80), 226 (10), 212 (40), 184 (98), 155 (92), 133 (12), 91 (100), 81 (91), 57 (20).

**HRMS** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $M^+ - H$ ): ber. 302.12148, gef. 302.1211.

**N-Boc-N-But-2-ynyl-4-methyl-benzolsulfonamid (92)**

Eine Lösung von **63** (3.53 g, 13.00 mmol) und Triphenylphosphin (3.41 g, 13.00 mmol) in abs. THF (20.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit 2-Butin-1-ol (701 mg, 10.00 mmol) versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde tropfenweise DEAD (2.26 g, 13.00 mmol) zudosiert, auf Raumtemperatur erwärmen lassen und 2 d gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:9,  $R_f$  = 0.42 (MTBE/Cyclohexan = 2:3)) gereinigt.

Ausbeute: 2.73 g (8.44 mmol, 84 %) **92**, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.33 (s, 9 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.82 (t,  $J$  = 2 Hz, 3 H; H-4), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.57 (q,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-1), 7.30 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.92 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.41 ( $\text{CH}_3$ ; C-4), 21.48 ( $\text{CH}_3$ ; Ar $\text{CH}_3$ ), 27.70 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 36.14 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 74.21 ( $\text{C}_q$ ; C-3), 79.82 ( $\text{C}_q$ ; C-2), 84.49 ( $\text{C}_q$ ;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 128.06, 128.99 (2 CH; arom CH), 136.78, 144.14 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 150.23 ( $\text{C}_q$ ; C=O).

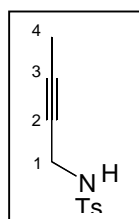
**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2981 (w), 2921 (w), 2231 (w), 1726 (s), 1597 (w), 1456 (w), 1420 (w), 1353 (s), 1310 (m), 1276 (m), 1256 (m), 1243 (m), 1187 (w), 1146 (vs), 1088 (s), 1065 (s), 913 (m), 846 (m), 814 (m), 802 (m), 776 (m), 759 (m), 716 (m), 671 (s).

**MS** (EI, 130 °C):  $m/z$  (%) = 267 (26) [ $\text{M}^+$ - $\text{C}_4\text{H}_8$ ], 212 (12), 203 (42), 155 (74), 139 (26), 108 (54), 91 (90), 72 (28), 57 (100).

**HRMS** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$ ,  $\text{M}^+$ - $\text{C}_4\text{H}_8$ ): ber. 267.05653, gef. 267.0565.

**EA** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$ , 323.4): ber. C 59.42, H 6.55, N 4.33; gef. C 59.52, H 6.334, N 4.475.

**Smp.**: 78 °C.

**N-But-2-ynyl-4-methyl-benzolsulfonamid (93)**

Eine Lösung von **92** (2.58 g, 8.00 mmol) in Dichlormethan (16.0 ml) wurde mit Trifluoressigsäure (3.4 ml) versetzt und bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1 : 3,  $R_f$  = 0.14) gereinigt.

Ausbeute: 1.70 g (7.61 mmol, 95 %) **93**, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.62 (t,  $J$  = 2 Hz, 3 H; H-4), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 3.76 (dq,  $J$  = 6 Hz,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-1), 4.39-4.58 (bs, 1 H; NH), 7.29 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.78 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.03 ( $\text{CH}_3$ ; C-4), 21.25 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 33.07 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 73.14 ( $\text{C}_q$ ; C-3), 80.73 ( $\text{C}_q$ ; C-2), 127.23, 129.28 (2 CH; arom CH), 136.61, 143.25 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3273 (m), 2930 (w), 2237 (w), 1598 (m), 1495 (w), 1420 (m), 1322 (s), 1155 (vs), 1092 (s), 1048 (s), 991 (w), 812 (m), 705 (w), 662 (s).

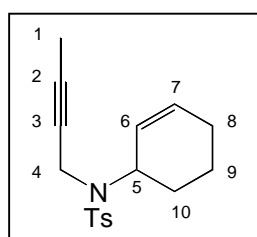
**MS** (EI, 150 °C):  $m/z$  (%) = 223 (<1) [ $M^+$ ], 160 (16), 139 (30), 130 (10), 91 (86), 68 (100), 53 (6).

**HRMS** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 223.06670, gef. 223.0662.

**EA** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ , 223.1): ber. C 59.18, H 5.87, N 6.28; gef. C 59.10, H 5.626, N 6.379.

**Smp.:** 112 °C.

#### ***N*-But-2-ynyl-*N*-cyclohex-2-enyl-4-methyl-benzolsulfonamid (**94**)**



Eine Lösung von **93** (1.117 g, 5.00 mmol) und Triphenylphosphin (1.703 g, 6.50 mmol) in abs. THF (7.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit **82** (638 mg, 6.50 mmol) und anschließend bei 0 °C mit DEAD (1.131 g, 6.50 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:9,  $R_f$  = 0.17) gereinigt. Ausbeute: 673 mg (2.22 mmol, 44 %) **94**, farbloses Öl.

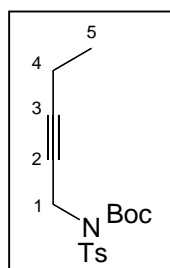
**$^1\text{H}$  NMR** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.48-1.62 (m, 2 H; H-9), 1.68 (t,  $J$  = 2 Hz, 3 H; H-1), 1.72-1.84 (m, 2 H; H-10), 1.87-2.02 (bs, 2 H; H-8), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 3.85 (dq,  $J$  = 19 Hz,  $J$  = 2 Hz, 1 H;  $\text{H}_A$ -4), 4.05 (dq,  $J$  = 19 Hz,  $J$  = 2 Hz, 1 H;  $\text{H}_B$ -4), 4.41-4.56 (m, 1 H; H-5), 5.32 (bd,  $J$  = 10 Hz, 1 H; H-6), 5.77-5.92 (m, 1 H; H-7), 7.27 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.78 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.31 ( $\text{CH}_3$ ; C-1), 21.33 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$ ; C-9), 24.22 ( $\text{CH}_2$ ; C-10), 27.84 ( $\text{CH}_2$ ; C-8), 33.05 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 54.91 (CH; C-5), 75.49, 79.63 (2  $\text{C}_q$ ; C-2, C-3), 127.28 (2 CH; C-6, arom CH), 129.09 (CH; arom CH), 132.54 (CH; C-7), 138.21, 142.80 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3416 (w), 3028 (w), 2921 (m), 2864 (w), 2227 (w), 1921 (w), 1598 (m), 1495 (m), 1335 (s), 1160 (vs), 1096 (s), 1032 (m), 985 (m), 893 (m), 865 (m), 815 (m), 707 (w), 670 (m).

**MS** (EI, 90 °C):  $m/z$  (%) = 303 (8) [ $M^+$ ], 275 (16), 236 (32), 155 (40), 148 (70), 120 (28), 108 (24), 91 (100), 81 (28), 69 (12), 53 (31).

**HRMS** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 303.12930, gef. 303.1299.

**N-Boc-4-Methyl-N-pent-2-ynyl-benzolsulfonamid (96)**

Eine Lösung von **63** (4.19 g, 17.40 mmol) und Triphenylphosphin (3.95 g, 15.08 mmol) in abs. THF (15.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit 2-Pentyn-1-ol (974 mg, 11.60 mmol) versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Es wurde tropfenweise DEAD (2.62 g, 25.08 mmol) zudosiert, auf Raumtemperatur erwärmen lassen und 2 d gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2 : 3,  $R_f$  = 0.45) gereinigt.

Ausbeute: 3.15 g (9.34 mmol, 81 %) **96**, farbloses Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.14 (t,  $J$  = 7 Hz, 3 H; H-5), 1.34 (s, 9 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.21 (qt,  $J$  = 7 Hz,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-4), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.60 (t,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-1), 7.32 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.93 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

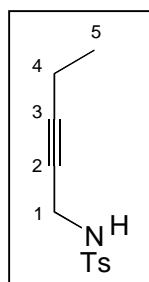
**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 12.19 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 13.53 ( $\text{CH}_3$ ; C-5), 21.44 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 27.67 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 36.15 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 74.39 ( $\text{C}_q$ ; C-2), 84.39 ( $\text{C}_q$ ; C-3), 85.56 ( $\text{C}_q$ ;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 128.06, 128.93 (2 CH; arom CH), 136.77, 144.09 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 150.18 ( $\text{C}_q$ ; C=O).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2979 (m), 2938 (w), 2879 (w), 1829 (vs), 1598 (w), 1457 (m), 1257 (vs), 1312 (m), 1278 (m), 1258 (m), 1245 (m), 1171 (vs), 1148 (vs), 1090 (s), 1067 (m), 944 (m), 848 (m), 815 (m), 803 (m), 717 (m), 674 (s).

**MS** (EI, 160 °C):  $m/z$  (%) = 281 (26) [ $M^+$ - $\text{C}_4\text{H}_8$ ], 217 (14), 155 (32), 139 (18), 126 (48), 108 (24), 91 (62), 82 (14), 65 (14), 57 (100).

**HRMS** ( $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$ ,  $M^+$ - $\text{C}_4\text{H}_8$ ): ber. 281.07218, gef. 281.0722.

**EA** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}$ , 337.4): ber. C 60.51, H 6.88, N 4.15; gef. C 60.18, H 6.520, N 4.237.

**4-Methyl-N-pent-2-ynyl-benzolsulfonamid (97)**

Eine Lösung von **96** (3.15 g, 9.34 mmol) in Dichlormethan (20.0 ml) wurde mit Trifluoressigsäure (5.0 ml) versetzt und bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und Reste an flüchtigen Substanzen im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand war spektroskopisch einheitlich und bedurfte keiner weiteren Reinigung.

Ausbeute: 2.10 g (8.85 mmol, 95 %) **97**, schwach beigefarbener Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.96 (t,  $J$  = 7 Hz, 3 H; H-5), 1.98 (qt,  $J$  = 7 Hz,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-4), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 3.60 (t,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-1), 4.00-4.46 (bs, 1 H; NH), 7.32 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.78 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

$^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 12.00 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 13.28 ( $\text{CH}_3$ ; C-5), 21.39 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 33.24 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 73.29 ( $\text{C}_q$ ; C-3), 86.61 ( $\text{C}_q$ ; C-2), 127.33, 129.44 (2 CH; arom CH), 136.65, 143.44 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

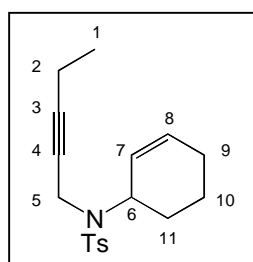
IR (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3276 (m), 2977 (w), 2937 (w), 2921 (w), 2878 (w), 2236 (w), 1680 (w), 1598 (m), 1495 (w), 1430 (m), 1322 (s), 1156 (vs), 1092 (s), 1049 (s), 991 (w), 812 (s), 724 (w), 661 (s).

MS (EI, 105 °C):  $m/z$  (%) = 237 (<1) [ $M^+$ ], 174 (8), 153 (12), 139 (30), 91 (86), 82 (100), 65 (30), 55 (8).

HRMS ( $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 237.08235, gef. 237.0821.

Smp.: 131 °C.

### *N*-Cyclohex-2-enyl-4-methyl-*N*-pent-2-ynyl-benzolsulfonamid (**98**)



Eine Lösung von **97** (377 mg, 1.50 mmol) und Triphenylphosphin (655 mg, 2.50 mmol) in abs. THF (5.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit **82** (84 mg, 1.00 mmol) und anschließend bei 0 °C mit DEAD (348 mg, 2.00 mmol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:14,  $R_f$  = 0.14)

gereinigt.

Ausbeute: 66 mg (0.21 mmol, 21 %) **98**, farbloses Öl.

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.01 (t,  $J$  = 7 Hz, 3 H; H-1), 1.47-2.13 (m, 8 H; H-2, H-9, H-10, H-11), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 3.89 (dt,  $J$  = 18 Hz,  $J$  = 2 Hz, 1 H;  $\text{H}_A$ -5), 4.09 (dt,  $J$  = 18 Hz,  $J$  = 2 Hz, 1 H;  $\text{H}_B$ -5), 4.41-4.56 (m, 1 H; H-6), 5.35 (bd,  $J$  = 10 Hz, 1 H; H-7), 5.79-5.90 (m, 1 H; H-8), 7.28 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.82 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

$^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 12.20 ( $\text{CH}_2$ ; C-2), 13.34 ( $\text{CH}_3$ ; C-1), 21.36 ( $\text{CH}_2$ ; C-10 und  $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 24.24 ( $\text{CH}_2$ ; C-11), 27.80 ( $\text{CH}_2$ ; C-9), 33.07 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 54.90 (CH; C-6), 75.75 ( $\text{C}_q$ ; C-3), 85.48 ( $\text{C}_q$ ; C-4), 127.32 (2 CH; C-7, arom CH), 129.15 (CH; arom CH), 132.54 (CH; C-8), 138.23, 142.86 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

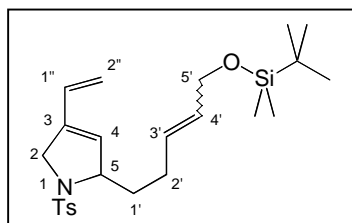
IR (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3417 (w), 2937 (m), 2232 (w), 1725 (w), 1598 (w), 1450 (m), 1335 (s), 1160 (vs), 1096 (s), 1032 (m), 892 (w), 865 (w), 814 (m), 763 (w), 669 (m).

MS (EI, 125 °C):  $m/z$  (%) = 317 (6) [ $M^+$ ], 288 (16), 162 (66), 155 (24), 134 (26), 107 (24), 91 (100), 79 (31), 67 (29).

HRMS ( $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 317.14495, gef. 317.1442.

## Cyclohex-2-enyl-propargyl-ether (99)

Synthese gemäß: G. Pandey, B. B. V. S. Sekhar, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1483.

2-[(*E/Z*)-5-(*tert*-Butyl-dimethyl-silyloxy)-pent-3-enyl]-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol (101)

Eine Lösung von **85** (424 mg, 1.54 mmol) in abs. Dichlormethan (21.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **100** (796 mg, 4.62 mmol) und **[Ru]** (64 mg, 77  $\mu$ mol, 5 %) versetzt und 1 h bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit MTBE nachgewaschen und die Lösung im

Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:14,  $R_f$  = 0.32 (MTBE/Cyclohexan = 1:7)) gereinigt.

Ausbeute: 539 mg (1.20 mmol, 78 %) **101**, schwach rötliches Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (*E/Z*-Gemisch, *E/Z* = 1:1)  $\delta$  (ppm) = 0.04, 0.06 (2 s, 6 H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.89, 1.91 (2 s, 9 H;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.79-1.98 (m, 2 H; H-1'), 2.00-2.21 (m, 2 H; H-2'), 2.40 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.07-4.24 (m, 4 H; H-5, H-5'), 4.51 (bs, 1 H; H-2), 4.92-5.06 (m, 2 H; H-2''), 5.27, 5.35 (2 bs, 1 H; H-4'), 5.52-5.84 (m, 2.5 H; H-1'', H-3, 0.5 H-3' (*Z*-Isomer)), 6.23 (d,  $J$  = 16 Hz, 0.5 H; H-3' (*E*-Isomer)), 7.30 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.70 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (*E/Z*-Gemisch)  $\delta$  (ppm) = - 5.25, - 5.18 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.40, 18.44 ( $\text{C}_q$ ;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 21.52 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 25.96, 26.05 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.93, 28.97 ( $\text{CH}_2$ ; C-2'), 35.21, 35.49 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 54.73, 56.87 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 60.33, 63.09 ( $\text{CH}_2$ ; C-5'), 66.65, 67.04 (CH; C-2), 114.73 ( $\text{CH}_2$ ; C-2''), 121.26 (CH; C-3' (*Z*-Isomer)), 122.26 (CH; C-3' (*E*-Isomer)), 126.45 (CH; C-4'), 127.42 (CH; arom CH), 128.90 (CH; C-4'), 129.80 (CH; arom CH), 132.23 (CH; C-1''), 134.42 (CH; C-3'), 134.76 ( $\text{C}_q$ ; C-4), 135.98 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 138.07 (CH; C-3'), 143.42 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3451 (b w), 2953 (m), 2929 (m), 2857 (m), 1723 (m), 1690 (m), 1598 (m), 1472 (m), 1345 (s), 1161 (vs), 1093 (s), 1008 (m), 912 (w), 837 (s), 780 (m), 669 (s).

**MS** (EI, 110 °C):  $m/z$  (%) = 447 (<1) [ $M^+$ ], 392 (2), 260 (6), 155 (8), 117 (14), 91 (18), 75 (100), 59 (8).

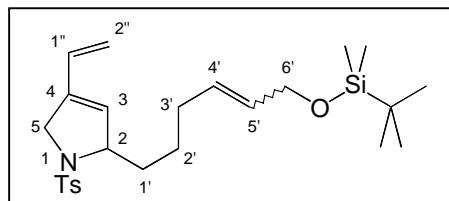
**HRMS** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{SSi}$ ,  $M^+$ ): ber. 447.22635, gef. 447.2269.

2-[(*E/Z*)-6(*tert*-Butyl-dimethyl-silyloxy)-hex-4-enyl]-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol (102)

Eine Lösung von **86** (5.79 mg, 2.00 mmol) in abs. Dichlormethan (50.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **100** (1.034 g,



6.00 mmol) und **[Ru]** (83 mg, 0.10 mmol, 5 %) versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:14,  $R_f = 0.14$ ) gereinigt.



Ausbeute: 779 mg (1.69 mmol, 85 %) **102**, bräunliches Öl.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (*E/Z*-Gemisch, *E/Z*=1:1.6)  $\delta$  (ppm) = 0.05, 0.07 (2 s, 6 H; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.90, 0.91 (2 s, 9 H; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.30-1.51 (m, 2 H; H-2'), 1.73-1.84 (m, 2 H; H-1'), 2.00-2.09 (m, 2 H; H-3'), 2.40, 2.41 (2 s, 3 H; Ar-CH<sub>3</sub>), 4.10-4.25 (m, 4 H; H-5, H-6'), 4.46-4.52 (bs, 1H; H-2), 4.92-5.16 (m, 2 H; H-2''), 5.36, 5.45 (2 bs, 1 H; H-5'), 5.48-5.67 (m, 2 H; H-1'', H-3), 5.73-5.81 (m, 0.62 H; H-4' (*Z*-Isomer)), 6.24 (d,  $J = 8$  Hz, 0.38 H; H-4' (*E*-Isomer)), 7.30 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.68 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

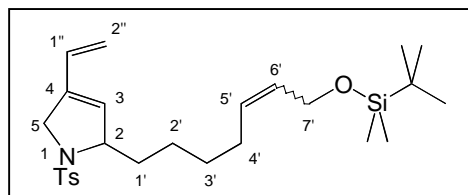
**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (*E/Z*-Gemisch)  $\delta$  (ppm) = - 5.3, - 5.1 (CH<sub>3</sub>; SiCH<sub>3</sub>), 18.2, 18.4 (C<sub>q</sub>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>; Ar-CH<sub>3</sub>), 23.9, 24.2 (CH<sub>2</sub>; C-2'), 25.8, 25.9 (CH<sub>3</sub>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.1, 33.7 (CH<sub>2</sub>; C-3'), 35.6, 35.7 (CH<sub>2</sub>; C-1'), 54.7, 56.8 (CH<sub>2</sub>; C-5), 60.3, 63.0 (CH<sub>2</sub>; C-6'), 66.9, 67.4 (CH; C-2), 114.6, 144.7 (CH<sub>2</sub>; C-2''), 121.2 (CH; C-4' (*Z*-Isomer)), 122.2 (CH; C-4' (*E*-Isomer)), 126.6 (CH, C-5'), 127.4 (CH; arom CH), 129.0 (CH; C-5'), 129.6 (CH; arom CH), 132.0 (CH; C-3), 134.3 (CH; C-1''), 134.6 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 135.8 (C<sub>q</sub>; C-4), 143.5 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  (cm<sup>-1</sup>) = 3421 (w), 2953 (m), 2929 (m), 2857 (m), 1688 (w), 1598 (w), 1472 (w), 1463 (w), 1374 (m), 1254 (m), 1162 (vs), 1094 (s), 837 (s), 779 (m), 668 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 461 (<1) [ $M^+$ ], 392 (8), 352 (20), 248 (64), 155 (40), 117 (21), 103 (41), 91 (80), 75 (100), 57 (26).

**HRMS** (C<sub>25</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>3</sub>SSi,  $M^+$ ): ber. 461.24200, gef. 461.2423.

### 2-[(*E/Z*)-7-(*tert*-Butyl-dimethyl-silyloxy)-hept-5-enyl]-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol (**103**)



Eine Lösung von **87** (455 mg, 1.50 mmol) in abs. Dichlormethan (20.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **100** (776 mg, 4.50 mmol) und **[Ru]** (63 mg, 75  $\mu$ mol, 5 %) versetzt und 1 h bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze

Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen, die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:9,  $R_f = 0.26$ ) gereinigt.

Ausbeute: 578 mg (1.22 mmol, 81 %) **103**, schwach orangefarbenes Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (*E/Z*-Gemisch, *E/Z* = 1:1.4)  $\delta$  (ppm) = 0.05, 0.07 (2 s, 6 H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.89, 0.92 (2 s, 9 H;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.22-1.48 (m, 4 H; H-2', H-3'), 1.69-1.86 (m, 2 H; H-1'), 1.97-2.08 (m, 2 H; H-4'), 2.39, 2.40 (2 s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.08-4.27 (m, 4 H; H-5, H-7'), 4.42-4.51 (bs, 1 H; H-2), 4.89-5.02 (m, 2 H; H-2''), 5.37, 5.45 (2 s, 1 H; H-6'), 5.48-5.82 (m, 2.59 H; H-1'', H-3, H-5' (*Z*-Isomer)), 6.23 (d,  $J = 8$  Hz, 0.41 H; H-5' (*E*-Isomer)), 7.29 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.92 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

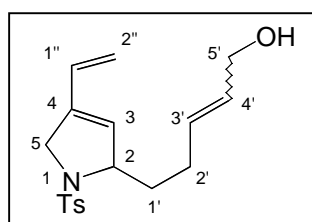
**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (*E/Z*-Gemisch)  $\delta$  (ppm) = - 5.25, - 5.09 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 18.31, 18.43 ( $\text{C}_q$ ;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 21.54 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 24.14 ( $\text{CH}_2$ ; C-2'), 26.05, 26.96 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.95 ( $\text{CH}_2$ ; C-3'), 33.73 ( $\text{CH}_2$ ; C-4'), 36.08 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 54.73, 56.87 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 60.37, 63.13 ( $\text{CH}_2$ ; C-7'), 67.11, 67.53 (CH; C-2), 114.42, 114.47 ( $\text{CH}_2$ ; C-2''), 121.32 (CH; C-5' (*Z*-Isomer)), 122.39 (CH; C-5' (*E*-Isomer)), 126.80 (CH; C-6'), 127.43 (CH; arom CH), 129.19 (CH; C-6'), 129.78 (CH; arom CH), 132.07, 134.34 (CH; C-3), 134.58 ( $\text{C}_q$ ; C-4), 135.79 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 138.82 (CH; C-1''), 143.46 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3416 (w), 2928 (s), 2856 (s), 1688 (w), 1640 (w), 1598 (w), 1472 (m), 1463 (m), 1347 (s), 1252 (m), 1163 (vs), 1095 (s), 837 (vs), 777 (s), 668 (vs).

**MS** (EI, 170 °C):  $m/z$  (%) = 475 (12) [ $M^+$ ], 418 (16), 392 (72), 260 (82), 235 (14), 155 (36), 91 (100), 75 (72), 57 (20).

**HRMS** ( $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{NO}_3\text{SSi}$ ,  $M^+$ ): ber. 475.2576, gef. 475.2579.

### (*E/Z*)-[1-Toluol-4-sulfonyl]-4-vinyl-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol-2-yl]-pent-2-en-1-ol (104)



Eine Lösung von **101** (522 mg, 1.17 mmol) in abs. THF (2.3 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit TBAF (1 M-Lösung in THF, 2.43 ml, 2.43 mmol) versetzt und bei 60 °C 30 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 3:2,  $R_f = 0.18$ ) gereinigt.

Ausbeute: 232 mg (0.70 mmol, 60 %) **104**, gelbliches Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (*E/Z*-Gemisch, *E/Z* = 1.4:1)  $\delta$  (ppm) = 1.81-1.96 (m, 2 H; H-5), 1.99-2.20 (m, 2 H; H-4), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 1.64-1.85 (bs, 1 H; OH), 4.12-4.25 (m, 4 H; H-1, H-5'), 4.52 (bs, 1 H; H-2'), 4.87-5.06 (m, 2 H; H-2''), 5.44, 5.50 (2 s, 1 H; H 2), 5.57-5.92 (m, 2.42 H; H-1'', H-3', 0.42 H-3 (*Z*-Isomer)), 6.28 (d,  $J = 15$  Hz, 0.58 H; H-3 (*E*-Isomer)), 7.30 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.71 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (*E/Z*-Gemisch)  $\delta$  (ppm) = 21.51 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 28.89, 28.94 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 35.07, 35.13 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 54.66, 56.75 ( $\text{CH}_2$ ; C-5'), 59.56, 62.58 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 66.51, 67.05 (CH; C-2), 114.77, 114.82 ( $\text{CH}_2$ ; C-2''), 122.10 (CH; C-3 (*Z*-Isomer)), 123.30 (CH; C-3 (*E*-Isomer)), 126.87 (CH; C-2), 127.38 (CH; arom CH),

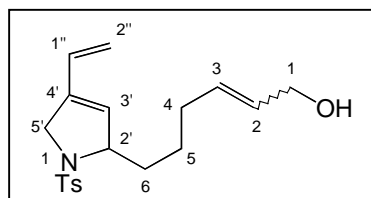
129.17 (CH; C-2), 129.83 (CH; arom CH), 132.07, 133.51 (C-3'), 134.57, 134.77 (C<sub>q</sub>; C-4'), 135.91 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 138.03 (CH; C-1''), 143.65 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  (cm<sup>-1</sup>) = 3520 (b w), 3067 (w), 2923 (w), 2864 (w), 1682 (w), 1640 (w), 1598 (w), 1449 (w), 1340 (s), 1305 (m), 1160 (vs), 1093 (s), 1043 (m), 1017 (m), 969 (w), 912 (w), 815 (m), 709 (w), 668 (s).

**MS** (EI, 210 °C):  $m/z$  (%) = 333 (<1) [ $M^+$ ], 278 (16), 260 (26), 212 (14), 155 (56), 91 (100), 69 (14), 57 (16).

**HRMS** (C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>S,  $M^+$ ): ber. 333.13987, gef. 333.1401.

**(*E/Z*)-6-[1-(Toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol-2-yl]-hex-2-en-1-ol (105)**



Eine Lösung von **102** (184 mg, 0.40 mmol) in abs. THF (2.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß auf 0 °C gekühlt, mit TBAF (1 M-Lösung in THF, 0.52 ml, 0.52 mmol) versetzt und bei 0 °C 1.5 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit MTBE/Wasser versetzt, mit MTBE dreimal extrahiert, die vereinigten organischen

Phasen mit gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3, R<sub>f</sub> = 0.20) gereinigt. Ausbeute: 60 mg (0.17 mmol, 43 %) **105**, dunkelbraunes Öl.

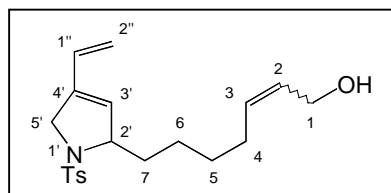
**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (*E/Z*-Gemisch, *E/Z* = 1:1.2)  $\delta$  (ppm) = 1.27-1.46 (m, 2 H; H-2'), 1.67-1.82 (m, 2 H; H-1'), 2.00-2.07 (m, 2 H; H-3'), 2.37 (s, 3 H; Ar-CH<sub>3</sub>), 4.13-4.20 (m, 4 H; H-5, H-6'), 4.46 (bs, 1 H; H-2), 4.94 (dd,  $J = 25$  Hz,  $J = 8$  Hz, 2 H; H-2''), 5.43 (d,  $J = 13$  Hz, 1 H; H-3), 5.55-5.67 (m, 1 H; H-5'), 5.70-5.78 (m, 1 H; H-1''), 5.81 (d,  $J = 10$  Hz, 0.46 H; H-4' (*Z*-Isomer)), 6.22 (d,  $J = 20$  Hz, 0.54 H; H-4' (*E*-Isomer)), 7.26 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.66 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (*E/Z*-Gemisch)  $\delta$  (ppm) = 21.6 (CH<sub>3</sub>; Ar-CH<sub>3</sub>), 23.9 (CH<sub>2</sub>; C-2'), 33.7 (CH<sub>2</sub>; C-3'), 35.5 (CH<sub>2</sub>; C-1'), 54.7, 56.7 (CH<sub>2</sub>; C-5), 59.6, 62.8 (CH<sub>2</sub>; C-6'), 66.9, 67.4 (CH; C-2), 114.8 (CH<sub>2</sub>; C-2''), 122.5, 123.6 (CH; C-4'), 127.4 (CH; arom. CH), 127.2, 129.8 (CH; C-3), 130.1 (CH; arom CH), 131.7 (CH; C-5') (*E*-Isomer), 133.0 (CH; C-5' (*Z*-Isomer)), 134.6 (C<sub>q</sub>; C-4), 135.7 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 138.5 (CH; C-1''), 143.6 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  (cm<sup>-1</sup>) = 3508 (b m), 2924 (m), 2861 (m), 1640 (w), 1598 (w), 1457 (m), 1340 (m), 1159 (vs), 1093 (m), 1040 (w), 1017 (w), 911 (m), 815 (m), 709 (w), 668 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 347 (<1) [ $M^+$ ], 278 (62), 260 (84), 247 (34), 212 (32), 200 (18), 155 (92), 91 (100), 69 (38) 55 (18).

**HRMS** (C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>S,  $M^+$ ): ber. 347.15552, gef. 347.1566.

**(*E/Z*)-7-[1-(Toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol-2-yl]-hept-2-en-1-ol (106)**

**103** (219 mg, 0.46 mmol) wurde mit einer 1 M-Lösung von TBAF in THF (2.30 ml, 2.30 mmol) versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 3:2,  $R_f$  =

0.16) gereinigt.

Ausbeute: 59 mg (0.16 mmol, 35 %) **106**, gelbliches Öl.

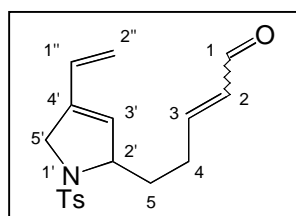
**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (*E/Z*-Gemisch, *E/Z* = 1:1.2)  $\delta$  (ppm) = 1.21-1.46 (m, 3 H; H-6, OH), 1.54-1.86 (m, 4 H; H-5, H-7), 2.04 (bq,  $J = 7$  Hz, 2 H; H-4), 2.41 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.12-4.28 (m, 4 H; H-1; H-5'), 4.48 (bs, 1 H; H-2'), 4.88-5.05 (m, 2 H; H-2''), 5.46 (bd,  $J = 12$  Hz, 1 H; H-2), 5.52-5.92 (m, 2.55 H; H-1'', H-3 (Z-Isomer), H-3'), 6.26 (d,  $J = 14$  Hz, 0.45 H; H-3 (E-Isomer)), 7.32 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.70 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (*E/Z*-Gemisch)  $\delta$  (ppm) = 21.20 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 23.92, 23.98 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 28.74 ( $\text{CH}_2$ ; C-6), 33.54 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 35.76, 35.82 ( $\text{CH}_2$ ; C-7), 54.47, 56.55 ( $\text{CH}_2$ ; C-5'), 59.44, 62.59 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 66.78, 67.36 (CH; C-2'), 114.32 ( $\text{CH}_2$ ; C-2''), 122.39 (CH; C-3 (Z-Isomer)), 123.52 (CH; C-3 (E-Isomer)), 127.22 (CH; arom CH), 129.55 (CH; C-2), 129.67 (CH; arom CH), 131.33 (CH; C-2), 132.76 (CH; C-3'), 134.34 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 134.53, 135.46 ( $\text{C}_q$ ; C-4'), 138.69 (CH; C-1''), 143.45 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3492 (b w), 2927 (m), 2857 (m), 1598 (w), 1462 (w), 1342 (m), 1160 (vs), 1094 (s), 1044 (m), 911 (w), 837 (m), 815 (m), 777 (w), 708 (w), 668 (s).

**MS** (EI, 150 °C):  $m/z$  (%) = 361 (<1) [ $M^+$ ], 278 (64), 260 (100), 248 (10), 212 (8), 155 (48), 106 (12), 91 (84), 65 (12), 55 (10).

**HRMS** ( $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 361.17116, gef. 361.1717.

**(*E/Z*)-5-[1-(Toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol-2-yl]-pent-2-enal (107)**

Eine Lösung von **104** (310 mg, 0.93 mmol) in Aceton (3.7 ml) wurde mit Braunstein (aktiviert, 1.618 g, 18.61 mmol) versetzt und 2 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit MTBE nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:3,  $R_f$  = 0.23 (MTBE/Cyclohexan =

2:3)) gereinigt.

Ausbeute: 59 mg (0.18 mmol, 19 %) **107**, bräunliche viskose Masse.

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (*E/Z*-Gemisch, *E/Z* = 1.8:1)  $\delta$  (ppm) = 1.88-2.03 (m, 2 H; H-5), 2.04-2.23 (m, 2 H; H-4), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.20-4.41 (m, 2 H; H-5'), 4.63 (bs, 1 H; H-2'), 4.92-5.14 (m, 2 H; H-2''), 5.70-6.13 (m, 3 H; H-1'', H-3', H-2), 6.83 (d,  $J$  = 13 Hz, 0.36 H; H-3 (*Z*-Isomer)), 7.08 (d,  $J$  = 16 Hz, 0.64 H; H-3 (*E*-Isomer)), 7.34 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.83 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 9.54 (d,  $J$  = 8 Hz, 0.64 H; H-1 (*E*-Isomer)), 9.79 (d,  $J$  = 8 Hz, 0.36 H; H-1 (*Z*-Isomer)).

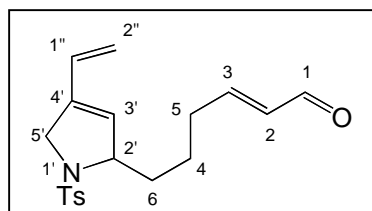
**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (*E/Z*-Gemisch)  $\delta$  (ppm) = 21.60 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 29.06, 29.10 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 34.67, 34.80 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 53.96, 56.67 ( $\text{CH}_2$ ; C-5'), 66.44, 67.52 (CH; C-2'), 115.24, 115.27 ( $\text{CH}_2$ ; C-2''), 127.46 (CH; arom CH), 130.01 (CH; arom CH), 130.41, 130.63 (CH; C-3'), 134.40, 134.53 ( $\text{C}_q$ ; C-4'), 135.29 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 137.63, 137.92 (CH; C-2), 138.54, 138.95 (CH; C-3), 143.01 (CH; C-1''), 144.05 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 190.39, 193.12 (2 CH; C-1).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3481 (w), 3306 (w), 3073 (w), 2924 (m), 2860 (m), 2733 (w), 1682 (vs), 1639 (s), 1597 (m), 1450 (w), 1344 (s), 1161 (vs), 1120 (s), 1093 (s), 1059 (m), 973 (m), 914 (m), 816 (m), 667 (s).

**MS** (EI, 150 °C):  $m/z$  (%) = 331 (<1) [ $M^+$ ], 276 (16), 184 (16), 155 (56), 91 (100), 65 (20), 57 (12).

**HRMS** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 331.12422, gef. 331.1243.

### (*E*)-6-[1-(Toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol-2-yl]-hex-2-enal (**108**)



#### Ein-Topf-Umsetzung von **86**:

Eine Lösung von **86** (1.16 g, 4.00 mmol) in abs. Dichlormethan (50.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **100** (2.07 g, 12.00 mmol) und [**Ru**] (85 mg, 0.10 mmol, 2.5 %) versetzt, auf 40 °C erhitzt und 1.5 h bei dieser

Temperatur gerührt. Zur Reaktionsmischung wurde TBAF (1 M-Lösung in THF, 20 ml, 20 mmol) zugetropft und 2 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde Braunstein (aktiviert, 13.90 g, 0.16 mol) zugesetzt und über Nacht bei 50 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen über Celite filtriert, mit Dichlormethan nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f$  = 0.29) gereinigt.

Ausbeute: 525 mg (1.52 mmol, 38 %) **108**, braunes Harz.

#### Braunstein-Oxidation von **105**:

Eine Lösung von **105** (277 mg, 0.80 mmol) in Aceton (5.0 ml) wurde mit Braunstein (aktiviert, 693 mg, 8.00 mmol) versetzt und 2 h am Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen über Celite filtriert und mit Aceton nachgewaschen. Die Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f$  = 0.29) gereinigt.

Ausbeute: 183 mg (0.53 mmol, 66 %) **108**, braunes Harz.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.30-1.56 (m, 2 H; H-5), 1.81-1.92 (m, 2 H; H-6), 2.03-2.15 (dt,  $J = 7$  Hz,  $J = 7$  Hz, 2 H; H-4), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.19-4.32 (m, 2 H; H-5'), 4.61 (bs, 1 H; H-2'), 4.93-5.08 (m, 2 H; H-2''), 5.78 (ddt,  $J = 18$  Hz,  $J = 10$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H; H-1''), 5.93 (dd,  $J = 16$  Hz,  $J = 8$  Hz, 1 H; H-2), 6.07 (s, 1 H; H-3'), 7.07 (d,  $J = 16$  Hz, 1 H; H-3), 7.32 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.72 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 9.56 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H; H-1).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.35 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 23.76 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 33.41 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 34.96 ( $\text{CH}_2$ ; C-6), 53.74 ( $\text{CH}_2$ ; C-5'), 67.65 ( $\text{CH}$ ; C-2'), 114.77 ( $\text{CH}_2$ ; C-2''), 127.18 ( $\text{CH}$ ; arom CH), 129.73 ( $\text{CH}$ ; arom CH), 130.73 ( $\text{CH}$ ; C-2), 134.18 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 134.93 ( $\text{C}_q$ ; C-4'), 138.03 (2  $\text{CH}$ ; C-1'', C-3'), 142.95 ( $\text{CH}$ ; C-3), 143.68 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 192.98 ( $\text{CH}$ ; C-1).

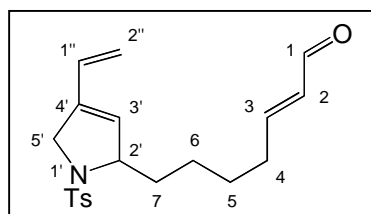
**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3074 (w), 2977 (w), 2926 (m), 2862 (w), 1683 (s), 1639 (m), 1397 (m), 1494 (w), 1457 (w), 1345 (m), 1305 (w), 1162 (vs), 1120 (m), 1094 (m), 1050 (w), 1017 (w), 972 (w), 913 (w), 816 (m), 708 (w), 667 (s).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 346 (10) [ $M^+ + \text{H}$ ], 276 (100), 190 (36), 155 (82), 120 (10), 104 (10), 91 (98), 65 (28), 41 (24).

**HRMS** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{S}$ ,  $M^+ + \text{H}$ ): ber. 346.13770, gef. 346.1377.

**EA** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$ , 345.1): ber. C 66.06, H 6.72, N 4.06; gef. C 65.64, H 6.517, N 3.860.

### (*E*)-7-[1-(Toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol-2-yl]-hept-2-enal (**109**)



#### Ein-Topf-Umsetzung von **87**:

Eine Lösung von **87** (489 mg, 1.61 mmol) in abs. Dichlormethan (22.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsschutz in einer Glovebox mit **100** (832 mg, 4.83 mmol) und [**Ru**] (67 mg, 81  $\mu\text{mol}$ , 2.5 %) versetzt und 1 h bei 40 °C gerührt. Zur Reaktionsmischung wurde TBAF (1 M-Lösung in THF,

8.05 ml, 8.05 mmol) zugetropft, und es wurde eine weitere Stunde bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde Braunstein (aktiviert, 7.00 g, 80.50 mmol) zugesetzt und über Nacht bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Dichlormethan nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:3,  $R_f = 0.31$  (MTBE/Cyclohexan = 2:3)) gereinigt.

Ausbeute: 68 mg (0.19 mmol, 12 %) **109**, orangebraunes Öl.

#### Braunstein-Oxidation von **106**:

Eine Lösung von **106** (142 mg, 0.39 mmol) in Aceton (2.0 ml) wurde mit Braunstein (aktiviert, 2.00 g, 23.00 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert, mit Dichlormethan nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:3,  $R_f = 0.12$ ) gereinigt.

Ausbeute: 54 mg (0.15 mmol, 38 %) **109**, orangefarbenes Öl.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.22-1.51 (m, 4 H; H-5, H-6), 1.73-1.94 (m, 2 H; H-7), 2.05 (bq, *J* = 6 Hz, 2 H; H-4), 2.43 (s, 3 H; Ar-CH<sub>3</sub>), 4.26 (bs, 2 H; H-5'), 4.60 (bs, 1 H; H-2'), 4.89-5.07 (m, 2 H; H-2''), 5.79 (ddt, *J* = 16 Hz, *J* = 9 Hz, *J* = 6 Hz, 1 H; H-1''), 5.93 (dd; *J* = 16 Hz, *J* = 8 Hz, 1 H; H-2), 6.09 (s, 1 H; H-3'), 7.08 (d, *J* = 16 Hz, 1 H; H-3), 7.31 (d, *J* = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.71 (d, *J* = 8 Hz, 2 H; arom H), 9.54 (d, *J* = 8 Hz, 1 H; H-1).

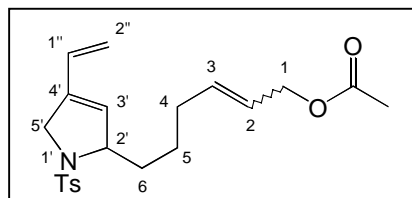
**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 21.58 (CH<sub>3</sub>; Ar-CH<sub>3</sub>), 24.18, 28.82 (2 CH<sub>2</sub>; C-5, C-6), 33.62 (CH<sub>2</sub>; C-4), 35.64 (CH<sub>2</sub>; C-7), 53.95 (CH<sub>2</sub>; C-5'), 67.97 (CH; C-2'), 114.63 (CH<sub>2</sub>; C-2''), 127.43, 129.94 (2 CH; arom CH), 130.55 (CH; C-2'), 134.53 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 135.14 (C<sub>q</sub>; C-4'), 138.26 (CH; C-3'), 138.67 (CH; C-1''), 143.11 (CH; C-3), 143.87 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 193.13 (CH; C-1).

**IR** (ATR): 1/λ (cm<sup>-1</sup>) = 3450 (w), 3072 (w), 2927 (m), 2859 (m), 1683 (s), 1639 (m), 1597 (m), 1453 (w), 1344 (s), 1162 (vs), 1120 (m), 1093 (s), 1053 (m), 975 (w), 815 (m), 668 (s).

**MS** (EI, 210 °C): *m/z* (%) = 357 (<1) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>], 276 (40), 155 (40), 91 (100), 69 (18), 57 (26).

**HRMS** (C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>S, M<sup>+</sup>): ber. 359.15552, gef. 359.1554.

### Essigsäure-(*E/Z*)-6-[1-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol-2-yl]-hex-2-enylester (**110**)



Eine Lösung von **86** (98 mg, 0.34 mmol) in abs. Dichlormethan (11.0 ml) wurde mit Allylacetat (102 mg, 1.02 mmol) und **[Ru]** (14 mg, 17 μmol, 5 %) versetzt und 2 h bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether

nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, R<sub>f</sub> = 0.19) gereinigt.

Ausbeute: 32 mg (82 μmol, 24 %) **110**, farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (*E/Z*-Gemisch, *E/Z* = 1:1.4) δ (ppm) = 1.32-1.53 (m, 2 H; H-5), 1.70-1.87 (m, 2 H; H-6), 2.00-2.12 (m, 5 H; H-4, COCH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 3 H; Ar-CH<sub>3</sub>), 4.15-4.29 (m, 2 H; H-5'), 4.51 (bs, 1 H; H-2'), 4.55-4.63 (m, 2 H; H-1), 4.90-5.07 (m, 2 H; H-2''), 5.46-5.55 (m, 2 H; H-2, H-3'), 5.73-5.84 (m, 1 H; H-1''), 5.93 (d, *J* = 12 Hz, 0.58 H; H-3 (*Z*-Isomer)), 6.26 (d, *J* = 16 Hz, 0.42 H; H-3 (*E*-Isomer)), 7.30 (d, *J* = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.71 (d, *J* = 8 Hz, 2 H; arom H).

**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (*E/Z*-Gemisch) δ (ppm) = 20.92 (CH<sub>3</sub>; COCH<sub>3</sub>), 21.55 (CH<sub>3</sub>; Ar-CH<sub>3</sub>), 23.92, 24.00 (CH<sub>2</sub>; C-5), 33.71, 33.73 (CH<sub>2</sub>; C-4), 35.47, 35.52 (CH<sub>2</sub>; H-6), 54.10, 56.63 (CH<sub>2</sub>; C-5'), 61.10, 64.30 (CH<sub>2</sub>; C-1), 66.93, 67.39 (CH; C-2'), 114.76, 114.79 (CH<sub>2</sub>; C-2''), 124.68, 126.22 (CH; C-3), 126.65 (CH; C-2 (*E*-Isomer)), 128.80 (CH; C-2 (*Z*-Isomer)), 127.44 (CH; arom CH), 129.82 (CH; arom CH), 130.46

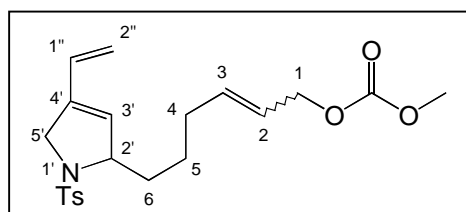
(CH; C-3'), 134.23, 134.45 (C<sub>q</sub>; C-4'), 135.37 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 138.53 (CH; C-1''), 143.59 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 170.60, 170.64 (C<sub>q</sub>; C=O).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  (cm<sup>-1</sup>) = 3471 (b w), 2929 (m), 1739 (s), 1598 (w), 1449 (m), 1343 (m), 1233 (s), 1161 (vs), 1091 (s), 1042 (s), 915 (m), 816 (m), 669 (s).

**MS** (EI, 120 °C):  $m/z$  (%) = 389 (4) [ $M^+$ ], 320 (32), 260 (100), 155 (56), 106 (18), 91 (96), 79 (16), 69 (12), 55 (10).

**HRMS** (C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>S,  $M^+$ ): ber. 389.16608, gef. 389.1661.

### Kohlensäure-methylester-(*E/Z*)-6-[1-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol-2-yl]-hex-2-enyl-ester (**111**)



Eine Lösung von **86** (984 mg, 3.40 mmol) in abs. Dichlormethan (110 ml) wurde mit Allylmethylcarbonat (1.180 g, 10.20 mmol) und [**Ru**] (140 mg, 0.17 mmol, 5 %) versetzt und 1.5 h bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit MTBE nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1 : 5,  $R_f$  = 0.30 (MTBE/Cyclohexan = 2:3)) gereinigt.

Ausbeute: 838 mg (2.07 mmol, 62 %) **111**, orangebraune viskose Masse.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (*E/Z*-Gemisch, *E/Z* = 1:1.2)  $\delta$  (ppm) = 1.35-1.48 (m, 2 H; H-5), 1.73-1.87 (m, 2 H; H-6), 2.06 (q,  $J$  = 6 Hz, 2 H; H-4), 2.43 (s, 3 H; Ar-CH<sub>3</sub>), 3.79 (s, 3 H; OCH<sub>3</sub>), 4.14-4.30 (m, 2 H; H-5'), 4.63 (bs, 2 H; H-1), 4.88-5.05 (m, 2 H; H-2''), 5.45-5.84 (m, 2 H; H-3', H-2), 5.87-5.95 (m, 1 H; H-1''), 5.92 (d,  $J$  = 12 Hz, 0.54 H; H-3 (*Z*-Isomer)), 6.30 (d,  $J$  = 16 Hz, 0.46 H; H-3 (*E*-Isomer)), 7.29 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.70 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

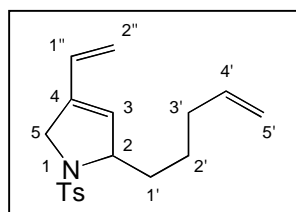
**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 21.48 (CH<sub>3</sub>; Ar-CH<sub>3</sub>), 23.88, 23.96 (CH<sub>2</sub>; C-5), 26.90, 26.98 (CH<sub>3</sub>; OCH<sub>3</sub>), 33.67 (CH<sub>2</sub>; C-4), 35.40, 35.46 (CH<sub>2</sub>; C-6), 54.43, 56.53 (CH<sub>2</sub>; C-5'), 63.18, 64.26 (CH<sub>2</sub>; C-1), 66.89, 67.38 (CH; C-2'), 114.72, 114.75 (CH<sub>2</sub>; C-2''), 125.25, 126.59 (CH; C-3), 127.15 (CH; C-2 (*E*-Isomer)), 129.22 (CH; C-2 (*Z*-Isomer)), 127.96 (CH; arom CH), 129.79 (CH; arom CH), 130.81 (CH; C-3'), 134.14 (C<sub>q</sub>; C-4'), 135.25 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 138.47 (CH; C-1''), 143.54 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 155.48, 155.55 (C<sub>q</sub>; C=O).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  (cm<sup>-1</sup>) = 2954 (w), 2858 (w), 1745 (s), 1597 (w), 1441 (m), 1344 (m), 1252 (vs), 1159 (s), 1092 (m), 1017 (w), 943 (m), 906 (m), 815 (w), 790 (m), 666 (m).

**MS** (EI, 160 °C):  $m/z$  (%) = 405 (<1) [ $M^+$ ], 336 (4), 260 (84), 155 (96), 122 (18), 106 (12), 91 (100), 77 (22), 55 (8).

**HRMS** (C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>5</sub>S,  $M^+$ ): ber. 405.16100, gef. 405.1617.



**2-Pent-4-enyl-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol (112)**

Eine Lösung von **86** (100 mg, 0.35 mmol) in abs. Dichlormethan (11.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **[Ru]** (15 mg, 17.5  $\mu$ mol, 5 %) versetzt und mit Ethylen (100 ml) gesättigt. Die Reaktionsmischung wurde in einem dickwandigen Glasgefäß auf 50 °C erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan} = 1:1$ ,  $R_f = 0.27$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan} = 2:1$ ) gereinigt. Ausbeute: 67 mg (0.21 mmol, 60 %) **112**, schwach beigefarbener Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.30-1.52 (m, 2 H; H-2'), 1.74-1.88 (m, 2 H; H-1'), 2.07 (q,  $J = 6$  Hz, 2 H; H-3'), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.23 (bs, 2 H; H-5), 4.50 (bs, 1 H; H-2), 4.90-5.07 (m, 3 H; H-5', H<sub>A</sub>-2''), 5.15 (d,  $J = 10$  Hz, 1 H; H<sub>B</sub>-2''), 5.51 (bs, 1 H; H-3), 5.79 (ddt,  $J = 16$  Hz,  $J = 10$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H; H-4'), 6.33 (dd,  $J = 18$  Hz,  $J = 10$  Hz, 1 H; H-1''), 7.30 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.73 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.57 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 23.98 ( $\text{CH}_2$ ; C-2'), 33.76 ( $\text{CH}_2$ ; C-3'), 35.56 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 54.36 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 67.44 (CH; C-2), 114.74 ( $\text{CH}_2$ ; C-5'), 116.78 ( $\text{CH}_2$ ; C-2''), 127.41 (CH; arom CH), 127.88 (CH; C-3), 129.79 (CH; arom CH), 130.01 (CH; C-1''), 134.82 ( $\text{C}_q$ ; C-4), 136.72 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 138.60 (CH; C-4'), 143.48 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3423 (w), 3073 (w), 2925 (m), 2861 (m), 1728 (w), 1640 (w), 1457 (m), 1344 (s), 1161 (vs), 1094 (s), 1049 (m), 995 (m), 912 (m), 815 (m), 709 (w), 668 (s).

**MS** (EI, 145 °C):  $m/z$  (%) = 317 (<1) [ $M^+$ ], 248 (90), 155 (6), 108 (20), 91 (100), 81 (16), 69 (20), 55 (16).

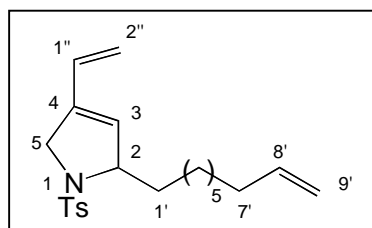
**HRMS** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 317.14495, gef. 317.1453.

**EA** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$ , 317): ber. C 68.11, H 7.31, N 4.42; gef. C 67.49, H 6.825, N 4.365.

**Smp.**: 76 °C.

***N*-(Z)-Cyclodec-2-enyl-4-methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid (113)**

Die Substanz wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. A. Fürstner zur Verfügung gestellt, Synthese gemäß: A. Fürstner, H. Szillat, B. Gabor, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8304.

**2-Non-8-enyl-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol (114)**

Eine Lösung von **113** (59 mg, 0.17 mmol) in abs. Dichlormethan (5.5 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **[Ru]** (7 mg, 8.5  $\mu$ mol, 5 %) versetzt und mit 50 ml Ethylen gesättigt. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei 40 °C gerührt. Es wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen, die Lösung im Vakuum

zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan} = 2:1$ ,  $R_f = 0.30$ ) gereinigt.

Ausbeute: 30 mg (80  $\mu$ mol, 47 %) **114**, farbloses Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.20-1.46 (m, 10 H; H-2', H-3', H-4', H-5', H-6'), 1.69-1.75 (m, 2 H; H-1'), 2.03 (q,  $J = 6$  Hz, 2 H; H-7'), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.18-4.25 (m, 1 H; H-5), 4.47 (bs, 1 H; H-2), 4.88-5.06 (m, 2 H; H-9'), 4.99 (d,  $J = 18$  Hz, 1 H; H<sub>A</sub>-2''), 5.14 (d,  $J = 11$  Hz, 1 H; H<sub>B</sub>-2''), 5.51 (bs, 1 H; H-3), 5.81 (ddt,  $J = 18$  Hz,  $J = 10$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H; H-8'), 6.32 (dd,  $J = 16$  Hz,  $J = 11$  Hz, 1 H; H-1''), 7.29 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.90 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.58 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 24.70, 28.96, 29.14, 29.49, 29.63 (5  $\text{CH}_2$ ; C-2', C-3', C-4', C-5', C-6'), 33.84 ( $\text{CH}_2$ ; C-7'), 36.16 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 54.33 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 67.62 (CH; C-2), 114.20 ( $\text{CH}_2$ ; C-9'), 116.68 ( $\text{CH}_2$ ; C-2''), 127.42 (CH; arom CH), 128.08 (CH; C-3), 129.77 (CH; arom CH), 130.07 (CH; C-1''), 134.96 ( $\text{C}_q$ ; C-4), 136.59 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 139.27 (CH; C-8'), 143.40 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3482 (b w), 3072 (w), 2926 (s), 2855 (m), 1725 (m), 1598 (m), 1456 (m), 1346 (s), 1162 (vs), 1093 (s), 1053 (m), 910 (w), 814 (m), 706 (w), 669 (s).

**MS** (EI, 180 °C):  $m/z$  (%) = 373 (4) [ $M^+$ ], 279 (8), 264 (22), 248 (18), 222 (10), 167 (8), 155 (50), 149 (40), 108 (68), 91 (100), 69 (16), 58 (50).

**HRMS** ( $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 373.20755, gef. 373.2071.

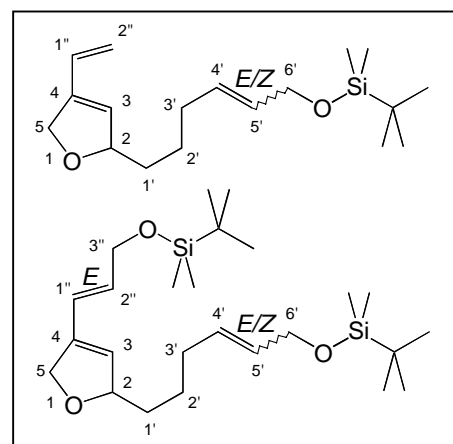
**N-(Cyclohexen-1-yl-methyl)-4-methyl-N-(prop-2-ynyl)-benzolsulfonamid (115)**

Die Substanz wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. A. Fürstner zur Verfügung gestellt.

**tert-Butyl-dimethyl-[(E und Z)-6-(4-vinyl-2,5-dihydro-furan-2-yl)-hex-2-enyloxy]-silan (118) / 2-[(E und Z)-6-(tert-Butyl-dimethyl-silyloxy)-hex-4-enyl]-4-[(E)-3-(tert-butyl-dimethyl-silyloxy)-propenyl]-2,5-dihydro-furan (119)**

Eine Lösung von **99** (272 mg, 2.00 mmol) in abs. Dichlormethan (25.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **100** (1.034 g, 6.00 mmol) und **[Ru]** (83 mg, 0.10 mmol, 5 %) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur

gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan} = 1:1$ ,  $R_f = 0.32$  (**Z-118**),  $0.24$  (**E-118**),  $0.14$  (**Z-119**),  $0.10$  (**E-119**)) gereinigt.



Ausbeute: 154 mg (0.50 mmol, 25 %) **Z-118**, 142 mg (0.46 mmol, 23 %) **E-118**, 34 mg (7.5  $\mu\text{mol}$ , 4 %) **Z-119**, 30 mg (6.6  $\mu\text{mol}$ , 3 %) **E-119**, alle bräunliche Öle.

#### Z-118:

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.06 (s, 6 H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.88 (s, 9 H;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.40-1.64 (m, 4 H, H-1', H-2'), 2.03-2.12 (m, 2 H; H-3'), 4.27 (d,  $J = 6$  Hz; H-6'), 4.65-4.76 (m, 2 H; H-5), 4.83-4.90 (m, 1 H; H-2), 4.92-5.03 (m, 2 H; H-2''), 5.62 (bs, 1 H; H-3), 5.63-5.70 (m, 1 H; H-5'), 5.74-5.84 (m, 1 H; H-1''), 5.95 (d,  $J = 12$  Hz).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = - 5.07 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.37 ( $\text{C}_q$ ;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.58 ( $\text{CH}_2$ ; C-2'), 25.96 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.82 ( $\text{CH}_2$ ; C-3'), 35.48 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 60.80 ( $\text{CH}_2$ ; C-6'), 75.83 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 85.92 ( $\text{CH}$ ; C-2), 114.65 ( $\text{CH}_2$ ; C-2''), 120.70 ( $\text{CH}$ ; C-4'), 129.88 ( $\text{CH}$ ; C-3), 133.69 ( $\text{CH}$ ; C-5'), 136.79 ( $\text{C}_q$ ; C-4), 138.69 ( $\text{CH}$ ; C-1'').

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3398 (w), 2952 (s), 2929 (s), 2857 (s), 1751 (m), 1641 (m), 1472 (m), 1463 (m), 1361 (m), 1254 (s), 1095 (s), 1005 (m), 912 (m), 837 (vs), 778 (s).

**MS** (EI, 70  $^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 308 (4) [ $M^+$ ], 249 (16), 175 (32), 169 (24), 157 (14), 133 (18), 107 (46), 91 (36), 75 (100), 67 (22), 59 (14).

**HRMS** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}$ ,  $M^+$ ): ber. 308.21716, gef. 308.2172.

#### E-118:

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.08 (s, 6 H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.91 (s, 9 H;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.38-1.61 (m, 4 H; H-1', H-2'), 2.02-2.13 (m, 2 H; H-3'), 4.23 (d,  $J = 6$  Hz, 2 H; H-6'), 4.64-4.78 (m, 2 H; H-5), 4.84-4.90 (m, 1 H; H-2), 4.91-5.03 (m, 2 H; H-2''), 5.53 (dt,  $J = 16$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H; H-3), 5.73 (bs, 1 H; H-5'), 5.75-5.84 (m, 1 H; H-1''), 6.39 (d,  $J = 16$  Hz, 1 H; H-4').

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = - 5.20 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.47 ( $\text{C}_q$ ;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.58 ( $\text{CH}_2$ ; C-2'), 25.99 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.84 ( $\text{CH}_2$ ; C-3'), 35.54 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 63.42 ( $\text{CH}_2$ ; C-6'), 73.99 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 86.49 ( $\text{CH}$ ; C-2), 114.59 ( $\text{CH}_2$ ; C-2''), 122.05 ( $\text{CH}$ ; C-4'), 127.45 ( $\text{CH}$ ; C-5'), 131.58 ( $\text{CH}$ ; C-3), 137.72 ( $\text{C}_q$ ; C-4), 137.75 ( $\text{CH}$ ; C-1'').

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3048 (w), 2953 (s), 2929 (s), 2857 (s), 1779 (m), 1751 (m), 1641 (m), 1472 (m), 1463 (m), 1361 (m), 1252 (s), 1126 (s), 1075 (s), 1006 (m), 966 (m), 911 (m), 837 (vs), 778 (s).

**MS** (EI, 90 °C):  $m/z$  (%) = 308 (<1) [ $M^+$ ], 265 (4), 251 (4), 239 (6), 197 (8), 107 (32), 91 (8), 75 (100), 69 (10), 55 (10).

**HRMS** ( $C_{18}H_{32}O_2Si$ ,  $M^+$ ): ber. 308.21716, gef. 308.2177.

**Z-119:**

**$^1H$  NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.06 (bs, 12 H;  $Si(CH_3)_2$ ), 0.88 (bs, 18 H;  $SiC(CH_3)_3$ ), 1.40-1.64 (m, 4 H; H-1', H-2'), 2.03-2.12 (m, 2 H; H-3'), 4.18 (d,  $J = 6$  Hz, 2 H; H-3''), 4.27 (d,  $J = 6$  Hz, 2 H; H-6'), 4.65-4.76 (m, 2 H; H-5), 4.83-4.90 (m, 1 H; H-2), 5.48-5.72 (m, 3 H; H-1'', H-2'', H-5'), 5.96 (d,  $J = 16$  Hz, 1 H; H-4').

**$^{13}C$  NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = - 5.05 ( $CH_3$ ;  $Si(CH_3)_2$ ), 18.43, 18.50 (2  $C_q$ ;  $SiC(CH_3)_3$ ), 24.89 ( $CH_2$ ; C-2'), 25.97, 26.05 (2  $CH_3$ ;  $SiC(CH_3)_3$ ), 32.24 ( $CH_2$ ; C-3'), 36.56 ( $CH_2$ ; C-1'), 60.81 ( $CH_2$ ; C-6'), 64.06 ( $CH_2$ ; C-3''), 75.82 ( $CH_2$ ; C-5), 85.93 (CH; C-2), 120.70 (CH; C-4'), 129.61 (CH; C-1''), 129.93 (CH; C-3), 130.98 (CH; C-2''), 133.68 (CH; C-5'), 136.77 ( $C_q$ ; C-4).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $cm^{-1}$ ) = 3047 (w), 2954 (s), 2929 (s), 2885 (m), 2857 (s), 1752 (w), 1972 (m), 1361 (w), 1254 (s), 1097 (s), 1006 (m), 970 (m), 837 (vs), 777 (s).

**MS** (EI, 110 °C):  $m/z$  (%) = 452 (<1) [ $M^+ - H$ ], 263 (6), 187 (6), 169 (8), 147 (8), 129 (12), 117 (12), 91 (20), 75 (100), 59 (16).

**HRMS** ( $C_{25}H_{48}O_3Si_2$ ,  $M^+ - H$ ): ber. 452.31420, gef. 452.3142.

**E-119:**

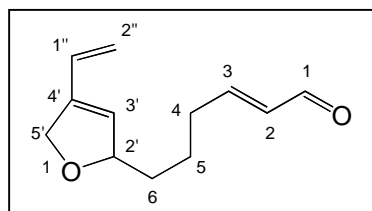
**$^1H$  NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.06, 0.08 (2 s, 12 H;  $Si(CH_3)_2$ ), 0.88, 0.90 (2 s, 18 H;  $SiC(CH_3)_3$ ), 1.38-1.64 (m, 4 H; H-1', H-2'), 2.02-2.10 (m, 2 H; H-3'), 4.12 (d,  $J = 6$  Hz, 2 H; H-3''), 4.24 (d,  $J = 6$  Hz, 2 H; H-6'), 4.65-4.80 (m, 2 H; H-5), 4.83-4.90 (m, 2 H; H-2), 5.48-5.72 (m, 3 H; H-1'', H-2'', H-5'), 6.40 (d,  $J = 16$  Hz, 1 H; H-4').

**$^{13}C$  NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = - 5.04, - 5.19 (2  $CH_3$ ;  $Si(CH_3)_2$ ), 18.50 ( $C_q$ ;  $SiC(CH_3)_3$ ), 24.88 ( $CH_2$ ; C-2'), 26.00, 26.05 (2  $CH_3$ ;  $SiC(CH_3)_3$ ), 32.25 ( $CH_2$ ; C-3'), 35.62 ( $CH_2$ ; C-1'), 63.43 ( $CH_2$ ; C-6'), 64.08 ( $CH_2$ ; C-3''), 74.00 ( $CH_2$ ; C-5), 86.48 (CH; C-2'), 122.06 (CH; C-4'), 127.48 (CH; C-1''), 129.55 (CH; C-3), 131.04 (CH; C-2''), 131.57 (CH; C-5'), 137.72 ( $C_q$ ; C-4).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $cm^{-1}$ ) = 3341 (w), 2954 (s), 2929 (s), 2856 (s), 1780 (w), 1752 (w), 1695 (w), 1472 (m), 1379 (w), 1361 (m), 1254 (s), 1126 (s), 1100 (s), 1066 (s), 1006 (m), 967 (m), 836 (vs), 776 (vs).

**MS** (EI, 90 °C):  $m/z$  (%) = 452 (<1) [ $M^+ - H$ ], 395 (2), 251 (4), 197 (20), 171 (8), 107 (12), 81 (18), 75 (100), 69 (20).

**HRMS** ( $C_{25}H_{48}O_3Si_2$ ,  $M^+ - H$ ): ber. 452.31420, gef. 452.3144.

**(E)-6-(4-Vinyl-2,5-dihydro-furan-2-yl)-hex-2-enal (120)**

Eine Lösung von **99** (162 mg, 1.19 mmol) in abs. Dichlormethan (30.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit **100** (621 mg, 3.60 mmol) und **[Ru]** (51 mg, 60  $\mu$ mol, 5 %) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde TBAF (1 M-Lösung in THF, 6.00 ml, 6.00 mmol) zugetropft und 4 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde Braunstein (aktiviert, 4.20 g, 48.00 mmol) zugesetzt und über Nacht bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert, mit Dichlormethan nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:4,  $R_f$  = 0.13) gereinigt. Ausbeute: 37 mg (0.19 mmol, 17 %) **120**, gelbe Flüssigkeit.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.43-1.56 (m, 2 H; H-5), 1.59-1.76 (m, 2 H; H-6), 2.11 (q,  $J$  = 6 Hz, 2 H; H-4), 4.72-4.85 (m, 2 H; H-5'), 4.92-5.08 (m, 3 H; H-2'', H-2'), 5.79 (ddt,  $J$  = 17 Hz,  $J$  = 10 Hz,  $J$  = 6 Hz, 1 H; H-1''), 5.93 (dd,  $J$  = 16 Hz,  $J$  = 8 Hz, 1 H; H-2), 6.34 (s, 1 H; H-3'), 7.29 (d,  $J$  = 16 Hz, 1 H; H-3), 9.62 (d,  $J$  = 8 Hz, 1 H; H-1).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 24.44 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 33.55 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 34.78 ( $\text{CH}_2$ ; C-6), 73.13 ( $\text{CH}_2$ ; C-5'), 86.73 (CH; C-2'), 114.76 ( $\text{CH}_2$ ; C-2''), 130.27 (CH, C-2), 137.02 ( $\text{C}_q$ ; C-4'), 138.29, 139.13 (2 CH; C1'', C-3'), 142.88 (CH; C-3), 193.37 (CH; C-1).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3075 (w), 2927 (m), 2844 (m), 2726 (w), 1681 (vs), 1636 (s), 1591 (w), 1368 (w), 1118 (s), 969 (m), 911 (m), 810 (w), 686 (w).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 192 (10) [ $M^+$ ], 163 (6), 149 (16), 136 (10), 123 (100), 107 (10), 95(62), 77 (28), 67 (28), 44 (42).

**HRMS** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ,  $M^+$ ): ber. 192.11503, gef. 192.1155.

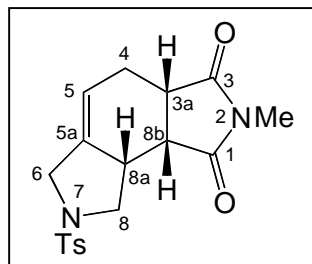
***N*-(Toluol-4-sulfonyl)-3-vinyl-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol (124)**

Synthese gemäß: M. Mori, N. Sakakibara, A. Kinoshita, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6082.

**2-Methyl-7-(toluol-4-sulfonyl)-4,6,7,8,8a,8b-hexahydro-3a*H*-2,7-diaza-as-indacen-1,3-dion (127)**

Eine Lösung von **124** (52 mg, 0.21 mmol) und **125** (47 mg, 0.42 mmol) in abs. Benzol (3.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 2 d unter Rückfluß gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 5:1,  $R_f$  = 0.12) gereinigt.

Ausbeute: 65 mg (0.18 mmol, 86 %) **127**, farbloser Feststoff.



**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.99-2.16 (m, 1 H; H-8a), 2.45 (s, 3 H; Ar-CH<sub>3</sub>), 2.65-2.83 (m, 2 H; H-4), 2.85 (s, 3 H; NCH<sub>3</sub>), 3.01-3.25 (m, 2 H; H-3a, H-8b), 3.52-3.95 (m, 4 H; H-6, H-8), 5.63-5.74 (m, 1 H; H-5), 7.34 (d, *J* = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.73 (d, *J* = 8 Hz, 2 H; arom H).

**<sup>13</sup>C NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 21.43 (CH<sub>3</sub>; Ar-CH<sub>3</sub>), 24.09 (CH<sub>2</sub>; C-4), 24.86 (CH<sub>3</sub>; NCH<sub>3</sub>), 37.28, 39.69, 40.31 (3 CH; C-3a, C-8a, C-8b), 58.93, 50.61 (2 CH<sub>2</sub>; C-6, C-8), 117.49 (CH; C-5), 127.85, 119.53 (2 CH; arom CH), 132.19 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 139.36 (C<sub>q</sub>; C-5a), 143.70 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 176.58, 179.10 (2 C<sub>q</sub>; 2 C=O).

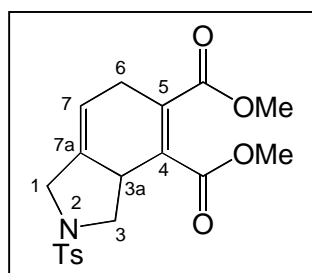
**IR** (ATR): 1/λ (cm<sup>-1</sup>) = 3455 (w), 2953 (w), 2925 (w), 1773 (w), 1696 (vs), 1597 (w), 1494 (w), 1436 (m), 1384 (m), 1343 (m), 1290 (m), 1162 (s), 1093 (m), 1032 (m), 978 (w), 816 (w), 709 (w), 665 (m).

**MS** (EI, 190 °C): *m/z* (%) = 358 (<1) [*M*<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>], 248 (6), 205 (100), 155 (8), 118 (6), 91 (62), 65 (14).

**HRMS** (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S, *M*<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>): ber. 358.09873, gef. 358.0987.

**Smp.:** 71 °C.

### 2-(Toluol-4-sulfonyl)-2,3,3a,4-tetrahydro-1*H*-isoindol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**129**)



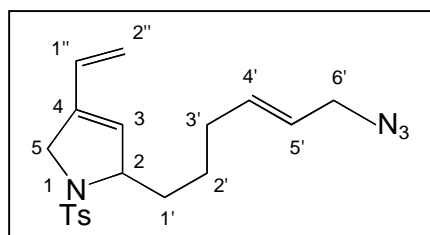
Eine Lösung von **124** (52 mg, 0.21 mmol) und **126** (60 mg, 0.42 mmol) in abs. Benzol (3.0 ml) wurde 2 d unter Rückfluß gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3, *R*<sub>f</sub> = 0.10) gereinigt.

Ausbeute: 54 mg (0.14 mmol, 67 %) **129**, farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 2.43 (s, 3 H; Ar-CH<sub>3</sub>), 2.95-3.05 (m, 2 H; H-6), 3.24-3.45 (m, 1 H; H-3a), 3.65-3.86 (m, 8 H; 2 OCH<sub>3</sub>, H-3), 3.92-4.11 (m, 2 H; H-1), 5.55 (bs, 1 H; H-7), 7.34 (d, *J* = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.70 (d, *J* = 8 Hz, 2 H; arom H).

**<sup>13</sup>C NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 21.50 (CH<sub>3</sub>; Ar-CH<sub>3</sub>), 29.13 (CH<sub>2</sub>; C-6), 38.93 (CH; C-3a), 50.29, 51.82 (2 CH<sub>2</sub>; C-1, C-3), 52.43 (CH<sub>3</sub>; OCH<sub>3</sub>), 115.42 (CH; C-7), 127.49, 129.82 (2 CH; arom CH), 130.82 (C<sub>q</sub>; C-7a), 133.43, 133.87 (2 C<sub>q</sub>; C-4, C-5), 136.04, 143.76 (2 C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 166.68, 168.03 (2 C<sub>q</sub>; 2 C=O).

## 2-(6-Azido-hex-4-enyl)-1-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol (136)



Eine Lösung von Azidotrimethylsilan (5.8 mg, 50  $\mu\text{mol}$ ) in abs. THF (0.2 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit TBAF (1 M-Lösung in THF, 50  $\mu\text{l}$ , 50  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur so dargestellten Lösung von Tetrabutylammoniumazid wurde eine Lösung von **110** (19.5 mg, 50  $\mu\text{mol}$ ) in abs. THF

(0.3 mol) getropft, und  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (2.6 mg, 2.5  $\mu\text{mol}$ , 10 % Pd) und DPPB (8.5 mg, 20  $\mu\text{mol}$ ) wurden als Feststoffe zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1.5 h bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit MTBE/Wasser aufgenommen, mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch präparative Dünnschicht-chromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f$  = 0.45) gereinigt.

Ausbeute: 14 mg (28  $\mu\text{mol}$ , 75 %) **136**, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.30-1.54 (m, 2 H; H-2'), 1.75-1.87 (m, 2 H; H-1'), 2.08 (dt,  $J$  = 14 Hz,  $J$  = 7 Hz, 2 H; H-3'), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 3.83 (d,  $J$  = 6 Hz, 2 H; H-6'), 4.21 (s, 2 H; H-5), 4.53 (bs, 1 H; H-2), 4.90-5.07 (m, 2 H; H-2''), 5.20-5.41 (m, 2 H; H-3, H-5'), 5.67-5.06 (m, 1 H; H-1''), 6.27 (d,  $J$  = 14 Hz, 1 H; H-4'), 7.30 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.72 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.51 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 23.92 ( $\text{CH}_2$ ; C-2'), 33.66 ( $\text{CH}_2$ ; C-3'), 35.42 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 52.45 ( $\text{CH}_2$ ; C-6'), 54.42 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 67.34 (CH; C-2), 114.74 ( $\text{CH}_2$ ; C-2''), 125.39 (CH; C-5'), 126.99 (CH; C-3), 127.35 (CH; arom CH), 129.03 (CH; C-1''), 129.76 (CH; arom CH), 134.67 ( $\text{C}_q$ ; C-4), 135.10 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 138.46 (CH; C-4'), 143.50 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3064 (w), 2023 (m), 2856 (m), 2100 (s), 1640 (w), 1598 (w), 1457 (w), 1343 (m), 1162 (vs), 1094 (m), 965 (m), 815 (m), 708 (w), 667 (s).

**MS** (EI, 190 °C):  $m/z$  (%) = 330 (4) [ $\text{M}^+ - \text{N}_3$ ], 303 (16), 260 (4), 155 (24), 119 (34), 107 (14), 91 (100), 79 (24), 65 (30), 55 (12).

**HRMS** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $\text{M}^+ - \text{N}_3$ ): ber. 330.15278, gef. 330.1532.

### Allyl-benzyl-cyclohex-2-enylamin (144) und 1-Benzyl-3-methyl-octahydro-indol (145)

Synthese gemäß: N. Uesaka, M. Mori, K. Okamura, T. Date, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4542.

***N*-Allyl-2-nitro-benzolsulfonamid (146) und *N*-Allyl-4-nitro-benzolsulfonamid (147)**

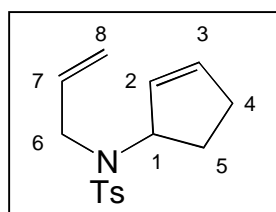
Synthese gemäß: A. L. J. Beckwith, G. F. Meijs, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1922.

***N*-But-3-enyl-4-methy-benzolsulfonamid (148)**

Synthese gemäß: A. Padwa, M. Dimitroff, A. G. Waterson, T. Wu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3986.

***N*-But-3-enyl-4-nitro-benzolsulfonamid (149) und *N*-But-3-enyl-4-nitro-benzolsulfonamid (150)**

Synthese gemäß: A. L. J. Beckwith, G. F. Meijs, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1922.

***N*-Allyl-*N*-cyclopent-2-enyl-4-methyl-benzolsulfonamid (151)**

Eine Lösung von **56** (3.169 g, 15.00 mmol) und Triphenylphosphin (6.550 g, 25.00 mmol) in abs. THF (20.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit **81** (841 mg, 10.00 mmol) und bei 0 °C tropfenweise mit DEAD (3.480 g, 20.00 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:10,  $R_f = 0.19$ ) gereinigt. Ausbeute: 838 mg (3.02 mmol, 30 %) **151**, schwach bräunliches Öl.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.48-1.58 (m, 1 H; H<sub>A</sub>-5), 2.03-2.13 (m, 1 H; H<sub>B</sub>-5), 2.17-2.38 (m, 2 H; H-4), 2.43 (s, 3 H; Ar-CH<sub>3</sub>), 3.355-3.67 (m, 2 H; H-6), 3.81 (dt,  $J = 6$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H; H-1), 5.05-5.22 (m, 3 H, H-8), 5.30-5.34 (m, 1 H; H-2), 5.67 (ddt,  $J = 17$  Hz,  $J = 10$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H; H-7), 6.89-6.92 (m, 1 H; H-3), 7.30 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.70 (d,  $J = 8$  Hz, 2 Hz; arom H).

**<sup>13</sup>C NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 21.28 (CH<sub>3</sub>; Ar-CH<sub>3</sub>), 27.25 (CH<sub>2</sub>; C-5), 31.02 (CH<sub>2</sub>; C-4), 45.81 (CH<sub>2</sub>; C-6), 64.14 (CH; C-1), 116.07 (CH<sub>2</sub>; C-8), 126.87 (CH; arom CH), 129.07 (CH; C-3), 129.35 (CH; arom CH), 135.49 (CH; C-2), 126.03 (CH; C-7), 137.40 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>), 142.82 (C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  (cm<sup>-1</sup>) = 3064 (w), 2975 (w), 2925 (w), 2853 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1457 (w), 1437 (w), 1399 (w), 1334 (s), 1304 (m), 1288 (m), 1154 (vs), 1090 (s), 1042 (m), 1017 (m), 914 (m), 868 (m), 814 (m), 738 (w), 708 (w), 658 (s).

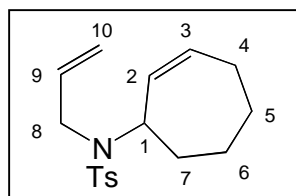
**MS** (EI, 100 °C):  $m/z$  (%) = 277 (9) [ $M^+$ ], 239 (30), 224 (85), 212 (17), 155 (91), 139 (8), 121 (37), 91 (100), 84 (54), 67 (57), 56 (18).

**HRMS** (C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S,  $M^+$ ): ber. 277.11365, gef. 277.1136.



**N-Allyl-N-cyclohex-2-enyl-4-methyl-benzolsulfonamid (152)**

Synthese gemäß: A. Rückert, *Dissertation*, TU Berlin, 1999.

**N-Allyl-N-cyclohept-2-enyl-4-methyl-benzolsulfonamid (153)**

Eine Lösung von **56** (1.479 g, 7.00 mmol) und Triphenylphosphin (2.384 g, 9.10 mmol) in abs. THF (10.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit **84** (1.021 g, 9.10 mmol) und bei 0 °C tropfenweise mit DEAD (1.583 g, 9.10 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung

wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:50,  $R_f = 0.21$ ) gereinigt.

Ausbeute: 826 mg (2.70 mmol, 39 %) **153**, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.23-1.34 (m, 1 H;  $\text{H}_A$ -6), 1.47-1.56 (m, 1 H;  $\text{H}_A$ -5), 1.58-1.80 (m, 3 H; H-7,  $\text{H}_B$ -6), 1.84-1.94 (m, 1 H;  $\text{H}_B$ -5), 1.99-2.08 (m, 1 H;  $\text{H}_A$ -4), 2.14-2.23 (m, 1 H;  $\text{H}_B$ -4), 2.42 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 3.70 (ddd,  $J = 16$  Hz,  $J = 6$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H;  $\text{H}_A$ -8), 3.85 (ddd,  $J = 16$  Hz,  $J = 6$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H;  $\text{H}_B$ -8), 4.54-4.612 (bs, 1 H; H-1), 5.08-5.24 (m, 2 H; H-10), 5.26-5.31 (m, 1 H; H-3), 5.65-5.74 (m, 1 H; H-2), 5.91 (ddt,  $J = 16$  Hz,  $J = 12$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H; H-9), 7.28 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.69 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.52 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 26.32 ( $\text{CH}_2$ ; C-6), 27.74 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 28.29 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 34.17 ( $\text{CH}_2$ ; C-7), 47.46 ( $\text{CH}_2$ ; C-8), 59.96 (CH; C-1), 116.89 ( $\text{CH}_2$ ; C-10), 127.22 (CH; arom CH), 129.61 (CH; arom CH), 132.12 (CH; C-2), 133.54 (CH; C-3), 136.40 (CH; C-9), 138.02 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 143.05 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3078 (w), 3025 (w), 2924 (m), 2856 (w), 1642 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1445 (w), 1335 (s), 1304 (m), 1298 (m), 1211 (w), 1157 (vs), 1118 (m), 1091 (s), 1029 (m), 1016 (m), 933 (w), 921 (m), 834 (w), 814 (m), 804 (m), 765 (m), 659 (s).

**MS** (Eim, 85 °C):  $m/z$  (%) = 305 (6) [ $M^+$ ], 262 (4), 237 (100), 222 (77), 173 (10), 155 (68), 150 (51), 123 (11), 105 (11), 91 (100), 81 (38), 67 (39), 55 (22).

**HRMS** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 305.14495, gef. 305.1448.

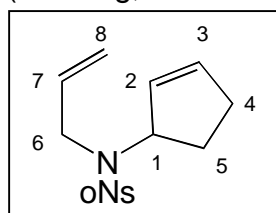
**EA** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$ , 305.1): ber. C 66.85, H 7.60, N 4.59; gef. C 66.14, H 7.386, N 4.615.

**Smp.**: 69 °C.

**N-Allyl-N-cyclopent-2-enyl-2-nitro-benzolsulfonamid (154)**

Eine Lösung von **146** (1.090 g, 4.50 mmol) und Triphenylphosphin (1.965 g, 7.50 mmol) in abs. THF (10.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei

Raumtemperatur mit **81** (204 mg, 3.00 mmol) und bei 0 °C tropfenweise mit DEAD (1.044 g, 6.00 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die



Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:3,  $R_f$  = 0.69 (MTBE/Cyclohexan = 2:3)) gereinigt.

Ausbeute: 589 mg (1.91 mmol, 64 %) **154**, gelbliches Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.68-1.84 (m, 1 H;  $\text{H}_{\text{A-5}}$ ), 2.14-2.26 (m, 1 H;  $\text{H}_{\text{B-5}}$ ), 2.27-2.34 (m, 1 H;  $\text{H}_{\text{A-4}}$ ), 2.34-2.48 (m, 1 H;  $\text{H}_{\text{B-4}}$ ), 3.78 (d,  $J$  = 6 Hz, 2 H; H-6), 5.02-5.20 (m, 3 H; H-8, H-1), 5.52-5.60 (m, 1 H; H-2), 5.76 (ddt,  $J$  = 17 Hz,  $J$  = 11 Hz,  $J$  = 6 Hz, 1 H; H-7), 5.96-6.03 (m, 1 H; H-3), 7.59-7.74 (m, 3 H; arom H), 8.02-8.12 (m, 1 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.10 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 31.49 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 46.63 ( $\text{CH}_2$ ; C-6), 64.85 (CH; C-1), 117.25 ( $\text{CH}_2$ ; C-8), 124.14 (CH; arom CH), 129.24 (CH; C-3), 131.18, 131.72, 133.58 (3 CH; arom CH), 134.01 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 135.58 (CH; C-7), 136.49 (CH; C-2), 148.08 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

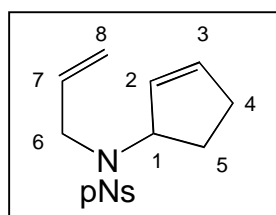
**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3092 (w), 3019 (w), 29947 (w), 2858 (w), 1590 (w), 1543 (vs), 1458 (w), 1439 (m), 1419 (w), 1372 (s), 1352 (s), 1295 (m), 1174 (s), 1159 (s), 1126 (m), 1062 (m), 994 (w), 932 (m), 872 (m), 852 (m), 778 (m), 742 (m), 729 (m).

**MS** (EI, 135 °C):  $m/z$  (%) = 308 (2) [ $M^+$ ], 291 (66), 186 (28), 122 (23), 106 (4), 94 (9), 81 (13), 67 (100), 51 (10).

**HRMS** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 308.08308, gef. 308.0830.

**EA** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ , 308.1): ber. C 54.53, H 5.23, N 9.09; gef. C 54.64, H 5.353, N 9.087.

### N-Allyl-N-cyclopent-2-enyl-4-nitro-benzosulfonamid (**155**)



Eine Lösung von **147** (5.45 g, 22.50 mmol) und Triphenylphosphin (9.83 g, 37.50 mmol) in abs. THF (50.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit **81** (1.02 g, 15.00 mmol) und bei 0 °C tropfenweise mit DEAD (5.22 g, 30.00 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand

durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:9,  $R_f$  = 0.23 (MTBE/Cyclohexan = 1:5)) gereinigt.

Ausbeute: 1.950 g (6.32 mmol, 42 %) **155**, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.42-1.65 (m, 1 H;  $\text{H}_{\text{A-5}}$ ), 2.05-2.23 (m, 1 H;  $\text{H}_{\text{B-5}}$ ), 2.25-2.40 (m, 2 H; H-4), 3.65 (ddd,  $J$  = 6 Hz,  $J$  = 2 Hz,  $J$  = 2 Hz, 2 H; H-6), 5.05-5.25 (m, 3 H; H-8, H-1), 5.32-5.39 (m, 1 H; H-3), 5.78 (ddt,  $J$  = 18 Hz,  $J$  = 8 Hz,  $J$  = 6 Hz, 1 H; H-7), 5.94-6.01 (m, 1 H; H-2), 7.99-8.06 (m, 2 H; arom H), 8.30-8.39 (m, 2 H; arom H)

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 27.98 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 31.42 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 46.45 ( $\text{CH}_2$ ; C-6), 64.84 ( $\text{CH}$ ; C-1), 117.56 ( $\text{CH}_2$ ; C-8), 124.36 ( $\text{CH}$ ; arom  $\text{CH}$ ), 128.44 ( $\text{CH}$ ; arom  $\text{CH}$ ), 128.79 ( $\text{CH}$ ; C-3), 135.29 ( $\text{CH}$ ; C-7), 136.72 ( $\text{CH}$ ; C-2), 146.86 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 149.91 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3105 (w), 2926 (w), 2853 (w), 1605 (w), 1525 (vs), 1477 (w), 1457 (w), 1434 (w), 1400 (w), 1346 (vs), 1305 (s), 1171 (s), 1155 (vs), 1103 (s), 1087 (s), 1043 (m), 1011 (m), 933 (m), 928 (m), 913 (m), 853 (s), 735 (s), 685 (s).

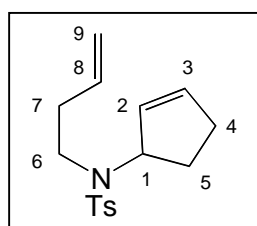
**MS** (EI, 130 °C):  $m/z$  (%) = 308 (8) [ $M^+$ ], 268 (4), 243 (4), 203 (5), 186 (7), 121 (17), 94 (20), 80 (45), 76 (27), 67 (100).

**HRMS** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 308.08308, gef. 308.0831.

**EA** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ , 308.1): ber. C 54.53, H 5.23, N 9.09; gef. C 54.60, H 5.388, N 9.087.

**Smp.:** 81 °C.

### ***N*-But-3-enyl-*N*-cyclopent-2-enyl-4-methyl-benzolsulfonamid (156)**



Eine Lösung von **148** (225 mg, 1.00 mmol) und Triphenylphosphin (341 mg, 1.30 mmol) in abs. THF (3.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit **81** (109 mg, 1.30 mmol) und bei 0 °C tropfenweise mit DEAD (226 mg, 1.30 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:10,  $R_f$  = 0.51 (MTBE/Cyclohexan = 2:3)) gereinigt.

Ausbeute: 30 mg (0.10 mmol, 10 %) **156**, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.36-1.44 (m, 1 H;  $\text{H}_A$ -5), 1.99-2.10 (m, 1 H;  $\text{H}_B$ -5), 2.18-2.29 (m, 1 H;  $\text{H}_A$ -4), 2.30-2.46 (m, 6 H;  $\text{H}_B$ -4, H-7, Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.78-2.86 (m, 1 H;  $\text{H}_A$ -6), 2.99-3.08 (m, 1 H;  $\text{H}_B$ -6), 4.99-5.08 (m, 1 H; H-9, H-1), 5.39-5.43 (m, 1 H; H-2), 5.72 (ddt,  $J$  = 16 Hz,  $J$  = 10 Hz,  $J$  = 6 Hz, 1 H; H-8), 5.90-5.94 (m, 1 H; H-3), 7.29 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.72 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.57 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 27.51 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 31.51 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 36.40 ( $\text{CH}_2$ ; C-7), 43.52 ( $\text{CH}_2$ ; C-6), 64.54 ( $\text{CH}$ ; C-1), 116.65 ( $\text{CH}_2$ ; C-9), 127.30 ( $\text{CH}$ ; arom  $\text{CH}$ ), 129.67 ( $\text{CH}$ ; arom  $\text{CH}$ ), 129.99 ( $\text{CH}$ ; C-3), 135.31 ( $\text{CH}$ ; C-8), 135.50 ( $\text{CH}$ ; C-2), 137.60 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 143.10 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3064 (w), 2975 (w), 2948 (w), 2929 (w), 2854 (w), 1728 (w), 1641 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1452 (w), 1371 (m), 1339 (s), 1304 (m), 1238 (w), 1155 (vs), 1120 (m), 1103 (m), 1090 (m), 1019 (w), 957 (w), 914 (m), 882 (m), 815 (m), 754 (m), 710 (w), 659 (m).

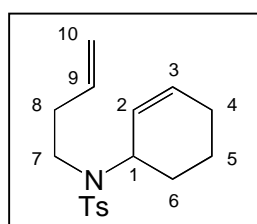
**MS** (EI, 120 °C):  $m/z$  (%) = 290 (<1) [ $M^+-H$ ], 250 (38), 184 (100), 155 (57), 91 (48), 67 (74), 55 (6).

**HRMS** ( $C_{16}H_{20}NO_2S$ ,  $M^+-H$ ): ber. 290.12148, gef. 290.1217.

**EA** ( $C_{16}H_{21}NO_2S$ , 291.1): ber. C 65.95, H 7.27, N 4.81; gef. C 65.66, H 7.460, N 4.882.

**Smp.:** 63-65 °C.

### ***N*-But-3-enyl-*N*-cyclohex-2-enyl-4-methyl-benzolsulfonamid (157)**



Eine Lösung von **148** (1.595 g, 18.30 mmol) und Triphenylphosphin (7.991 g, 30.50 mmol) in abs. THF (81.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit **82** (880 mg, 12.20 mmol) und bei 0 °C tropfenweise mit DEAD (4.246 g, 24.40 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:9,  $R_f$  = 0.16) gereinigt. Ausbeute: 1.252 g (4.10 mmol, 41 %) **157**, farbloses Öl.

**$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.44-1.65 (m, 2 H; H-6), 1.73-1.81 (m, 1 H;  $H_A$ -5), 1.82-1.90 (m, 1 H;  $H_B$ -5), 1.91-1.99 (m, 2 H; H-4), 2.34-2.45 (m, 4 H; H-8, Ar- $CH_3$ ), 2.47-2.60 (m, 1 H; H-8), 2.95-3.05 (m, 1 H;  $H_A$ -7), 3.12-3.22 (m, 1 H;  $H_B$ -7), 4.42-4.50 (bm, 1 H; H-1), 5.01-5.10 (m, 3 H; H-10, H-2), 5.69-5.81 (m, 2 H; H-9, H-3), 7.29 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.73 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

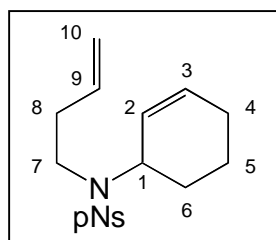
**$^{13}C$  NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.55 ( $CH_3$ ; Ar- $CH_3$ ), 21.79 ( $CH_2$ ; C-8), 24.49 ( $CH_2$ ; C-4), 28.93 ( $CH_2$ ; C-6), 36.47 ( $CH_2$ ; C-5), 43.89 ( $CH_2$ ; C-7), 55.39 (CH; C-1), 116.65 ( $CH_2$ ; C-10), 127.12 (CH; arom CH), 127.79 (CH; C-2), 129.70 (CH; arom CH), 132.25 (CH; C-3), 135.25 (CH; C-9), 138.18 ( $C_q$ ; arom  $C_q$ ), 143.06 ( $C_q$ ; arom  $C_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $cm^{-1}$ ) = 3075 (w), 3027 (w), 2934 (m), 2864 (w), 2838 (w), 1641 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1393 (w), 1365 (w), 1339 (s), 1304 (m), 1239 (w), 1161 (vs), 1120 (m), 1090 (s), 1020 (m), 996 (m), 957 (w), 918 (m), 895 (m), 870 (m), 814 (m), 754 (m), 726 (w), 673 (m), 654 (m).

**MS** (EI, 80 °C):  $m/z$  (%) = 306 (<1) [ $M^++H$ ], 264 (58), 184 (90), 155 (56), 91 (46), 81 (100), 65 (10), 55 (10).

**HRMS** ( $C_{17}H_{24}NO_2S$ ,  $M^++H$ ): ber. 306.15278, gef. 306.1530.

**EA** ( $C_{17}H_{23}NO_2S$ , 307.2): ber. C 66.85, H 7.60, N 4.59; gef. C 66.90, H 7.776, N 4.680.

**N-But-3-enyl-N-cyclohex-2-enyl-4-nitro-benzolsulfonamid (158)**

Eine Lösung von **149** (5.13 g, 20.00 mol) und Triphenylphosphin (13.10 g, 50.00 mmol) in abs. THF (50.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit **82** (2.94 g, 30.00 mmol) und bei 0 °C tropfenweise mit DEAD (6.96 g, 40.00 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:5,  $R_f = 0.23$ ) gereinigt. Ausbeute: 4.31 g (12.80 mmol, 64 %) **158**, schwach gelblicher Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.48-1.68 (m, 2 H; H-5), 1.75-1.92 (m, 2 H; H-6), 1.99 (bs, 2 H; H-4), 2.34-2.45 (m, 1 H;  $\text{H}_A$ -8), 2.48-2.59 (m, 1 H;  $\text{H}_B$ -8), 3.03-3.12 (m, 1 H;  $\text{H}_A$ -7), 3.15-3.23 (m, 1 H;  $\text{H}_B$ -7), 4.48 (bs, 1 H; H-1), 5.00-5.16 (m, 3 H; H-10, H-2), 5.76 (ddt,  $J = 17$  Hz,  $J = 10$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H; H-9), 5.80-5.87 (m, 1 H; H-3), 7.99-8.07 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 8.30-8.39 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.67 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 24.39 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 28.95 ( $\text{CH}_2$ ; C-6), 36.28 ( $\text{CH}_2$ ; C-8), 44.20 ( $\text{CH}_2$ ; C-7), 55.89 (CH; C-1), 117.20 ( $\text{CH}_2$ ; C-10), 124.44 (CH; arom CH), 126.91 (CH; C-2), 128.26 (CH; arom CH), 133.19 (CH; C-3), 134.62 (CH; arom CH), 147.00 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 149.92 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

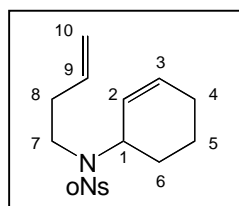
**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3105 (w), 3028 (w), 2938 (m), 2866 (w), 1606 (w), 1529 (vs), 1452 (w), 1400 (w), 1349 (vs), 1311 (s), 1241 (w), 1166 (vs), 1144 (s), 1088 (m), 1012 (m), 998 (m), 920 (m), 896 (m), 855 (m), 760 (m), 745 (m), 734 (s), 687 (m).

**MS** (EI, 110 °C):  $m/z$  (%) = 295 (20) [ $\text{M}^+$ - $\text{C}_3\text{H}_5$ ], 243 (12), 199 (16), 122 (16), 81 (100), 69 (10), 55 (28).

**HRMS** ( $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ ,  $\text{M}^+$ - $\text{C}_3\text{H}_5$ ): ber. 295.07525, gef. 295.0754.

**EA** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ , 336.4): ber. C 57.13, H 5.99, N 8.33; gef. C 57.06, H 5.818, N 8.469.

**Smp.**: 71 °C.

**N-But-3-enyl-N-cyclohex-2-enyl-2-nitro-benzolsulfonamid (159)**

Eine Lösung von **150** (256 mg, 1.00 mol) und Triphenylphosphin (655 mg, 2.50 mmol) in abs. THF (2.5 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit **82** (147 mg, 1.50 mmol) und bei 0 °C tropfenweise mit DEAD (348 mg, 2.00 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:5,  $R_f = 0.12$ ) gereinigt. Ausbeute: 269 mg (0.80 mmol, 80 %) **159**, schwach gelbliches Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.58-1.70 (m, 2 H; H-6), 1.74-1.80 (m, 1 H; H<sub>A</sub>-5), 1.88-1.95 (m, 1 H; H<sub>B</sub>-5), 1.96-2.14 (m, 2 H; H-4), 2.27-2.39 (m, 1 H; H<sub>A</sub>-8), 2.40-2.52 (m, 1 H; H<sub>B</sub>-8), 3.13-3.25 (m, 1 H; H<sub>A</sub>-7), 3.26-3.40 (m, 1 H; H<sub>B</sub>-7), 4.45-4.57 (bs, 1 H; H-1), 4.99-5.10 (m, 2 H; H-10), 5.34-5.45 (m, 1 H; H-2), 5.65-5.75 (m, 1 H; H-3), 7.55-7.75 (m, 3 H; arom H), 8.00-8.10 (m, 1 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.74 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 24.44 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 28.73 ( $\text{CH}_2$ ; C-6), 35.91 ( $\text{CH}_2$ ; C-8), 44.18 ( $\text{CH}_2$ ; C-7), 55.78 (CH; C-1), 116.99 ( $\text{CH}_2$ ; C-10), 124.16 (CH; arom CH), 127.79 (CH; C-2), 130.88 (CH; arom CH), 131.67 (CH; arom CH), 132.53 (CH; C-3), 133.50 (CH; arom CH), 134.13 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 134.76 (CH; C-9), 148.17 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

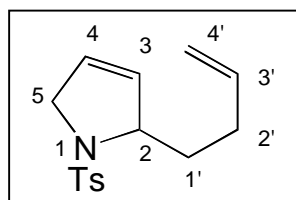
**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3078 (w), 3025 (w), 2935 (m), 2864 (w), 2838 (w), 1739 (w), 1641 (w), 1589 (w), 1542 (vs), 1438 (m), 1371 (s), 1342 (s), 1299 (m), 1241 (w), 1162 (s), 1142 (m), 1125 (m), 1059 (m), 994 (m), 957 (w), 919 (m), 895 (m), 851 (m), 829 (w), 776 (m), 759 (m), 726 (m).

**MS** (EI, 100 °C):  $m/z$  (%) = 295 (30) [ $M^+$ - $\text{C}_3\text{H}_5$ ], 215 (16), 186 (22), 108 (5), 81 (100), 55 (9).

**HRMS** ( $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ ,  $M^+$ - $\text{C}_3\text{H}_5$ ): ber. 295.07525, gef. 295.0753.

**EA** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ , 336.4): ber. C 57.12, H 6.00, N 8.33; gef. C 56.93, H 6.339, N 8.469.

## 2-But-3-enyl-1-(toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol (160)



Eine Lösung von **151** (28 mg, 101  $\mu\text{mol}$ ) in abs. Dichlormethan (5.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit Diallylether (15 mg, 153  $\mu\text{mol}$ ) und **[Ru]** (9 mg, 10  $\mu\text{mol}$ , 10 %) versetzt und bei Raumtemperatur 10 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f$  = 0.24) gereinigt. Ausbeute: 19 mg (69  $\mu\text{mol}$ , 68 %) **160**, farbloses Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.80-1.94 (m, 2 H; H-1'), 1.98-2.23 (m, 2 H; H-2'), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.08-4.14 (m, 2 H; H-5), 4.46-4.57 (m, 1 H; H-2), 4.92-5.10 (m, 2 H; H-4'), 5.57-5.64 (m, 2 H; H-3, H-4), 5.83 (ddt,  $J$  = 17 Hz,  $J$  = 11 Hz,  $J$  = 6 Hz, 1 H; H-3'), 7.30 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.71 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

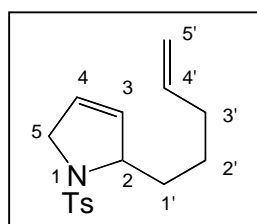
**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.48 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 28.77 ( $\text{CH}_2$ ; C-2'), 35.05 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 55.62 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 66.81 (CH; C-2), 114.68 ( $\text{CH}_2$ ; C-4'), 124.89 (CH; C-3), 127.37 (CH; arom CH), 129.61 (CH; C-4), 129.64 (CH; arom CH), 134.75 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 138.10 (CH; C-3'), 143.33 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3074 (w), 2975 (w), 2923 (w), 2863 (w), 1725 (w), 1640 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1449 (w), 1339 (s), 1184 (w), 1161 (vs), 1091 (m), 1053 (m), 1017 (w), 994 (w), 913 (w), 815 (m), 739 (w), 709 (w), 665 (s).

**MS** (EI, 90 °C):  $m/z$  (%) = 277 (<1) [ $M^+$ ], 239 (8), 222 (58), 155 (64), 91 (100), 84 (16), 68 (12), 56 (6).

**HRMS** ( $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 277.11365, gef. 277.1139.

### 2-Pent-4-enyl-1-(toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol (161)



Eine Lösung von **152** (204 mg, 0.70 mmol) in abs. Dichlormethan (35.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit Diallylether (103 mg, 1.07 mmol) und **[Ru]** (58 mg, 70  $\mu\text{mol}$ , 10 %) versetzt und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:10,  $R_f$  = 0.13) gereinigt.

Ausbeute: 139 mg (0.48 mmol, 69 %) **161**, braunviolettes Öl.

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.20-1.52 (m, 2 H; H-2'), 1.74-1.83 (m, 2 H; H-1'), 2.07 (dt,  $J = 7$  Hz,  $J = 7$  Hz, 2 H; H-3), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.13 (bs, 2 H; H-5), 4.48 (bs, 1 H; H-2), 4.93-5.03 (m, 2 H; H-5'), 5.55-5.63 (m, 2 H; H-3, H-4), 5.79 (ddt,  $J = 17$  Hz,  $J = 10$  Hz,  $J = 7$  Hz, 1 H; H-4'), 7.29 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.70 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.56 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 23.84 ( $\text{CH}_2$ ; C-2'), 33.75 ( $\text{CH}_2$ ; C-3'), 35.58 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 55.73 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 67.25 (CH; C-2), 114.69 ( $\text{CH}_2$ ; C-5'), 124.82 (CH; C-3), 127.44 (CH; arom CH), 129.73 (CH; arom CH), 129.75 (CH; C-4), 134.92 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 138.64 (CH; C-4'), 143.39 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3075 (w), 2924 (w), 2862 (w), 1640 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1457 (w), 1342 (m), 1162 (vs), 1092 (m), 1050 (m), 993 (w), 911 (w), 815 (m), 709 (w), 665 (s).

**MS** (EI, 90 °C):  $m/z$  (%) = 291 (2) [ $M^+$ ], 222 (100), 155 (50), 91 (82), 80 (4), 65 (8).

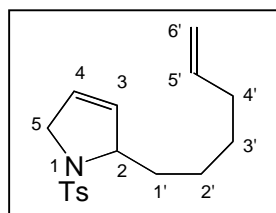
**HRMS** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 291.12930, gef. 291.1293.

**EA** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ , 291.1): ber. C 65.95, H 7.26, N 4.81; gef. C 66.02, H 7.376, N 4.934.

### 2-Hex-5-enyl-1-(toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol (162)

Eine Lösung von **153** (305 mg, 1.00 mmol) in abs. Dichlormethan (50.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit Diallylether (147 mg,

1.50 mmol) und **[Ru]** (21 mg, 25  $\mu$ mol, 2.5 %) versetzt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:19,  $R_f$  = 0.17) gereinigt.



Ausbeute: 222 mg (0.73 mmol, 73 %) **162**, beigefarbener Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.24-1.46 (m, 4 H; H-2', H-3'), 1.69-1.85 (m, 2 H; H-1'), 2.05 (dt,  $J = 7$  Hz,  $J = 7$  Hz, 2 H; H-4'), 2.43 (s, 3 H; Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.12 (bs, 2 H; H-5), 4.47 (bs, 1 H; H-2), 4.92-5.04 (m, 2 H; H-6'), 5.55-5.63 (m, 2 H; H-3, H-4), 5.79 (ddt,  $J = 17$  Hz,  $J = 10$  Hz,  $J = 7$  Hz, 1 H; H-5'), 7.30 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 7.71 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.53 ( $\text{CH}_3$ ; Ar- $\text{CH}_3$ ), 23.98, 28.91 (2  $\text{CH}_2$ ; C-2', C-3'), 33.72 ( $\text{CH}_2$ ; C-4'), 35.96 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 55.71 ( $\text{CH}_2$ ; C-5'), 67.32 (CH; C-2), 114.43 ( $\text{CH}_2$ ; C-6'), 124.73 (CH; C-3), 127.41 (CH; arom CH), 129.72 (CH; arom CH), 129.79 (CH; C-4), 134.93 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 138.87 (CH; C-5'), 143.37 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3075 (w), 2925 (m), 2859 (m), 1640 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1462 (w), 1343 (s), 1162 (vs), 1092 (m), 1051 (m), 994 (w), 910 (m), 815 (m), 709 (m), 665 (s).

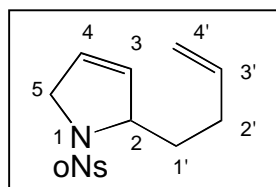
**MS** (EI, 70  $^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 305 (<1) [ $M^+$ ], 222 (100), 155 (44), 91 (60), 65 (10), 55 (4).

**HRMS** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 305.14495, gef. 305.1451.

**EA** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$ , 305.1): ber. C 66.85, H 7.60, N 4.59; gef. C 66.50, H 7.483, N 4.687.

**Smp.:** 61  $^\circ\text{C}$ .

## 2-But-3-enyl-1-(2-nitro-benzolsulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol (**163**)



Eine Lösung von **154** (308 mg, 1.00 mmol) in abs. Dichlormethan (50.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit Diallylether (147 mg, 1.50 mmol) und **[Ru]** (41 mg, 50  $\mu$ mol, 5 %) versetzt und bei Raumtemperatur 15 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule

filtriert, mit Diethylether nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 2:3,  $R_f$  = 0.23 (MTBE/Cyclohexan = 1:1)) gereinigt.

Ausbeute: 93 mg (0.30 mol, 30 %) **163**, bräunliches Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.77-1.92 (m, 2 H; H-1'), 1.99-2.14 (m, 2 H; H-2'), 4.15-4.40 (m, 2 H; H-5), 4.75-4.86 (m, 1 H; H-2), 4.89-5.03 (m, 2 H; H-4'), 5.65-



5.87 (m, 3 H; H-3', H-3, H-4), 7.58-7.83 (m, 3 H; arom H), 7.88-7.95 (m, 1 H; arom H).

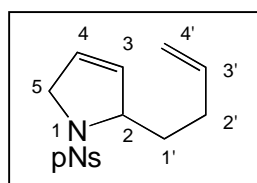
**$^{13}\text{C}$  NMR** (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.56 ( $\text{CH}_2$ ; C-2'), 34.56 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 55.89 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 67.20 (CH; C-2), 114.95 ( $\text{CH}_2$ ; C-4'), 124.27 (CH; arom CH), 124.97 (CH; C-3), 129.47 (CH; C-4), 130.04 (CH; arom CH), 131.59 (CH; arom CH), 132.43 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ), 133.52 (CH; arom CH), 137.83 (CH; C-3'), 148.17 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3104 (w), 3079 (w), 2922 (w), 2868 (w), 1640 (w), 1605 (w), 1528 (vs), 1469 (w), 1348 (vs), 1306 (m), 1198 (w), 1166 (vs), 1093 (s), 1066 (m), 1012 (m), 996 (m), 913 (m), 855 (s), 736 (vs), 707 (m), 687 (m).

**MS** (EI, 90 °C):  $m/z$  (%) = 308 (<1) [ $M^+$ ], 253 (100), 186 (16), 122 (24), 69 (10), 55 (4).

**HRMS** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 308.08308, gef. 308.0832.

### 2-But-3-enyl-1-(4-nitro-benzolsulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol (164)



Eine Lösung von **155** (308 mg, 1.00 mmol) in abs. Dichlormethan (50.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit Diallylether (147 mg, 1.50 mmol) und **[Ru]** (41 mg, 50  $\mu\text{mol}$ , 5 %) versetzt und bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur

Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:5,  $R_f$  = 0.53 (MTBE/Cyclohexan = 2:3)) gereinigt.

Ausbeute: 211 mg (0.68 mol, 68 %) **164**, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H}$  NMR** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.80-1.98 (m, 2 H; H-1'), 2.00-2.19 (m, 2 H; H-2'), 4.10-4.19 (m, 2 H; H-5), 4.47-4.60 (m, 1 H; H-2), 4.93-5.07 (m, 2 H; H-4'), 5.58-5.72 (m, 2 H; H-3, H-4), 5.81 (ddt,  $J$  = 17 Hz,  $J$  = 10 Hz,  $J$  = 6 Hz, 1 H; H-3'), 7.96-8.04 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H), 8.32-8.40 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.49 ( $\text{CH}_2$ ; C-2'), 34.68 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 55.57 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 67.01 (CH; C-2), 114.84 ( $\text{CH}_2$ ; C-4'), 124.24 (CH; arom CH), 124.73 (CH; C-3), 128.34 (CH; arom CH), 129.30 (CH; C-4), 137.57 (CH; C-3'), 143.36, 148.17 (2  $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3104 (w), 3077 (w), 2925 (w), 2868 (w), 1640 (w), 1605 (w), 1529 (vs), 1401 (w), 1349 (vs), 1306 (m), 1167 (vs), 1094 (m), 1067 (w), 1012 (w), 915 (w), 855 (m), 801 (w), 737 (s), 707 (w), 687 (m).

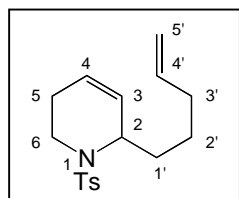
**MS** (EI, 145 °C):  $m/z$  (%) = 308 (<1) [ $M^+$ ], 253 (100), 186 (34), 122 (66), 92 (8), 76 (18), 67 (14), 55 (8).

**HRMS** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 308.08308, gef. 308.0834.

**EA** (C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S, 308.1): ber. C 54.53, H 5.23, N 9.09; gef. C 54.52, H 5.269, N 9.089.

**Smp.:** 117 °C.

### 2-Pent-4-enyl-1-(toluol-4-sulfonyl)-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin (165)



Eine Lösung von **157** (1.159 g, 3.80 mmol) in abs. Dichlormethan (120.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit Diallylether (559 mg, 5.70 mmol) und **[Ru]** (78 mg, 95 µmol, 2.5 %) versetzt und 16 h bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:9, R<sub>f</sub> = 0.15) gereinigt.

Ausbeute: 844 mg (2.76 mmol, 74 %) **165**, bräunliches Öl.

**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.43-1.79 (m, 6 H; H-1', H-2', H-5), 2.01-2.14 (m, 2 H; H-3'), 2.43 (s, 3 H; Ar-CH<sub>3</sub>), 3.05-3.23 (m, 1 H; H<sub>A</sub>-6), 3.77-3.89 (m, 1 H; H<sub>B</sub>-6), 4.20-4.33 (m, 1 H; H-2), 4.90-5.05 (m, 2 H; H-5'), 5.59 (bs, 2 H; H-3, H-4), 5.79 (ddt, *J* = 17 Hz, *J* = 10 Hz, *J* = 6 Hz, 1 H; H-4'), 7.23 (d, *J* = 8 Hz, 2 H; arom H), 7.69 (d, *J* = 8 Hz, 2 H; arom H).

**<sup>13</sup>C NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 21.42 (CH<sub>3</sub>; Ar-CH<sub>3</sub>), 22.80 (CH<sub>2</sub>; C-5), 25.26 (CH<sub>2</sub>; C-2'), 33.44 (CH<sub>2</sub>; C-3'), 34.31 (CH<sub>2</sub>; C-1'), 38.22 (CH<sub>2</sub>; C-6), 53.52 (CH; C-2), 114.64 (CH<sub>2</sub>; C-5'), 124.71 (CH; C-3), 126.89 (CH; arom CH), 127.97 (CH; C-4), 129.41 (CH; arom CH), 138.45 (CH; C-4'), 138.57, 142.89 (2 C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>).

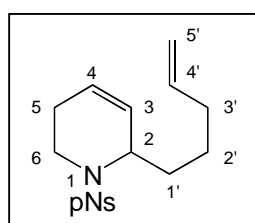
**IR** (ATR): 1/λ (cm<sup>-1</sup>) = 3072 (w), 3032 (w), 2930 (m), 2860 (w), 1953 (w), 1726 (w), 1640 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1343 (m), 1330 (m), 1288 (w), 1212 (w), 1159 (vs), 1096 (m), 956 (w), 912 (w), 815 (w), 711 (m), 687 (m).

**MS** (EI, 140 °C): *m/z* (%) = 305 (<1) [*M*<sup>+</sup>], 236 (100), 184 (12), 155 (72), 108 (4), 91 (92), 81 (44), 65 (28), 55 (24).

**HRMS** (C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>S, *M*<sup>+</sup>): ber. 305.14495, gef. 305.1457.

**EA** (C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>S, 305.1): ber. C 66.85, H 7.59, N 4.59; gef. C 66.53, H 7.602, N 4.722.

### 1-(4-Nitro-benzolsulfonyl)-2-pent-4-enyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin (166)



Eine Lösung von **158** (1.466 g, 4.40 mmol) in abs. Dichlormethan (146.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit Diallylether (648 mg, 6.60 mmol) und **[Ru]** (91 mg, 110 µmol, 2.5 %) versetzt und über Nacht bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-

Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:9,  $R_f = 0.11$ ) gereinigt.  
Ausbeute: 1.179 g (3.50 mmol, 80 %) **166**, beigefarbener Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.44-1.81 (m, 6 H; H-1', H-2', H-5), 2.01-2.16 (m, 2 H; H-3'), 3.12-3.34 (m, 1 H; H<sub>A</sub>-6), 3.83-3.98 (m, 1 H; H<sub>B</sub>-6), 4.05-4.15 (bs, 1 H; H-2), 4.94-5.08 (m, 2 H; H-5'), 5.60 (bs, 2 H; H-3, H-4), 5.79 (ddt,  $J = 17$  Hz,  $J = 10$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H; H-4'), 7.96-8.04 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H), 8.25-8.33 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.05 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 25.35 ( $\text{CH}_2$ ; C-2'), 33.44 ( $\text{CH}_2$ ; C-3'), 34.29 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 38.53 ( $\text{CH}_2$ ; C-6), 54.21 (CH; C-4), 115.03 ( $\text{CH}_2$ ; C-5'), 124.26 (CH; arom CH), 124.81 (CH; C-3), 127.86 (CH; C-4), 128.15 (CH; arom CH), 138.30 (CH; C-4'), 147.54, 149.89 (2 C<sub>q</sub>; arom C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3103 (w), 3076 (w), 3036 (w), 2934 (m), 2860 (w), 1640 (w), 1605 (w), 1527(vs), 1457 (w), 1434 (w), 1347 (vs), 1308 (m), 1211 (w), 1162 (vs), 1094 (m), 981 (w), 956 (m), 912 (m), 854 (m), 738 (s), 689 (m), 671 (m).

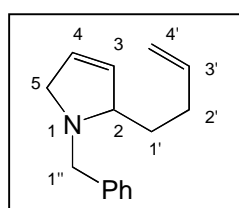
**MS** (EI, 180 °C):  $m/z$  (%) = 336 (<1) [ $M^+$ ], 267 (100), 243 (12), 186 (14), 122 (28), 80 (28), 69 (12), 55 (10).

**HRMS** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ ,  $M^+$ ): ber. 336.11438, gef. 336.1145.

**EA** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ , 336.1): ber. C 57.13, H 5.99, N 8.33; gef. C 56.87, H 5.755, N 8.395.

**Smp.:** 66 °C.

### 1-Benzyl-2-but-3-enyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol (168)



Eine Lösung von **163** (93 mg, 0.30 mmol) in DMF (3.0 ml) wurde mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (238 mg, 2.40 mmol) und Thiophenol (33 mg, 0.30 mmol) versetzt und 2 h bei 50 °C gerührt. Es wurde Benzylbromid (103 mg, 0.60 mmol) zugetropft und eine katalytische Menge an TBAI zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 2 h bei 50 °C gerührt, nach dem Abkühlen in MTBE/Wasser aufgenommen und mit MTBE extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:9,  $R_f = 0.16$  (MTBE/Cyclohexan = 1:5)) gereinigt.

Ausbeute: 35 mg (0.16 mmol, 53 %) **168**, gelbliches Öl.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.48-1.79 (m, 2 H; H-1'), 1.97-2.36 (m, 2 H; H-2'), 3.13-3.29 (m, 1 H; H<sub>A</sub>-5), 3.49-3.74 (m, 3 H; H<sub>B</sub>-5, H-2, H<sub>A</sub>-1''), 4.04 (d,  $J = 14$  Hz, 1 H; H<sub>B</sub>-1''), 4.90-5.09 (m, 2 H; H-4'), 5.68-5.96 (m, 3 H; H-3, H-4, H-3'), 7.18-7.42 (m, 5 H; arom H).

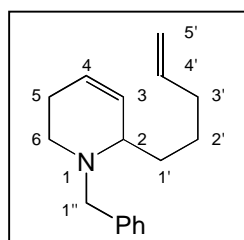
**$^{13}\text{C}$  NMR** (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 30.02 ( $\text{CH}_2$ ; C-2'), 34.05 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 59.03 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 60.24 ( $\text{CH}_2$ ; C-1''), 70.07 (CH; C-2), 114.18 ( $\text{CH}_2$ ; C-4'), 126.73 (CH; C-3), 127.02, 128.20, 128.53 (3 CH; arom CH), 131.05 (CH; C-4), 139.07 (CH; C-3'), 140.19 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3064 (m), 3027 (m), 3000 (w), 2922 (s), 2852 (m), 2785 (s), 1708 (w), 1640 (m), 1578 (m), 1519 (m), 1494 (m), 1476 (m), 1453 (s), 1374 (s), 1338 (vs), 1208 (w), 1166 (s), 1136 (m), 1075 (m), 1012 (m), 999 (m), 909 (s), 852 (m), 754 (s), 741 (s), 697 (vs).

**MS** (EI, 70 °C):  $m/z$  (%) = 213 (16) [ $M^+$ ], 158 (98), 91 (100), 65 (22).

**HRMS** ( $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}$ ,  $M^+$ ): ber. 213.15175, gef. 213.1519.

### 1-Benzyl-2-pent-4-enyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin (169)



Eine Lösung von **166** (1.086 g, 3.20 mmol) in DMF (32.0 ml) wurde mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2.534 g, 25.60 mmol) und Thiophenol (462 mg, 4.20 mmol) versetzt und 2 h bei 80 °C gerührt. Es wurde Benzylbromid (1.419 g, 8.30 mmol) zugetropft, eine katalytische Menge an TBAI zugesetzt und weitere 30 Minuten bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit MTBE/Wasser aufgenommen und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand war spektroskopisch einheitlich und bedurfte keiner weiteren Reinigung.

Ausbeute: 765 mg (3.17 mmol, 99 %) **169**, gelbliche Flüssigkeit.

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.43-1.66 (m, 4 H; H-2', H-1'), 1.98-2.07 (m, 4 H; H-5, H-3'), 2.39 (dt,  $J = 12$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H;  $\text{H}_A$ -6), 2.90 (dt,  $J = 12$  Hz,  $J = 6$  Hz, 1 H;  $\text{H}_B$ -6), 2.94 (bs, 1 H; H-2), 3.41 (d,  $J = 14$  Hz, 1 H;  $\text{H}_A$ -1''), 3.95 (d,  $J = 14$  Hz, 1 H;  $\text{H}_B$ -1''), 4.93-5.05 (m, 2 H; H-5'), 5.59-5.65 (m, 1 H; H-3), 5.75-5.87 (m, 2 H; H-4, H-4'), 7.22-7.29 (m, 1 H; arom H), 7.30-7.35 (m, 2 H; arom H), 7.36-7.41 (m, 2 H; arom H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 24.05 ( $\text{CH}_2$ ; C-2'), 24.63 ( $\text{CH}_2$ ; C-5), 32.84 ( $\text{CH}_2$ ; C-1'), 34.10 ( $\text{CH}_2$ ; C-3'), 46.27 ( $\text{CH}_2$ ; C-6), 58.23 ( $\text{CH}_2$ ; C-1''), 58.89 (CH; C-2), 114.45 ( $\text{CH}_2$ ; C-5'), 125.34 (CH; C-4), 126.81 (CH; arom CH), 128.21 (CH; arom CH), 128.90 (CH; arom CH), 130.18 (CH; C-3), 139.10 (CH; C-4'), 139.95 ( $\text{C}_q$ ; arom  $\text{C}_q$ ).

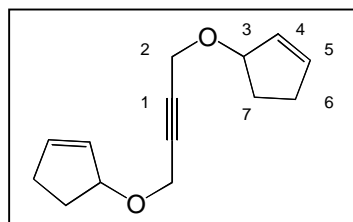
**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3063 (m), 3026 (m), 2934 (vs), 2862 (m), 2835 (m), 2796 (m), 2745 (m), 1727 (w), 1640 (m), 1494 (m), 1453 (m), 1384 (w), 1361 (m), 1327 (m), 1210 (w), 1153 (m), 1028 (m), 993 (m), 901 (s), 822 (w), 762 (w), 728 (s), 697 (vs).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 241 (4) [ $M^+$ ], 172 (100), 91 (60), 80 (4), 65 (4), 54 (2).

**HRMS** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}$ ,  $M^+$ ): ber. 241.18305, gef. 241.1833.

## 2.3 zu Kapitel 3

## 1,4-Dicyclopent-2-enyloxy-but-2-in (176)



Eine Lösung von **54** (1.00 g, 11.62 mmol) in abs. DMF (25.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß portionsweise mit Natriumhydrid (75%ige Suspension, 744 mg, 23.24 mmol) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, mit Zinndichlorid (4.41 g, 23.24 mmol) versetzt und 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Es wurde **184** (4.77 g, 46.48 mmol) zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmen lassen und über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in MTBE/Wasser aufgenommen, mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:9,  $R_f = 0.27$ ) gereinigt.

Ausbeute: 2.33 g (10.67 mmol, 92 %) **176**, gelbliche Flüssigkeit.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.78-1.86 (m, 2 H;  $\text{H}_A$ -6), 1.90-1.99 (m, 2 H;  $\text{H}_B$ -6), 2.00-2.05 (m, 2 H;  $\text{H}_A$ -7), 2.24-2.36 (m, 2 H;  $\text{H}_B$ -7), 4.08 (s, 4 H; H-2), 4.70-4.74 (bs, 2 H; H-3), 5.79-5.84 (m, 2 H; H-4), 5.90-5.95 (m, 2 H; H-5).

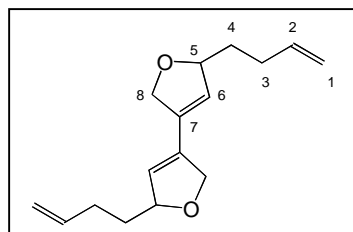
$^{13}\text{C NMR}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 30.83 ( $\text{CH}_2$ ; C-7), 31.93 ( $\text{CH}_2$ ; C-6), 56.90 ( $\text{CH}_2$ ; C-2), 83.70 ( $\text{C}_q$ ; C-1), 84.85 (CH; C-3), 131.90 (CH; C-4), 136.17 (CH; C-5).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3332 (b w), 3057 (w), 2933 (m), 2853 (m), 1726 (m), 1638 (w), 1452 (m), 1358 (s), 1325 (m), 1268 (m), 1118 (s), 1066 (vs), 1003 (m), 947 (m), 916 (m), 872 (w), 773 (w), 733 (m).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 218 (<1) [ $\text{M}^+$ ], 177 (2), 151 (8), 121 (6), 105 (4), 91 (8), 83 (26), 67 (100), 55 (16).

**HRMS** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ,  $\text{M}^+$ ): ber. 218.13068, gef. 218.1307.

## 5,5'-Di-but-3-enyl-2,5,2',5'-tetrahydro-[3,3']bifuranyl (177)



Eine Lösung von **176** (10 mg, 92  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{d}_6$ -Benzol (1.0 ml) in einem NMR-Rohr wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox mit Ethylen (30 ml) gesättigt und mit **[Ru]** (3.8 mg, 4.6  $\mu\text{mol}$ , 5 %) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt und der Umsatz 4 h lang  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Als das Edukt im Spektrum kaum noch zu

erkennen war, wurde die Reaktion abgebrochen, die Reaktionsmischung über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Diethylether nachgewaschen und die Lösung im

Vakuum zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt (11 mg, braunes Öl) ließ sich nicht unzersetzt reinigen, so daß die Analytik mit dem Rohprodukt erfolgte.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.59-1.65 (m, 2 H; H-4), 2.13-3.25 (m, 2 H; H-3), 4.66-4.80 (m, 3 H; H-8, H-6), 4.83-4.90 (m, 1 H; H-5), 5.01-5.14 (m, 2 H; H-1), 5.79-5.90 (m, 1 H; H-2).

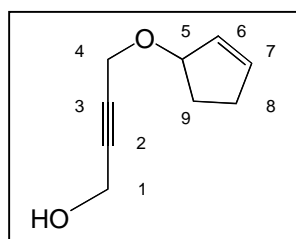
**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 30.63 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 36.12 ( $\text{CH}_2$ ; C-3), 75.44 ( $\text{CH}_2$ ; C-8), 87.15 (CH; C-5), 115.47 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 127.47 (CH; C-6), 133.29 ( $\text{C}_q$ ; C-7), 139.36 (CH; C-2).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3401 (b m), 3075 (w), 2931 (s), 2854 (w), 1952 (w), 1778 (m), 1751 (vs), 1641 (m), 1447 (m), 1358 (m), 1262 (w), 1117 (s), 1062 (vs), 916 (s), 816 (m), 7332 (w).

**GCMS**:  $m/z$  = 246 [ $M^+$ ]; weitere prominente Peaks: 191, 162, 133, 117, 105, 91, 79, 67, 55.

Bei anderen massenspektroskopischen Methoden (FAB, MALDI-TOF) konnten lediglich Zersetzungsprodukte detektiert werden.

#### 4-(Cyclopent-2-enyloxy)-but-2-in-1-ol (**185**)



Eine Lösung von **54** (999 mg, 11.60 mmol) in abs. DMSO (10.0 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur portionsweise mit Natriumhydrid (75 %-Suspension, 742 mg, 23.20 mmol) versetzt und 1 h gerührt. Unter Wasserbadkühlung wurde **184** (4.76 g, 46.40 mmol) zutropft und die Reaktionsmischung 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde in MTBE/Wasser aufgenommen, mit MTBE extrahiert, die gereinigten organischen Phasen dreimal mit Wasser und einmal mit gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und filtriert. Die Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 1:9,  $R_f$  = 0.21) gereinigt.

Ausbeute: 430 mg (2.83 mmol, 24 %) **185**, farbloses Öl. Des weiteren wurden 247 mg (1.13 mmol, 10 %) **176**, farbloses Öl, isoliert.

**$^1\text{H NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.74-1.90 (m, 1 H;  $\text{H}_A$ -8), 2.05-2.24 (m, 1 H;  $\text{H}_B$ -8), 2.26-2.60 (m, 2 H; H-9), 4.21 (dt,  $J = 2$  Hz,  $J = 2$  Hz, 2 H; H-4), 4.32 (t,  $J = 2$  Hz, 2 H; H-1), 4.68-4.80 (m, 1H; H-5), 5.84-5.94 (m, 1 H; H-6), 6.01-6.10 (m, 1 H; H-7); (OH nicht erkennbar).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 29.29 ( $\text{CH}_2$ ; C-9), 30.79 ( $\text{CH}_2$ ; C-8), 50.38 ( $\text{CH}_2$ ; C-4), 55.74 ( $\text{CH}_2$ ; C-1), 81.46 ( $\text{C}_q$ ; Alkin- $\text{C}_q$ ), 84.04 (CH; C-5), 84.23 ( $\text{C}_q$ ; Alkin- $\text{C}_q$ ), 129.86 (CH; C-6), 136.29 (CH; C-7).

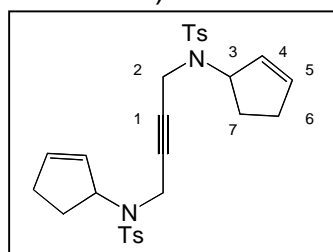
**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3377 (b m), 3053 (w), 2934 (m), 1614 (w), 1444 (m), 1358 (s), 1325 (m), 1120 (vs), 1062 (vs), 1014 (vs), 915 (m), 871 (w), 770 (m), 729 (m).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 152 (<1) [ $M^+$ ], 151 (6), 83 (20), 67 (100), 55 (10).

**HRMS** ( $C_9H_{11}O_2$ ,  $M^+-H$ ): ber. 151.07590, gef. 151.0758.

***N*-[4-*N*-Cyclopent-2-enyl-*N*-(toluol-4-sulfonyl)-amino-but-2-ynyl]-*N*-cyclopent-2-enyl-4-methyl-benzolsulfonamid (186)**

Eine Suspension von **69** (98 mg, 0.25 mmol) und Triphenylphosphin (262 mg, 1.00 mmol) in abs. THF (1.7 ml) wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit **81** (84 mg, 1.00 mmol) versetzt, auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise DEAD (174 mg, 1.00 mmol) zudosiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmen und 2 d rühren lassen. Es wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (MTBE/Cyclohexan = 3:7,  $R_f$  = 0.12) gereinigt.



Ausbeute: 63 mg (0.12 mmol, 48 %) **186**, farbloser

Feststoff.

**$^1H$  NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.66-1.80 (m, 1 H;  $H_A-6$ ), 1.92-2.16 (m, 1 H;  $H_B-6$ ), 2.18-2.38 (m, 2 H; H-7), 2.42 (s, 3 H; Ar- $CH_3$ ), 3.72 (ddt,  $J = 20$  Hz,  $J = 4$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H;  $H_A-2$ ), 3.89 (ddt,  $J = 20$  Hz,  $J = 5$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1 H;  $H_B-2$ ), 4.94-5.04 (bs, 1 H; H-3), 5.34-5.43 (m, 1 H; H-4), 5.90-5.99 (m, 1 H; H-5), 7.30 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; 2 ArH), 7.76 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H; 2 ArH).

**$^{13}C$  NMR** (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.53 ( $CH_3$ ; Ar- $CH_3$ ), 27.41 ( $CH_2$ ; C-7), 31.35 ( $CH_2$ ; C-6), 32.53 ( $CH_2$ ; C-2), 64.11 (CH; C-3), 79.75 ( $C_q$ ; C-2), 129.11 (CH; C-4), 129.48 (CH; arom CH), 137.57 ( $C_q$ ; arom  $C_q$ ), 143.23 ( $C_q$ ; arom  $C_q$ ).

**IR** (ATR):  $1/\lambda$  ( $cm^{-1}$ ) = 3060 (w), 3029 (w), 2925 (m), 2854 (w), 1712 (w), 1494 (w), 1454 (w), 1348 (s), 1336 (s), 1157 (vs), 1093 (s), 1067 (m), 1018 (w), 868 (m), 815 (m), 707 (w).

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 524 (4) [ $M^+$ ], 457 (4), 369 (100), 287 (86), 274 (66), 184 (50), 155 (42), 132 (46), 91 (98), 67 (36).

**HRMS** ( $C_{28}H_{32}N_2O_4S_2$ ,  $M^+$ ): ber. 524.18035, gef. 524.1802.

**EA** ( $C_{28}H_{32}N_2O_4S_2$ , 524.2): ber. C 64.10, H 6.15, N 5.34; gef. C 64.40, H 6.131, N 5.354.

**Smp.:** 144 °C.

## D Anhang

### 1 Abkürzungsverzeichnis

|          |                                                                                        |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| $\delta$ | Chemische Verschiebung                                                                 |
| $\mu$    | mikro                                                                                  |
| Abb.     | Abbildung                                                                              |
| abs.     | absolut                                                                                |
| Ac       | Acetyl                                                                                 |
| Acc      | Akzeptor                                                                               |
| AIBN     | Azobis(isobutyronitril)                                                                |
| arom     | aromatisch(e)                                                                          |
| b        | breit                                                                                  |
| ber.     | berechnet                                                                              |
| Bn       | Benzyl                                                                                 |
| Boc      | <i>tert</i> -Butyloxycarbonyl                                                          |
| Bz       | Benzoyl                                                                                |
| bzw.     | beziehungsweise                                                                        |
| d        | Tag(e); Dublett (NMR)                                                                  |
| dest.    | destilliert                                                                            |
| DC       | Dünnschichtchromatographie                                                             |
| DEAD     | Diethylazodicarboxylat = Azodicarbonsäurediethylester                                  |
| DEPT     | Distortionless Enchangement by Polarization Transfer                                   |
| DHP      | 2,3-Dihdropyran                                                                        |
| DMAP     | 4-Dimethylaminopyridin                                                                 |
| DMF      | Dimethylformamid                                                                       |
| DMPU     | Dimethylpropylenharnstoff = 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1 <i>H</i> )-pyrimidinon |
| DMSO     | Dimethylsulfoxid                                                                       |
| EA       | Elementaranalyse                                                                       |
| EI       | Elektronenstoß-Ionisation                                                              |
| Et       | Ethyl                                                                                  |
| eV       | Elektronenvolt                                                                         |
| g        | Gramm                                                                                  |



---

|          |                                                                 |
|----------|-----------------------------------------------------------------|
| GC-MS    | Gaschromatograph mit nachgeschaltetem massenselektiven Detektor |
| gef.     | Gefunden                                                        |
| h        | Stunde(n)                                                       |
| HMPT     | Hexamethylphosphorsäuretriamid                                  |
| HRMS     | High Resolution Mass Spectrum                                   |
| Hz       | Hertz                                                           |
| <i>i</i> | iso                                                             |
| IR       | Infrarotspektrum                                                |
| <i>J</i> | NMR-Kopplungskonstante                                          |
| jato     | Jahrestonnen                                                    |
| Kap.     | Kapitel                                                         |
| k        | kilo                                                            |
| konz.    | konzentriert                                                    |
| LM       | Lösungsmittel                                                   |
| Lsg.     | Lösung                                                          |
| m        | Multiplett (NMR); mittel (IR); milli                            |
| M        | molar                                                           |
| Me       | Methyl                                                          |
| Mes      | Mesityl                                                         |
| mg       | Milligramm                                                      |
| ml       | Milliliter                                                      |
| MHz      | Megahertz                                                       |
| min      | Minute(n)                                                       |
| MS       | Massenspektrum                                                  |
| MTBE     | Methyl- <i>tert</i> -butylether                                 |
| MTO      | Methyltrioxorhenium                                             |
| m/z      | Masse / Ladung                                                  |
| <i>n</i> | normal (Konstitution)                                           |
| nm       | Nanometer                                                       |
| NMR      | Nuclear Magnetic Resonance                                      |
| <i>o</i> | ortho                                                           |
| olefin   | olefinisch(e)                                                   |
| oNs      | 2-Nitrobenzolsulfonyl                                           |
| Ph       | Phenyl                                                          |

---

|                   |                                                          |
|-------------------|----------------------------------------------------------|
| pNs               | 4-Nitrobenzolsulfonyl                                    |
| ppm               | parts per million                                        |
| Py                | Pyridin                                                  |
| q                 | Quartett (NMR)                                           |
| R <sub>f</sub>    | Retentionsverhältnis (DC)                                |
| RT                | Raumtemperatur                                           |
| <b>[Ru]</b>       | Bis-(tricyclohexylphosphin)-benzylidenrutheniumdichlorid |
| s                 | Singulett (NMR); stark (IR)                              |
| Sdp.              | Siedepunkt                                               |
| Smp.              | Schmelzpunkt                                             |
| t                 | Triplett (NMR)                                           |
| TBAF              | Tetrabutylammoniumfluorid                                |
| TBAI              | Tetrabutylammoniumiodid                                  |
| TBAN <sub>3</sub> | Tetrabutylammoniumazid                                   |
| TBS               | <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl                          |
| <i>tert</i>       | tertiär                                                  |
| TFA               | Trifluoressigsäure                                       |
| THF               | Tetrahydrofuran                                          |
| Tosyl             | Toluol-4-sulfonyl                                        |
| Ts                | Toluol-4-sulfonyl                                        |
| verd.             | verdünnt                                                 |
| vs                | sehr stark (IR)                                          |
| w                 | schwach (IR)                                             |

## 2 Literaturverzeichnis

---

<sup>1</sup> Der Ausdruck „Metathese“ wurde von Calderon geprägt (N. Calderon, *Chem. Eng. News* **1967**, 45, 51) und geht auf das griechische „metatithemi“ (dazwischen setzen) zurück.

<sup>2</sup> Für Übersichtsartikel siehe: (a) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3140, (b) S. Blechert, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 1393, (c) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413, (d) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1998**, 371, (e) A. Fürstner, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, 1, 37, (f) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2036, (g) A. S. K. Hashmi, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 195, (h) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 446, (i) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2000**, in press.

<sup>3</sup> J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, 141, 161.

<sup>4</sup> Phillips Petroleum Company, *Hydrocarbon Process* **1967**, 46, 232.

<sup>5</sup> (a) E. R. Freitas, C. R. Gum, *Chem. Eng. Prog.* **1979**, 75, 73; (b) Shell International Chemical Company, *SHOP-Linear Alpha Olefins* (Firmenschrift), **1982**.

<sup>6</sup> R. F. Ohm, *Chemtech* **1980**, 198.

<sup>7</sup> (a) A. Dräxler, *Lichtbogen* **1980**, 29, 4; (b) A. Dräxler, A. Konietzny, *Lichtbogen* **1986**, 35, 24.

<sup>8</sup> W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romao, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4431.

<sup>9</sup> R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. J. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875.

---

<sup>10</sup> (a) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *37*, 2490, Corrigendum: *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 277, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 262, (b) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2416, (c) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247, (d) E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2758, (e) J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791, (f) S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168, (g) S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, in press.

<sup>11</sup> (a) H. G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1833, (b) U. Koert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1995**, *43*, 809.

<sup>12</sup> (a) Für eine Übersicht siehe: K. C. Nicolaou, F. Roschangar, D. Vourloumis, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2120, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2014, (b) D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O. M. Böhm, M. Cordes, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 543, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 523, (c) Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 170, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 166 (d) D. Meng, D.-S. Su, A. Balog, P. Bertinato, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, Y.-H. Zheng, T. C. Chou, L. He, S. B. Horwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2733.

<sup>13</sup> (a) K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, New York, **1997**, (b) R. R. Schrock, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1447, (c) A. G. M. Barrett, S. M. Cramp, R. S. Roberts, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1083.

<sup>14</sup> (a) R. Stragies, S. Blechert, *Synlett* **1998**, 169, (b) M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 257, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 257, (c) M. L. Randall, J. A. Tallarico, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *115*, 9610.

---

<sup>15</sup> (a) M. B. Novak, W. Risse, R. H. Grubbs, *Adv. Polymer. Sci.* **1992**, *102*, 47, (b) A. Noshay, J. E. McGrath, *Block Copolymers*, Academic Press, New York, **1977**.

<sup>16</sup> W. A. Herrmann, *Kontakte (Darmstadt)* **1991**, *3*, 29.

<sup>17</sup> M. F. Schneider, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 479-481, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 411.

<sup>18</sup> N. B. Bespalova, M. A. Bovina, M. B. Sergeeva, V. D. Oppengeim, V. G. Zaikin, *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 21.

<sup>19</sup> Für ausgewählte neuere Beispiele siehe: (a) R. Stragies, U. Voigtmann, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5465, (b) J. A. Smulik, S. T. Diver, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2271.

<sup>20</sup> A. Kinoshita, M. Mori, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8356.

<sup>21</sup> R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2628, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2518.

<sup>22</sup> (a) R. Schlund, R. R. Schrock, W. E. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8004, (b) T. Masuda, T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 51.

<sup>23</sup> (a) R. R. Schrock, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1447, (b) J. W. Park, J. H. Lee, H. N. Cho, S. K. Choi, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1191.

<sup>24</sup> (a) A. Fürstner, A. Rumbo, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2608, (b) A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1734.

<sup>25</sup> Die Hydroborierungs/Protonierungssequenz ist der *Lindlar*-Reduktion hinsichtlich der Selektivität überlegen; A. Fürstner, G. Seidel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2332.

<sup>26</sup> A. Fürstner, G. Seidel, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 75.

- 
- <sup>27</sup> (a) Für Übersichten siehe: R. R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177, (b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 342.
- <sup>28</sup> J.-U. Peters, S. Blechert, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1997**, 1983.
- <sup>29</sup> S.-H. Kim, W. J. Zuercher, N. B. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1073.
- <sup>30</sup> S.-H. Kim, N. B. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10801.
- <sup>31</sup> R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1999**, 237.
- <sup>32</sup> R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3932.
- <sup>33</sup> (a) S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4062, (b) Q. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4060, (c) M. Ahmed, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, S. M. Cramp, P. A. Procopiou, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8657.
- <sup>34</sup> R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1999**, 237.
- <sup>35</sup> J. S. Yadav, S. Sarkar, S. Chandrasekhar, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5449.
- <sup>36</sup> (a) A. Padwa, M. Meske, S. S. Murphree, S. H. Watterson, Z. Ni, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7071, (b) Statt des cancerogenen HMPT wurde DMPU verwendet.
- <sup>37</sup> T. Masquelin, D. Obrecht, *Synthesis* **1995**, 276.
- <sup>38</sup> (a) J. R. Henry, L. R. Marcin, M. C. McIntosh, P. M. Scola, G. D. Harris, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5709, (b) Für eine Übersicht siehe: O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.

---

<sup>39</sup> (a) Die Synthese wurde analog einer Vorschrift in: R. Grigg, R. Scott, P. Stevenson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 1357 durchgeführt, (b) Die Substanz wurde auf anderem Wege synthetisiert und charakterisiert in: E. D. Sternberg, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1564.

<sup>40</sup> W. J. Zuercher, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4291.

<sup>41</sup> (a) M. M. Fraser, R. A. Raphael, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 4280, (b) Die in der Literaturvorschrift verwendeten Lösungsmittel Chloroform und Benzol wurden durch Dichlormethan und Toluol ersetzt.

<sup>42</sup> J. R. Piper, L. M. Rose, T. P. Johnston, *J. Med. Chem.* **1975**, 18, 803.

<sup>43</sup> Die Abspaltung erfolgte analog: A. J. Castellino, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1006.

<sup>44</sup> R. Grigg, R. Scott, P. Stevenson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 1357.

<sup>45</sup> Die Reaktion wurde analog einer beschriebenen Vorschrift in: R. Gleiter, S. Rittinger, H. Langer, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 357 durchgeführt.

<sup>46</sup> Die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe erfolgte analog einer Vorschrift in: A. Padwa, M. Dimitroff, A. G. Waterson, T. Wu, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3986.

<sup>47</sup> J.-U. Peters, S. Blechert, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1997**, 1983.

<sup>48</sup> A. Rückert, *Dissertation*, TU Berlin, **1999**.

<sup>49</sup> Für eine Übersicht siehe: (a) W. R. Roush, *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost, I. Fleming (Eds.), Pergamon, New York, **1991**, Vol. 5, 513, (b) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 10.

<sup>50</sup> (a) *Diels-Alder*-Reaktionen lassen sich nach dem relativen energetischen Abstand der Grenzorbitale in drei Typen einteilen: normale, neutrale, inverse *Diels-Alder*-Reaktion. (b) J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773, (c) R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *40*, 569.

<sup>51</sup> Für eine Übersicht siehe: A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1976**, 65.

<sup>52</sup> Die Reaktionsssequenz Enin-Metathese / Silyletherspaltung / Allyloxydation im Ein-Topf-Verfahren wurde bei der Synthese von  $\alpha$ -Triticen angewendet: R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2628, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1518.

<sup>53</sup> (a) Für eine Übersicht siehe: G. Poli, G. Giambastiani, A. Heumann, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5959, (b) B. M. Trost, J. I. Luengo, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8239.

<sup>54</sup> Das Substrat vom Typ **V** wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. A. Fürstner, MPI für Festkörperforschung, Mülheim/Ruhr zur Verfügung gestellt.

<sup>55</sup> (a) Das Substrat vom Typ **I** mit  $n = 6$  (*N*-(*Z*)-Cyclododec-2-enyl-4-methyl-*N*-prop-2-ynyl-benzolsulfonamid) wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. A. Fürstner zur Verfügung gestellt; (b) A. Fürstner, H. Szillat, B. Gabor, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8304.

<sup>56</sup> (a) H. C. Brown, H. M. Hess, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2206, (b) Diese für die Darstellung von 2-Cyclopenten-1-ol beschriebene Methode wurde auch für die Darstellung von 2-Cyclohexen-1-ol verwendet.

<sup>57</sup> Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Longman, 1989, 578.

<sup>58</sup> (a) S.-W. Kim, K. Nagao, I. Yoshimura, Y. Ozaki, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, *28*, 989, (b) N. Heap, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 164.

<sup>59</sup> K. M. Short, C. B. Ziegler, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 355.



- 
- <sup>60</sup> G. Pandey, B. B. V. S. Sekhar, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1483-1494.
- <sup>61</sup> I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, erster korrigierter Nachdruck der 1. Auflage, **1988**, Verlag Chemie, Weinheim.
- <sup>62</sup> (a) W. J. Nobel, *Chemie in unserer Zeit* **1983**, *17*, 159, (b) W. J. Nobel, H. Kelm, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 887.
- <sup>63</sup> (a) M. Shanmugasundaram, R. Raghunathan, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5241, (b) C. W. Jefford, G. Bernardinelli, J. Tanaka, T. Higa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 159.
- <sup>64</sup> Y. Kishi, M. Aratani, H. Tanino, T. Fukuyama, T. Goto, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, 64.
- <sup>65</sup> S. C. Schürer, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1877.
- <sup>66</sup> (a) M. Mori, N. Sakakibara, A. Kinoshita, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6082, (b) Die Cycloadditionen wurden analog der in (a) für die Umsetzung des homologen Sechsringheterocyclus‘ mit Maleinimid und Acetylendicarbonsäuredimethylester beschriebenen Bedingungen durchgeführt.
- <sup>67</sup> S.-I. Murahashi, Y. Taniguchi, Y. Imada, Y. Tanigawa, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3292.
- <sup>68</sup> Für eine Übersicht siehe: (a) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473, (b) R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345.
- <sup>69</sup> L. S. Hegedus, *Organische Chemie mit Übergangsmetallen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1995**, 96.
- <sup>70</sup> Für eine Übersicht siehe: (a) M. E. Maier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 811, (b) E.-i. Negishi, T. Takahashi, *Synthesis* **1988**, 1.

---

<sup>71</sup> D. R. Swanson, C. J. Rousset, E.-i. Negishi, T. Takahashi, T. Seki, M. Saburi, Y. Uchida, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3521.

<sup>72</sup> L. S. Hegedus, *Organische Chemie mit Übergangsmetallen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1995**, 105.

<sup>73</sup> N. Uesaka, F. Saitoh, M. Mori, M. Shibasaki, K. Okamura, T. Date, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5633.

<sup>74</sup> N. Uesaka, M. Mori, K. Okamura, T. Date, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4542.

<sup>75</sup> (a) Acc = 2-Nitrobenzolsulfonyl: A. L. J. Beckwith, G. F. Meijs, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1922, (b) Acc = 4-Nitrobenzolsulfonyl: analog (a) in 90 % Ausbeute.

<sup>76</sup> (a) Acc = Ts: A. Padwa, M. Dimitroff, A. G. Waterson, T. Wu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3986, (b) Acc = 2- bzw. 4-Nitrobenzolsulfonyl: analog Darstellung der entsprechenden Allylderivate in quantitativer (oNs) bzw. 93 % (pNs) Ausbeute: A. L. J. Beckwith, G. F. Meijs, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1922.

<sup>77</sup> Die Abspaltung der Ts-Schutzgruppe wurde analog der beschriebenen Methode durchgeführt: E. Alonso, D. J. Ramón, M. Yus, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 14355.

<sup>78</sup> T. Fukuyama, C.-K. Jow, M. Cheung, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6373.

<sup>79</sup> Das „Zirconocen“-Derivat wurde, wie in Schema 50 beschrieben, dargestellt.

<sup>80</sup> E. Piers, J. R. Grierson, C. K. Lau, I. Nagakura, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 210.

<sup>81</sup> C. Xi, M. Kitora, K. Nakajima, T. Takahashi, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 945.

<sup>82</sup> Die Tosylierungsbedingungen wurden analog literaturbeschriebener Bedingungen für allylische Alkohole durchgeführt: (a) D. R. Borchering, S. A. Scholtz, R. T.

---

Borchardt, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5457, (b) J. E. Baldwin, M. Bradley, N. J. Turner, R. M. Adlington, A. R. Pitt, H. Sheridan, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 8203, (c) P. N. Culshaw, J. C. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1201.

<sup>83</sup> W. Hückel, R. Bross, *Lieb. Ann.* **1963**, 664, 1.

<sup>84</sup> J. Brokatzky-Geiger, W. Eberbach, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2383.

<sup>85</sup> (a) D. P. Curran, S. A. Gothe, S.-M. Choi, *Heterocycles* **1993**, *35*, 1371, (b) R. B. Moffett, *Org. Syn. Coll. Vol. IV*, 238, (c) F. G. Bordwell, R. J. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1141.

<sup>86</sup> J. P. A. Harrity, M. S. Visser, J. D. Gleason, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1488.

<sup>87</sup> P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2377.

<sup>88</sup> Die Benennung der Substanzen mit dem *Beilstein AutoNom Program Version 4.0* und entspricht der Beilstein-Nomenklatur. Die Numerierung der Atome in den Strukturabbildungen dient der Zuordnung in den NMR-Spektren und entspricht nicht immer der Numerierung im Namen.