

**Palladium-katalysierte Dominoreaktionen mit Bicyclopropylen  
in flüssiger und an fester Phase**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

**Hanno Nüske**

aus

Rotenburg/Wümme

Göttingen 2000

D7

Referent: Prof. Dr. A. de Meijere

Korreferent: Prof. Dr. H. Lackner

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Oktober 2000

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. A. de Meijere in der Zeit vom Oktober 1997 bis September 2000 im Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen angefertigt.

Meinem Lehrer, Herr Prof. A. de Meijere, möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des interessanten Themas, seine vielen hilfreichen Anregungen, seine Diskussionsbereitschaft und die stete Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit herzlich danken.

*Für Margarita*

# Inhaltsverzeichnis

<b>A. EINLEITUNG</b>	1
<b>B. HAUPTTEIL</b>	14
<b>1. Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktionen mit Bicyclopropyliden</b>	14
1.1. Vorüberlegungen	14
1.2. Optimierung der Heck-Diels-Alder-Reaktion zum 8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester	18
1.2.1. Variation des Katalysatorsystems	19
1.2.2. Variation der Reaktionsbedingungen	20
1.2.2.1. Hochdruckbedingungen	20
1.2.2.2. Konzentrierte Reaktionsführung	22
1.2.2.3. Einfluß von Additiven	23
1.3. Darstellung von Spiro[2.5]octenen	25
1.3.1. Aryliodide als Substrate in der Heck-Diels-Alder-Reaktion	25
1.3.2. Alkenyliodide als Substrate in der Heck-Diels-Alder-Reaktion	27
1.3.3. Bromide als Substrate in der Heck-Diels-Alder-Reaktion	29
1.3.4. Einflüsse von Substituenten am Arylhalogenid	32
1.3.5. Einflüsse von Substituenten am Dienophil	36
1.3.6. Substituierte Bicyclopropylidene in der Heck-Diels-Alder-Reaktion	42
1.3.7. Methyl 2-Chlor-2-cyclopropylidenacetat in der Heck-Diels-Alder-Reaktion	45
1.3.8. Synthese von Allylidencyclopropanen und ihre Verwendung als Diene	47
1.4. Mehrfache Heck-Diels-Alder-Reaktionen an Oligohalogenbenzolen	52
1.5. Die Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktion an fester Phase	63
<b>2. Domino-Heck-<math>\pi</math>-Allylpalladium-Reaktionen mit Bicyclopropyliden</b>	70
2.1. Vorüberlegungen	70
2.2. Intermolekulare Reaktionen	74
2.2.1. Sauerstoff-Nukleophile	74
2.2.2. Kohlenstoff-Nukleophile	76
2.2.3. Darstellung von Glycinesterderivaten	78
2.2.4. Stickstoff-Nukleophile	82
2.2.4.1. Darstellung von 1,2,5,6-Tetrahydropyridinen	85
2.3. Inter-Intramolekulare Reaktionen zur Darstellung von Heterocyclen	90

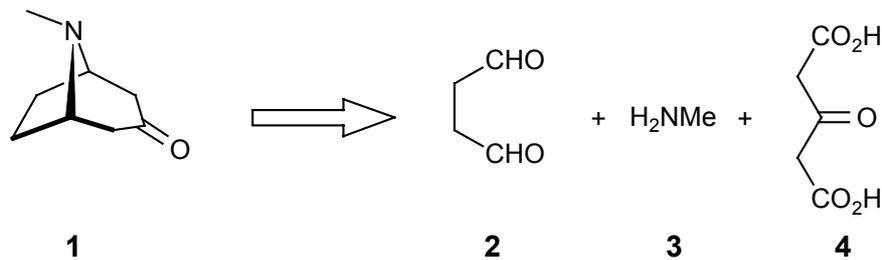
<b>C. EXPERIMENTELLER TEIL</b>	98
<b>1. Allgemeines</b>	98
<b>2. Darstellung der Verbindungen</b>	100
2.1. Heck-Diels-Alder-Reaktionen	100
2.1.1. Optimierung der Heck-Diels-Alder-Reaktion zum 8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester	100
2.1.1.1. Variation des Katalysatorsystems	100
2.1.1.2. Variation der Reaktionsbedingungen	101
2.1.1.2.1. Hochdruckbedingungen	101
2.1.1.2.2. Konzentrierte Reaktionsführung	102
2.1.1.3. Einfluß von Additiven	104
2.1.2. Darstellung von Spirooctenen	106
2.1.2.1. Spirooctene aus Aryliodiden	106
2.1.2.2. Spirooctene aus Alkenyliodiden	115
2.1.2.3. Spirooctene aus Aryl- und Alkenylbromiden	118
2.1.2.4. Verwendung substituierter Aryliodide	122
2.1.2.5. Verwendung substituierter Dienophile	139
2.1.2.6. Verwendung von substituiertem Bicyclopropylyden	147
2.1.2.7. 2-Chlor-2-cyclopropylydenacetat in der Heck-Diels-Alder-Reaktion	148
2.1.2.8. Synthese von Allylidencyclopropanen und ihre Verwendung als Diene	149
2.1.3. Oligohalogenbenzole als Substrate	153
2.1.4. Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktionen an fester Phase	170
2.2. Domino-Heck- $\pi$ -Allylpalladium-Reaktionen mit Bicyclopropylyden	176
2.2.1. Intermolekular	176
2.2.1.1. Sauerstoff-Nukleophile	176
2.2.1.2. Kohlenstoff-Nukleophile	178
2.2.1.3. Darstellung von Glycinesterderivaten	182
2.2.1.4. Stickstoff-Nukleophile	186
2.2.1.4.1. Darstellung von 1,2,5,6-Tetrahydropyridinen	197
2.2.2. Inter-Intramolekulare Reaktionen	199
2.2.2.1. Sauerstoff-Nukleophile	199
2.2.2.2. Stickstoff-Nukleophile	200

<b>D. ZUSAMMENFASSUNG</b>	206
<b>E. LITERATUR UND ANMERKUNGEN</b>	209
<b>F. SPEKTRENANHANG</b>	234
<b>G. RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN</b>	278

## A. Einleitung

Das Gebiet der organischen Synthese besitzt von jeher eine besondere Faszination. Kreativität und Einfallsreichtum des Chemikers sind immer wieder aufs neue gefordert, wenn es gilt, die in der Natur in unübersehbarer Fülle vorgefundenen Verbindungen und Strukturen zu synthetisieren, oder durch den Menschen gestellte Aufgaben zu lösen und aus wissenschaftlicher Sicht interessante Moleküle zum ersten Male entstehen zu lassen.<sup>[1]</sup>

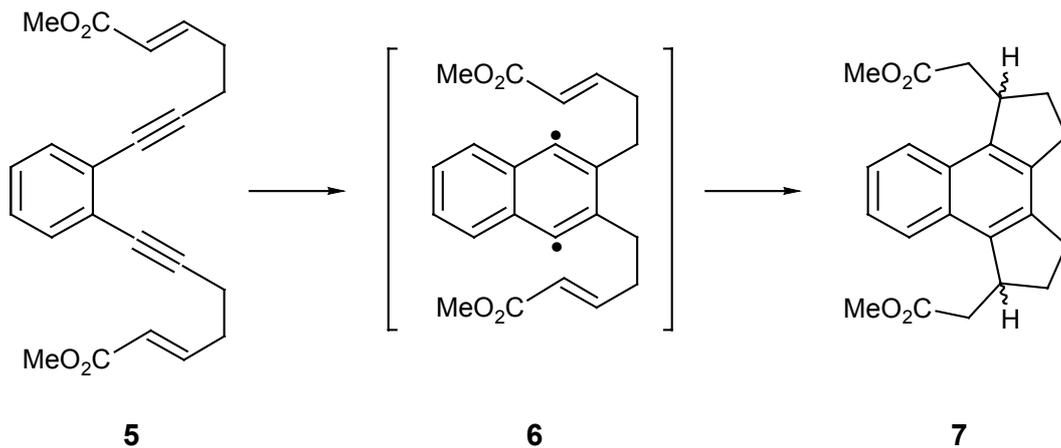
Eine besonders elegante Vorgehensweise ist dabei die Anwendung von Reaktionskaskaden oder sogenannten Domino-Reaktionen, bei denen ein entstehendes Produkt sofort weitere Reaktionen eingeht, sei es gleichen Typs, oder daß es einen völlig anderen Weg einschlägt.<sup>[2]</sup> Ein frühes Beispiel dafür ist die Totalsynthese des Tropinons (**1**) durch Sir Robert Robinson aus dem Jahre 1917, in der durch die Reaktion von Methylamin mit Succindialdehyd die Bühne bereitet wird für zwei aufeinanderfolgende Mannich-Reaktionen, die den Naturstoff aufbauen (Schema 1).<sup>[3]</sup>



Schema 1. Tropinon-Synthese nach Robinson.<sup>[3]</sup>

Da mit solchen Sequenzen eine ganze Reihe neuer Bindungen in einem einzigen Verfahrensschritt (Ein-Topf, one-pot) geknüpft und dabei oftmals inhärente Steuerungseffekte ausgenutzt werden können, um hohe Regio-, Diastereo- oder Enantioselektivitäten zu erreichen,<sup>[4]</sup> ist es nicht verwunderlich, daß Domino-Reaktionen eine immer wichtigere Rolle bei der Darstellung komplexer Moleküle spielen.<sup>[5]</sup>

Die Verfahrensweise, die dem „Domino-Effekt“ hierbei am nächsten kommt, baut zunächst ein Molekül auf, welches eine Reihe reaktiver Funktionalitäten trägt und bei geeigneter Anregung über mehrere Zwischenstufen von selbst zum Endprodukt reagiert. So stellten Grissom et al. zunächst das 1,2-bis-Enin **5** dar, welches dann in einer Bergman-Cyclisierung<sup>[6]</sup> mit nachfolgendem intramolekularem Abfangen des entstehenden 1,4-Dehydrobenzols durch doppelte radikalische 5-*exo-trig*-Cyclisierung zum Tetracyclus **7** reagierte (Schema 2).<sup>[7]</sup>

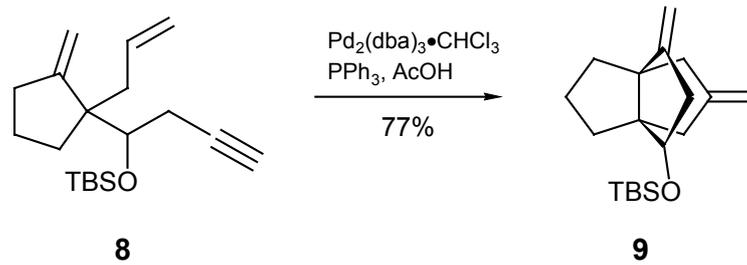


Schema 2. Bergman-Cyclisierung mit doppeltem Radikalabfang nach Grissom.<sup>[7]</sup>

Die andere Möglichkeit besteht darin, in der Lösung mehrere verschiedene Reagentien zu vereinigen, die dann in einer Mehrkomponenten-Reaktion die Zielstruktur ergeben. Zu diesem Typus gehören z. B. die schon erwähnte Mannich-Reaktion von Aminen, Aldehyden und Carbonylverbindungen<sup>[8]</sup> und die Vierkomponenten-Kondensation nach Ugi,<sup>[9]</sup> in der aus Amin, Carbonylverbindung, Isocyanat und einer Säurekomponente  $\alpha$ -Aminosäurederivate hergestellt werden können.<sup>[10]</sup> Auch diese Reaktion hat ihr Können in einigen Naturstoff-Synthesen unter Beweis gestellt.<sup>[11]</sup>

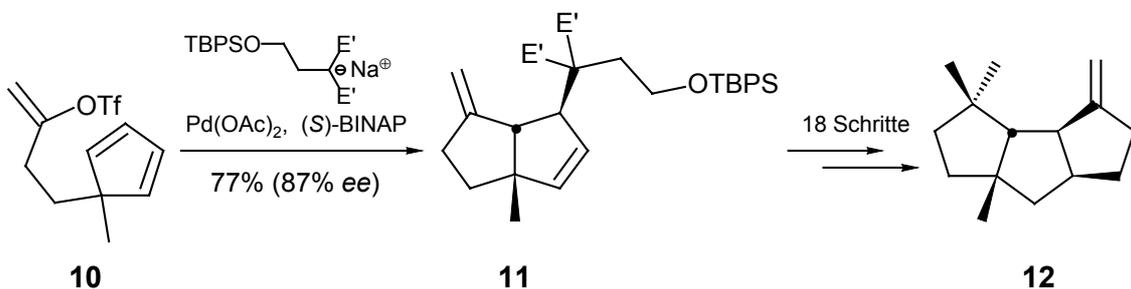
Zu diesen Klassikern haben sich in den letzten Jahrzehnten die Reaktionen mit Beteiligung von Übergangsmetallen gesellt. Dieses Gebiet steht heute im Mittelpunkt intensivster Forschungstätigkeit, auch wenn es bereits eine Fülle von Erkenntnissen und Fortschritten hervorgebracht hat.<sup>[12]</sup> Zwei Aspekte dieser Chemie prädestinieren sie für eine weiterhin steile Karriere: Die Möglichkeit, große strukturelle Veränderungen mit katalytischen Mengen an metallorganischen Reagentien einzuleiten und dies mit großer Chemo-, Regio- und vielfach auch Stereoselektivität. Zwar müssen oftmals für einen bestimmten Zweck genau definierte Katalysatoren und Bedingungen erst gefunden werden, aber sind sie erarbeitet, so ist man im

Besitz einer magischen Kugel, die *eine* spezielle Transformation bewirkt und bei mildesten Bedingungen die übrigen im Molekül vorliegenden Funktionalitäten unverändert läßt. Eine große Zahl von eleganten Transformationen zeigt das Potential dieser Chemie; so gelang Trost et al., durch eine Domino-Sequenz von zwei aufeinanderfolgenden intramolekularen Carbo-palladierungen aus dem Dienin **8** in guter Ausbeute das [3.3.3]Propellan **9** darzustellen (Schema 3).<sup>[13]</sup>



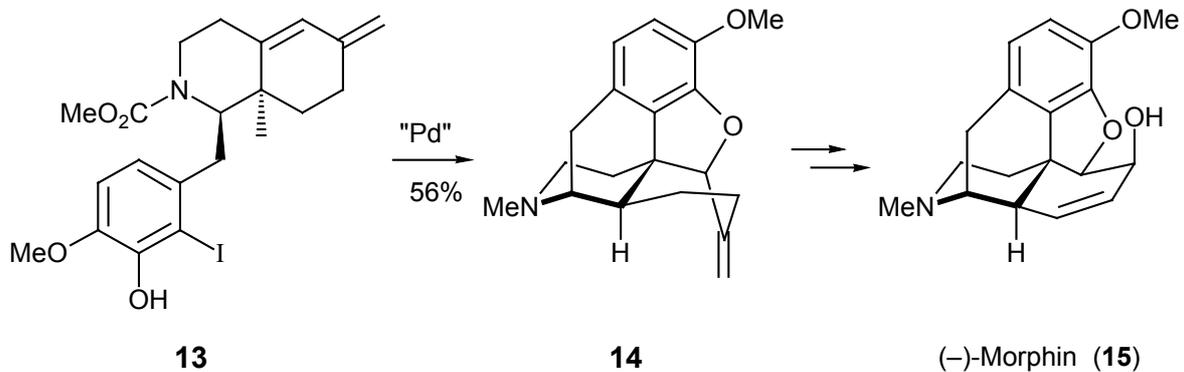
Schema 3. Aufbau des [2.2.2]-Propellangerüsts nach Trost et al.<sup>[13]</sup>

Ein noch imposanteres Beispiel von Trost et al. ist die Reißverschluß-Sequenz, bei der unter Palladium-Katalyse aus einem acyclischen Vorläufermolekül in einem Schritt ein Heptaspirocyclus gebildet wurde.<sup>[14]</sup> Neben diesen Beispielen für intramolekulare Reaktionen gibt es auch eine Fülle von intermolekularen; zu nennen wäre z. B. die von Grigg gezeigte Sequenz von Cyclisierung und Abfangen der intermediären  $\pi$ -Allylpalladiumspezies mit Anionen.<sup>[15]</sup> Diese Strategie wurde erfolgreich in der Synthese von  $(-)\text{-}\Delta^9(12)\text{-Capnellen}$  (**12**) eingesetzt (Schema 4).<sup>[16]</sup>



Schema 4. Darstellung von  $(-)\text{-}\Delta^9(12)\text{-Capnellen}$  (**12**).<sup>[16]</sup>

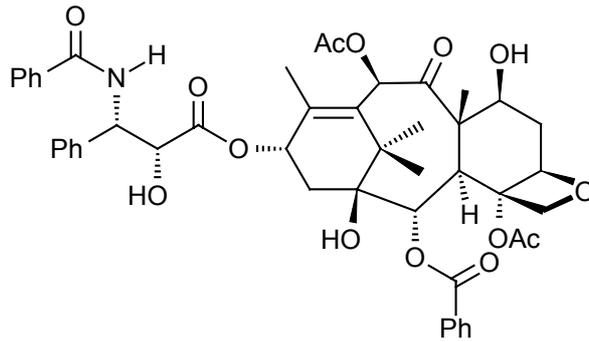
Auch rein intramolekulare Varianten sind erarbeitet worden, so war ein Schlüsselschritt bei der Synthese von (-)-Morphin (**15**) durch Overman eine Heck-Reaktion mit nachfolgendem nukleophilen Angriff einer phenolischen OH-Gruppe an einem  $\pi$ -Allylpalladium-Intermediat (Schema 5).<sup>[17]</sup>



"Pd" = Pd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

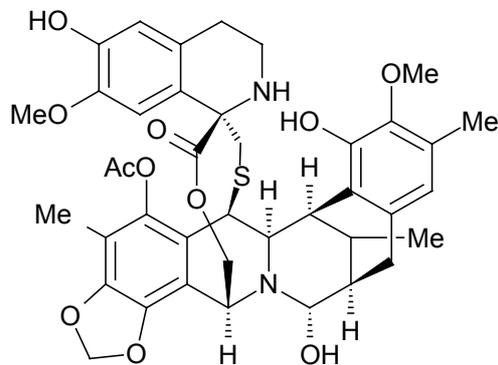
Schema 5. Darstellung von (-)-Morphin nach Overman.<sup>[17]</sup>

Wie schon anhand dieser wenigen Beispiele deutlich wird, hat die Naturstoff-Synthese von diesen neuen Verfahren besonders profitiert.<sup>[18]</sup> Viele der heute in der Medizin eingesetzten Wirkstoffe verdanken ihre Entwicklung den Anregungen aus der Natur, so wurde das erste Antibiotikum, Penicillin, aus dem Schimmelpilz *Penicillium notatum* isoliert.<sup>[19]</sup> Mehr denn je besteht heute ein großer Bedarf an Medikamenten mit neuen Wirkmechanismen, zum einen, da der breite und ungezielte Einsatz von Antibiotika viele Arzneistoffe durch Resistenzentwicklung bei den Erregern unwirksam werden lässt,<sup>[20]</sup> zum anderen, weil „alte“ Krankheiten wie Krebs noch heute nicht zufriedenstellend therapiert werden können. Aus Naturstoffen werden häufig solche neuen Leitstrukturen ermittelt, prominentestes Beispiel ist hier das Paclitaxel („Taxol“<sup>TM</sup>) **16**.<sup>[21]</sup>



Paclitaxel (Taxol™) **16**

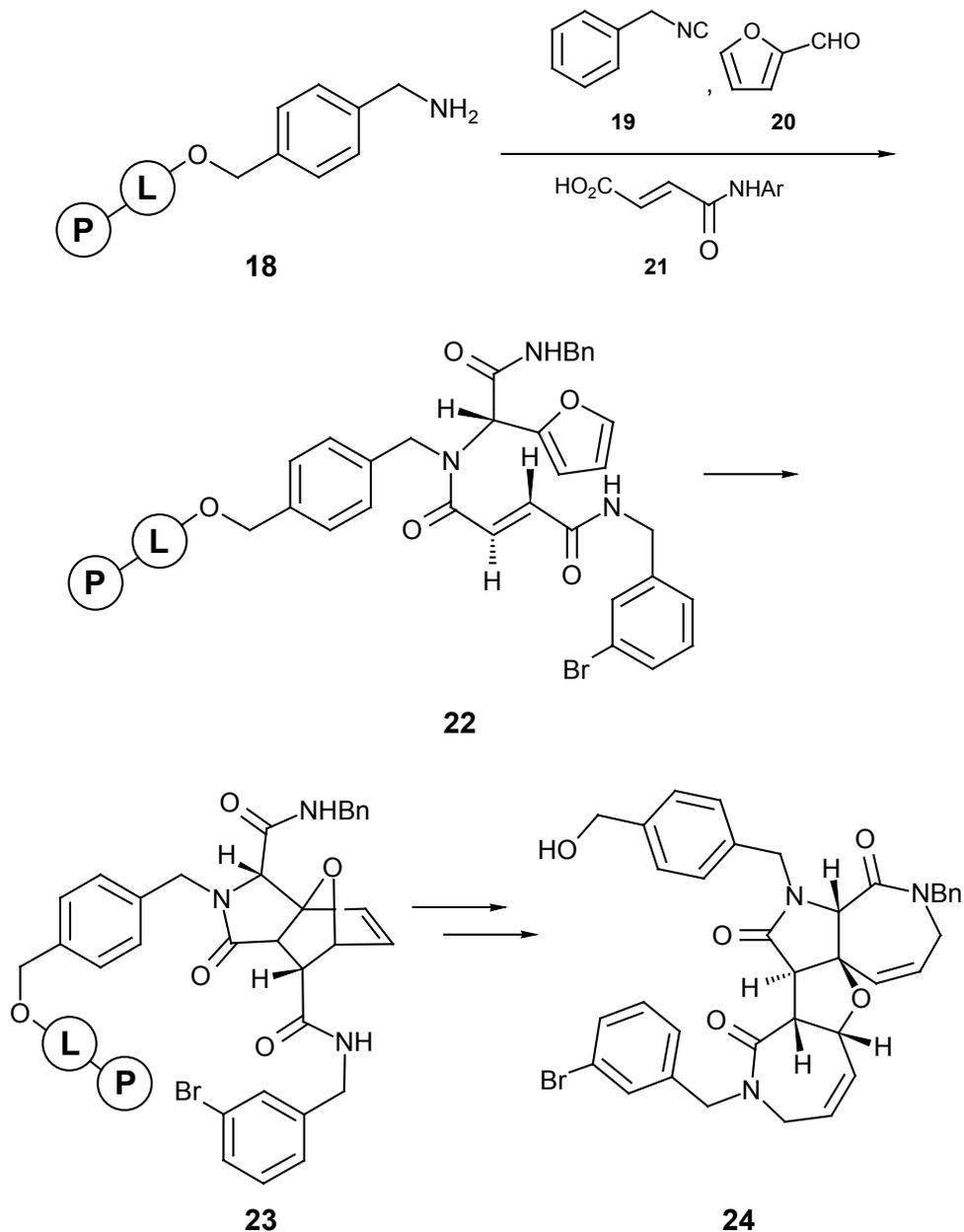
Ist eine neue aktive Substanz isoliert, so ist die erste Aufgabe, größere Mengen herzustellen, zunächst für die umfassenden Prüfungen und später für die Therapie, dabei können viele nur in geringen Mengen direkt aus der Natur isoliert werden.<sup>[22]</sup> Ein Beispiel hierfür ist das Ecteinascidin 743 (**17**),<sup>[23]</sup> welches gute Antitumoreigenschaften aufweist. Da diese Substanz aus der Manteltierart *Ecteinascidia turbinata* isoliert wurde, ist es offensichtlich, daß wegen dieser knappen Ressource eine Totalsynthese geboten war.



Ecteinascidin 743 (**17**)

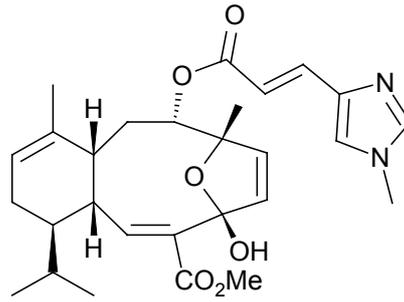
Darüber hinaus gilt es häufig, eine Vielzahl von Varianten zu synthetisieren, um Struktur-Wirkungs-Beziehungen aufzuklären und die Wirkung zu optimieren. Hierbei hat eine Methode eine ungeahnt breite Renaissance erfahren, die seit 4 Jahrzehnten nicht mehr aus der Peptidsynthese<sup>[24]</sup> wegzudenken ist: die organische Synthese an fester Phase.<sup>[25]</sup> Bei diesem Verfahren werden Substrate über sogenannte Linker (L) an ein polymeres Trägermaterial (P) gebunden und chemischen Modifikationen unterworfen. Eine Vielzahl von Linkern für die unterschiedlichsten Anwendungen steht mittlerweile zur Verfügung,<sup>[26]</sup> so daß ein breites Spektrum organischer Reaktionen an fester Phase durchgeführt werden kann.<sup>[27]</sup> Der Hauptvorteil bei diesen Verfahren liegt in der wesentlich vereinfachten Reaktionsdurchführung, bei der aufwendige Reinigungs- und Trennvorgänge entfallen und sich bessere Möglichkeiten zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes bieten. Der wesentliche Aspekt, der die Festphasensynthese auch für die industrielle Forschung interessant macht, ist die Möglichkeit zur weitgehenden Automatisierung der Abläufe unter Einsatz von Synthese-Robotern.

Ein gutes Beispiel für die Festphasen-Synthese ist die Darstellung des Tetracyclus **24** nach Schreiber et al.<sup>[28]</sup> Eine Vier-Komponenten-Reaktion nach Ugi an fester Phase ergibt das Edukt für eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion. Nach dieser Domino-Reaktion unter Bildung des Tricyclus **23** wurden die Amidfunktionen allyliert, sodann erfolgte eine Metathesenreaktion mit Ringöffnung und zweifachem Ringschluß. Die nachfolgende Abspaltung vom Harz ergab dann **24** (Schema 6).<sup>[29]</sup>

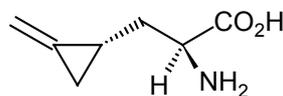
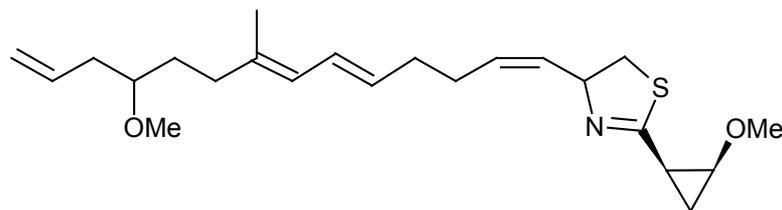
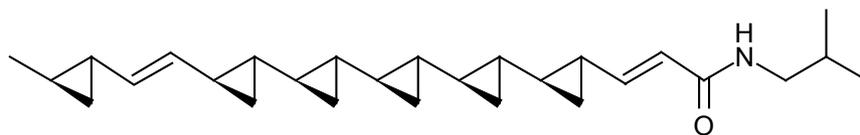


Schema 6. Synthese komplexer Strukturen an fester Phase.<sup>[29]</sup>

Mittlerweile werden komplexeste Naturstoffe an fester Phase aufgebaut,<sup>[30]</sup> und der Einsatz kombinatorischer Verfahren ermöglicht es dabei, bequem eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Analoga herzustellen.<sup>[31]</sup> Das Screening solcher Substanz-Bibliotheken ist der wesentliche Schritt zur Leitstruktur-Optimierung und zur Identifizierung potenter neuer Substanzen. Nicolaou et al. nutzten diese Verfahren, um eine Bibliothek von über 60 Varianten von Sarcodictyin A **25** zu erstellen und diese auf ihre Wirksamkeit zu testen.<sup>[32]</sup>

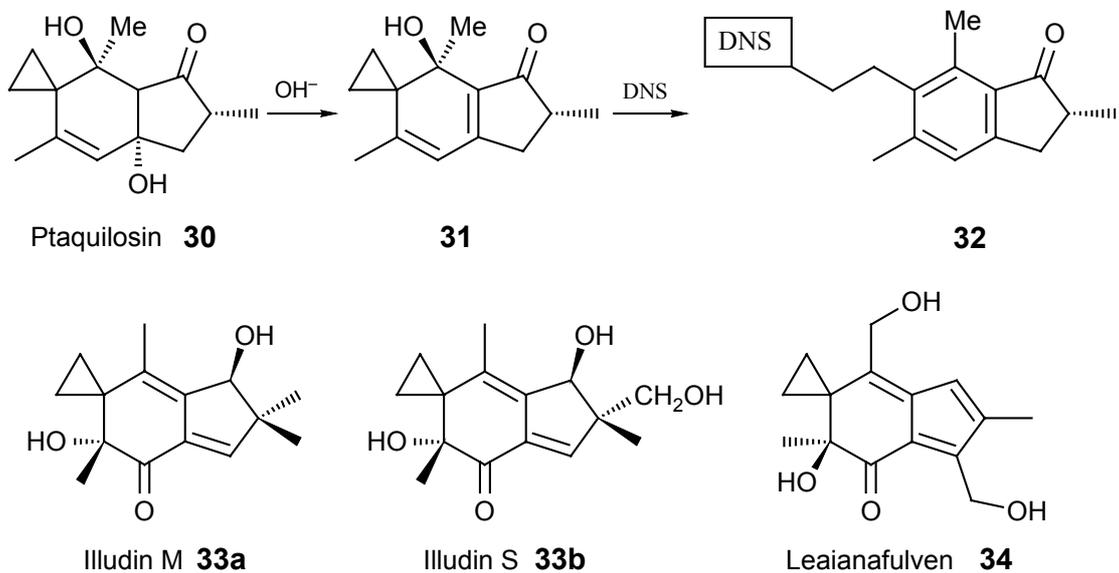
Sarcodictyin A **25**

In vielen Naturstoffen, die das Interesse der Wissenschaft fanden, finden sich dreigliedrige Ringe als wichtige Strukturelemente,<sup>[33]</sup> angefangen von einfachen Verbindungen wie 1-Aminocyclopropancarbonsäure (1-ACC, **26**), einer in grünen Pflanzen ubiquitären Aminosäure<sup>[34]</sup>, und Hypoglycin A **27**, dem toxischen Inhaltsstoff von *Blyhia sapida*,<sup>[35]</sup> bis hin zu komplexen Molekülen wie Curacin **28** mit mitosehemmender Wirkung<sup>[36]</sup> und dem sechs Cyclopropan-Einheiten enthaltenden U106305 **29**,<sup>[37]</sup> welches biologische Aktivität im Cholesterin-Stoffwechsel zeigt (Schema 7).

1-ACC **26**Hypoglycin A **27**Curacin **28**U106305 **29**

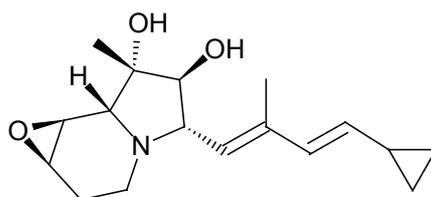
Schema 7. Naturstoffe mit Cyclopropan-Einheiten.

Darüber hinaus geht die Einführung einer Cyclopropan-Einheit in vorhandene Strukturen oft mit einer Erhöhung der biologischen Aktivität einher, was einerseits mit der Reaktivität dieser Gruppe zusammenhängen kann, andererseits auch auf konformationelle Einflüsse zurückzuführen ist.<sup>[38]</sup> Aufschlußreich waren hier Untersuchungen über die Sesquiterpene Ptaquilosin,<sup>[39]</sup> **30** Illudin M **33a** und Illudin S<sup>[40]</sup> **33b**. Diese zeigten eine starke cancerogene Aktivität,<sup>[41]</sup> welche aus der elektrophilen Natur des unter alkalischen Bedingungen gebildeten Dienons **31** resultiert.<sup>[42]</sup> Dieses bildet unter Öffnung des Cyclopropanringes Addukte mit den Aminosäuren Guanin und Adenin, worauf es zum Bruch des DNS-Stranges kommt.<sup>[43]</sup> Die strukturell verwandte Substanz Leaianafulven **34** wurde aus dem Pilz *Mycena leaiana* isoliert und zeigt cytotoxische Eigenschaften (Schema 8).<sup>[44]</sup>



Schema 8. Sesquiterpen-Naturstoffe mit Cyclopropan-Einheit.

Die konformationellen Effekte äußern sich bei Verbindungen mit Cyclopropyl-Gruppen in einer höheren Affinität zu enzymatischen Rezeptoren, wodurch sowohl eine höhere intrinsische Aktivität, als auch eine inhibitorische Wirkung resultieren kann, etwa durch Hemmung von Stoffwechselprozessen.<sup>[45]</sup> Ein Beispiel ist das Antibiotikum Cyclizidin **35**, in dem der Heterocyclus für die Aktivität, die Cyclopropyl-Einheit für die Rezeptor-Wirkstoff-Wechselwirkung wichtig ist.<sup>[46]</sup>



Cyclizidin **35**

Auch pharmakokinetische Effekte lassen sich erzielen, so erhöht die Annelierung einer Cyclopropan-Einheit in **37** die Säurestabilität um den Faktor 12 gegenüber der Verbindung **36** ohne Cyclopropan-Einheit (Abbildung 1).<sup>[47]</sup>

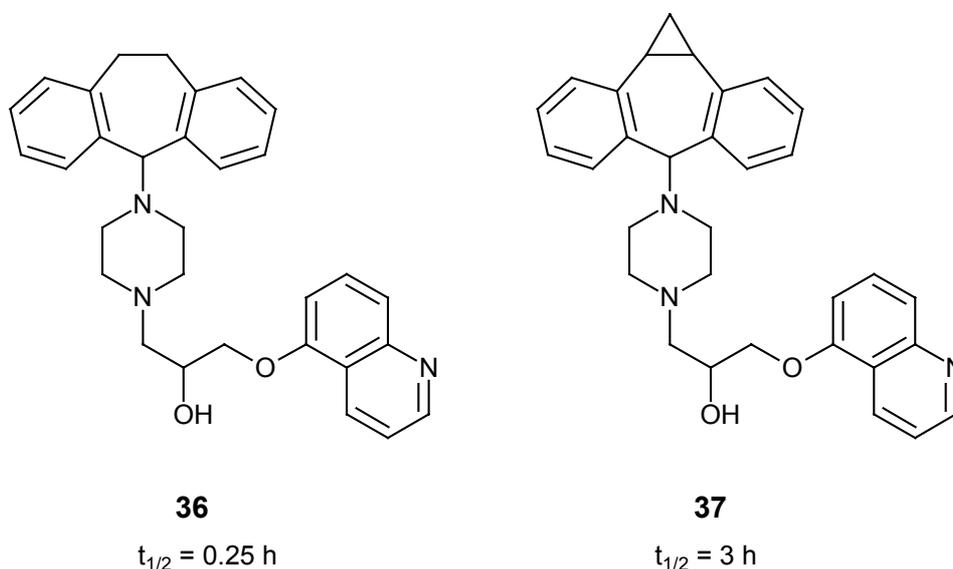
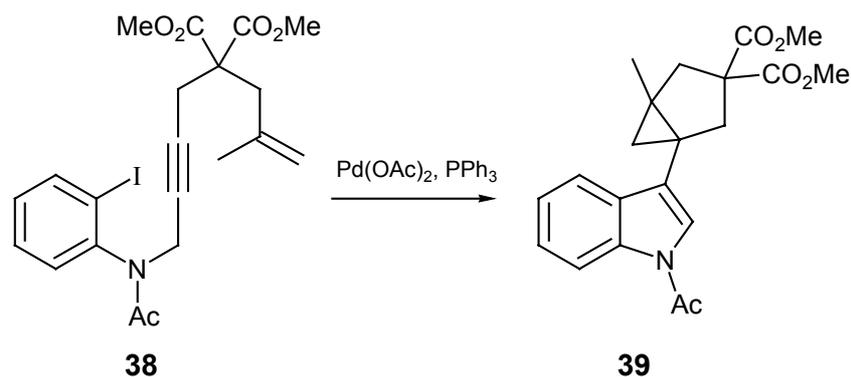


Abbildung 1. Pharmakokinetischer Effekt durch Einführung einer Cyclopropan-Einheit.

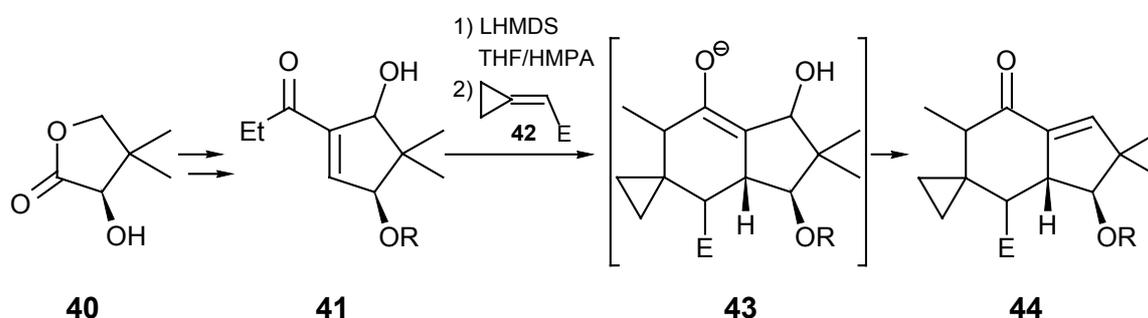
Vor diesem Hintergrund ist es verständlich, wieso sich die Chemie der Cyclopropanerivate seit der ersten Darstellung des kleinsten Kohlenstoffringes durch Perkin<sup>[48]</sup> einer regen Forschungstätigkeit erfreut.<sup>[49]</sup> Auch hier hatte die Einführung Übergangsmetall-katalysierter

Reaktionen einen fruchtbaren Effekt,<sup>[50]</sup> etwa durch Cyclopropanierungen über Fischer-Carben-Komplexe,<sup>[51]</sup> durch Kupfer-katalysierte<sup>[52]</sup> und Titan-vermittelte Reaktionen, z. B. die Kulinkovich-Reaktion,<sup>[53]</sup> die in jüngster Zeit entwickelt wurde<sup>[54]</sup>. Auch Palladium spielt hier eine prominente Rolle, wie am Beispiel einer Domino-Reaktion deutlich wird, in deren Verlauf ein Iodienin drei Cyclisierungen durchläuft, deren letzte, eine *3-exo-trig* Carbopalladierung,<sup>[55]</sup> zum Aufbau des dreigliedrigen Ringes führt (Schema 9).<sup>[56]</sup>



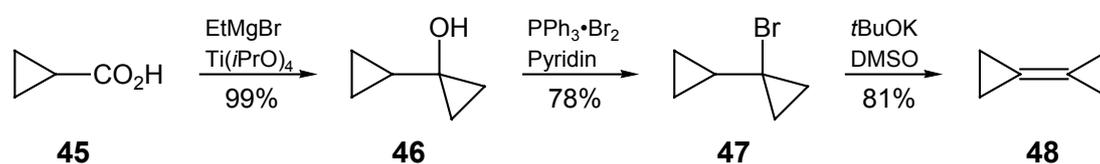
Schema 9. Intramolekulare Tri-cyclisierung unter Cyclopropanringbildung.<sup>[56]</sup>

Aber auch durch Anwendung klassischer Reaktionen macht die Synthese cyclopropanhaltiger Verbindungen ständig Fortschritte, so zeigte Tokuzaki et al. kürzlich einen neuen Zugang zu dem Grundgerüst der Illudine über eine Domino-Michael-Michael-Eliminierungs-Reaktion unter Verwendung des Cyclopropyldenacetats **42**.<sup>[57]</sup> Hierbei wird aus dem kommerziell erhältlichen chiralen Vorläufermolekül (R)-(-)-Pantolacton (**40**) das Enon **41** dargestellt, welches dann mit **42** über das Enolat **43** zum Enon **44** reagiert (Schema 10).



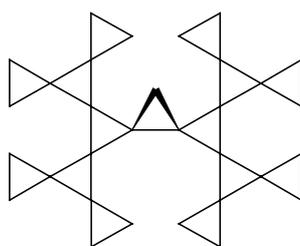
Schema 10. Darstellung des Illudin-Grundgerüsts nach Tokuzaki.<sup>[57]</sup>

Einen Baustein für die Cyclopropan-Chemie mit besonders hohem synthetischen Potential stellt das Bicyclopropyliden (**48**) dar,<sup>[58]</sup> welches nach de Meijere et al. einfach und in größeren Mengen darstellbar ist (Schema 11).<sup>[59]</sup>



Schema 11. Darstellung von Bicyclopropyliden (**48**).

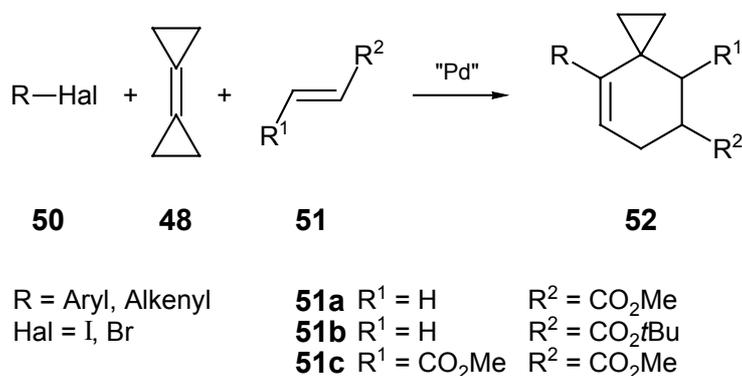
Diese hochgespannte Verbindung<sup>[60]</sup> ist reaktiv gegenüber Elektrophilen<sup>[61]</sup> und Cyclophilen,<sup>[62]</sup> was auf ihr hochliegendes HOMO zurückzuführen ist.<sup>[63]</sup> Diese Reaktivität konnte bereits zur Synthese einer Reihe von hochinteressanten Verbindungen genutzt werden, so ergab die Cycloaddition von Nitronen an **48** mit anschließender Umlagerung Aza-Analoge der Grundgerüste der zuvor erwähnten Naturstoffe Illudin (**33**) und Ptaquilosin (**30**).<sup>[64]</sup> Die Carben-Addition an die zentrale Doppelbindung von Bicyclopropyliden-Derivaten wurde genutzt, um Triangulane herzustellen, die vorher nicht zugänglich waren, z. B. das  $\text{C}_{2v}$ -[15]Triangulan (**49**), welches mit 15 spiroannelierten Dreiringen den Rekord in Bezug auf die Zahl der miteinander verknüpfter Cyclopropanringe aufstellt.<sup>[65]</sup>



$\text{C}_{2v}$ -[15]Triangulan **49**

Die hohe Reaktivität der zentralen Doppelbindung in Bicyclopropyliden zeigt sich auch bei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen. Nickel- und Palladium-vermittelte Cycloadditionen sind durchgeführt worden,<sup>[66]</sup> auch Heck-Reaktionen sind möglich. So konnte Bräse zeigen, daß **48** unter Ringöffnung mit Iodarenen zu Allylidencyclopropanen reagiert, welche intermolekular in Diels-Alder-Reaktionen abgefangen wurden.<sup>[67]</sup> Dies war insofern überraschend, als daß tetrasubstituierte Alkene aus sterischen Gründen in Heck-Reaktionen notorisch langsam carbopalladiert werden, weshalb nur wenige erfolgreiche Umsetzungen dieses

Typs bekannt sind.<sup>[68]</sup> Da die Geschwindigkeit der Carbopalladierung von **48** jedoch sogar die von Acrylsäureestern<sup>[69]</sup> übertraf, konnte diese Dreikomponenten-Reaktion in einem Eintopf-Verfahren durchgeführt und eine größere Anzahl von Derivaten synthetisiert werden (Schema 12).<sup>[70]</sup>



Schema 12. Dreikomponenten-Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**).<sup>[70]</sup>

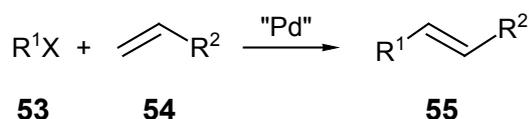
Nach orientierenden Vorversuchen<sup>[70]</sup> war das Ziel dieser Arbeit, das Potential dieser Mehrkomponenten-Reaktion auszuloten und sie zu einer allgemein einsetzbaren, effektiven Methode zur Darstellung von Spiroocten-Derivaten des Typs **52** zu entwickeln. Ferner sollte diese Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktion auf die feste Phase übertragen und die Variabilität dieser Mehrkomponentenreaktion unter kombinatorischen Gesichtspunkten untersucht werden.

## B. Hauptteil

### 1. Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktionen mit Bicyclopropyriden

#### 1.1. Vorüberlegungen

Der einleitende Schritt bei der Kaskaden-Reaktion mit Bicyclopropyriden (**48**) ist eine Carbopalladierung an der zentralen Doppelbindung im Sinne des Schlüsselschrittes der Heck-Reaktion. Diese Reaktion wurde seit ihrer Entdeckung Ende der sechziger Jahre durch Mizoroki et al.<sup>[71]</sup> und Heck et al.<sup>[72]</sup> kontinuierlich weiterentwickelt.<sup>[73]</sup> Den ersten grundlegenden Veröffentlichungen folgten solche über Erweiterungen der nutzbaren Substrate. Alkenyl- und Aryltrifluoromethansulfonate (Triflate),<sup>[74]</sup> Diazonium-Salze<sup>[75]</sup> und sogar Chloride<sup>[76]</sup> können mittlerweile verwendet werden, wozu im letzteren Falle allerdings spezielle Katalysator/Ligand-Systeme notwendig sind, um die geringe Reaktivität der Chlorverbindungen zu kompensieren.



R<sup>1</sup> = Aryl, Alkenyl, Allyl, Alkynyl, Benzyl, Alkoxy-carbonylmethyl, Alkyl

R<sup>2</sup> = Aryl, Alkenyl, Alkyl, CO<sub>2</sub>R, OR, SiR<sub>3</sub>, CN, Alkyliden

X = I, Br, Cl, OTf, ONf, N<sub>2</sub><sup>+</sup>

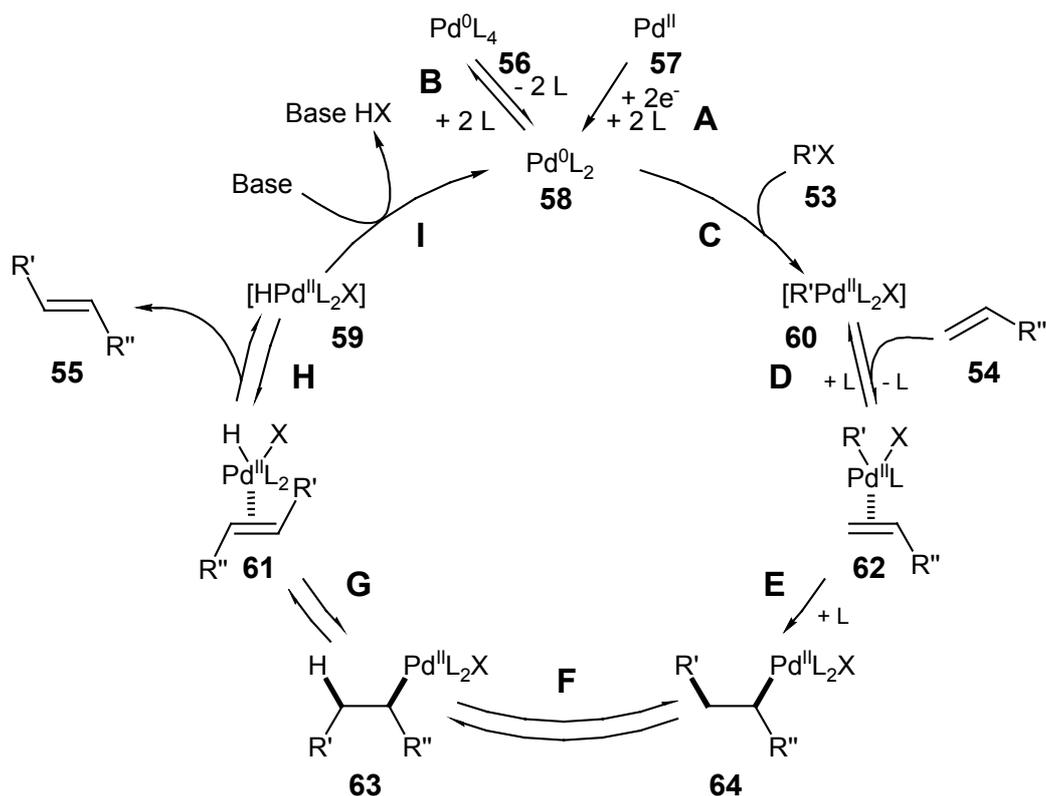
Schema 13. Anwendungsbreite der Heck-Reaktion.

Spezielle Liganden wurden entwickelt, um diastereo- und enantioselektive Heck-Reaktionen durchzuführen,<sup>[77]</sup> wodurch diese Reaktion breite Anwendung in der Naturstoff-Synthese fand.<sup>[78]</sup> Auch das Spektrum der Reaktionsbedingungen ist um einige Facetten erweitert worden: Heck-Reaktionen unter hohem Druck wurden entwickelt; unter diesen Reaktionsbedingungen sind einige Schritte im Katalysezyklus (*vide infra*) beschleunigt,<sup>[79]</sup> wodurch kürzere Reaktionszeiten<sup>[80]</sup> und der Einsatz weniger reaktiver Substrate möglich wurden.<sup>[81]</sup> Ein ähnlicher Effekt wurde bei der Bestrahlung mit Mikrowellen beobachtet, der es ermöglichte, Kupplungsreaktionen in wenigen Minuten bei Umgebungstemperatur durchzuführen.<sup>[82]</sup>

Durch den Zusatz von speziellen Additiven sind Eingriffe in den Reaktionsverlauf möglich, z. B. werden durch Silber(I)-<sup>[83]</sup> und Thallium(I)-Salze<sup>[84]</sup> Isomerisierungen unterdrückt und damit Regioselektivitäten erhöht. Ein Zusatz von Phasentransfer-Katalysatoren ermöglicht die Anwendung anderer Basen als tertiärer Amine unter milden Reaktionsbedingungen,<sup>[85]</sup> und sogar in Gegenwart von H<sub>2</sub>O kann gearbeitet werden.<sup>[86]</sup> Heck-Reaktionen wurden auch in Salzschnmelzen<sup>[87]</sup> und in jüngster Zeit in überkritischem CO<sub>2</sub><sup>[88]</sup> durchgeführt.

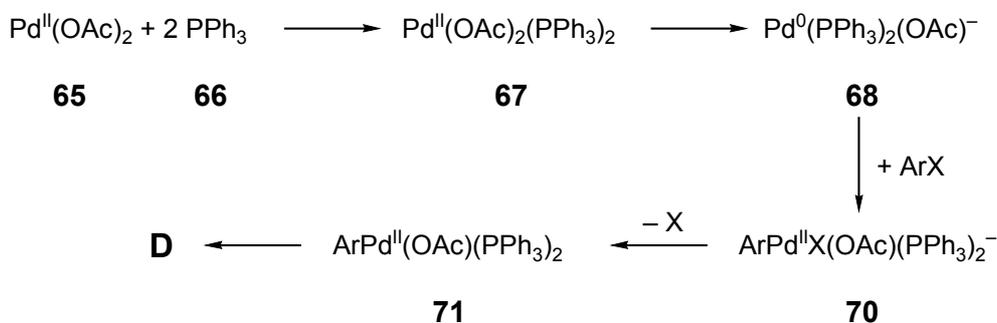
Die zielgerichtete Entwicklung solcher speziellen Varianten setzt ein tieferes Verständnis der Prozesse voraus, die im Katalysezyklus ablaufen. Umfangreiche Arbeiten wurden zu seiner Aufklärung durchgeführt, mittlerweile allgemein anerkannt ist die Vorstellung, daß im ersten Schritt ein koordinativ ungesättigter 14-Elektronen-Komplex Pd<sup>0</sup>L<sub>2</sub> (**58**) entsteht (Schritt A oder B in Schema 14), der in einer oxidativen Addition mit dem Aryl- oder Alkenylhalogenid reagiert (Schritt C).<sup>[89]</sup> Eingesetzt wird meist eine Mischung aus Pd(OAc)<sub>2</sub> (**65**) und tertiärem Phosphan oder auch Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0); spezielle Palladacyclen<sup>[90]</sup> und immobilisiertes Palladium<sup>[91]</sup> auf polymeren Trägern<sup>[92]</sup> werden neuerdings ebenfalls verwendet.

Nach der Bildung des  $\sigma$ -Aryl- bzw.  $\sigma$ -Alkenylpalladium(II)-Komplexes **60** erfolgt die Abspaltung eines Liganden von **60**. An die frei gewordene Koordinationsstelle fügt sich das Alken **54** unter Bildung des neutralen Komplexes **62** (Schritt D). Die Insertion von **54** in die  $\sigma$ -C-Pd-Bindung erfolgt dann *syn*-stereoselektiv über einen Vierzentren-Übergangszustand,<sup>[93]</sup> nachdem sich Aryl- bzw. Alkenylligand und **54** *cis* zueinander orientiert haben und ergibt den  $\sigma$ -( $\beta$ -Aryl)- oder  $\sigma$ -( $\beta$ -Alkenyl)-alkylpalladium-Komplex **64** (Schritt E). Der nächste Schritt, die  $\beta$ -Hydrideliminierung, kann nur in *syn*periplanarer Anordnung des  $\beta$ -Wasserstoffs und des Palladiums erfolgen, so daß es zuerst zu einer Rotation um die frühere C-C-Doppelbindung kommen muß (Schritt F). Die anschließende Bildung einer Hydridopalladiumspezies **59** und des *trans*-Alkens **55** ist reversibel, so daß es unter Gleichgewichtsbedingungen zur Bildung des thermodynamisch stabileren (*E*)-Alkens kommt (Schritte G, H). Der Katalysezyklus wird durch die Regeneration der aktiven Pd-Spezies **58** durch reduktive Eliminierung von HX aus **59** mittels einer Base geschlossen (Schritt I).



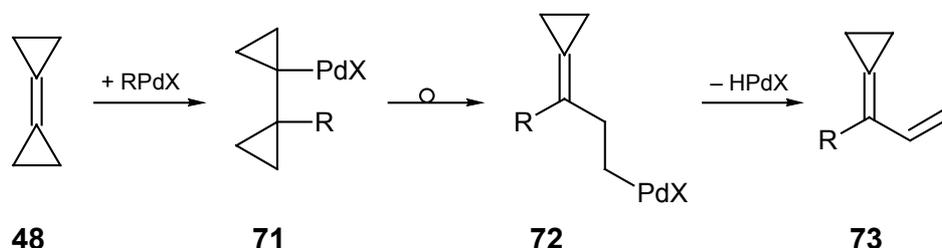
Schema 14. Mechanismus der Heck-Reaktion.

In jüngster Zeit wurde deutlich, daß bei Verwendung von Palladium(II)acetat (**65**) die Verhältnisse etwas komplizierter sind: Amatore und Jutand konnten zeigen, daß nicht der Komplex  $\text{ArPd}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$  (**60**) aktiv in der Katalyse teilnimmt, sondern daß sich zuerst unter Einbeziehung von Acetat ein anionischer 16-Elektronen-Komplex **68** bildet, der in der oxidativen Addition reagiert. Danach entsteht ein  $\text{ArPd}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$ -Komplex **69**, der wie in Schritt D im Schema 14 das Alken koordiniert (Schema 15).<sup>[94]</sup>



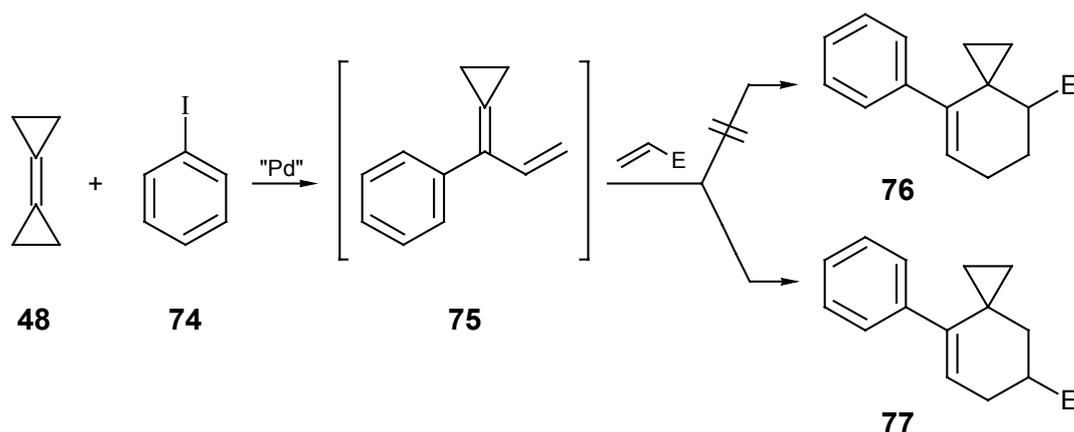
Schema 15. Die Bildung der katalytisch aktiven Spezies bei Verwendung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (**65**).

In der Heck-Reaktion mit Bicyclopropylenen (**48**) erfolgt nach der anfänglichen Insertion der Pd-Spezies in die Doppelbindung eine Umlagerung der Cyclopropylcarbinyl- zur Homoallylpalladiumspezies **72**.<sup>[95]</sup> Die abschließende  $\beta$ -Hydrideliminierung ergibt dann das Allylidencyclopropan **73** (Schema 16).



Schema 16. Bildung von **73**.

Trotz der 1,1-Disubstitution<sup>[96]</sup> gehen Diene vom Typ **73** besonders leicht Diels-Alder-Additionen ein,<sup>[97]</sup> da die Ringspannung der doppelten Methylencyclopropan-Einheit das System aktiviert. Reaktionen mit Dienophilen führen dann zu Spiro[2.5]octen-Derivaten, wie sie als Strukturelemente in den Illudinen (**33**), Ptaquilosin (**30**) und Leaianafulven (**34**) vorzufinden sind oder auch als Vorläufer von 1,1-Dimethylcyclohexanen genutzt werden können.<sup>[98]</sup> Auffällig ist, daß die resultierenden Produkte mit einer von Diels-Alder-Reaktionen anderer 1-substituierter Diene differierenden Regioselektivität gebildet werden: Anstelle der sonst bevorzugten quasi-*ortho* Konstitution<sup>[99]</sup> erhält man in diesem Falle quasi-*meta*-Produkte (Schema 17). Dieses ist auf die nahezu symmetrischen Grenzorbitalkoeffizienten im Allylidencyclopropan (**73**) zurückzuführen, wodurch der sterische Effekt des Cyclopropanringes ausschlaggebend für die Regioselektivität der Cycloaddition wird.

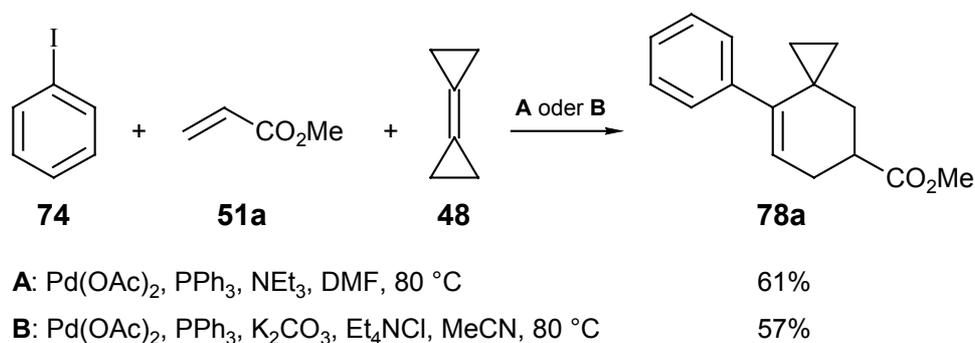


Schema 17. Regioselektivität in der Heck-Diels-Alder-Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**).

Die Gewinnung einiger substituierter Spiro[2.5]octene auf diesem Wege zeigte bereits vielversprechende Ansätze,<sup>[70]</sup> jedoch war es vonnöten, die Reaktionsbedingungen weitergehend zu optimieren.

### 1.2. Optimierung der Heck-Diels-Alder-Reaktion zum 8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester

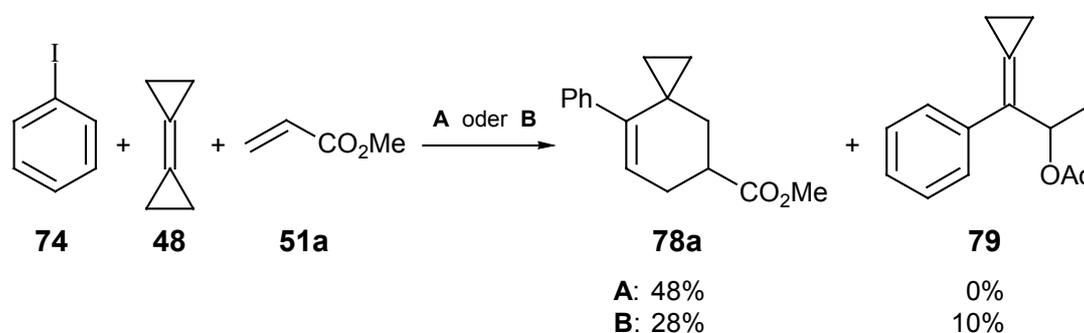
Für die Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde das System aus Iodbenzol (**74**, 1.00 Äq.), Bicyclopropyliden (**48**, 2.00 Äq.) und Acrylsäuremethylester (**51a**, 2.00 Äq.) gewählt (Schema 18).<sup>[67,70]</sup> Hier wurden in den vorangegangenen Untersuchungen Ausbeuten von 61%<sup>[67]</sup> unter Heck-Bedingungen (A), bzw. 57%<sup>[70]</sup> unter „Jeffery-Bedingungen“ (B) erzielt (Schema 18). Als Jeffery-Bedingungen bezeichnet man den Einsatz von anorganischen Basen nebst einem Phasentransfer-Katalysator, meist einem quartären Ammoniumsalz.<sup>[85,100]</sup>



Schema 18. Modellsystem zur Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Heck-Diels-Alder-Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**).

### 1.2.1. Variation des Katalysatorsystems

Der erste Schritt in der Optimierung bestand darin, andere Katalysator-Systeme zu testen. Zuerst fiel die Wahl auf das luftempfindliche Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0).<sup>[101]</sup> Dieser Komplex liegt bereits in der nötigen Oxidationsstufe vor und kann nach Dissoziation zweier Liganden in den Katalysecyclus eintreten. Daneben wurde das System aus Pd(OAc)<sub>2</sub> (**65**) und dem Liganden Tris- $\alpha$ -furylphosphan (TFP, **81**) eingesetzt; TFP wurde von Farina eingeführt<sup>[102]</sup> und erwies sich oftmals gegenüber PPh<sub>3</sub> überlegen,<sup>[103]</sup> da Pd-Komplexe mit **81** eine höhere Reaktivität in der oxidativen Addition aufweisen.<sup>[104]</sup> Die Ergebnisse sind in Schema 19 zusammengefaßt.



**A:** Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 24 h.

**B:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, TFP, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 3 h.

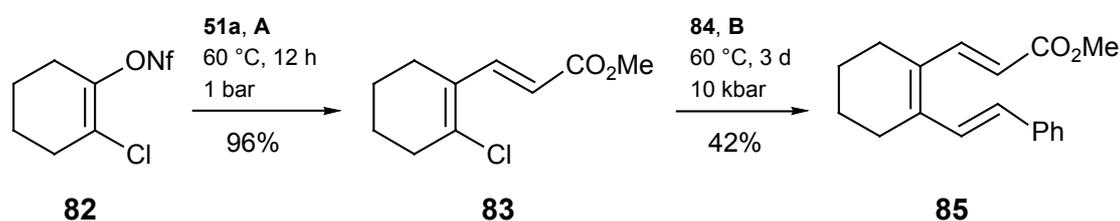
Schema 19. Variation des Katalysator-Systems für die Heck-Diels-Alder-Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**).

Ein überraschendes Ergebnis war bei der Verwendung des Liganden TFP **81** die Bildung des Allylacetats **79**, welches sich durch einen nukleophilen Angriff von Acetat, aus dem Prä-Katalysator stammend, auf ein Allylpalladium-Intermediat gebildet haben mußte. Diese Beobachtung wird ausführlich in Kapitel 2 behandelt. Zur Verbesserung der Heck-Diels-Alder-Reaktion trugen diese Ergebnisse nicht bei.

## 1.2.2. Variation der Reaktionsbedingungen

### 1.2.2.1. Hochdruckbedingungen

Wie schon im Abschnitt 1.1 erwähnt, wirkt sich der Einsatz von hohem Druck fördernd auf die Heck-Reaktion aus.<sup>[105]</sup> Schritte im Katalysezyklus, die ein negatives Aktivierungsvolumen ( $\Delta V^\ddagger < 0$ ) aufweisen, werden begünstigt, das sind vor allem die oxidative Addition und die Koordinierungsschritte. Dissoziationsvorgänge werden zwar verlangsamt,<sup>[106]</sup> jedoch sind diese Effekte für die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit offenbar nicht ausschlaggebend.<sup>[107]</sup> Darüber hinaus wird unter hohem Druck die Lebensdauer des Katalysators verlängert, was zu höheren Turnover-Zahlen (TON) führt.<sup>[108]</sup> de Meijere et al. konnten zeigen, daß unter hohem Druck auch sonst unreaktive Vinylchloride mit Styrol (**84**) gekuppelt werden können. In dieser Sequenz wurde zuerst das Enolnonaflat **82** mit Acrylsäuremethylester (**51a**) unter Normaldruck gekuppelt, bei 10 kbar gelang dann die Heck-Reaktion mit dem resultierenden Chlorid **83** zum 1,3,5-Hexatrien **85** (Schema 20).<sup>[81,109]</sup>



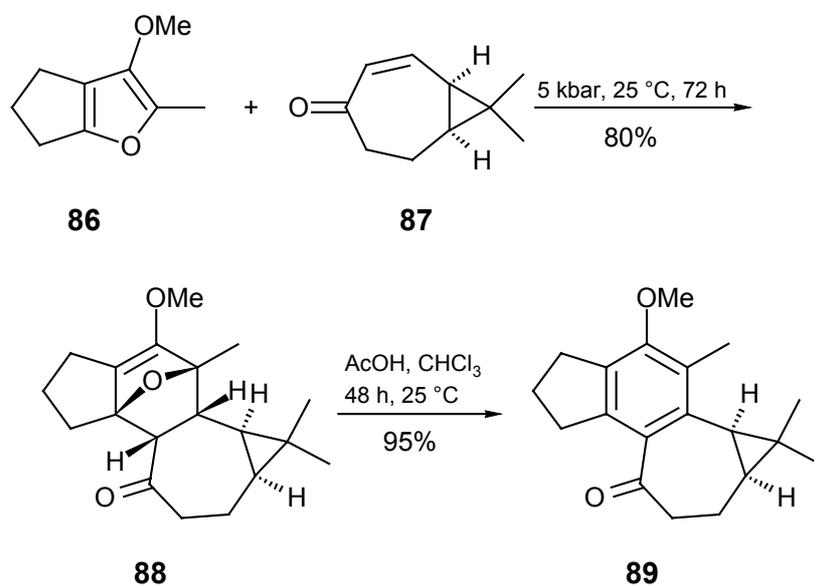
**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF.

**B:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, THF/MeCN.

Schema 20. Heck-Reaktion von Vinylchloriden unter hohem Druck.<sup>[109]</sup>

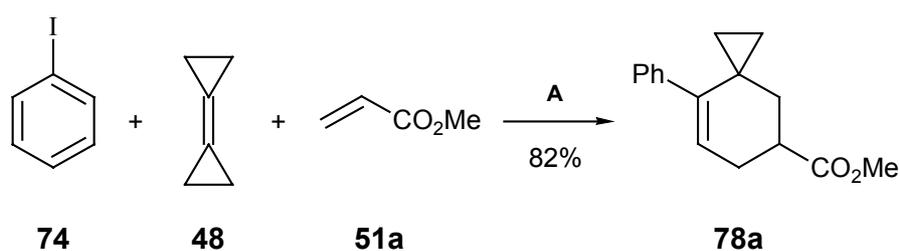
Auch die Diels-Alder-Reaktion wird unter hohem Druck begünstigt,<sup>[110]</sup> da sie ein stark negatives Aktivierungsvolumen ( $\approx -25$  bis  $-45$  cm<sup>3</sup>/mol)<sup>[111]</sup> und Reaktionsvolumen besitzt.<sup>[112]</sup> Hoher Druck wird dementsprechend häufig eingesetzt, wenn es gilt, unreaktive Substrate zur Reaktion zu bringen<sup>[113]</sup> oder Produkte zu bilden, die gegenüber höheren Temperaturen oder Lewis-Säuren, die eingesetzt werden, um durch Senkung der Energie des LUMO des Dienophils die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, empfindlich sind.<sup>[114]</sup>

Ein Beispiel für die erfolgreiche Anwendung ist die [2+4]-Cycloaddition des Furan-Derivates **86** an das Enon **87** bei 5 kbar. Das Produkt ergab nach Aromatisierung des gebildeten Cyclohexenringes den Naturstoff Jatropholon (**89**, Schema 21).<sup>[115]</sup>



Schema 21. Darstellung von Jatropholon.

Deshalb erschien es vielversprechend, die Heck-Diels-Alder-Sequenz unter Hochdruck zu testen. Tatsächlich erfüllten sich die Erwartungen, und man konnte nach einer Reaktionszeit von 24 h bei Raumtemperatur und 10 kbar 82% von **78a** isolieren (Schema 22).



A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF, 10 kbar, 25 °C, 24 h.

Schema 22. Heck-Diels-Alder-Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**) bei 10 kbar.

### 1.2.2.2. Konzentrierte Reaktionsführung

Einen den Hochdruck-Bedingungen gleichen Effekt kann man in intermolekularen Reaktionen erzielen, indem man mit hochkonzentrierten Lösungen oder gar Reinsubstanzen arbeitet.<sup>[116]</sup> Diese Strategie wurde realisiert, indem man die Bildung der katalytisch aktiven Pd-Spezies in 0.5 ml Lösungsmittel durchführte, was bei der typischen Ansatzgröße von 1.00 mmol **74** einer Konzentration von 2.00 M entspricht, im Gegensatz zur Konzentration von 0.10 M, die in der Literatur verwendet wurde.<sup>[67]</sup> Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst, es wurden Jeffery-Bedingungen gewählt, da dabei eine geringere Tendenz zur Bildung von polymeren Nebenprodukten beobachtet wurde.<sup>[70]</sup>

Tabelle 1. Ergebnisse der Heck-Diels-Alder-Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**) bei konzentrierter Reaktionsführung.

Ansatzgröße (mmol <b>74</b> )	Reaktions- bedingungen	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ] (mol%)	[PPh <sub>3</sub> ] (mol%)	Zeit [h]	Ausbeute <b>78a</b> (%)
1.00	<b>A</b>	5	15	3	67
1.00	<b>A</b>	5	15	48	100
2.00	<b>A</b>	1	3	48	93
6.00	<b>A</b>	1	3	48	93
1.00	<b>B</b>	5	15	18	77
1.00	<b>C</b>	5	15	48	19

**A:** 2.00 Äq. **48**, 2.00 Äq. **51a**, 1.00 Äq. Et<sub>4</sub>NCl, 2.00 Äq. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeCN, 80 °C.

**B:** 1.00 Äq. **48**, 1.00 Äq. **51a**, 1.00 Äq. Et<sub>4</sub>NCl, 2.00 Äq. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeCN, 80 °C.

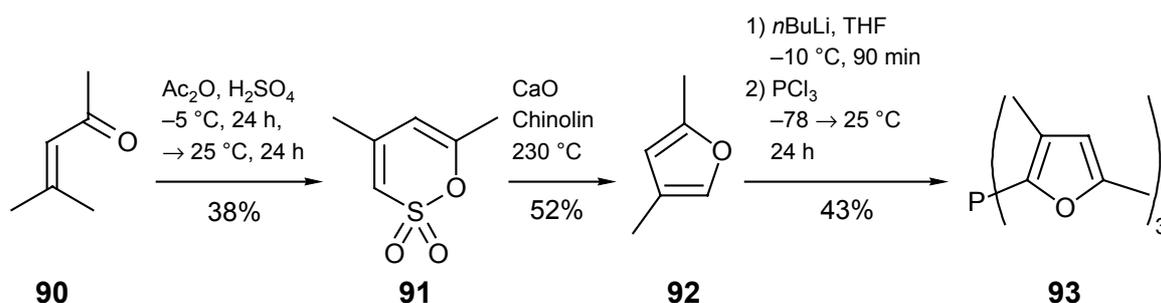
**C:** 2.00 Äq. **48**, 2.00 Äq. **51a**, 1.0 ml H<sub>2</sub>O, 1.00 Äq. Et<sub>4</sub>NCl, 2.00 Äq. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeCN, 80 °C.

Dieses Vorgehen war von Erfolg gekrönt und man erhielt eine quantitative Ausbeute von **78a** nach einer Reaktionszeit von 48 h. Unter präparativen Gesichtspunkten war interessant, ob nach diesem Protokoll auch mit geringeren Katalysatormengen gearbeitet werden kann, und ob größere Ansätze ebenso glatt zum Produkt reagieren. Wie an Eintrag 3 in der Tabelle deutlich wird, konnte man im Gramm-Maßstab mit nur 1 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> eine sehr gute Ausbeute von 93% erzielen, was dieses Protokoll zur Darstellung größerer Substanzmengen für weitergehende Versuche einsetzbar macht. Weiter wurde untersucht, wie sich eine Zugabe des K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Et<sub>4</sub>NCl-Gemisches als Lösung in 1.0 ml H<sub>2</sub>O auswirkt, um etwaige Verein-

fachungen in der Herstellung des Katalysator-Gemisches zu erzielen. Leider erzielte man in diesem Falle (Eintrag 6) nur eine schlechte Ausbeute von 19%. Ein Versuch, günstigere stöchiometrische Verhältnisse der Reaktanden einzusetzen, erbrachte nach 18 h 77% von **78a** (Eintrag 5).

### 1.2.2.3. Einfluß von Additiven

Die Versuchsreihe in Abschnitt 1.2.2.2. hatte ein sehr gutes Protokoll für die Durchführung der Heck-Diels-Alder-Reaktion ergeben. Die Reaktionszeit von 48 h erschien jedoch etwas lang. Da bekannt ist, daß Halogen-Ionen die Heck-Reaktion beschleunigen,<sup>[117]</sup> – wahrscheinlich über die Stabilisierung von koordinativ ungesättigten Palladiumkomplexen<sup>[118]</sup> – wurde durch Zusatz von 1.00 Äq. LiCl eine Verkürzung angestrebt. Ebenfalls wurde CuI als Katalysator-Zusatz und Tris-( $\alpha$ -3,5-dimethylfuryl)phosphan (**93**) als weitere Variation des Liganden-Systems verwendet. Das Phosphan **93** wurde aus Mesityloxid (**90**) über das Oxathiin-dioxid **91** dargestellt (Schema 23). Aus **91** wurde pyrolytisch 2,4-Dimethylfuran (**92**) gebildet,<sup>[119]</sup> welches dann nach Lithiierung mit *n*BuLi und Reaktion mit  $\text{PCl}_3$  **93** ergab.<sup>[120]</sup>



Schema 23. Darstellung des Liganden **93**.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Einfluß von Additiven auf die Heck-Diels-Alder-Reaktion.

Zusatz von	Zeit [h]	Ausbeute an <b>78a</b> (%)
1.00 mmol LiCl	3	34
1.00 mmol LiCl	18	99
10 mol% CuI	18	88
15 mol% <b>93</b> <sup>[a]</sup>	18	61 <sup>[b]</sup>

Reaktionsbedingungen: Verhältnis **74** : **48** : **51a** = 1 : 2 : 2, 5 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 15 mol% PPh<sub>3</sub>, 1.00 Äq. Et<sub>4</sub>NCl, 2.00 Äq. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeCN, 80 °C. – <sup>[a]</sup>Anstelle von PPh<sub>3</sub>. – <sup>[b]</sup>Einziges Produkt.

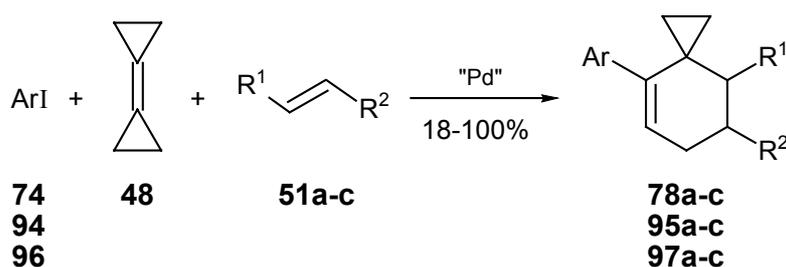
Der beschleunigende Einfluß der Salze machte sich in einer quantitativen Ausbeute an **78a** bereits nach 18 h im Falle von LiCl bzw. von guten 88% bei CuI bemerkbar. Interessanterweise wurde bei Verwendung des dimethylsubstituierten Furans **93** als Ligand anstelle von PPh<sub>3</sub> als einziges Produkt **78a** gebildet, die Nebenreaktion zum Methylencyclopropan-Derivat **79**, die bei verdünnten Bedingungen und Tris- $\alpha$ -furylphosphan (TFP, **81**) beobachtet wurde, konnte hier nicht festgestellt werden.

Anhand dieser Ergebnisse erhielt man ein Protokoll, was genutzt wurde, um vorhandene Ausbeuten an Spiro[2.5]octenen zu optimieren und weitere Untersuchungen bezüglich Selektivitäten und Produktverteilungen bei verschiedenen Substrattypen zu unternehmen.

### 1.3. Darstellung von Spiro[2.5]octenen

#### 1.3.1. Aryliodide als Substrate in der Heck-Diels-Alder-Reaktion

Zuerst wurden zu Vergleichszwecken die Aryliodide Iodbenzol (**74**), *p*-Iodtoluol (**94**) und 3-Iodpyridin (**96**) mit Standard-Dienophilen umgesetzt (Schema 24.). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.



Schema 24. Details siehe Tabelle 3.

Tabelle 3. Darstellung von Spiro[2.5]octenen durch Dreikomponenten-Reaktion mit Bicyclopropylen (**48**).

	ArI	Dienophil	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Produkt	A (%)[70]	B (%)	C (%)	D (%)
1	<b>74</b>	<b>51a</b>	H	CO <sub>2</sub> Me	<b>78a</b>	61 <sup>[67]</sup>	57 <sup>[70]</sup>	–	100
2	<b>74</b>	<b>51b</b>	H	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	<b>78b</b>	51	64	78	87
3	<b>74</b>	<b>51c</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	<b>78c</b>	42	41 <sup>[70]</sup>	–	97
4	<b>94</b>	<b>51a</b>	H	CO <sub>2</sub> Me	<b>95a</b>	23	58	87	91
5	<b>94</b>	<b>51b</b>	H	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	<b>95b</b>	18	42	44	83
6	<b>94</b>	<b>51c</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	<b>95c</b>	34	46	80	99
7	<b>96</b>	<b>51a</b>	H	CO <sub>2</sub> Me	<b>97a</b>	44	61	60	67
8	<b>96</b>	<b>51b</b>	H	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	<b>97b</b>	47	61	40	81
9	<b>96</b>	<b>51c</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	<b>97c</b>	51	60	–	63
10	<b>74</b>	<b>51d</b>	H	CO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	<b>78d</b>	–	–	–	49

Reaktionsbedingungen: 1.00 mmol ArI, 2.00 mmol **48**, 2.00 mmol **51**, 5 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 15 mol% PPh<sub>3</sub>, 80 °C, 24–48 h. – **A**: 5.0 ml DMF, NEt<sub>3</sub>. – **B**: 5.0 ml MeCN, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl. – **C**: 0.5 ml DMF, NEt<sub>3</sub>. – **D**: 0.5 ml MeCN, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl.

Bei allen Produkten wurden deutliche Ausbeutesteigerungen festgestellt, sowohl unter Heck- als auch Jeffery-Bedingungen, wenn die Konzentration der Reaktanden erhöht wurde (Bedingungen **C** und **D**). Am augenfälligsten war dies bei *p*-Iodtoluol (**94**), welches unter den anfänglichen Bedingungen (**A**) nur 18–34% Ausbeute lieferte, dann jedoch 83–99% (**D**). Das Pyridin-Derivat **96** konnte nicht wesentlich von der Konzentrationserhöhung profitieren. Nur in der Reaktion mit **51b** konnten bis zu 81% erzielt werden (Eintrag 8).

Augenfällig ist die Überlegenheit der Jeffery-Bedingungen, unter denen in jedem Fall gleichwertige oder bessere Ausbeuten erzielt wurden. Hier war teilweise eine Verdoppelung der Ausbeute gegenüber Heck-Bedingungen zu beobachten (Einträge 5, 8).

Die Geometrie der Produkte konnte durch eine Röntgenstruktur-Analyse am Derivat **95c** bewiesen werden. Die Einkristalle erhielt man durch langsames Abkühlen einer heißgesättigten Lösung von **95c** aus einem 1 : 1-Gemisch von Ether/Hexan.

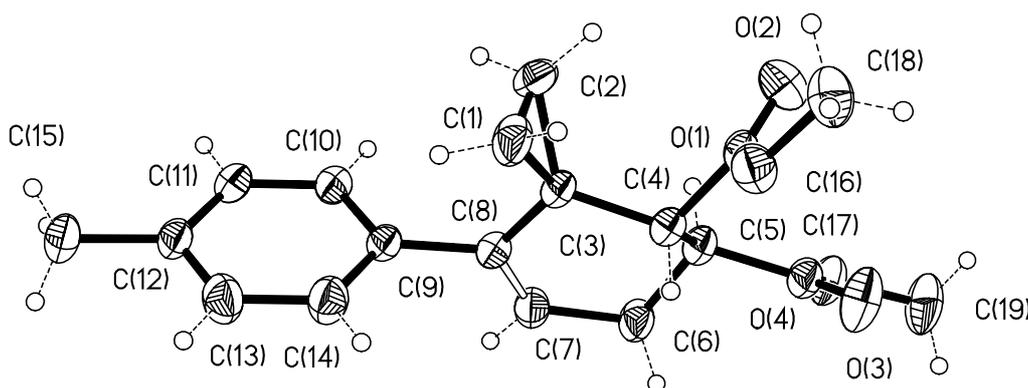
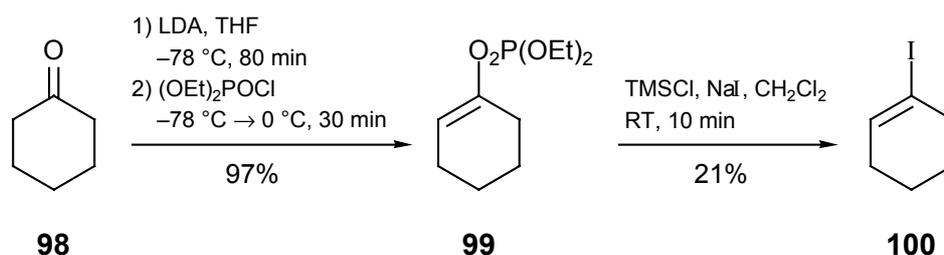


Abbildung 2. Struktur von **95c** im Kristall.  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Temperatur 150 K, monokline Kristalle, Raumgruppe  $P2_1/c$ , Elementarzelle:  $a = 1454.3(2)$  pm,  $b = 570.66(5)$  pm,  $c = 2033.4(2)$  pm, Volumen =  $1.6862(3)$  nm<sup>3</sup>, 2988 Reflexe,  $R [I > 2\sigma(I)]$ :  $R_1 = 0.0487$ ,  $\omega R_2 = 0.1353$ .

Erwartungsgemäß ist der Phenylring gegenüber der Ebene des Cyclohexen-Ringes verdreht und zwar um  $74.4^\circ$ . Der Cyclopropanring am Cyclohexenrest tut ein übriges, daß sich der Phenylring nicht coplanar zur Ebene des Cyclohexen-Ringes anordnen kann, wodurch eine Konjugation des aromatischen  $\pi$ -Systems mit der Doppelbindung verhindert wird. Dieses Resultat steht im Einklang mit den Ergebnissen, die bei einer Kristallanalyse von **78c** erhalten wurden.<sup>[70]</sup>

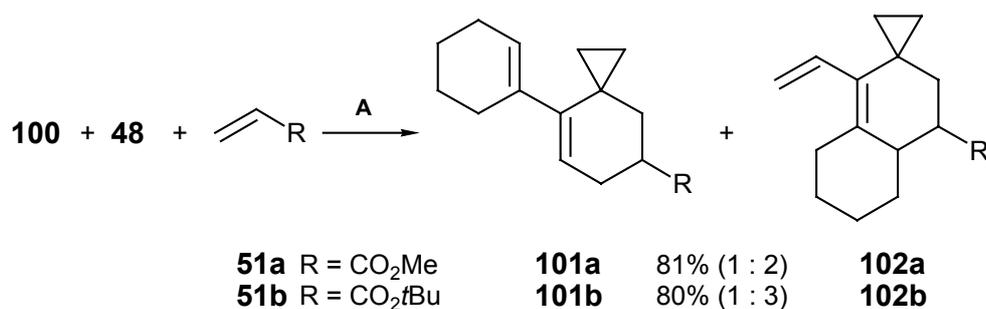
### 1.3.2. Alkenyliodide als Substrate in der Heck-Diels-Alder-Reaktion

Das aus Cyclohexanon (**98**) zugängliche 1-Iodcyclohexen (**100**) wurde als erstes Substrat verwendet. Dazu wurde **98** nach Calogeropoulou et al. mit Diethylphosphorylchlorid zum Enolphosphat **99** umgesetzt<sup>[121]</sup> und danach mit *in situ* gebildetem Trimethylsilyliodid zu **100** transformiert (Schema 25).<sup>[122]</sup>



Schema 25. Darstellung von 1-Iodcyclohexen (**100**).

Bei nachfolgendem Einsatz von **100** in der Heck-Diels-Alder-Reaktion war zu erwarten, daß beide im Allylidencyclopropan vorhandenen Dien-Einheiten in einer Diels-Alder-Reaktion beteiligt werden können, wie es zuvor schon beobachtet wurde.<sup>[67,70]</sup> Dieses war der Fall, allerdings ließen sich die entstehenden Gemische der beiden Regioisomere **101** und **102** nicht trennen (Schema 26).

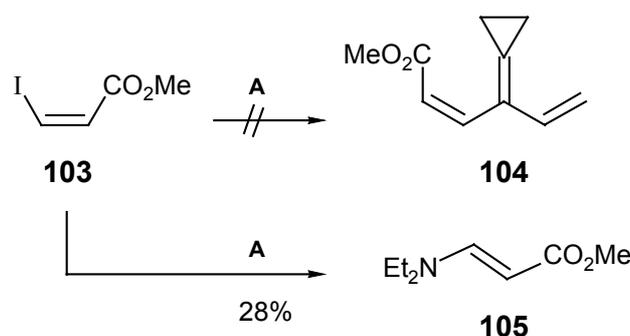


**A**:  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , MeCN,  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 48 h.

Schema 26. 1-Iodcyclohexen (**100**) in der Heck-Diels-Alder-Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**) und Acrylsäureestern (**51a,b**).

Auch hier war eine wesentliche Verbesserung der Reaktionsausbeute zu beobachten. Waren in der Literatur 62% beschrieben,<sup>[70]</sup> erhielt man mit dem verbesserten Protokoll gute 81 bzw. 80% der Gemische.

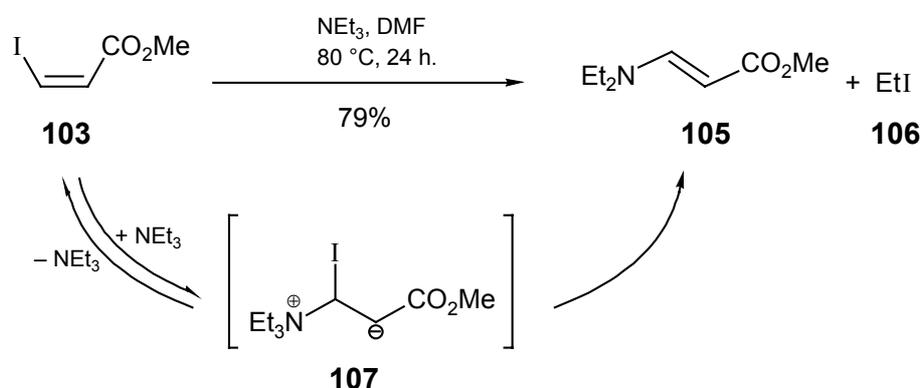
Als ein weiteres Substrat wurde *cis*-3-Iodacrylsäuremethylester (**103**) eingesetzt, um die Frage zu beantworten, ob in dieser Reaktion das Substrat der Heck-Reaktion auch als Dienophil fungieren würde. Doch trat nicht einmal die Kupplung von Bicyclopropylyden (**48**) mit **103** ein, als einziges isolierbares und identifizierbares Produkt erhielt man neben polymerem Material den Diethylaminoacrylsäureester **105** (Schema 27).



**A:** **48**, Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF, 80 °C, 24 h.

Schema 27.

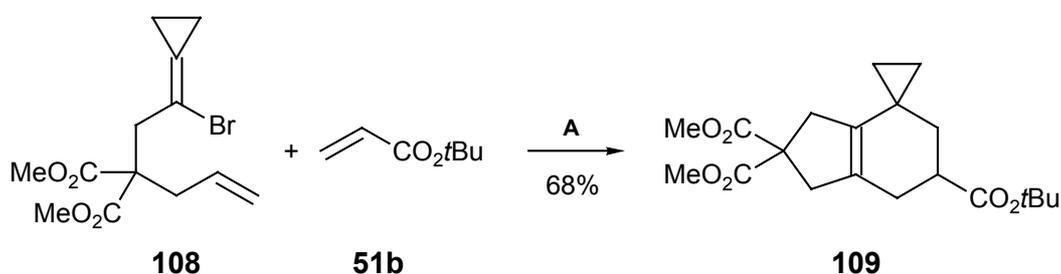
Diese Reaktionsweise von 3-Iodacrylat (**103**) mit Triethylamin wurde zuvor schon beobachtet,<sup>[123]</sup> die Reaktion verläuft über einen nukleophilen Angriff von Triethylamin unter Bildung eines betainartigen quartären Ammoniumsalzes **107**, welches nachfolgend Ethyliodid (**106**) eliminiert. Dabei entsteht ausschließlich das *trans*-Isomer von **105**.<sup>[124]</sup> Eine Testreaktion in Abwesenheit von Bicyclopropylyden (**48**) und Palladium-Katalysator bestätigte diesen hypothetischen Mechanismus und lieferte **105** in 79% Ausbeute (Schema 28).



Schema 28. Mechanismus der Bildung von **105**.

### 1.3.3. Bromide als Substrate in der Heck-Diels-Alder-Reaktion

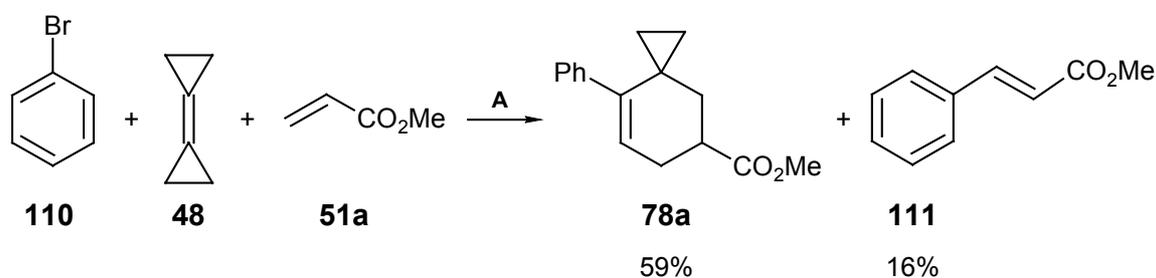
Die sehr guten Ergebnisse bei der Verwendung von Aryl- und Alkenyliodiden ließen einen Einsatz von Bromiden möglich erscheinen. Zwar reagieren Bromide langsamer in der oxidativen Addition (Schritt C, Schema 14) als die korrespondierenden Iodide,<sup>[125]</sup> eine Eigenschaft, die sich in Kombination mit der sterischen Hinderung am Bicyclopropyliden (**48**) ungünstig auf den Reaktionsverlauf auswirken könnte, aber es existieren auch viele Beispiele für einen erfolgreichen Einsatz von Substraten mit dieser Abgangsgruppe in ähnlichen Reaktionen, z. B. die intramolekulare Heck-Reaktion von Methylencyclopropanderivaten des Typs **108** (Schema 29).<sup>[126]</sup>



A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, MeCN, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 90 °C, 45 min.

Schema 29. Brommethylencyclopropane in der Heck-Diels-Alder-Reaktion.<sup>[126]</sup>

Zuerst wurde Brombenzol (**110**) mit Bicyclopropyliden (**48**) und Acrylsäuremethylester (**51a**) nach dem optimierten Protokoll umgesetzt. Man erhielt neben **78a** (59%) in 16% Ausbeute auch den Zimtsäuremethylester **111** aus der Heck-Reaktion von **110** mit **51a**, einer Nebenreaktion, die bei der Verwendung von Iodbenzol (**74**) nicht zu beobachten war (Schema 30).

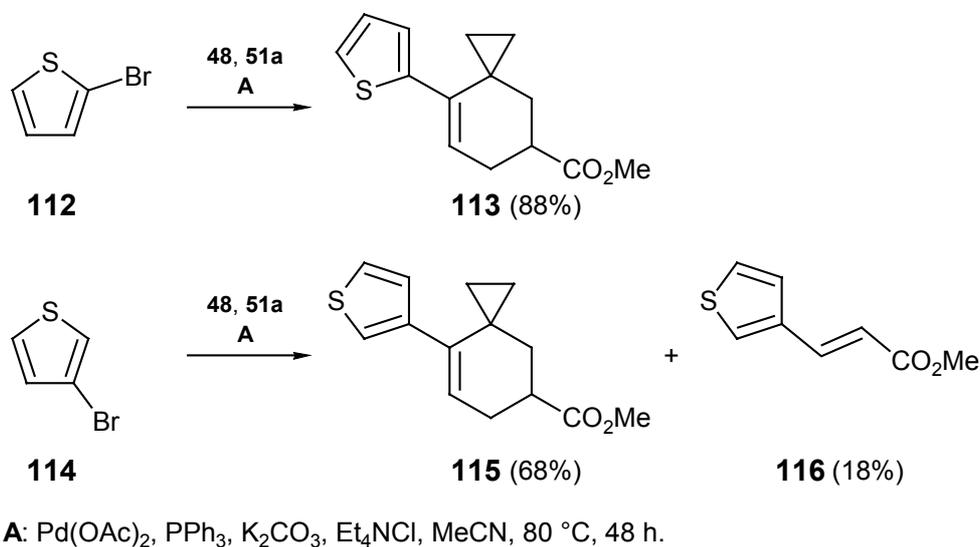


A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 48 h.

Schema 30. Brombenzol (**110**) in der Heck-Diels-Alder-Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**).

Nach dem erläuterten Mechanismus der Heck-Reaktion sollten das Brom- (**110**) und das Iodbenzol (**74**) nach der oxidativen Addition an die katalytisch aktive Palladium(0)-Spezies  $\sigma$ -Arylpalladium-Komplexe ergeben, die mit den gleichen Relativgeschwindigkeiten unterschiedliche Substrate carbopalladieren. Die langsamere oxidative Addition des Bromids sollte sich nur in einer längeren Reaktionszeit bzw. in einer geringeren Ausbeute aufgrund von Polymerisationsreaktionen von Bicyclopropyliden (**48**) äußern, jedoch nicht in einer anderen Produktverteilung. Demnach müssen die beiden Halogenbenzole zu unterschiedlichen  $\sigma$ -Arylpalladium-Komplex führen, die auch unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber **48** besitzen. Dies war so nicht zu erwarten, da Amatore und Jutand ermittelt haben, daß in der Heck-Reaktion mit Pd(OAc)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>-Katalysatoren das Halogenidion zunächst aus dem  $\sigma$ -Arylpalladiumhalogenid-Komplex abgespalten wird, bevor die Alken-Insertion stattfindet.<sup>[94]</sup>

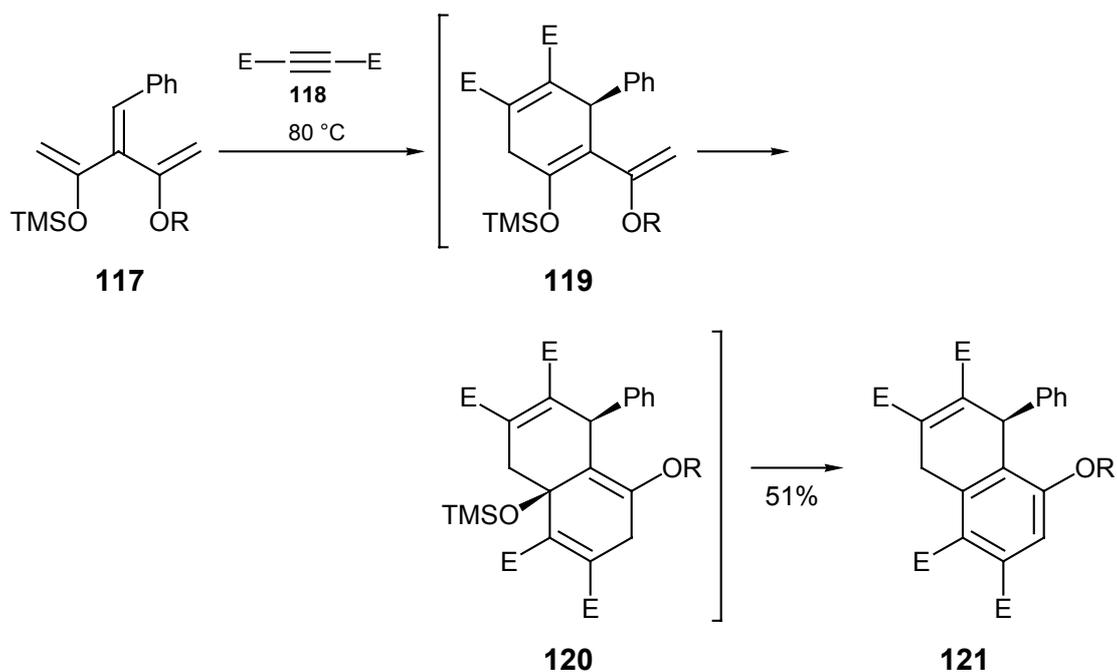
Die Thiophen-Derivate 2-Bromthiophen (**112**) und 3-Bromthiophen (**114**) ergaben ebenfalls gute Resultate, jedoch wurde auch hier bei Verwendung des weniger reaktiven **114** das Thiophenylacrylat **116** aus der direkten Heck-Reaktion von **114** mit dem Methylacrylat (**51a**) in 18% Ausbeute gebildet (Schema 31).



Schema 31. Bromthiophene in der Heck-Diels-Alder-Reaktion.

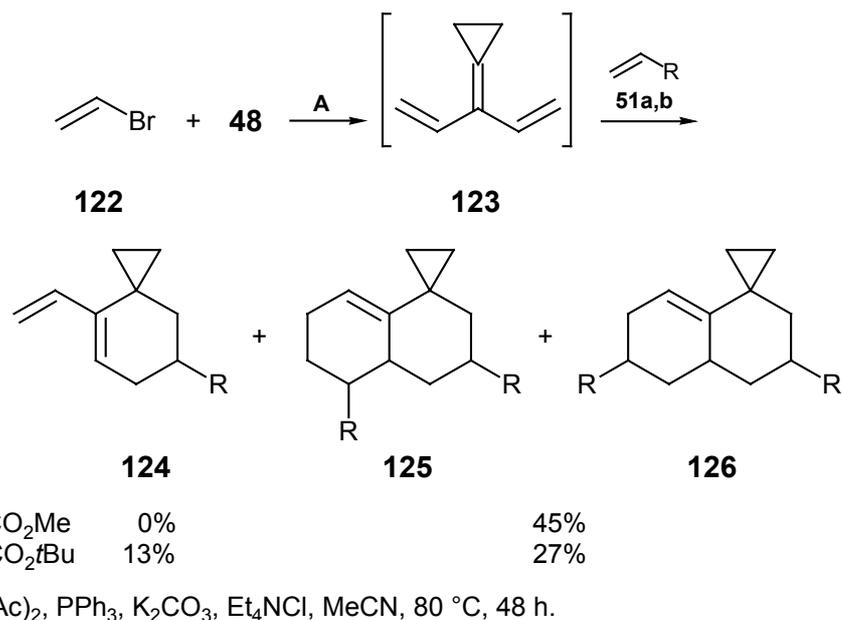
Die Verwendung von Alkenylhalogeniden in der Heck-Diels-Alder-Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**) führt zur Bildung von gekreuzt konjugierten Trienen, bei denen nach der ersten Diels-Alder-Reaktion eine weitere mit der neu gebildeten 1,3-Dien-Einheit folgen kann. Diese sogenannte „transmissive Cycloaddition“ führt zur Bildung von bicyclischen Systemen. Ein

Beispiel ist die von Tsuge et al. durchgeführte Reaktion des 3-Methylen-1,4-pentadiens **117** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**118**), in deren Verlauf es nach der initialen Diels-Alder-Reaktion über einen *endo*-Übergangszustand zu einer Addition des zweiten Moleküls **118** *anti* zum Phenylsubstituenten kommt. Der Verlust von Trimethylsilanol führt zum Dihydronaphthalin-Derivat **121** (Schema 32).<sup>[127]</sup>



Schema 32. Transmissive Cycloaddition nach Tsuge.<sup>[127]</sup>

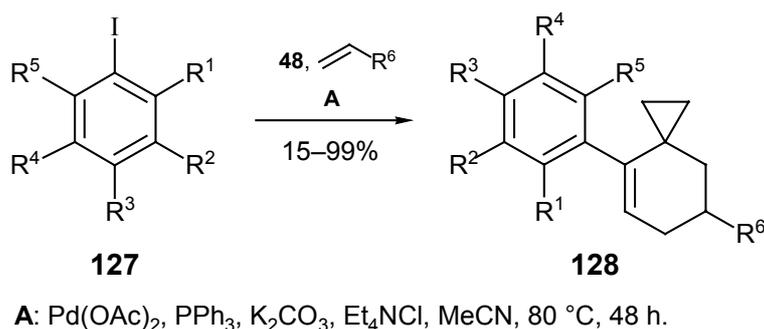
Um dieses Reaktionsprinzip zu nutzen, wurde Vinylbromid (**122**) eingesetzt. Die Umsetzung mit **48** und Methylacrylat (**51a**) ergab ausschließlich die zwei regioisomeren Produkte zweier aufeinanderfolgender Diels-Alder-Reaktionen in 45% Ausbeute. Die Reaktion mit **48** und *tert*-Butylacrylat (**51b**) ergab nur 27% eines Gemisches der Bicyclodecene **125b** und **126b**, daneben konnten 13% des Diens **124b** isoliert werden, was auf die sterische Hinderung durch den *tert*-Butylrest der Esterfunktion in der zweiten Diels-Alder-Reaktion zurückzuführen sein muß (Schema 33).



Schema 33. Darstellung von Bicyclodecenen durch transmissive Cycloaddition.

#### 1.3.4. Einflüsse von Substituenten am Arylhalogenid

Nach der Variation der Dienophile war eine Untersuchung verschiedener Substitutionsmuster am verwendeten Aryliodid von Interesse. Dazu wurde eine Reihe von Aryliodiden nach Standardmethoden dargestellt und eingesetzt (Schema 34, Tabelle 4).



Schema 34. Reaktion mit substituierten Aryliodiden.

Tabelle 4. Substituierte Aryliodide in der Heck-Diels-Alder-Reaktion mit Bicyclopropyliden (48).

	ArI	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Produkt	Ausbeute (%)	I.-V.
1	<b>127a</b>	Me	H	H	H	H	CO <sub>2</sub> Me	<b>128a-CO<sub>2</sub>Me</b>	99	1 : 2.0
2	<b>127a</b>	Me	H	H	H	H	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	<b>128a-CO<sub>2</sub><i>t</i>Bu</b>	76 <sup>[a]</sup>	1 : 3.0
3	<b>127b</b>	Et	H	H	H	H	CO <sub>2</sub> Me	<b>128b-CO<sub>2</sub>Me</b>	96	1 : 2.6
4	<b>127b</b>	Et	H	H	H	H	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	<b>128b-CO<sub>2</sub><i>t</i>Bu</b>	41 <sup>[a]</sup>	1 : 3.7
5	<b>127c</b>	Bn	H	H	H	H	CO <sub>2</sub> Me	<b>128c-CO<sub>2</sub>Me</b>	85	1 : 1.9
6	<b>127c</b>	Bn	H	H	H	H	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	<b>128c-CO<sub>2</sub><i>t</i>Bu</b>	39 <sup>[a]</sup>	1 : 3.0
7	<b>127d</b>	Me	Me	H	H	H	CO <sub>2</sub> Me	<b>128d-CO<sub>2</sub>Me</b>	99	1 : 2.2
8	<b>127d</b>	Me	Me	H	H	H	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	<b>128d-CO<sub>2</sub><i>t</i>Bu</b>	15 <sup>[a]</sup>	1 : 2.3
9	<b>127e</b>	Me	H	Me	H	H	CO <sub>2</sub> Me	<b>128e-CO<sub>2</sub>Me</b>	98	1 : 2.5
10	<b>127e</b>	Me	H	Me	H	H	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	<b>128e-CO<sub>2</sub><i>t</i>Bu</b>	16 <sup>[a]</sup>	1 : 2.7
11	<b>127f</b>	Me	H	H	Me	H	CO <sub>2</sub> Me	<b>128f-CO<sub>2</sub>Me</b>	98	1 : 2.5
12	<b>127f</b>	Me	H	H	Me	H	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	<b>128f-CO<sub>2</sub><i>t</i>Bu</b>	20 <sup>[a]</sup>	1 : 2.8
13	<b>127g</b>	Me	H	H	H	Me	CO <sub>2</sub> Me	<b>128g-CO<sub>2</sub>Me</b>	56 <sup>[b]</sup>	– <sup>[c]</sup>
14	<b>127h</b>	H	Me	Me	H	H	CO <sub>2</sub> Me	<b>128h-CO<sub>2</sub>Me</b>	85	– <sup>[c]</sup>
15	<b>127h</b>	H	Me	Me	H	H	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	<b>128h-CO<sub>2</sub><i>t</i>Bu</b>	70 <sup>[a]</sup>	– <sup>[c]</sup>

I.-V. = Isomerenverhältnis. – <sup>[a]</sup>Neben Spuren des korrespondierenden Zimtsäureesters. – <sup>[b]</sup>Neben 39% des korrespondierenden Allylidencyclopropans. – <sup>[c]</sup>Nur ein Isomer.

Beim Vergleich der Ergebnisse wird deutlich, daß *ortho*-Substituenten am Aryliodid die Diels-Alder-Reaktion mit einem sterisch anspruchsvollen Dienophil wie Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) deutlich behindern. So brach die Ausbeute in der überwiegenden Anzahl der Fälle (Einträge 4, 6, 8, 10, 12) von fast quantitativen Werten mit Acrylsäuremethylester (**51a**) (Einträge 1, 3, 5, 7, 9, 11) auf schlechte 15–41% ein, am deutlichsten war dieser Effekt bei 2,6-dimethylsubstituierten Aryliodiden zu beobachten. Bei dem einfachen *o*-Methyliodbenzol (**127a**) erhielt man bei der Umsetzung mit Bicyclopropyliden (**48**) und Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) gegenüber dem Methylester eine um 23% geringere Ausbeute (76% an **128a-CO<sub>2</sub>*t*Bu** statt 99% an **128a-CO<sub>2</sub>Me**). Substituenten in der *meta*-Position hatten einen deutlich geringeren Einfluß (Einträge 14, 15) und bewirkten nur einen Ausbeuterückgang von den mit dem Methylester erzielten 85% auf 70%, wenn der *tert*-Butylester als Dienophil eingesetzt wurde.

Die Allylidencyclopropane, die im Zuge dieser Reaktionen gebildet wurden, konnten nur in einem Falle isoliert werden (Eintrag 13), in den anderen Fällen beobachtete man Bildung von größeren Mengen an polymerem Material.

Bei den beobachteten Isomeren handelt es sich um Atropisomere,<sup>[128]</sup> die aufgrund der gehinderten Rotation<sup>[129]</sup> um die Bindung zwischen Aryl- und Spirooctenylrest getrennte Signale im NMR ergeben. Die Verhältnisse der Atropisomeren spiegeln die sterischen Ansprüche der verwendeten Dienophile wider: Die Einführung des größeren *tert*-Butylrestes vergrößert das Verhältnis, jedoch ist dieser Effekt bei den dimethylsubstituierten Aryliodiden deutlich geringer ausgeprägt. Es verwundert nicht, daß die Größe des Restes in *ortho*-Position einen starken Einfluß auf das Atropisomeren-Verhältnis besitzt (Einträge 1 bis 6) und zwar unabhängig vom übrigen Substitutionsmuster.

Ein NOESY-Experiment an **128e-CO<sub>2</sub>Me** ermöglichte die Zuordnung der relativen Konfigurationen. Dabei wurde der NOE zwischen dem Wasserstoff-Atom an C-5 und der *ortho*-Methylgruppe am Phenyl-Substituenten betrachtet, welcher im Falle einer *anti*-Anordnung von *ortho*-Methylgruppe und Ester-Gruppe in Erscheinung tritt (Abbildung 3).

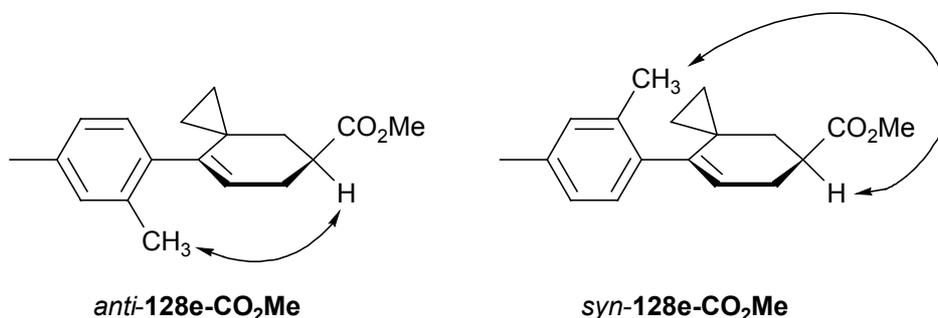


Abbildung 3. Relative Konfiguration der Atropisomere am Beispiel von **128e-CO<sub>2</sub>Me**.

Da dieser Effekt nur schwierig zu erkennen war, wurde eine Spur bezogen auf das Proton an C-5 analysiert. Damit konnte festgestellt werden, daß die *anti*-Konformation bei Raumtemperatur das bevorzugte Atropisomer darstellt.

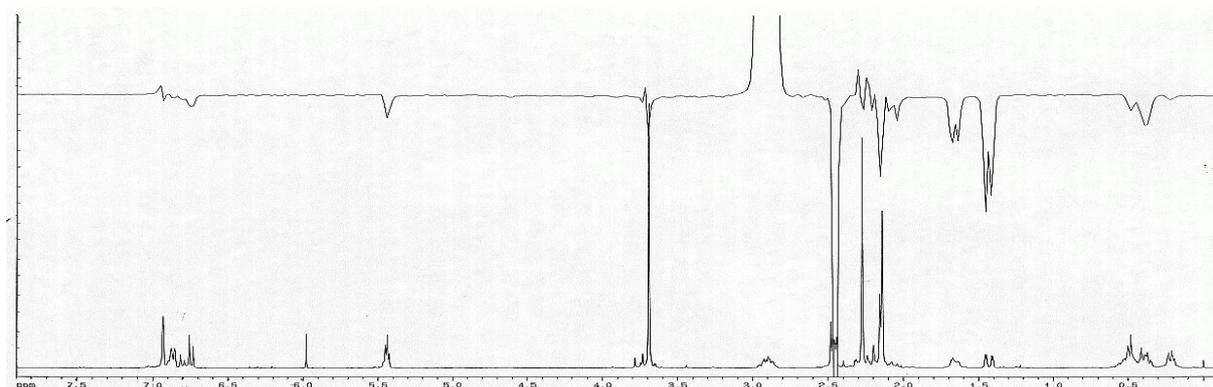
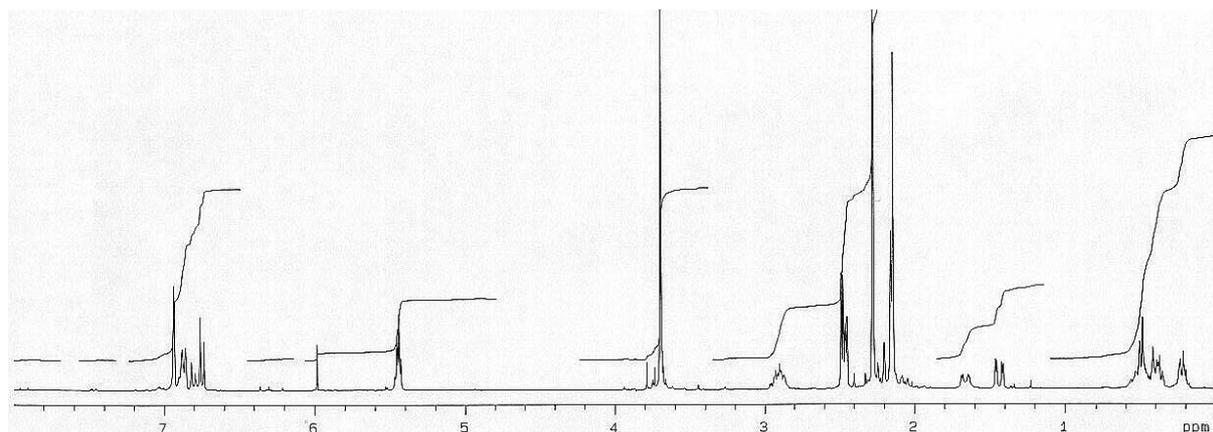
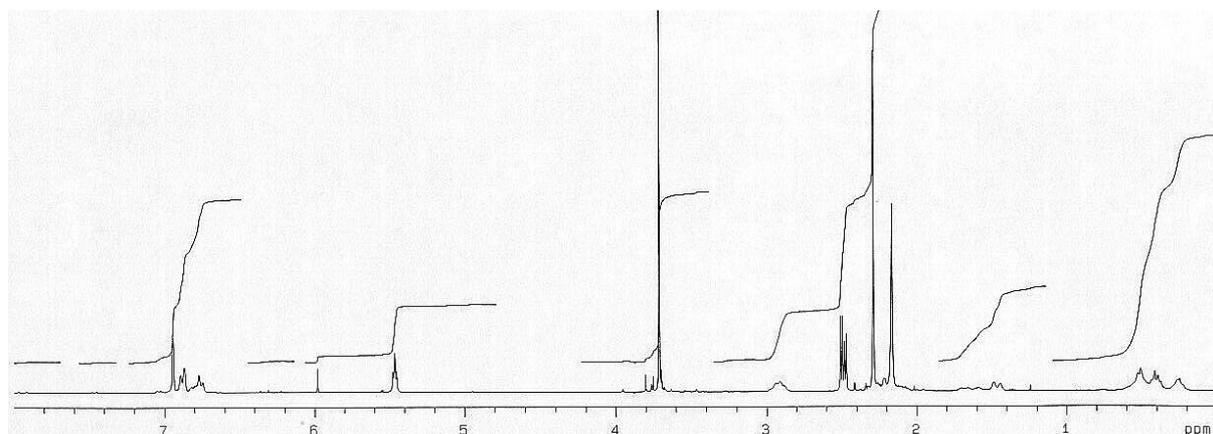


Abbildung 4. Spur des NOESY von **128e-CO<sub>2</sub>Me**.

Durch NMR-Experimente bei 25, 50, 75 und 100 °C an **128e-CO<sub>2</sub>Me** konnte gezeigt werden, daß es sich hier in der Tat um Atropisomere handelt, die sich bei höherer Temperatur ineinander umwandeln (Abbildung 5).



23 °C



50 °C

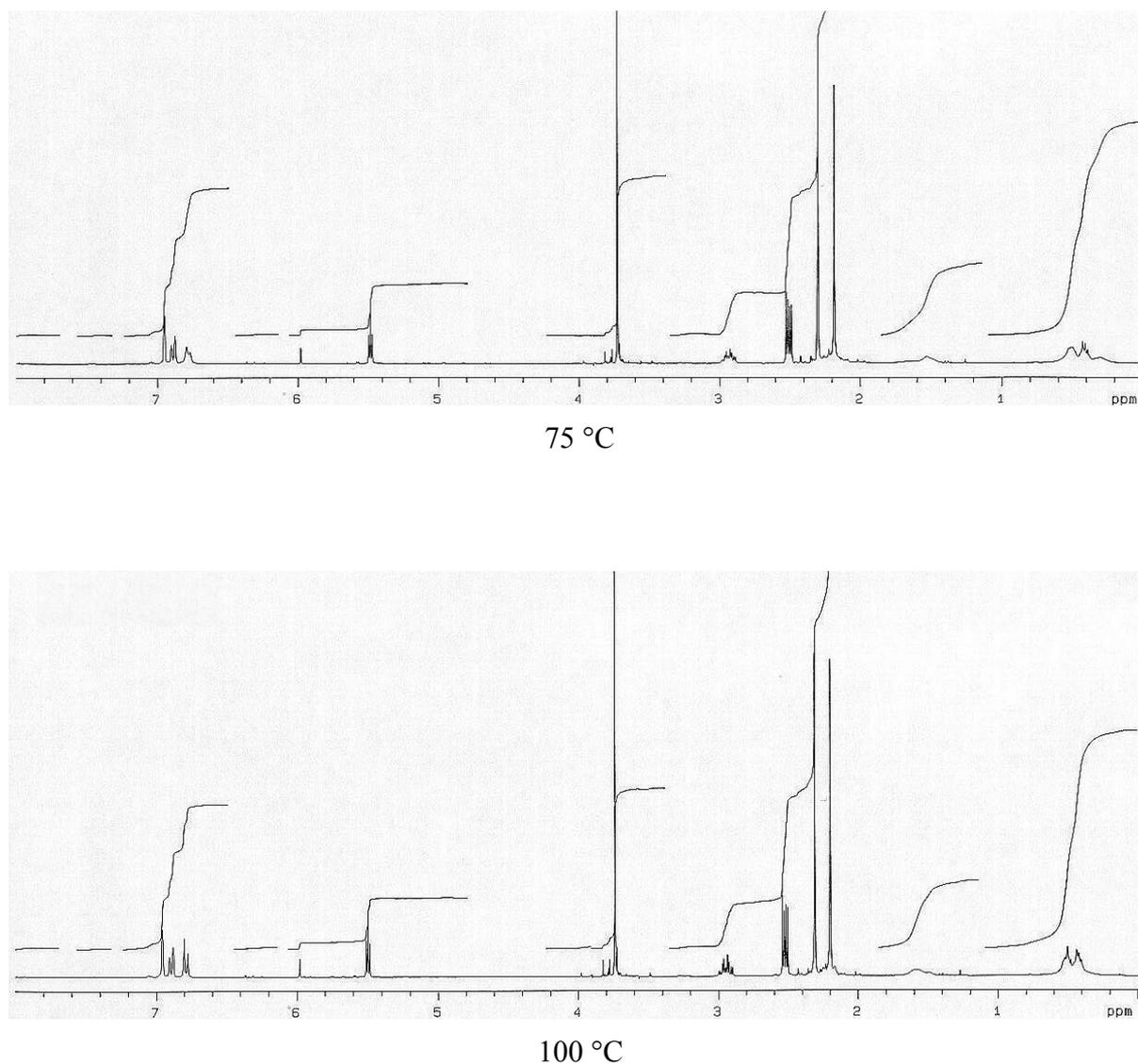
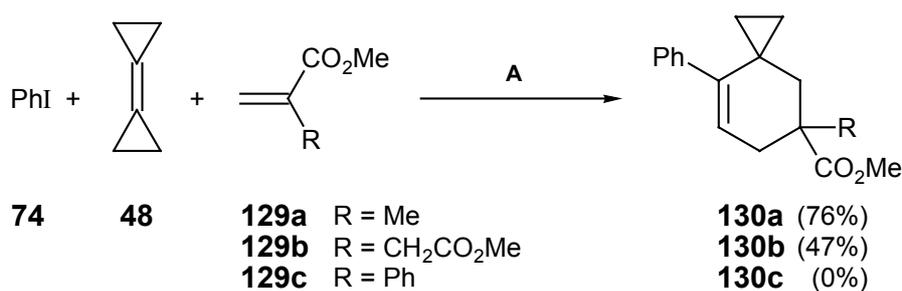


Abbildung 5.  $^1\text{H}$ -NMR von **128e-CO<sub>2</sub>Me** bei verschiedenen Temperaturen.

### 1.3.5. Einflüsse von Substituenten am Dienophil

Nachdem der Einfluß von Substituenten am Arylhalogenid auf den Verlauf der Heck-Diels-Alder-Reaktion untersucht war (siehe Abschnitt 1.3.4), war es auch im Hinblick auf Anwendungen in der Synthese von Bedeutung, den Einfluß verschiedenartiger Substituenten am Dienophil zu betrachten.

Zu diesem Zweck wurden zuerst in  $\alpha$ -Position substituierte Acrylsäureester vom Typ **129** mit Iodbenzol (**74**) und Bicyclopropylen (**48**) umgesetzt (Schema 35).

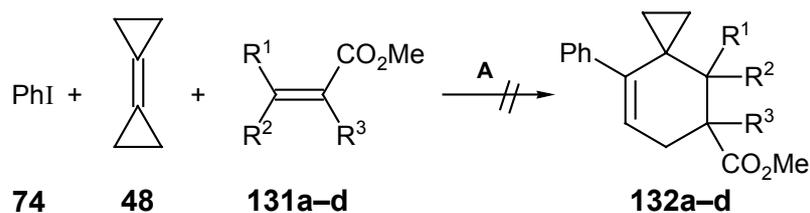


**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 3 d.

Schema 35.  $\alpha$ -Substituierte Acrylate in der Heck-Diels-Alder-Reaktion.

Wie zu erwarten war, korreliert der sterische Anspruch des Substituenten stark mit der Ausbeute an Heck-Diels-Alder-Produkt. Man konnte mit  $\alpha$ -Methacrylsäuremethylester (**129a**) gute 76% des gewünschten Produktes **130a**, mit Itaconsäuredimethylester (**129b**) nur noch 46% an **130b** neben 7% des bekannten Nebenproduktes **79** erhalten, während 2-Phenylacrylsäuremethylester (**129c**) nicht mehr an der Diels-Alder-Reaktion teilnahm. Diese Resultate sind zum einen auf die induktiven Effekte der Substituenten (**129a**), zum anderen auf sterische Einflüsse zurückzuführen (**129c**).

Die Einführung von Substituenten in der  $\beta$ -Position zeigte schlechtere Ergebnisse: Schon eine Methylgruppe in  $\beta$ -Position (**131a**) reduzierte die Reaktivität des Dienophils derart, daß sogar nach 8 Tagen Reaktionszeit neben größeren Mengen an polymerem Material nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden konnte. Zum gleichen Ergebnis führte auch die Verwendung von 3-Methylcrotonsäuremethylester (**131b**) als Dienophil. Auch dabei sind die elektronischen Einflüsse entscheidend. Desgleichen konnte Zimtsäuremethylester (**131c**) nicht erfolgreich als Dienophil eingesetzt werden (Schema 36). Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Resultaten von Zuttermann und Krief, die substituierte Dienophile in Diels-Alder-Reaktionen mit isoliertem Allylidencyclopropan einsetzten.<sup>[95a]</sup>



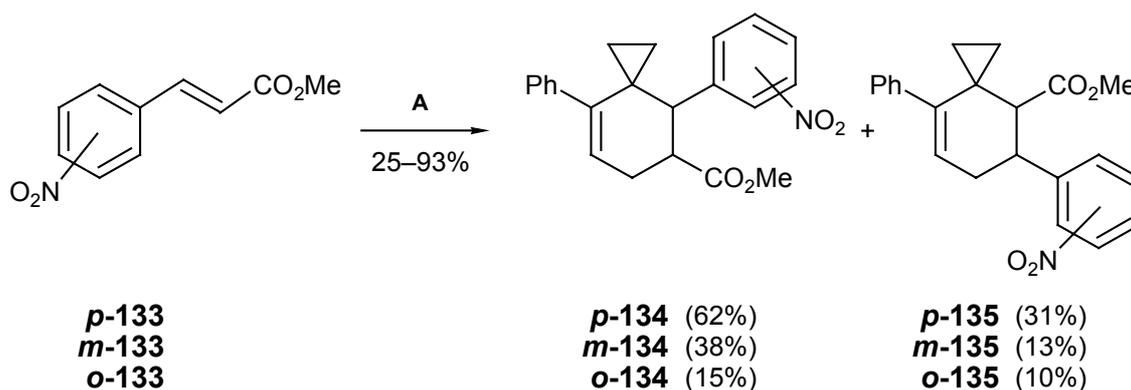
A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 8 d.

Schema 36.  $\beta$ -substituierte Dienophile in der Heck-Diels-Alder-Reaktion.

Tabelle 5.  $\beta$ -Substituierte Dienophile.

Eintrag	Dienophil	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
1	<b>131a</b>	H	Me	H
2	<b>131b</b>	Me	Me	H
3	<b>131c</b>	H	Ph	H
4	<b>131d</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me

Zur Klärung der Frage, ob die mangelnde Reaktivität des Zimtsäureesters nur sterisch bedingt sei oder elektronische Einflüsse ausschlaggebend sind, wurden *para*-, *meta*- und *ortho*-Nitrozimtsäuremethylester (**133**) dargestellt und als Dienophile verwendet (Schema 37).

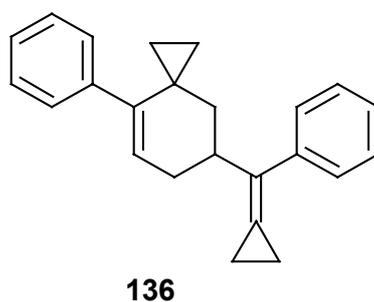


A: **74**, **48**, Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 4 d.

Schema 37. Nitrozimtsäurederivate in der Heck-Diels-Alder-Reaktion.

Die Einführung der aktivierenden Nitrogruppe hatte zur Folge, daß diese Zimtsäurederivate erfolgreich genutzt werden konnten. Allerdings zeigte sich hier das Phänomen, daß in Abweichung von der bisher beobachteten Regioselektivität auch das quasi-*ortho*-Produkt in

geringerer Menge gebildet wurde. Generell bedurfte es einer längerer Reaktionszeit von 4 d, um einen kompletten Umsatz zu erzielen. Darüber hinaus war mit zunehmender Nähe der Nitrogruppe zu der reaktiven Doppelbindung eine Abnahme der erzielten Ausbeute zu beobachten. Konnte man bei der Verwendung des *p*-Nitrozimtsäureesters (*p*-**133**) noch insgesamt 93% der Heck-Diels-Alder-Produkte isolieren, so reduzierte sich dies bei *meta*-Substitution auf 51%. Der *o*-Nitrozimtsäureester *o*-**133** schließlich ergab nur noch 25% eines Gemisches der Regioisomere neben 27% des Produktes einer Dimerisierung zweier Allylidencyclopropeneinheiten unter Bildung des Methylencyclopropanderivates **136**.



Da eine eindeutige Zuordnung der Regioisomeren zu den einzelnen Fraktionen durch NMR-Spektroskopie nur schwer möglich war, wurde versucht, durch Röntgenstrukturanalyse eine klare Information über die Konstitution zu erhalten. Im Falle von *p*-**135** konnte man durch langsames Abkühlen einer heißgesättigten Lösung in Hexan Einkristalle gewinnen (Abbildung 6). Die Strukturanalyse zeigte die quasi-*ortho*-Stellung der Esterfunktion und ermöglichte somit die Zuordnung der Regioisomere.

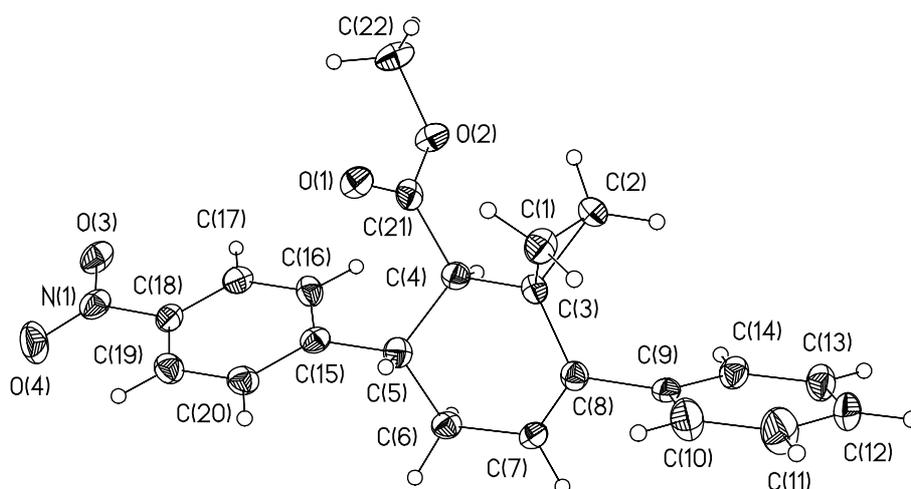
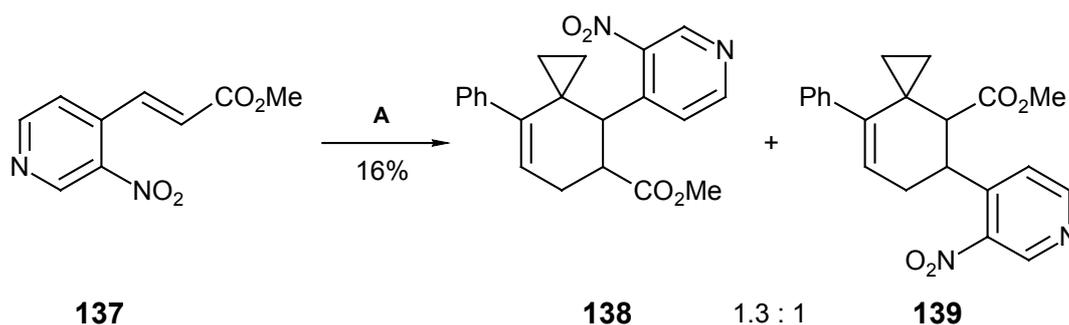


Abbildung 6. Struktur von **p-135** im Kristall.  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Temperatur 133 K, trikline Kristalle, Raumgruppe P-1, Elementarzelle:  $a = 780.64$  (7) pm,  $b = 1141.41$  (10) pm,  $c = 1149.02$  (10) pm, Volumen =  $0.89258$  (14)  $\text{nm}^3$ , 2944 Reflexe,  $R [I > 2\sigma(I)]: R_1 = 0.0757$ ,  $\omega R_2 = 0.1373$ .

Der Einsatz des 3-[4-(3-Nitropyridinyl)]acrylsäuremethylesters (**137**) war den Erwartungen entsprechend von mäßigem Erfolg begleitet und erbrachte neben 14% von **79** nur 16% eines Gemisches beider Regioisomerer **138** und **139** im Verhältnis 1.3 : 1 (Schema 38). Auch hier war die genaue Zuordnung der Molekülgeometrie nur durch Röntgenstrukturanalyse möglich (Abbildung 7).



**A:** **74**, **48**,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , MeCN,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 d.

Schema 38.

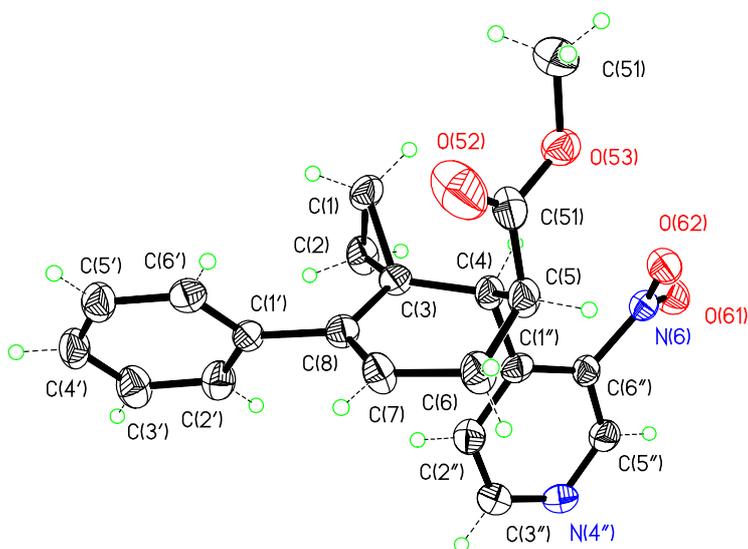
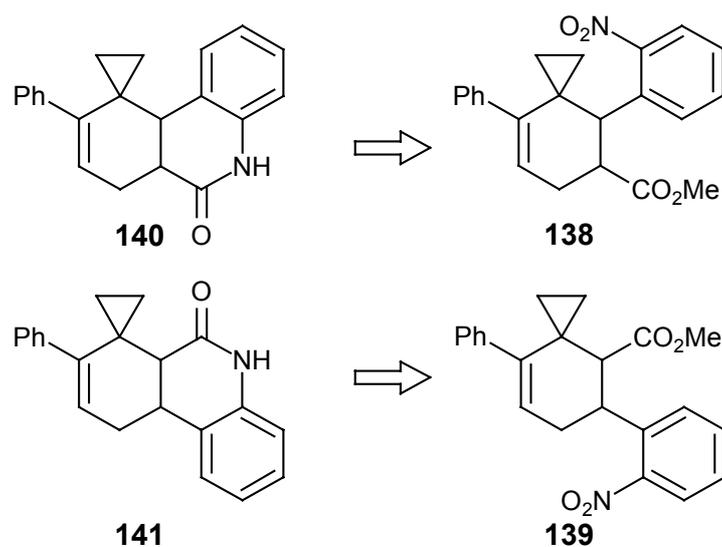


Abbildung 7. Struktur von **138** im Kristall.  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Temperatur 200 K, trikline Kristalle, Raumgruppe P-1, Elementarzelle:  $a = 720.7(2)$  pm,  $b = 1476.7(8)$  pm,  $c = 1711.3(6)$  pm, Volumen =  $0.18026(13)$  nm<sup>3</sup>, 4703 Reflexe,  $R [I > 2\sigma(I)]: R_1 = 0.0751$ ,  $\omega R_2 = 0.1749$ .

Die Produkte **138** und **139** sollten gute Startpunkte für die Synthese der interessanten Tetracyclen **140** und **141** sein, die nach einer einfachen Reduktion der Nitrogruppe mit nachfolgender Aminolyse des Esters zugänglich sein sollten (Schema 39).<sup>[130]</sup>



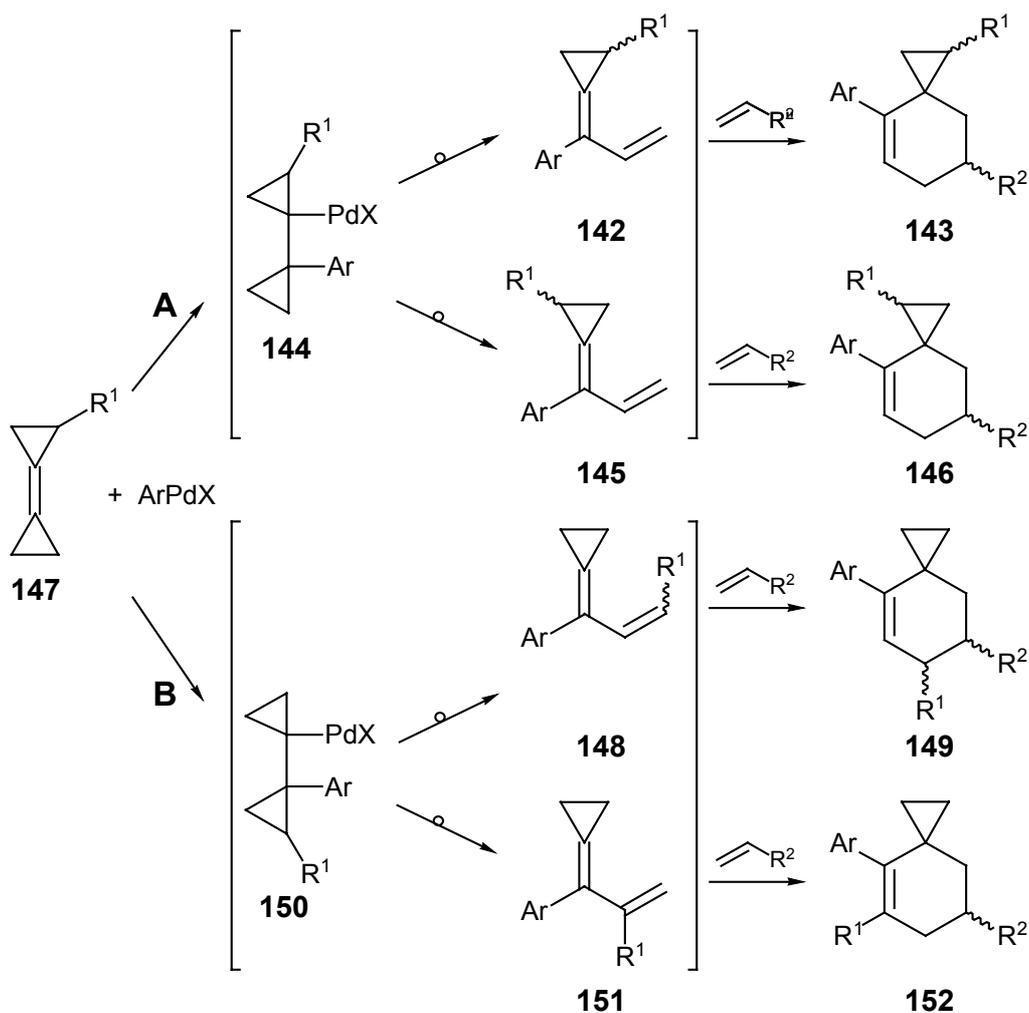
Schema 39. Darstellungsmöglichkeit der tricyclischen Systeme **140** und **141**.

### 1.3.6. Substituierte Bicyclopropylidene in der Heck-Diels-Alder-Reaktion

Eine wichtige Funktionalisierungsmöglichkeit ist die Verwendung von Bicyclopropyliden-Derivaten, die derart substituiert sind, daß weitere Manipulationen möglich sind. Darüber hinaus ist die Frage der Regioselektivität in der Heck-Diels-Alder-Reaktion mit derartigen Substraten von großem Interesse. So sind bei Verwendung von monosubstituierten Bicyclopropylidenen vier Reaktionsverläufe denkbar, sofern man eine gleichbleibende Regioselektivität in der Diels-Alder-Reaktion annimmt (Schema 40), im anderen Falle wären acht verschiedene Regioisomere denkbar.

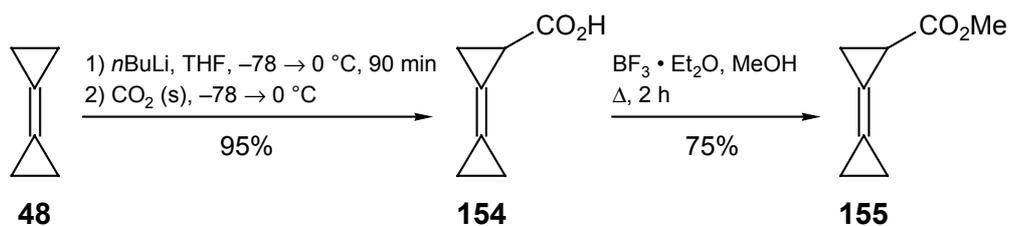
Wenn sich bei der oxidativen Addition der  $\sigma$ -Arylpalladiumspezies der Palladiumrest zum substituierten Cyclopropanring hin orientiert (**144**, Weg A), kann die folgende Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung zu einer (*Z*)- oder (*E*)-Stellung von Substituent und Arylrest führen, woraufhin in der sich anschließenden Diels-Alder-Reaktion die beiden Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> entweder auf der gleichen (**143**) oder auf entgegengesetzten Seiten (**146**) der Ebene des Cyclohexenringes zu liegen kommen.

Richtet sich im ersten Schritt der Palladiumrest zum unsubstituierten Ring aus (**150**, Weg B), dann führt die Öffnung einer der beiden proximalen Bindungen im Cyclopropanring während der Umlagerung zu den beiden Dienen **148** und **151**, die nach der Diels-Alder-Reaktion die Bicyclooctenderivate **149** oder **152** ergeben. Die Unterscheidung zwischen den Produkten über Weg A und Weg B sollte nach den NMR-Spektren leicht möglich sein, da nur bei den Produkten über Weg A das typische Triplett des vinyllischen Protons zu beobachten wäre. Die über den Reaktionsweg B erhaltenen Produkte zeigten entweder eine Dublett-Aufspaltung oder aber ein Verschwinden dieses Signals an C-7.



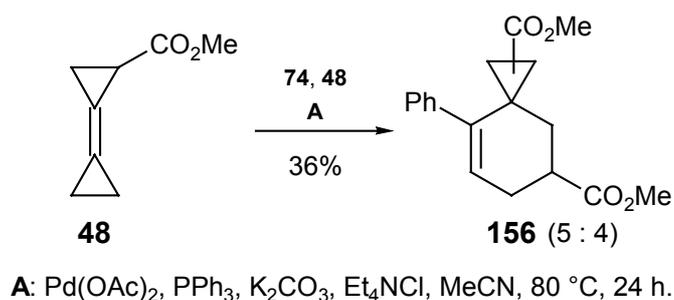
Schema 40. Mögliche Reaktionswege mit monosubstituiertem Bicyclopopyliden.

Als alkylsubstituiertes Bicyclopopyliden wurde das *n*-Pentylbicyclopopyliden (**153**) verwendet,<sup>[131]</sup> außerdem wurde der gut zugängliche Bicyclopopylidencarbonsäureester **155** gewählt. Dazu wurde nach einer Vorschrift von de Meijere et al. Bicyclopopyliden (**48**) mit *n*-Butyllithium deprotoniert, mit festem Kohlenstoffdioxid als Elektrophil zur Carbonsäure **154**<sup>[132]</sup> und nachfolgend nach Seebach<sup>[133]</sup> zum Methylester **155** umgesetzt (Schema 41).



Schema 41. Darstellung des Bicyclopopylidencarbonsäureesters **155**.

Die nachfolgende Reaktion von **155** mit Iodbenzol (**74**) und Acrylsäuremethylester (**51a**) unter den bewährten Bedingungen ergab ein Gemisch zweier Diastereomere von **156** (36%, 5 : 4, GC) die offenbar über Weg A (Schema 40) gebildet wurden;  $^1\text{H-NMR}$ -Signale, die auf die Bildung von Produkten über Weg B schließen ließen, waren nicht zu beobachten (Schema 42).



Schema 42.

Dabei ergab ein NOESY-Experiment, daß es sich bei den beiden gebildeten Produkten um *anti,(Z)*-**156** und *anti,(E)*-**156** handelte, bei denen die am Cyclopropyl-Ring gelegene Esterfunktion jeweils zum Phenylring zeigt. Dies ist das Resultat eines Angriffs des Dienophils von der der Estergruppe abgewandten Seite (Abbildung 8.).

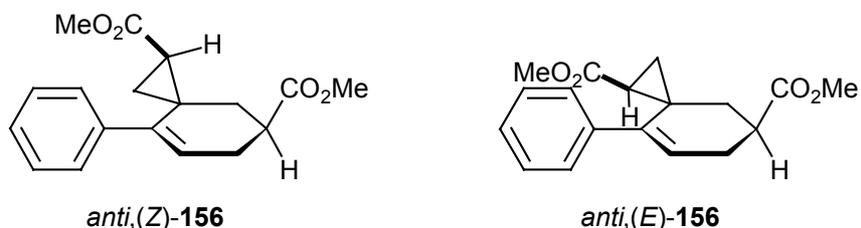


Abbildung 8.

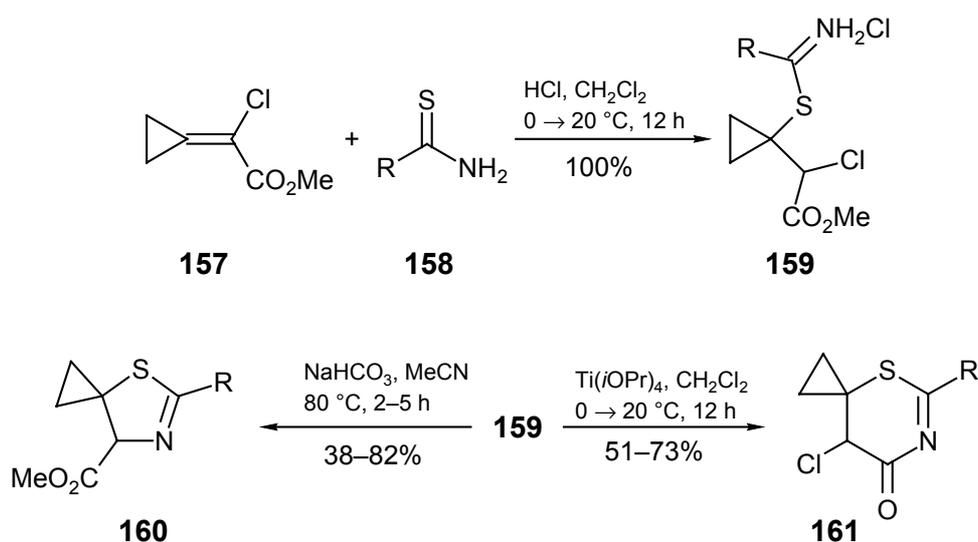
Ein anderes Ergebnis lieferte die Reaktion mit dem *n*-Pentylbicyclopropyliden (**153**). Hier konnte nach 24 h nur ein komplexes Gemisch verschiedener Stereoisomere isoliert werden (29%). Im vinylischen Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnten neben Triplet- auch Dublett-Signale (1 : 1) identifiziert werden, die auf eine Bildung von Produkten über Weg B schließen ließen.

In der Literatur wird bei der Regioselektivität der Alken-Insertion im Falle unsymmetrisch substituierter Doppelbindungen meist mit sterischen Faktoren argumentiert,<sup>[134]</sup> da die Ladungsunterschiede im Palladiumkomplex bei Verwendung von Arylhalogeniden eher gering

sind.<sup>[135]</sup> Dadurch resultiert ein bevorzugter  $\beta$ -Angriff, d. h. der Arylrest wird an das geringer substituierte C-Atom der Doppelbindung übertragen. Ein solches Verhalten ist auch in der Reaktion mit dem Ester **155** als Alkenkomponente zu beobachten. Die Tendenz des *n*-Pentyl-substituierten Bicyclopropylidens **153**, auch über Weg B zu reagieren, ist wahrscheinlich auf den geringeren sterischen Anspruch des Pentyl-Restes zurückzuführen, so daß eine mehr oder weniger statistische Produktverteilung auftritt.

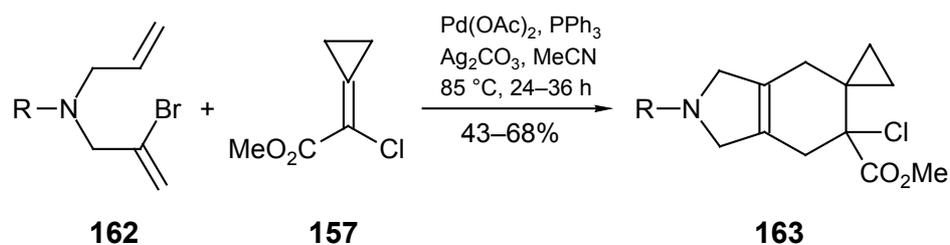
### 1.3.7. Methyl 2-Chlor-2-cyclopropylidenacetat in der Heck-Diels-Alder-Reaktion

Ein weiterer höchst vielseitiger Baustein für die Synthese einer Vielzahl von Cyclopropanverbindungen ist das hochfunktionalisierte Methylencyclopropanderivat **157**.<sup>[136]</sup> Dieser 2-Chlor-2-cyclopropylidenessigsäureester konnte in einer Vielzahl von Reaktionen, z. B. in Cycloadditionen,<sup>[137]</sup> Carbenadditionen<sup>[138]</sup>, Michael-Additionen<sup>[139]</sup> oder bei Transformationen der Funktionalitäten in Domino-Reaktionen eingesetzt werden. Ein Beispiel ist die von Nötzel<sup>[140]</sup> gezeigte Sequenz von Michael-Addition mit nachfolgender nucleophiler Substitution des Chlorids zu den Thiazolinen **160**. Eine Verwendung von  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  ermöglichte darüberhinaus die selektive Bildung der Thiazinone **161** aus dem gleichen Edukt (Schema 43).



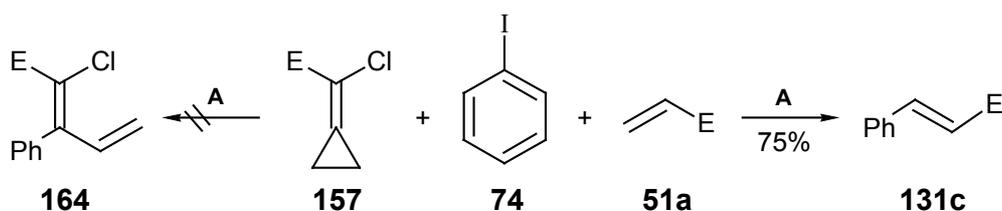
Schema 43. Thiazolin- und Thiazinon-Synthese aus **157**.

Bei **157** ist die Bereitschaft, in Diels-Alder-Reaktionen als Dienophil teilzunehmen, durch die freiwerdende Ringspannung der Methylencyclopropan-Einheit stark erhöht. Dieses wurde von Bhat et al. genutzt, um eine durch eine intramolekulare Heck-Reaktion im Vorläufer **162** aufgebaute Dien-Einheit intermolekular abzufangen und so einen neuen Zugang zu Tetrahydroisindolinen vom Typ **163** zu eröffnen (Schema 44).<sup>[141]</sup>



Schema 44. Tetrahydroisindoline durch Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktion.

Es war also interessant, das Chloracrylat **157** als Dienophil in der Heck-Diels-Alder-Reaktion einzusetzen. Die Frage, ob diese Verbindung unter Bildung des Produktes **164** selbst als Substrat in der Heck-Reaktion teilnehmen würde, wurde vorab geklärt, indem **157** in Konkurrenz zu Acrylsäuremethylester (**51a**) mit Iodobenzol (**74**) umgesetzt wurde. Dabei kam es nicht zu der Bildung des Produktes **164** einer Heck-Reaktion mit **74**, sondern es wurde ausschließlich Zimtsäuremethylester (**131c**) in 75% Ausbeute isoliert (Schema 45).

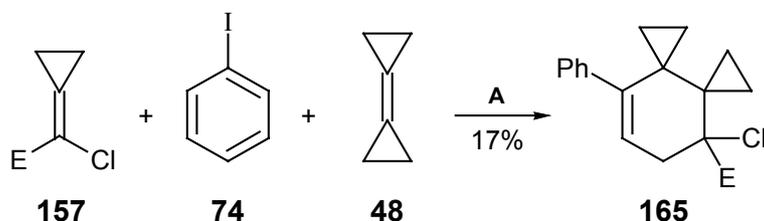


E = CO<sub>2</sub>Me

A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 48 h.

Schema 45.

Da **157** also im Bezug auf die Carbopalladierung eine geringere Reaktivität als Methylacrylat (**51a**) zeigte, konnte es neben Bicyclopropyliden (**48**) eingesetzt werden, was in der Bildung des zweifach spirocyclopropanierten Produktes **165** resultierte. Allerdings waren nur mäßige 17% Ausbeute neben größeren Mengen an polymerem Material zu erzielen (Schema 46).



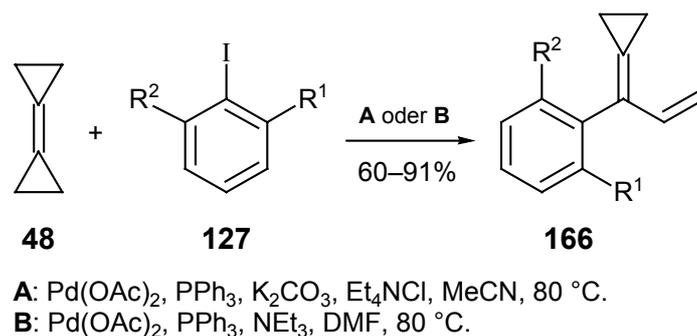
E = CO<sub>2</sub>Me

A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 48 h.

Schema 46. **157** in der Heck-Diels-Alder-Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**).

### 1.3.8. Synthese von Allylidencyclopropanen und ihre Verwendung als Diene

Ein Hauptproblem bei der Darstellung und synthetischen Anwendung des Allylidencyclopropan **75** ist seine Neigung zur Polymerisation, die schon nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur eintritt,<sup>[67]</sup> und seine Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff.<sup>[97]</sup> Die Beobachtung, daß bei Verwendung von sterisch anspruchsvoll substituierten Aryliodiden nicht unwesentliche Mengen an Allylidencyclopropanen isoliert werden konnten (s. Abschnitt 1.3.4), war der Anlaß, diese Zwischenprodukte zu isolieren und mit Dienophilen umzusetzen, die bislang nicht erfolgreich in der Heck-Diels-Alder-Reaktion eingesetzt werden konnten. Tatsächlich lassen sich 1-Arylallylidencyclopropane mit *ortho*-Alkylsubstituenten am Arylrest zum Teil in guten Ausbeuten isolieren (Tabelle 6). Das 1-(2',6'-Dimethylphenyl)allylidencyclopropan (**127g**) wurde sogar in 91% Ausbeute erhalten.



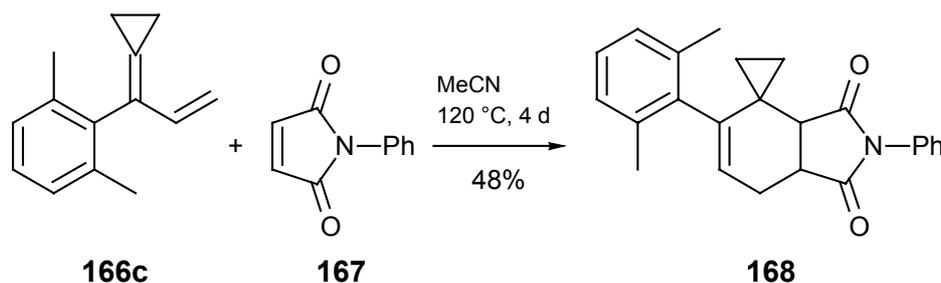
Schema 47. Darstellung von Allylidencyclopropanen.

Tabelle 6. Darstellung von Allylidencyclopropanen aus Bicyclicpropylenen (**48**) und *o*-Alkylbenzenen.

Eintrag	ArI	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Bedingungen, Zeit [h]	Produkt	Ausbeute (%)
1	<b>127a</b>	Me	H	<b>A</b> , 3	<b>166a</b>	60
2	<b>127a</b>	Me	H	<b>A</b> , 4 <sup>[a]</sup>	<b>166a</b>	73
3	<b>127c</b>	Bn	H	<b>B</b> , 4	<b>166b</b>	22
4	<b>127c</b>	Bn	H	<b>B</b> , 20	<b>166b</b>	40
5	<b>127g</b>	Me	Me	<b>A</b> , 24	<b>166c</b>	91

**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C. – **B:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF, 80 °C. – <sup>[a]</sup>Zusätzl. 12 h Raumtemp.

Mit diesen isolierten Allylidencyclopropanen wurden vergleichende Versuche zur [4+2]-Cycloaddition unternommen. Als erstes Dienophil wurde *N*-Phenylmaleimid (**167**) gewählt, welches sich in der Vergangenheit als relativ unreaktiv erwiesen hatte.<sup>[97e]</sup> Diese Verbindung konnte in Vorversuchen nicht in der Heck-Diels-Alder-Reaktion zum gewünschten Produkt umgesetzt werden, auch nach Rühren bei 120 °C für 3 d wurde kein Spiro[2.5]octen detektiert. Die Reaktion mit dem Allylidencyclopropan **166c** für 24 h bei 80 °C in DMF ließ keinen Umsatz erkennen und erst viertägiges Rühren bei 120 °C bildete in 48% das *N*-Phenylimid **168**.



Schema 48.

Ein langsames Abkühlen einer heißen, gesättigten Lösung von **168** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  ergab farblose Kristalle, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten (Abbildung 9).

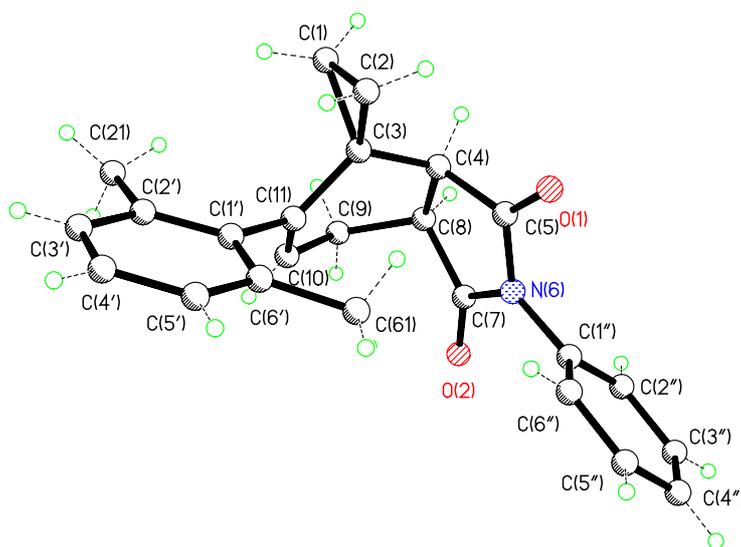
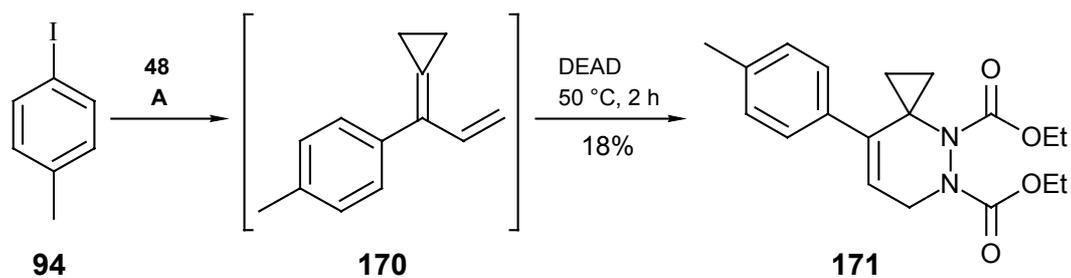


Abbildung 9. Struktur von **168** im Kristall.  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Temperatur 203 K, trikline Kristalle, Raumgruppe P1, Elementarzelle:  $a = 8.044(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.488(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.106(11) \text{ \AA}$ , Volumen =  $932.3(10) \text{ \AA}^3$ , 3288 Reflexe,  $R [I > 2\sigma(I)]: R_1 = 0.0458$ ,  $\omega R_2 = 0.1182$ .

Als zweites Testsystem wurde Diethylazodicarbonsäureester (DEAD, **169**) gewählt. DEAD ist ein sehr reaktives Dienophil, welches schon unter milden Bedingungen leicht [2+4]-Cycloadditionen eingeht<sup>[142]</sup> und wird schon seit langem<sup>[143]</sup> mit Erfolg als Hetero-Dienophil eingesetzt.<sup>[144]</sup>

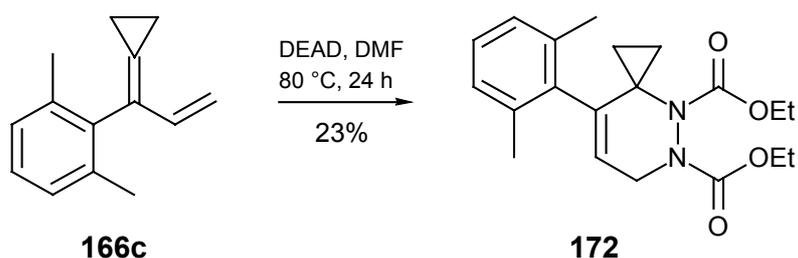
Mit Iodbenzol (**74**) war es im Eintopfverfahren auch bei zweistufiger Reaktionsführung nicht möglich, Diels-Alder-Produkte zu erhalten,<sup>[70]</sup> was vor allem auf die Zersetzung des zwischenzeitlich gebildeten Allylidencyclopropans zurückzuführen ist. Daher wurde in einem ersten Versuch *p*-Iodtoluol (**94**) mit Bicyclopropyliden (**48**) umgesetzt und nachfolgend erst **169** hinzugefügt, da das Zwischenprodukt **170** eine höhere Stabilität als das unsubstituierte Phenylallylidencyclopropan besitzt. Diese Vorgehensweise ermöglichte es, den Heterocycclus **171** in 18% Ausbeute zu isolieren (Schema 49).



A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 12 h.

Schema 49. DEAD (**169**) in der Heck-Diels-Alder-Reaktion.

Versuche, mit dem gleichen Verfahren *o*-Iodtoluol (**127a**) umzusetzen, scheiterten. Dieses hat seine Ursache darin, daß unter den Reaktionsbedingungen die Polymerisation des Diens schneller vonstatten geht als die Diels-Alder-Reaktion mit **169**, da das *ortho*-Substitutionsmuster in **127a** eine langsamere Cycloaddition zur Folge hat, woraufhin das Intermediat durch Oligomerisierung zersetzt wird. Daß die Begründung für das Versagen von **127a** nicht in einer völligen sterischen Abschirmung zu suchen ist, zeigte die Reaktion des Allylidencyclopropans **166c** mit DEAD **169**. Nach 3 h war lt. DC-Kontrolle keinerlei Reaktion des Diens zu erkennen, aber nach 24 h bei 80 °C konnten 23% des gewünschten Produktes **172** isoliert werden (Schema 50). Es ist bemerkenswert, daß **166c** trotz der langen Reaktionszeit keine Zersetzungerscheinungen zeigte. Dies spricht dafür, daß die Gegenwart des Palladium-Katalysators in den vorangegangenen Versuchen dafür verantwortlich war, daß keine Produkte isoliert werden konnten.



Schema 50.

Auch diese Verbindung konnte durch eine Röntgen-Strukturanalyse genauer charakterisiert werden. Die Kristalle wurden durch vorsichtiges Überschichten einer Lösung von **172** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Pentan gewonnen.

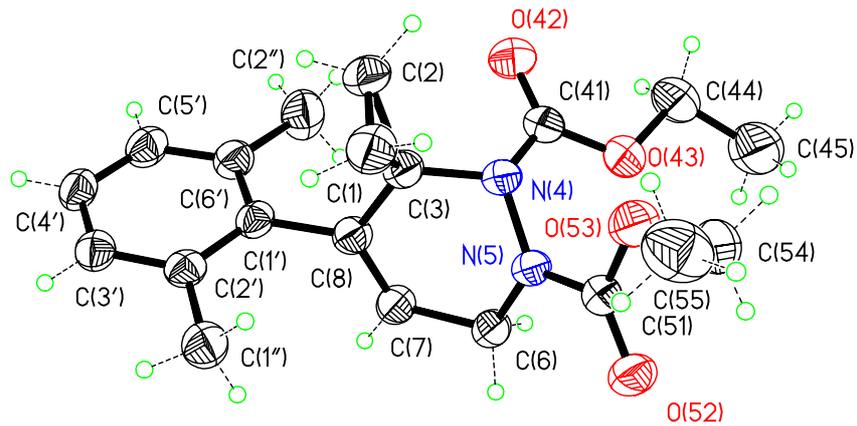
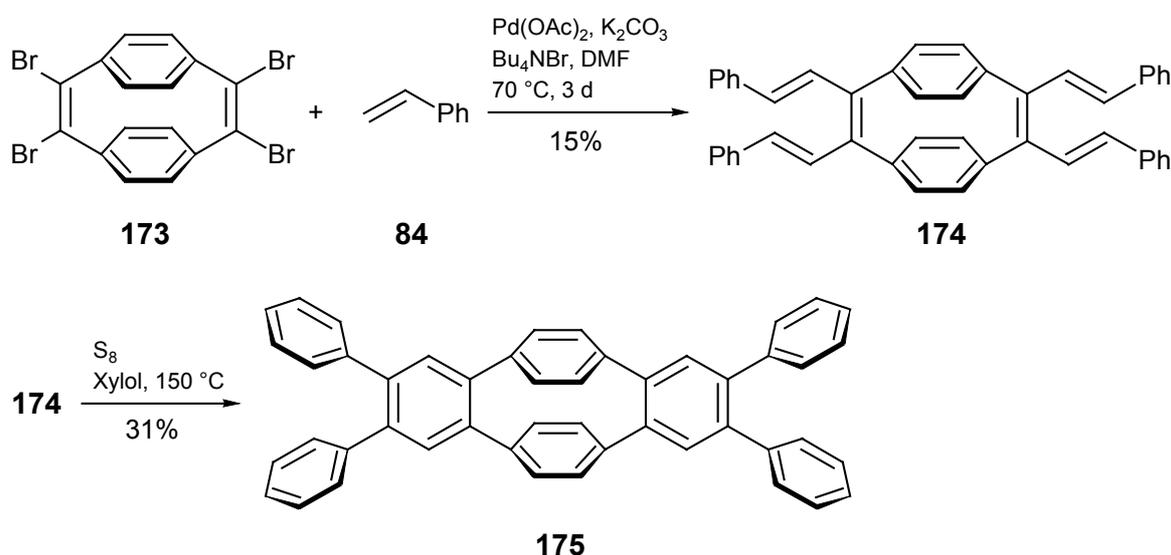


Abbildung 10. Struktur von **172** im Kristall.  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Temperatur 200 K, monokline Kristalle, Raumgruppe  $P2_1/c$ , Elementarzelle:  $a = 1396.5(2)$  pm,  $b = 1632.3(3)$  pm,  $c = 855.90(10)$  pm, Volumen =  $1.9428(5)$  nm<sup>3</sup>, 3420 Reflexe,  $R [I > 2\sigma(I)]: R_1 = 0.0506$ ,  $\omega R_2 = 0.0666$ .

#### 1.4. Mehrfache Heck-Diels-Alder-Reaktionen an Oligohalogenbenzolen

Die Möglichkeit, mit mehrfach halogenierten Arylderivaten Mehrkomponenten-Kupplungen durchzuführen, wurde schon von Heck in einer frühen Arbeit demonstriert.<sup>[145]</sup> Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, in einem Arbeitsgang hochkomplexe Moleküle aufzubauen, die eine Vielzahl interessanter Materialeigenschaften aufweisen<sup>[73,146]</sup> und auch technische Anwendungen finden.<sup>[147]</sup>

Diese Strategie benutzend, konnten de Meijere et al. über eine vierfache Heck-Reaktion am 1,2,9,10-Tetrabrom[2.2]paracyclophandien (**173**) das Oligoaren **174** darstellen, welches anschließend in einer disrotatorischen  $6\pi$ -Elektrocyclisierung mit nachfolgender Aromatisierung zum zweifach benzannelierten [2.2]Paracyclophandien **175** reagierte (Schema 51).<sup>[148]</sup>

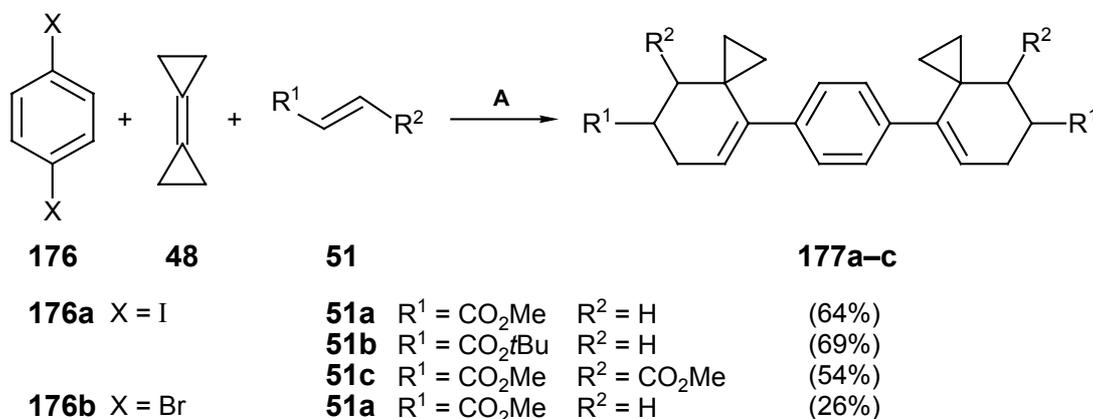


Schema 51. Elektrocyclisierungs-Sequenz am [2.2]Paracyclophan **173**.<sup>[148]</sup>

Auch über vier- und sechsfache Reaktionen an Oligohalogenbenzolen wurde berichtet.<sup>[146,149]</sup> Allerdings treten hierbei verstärkt Nebenreaktionen auf, so kann die oxidative Addition einer Palladiumspezies *ortho* zu einer bereits eingefügten Alkenyl-Einheit über eine *5-exo-trig*-Cyclisierung zu Alkylinden- oder Alkylidenindan-Derivaten führen.<sup>[150]</sup> In diesen Fällen hat sich die Anwendung von Stille- und Suzuki-Kupplung bewährt.<sup>[151]</sup>

Die Frage war nun, ob der Einsatz von Oligohalogenbenzolen in der Heck-Diels-Alder-Reaktion unter den optimierten Bedingungen zufriedenstellende Ergebnisse im Sinne einer mehrfachen Domino-Reaktion liefern würde. Das verwendete Jeffery-Protokoll hat sich bei Mehrfachkupplungen oft als überlegen erwiesen.<sup>[152]</sup> Die Resultate der Reaktion von

1,4-Diiodbenzol (**176a**) und 1,4-Dibrombenzol (**176b**) mit Bicyclopropylen (**48**) und Dienophilen in einer 5-Komponentenreaktion sind in Schema 52 aufgeführt.



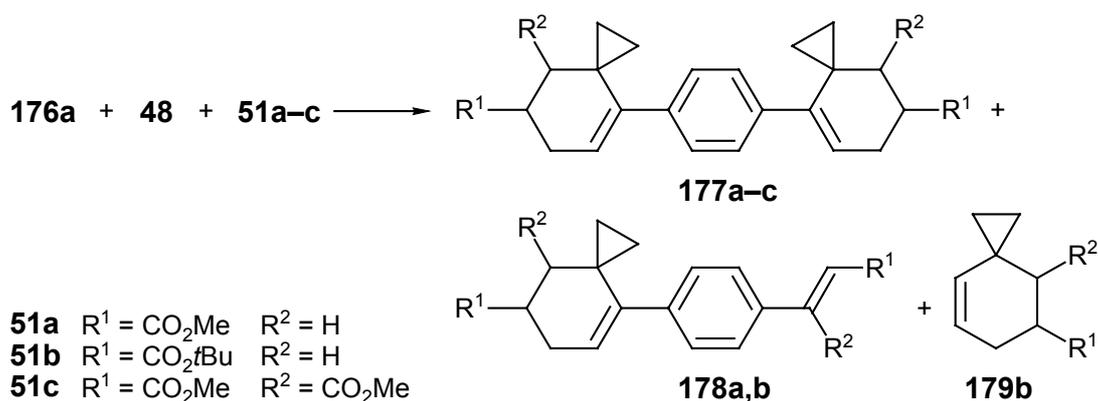
**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 2 d.

Schema 52. 5-Komponentenreaktionen mit 1,4-Dihalogensbenzolen.

In keiner der Reaktionen konnte das Produkt einer einfachen Kupplung und einfachen Cycloaddition nachgewiesen werden, welches in früheren Versuchen das Hauptprodukt bildete.<sup>[70]</sup> Allerdings wurden einige Mengen an polymerem Material isoliert. Da eine bekannte Nebenreaktion bei der Verwendung von Iodbenzol (**79**) in Heck-Reaktionen die Bildung von Biphenyl ist, ist anzunehmen, daß hier Oligomerisierungen zu Lasten der Ausbeute gingen. Dennoch wurden gute Ausbeuten von 54–69% bei Verwendung von 1,4-Diiodbenzol (**176a**) erzielt. Bei der Verwendung des weniger reaktiven 1,4-Dibrombenzol (**176b**) erhielt man erwartungsgemäß nur 26% des Zweifachkopplungsproduktes neben 32% des Produktes **178a** als Folge einer Heck-Diels-Alder-Reaktion mit anschließender Heck-Kupplung mit Methylacrylat (**51a**, Schema 53). Daneben konnten 41% des Ausgangsmaterials **176b** zurückgewonnen werden.

Mehrkomponentenreaktionen profitieren aufgrund entropischer Effekte besonders von Hochdruckbedingungen (*vide supra*), eine Applikation dieser Technik sollte also eine Verbesserung bewirken. Zu diesem Zweck wurde **176a** mit den Dienophilen **51a-c** bei 10 kbar umgesetzt. Dabei war auch von Interesse, ob unter diesen Bedingungen eher stöchiometrische Verhältnisse von **176a** : **48** : **51** verwendet werden können. Dazu wurden die Versuche mit einem Verhältnis 1 : 2.5 : 2.5 wiederholt.

Darüberhinaus wurde der Ligand Tris-*ortho*-furylphosphan (TFP, **81**) getestet, um seine Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen.



Schema 53. 5-Komponentenreaktion mit **176a** unter hohem Druck. Details s. Tabelle 7.

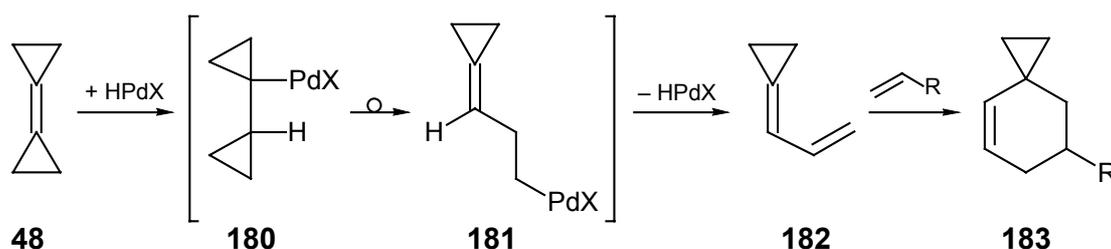
Tabelle 7. 5-Komponentenreaktionen mit **176a** unter hohem Druck.

Eintrag	Dienophil	Bedingungen	Produkt	Ausbeute (%)
1	<b>51a</b>	<b>A</b>	<b>177a</b>	87
2	<b>51a</b>	<b>B</b>	<b>177a</b>	48
3	<b>51a</b>	<b>C</b>	<b>177a</b>	28
			<b>178a</b>	39
4	<b>51b</b>	<b>A</b>	<b>177b</b>	60
			<b>179b</b>	8
5	<b>51b</b>	<b>B</b>	<b>177b</b>	48
			<b>178b</b>	19
6	<b>51b</b>	<b>C</b>	<b>177b</b>	76
			<b>178b</b>	14
			<b>179b</b>	8
7	<b>51c</b>	<b>A</b>	<b>177c</b>	60

Reaktionsbedingungen: 1.00 Äq. **176a**, 5 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 15 mol% PPh<sub>3</sub>, 2.00 Äq. NEt<sub>3</sub>, DMF, 10 kbar, 80 °C, 24 h. – **A**: 4.00 Äq. **48**, 4.00 Äq. Dienophil. – **B**: 2.50 Äq. **48**, 2.50 Äq. Dienophil. – **C**: 2.00 Äq. **48**, 4.00 Äq. Dienophil, 15 mol% TFP.

Wie erwartet, konnten unter hohem Druck (10 kbar) bessere Ausbeuten erzielt werden, allerdings war dieser Effekt nicht sehr ausgeprägt. Im Falle der Verwendung von Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) als Dienophil kam es nur zu einer Steigerung der Ausbeute von 69 unter Normaldruck auf 76% unter Hochdruck (Eintrag 6), im Falle des (*E*)-1,4-Butendicarbonsäuredimethylesters (**51c**) war sogar nur eine Erhöhung um 6% von 54 auf 60% Ausbeute fest-

stellbar (Eintrag 7). Diese leichten Steigerungen wurden mit der erhöhten Bildung von Nebenprodukten erkaufte. Unter anderem wurde auch die Bildung der Produkte aus einer Heck-Diels-Alder-Sequenz an einer Iod-Funktionalität und einer Heck-Reaktion der anderen Ar-I-Bindung mit dem eingesetzten Acrylat (Einträge 3, 5, 6) beobachtet. Dies kann mit der Tendenz des Bicyclopropylidens (**48**) erklärt werden, im Reaktionsverlauf zu isomerisieren, indem die intermediär auftretende Hydridopalladiumspezies **59** an der Doppelbindung angreift und über Umlagerung und  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung das unsubstituierte Allylidencyclopropan (**182**) bildet, welches dann wiederum mit dem Acrylat eine Diels-Alder-Reaktion eingehen kann (Einträge 4, 6). Da **182** nicht nur diese Reaktion eingeht, sondern auch sehr polymerisationsempfindlich ist,<sup>[97]</sup> kommt es wahrscheinlich zu einer Anreicherung an Acrylat im Reaktionsmedium, welches dann verstärkt als Alken in der Heck-Reaktion unter Bildung von **178a** bzw. **178b** teilnimmt.



Schema 54. Isomerisierung von Bicyclopropyliden (**48**).

Auch die Verwendung der Reaktanden in nahezu stöchiometrischen Verhältnissen bewirkte einen deutlichen Rückgang der Ausbeuten an den gewünschten Produkten und die vermehrte Bildung von Nebenprodukten (Einträge 2, 5). Ebenso erwies sich TFP (**81**) als deutlich schlechterer Ligand in der Heck-Diels-Alder-Reaktion (Einträge 3, 6).

Eine interessante Eigenschaft der symmetrischen Substitutionsprodukte **177** wird in der Röntgenstruktur von **177a** deutlich. Die Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung in  $\text{Et}_2\text{O}$  erhalten (Abbildung 11).

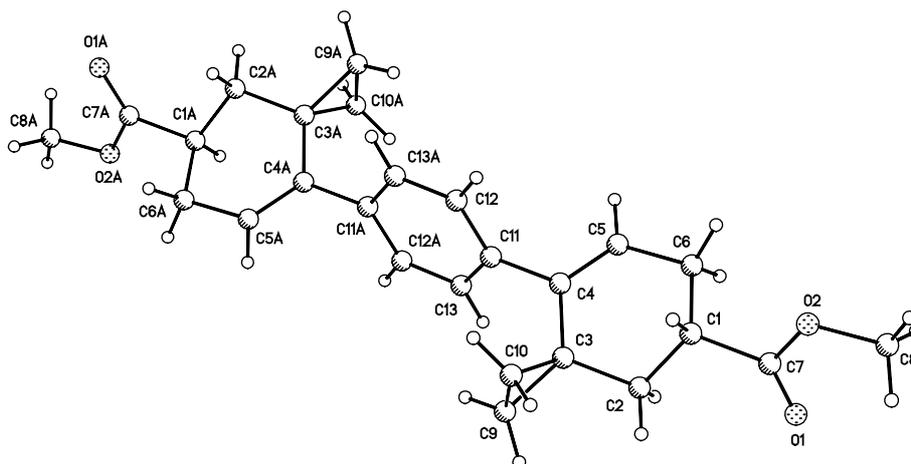
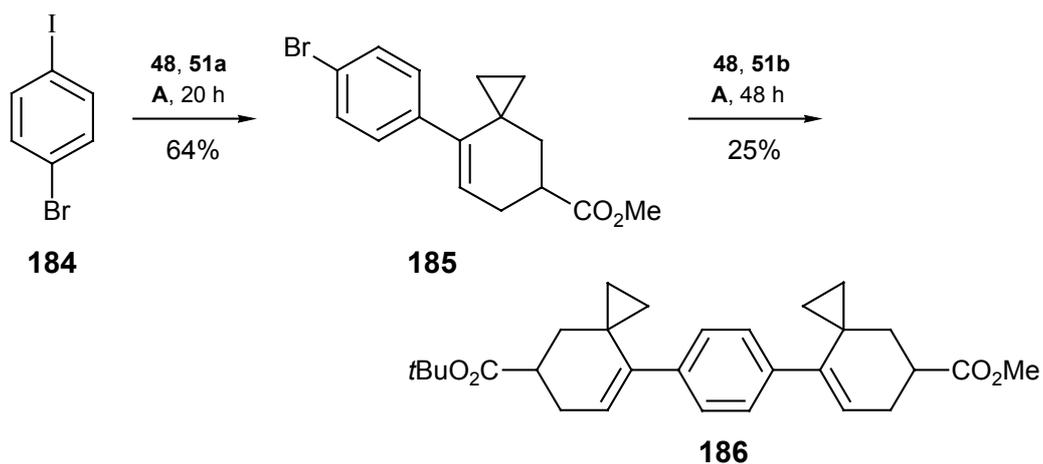


Abbildung 11. Struktur von **177a** im Kristall.  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Temperatur 133 K, monokline Kristalle, Raumgruppe  $P2_1/c$ , Elementarzelle:  $a = 629.17$  (2) pm,  $b = 1069.44$  (3) pm,  $c = 1580.34$  (4) pm, Volumen =  $1.06307$  (5)  $\text{nm}^3$ , 1882 Reflexe,  $R [I > 2\sigma(I)]$ :  $R_1 = 0.0567$ ,  $\omega R_2 = 0.1168$ .

Hierbei handelt es sich um ein *meso*-Diastereomer, denn die beiden Chiralitätszentren in den Cyclohexen-Einheiten sind *R,S*-konfiguriert. Interessanterweise konnte weder im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes ein zweites Stereoisomer detektiert werden, noch ließ eine genaue NMR-spektroskopische Untersuchung (500 MHz) der einzigen Produktfraktion ein solches erkennen. Sollte sich tatsächlich nur dieses Isomer gebildet haben, so wäre dies ein Beispiel für eine 1,12-Steuerung der Konfiguration von Stereozentren.

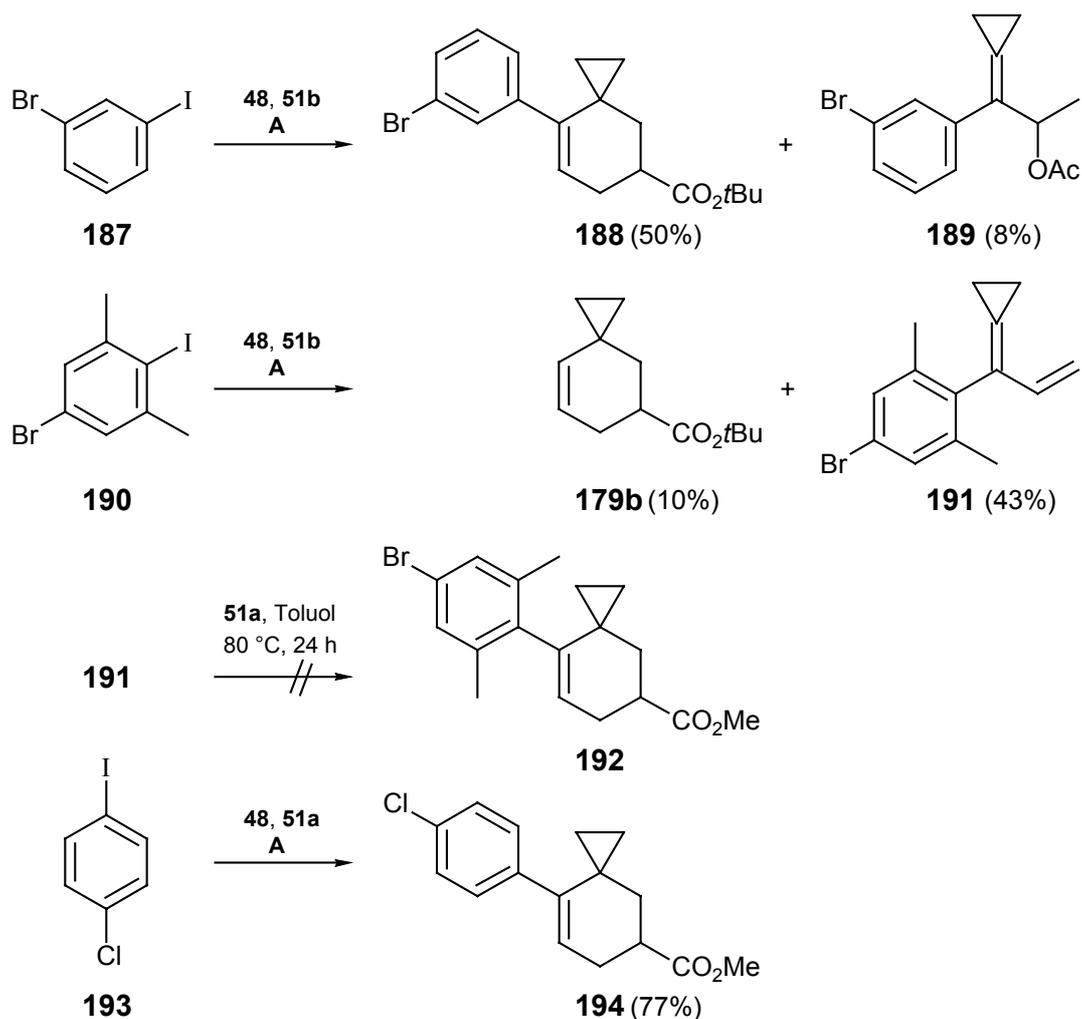
Bei Einsatz von Bromiodbenzol ist es möglich, aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Ar-Br- und Ar-I-Bindung selektiv nur die Kohlenstoff-Iod-Bindung in der Heck-Reaktion zu spalten.<sup>[69,153]</sup> Dazu wurden die Reaktionsbedingungen dahingehend modifiziert, daß unter 0.1 molarer Konzentration gearbeitet wurde. Dies eröffnet die Möglichkeit, unsymmetrische zweifach substituierte Benzole darzustellen.<sup>[153,154]</sup> Ein Beispiel zeigt Schema 55, hier wurde zuerst mittels Heck-Diels-Alder-Reaktion mit **48** und **51a** aus *p*-Bromiodbenzol (**184**) das Bromphenyl-substituierte Spiroocten **185** gebildet, welches sich im Anschluß in einer zweiten Domino-Reaktion zum unsymmetrischen Produkt **186** umsetzen ließ.



A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C.

Schema 55. Darstellung des unsymmetrischen Produktes **186**.

Die Reaktion des *m*-Bromiodbenzols (**187**) führte neben der Bildung des gewünschten Produktes **188** (50% Ausbeute) auch zur Bildung des Nebenproduktes **189** (Schema 56).



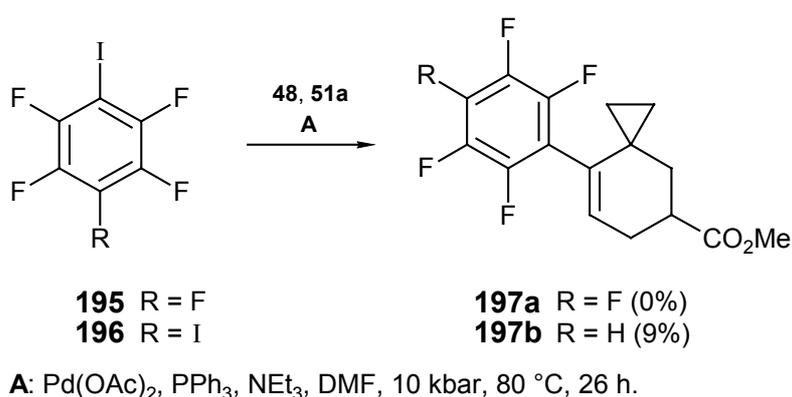
A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 48 h.

Schema 56. Bromiodbenzole in der Heck-Diels-Alder-Reaktion.

Bei der Verwendung des sterisch abgeschirmten 4-Brom-2,6-dimethyliodbenzols (**190**) konnte kein Produkt einer Heck-Diels-Alder-Reaktion isoliert werden, neben 10% von **179b** ergaben sich nur 43% des Allylidencyclopropans **191**. Die Iod-Aryl-Bindung in **190** wird durch zwei Methylgruppen flankiert und ist daher aufgrund sterischer Effekte ("buttressing")<sup>[155]</sup> schwächer als eine isolierte Bindung.<sup>[156]</sup> Dieses erhöht noch die Reaktivität in der oxidativen Addition und offensichtlich werden die abschirmenden Effekte durch die Methylgruppen in diesem Schritt mehr als ausgeglichen. Der nachfolgende Versuch, **191** in Toluol mit Acrylsäuremethylester (**51a**) zur Reaktion zu bringen, hatte keinen Erfolg (Schema 56).

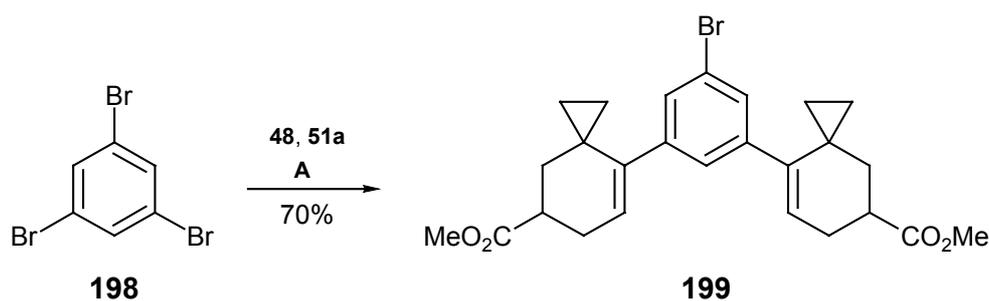
Ein abschließender Versuch mit *p*-Chloriodbenzol (**193**) erbrachte das erwartete *p*-Chlorphenyl-substituierte Spiroocten **194** in 77% Ausbeute.

Die hochsymmetrische Molekülgeometrie macht die Produkte aus der zweifachen Heck-Diels-Alder-Reaktion ausgehend von **176a** zu interessanten Bausteinen für Moleküle mit flüssigkristallinen Eigenschaften.<sup>[157]</sup> Da ein wichtiges Strukturelement in vielen dieser Substanzen polyfluorierte Aryle sind, sollten auch perfluorierte Iodbenzole eingesetzt werden. Der Einsatz von Pentafluoriodbenzol (**195**) und 1,4-Diodtetrafluorbenzol (**196**) war allerdings wenig erfolgreich: Unter den Jeffery-Bedingungen bei hoher Konzentration der Reaktanden war nur eine Zersetzung der Edukte zu beobachten; unter Hochdruck war allein bei **196** ein identifizierbares Produkt zu isolieren, und zwar das Produkt **197b** der Heck-Diels-Alder-Reaktion mit nachfolgender reduktiver Entfernung des zweiten Iodsubstituenten am Aromaten in 9% Ausbeute (Schema 57).



Schema 57. Perfluorierte Iodbenzole in der Heck-Diels-Alder-Reaktion.

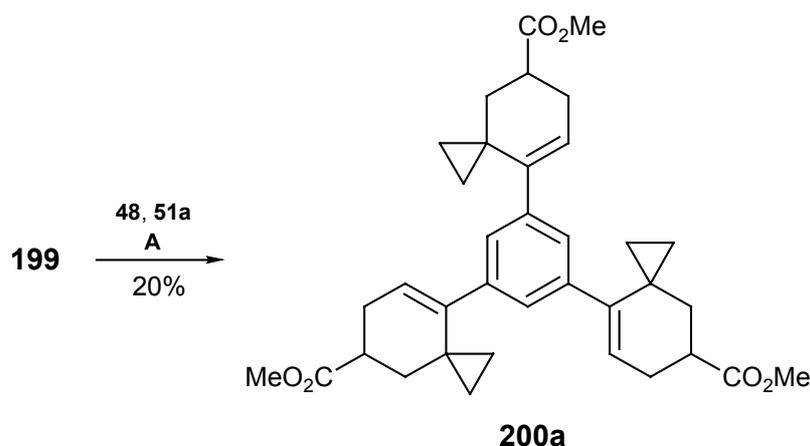
Nach diesen Versuchen, die vor allem bei 1,4-Diiodbenzol (**176a**) erfolgreich verlaufen waren, wurde eine Ausweitung auf dreifach substituierte Benzole und mithin auf formale 7-Komponentenreaktionen verfolgt. Die Reaktion von 1,3,5-Tribrombenzol (**198**) unter Jeffery-Bedingungen bei hoher Konzentration ergab bei den üblichen Verhältnissen von Halogenid zu **48** und **51a** von 1 : 2 : 2 (in diesem Falle umgerechnet auf die drei Brom-Funktionalitäten molare Verhältnisse von 1 : 6 : 6) nach 3 d bei 80 °C eine Ausbeute von 70% des Produktes einer zweifachen Heck-Diels-Alder-Reaktion.



**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 3 d.

Schema 58. Tribrombenzol (**198**) in der Domino-Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**).

Die Frage, ob dieses Ergebnis auf die Unmöglichkeit einer dritten Substitution aufgrund sterischer Hinderung zurückzuführen war, wurde beantwortet, indem **199** einer erneuten Reaktion mit **48** und **51a** unterworfen wurde. Nach zwei weiteren Tagen bei 80 °C konnte das symmetrisch trisubstituierte Benzolderivat **200a** in 20% Ausbeute isoliert werden (Schema 59).



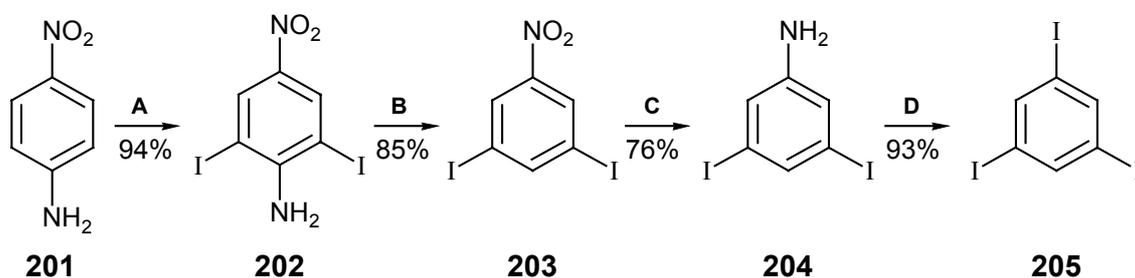
**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 2 d.

Schema 59. Darstellung des dreifach substituierten Benzols **200a**.

Demnach war die geringere Reaktivität des 1,3,5-Tribrombenzols (**198**) ausschlaggebend für die mäßigen Erträge. Dieses Tribromid wurde in der Vergangenheit zwar mehrfach erfolgreich in dreifachen Heck-Reaktionen eingesetzt, jedoch ergaben sich auch dort nur Ausbeuten von 46–51%.<sup>[158]</sup> Um diesen Nachteil zu überwinden, wurde zum einen der Überschuß an **48** und **51a** erhöht, zum anderen wurde das reaktivere 1,3,5-Triiodbenzol (**205**) eingesetzt.

Dazu wurde zuerst versucht, **205** nach einer Vorschrift von Yang et al. aus **198** über einen Nickel-katalysierten Halogenaustausch darzustellen.<sup>[159]</sup> Mittels dieser Methode ist es möglich, mit kommerziell erhältlichem Ni-Pulver in Gegenwart von Kaliumiodid Bromaromaten in guten Ausbeuten in die korrespondierenden Iodide zu überführen. Leider waren die Versuche, auf diesem Wege zu **205** zu kommen, nicht erfolgreich, so daß der klassische Weg nach Willgerodt und Arnold beschritten werden mußte.<sup>[160]</sup>

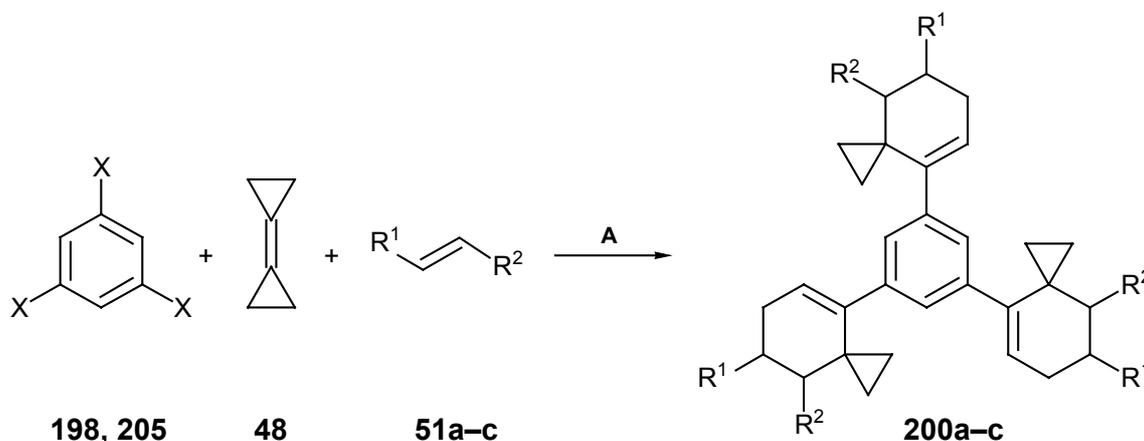
Dazu wurde aus *p*-Nitroanilin (**201**) mittels Iodchlorid das 2,6-Diod-4-nitroanilin (**202**) dargestellt (Schema 60). Nach reduktiver Entfernung der Aminogruppe und Reduktion zum 3,5-Diodanilin (**204**) erfolgte über eine Sandmeyer-Reaktion die Einführung des dritten Iodsubstituenten zum 1,3,5-Triiodbenzol (**205**).



**A:**  $\text{Cl}_2$ , HOAc,  $\Delta$ , 2 h. – **B:** konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$ , 2 h. –  
**C:**  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , konz. HCl, EtOH,  $\Delta$ , 6 h. – **D:** konz. HCl,  $\text{NaNO}_2$ , KI,  $50^\circ\text{C}$ , 4 h.

Schema 60. Darstellung von 1,3,5-Triiodbenzol (**205**).

Die beiden 1,3,5-Trihalogenbenzole **198** und **205** wurden nun unter den bewährten Bedingungen in der Heck-Diels-Alder-Reaktion eingesetzt. Als Modifikation wurde das Verhältnis Arylhalogenid zu **48/51a** auf 1 : 12 : 12 erhöht (Schema 61).



**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 3 d.

Schema 61. 7-Komponentenreaktionen mit Bicyclopropyliden (**48**). Details siehe Tabelle 8.

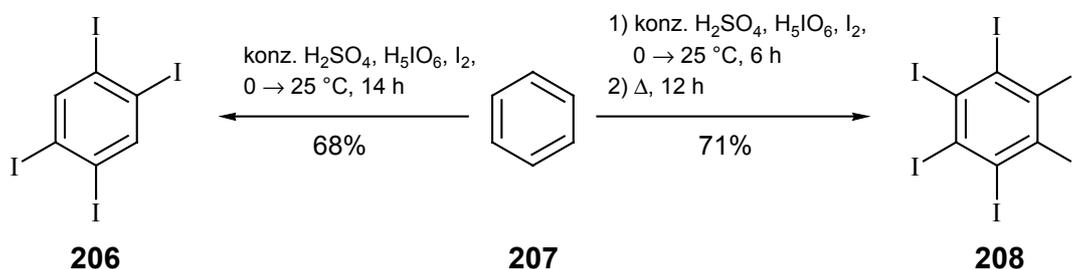
Tabelle 8. Trihalogenbenzole in der Heck-Diels-Alder-Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**).

X	<b>51</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<b>200</b>	(%)
<b>198</b>	Br	<b>a</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	<b>a</b> 30
<b>205</b>	I	<b>a</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	<b>a</b> 72
	I	<b>b</b>	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	H	<b>b</b> 60
	I	<b>c</b>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	<b>c</b> 57

Auch in dieser Reaktion erwies sich das Iodid dem Bromid als deutlich überlegen, was anhand der Steigerung der Ausbeute an **200a** von 30 auf 72% unter ansonsten identischen Bedingungen gezeigt werden konnte. Auch die anderen Acrylate ergaben sehr gute Resultate (57 und 60%). Diese Versuche wurden auch unter Hochdruckbedingungen wiederholt, allerdings kam es bei allen drei Dienophilen nur zur Bildung von polymerem Material.

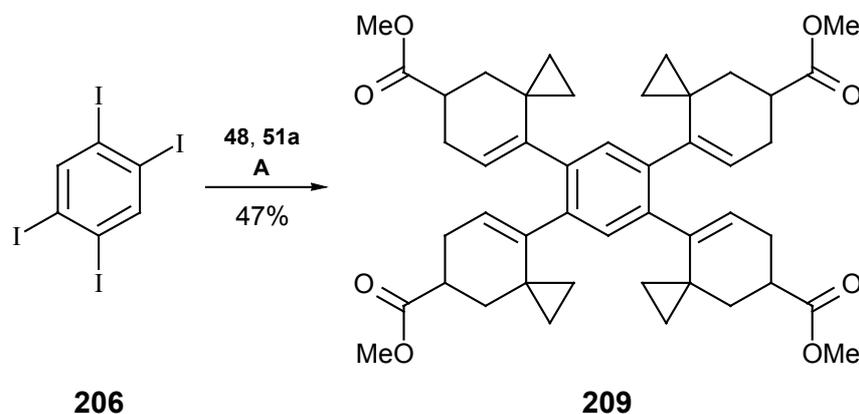
Die weitere Ergänzung dieser Multikomponentenreaktion bedurfte der Darstellung weiterer oligiodierter Benzole. Für die Darstellung von 1,2,4,5-Tetraiodbenzol (**206**) und Hexaiodbenzol (**208**) erwies sich die Methode von Mattern als sehr gut geeignet.<sup>[161]</sup> Hierbei wird elementares Iod in einem Gemisch von Periodsäure<sup>[162]</sup> und konzentrierter Schwefelsäure zu I<sup>+</sup>/I<sub>3</sub><sup>+</sup> oxidiert,<sup>[163]</sup> welches dann als Elektrophil den aromatischen Kern im Sinne einer

elektrophilen aromatischen Substitution angreift. Durch mildere Methoden können auf die gleiche Weise teiliodierte Derivate erhalten werden (Schema 62).



Schema 62. Darstellung polyiodierter Benzole.

Da in Heck-Diels-Alder-Reaktionen mit diesen Substraten die sterischen Hinderungen durch die vicinalen Diiod-Substituenten stark erhöht sind, war zu erwarten, daß die Bildung der alle Iodsubstituenten ausschöpfenden Kupplungs-Cycloadditionsprodukte nur unvollständig und unter Entstehung von Nebenprodukten vonstatten gehen würde. Umso erfreulicher war es, daß beim Einsatz von **206** 47% des gewünschten Produktes **209** einer vierfachen Heck-Diels-Alder-Reaktion isoliert werden konnten, das Ergebnis einer 9-Komponentenreaktion, in deren Verlauf 12 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen neu geknüpft wurden (Schema 63).

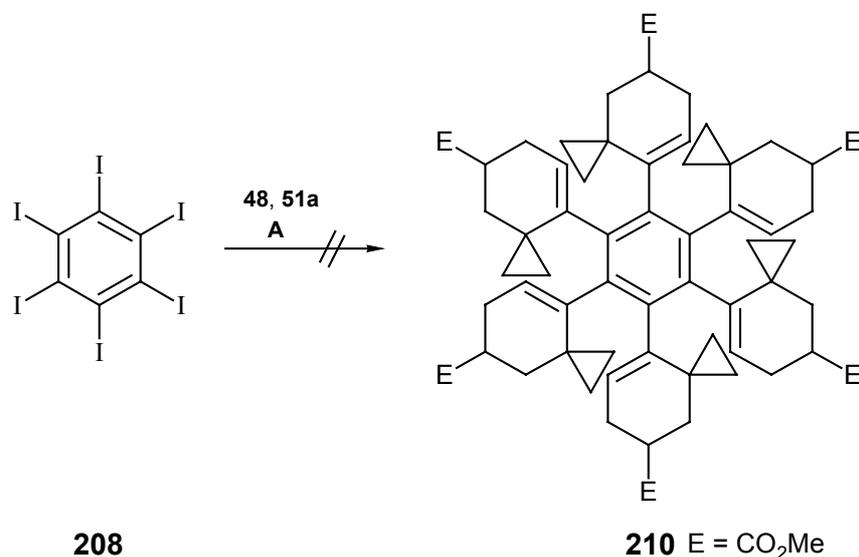


A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 2 d.

Schema 63. 9-Komponentenreaktion mit **206**.

Der Versuch, Hexaiodobenzol (**208**) in der Heck-Diels-Alder-Reaktion einzusetzen, führte zur Bildung eines komplexen Produktgemisches, aus dem keine einzelne Substanz isoliert werden konnte (Schema 64). Das Gemisch setzte sich lt. HPLC-Untersuchungen aus vier Hauptkomponenten zusammen und in NMR-Untersuchungen konnten die für die Spiro[2.5]octen-

Einheit typischen Signale festgestellt werden, jedoch konnte auch durch massenspektroskopische Untersuchungen das Produkt einer sechsfachen Reaktion nicht eindeutig nachgewiesen werden.



**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, MeCN, 80 °C, 48 h.

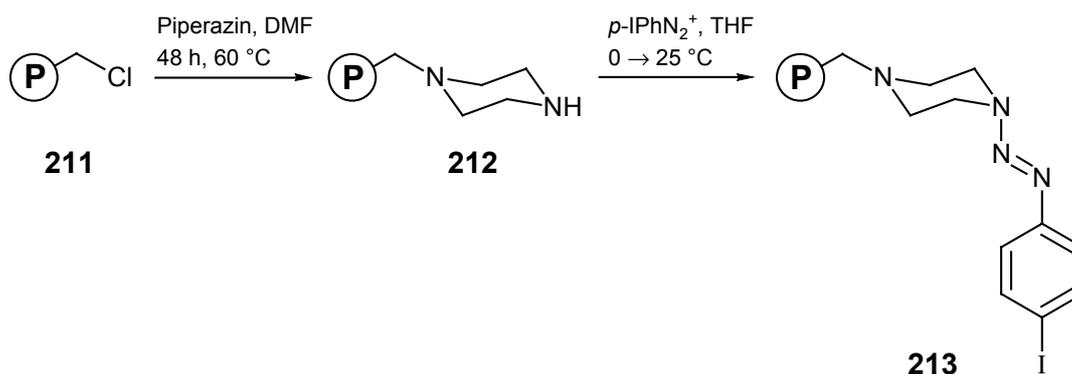
Schema 64. Versuch einer 13-Komponentenreaktion mit **208**.

### 1.5. Die Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktion an fester Phase

Die Durchführung von Reaktionen an fester Phase hat in der organischen Chemie stetig an Bedeutung gewonnen und ist nicht nur für die Peptidsynthese nicht mehr aus den Laboren wegzudenken.<sup>[25]</sup> Vor allem die Möglichkeit, automatisierte Arbeitsabläufe einzuführen,<sup>[164]</sup> hat diese Methode in der Industrie attraktiv gemacht, und das von Ugi eingeführte Konzept der „kombinatorischen organischen Synthese“<sup>[165]</sup> war der Ausgangspunkt für die Herstellung großer Substanzbibliotheken für High-Throughput-Screening-Prozesse in der Suche nach neuen aktiven Substanzen.<sup>[166]</sup>

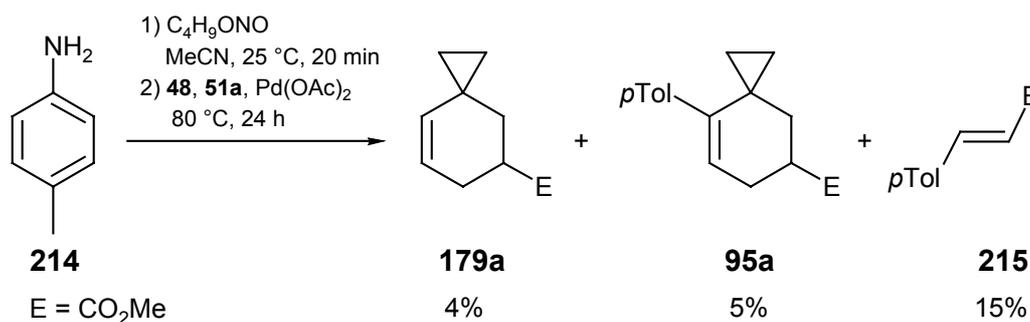
Die klassischen Konzepte der Anbindung der Substrate an das polymere Trägermaterial nutzten abgewandelte Schutzgruppen-Techniken, indem über an das Harz gebundene Schutzgruppen-Derivate die Substrate immobilisiert wurden. Dies schränkte die Anwendbarkeit der Linker-Systeme ein und darüber hinaus verblieb bei der Abspaltung des Produktes nach einer mehrstufigen Synthese meist eine Funktionalität im Molekül, die im besten Falle nicht störte, im schlechtesten Falle weitere Arbeitsschritte zu ihrer Entfernung nötig machte. Daher

wurden in den letzten Jahren Anstrengungen unternommen, sogenannte „spurlose Linker“ zu entwickeln, die nach der Abspaltung vom Harz nur eine C-H-Bindung zurücklassen.<sup>[26c,d,167]</sup> Ein solches System ist der von Bräse et al. entwickelte Linker auf Triazen-Basis.<sup>[168]</sup> Hierbei wird kommerziell erhältliches<sup>[169]</sup> Merrifield-Harz mit Piperazin funktionalisiert und danach mit leicht zugänglichen Aryldiazonium-Derivaten verknüpft. Für die vorliegende Arbeit wurde Triazen-gebundenes Iodbenzol (**213**) verwendet (Schema 65).<sup>[170]</sup>



Schema 65. Darstellung von **213**.

Da bei der Abspaltung dieser Linker zunächst auch wieder Diazoniumionen entstehen, kann man eine weitere Heck-Reaktion anschließen, denn diese Diazonium-Funktionalität kann auch als Abgangsgruppe genutzt werden. Mit der Verwendung von **213** wäre also ein weiterer, leichter Zugang zu unsymmetrisch substituierten Benzol-Derivaten durch zwei hintereinander durchgeführte Heck-Diels-Alder-Reaktionen möglich. Um dies zu prüfen, wurde zuerst die Anwendbarkeit von Diazoniumsalzen in dieser speziellen Reaktion getestet. Dazu wurde *p*-Toluidin (**214**) mittels *tert*-Butylnitrit in das korrespondierende Diazoniumsalz überführt und dann mit **48** und **51a** umgesetzt. Man erhielt mit geringer Gesamtausbeute ein Gemisch, bestehend aus **78a**, **179a** und **215** (Schema 66).

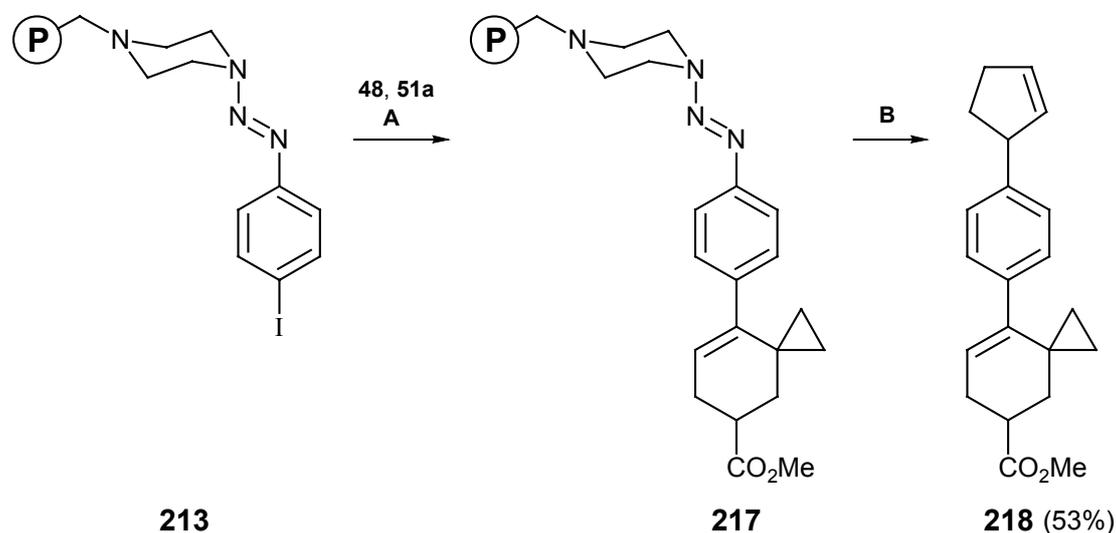


Schema 66. Ein Diazoniumsalz in der Heck-Diels-Alder-Reaktion.

Offenbar führten diese Reaktionsbedingungen zur raschen Umlagerung und mithin Polymerisation des Bicyclopropylidens (**48**), so daß als einziges in größerem Umfang isolierbares Produkt **215** anfiel. Nach diesen Ergebnissen war es nicht verwunderlich, daß Versuche, **213** in zwei konsekutiven Heck-Diels-Alder-Reaktionen einzusetzen, erfolglos blieben und nur komplexe Gemische gebildet wurden.

Erfolgversprechender erschien hingegen die Strategie, **213** zuerst in der Heck-Diels-Alder-Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**) und Acrylsäuremethylester (**51a**) unter den Jeffery-Bedingungen bei hoher Konzentration umzusetzen und nach der Abspaltung vom Polymer in einer Heck-Reaktion reagieren zu lassen. Derart wäre eine Heck-Diels-Alder-Heck-Sequenz zu realisieren.

Dementsprechend erfolgte nach der anfänglichen Domino-Reaktion und Abspaltung von **217** mit Trifluoressigsäure (TFA) als Diazoniumsalz die Heck-Reaktion mit Cyclopenten (**216**) mit nachfolgender Isomerisierung unter Bildung des Produktes **218** in 53% Ausbeute über alle Stufen (Schema 67). Dabei konnte eine abschließende Reinigung entfallen, ein einfaches Entfernen des Lösungsmittels nach der Abtrennung vom Polymer ergab das Produkt in >95% Reinheit (NMR).



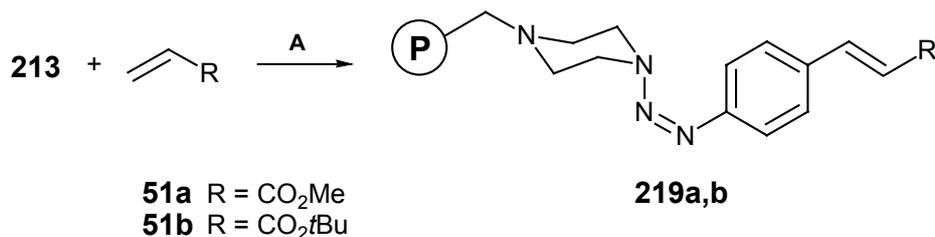
**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, DMF, 80 °C, 48 h.

**B:** 1) TFA, MeOH, 0 °C, 15 min.

2) **216**, Pd(OAc)<sub>2</sub>, 40 °C, 24 h.

Schema 67. Heck-Diels-Alder-Heck-Reaktion an **213**.

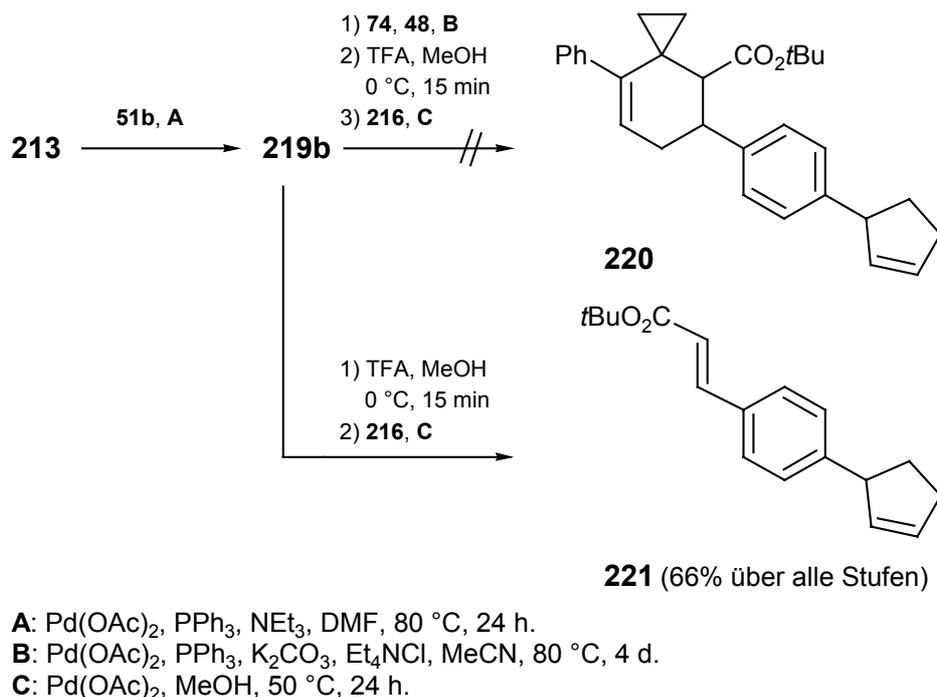
Die Erfahrungen mit Nitro-substituierten Zimtsäureestern in Abschnitt 1.3.4 führten zu der Überlegung, den elektronenziehenden Effekt der Triazen-Einheit zur Aktivierung eines polymergebundenen Zimtsäurederivates zu nutzen. Hierzu wurde das polymergebundene Iodbenzol **213** mit Acrylaten mittels einer Heck-Reaktion zu den Derivaten **219** umgesetzt, die in der nachfolgenden Reaktion mit **48** und Iodbenzol (**74**) als Dienophile agieren sollten (Schema 68).



A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF, 80 °C, 24 h.

Schema 68. Darstellung der polymergebundenen Zimtsäureester **219**.

Im Falle von **219a** konnte man nach der Heck-Diels-Alder-Reaktion, Abspaltung und nachfolgender Heck-Reaktion mit Cyclopenten (**216**) allerdings nur 21% an **218** isolieren. Dieses Produkt resultiert aus einer unvollständigen Heck-Reaktion von **213** zu **219a**, wodurch nachfolgend die bekannte Heck-Diels-Alder-Heck-Sequenz stattfand. Der Einsatz von **219b** ergab ebenfalls nicht das erwünschte Produkt. Hier jedoch war die Heck-Diels-Alder-Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**) und Acrylsäuremethylester (**51a**) nicht erfolgreich, denn man konnte das Produkt **221** aus der Heck-Reaktion von **219b** mit **216** in 66% erhalten (Schema 69).

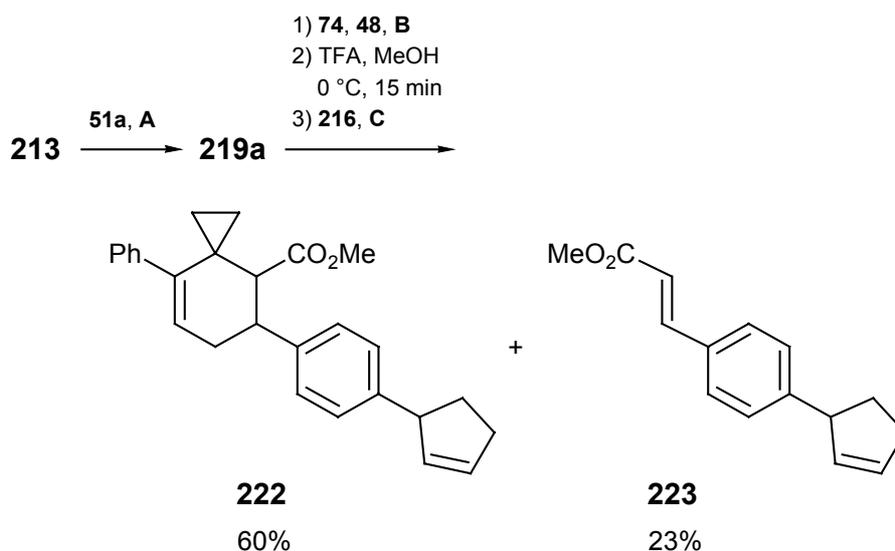


Schema 69.

Da offensichtlich hier die Aktivierung des Zimtsäureesters nicht ausreicht, um eine Reaktion mit dem intermediär gebildeten Allylidencyclopropan (**75**) zu bewirken, wurde auf Hochdruck als bewährtes Verfahren zur Beschleunigung und Effektivitätssteigerung dieser Reaktion zurückgegriffen.

Die mechanischen Belastungen für das empfindliche Trägermaterial sollten hier nicht besonders ausgeprägt sein, denn die flüssigkeitsgefüllte Hochdruck-Reaktionskammer sorgt für eine gleichmäßige Verteilung der auftretenden Kräfte. Deshalb wurde der Versuch mit **219a** wiederholt, nur daß in diesem Falle die Heck-Diels-Alder-Reaktion bei 10 kbar durchgeführt wurde. Es ergaben sich nach der anschließenden Abspaltung und Kupplung mit **216** zwei Produkte, die sich als der gewünschte 5-(*p*-Cyclopenten-3-yl-phenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäuremethylester (**222**) und der zu **221** analoge (*E*)-(*p*-Cyclopenten-3-yl)-zimtsäuremethylester (**223**) erwiesen (Schema 70). Die Zuordnung der Regiochemie erfolgte durch den Vergleich mit den Spektren von *p*-**135** und **138**. Die Verbindung **222** war interessanterweise das einzige in dieser Heck-Heck-Diels-Alder-Heck-Sequenz gebildete Regioisomer.

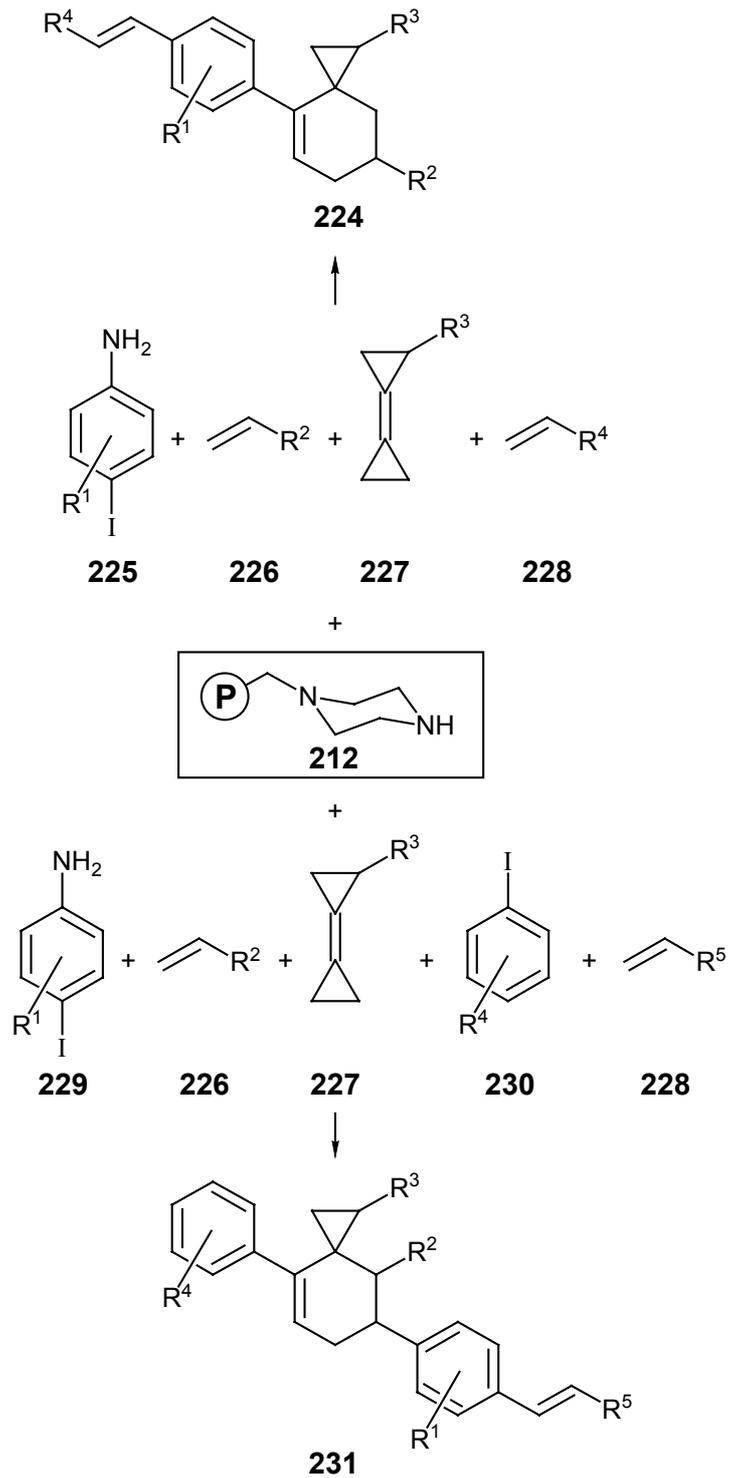
Die Ausbeute von 60% für **222** über alle Stufen bedeutet, daß die drei Einzelschritte (Heck-Reaktion, Heck-Diels-Alder-Reaktion, Heck-Reaktion) mit durchschnittlich 84% Ausbeute vonstatten gegangen sein mußten, allerdings zeigte die Isolierung von 23% an **223**, daß auch unter diesen Bedingungen der Zimtsäureester **219a** durch die Triazengruppe noch nicht ausreichend aktiviert ist, um vollständig an der Diels-Alder-Reaktion teilzunehmen.



**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF, 80 °C, 24 h.  
**B:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF, 10 kbar, 80 °C, 24 h.  
**C:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, MeOH, 50 °C, 3 h.

Schema 70. Heck-Heck-Diels-Alder-Heck-Sequenz an **213**.

Die Möglichkeit, in guten Ausbeuten und mit geringem Reinigungsaufwand bis zu fünf verschiedene Komponenten miteinander zu koppeln, die alle leicht zu variieren sind, läßt diese Reaktion geeignet erscheinen, sie über die Anwendung kombinatorischer Methoden zum Aufbau von Substanzbibliotheken zu nutzen (Schema 71).



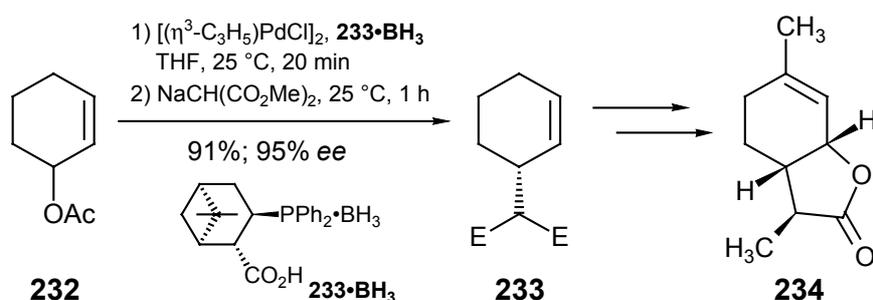
Schema 71. Variationsmöglichkeiten an der festen Phase.

## 2. Domino-Heck- $\pi$ -Allylpalladium-Reaktionen mit Bicyclopropyriden

### 2.1. Vorüberlegungen

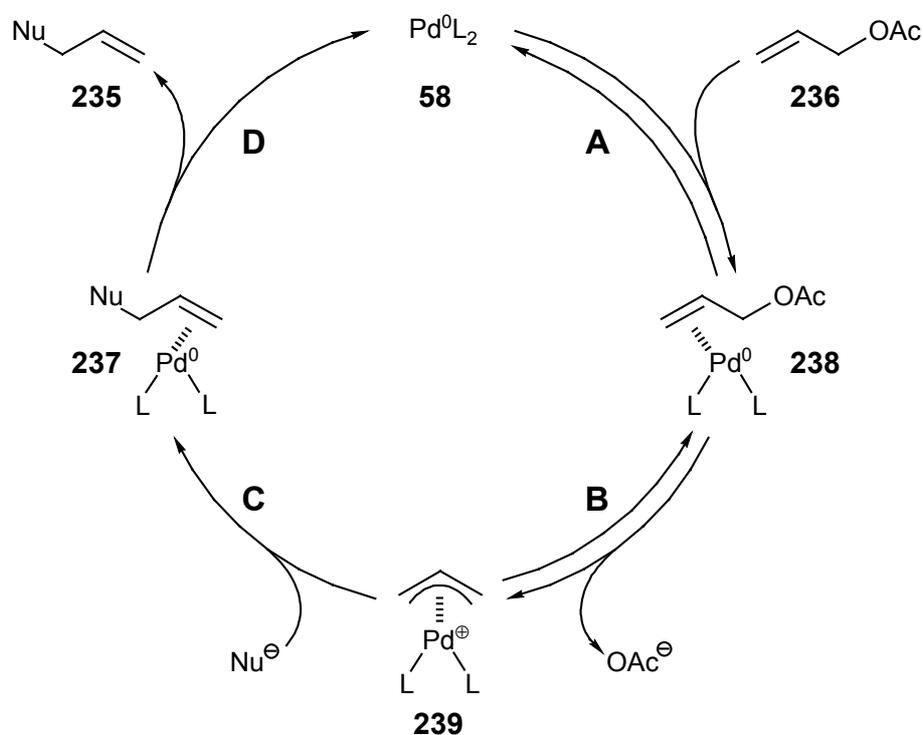
Eine weitere Übergangsmetall-katalysierte Reaktion von großer Bedeutung ist die Palladium-katalysierte allylische Substitution.<sup>[171]</sup> Ende der 50er Jahre wurden die ersten  $\pi$ -Allylpalladium-Komplexe synthetisiert und auch eine erste, stöchiometrische Substitution über ein  $\pi$ -Allylpalladium-Dimer durchgeführt.<sup>[172]</sup> Tsuji konnte zuerst zeigen, daß eine große Vielfalt an Nucleophilen mit diesen Komplexen reagiert,<sup>[173]</sup> die Ausarbeitung der katalytischen Varianten dieser vielseitigen Reaktion erfolgte kurz darauf.<sup>[171c,174]</sup> Mittlerweile wurde durch eingehende Untersuchungen des Mechanismus<sup>[175]</sup> auch die zielgerichtete Entwicklung von enantioselektiven Varianten ermöglicht,<sup>[176]</sup> und die Verwendung anderer Übergangsmetalle in diesem Reaktionstyp erweiterte das Spektrum der Möglichkeiten nochmals.<sup>[177]</sup>

Ein Beispiel für das Potential dieser Reaktion ist die von Helmchen et al. gezeigte Synthese des (-)-Weinlactons (**234**).<sup>[178]</sup> Der Schlüsselschritt war hier die enantioselektive allylische Substitution mit Dimethylmalonat an 2-Cyclohexen-1-yl-acetat (**232**) (Schema 72).



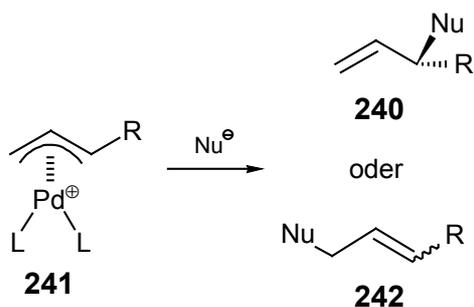
Schema 72. Darstellung von (-)-Weinlacton (**234**).

Der Mechanismus dieser Reaktion (am Beispiel des Allylacetats **236**) beginnt wie in der Heck-Reaktion mit der Koordinierung von **236** an einen 14-Elektronen-Komplex  $\text{Pd}^0\text{L}_2$  **58** (Schema 73, Schritt **A**). Darauf folgt die oxidative Addition des Komplexes und Bildung des kationischen  $\pi$ -Allylpalladium(II)-Komplexes **239** unter Abspaltung der Abgangsgruppe (Schema 73, Schritt **B**). Dieser Schritt ist zumindest bei Verwendung von Acetat als Abgangsgruppe reversibel und kann bei chiralen Edukten zur Racemisierung führen.<sup>[179]</sup> Durch den nachfolgenden Angriff des Nucleophils an **239** entsteht das Produkt **237**, wobei der Palladium(0)-Komplex **58** wieder freigesetzt wird (Schema 73, Schritte **C** und **D**).



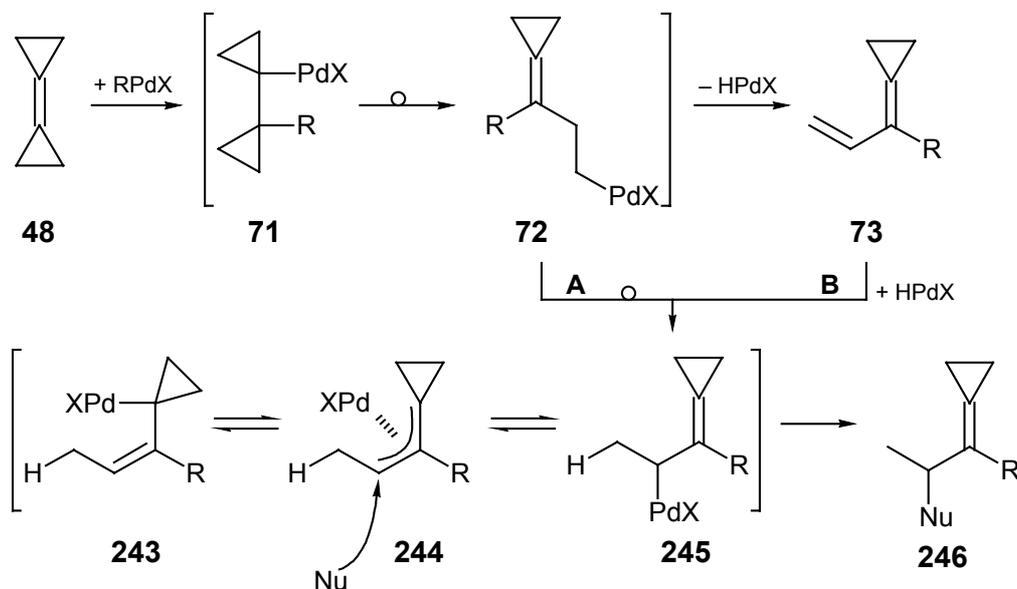
Schema 73. Mechanismus der Palladium-katalysierten allylischen Substitution.

Die Regioselektivität dieser Reaktion stand ebenfalls im Mittelpunkt umfangreicher Untersuchungen.<sup>[176,180]</sup> Betrachtet man nicht mehr nur den Allyl-Grundkörper oder symmetrisch 1,3-disubstituierte Allyleinheiten, so kann das Nucleophil an zwei verschiedenen Termini der Allyleinheit angreifen (Schema 74). Eine Reaktion am zentralen Kohlenstoffatom ist möglich,<sup>[181]</sup> für synthetische Anwendungen muß der Komplex **241** aber durch *N,N*-Donorliganden besonders stabilisiert werden.<sup>[182]</sup>



Schema 74. Regiochemie bei der allylischen Substitution.

Betrachtet man vor diesem Hintergrund die Bildung des Nebenproduktes **79**, die bei den Untersuchungen zur Optimierung der Heck-Diels-Alder-Reaktion in Abschnitt 1.2.1 auftrat, so ergibt sich eine zwanglose Erklärung für ihr Zustandekommen (Schema 75).



Schema 75. Mechanismus der Bildung von **79**.

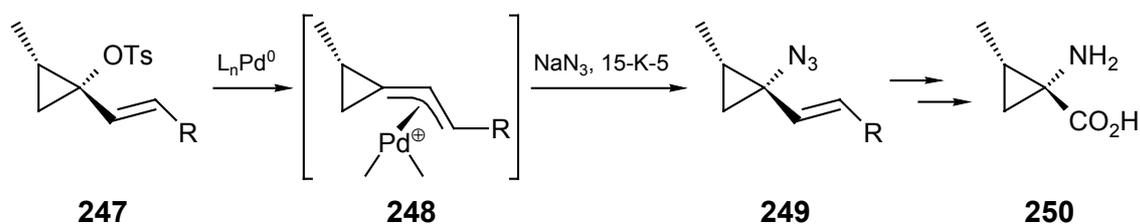
Nach der anfänglichen Heck-Reaktion und Cyclopropyl-Homoallyl-Umlagerung unter Bildung des  $\sigma$ -Alkylpalladium-Komplexes **72** können zwei Wege eingeschlagen werden: Entweder es kommt nach  $\beta$ -Eliminierung unter Bildung des Allylidencyclopropans **75** zu einer Readdition der freigewordenen Hydridopalladium-Spezies an die Doppelbindung unter Transfer eines Wasserstoffs an das primäre Ende im Sinne einer Hydridopalladierung und Bildung des  $\sigma$ -Allylpalladium-Komplexes **245**, der sich anschließend zum  $\pi$ -Allylpalladium-Komplex **244** umlagert (Weg **B**), oder die  $\beta$ -Eliminierung unterbleibt und es kommt stattdessen zu einer Bildung eines  $\pi$ -Alkenpalladium-Komplexes mit nachfolgender Generierung des

$\sigma$ -Allylpalladium-Komplex **245** bzw. direkter Bildung des stabileren  $\pi$ -Allyl-Komplexes **244**, wobei die Grenzen zwischen beiden Modi fließend sind.<sup>[183]</sup>

Der Angriff des Nucleophils erfolgt dann unter Bildung des Produktes vom Typ **246** an dem Ende der Allyl-Einheit, das sterisch am wenigsten gehindert ist.

Brandl konnte zeigen, daß substituierte Bicyclopropylidene ebenfalls unter Ringöffnung, jedoch nicht über eine Cyclopropyl-Homoallyl-Umlagerung, sondern über einen Cyclopropylcarbanion-Allylanion-Mechanismus reagieren.<sup>[184]</sup>

Eine ähnliche Methodologie wurde von de Meijere und Salaün et al. erfolgreich benutzt, um ausgehend vom Vinylcyclopropyltosylat **247** über den  $\pi$ -Allylpalladium-Komplex **248** zu Azid-substituierten, enantiomerenreinen Cyclopropanen **249** zu kommen, die weiter zum enantiomerenreinen ACC-Derivat **250** umgesetzt wurden (Schema 76).<sup>[185]</sup>



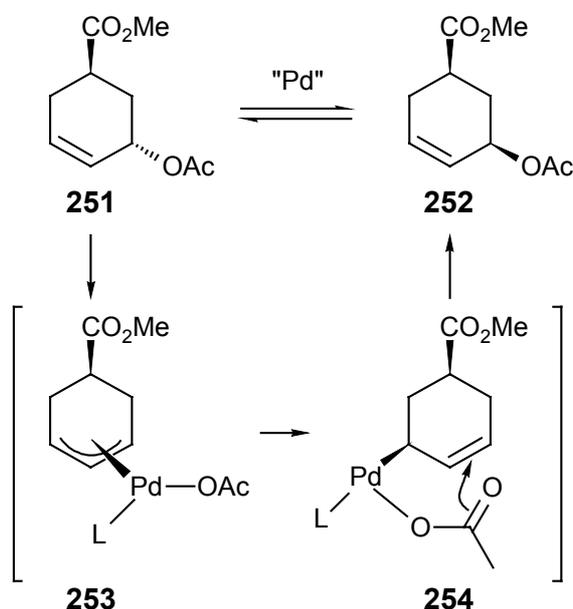
Schema 76. Darstellung enantiomerenreiner ACC-Derivate nach Salaün.

In der vorliegenden Reaktion hat man jedoch die Möglichkeit, ohne vorherige Darstellung eines  $\pi$ -Allylpalladium-Komplex-Vorläufers direkt aus dem Reaktionsweg der Heck-Reaktion in eine Abfangreaktion mit Nucleophilen überzugehen, die schon von vornherein in der Lösung vorliegen können. Damit ist ein neuer und sehr variabler Zugang zu verschiedenartig substituierten Methylcyclopropanen eröffnet.

## 2.2. Intermolekulare Reaktionen

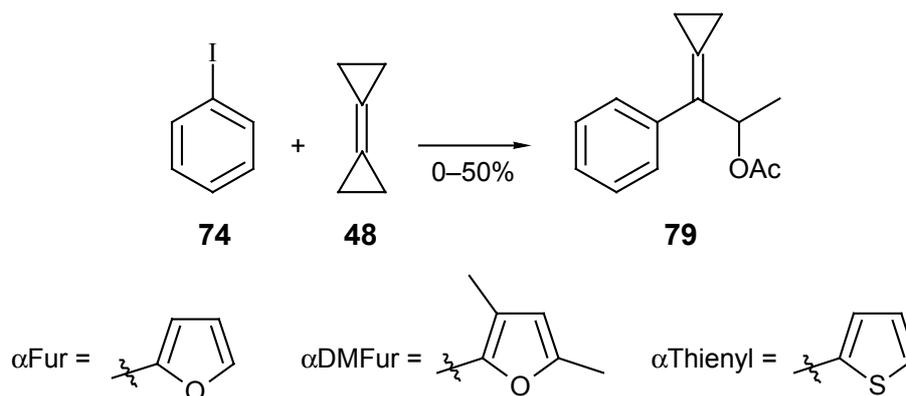
### 2.2.1. Sauerstoff-Nukleophile

Besonders bemerkenswert ist, daß in der Reaktion von Iodbenzol (**74**) mit Bicyclopropyliden (**48**) das Allylacetat **79** mit 10% Ausbeute bezogen auf eingesetztes **74** isoliert wurde, denn es bedeutet, daß das im  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  vorhandene Acetat vollständig als Nukleophil abgefangen wurde. Es ist eine bekannte Nebenreaktion in allylischen Substitutionen in Gegenwart von Acetat-Ionen, daß an Palladium gebundenes Acetat auf das Substrat übertragen wird, was bei asymmetrischen Reaktionen zu einem Verlust an optischer Reinheit führt.



Schema 77.

Der Abfang des aus Bicyclopropyliden (**48**) und Iodbenzol (**74**) gebildeten Allylpalladium-Komplexes mit Acetat wurde deshalb zunächst als Musterreaktion genutzt, um Reaktionsbedingungen zu optimieren und Ligandeneinflüsse zu untersuchen. Dazu wurden unter sonst gleichbleibenden Bedingungen verschiedene Liganden und zusätzliche Quellen für Acetat verwendet (Schema 78, Tabelle 9).



Schema 78. Mechanismus der Bildung des Allylacetats **79**.

Tabelle 9. Verschiedene Liganden und Acetate in der Heck- $\pi$ -Allylpalladium-Sequenz.

Eintrag	Ligand	Acetat	Ausbeute (%)
1	P( $\alpha\text{Fur}$ ) <sub>3</sub>	1.00 Äq. LiOAc	30
2	P( $\alpha\text{Fur}$ ) <sub>3</sub>	2.50 Äq. LiOAc	35
3	P( $\alpha\text{Fur}$ ) <sub>3</sub>	5.00 Äq. LiOAc	50
4	PPh <sub>3</sub>	2.50 Äq. Et <sub>4</sub> NOAc	Spuren
5	P( $\alpha\text{Fur}$ ) <sub>3</sub>	2.50 Äq. Et <sub>4</sub> NOAc	17 <sup>[a]</sup>
6	P( $\alpha\text{Fur}$ ) <sub>3</sub>	2.50 Äq. Et <sub>4</sub> NOAc	33
7	AsPh <sub>3</sub>	5.00 Äq. LiOAc	37
8	P( $\alpha\text{Thienyl}$ ) <sub>3</sub>	5.00 Äq. LiOAc	26
9	P( $\alpha\text{DMFur}$ ) <sub>3</sub>	5.00 Äq. LiOAc	20
10	P( $\alpha\text{Fur}$ ) <sub>3</sub>	5.00 Äq. KOAc <sup>[b]</sup>	10

Bedingungen: 1.00 mmol **74**, 2.00 mmol **48**, 5 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 10 mol% Ligand, 2.00 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1.00 mmol Et<sub>4</sub>NCl, 80 °C, 24 h. – DMFur = 3,5-Dimethylfuryl. – <sup>[a]</sup>Geringere Konzentration (0.4 M). – <sup>[b]</sup>+ 0.50 Äq. 18-Krone-6.

Daraus ergab sich, daß die Wahl des Liganden entscheidend in dieser Reaktion ist. Mit dem in der Heck-Reaktion meist verwendeten PPh<sub>3</sub> konnte **79** nur in Spuren detektiert werden (Eintrag 4), wohingegen bei Verwendung von P( $\alpha\text{Fur}$ )<sub>3</sub> das Allylacetat (**79**) in bis zu 50% Ausbeute isoliert wurde, wenn ein großer Überschuß an LiOAc zugesetzt wurde (Eintrag 3); LiOAc bewährte sich besser als Et<sub>4</sub>NOAc (Einträge 4–6) und KOAc (Eintrag 10).

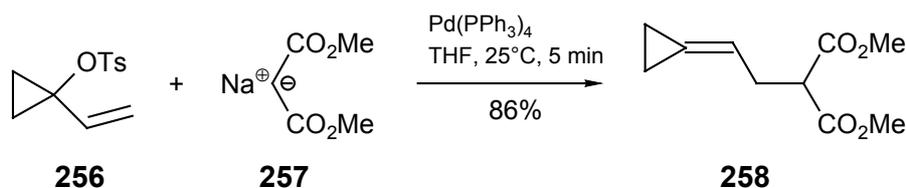
Der Grund für dieses Reaktionsverhalten in Gegenwart von Tris-*ortho*-furylphosphan (**81**) liegt in der im Vergleich zu  $\text{PPh}_3$  relativen Elektronenarmut dieses Liganden, wodurch die Elektronendichte am Palladium-Komplex erniedrigt<sup>[186]</sup> und somit dessen Attraktivität gegenüber dem Angriff von Nukleophilen erhöht wird.<sup>[103,187]</sup> Diese erhöhte Reaktivität wurde zuerst von Farina et al. im Transmetallierungsschritt bei der Stille-Kupplung genutzt, um empfindliche Lactame zu kuppeln.<sup>[102]</sup> Untersuchungen von Amatore et al. haben außerdem gezeigt, daß in DMF die Geschwindigkeit der oxidativen Addition bei Verwendung dieses Liganden aufgrund einer größeren Bildungskonstante für die aktive Katalysatorspezies deutlich erhöht ist.<sup>[104]</sup>

Die übrigen Ergebnisse stehen ebenfalls im Einklang mit der Literatur, so konnten bei der Verwendung des ebenfalls elektronenarmen Triphenylarsans 37% von **79** erhalten werden (Eintrag 7).<sup>[103]</sup> Farina et al. berichteten bei Tris- $\alpha$ -thienylphosphan von einer mittleren Aktivität in der Stille-Kupplung, in der vorliegenden Reaktion resultierte dies in 26% Ausbeute an **79**. Auch die Reaktion mit Tris- $\alpha$ -dimethylfurylphosphan (**93**) stützt die Annahme, daß die erhöhte Elektrophilie des Allylpalladium-Komplexes für diesen Reaktionsverlauf verantwortlich ist, wird doch durch die beiden Methylgruppen am Furan dessen Fähigkeit reduziert, als  $\pi$ -Akzeptor zu wirken. Die daraus folgende geringere Elektrophilie des Komplexes führt dazu, daß nur noch 20% **79** isoliert werden konnten.

Eine weitere Reaktion mit *p*-Iodtoluol (**94**) unter den gefundenen Bedingungen ergab das entsprechende Allylacetat **255** in 36% Ausbeute.

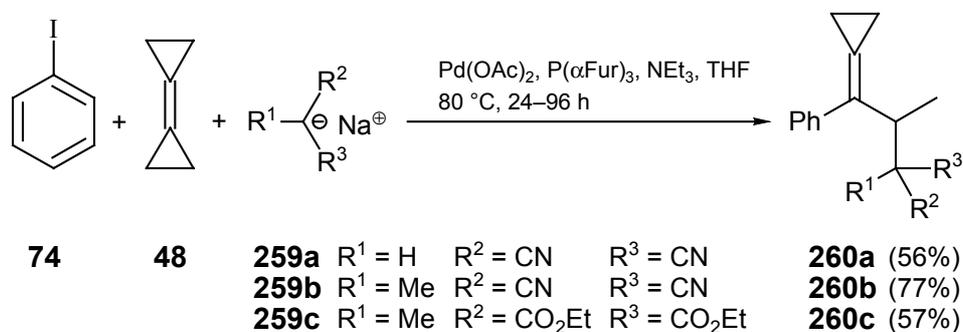
### 2.2.2. Kohlenstoff-Nukleophile

Zuerst wurde nun versucht, in dieser Heck- $\pi$ -Allylpalladium-Sequenz stabilisierte Carbanionen einzusetzen. Stolle konnte zeigen, daß diese mit sehr gutem Erfolg als Nukleophile mit 1,1-Ethylenallylpalladium-Komplexen verwendet werden können<sup>[188]</sup> und beobachtete dabei einen ausschließlichen Angriff an das weniger substituierte Ende der Allyleinheit, so z. B. bei der Reaktion des 1-Vinylcyclopropyltosylates **256** mit dem Natriumenolat von Malonsäuredimethylester (**257**, Schema 79).



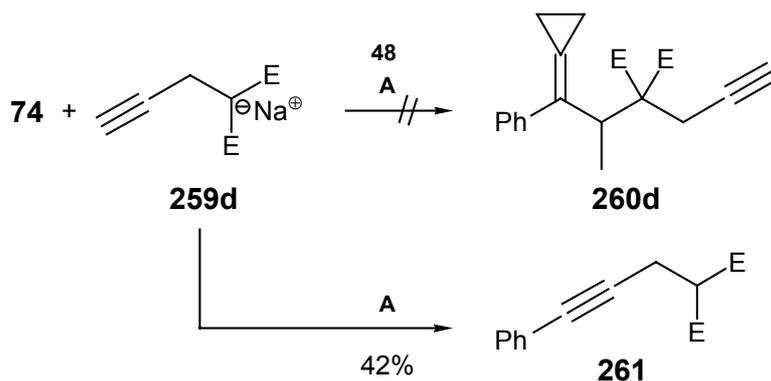
Schema 79. Regioselektivität in der allylischen Substitution nach Stolle.

Die gleiche Regioselektivität wurde hier beobachtet. Die Reaktion von Iodbenzol (**74**) und Bicyclopropylyden (**48**) mit den Malonsäurederivaten **259** ergab die erwarteten Produkte in 56–77% Ausbeute. Dabei konnten die zuvor separat mit NaH deprotonierten Malonsäurederivate nach anfänglicher Bildung des Katalysators zugegeben und die Reaktion danach im Ein-Topf-Verfahren durchgeführt werden (Schema 80).



Schema 80. Carbanionen als Nukleophile.

Die Umsetzung mit Dimethylpropargylmalonat (**259d**) führte nicht zum gewünschten Produkt, stattdessen konnte man 42% des Produktes **261**<sup>[189]</sup> einer Sonogashira-Kupplung zwischen Iodbenzol (**74**) und **259d** neben 51% unumgesetztem Edukt **259d** isolieren (Schema 81). Diese Art von Kreuzkupplungsreaktion wird meist in Gegenwart von Kupfer(I)-Salzen durchgeführt,<sup>[190]</sup> doch sind auch kupferfreie Reaktionen beschrieben worden,<sup>[191]</sup> unter anderem hatte auch Bräse eine ähnliche Reaktion berichtet.<sup>[67]</sup>

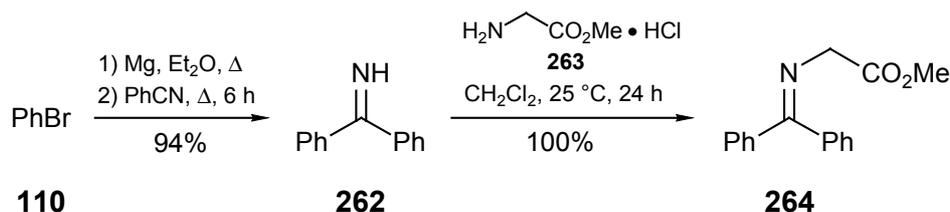


A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(αFur)<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, THF, 80 °C, 24 h.

Schema 81. Kupferfreie Sonogashira-Kupplung von **74** mit **259d**.

### 2.2.3. Darstellung von Glycinersterderivaten

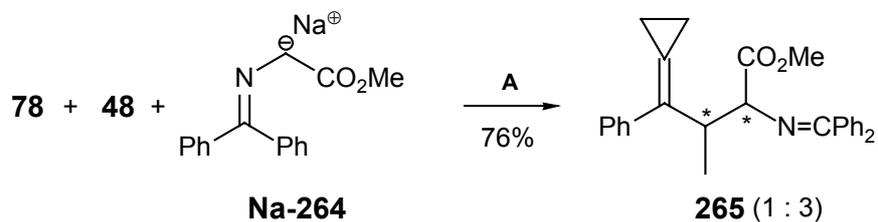
Nach diesen guten Ergebnissen wurde der Einsatz des Glycin-Äquivalentes nach O'Donnell angestrebt. Dieses *N*-substituierte Glycinderivat läßt sich unter sauren Bedingungen leicht zur freien Aminosäure entschützen und wird häufig in allylischen Substitutionen eingesetzt.<sup>[192]</sup> Zur Darstellung dieser Substanz wurde zuerst Diphenylmethylenimin (**262**) aus Benzonitril und Brombenzol (**110**) dargestellt,<sup>[193]</sup> welches nachfolgend mit Glycinmethylester-Hydrochlorid (**263**) zur Schiff'schen Base **264** umgesetzt wurde (Schema 82).<sup>[194]</sup>



Schema 82. Darstellung von **264**.

Die Reaktion von **264** mit **74** und **48** ergab danach die geschützte Aminosäure **265** in 76% Ausbeute, welche leicht zur freien Aminosäure hydrolysiert werden kann (Schema 83). Da in **265** zwei Stereozentren aufgebaut wurden, erhielt man ein 1 : 3 Gemisch zweier Diastereomere, welche nicht trennbar waren. Ein anschließender Versuch, mittels Tris- $\alpha$ -dimethylfurylphosphan (**93**) eine höhere Induktion zu erhalten, schlug fehl, man erhielt nur 60% des gleichen Gemisches. Dies ist nicht verwunderlich, da in derartigen Reaktionen der Angriff des

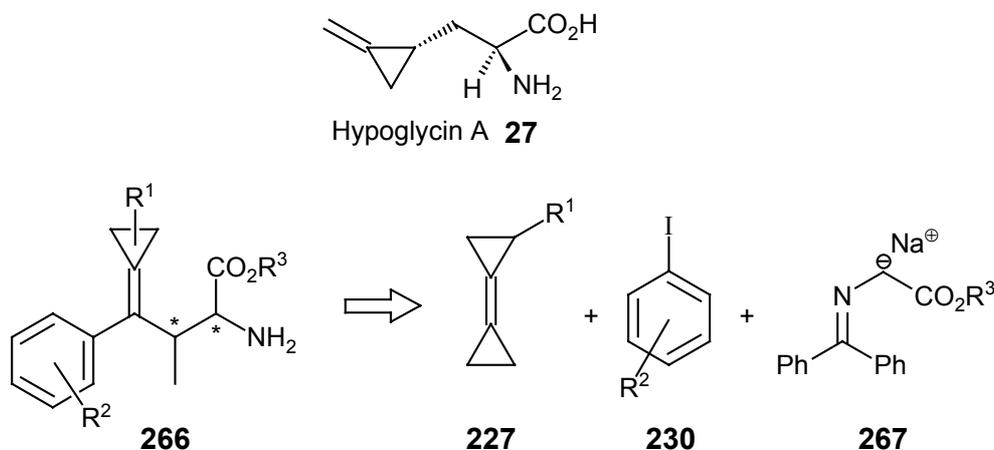
Nukleophils von der der Palladiumspezies abgewandten Seite erfolgt, wodurch eine Steuerung über den Liganden hier keine relevante Wirkung hat.<sup>[176]</sup>



**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(αFur)<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, THF, 80 °C, 48 h.

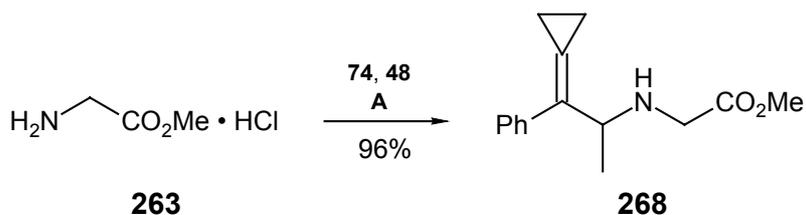
Schema 83. Darstellung der geschützten Aminosäure **265**.

Stolle nutzte einen ähnlichen Zugang, um aus dem 1-Vinylcyclopropyltosylat **256** ein Isomer des 2'-Methylcyclopropylalanins (Hypoglycin A, **27**) darzustellen.<sup>[188]</sup> Mittels der vorliegenden Methode kann man nun sehr einfach eine Reihe substituierter Derivate dieses Isomers darstellen (Schema 84).



Schema 84. Darstellung verschiedenartig substituierter Hypoglycin A-Isomere.

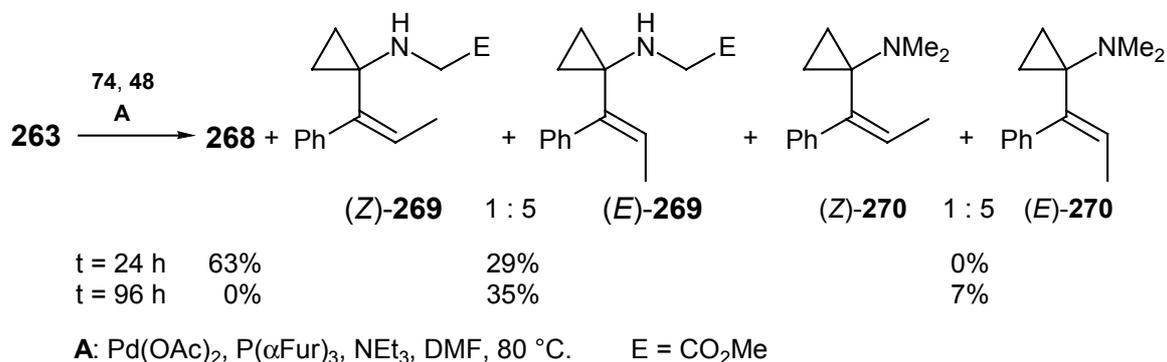
War es bei Verwendung von **265** möglich, die Substitution am α-Kohlenstoff des Glycinesters durchzuführen, so war bei Einsatz des ungeschützten Esters **263** der Angriff über die Aminofunktion zu erwarten. Hierzu wurde Glycinmethylester-Hydrochlorid (**263**) mit **74** und **48** in Gegenwart zusätzlicher Äquivalente an Base (NEt<sub>3</sub>) umgesetzt. Dabei wurde der *N*-substituierte Glycinester **268** nach nur 5 h Reaktionszeit in 96% Ausbeute isoliert (Schema 85).



A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(αFur)<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF, 80 °C, 5 h.

Schema 85. Darstellung des *N*-substituierten Glycinesters **268**.

Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 h führte zur Bildung eines weiteren Produktes, welches durch Angriff des Nucleophils am Cyclopropyl-verknüpften Ende der Allyl-Einheit zustande gekommen sein mußte. Hierbei bildete sich das Cyclopropylamino-essigsäureester-Derivat **269** in 29% Ausbeute als Gemisch der (*E/Z*)-Isomeren neben 63% an **268**. Noch längere Reaktionszeiten, d. h. 4 d bei 80 °C, führten nicht zur alleinigen Bildung von **269** (35%), sondern auch zum Auftreten des Dimethylaminocyclopropan-Derivates **270** (7%). Die Dimethylamino-Gruppe stammt dabei aus dem Lösungsmittel.



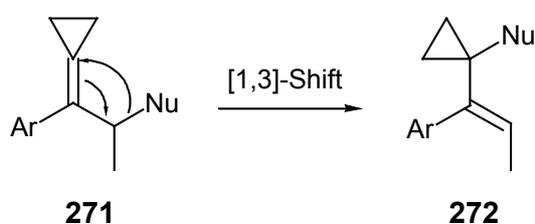
Schema 86.

Die beste Erklärung für die Bildung dieser Produkte ist, daß die Substitution des π-Allylpalladium-Komplexes **244** durch das Glycin reversibel verläuft, damit läge hier ein Fall von kinetischer *versus* thermodynamischer Kontrolle vor: Aus dem anfangs schneller gebildeten Produkt entsteht nach längeren Reaktionszeiten das thermodynamisch stabilere. Stolle hat in der nukleophilen Substitution mit Aminien analoger π-Allylpalladium-Intermediate in der Regel ebenfalls keine Substitution am Cyclopropyl-Ende der Allyleinheit beobachtet,<sup>[188]</sup> die einzige Ausnahme war dort die Reaktion mit Natriumhexamethyldisilazid, welches über einen Transmetallierungsschritt analog anderer „harter“ Nucleophile<sup>[195]</sup> das entsprechende Cyclopropylderivat ergab. Allerdings waren bei den Reaktionen mit den

Aminen die verwendeten Bedingungen relativ mild (Raumtemperatur), so daß nicht ausgeschlossen werden kann, daß eine weitere Behandlung mit dem Palladium-Katalysator bei höherer Temperatur dort nicht ebenfalls zu den thermodynamisch stabileren Produkten geführt hätte.

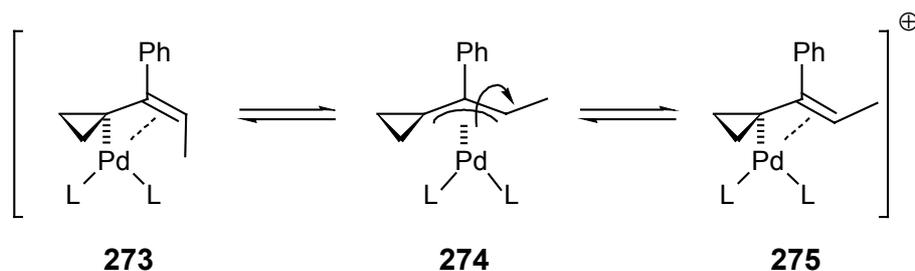
Die Regioselektivität in der Bildung des Produktes **268** steht im Einklang mit anderen Beobachtungen, wonach „weiche“ Nukleophile<sup>[195]</sup> stets am sterisch geringer befrachteten Allylende angreifen. Elektronische Faktoren können hier nur eine untergeordnete Rolle spielen, denn die positive Ladung sollte am höher substituierten Ende der Allyleinheit stabilisiert werden und somit den Angriff des Nukleophils dorthin lenken, was nicht beobachtet wird.<sup>[171]</sup> Der Angriff am Cyclopropyl-Terminus wird darüber hinaus durch die im Übergangszustand der S<sub>N</sub>2-Reaktion auftretende erhöhte Ringspannung gehindert.<sup>[196]</sup>

Die zweite Möglichkeit ist, daß die Bildung des Produktes **268** irreversibel verläuft, dann muß es sich hier um eine [1,3]-sigmatrope Umlagerung handeln, in der die Amino-Gruppe antarafacial an den Cyclopropylrest wandert (Schema 87). Allerdings durchlaufen derartige Verschiebungen einen stark gespannten Übergangszustand, daher treten sie in der Regel nicht auf. Um dies zu überprüfen, wurde eine Lösung von **268** für 40 h bei 80 °C ohne Zusatz eines Palladiumkatalysators gerührt. Das Edukt konnte danach unverändert und vollständig zurückgewonnen werden, was gegen eine Umlagerung als Bildungsmechanismus von **269** spricht.



Schema 87. [1,3]-Sigmatrope Umlagerung bei Methylencyclopropanen.

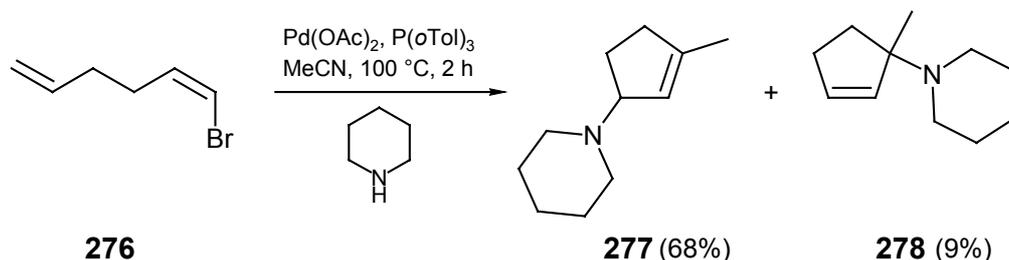
Das Auftreten von (*E/Z*)-Isomeren ist auf das Auftreten einer  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$ -Isomerisierung zurückzuführen; die beiden  $\sigma$ -Allylpalladium-Komplexe **273** und **275** stehen über den  $\pi$ -Allylpalladium-Komplex **274** im Gleichgewicht, wobei das (*Z*)-Isomer energetisch ungünstiger ist und dementsprechend das daraus folgende Produkt in geringerem Ausmaße gebildet wird.



Schema 88.  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$ -Isomerisierung des Komplexes **274**.

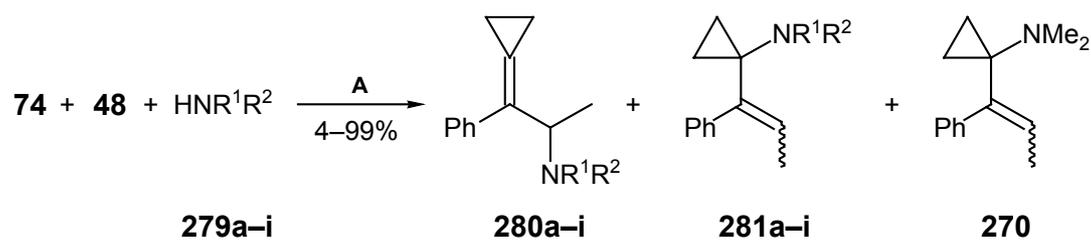
#### 2.2.4. Stickstoff-Nukleophile

Der nächste Schritt war der Einsatz von Aminen als Stickstoff-Nukleophile für das Abfangen des  $\pi$ -Allylpalladium-Komplexes. Diese haben sich bereits in einer Reihe ähnlicher Reaktionen bewährt,<sup>[197]</sup> so z. B. in der von Weinreb et al. gezeigten intramolekularen Cyclisierung von 1-Brom-1,5-hexadien (**276**) in Gegenwart von Piperidin.<sup>[198]</sup>



Schema 89. Domino-Sequenz nach Weinreb et al.<sup>[198]</sup>

Tatsächlich reagieren verschiedene primäre und sekundäre Amine unter den für diesen Reaktionsmodus optimierten Bedingungen mit dem aus Bicyclopropyliden (**48**) und Iodbenzol (**74**) intermediär gebildeten  $\pi$ -Allylpalladium-Komplex zu den entsprechenden Allylaminen (Schema 90 und Tabelle 10). Bei der Verwendung von sekundären Aminen spielt die Größe der Reste am Stickstoff eine entscheidende Rolle: War es mit Diethylamin (**279a**) noch möglich, eine Ausbeute von 75% des Produktes **280a** zu erhalten (Eintrag 1), so konnten die sterisch anspruchsvolleren Amine Di-*iso*-butylamin (**279b**) und Dibenzylamin (**279c**) nicht gekuppelt werden (Einträge 2, 3).



A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, TFP, NEt<sub>3</sub>, DMF, 80 °C, 1–48 h.

Schema 90. Details siehe Tabelle 10.

Tabelle 10. Primäre und sekundäre Amine als Stickstoff-Nukleophile.

Eintrag	Amin	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Zeit [h]	Produkt	E/Z-Verhältnis <sup>[a]</sup>	Ausbeute (%)
1	<b>279a</b>	Et	Et	48	<b>280a</b>	–	75
2	<b>279b</b>	<i>i</i> Bu	<i>i</i> Bu	48	–	–	– <sup>[b]</sup>
3	<b>279c</b>	Bn	Bn	48	–	–	– <sup>[b]</sup>
4	<b>279d</b>	H	<i>n</i> Bu	48	<b>280d</b>	–	73 <sup>[c]</sup>
5	<b>279d</b>	H	<i>n</i> Bu	24	<b>280d</b>	–	31
					<b>281d</b>	6 : 1	15
					<b>270</b>	5 : 1	19
6	<b>279e</b>	H	<i>i</i> Bu	48	<b>280e</b>	–	73
7	<b>279f</b>	H	<i>t</i> Bu	48	<b>280f</b>	–	95
8	<b>279g</b>	H	Bn	1	<b>280g</b>	–	98
9	<b>279g</b>	H	Bn	48	<b>281g</b>	10 : 1	60
					<b>270</b>	5 : 1	28
10	<b>279h</b>	Piperidin		1	<b>280h</b>	–	79
11	<b>279h</b>	Piperidin		24	<b>281h</b>	5 : 1	67
12	<b>279i</b>	Morpholin		48	<b>280i</b>	–	70 <sup>[c]</sup>
13	<b>279i</b>	Morpholin		1.5	<b>280i</b>	–	99
14	<b>279i</b>	Morpholin		20	<b>280i</b>	–	42
					<b>281i</b>	>20 : 1	14

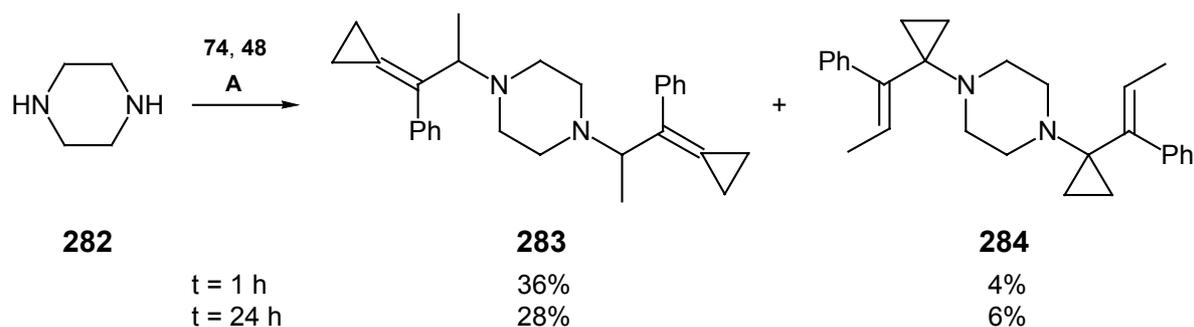
<sup>[a]</sup> lt. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. – <sup>[b]</sup> Eduktamin wurde reisoliert. – <sup>[c]</sup> Tris-*o*-tolylphosphan anstelle von TFP.

Primäre Amine waren erfolgreiche Nucleophile, so konnten bei Benzylamin (**279g**) nach nur 1 h fast quantitative Mengen (98%) des erwarteten, kinetisch bevorzugten Produktes erhalten werden (Eintrag 8). Ebenso waren mit den cyclischen Aminen Piperidin (**279h**) und Morpholin (**279i**) nach kurzer Reaktionszeit sehr gute Ausbeuten (79–99%) zu erzielen (Einträge 10, 13). Die bei dem Einsatz primärer Amine häufige Zweifachalkylierung<sup>[199]</sup> konnte in keinem Falle festgestellt werden.

Verfolgt man die Reihe in Richtung sterisch anspruchsvollerer Amine, so ist festzustellen, daß bei einem größerem Rest R<sup>2</sup> auch nach verlängerter Reaktionszeit exklusiv das kinetisch bevorzugte Produkt gebildet wird (Einträge 5–7), wohingegen bei weniger sperrigen Resten in erheblichem Umfange das thermodynamisch begünstigte Produkt isoliert wurde. Teilweise konnte eine vollständige Umwandlung in Richtung des stabileren Isomers ermittelt werden (Einträge 8/9, 10/11).

Bei Verwendung von Tris-*o*-tolylphosphan als Ligand entstanden ausschließlich die kinetisch bevorzugten Produkte, auch nach 48 h Reaktionszeit (Einträge 4, 12). Dies ist vor allem in mechanistischer Hinsicht interessant: Falls die Bildung der Produkte vom Typ **281** über eine [1,3]-sigmatrope Umlagerung verlief, so wäre keine Abhängigkeit vom eingesetzten Liganden zu erwarten. Die vorliegenden Resultate sprechen also für einen reversiblen Angriff des Nucleophils und mithin für eine Bildung der Produkte vom Typ **281** über die im Gleichgewicht stehenden Palladium-Komplexe. Deren Anfälligkeit für Zersetzungsprozesse führt allerdings auch zu abnehmenden Ausbeuten in diesen Reaktionen.

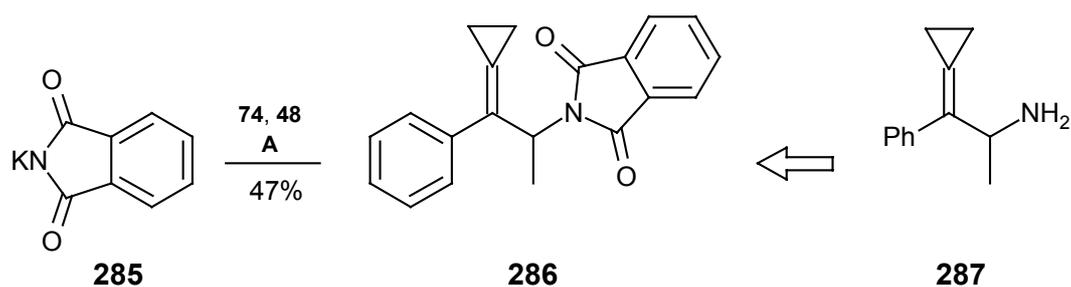
Als difunktionelles Amin wurde Piperazin (**282**) eingesetzt, welches nach 1 h Reaktionszeit unter den üblichen Bedingungen 36% des Produktes **283** neben 4% von **284** ergab, die monosubstituierten Produkte konnten nicht detektiert werden. Eine längere Reaktionszeit von 24 h ergab nur eine geringe Verschiebung der Produktverteilung in Richtung **284**, es wurde nur das (*E*)-Isomer beobachtet (Schema 91).



A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(αFur)<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF, 80 °C.

Schema 91.

Da Ammoniak in der allylischen Substitution nicht als Nukleophil einsetzbar ist,<sup>[171b]</sup> muß man Ammoniakäquivalente einsetzen, die dann nachfolgend zu den primären Aminen entschützt werden können. Mit Kaliumphthalimid<sup>[200]</sup> (**285**) wurde nach 48 h das geschützte Amin **286** in 47% Ausbeute als einziges Produkt erhalten.<sup>[188]</sup>

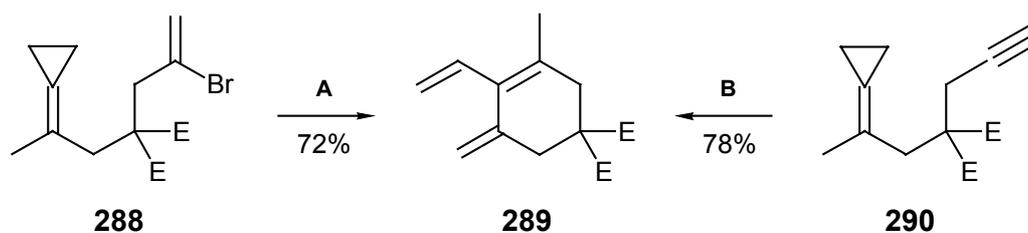


A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(αFur)<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, 18-K-6, MeCN, 80 °C, 48 h.

Schema 92. Darstellung des geschützten Amins **287**.

#### 2.2.4.1. Darstellung von 1,2,5,6-Tetrahydropyridinen

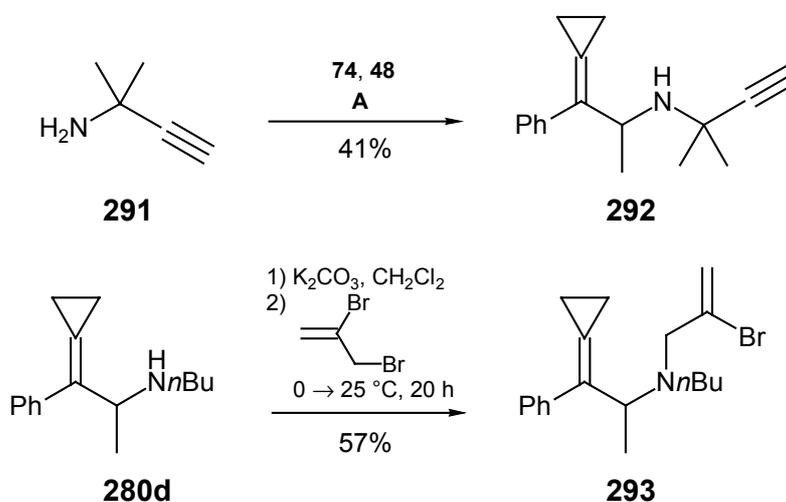
Wie Bräse zeigen konnte,<sup>[67,126]</sup> reagieren 2-Brom-1,*n*-diene mit disubstituierten Methylencyclopropan-Endgruppen in intramolekularen Heck-Reaktionen und auch analog gebaute Enine unter den Bedingungen der Cycloisomerisierung nach Trost<sup>[201]</sup> glatt zu gekreuzt konjugierten Trienen. So wurde aus dem 2-Brom-1,6-dien **288** und auch aus dem 1,6-Enin **290** das [3]Dendralen **289** erhalten (Schema 93).



**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF, 100 °C, 24 h.  
**B:** Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub>, P(*o*Tol)<sub>3</sub>, HOAc, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 25 °C, 15 h.

Schema 93. Intramolekulare Heck-Reaktion mit Methylencyclopropanen nach Bräse.

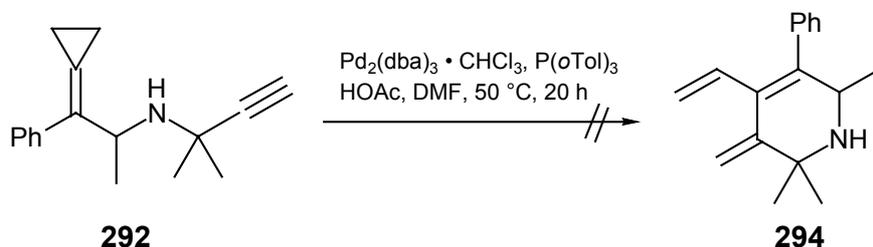
Mit der vorgestellten Methodik sollte es leicht möglich sein, schnell zu den heteroanalogen Vorläufern für gekreuzt konjugierte Triene zu gelangen. Dazu wurde einerseits durch Kuppelung von **74** mit **48** und 3-Amino-3-methylbutin (**291**) in einem Schritt das Enin **292** dargestellt, andererseits wurde das sekundäre Allylamin **280d** nach Mori et al. mit 2,3-Dibrompropen zum Bromdien **293** alkyliert.<sup>[202]</sup> Versuche, Amine mit sterisch anspruchsvolleren Resten (z. B. *t*Bu) zu alkylieren, scheiterten.



**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, P( $\alpha$ Fur)<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF, 90 °C, 24 h.

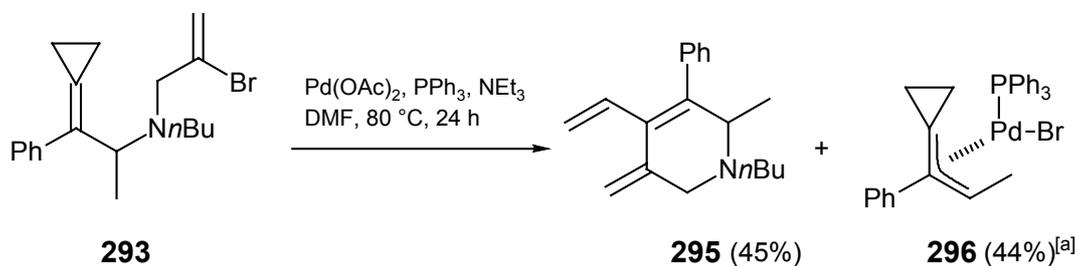
Schema 94. Darstellung der Cyclisierungs-Vorläufer **292** und **293**.

Ein Versuch, **292** zu cycloisomerisieren scheiterte jedoch, allerdings konnte das Edukt **292** auch nicht zurückgewonnen werden, was eine weitere Untersuchung dieser Reaktion sinnvoll erscheinen läßt (Schema 95).



Schema 95.

Erfolgreicher verlief die Umsetzung des Azabromdiens **293** unter Heck-Bedingungen, hierbei konnte man das Trien **295** in 45% Ausbeute neben einer geringen Menge [44%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ] des  $\eta^3$ -Palladium-Komplexes **296** erhalten. Dies eröffnet die Möglichkeit, höchst variabel und schnell aus Aryliodiden, Bicyclopropyliden (**48**) und einem primären Amin in nur drei Stufen Heterocyclen des Typs **295** darzustellen.



<sup>[a]</sup>Bezogen auf eingesetztes  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ .

Schema 96. Darstellung des Triens **295**.

Der bei dieser Reaktion gebildete Palladium-Komplex **296** wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse näher charakterisiert (s. Abbildung 12). In der Literatur finden sich einige Strukturanalysen von Palladium-Komplexen mit unsymmetrisch substituierten Allyl-Liganden,<sup>[203]</sup> allerdings noch keine eines Komplexes mit Cyclopropylidenethyl-Einheit.

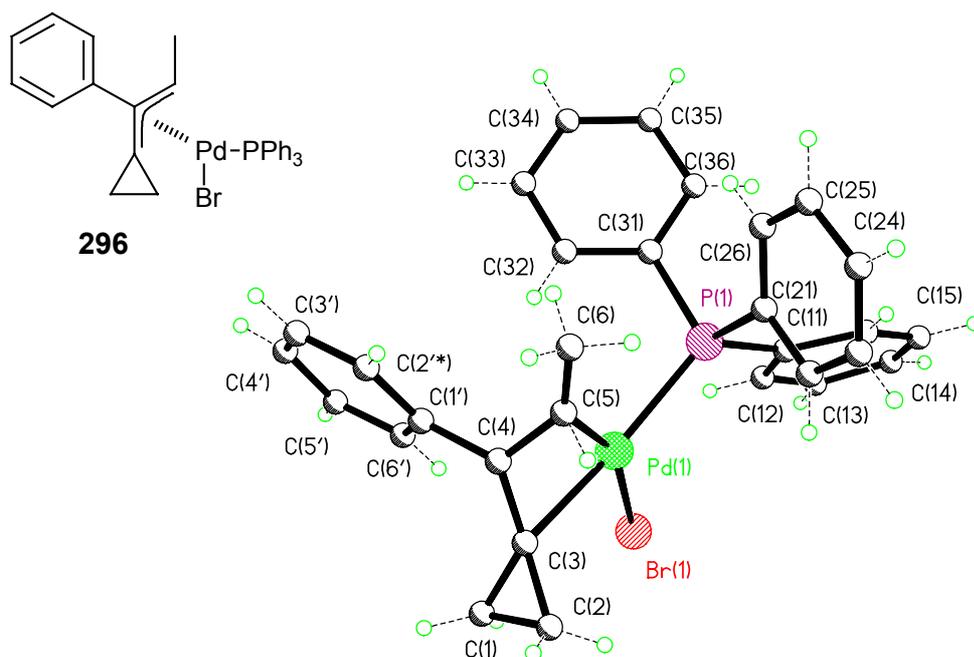
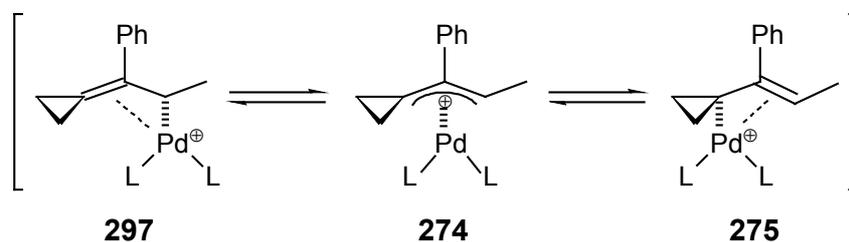


Abbildung 12. Struktur von **296** im Kristall. Mo $K\alpha$ -Strahlung, Temperatur 200 K, orthorhombische Kristalle, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ , Elementarzelle:  $a = 943.9(2)$  pm,  $b = 1045.6(2)$  pm,  $c = 2672.7(5)$  pm, Volumen =  $2.6378(9)$  nm $^3$ , 3442 Reflexe,  $R [I > 2\delta(I)]$ :  $R_1 = 0.0597$ ,  $\omega R_2 = 0.1305$ .

Tabelle 11. Ausgewählte Bindungslängen in **296**.

Bindung	Abstand [Å]
Pd(1)–C(5)	2.139(13)
Pd(1)–C(3)	2.168(12)
Pd(1)–C(4)	2.174(12)
Pd(1)–P(1)	2.309(3)
Pd(1)–Br(1)	2.503(2)
P(1)–C(31)	1.830(11)
P(1)–C(11)	1.834(12)
P(1)–C(21)	1.846(12)
C(1')–C(4)	1.50(2)
C(3)–C(4)	1.40(2)
C(4)–C(5)	1.43(2)

Der Winkel zwischen der Ebene der Allyleinheit C(3)/C(4)/C(5) und der Ebene, die durch das Palladium-Atom und die beiden Termini definiert wird C(3)/Pd/C(5), beträgt hier  $70.9^\circ$ . Betrachtet man die Abstände des Palladiums zu den drei C-Atomen der Allyl-Einheit, so fällt auf, daß C(3) und C(4) fast gleich weit vom Metall entfernt sind, während der Abstand zu C(5) 3 pm kürzer ist, was bedeutet, daß dieser Allyl-Terminus stärker für einen nukleophilen Angriff aktiviert sein sollte. Dafür sprechen auch die Bindungslängen zwischen den allylischen C-Atomen, die eine geringfügig kürzere Bindung zwischen C(3) und C(4) erkennen lassen (140 pm gegenüber 143 pm), obwohl die Fehlergrenzen diese Differenz überdecken. Diese Befunde zeigen, daß bei den im Gleichgewicht stehenden Allylpalladium-Komplexen **297**, **274** und **275** der  $\sigma$ -Allylpalladium-Komplex **297** einen größeren Anteil haben muß (Schema 97). Allerdings sind diese Unterschiede zumindest im Komplex mit  $\text{PPh}_3$  nur gering ausgeprägt. Beim Komplex mit  $\text{P}(\alpha\text{Fur})_3$  als elektronenärmerem Liganden dürfte der kationische Charakter im  $\sigma$ -Komplex des Typs **297** noch stärker ausgeprägt sein, so daß dort die beobachtete Regioselektivität bei der Substitution durch Nucleophile auch durch die Ladungsverteilung begünstigt wird.

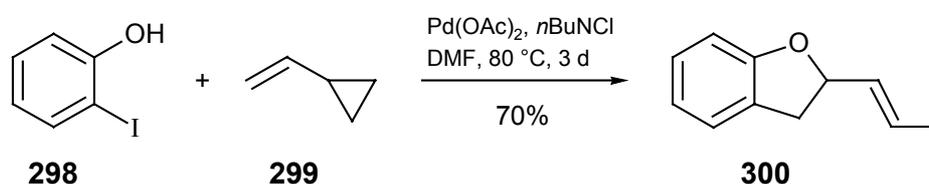


Schema 97.

Die Bildung des Komplexes **296** aus dem Allylamin **293** bedeutet, daß hier der substituierte Stickstoff-Rest als Abgangsgruppe bei einem nukleophilen Angriff durch die intermediär gebildete Palladium-Spezies fungierte. Dies spricht ebenfalls dafür, daß die Bildung der thermodynamisch begünstigten Produkte bei längerem Erhitzen der Mischungen in Gegenwart des Palladium-Katalysators (s. Abschnitte 2.2.3 und 2.2.4) über einen reversiblen Angriff des Nucleophils an dem Allyl-Komplex verläuft.

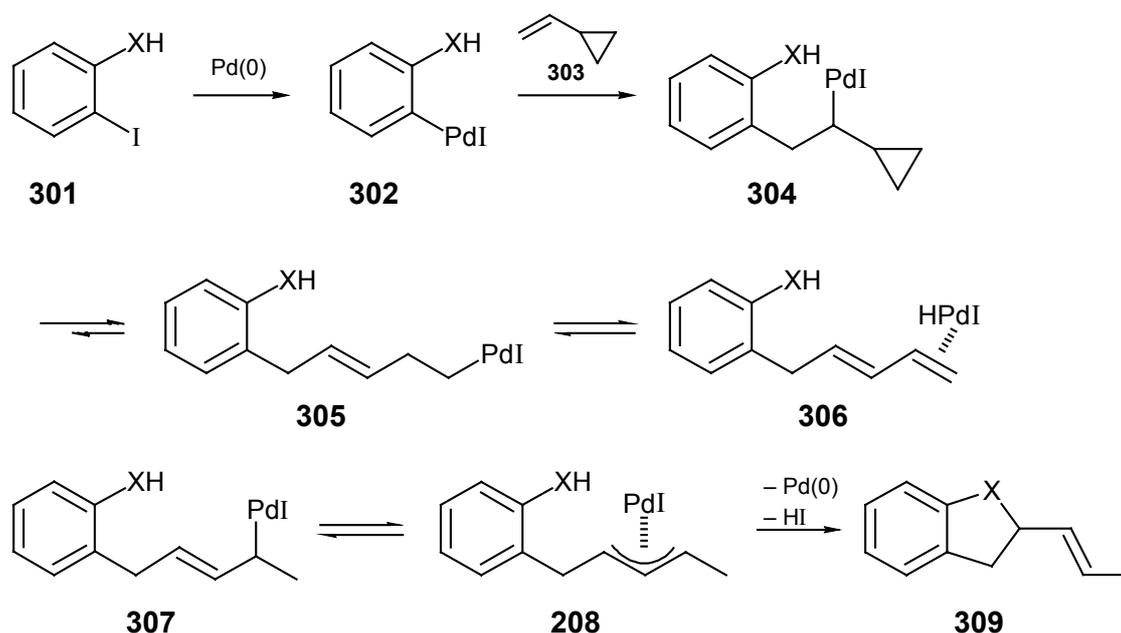
### 2.3. Inter-Intramolekulare Reaktionen zur Darstellung von Heterocyclen

Die Palladium-katalysierte Annelierung von ungesättigten Systemen mit Aryl- oder Alkenylhalogeniden, die in geeigneter Weise substituiert sind, ist vor allem von Larock et al. in vielfältiger Weise entwickelt worden.<sup>[204]</sup> Der Unterschied zu der im vorangegangenen Abschnitt behandelten Reaktionsfolge ist, daß hier im Aryl- oder Alkenylhalogenid selbst eine funktionelle Gruppe vorhanden ist, die mit der intermediär gebildeten  $\pi$ -Allylpalladium-Spezies als Nukleophil unter Ringschluß reagiert. Dabei wurden von Larock auch ungesättigte Cyclopropan-Derivate wie Vinylcyclopropane erfolgreich eingesetzt (Schema 98).<sup>[205]</sup>



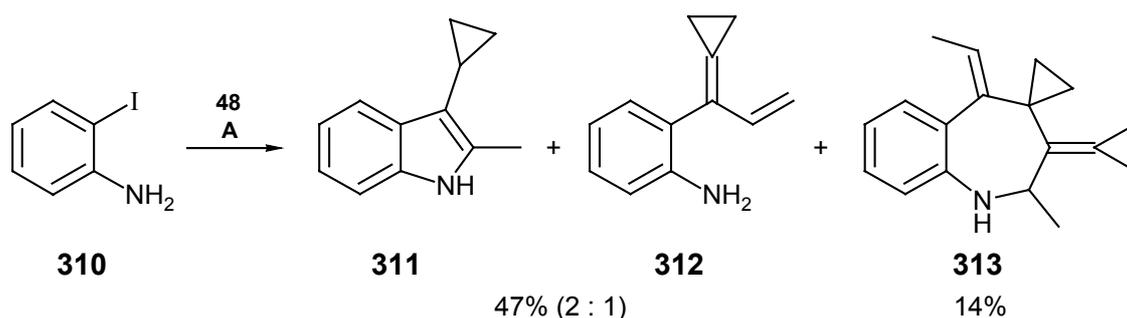
Schema 98. Hetero-Annelierung nach Larock.<sup>[205]</sup>

Für den Mechanismus dieser Transformation schlagen Larock et al. vor (Schema 99), daß es nach Carbopalladierung der Doppelbindung im Vinylcyclopropan (**303**) zu einer Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung zu **305** mit nachfolgender  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung/Readdition kommt, die über **306** zur Bildung des  $\pi$ -Allylpalladium-Komplexes **308** führt. Die nachfolgende intramolekulare nukleophile Substitution führt zum Ringschluß und ergibt das Produkt **309**.



Schema 99. Mechanismus der Hetero-Annelierung.

Verwendet man in dieser Reaktion nun Bicyclopropyliden (**48**) statt Vinylcyclopropan, so sollte man zu Cyclopropyliden-substituierten Heterocyclen gelangen. Um diesen Ansatz zu verfolgen, setzte man als erstes Arylhalogenid das *o*-Iodanilin (**310**) ein. Bei dieser Reaktion entstand allerdings nicht das erwartete Produkt, sondern man erhielt als Hauptprodukt 2-Methyl-3-cyclopropylindol (**311**) im Gemisch mit dem isomeren 3-(2'-Aminophenylallyl-idencyclopropan **312** (insgesamt 47%, 2 : 1,  $^1\text{H-NMR}$ ). Als Nebenprodukt konnte man das Benzazepin **313** in 14% Ausbeute isolieren.

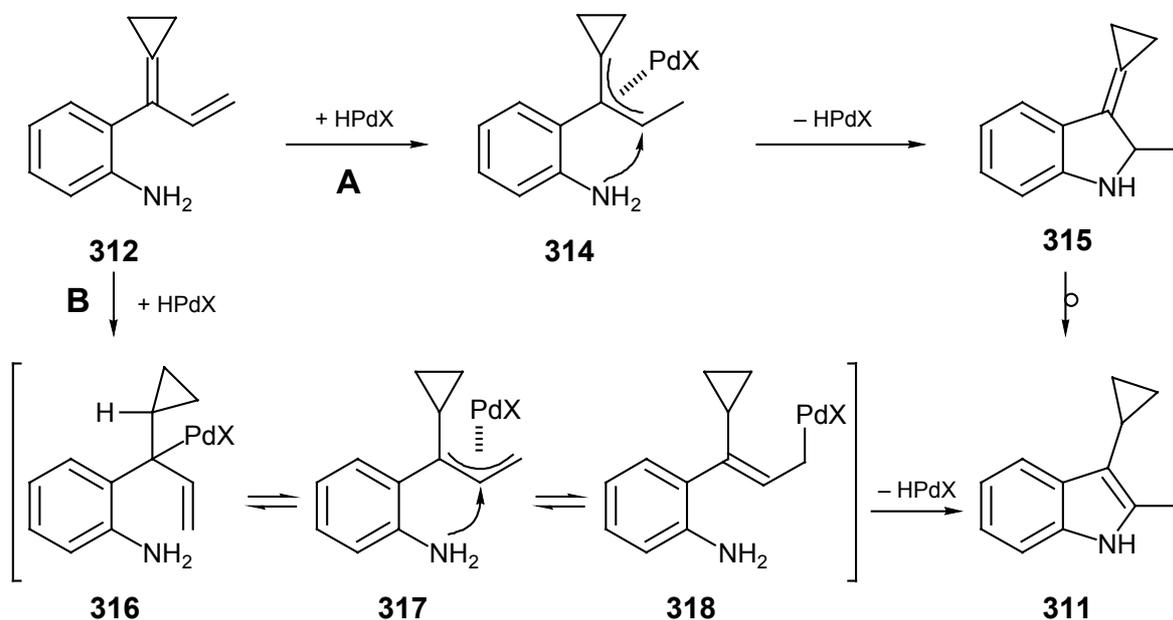


**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(αFur)<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, 80 °C, 2 h.

Schema 100.

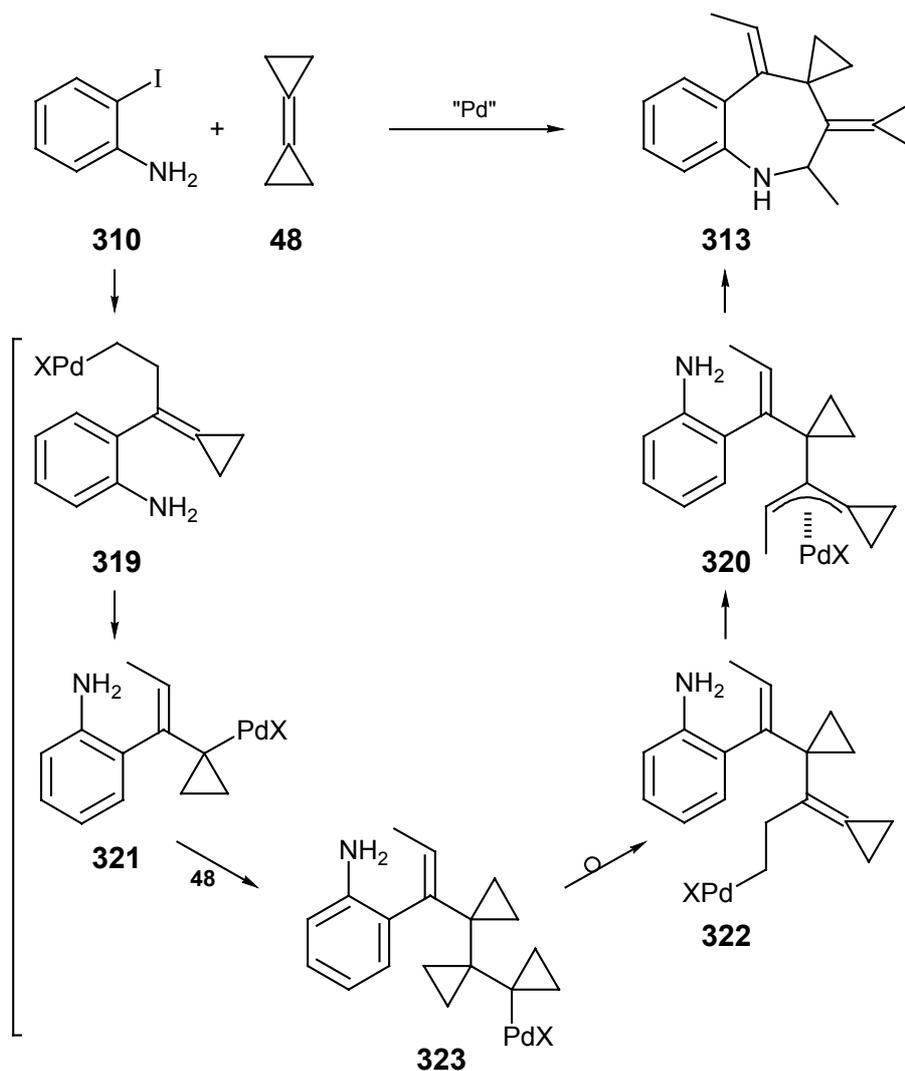
Die Bildung des Indols könnte über **312** verlaufen, wobei entweder durch eine Addition einer Hydridopalladium-Spezies an die Methylencyclopropan-Einheit der  $\sigma$ -Allylpalladium-Komplex **316** (Schema 101), bzw. daraus der  $\pi$ -Allylpalladium-Komplex **317** entsteht, der dann intramolekular von der Amino-Funktion unter Ringschluß angegriffen wird. Oder durch Addition der Hydridopalladium-Spezies entsteht der Komplex **314** vom bekannten Typus, aus dem zuerst das Cyclopropylidendihydroindol **315** gebildet wird, welches sich zu **311** umlagert. Da **312** die übliche Zwischenstufe auf dem Wege zu  $\pi$ -Allylkomplexen des Typs **314** aus Bicyclopropyliden (**48**) und Aryliodiden ist, dürfte der zweite Weg (**A** in Schema 101) der wahrscheinlichere sein.

Bäckvall et al. haben gezeigt, daß  $\pi$ -Allylpalladium-Komplexe, die mit ausgeprägten  $\pi$ -Akzeptor-Liganden gebildet werden, eher als  $\text{Pd}^0$ -koordinierte Carbenium-Ionen formuliert werden müssen. In diesen Fällen resultiert die bevorzugt an den terminalen Kohlenstoff-Atomen lokalisierte Ladung in einer Substitution dort. Schwächere  $\pi$ -Akzeptoren oder  $\sigma$ -Donoren hingegen führen dazu, daß die Reaktion grenzorbitalkontrolliert verläuft; der große MO-Koeffizient am zentralen Kohlenstoff lenkt einen Angriff des Nucleophils an diese Position.<sup>[206]</sup> Da hier mit  $\text{P}(\alpha\text{Fur})_3$  ein elektronenarmer  $\pi$ -Akzeptor-Ligand eingesetzt wird, ist demnach der Weg **B** als wahrscheinlich anzusehen, zumal der zentrale Angriff nur selten zu beobachten ist.



Schema 101. Zum Mechanismus der Bildung von **311**.

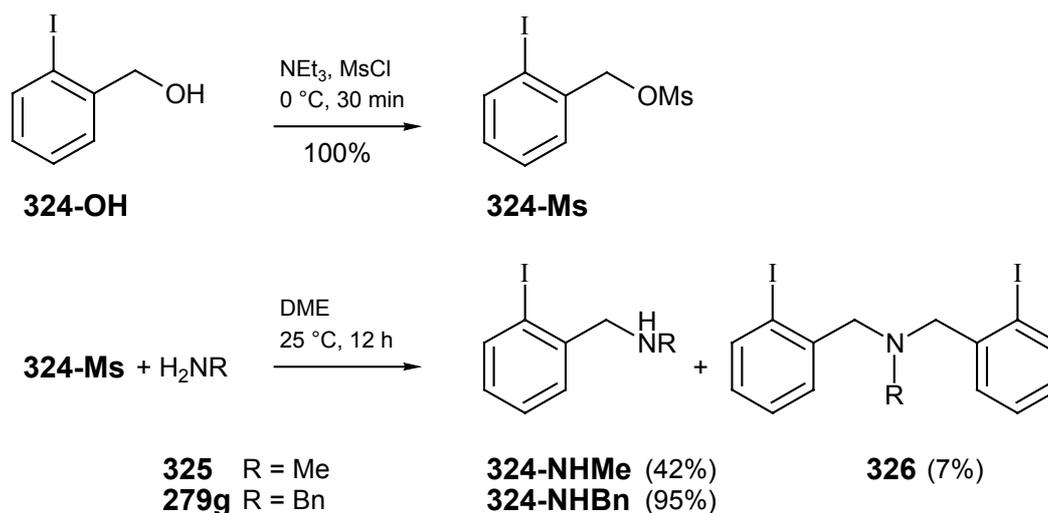
Das Benzazepin **313** entsteht offenbar durch Cyclopalladierung eines weiteren Moleküls Bicyclopropyliden (**48**) durch den Allylpalladium-Komplex **321** zu **323**, welcher sich anschließend in gewohnter Weise zum  $\pi$ -Allylpalladium-Komplex **320** umlagert, der dann durch intramolekularen Angriff der Aminofunktion zum Siebenring cyclisiert (Schema 102).



Schema 102. Mechanismus der Bildung von **313**.

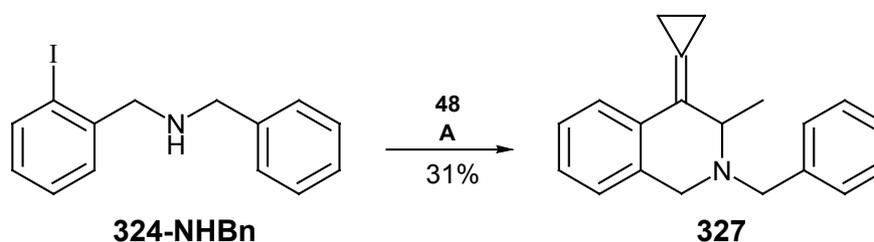
Die entstandenen Produkte gehören Substanzklassen an, für die eine Vielzahl von pharmakologischen Wirkungen beschrieben ist.<sup>[207]</sup> Gerade die Indol-Derivate sind von großen Interesse und stehen im Mittelpunkt intensiver Forschungen.<sup>[208]</sup>

Für die Synthese von Isochinolin-Derivaten mußten zuerst geeignete Vorläufer synthetisiert werden. Dazu wurde aus *o*-Iodobenzylalkohol (**324-OH**) das Mesylat **324-OMs** dargestellt. Durch einfache Zugabe der entsprechenden Amine und Rühren bei Raumtemperatur konnten daraus die Derivate *o*-Iodobenzylmethylamin (**324-NHMe**), Bis-(*o*-iodobenzyl)methylamin (**326**) und *o*-Iodobenzylbenzylamin (**324-NHBn**, Schema 103) hergestellt werden.



Schema 103.

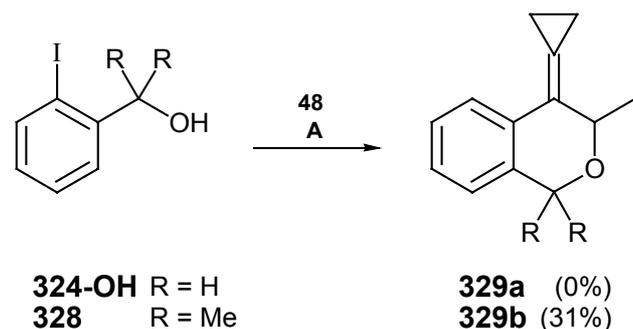
Von diesen *o*-Iodbenzylaminen reagierte nur das Derivat **324-NHBn** mit Bicyclopropyriden (**48**) zum erwarteten Produkt **327** (nur ein Isomer, Schema 104), und dies auch nur in mäßiger Ausbeute (31%) neben 20% Edukt nach 48 h bei 80 °C. Das Methylamin **324-NHMe** konnte nicht zur Reaktion gebracht werden, nach 48 h unter den gleichen Reaktionsbedingungen erhielt man **324-NHMe** fast quantitativ wieder zurück.



A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(αFur)<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF, 80 °C, 48 h.

Schema 104. Darstellung des Tetrahydroisochinolins **327**.

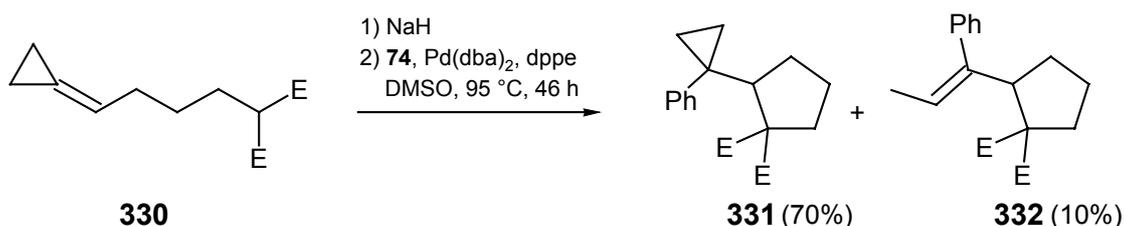
Als Substrate, die eine intramolekulare Reaktion über ein Sauerstoff-Nukleophil ermöglichen, wurden *o*-Iodbenzylalkohol (**324-OH**) und 2-(2-Iodphenyl)-propan-2-ol (**328**) eingesetzt, deren Ringschluß unter Einbau von Bicyclopropyriden (**48**) zu substituierten Isochromenen<sup>[209]</sup> führen sollte. Der tertiäre Alkohol **328** reagierte nicht (Reisolierung des Eduktes), jedoch cocyclisierte **324-OH** mit **48** in 31% Ausbeute zum Isochromen **329a** (Schema 105).



A: Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(αFur)<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF, 80 °C, 24 h.

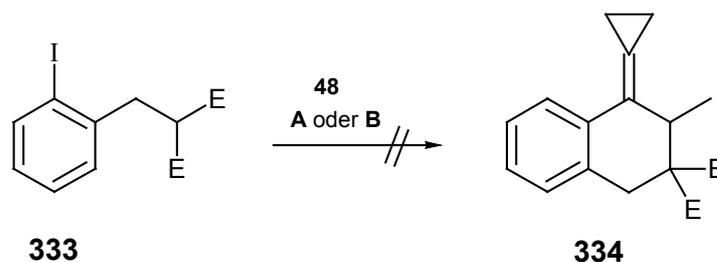
Schema 105.

Auch Kohlenstoff-Pronukleophile können eingesetzt werden, so zeigten Balme et al. die inter-intramolekulare Reaktion eines Methylcyclopropan-Derivates in einer Heck-Reaktion mit nachfolgender Cyclisierung über eine Malonester-Einheit.<sup>[210]</sup> Dabei bildete sich nicht nur das Produkt des nukleophilen Angriffes auf die Doppelbindung in **330**, sondern auch in geringem Anteil das isomere Ringöffnungsprodukt **332** (Schema 106).



Schema 106. Carbopalladierung von Alkyldicyclopropanen nach Balme und Gore.<sup>[210]</sup>

Für eine analoge Kupplungsreaktion wurde der 2-(2-Iodobenzyl)malonsäurediethylester (**333**) aus dem Mesylat **324-OMs** analog einer Vorschrift von Negishi et al. dargestellt.<sup>[211]</sup> Eine nachfolgende Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**) sowohl unter den von Balme angegebenen Bedingungen als auch unter den bewährten hier entwickelten Bedingungen überstand **333** allerdings unbeschadet, und die Substanz konnte vollständig zurückgewonnen werden (Schema 107).

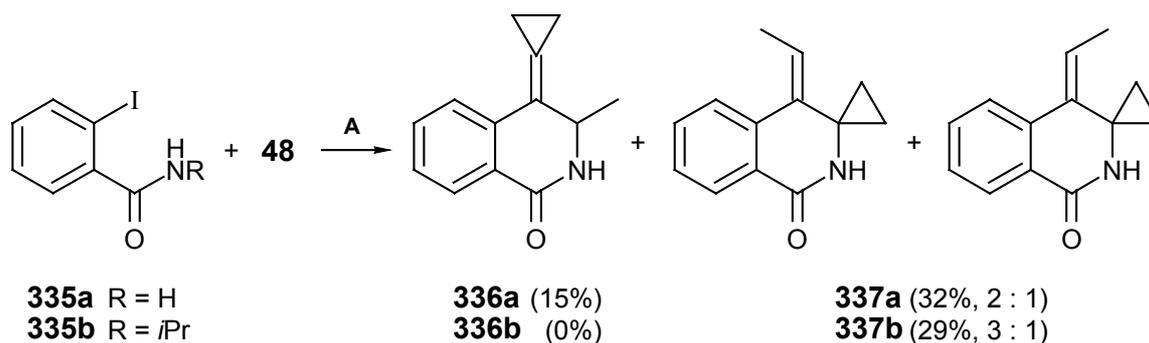


**A:** 1) NaH, 2) Pd(dba)<sub>2</sub>, dppe, DMSO, 95 °C, 48 h.

**B:** 1) NaH, 2) Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(αFur)<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF, 80 °C, 48 h.

Schema 107. Versuch der Cyclisierung von **333**.

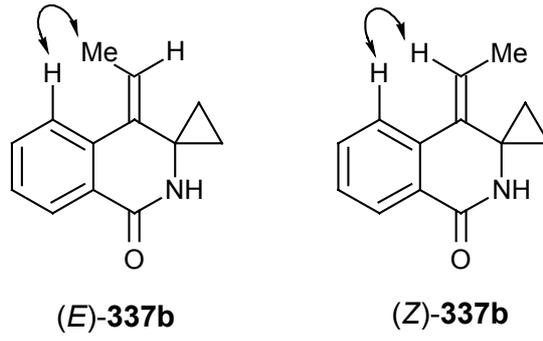
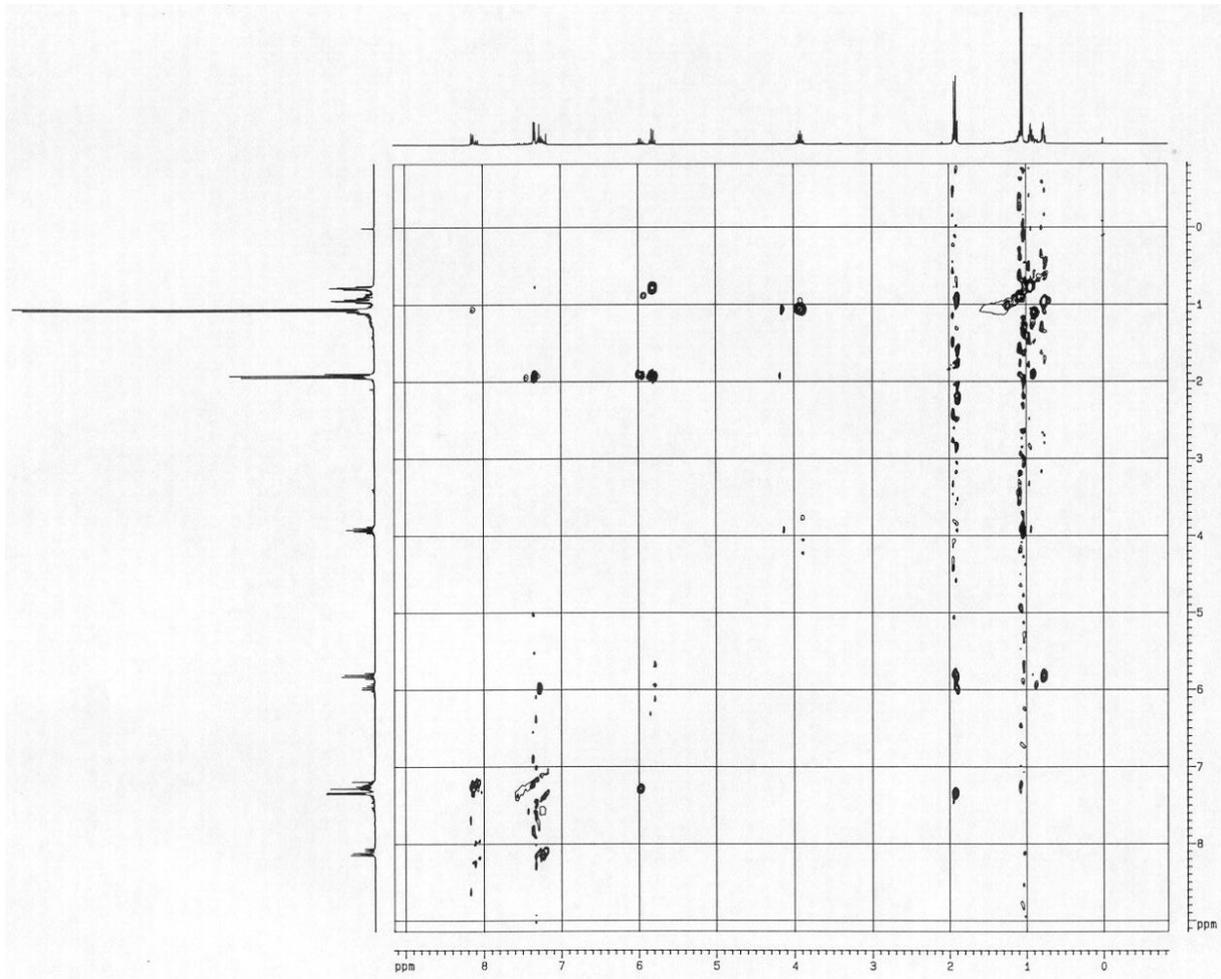
Erfreulicherweise gelang aber die Cyclisierung von *o*-Iodbenzoesäureamiden, wenn auch in mäßigen Ausbeuten, zu den substituierten Tetrahydroisochinolinonen **336** und **337**, Mitgliedern einer Substanzklasse,<sup>[212]</sup> die eine Vielzahl von physiologischen Wirkungen aufweist.<sup>[213]</sup> Hier kam es ebenfalls zur Bildung der Regioisomeren **337**, wobei das (*E*)-Isomer überwog, wie mittels eines NOESY-Experimentes an (*E/Z*)-**337b** festgestellt wurde.



**A:** Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(αFur)<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, DMF, 80 °C, 48 h.

Schema 108.

Dabei tritt deutlich die Nachbarschaft zwischen dem aromatischen Proton an C-6 und dem vinyllischen Proton an der Ethyliden-Gruppe zutage.

Schema 109. NOE-Effekte in **337b**.Abbildung 13. NOESY-Spektrum von **337b**.

## C. Experimenteller Teil

### 1. Allgemeines

Schmelzpunkte: Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi; die gemessenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. – IR: Bruker IFS 66 (FT-IR), Perkin-Elmer 298. –  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker AM 250 (250 MHz), Varian VXR 200 (200 MHz), Varian INOVA 500 (500 MHz);  $\delta = 0$  für Tetramethylsilan, 7.15 für  $[\text{D}_5]$ Benzol, 7.26 für Chloroform. Charakterisierung der Signalaufspaltung: s = Singulett, br. s = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett,  $m_c$  = zentriertes Multiplett, dd = doppeltes Dublett, ddd = Dublett eines doppelten Dubletts, ddt = Dublett eines doppelten Triplets. Spektren wurden - soweit möglich - nach erster Ordnung ausgewertet; die entsprechenden Kopplungskonstanten sind als Betrag angegeben. Abkürzungen für die Zuordnung der Signale: Ar-H = aromatisch, cPr-H = cyclopropylisch, tBu-H = *tert*-butylisch, cHex-H = cyclohexylisch. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Bruker AM 250 (62.9 MHz), Varian VXR 200 (50.3 MHz), Varian INOVA 500 (500 Mhz);  $\delta = 77.0$  für Deuteriochloroform, 128.0 für  $[\text{D}_6]$ Benzol. Die Multiplizität der Signale wurde durch die DEPT- (DEPT = distortionless enhancement by polarisation transfer, Pulswinkel des letzten Impulses:  $135^\circ$ ) oder APT- (APT = attached proton test) Aufnahmetechnik bestimmt und ist wie folgt angegeben: DEPT: + = primäre oder tertiäre (positives DEPT-Signal), – = sekundäre (negatives DEPT-Signal),  $C_{\text{quart}}$  = quartäre C-Atome (DEPT-Signalintensität Null); APT: + = primäre oder tertiäre (positives APT-Signal), – = sekundäre oder quartäre C-Atome (negatives APT-Signal). Abkürzungen für die Zuordnung der Signale: Ar-C = aromatisch, cPr-C = cyclopropylisch, tBu-C = *tert*-butylisch, cHex-H = cyclohexylisch. Vertauschbare Zuordnungen werden durch „\*“ gekennzeichnet. – MS: Varian MAT CH 7, MAT 731. – HRMS (Hochauflösende MS): Varian MAT 311 A; korrekte HRMS = vorgewählter Ionen-Peak stimmt bei  $R \gg 10000$  mit einer Fehlerbreite von  $\pm 2$  ppm mit der exakten Masse überein. – Säulenchromatographie (SC): Chromatographische Trennungen erfolgten an Merck Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm, 230–400 mesh) als Normal- bzw. Macherey-Nagel Kieselgel 60 (0.04–0.063 mm, 200–400 mesh) als Flash-Chromatographie nach Still *et al.*<sup>[214]</sup> Die Säulendimensionen werden als „Säulendurchmesser  $\times$  Höhe der Kieselgelsäule“ angegeben. Alle Laufmittel wurden nur destilliert verwendet, der Petrolether besaß einen Siedebereich von 30–50 °C. – Dünnschichtchromatographie (DC): Macherey-Nagel Fertigfolien: Alugram<sup>®</sup> Sil G/UV<sub>254</sub>; Merck DC-Fertigfolien: Kieselgel 60 F<sub>254</sub> auf

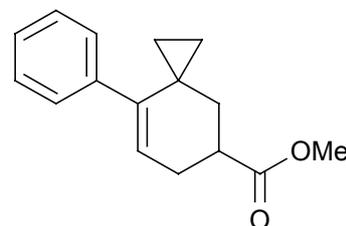
Aluminiumfolie. Detektion unter UV-Licht bei 254 nm, Entwicklung mit Molybdatophosphorsäure-Tauchreagenz (10%ige Lsg. in Ethanol), *p*-Anisaldehydlösung<sup>[215]</sup> (90 ml 5%ige *p*-Anisaldehydlösung in Ethanol, 50 ml Eisessig, 1 ml konz. Schwefelsäure, Tauchlösung). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Institutes für Organische Chemie der Universität Göttingen. – Umsetzungen ohne Temperaturangabe wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. – Reaktionen unter hohem Druck wurden in speziellen Teflongefäßen durchgeführt (Hochdruckaggregat der Fa. Andreas Höfer, Mühlheim). – Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon), die Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen zusätzlich in ofengetrockneten, geflammten Kolben durchgeführt. Lösungsmittel für metallorganische Reaktionen wurden frisch destilliert eingesetzt. Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach üblichen Laboratoriumsmethoden gewonnen.<sup>[216]</sup>

Die folgenden verwendeten Verbindungen wurden nach Literaturangaben hergestellt: Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nach Coulson,<sup>[217]</sup> Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) Pd(dba)<sub>2</sub> und Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> • CHCl<sub>3</sub> nach Rettig und Maitlis,<sup>[218]</sup> 1-Cyclohexenylphosphat nach Calogeropoulou et al.,<sup>[121]</sup> 1-Iodcyclohexen (**100**) nach Lee und Wiemer,<sup>[122]</sup> 4,6-Dimethyl-[1,2]oxathiin-2,2-dioxid (**91**) und 2,4-Dimethylfuran (**92**) nach Morel und Verkade,<sup>[119]</sup> Tris- $\alpha$ -3,5-dimethylfurylphosphan und Tris- $\alpha$ -furylphosphan nach Allen et al.,<sup>[219]</sup> 1,3,5-Triiodbenzol nach Willgerodt und Arnold,<sup>[160]</sup> 1,2,4,5-Tetraiodbenzol (**206**) und Hexaiodbenzol (**208**) nach Mattern,<sup>[161]</sup> Bicyclopropyliden (**48**) nach de Meijere et al.,<sup>[59]</sup> Bicyclopropylidencarbonsäure (**154**) nach de Meijere et al.,<sup>[132]</sup> Bicyclopropylidencarbonsäuremethylester (**155**) nach Seebach et al.,<sup>[133]</sup> *ortho*-Iodbenzylmesylat (**324-OMs**) nach Harada et al.,<sup>[220]</sup> Diphenylmethylenimin (**262**) nach Pickard und Tolbert,<sup>[193]</sup> *N*-(Diphenylmethylen)glycinsäuremethylester (**264**) nach O'Donnell und Polt,<sup>[194]</sup> *o*-Iodobenzophenon nach Lees und Burawoy,<sup>[221]</sup> *o*-Benzyliodbenzol (**127c**) nach Blackwell und Hickinbottom,<sup>[222]</sup> 1,2-Dimethyl-3-iodbenzol (**127d**), 1,4-Dimethyl-2-iodbenzol (**127f**), 1,2-Dimethyl-4-iodbenzol (**127h**), 1,3-Dimethyl-4-iodbenzol (**127e**), 2-(2-Iodphenyl)-propan-2-ol (**328**) und 2-Ethyl-iodbenzol (**127b**) nach Tietze und Eicher,<sup>[223]</sup> (2-Iodbenzyl)-benzylamin (**324-NHBn**) nach Jeffs et al.,<sup>[224]</sup> 2-Iodbenzoesäureisopropylamid (**335b**) nach Perry und Turner,<sup>[225]</sup> 2-(2-Iodobenzyl)malonsäurediethylester (**333**) nach Negishi et al.<sup>[211]</sup> – Nicht gesondert aufgeführte Chemikalien sind kommerziell erhältlich.

## 2. Darstellung der Verbindungen

### 2.1. Heck-Diels-Alder-Reaktionen

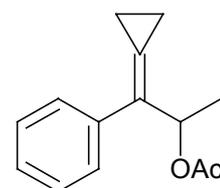
#### 2.1.1. Optimierung der Heck-Diels-Alder-Reaktion zum 8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (78a)



##### 2.1.1.1. Variation des Katalysatorsystems

*8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (78a)*: In einer 25-ml-Pyrex-Flasche wurden 10 ml trockenes MeCN 5 min mit Argon gespült und mit 116 mg (100  $\mu$ mol, 10 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> versetzt. Nach Zugabe von 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**), 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 278 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl wurde die Lösung mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 24 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde abgekühlt, auf 50 ml Ether gegeben, die organische Phase mit Wasser (5  $\times$  15 ml) gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert. Man erhielt 116 mg (48%) **78a** als gelbliches Öl,  $R_f$  = 0.51. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[67a]

*8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (78a)* und *1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-acetoxypropan (79)*: In einer 25-ml-Pyrex-Flasche wurden 10 ml trockenes MeCN 5 min mit Argon gespült und mit 22.4 mg (100  $\mu$ mol,



5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub> und 46.4 mg (200  $\mu$ mol, 10 mol%) P( $\alpha$ Fur)<sub>3</sub> versetzt. Nach Zugabe von 408 mg (2.00 mmol) Iodbenzol (**74**), 320 mg (4.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 556 mg (4.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 332 mg (2.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl wurde die Lösung mit 344 mg (4.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 3 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde abgekühlt, auf 50 ml Ether

gegeben, die organische Phase mit Wasser (5 × 10 ml) gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 134 mg (28%) **78a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.51$ .

Fraktion II: 43 mg [10%, bezogen auf eingesetztes **74**] **79** als farbloses Öl,  $R_f = 0.48$ . – IR (Film):  $\nu = 3055\text{ cm}^{-1}$ , 2997, 2920, 2851, 1776 (C=O), 1729, 1494, 1447, 1261, 1180, 1073, 702. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.29\text{--}1.38$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.49 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 3 H, 3-H), 2.05 (s, 3 H, OCOCH<sub>3</sub>), 6.05 (q, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 1 H, 2-H), 7.22–7.38 (m, 3 H, Ar-H), 7.56–7.59 (m, 2 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 2.71$  (–, 2 × *cPr*-C), 19.39 (+, C-3), 21.27 (+, OCOCH<sub>3</sub>), 72.12 (+, C-2), 124.36 (C<sub>quart</sub>, *cPr*-C), 126.67 (+, Ar-C), 126.80 (+, Ar-C), 128.16 (+, Ar-C), 138.46 (C<sub>quart</sub>, C-1), 142.99 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 170.44 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV), *m/z* (%): 216 (4) [M<sup>+</sup>], 174 (4) [M<sup>+</sup> – COCH<sub>3</sub>], 157 (12) [M<sup>+</sup> – OCOCH<sub>3</sub>], 141 (65), 128 (68) [M<sup>+</sup> – OCOCH<sub>3</sub> – CHCH<sub>3</sub>], 115 (44), 91 (20), 77 (20). – C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (216.3).

### 2.1.1.2. Variation der Reaktionsbedingungen

#### 2.1.1.2.1. Hochdruckbedingungen

*8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (78a)*: In einem wiederverschließbaren Teflongefäß wurden 11.2 mg (49.9 μmol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150 μmol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin, 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 172 mg Acrylsäuremethylester (**51a**) in 3.0 ml trockenem DMF gelöst. Die Mischung ließ man 24 h bei Raumtemp. unter einem Druck von 10 kbar reagieren. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 200 mg (82%) **78a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.51$ .

#### 2.1.1.2.2. *Konzentrierte Reaktionsführung*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Heck-Diels-Alder-Reaktion an Bicyclopropyliden, Konzentrierte Reaktionsführung, Jeffery-Bedingungen (AAV 1):* In einer 5-ml-Pyrex-Flasche wurden 0.5 ml trockenes Acetonitril 5 min mit Argon gespült und mit 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  sowie 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$  versetzt. Die Lösung wurde 5 min gerührt, danach 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (2 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 1.00 mmol Aryl- oder Alkenylhalogenid, 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 2.00 mmol Dienophil hinzugegeben. Nach vollständigem Umsatz des Halogenids (DC-Kontrolle) ließ man abkühlen, gab auf 10 ml Ether, filtrierte durch Celite, wusch die organische Phase mit Wasser ( $5 \times 10$  ml) und trocknete über  $\text{MgSO}_4$ . Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Heck-Diels-Alder-Reaktion an Bicyclopropyliden, Konzentrierte Reaktionsführung, Heck-Bedingungen (AAV 2):* In einer 5-ml-Pyrex-Flasche wurden 0.5 ml trockenes DMF 5 min mit Argon gespült und mit 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  sowie 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$  versetzt. Die Lösung wurde 5 min gerührt, danach 202 mg (1.00 mmol) Triethylamin, 1.00 mmol Aryl- oder Alkenylhalogenid, 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 2.00 mmol Dienophil hinzugegeben. Nach vollständigem Umsatz des Halogenids (DC-Kontrolle) ließ man abkühlen, gab auf 10 ml Ether, wusch die organische Phase mit Wasser ( $5 \times 10$  ml) und trocknete über  $\text{MgSO}_4$ . Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Heck-Diels-Alder-Reaktion an Bicyclopropyliden, Verdünnte Reaktionsführung, Jeffery-Bedingungen (AAV 3):* In einer 5-ml-Pyrex-Flasche wurden 5.0 ml trockenes Acetonitril 5 min mit Argon gespült und mit 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  sowie 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$  versetzt. Die Lösung wurde 5 min gerührt, danach 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (2 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 1.00 mmol Aryl- oder Alkenylhalogenid, 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 2.00 mmol Dienophil hinzugegeben. Nach vollständigem Umsatz des Halogenids (DC-Kontrolle) ließ man abkühlen, gab auf 10 ml Ether, filtrierte durch Celite, wusch die organische Phase mit Wasser ( $5 \times 10$  ml) und trocknete über  $\text{MgSO}_4$ . Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

*8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (78a):* Variante a): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 241 mg (100%) **78a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.51$ .

Variante b): Wie Variante a), im Unterschied ließ man 3 h bei 80 °C rühren und erhielt nach chromatographischer Reinigung an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 10 : 1) 163 mg (67%) **78a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.51$ .

Variante c): Analog AAV 1 wurden 13.5 mg (60.0  $\mu\text{mol}$ , 1 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 47.1 mg (180  $\mu\text{mol}$ , 3 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 1.66 g (12.0 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 996 mg (6.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 1.22 g (6.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 962 mg (12.0 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 1.03 g (12.0 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 100 g Kieselgel (Säule  $3 \times 20$  cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 1.35 g (93%) **78a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.51$ .

Variante d): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 2.5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 408 mg (2.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 18 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 372 mg (77%) **78a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.51$ .

Variante e): Wie Variante a), im Unterschied wurde eine entgaste Lösung von 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$  in 1 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben und man ließ 24 h bei 80 °C rühren. Man erhielt nach chromatographischer Reinigung an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 10 : 1) 46 mg (19%) **78a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.51$ .

### 2.1.1.3. Einfluß von Additiven

*8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (78a)*: Variante a): Analog AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt. Dazu gab man 42.0 mg (1.00 mmol)  $\text{LiCl}$  und ließ 18 h bei 80 °C rühren. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 240 mg (99%) **78a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.51$ .

Variante b): Wie Variante a), im Unterschied ließ man 3 h bei 80 °C rühren. Man erhielt nach chromatographischer Reinigung an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 10 : 1) 83 mg (34%) **78a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.51$ .

Variante c): Wie Variante a), anstelle des Zusatzes von LiCl fügte man 19.0 mg (100  $\mu$ mol, 10 mol%) CuI hinzu und ließ 18 h bei 80 °C rühren. Man erhielt nach chromatographischer Reinigung an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) 214 mg (88%) **78a** als gelbliches Öl,  $R_f$  = 0.51.

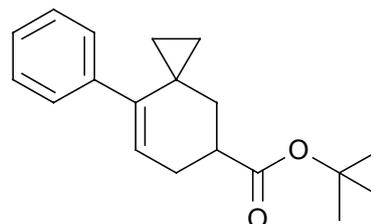
Variante d): Analog AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 47.5 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%) Tris-*ortho*-3,5-dimethylfurylphosphan, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 18 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 149 mg (61%) **78a** als gelbliches Öl,  $R_f$  = 0.51.

## 2.1.2. Darstellung von Spirooctenen

### 2.1.2.1. Spirooctene aus Aryliodiden

8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-tert-butylester (**78b**): Variante a): Analog AAV 1

wurden 22.4 mg (100  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 78.7 mg (300  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 556 mg (4.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 332 mg (2.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 408 mg (2.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 320 mg (4.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 513 mg (4.00 mmol) Acrylsäure-tert-butylester (**51b**) versetzt



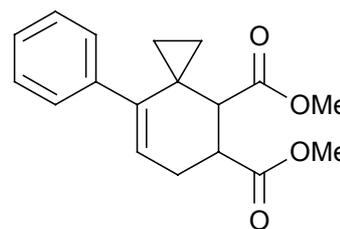
und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 497 mg (87%) **78b** als gelbliches Öl,  $R_f$  = 0.59. – IR (Film):  $\nu$  = 3078 cm<sup>-1</sup>, 2977, 2930, 1727 (C=O), 1642 (C=C), 1600, 1492, 1456, 1442, 1367, 1259, 1151, 1023, 849, 703. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.34–0.63 (m, 4 H, *c*Pr-H), 1.44 (dd, <sup>2</sup> $J$  = 12.8, <sup>3</sup> $J$  = 2.8 Hz, 1 H, 4-H), 1.47 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.15 (dd, <sup>2</sup> $J$  = 12.8, <sup>3</sup> $J$  = 11.7 Hz, 1 H, 4-H), 2.43 (dd, <sup>3</sup> $J$  = 9.7, <sup>3</sup> $J$  = 3.6 Hz, 2 H, 6-H), 2.79 (ddt, <sup>3</sup> $J$  = 11.7, <sup>3</sup> $J$  = 9.7, <sup>3</sup> $J$  = 2.8 Hz, 1 H, 5-H), 5.52 (t, <sup>3</sup> $J$  = 3.6 Hz, 1 H, 7-H), 7.01–7.05 (m, 2 H, Ar-H), 7.22–7.26 (m, 3 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 11.61 (–, *c*Pr-C), 12.79 (–, *c*Pr-C), 20.07 (C<sub>quart</sub>, C-3), 28.08 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.65 (–, C-4), 37.39 (–, C-6), 40.44 (+, C-5), 80.01 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 123.98 (+, C-7\*), 126.51 (+, Ar-C\*), 127.42 (+, Ar-C), 129.22 (+, Ar-C), 140.36 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 142.88 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 174.97 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 284 (2) [M<sup>+</sup>], 228 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 211 (29), 182 (83) [M<sup>+</sup> – *t*BuOH – CO], 167 (37), 155 (46), 141 (39), 57 (48). – C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (284.4): 284.1776 (korrekte HRMS); ber. C 80.24, H 8.51; gef. C 80.07, H 8.48.

Variante b): Analog AAV 2 wurden 22.4 mg (100  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 78.7 mg (300  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 404 mg (4.00 mmol) Triethylamin, 408 mg (2.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 320 mg (4.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 513 mg (4.00 mmol) Acrylsäure-tert-butylester (**51b**) versetzt und 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der

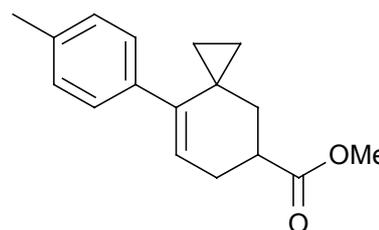
Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 444 mg (78%) **78b**,  $R_f = 0.59$ .

Variante c): Gemäß AAV 3 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 183 mg (64%) **78b** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.66$ .

*8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (78c)*: Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 288 mg (2.00 mmol) (*E*)-1,4-Butendisäuredimethylester (**51c**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 291 mg (97%) **78c** als weiße Kristalle,  $R_f = 0.17$ , Smp.: 41 °C. –  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (300.4): ber. C 71.98, H 6.71; gef. C 71.76, H 6.68. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.<sup>[67]</sup>



*8-(4-Methylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (95a)*: Variante a): Analog AAV 2 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin, 218 mg (1.00 mmol) *p*-Iodtoluol (**94**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel



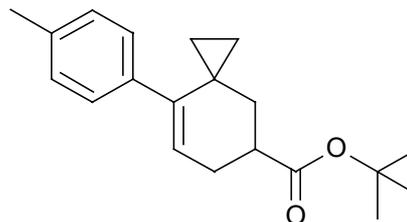
im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 223 mg (87%) **95a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.50$ . – IR (Film):  $\nu = 3020\text{ cm}^{-1}$ , 2998, 2949, 1736 (C=O), 1636 (C=C), 1512, 1435, 1259, 1193, 1168, 1022, 820. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.38\text{--}0.69$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.50 (dd,  $^2J = 12.9$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.20 (dd,  $^2J = 12.9$ ,  $^3J = 11.8$  Hz, 1 H, 4-H), 2.33 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.48 (dd,  $^3J = 8.0$ ,  $^3J = 3.8$  Hz, 2 H, 6-H), 2.91 (ddt,  $^3J = 11.8$ ,  $^3J = 8.0$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 5-H), 3.72 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.52 (t,  $^3J = 3.8$  Hz, 1 H, 7-H), 6.94 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 2 H, Ar-H), 7.07 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 2 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.49$  (–, *cPr*-C), 12.82 (–, *cPr*-C), 20.04 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 21.05 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 28.46 (–, C-4), 37.42 (–, C-6), 39.34 (+, C-5), 51.60 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.56 (+, C-7), 128.13 (+, Ar-C), 129.03 (+, Ar-C), 136.09 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8\*), 137.21 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 142.76 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 175.97 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 256 (60) [ $\text{M}^+$ ], 225 (14) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 197 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$ ], 181 (88) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_4\text{O} - \text{CO}$ ], 169 (40), 155 (35). –  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (256.3): ber. C 79.65, H 7.86; gef. C 79.37, H 8.05.

Variante b): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 218 mg (1.00 mmol) *p*-Iodtoluol (**94**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 233 mg (91%) **95a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.56$ .

Variante c): Wie Variante a), im Unterschied verwendete man 5.0 ml MeCN und ließ 24 h bei 80 °C rühren. Nach Aufarbeitung und Reinigung erhielt man 148 mg (58%) **95a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.53$  (Pentan/Ether 10 : 1).

8-(4-Methylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-*tert*-butylester (**95b**): Variante a): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%)

Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 218 mg (1.00 mmol) *p*-Iodtoluol (**94**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und



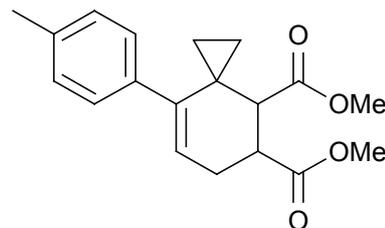
48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 247 mg (83%) **95b** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.71$ . – IR (Film):  $\nu = 3080\text{ cm}^{-1}$ , 2929, 1727 (C=O), 1635 (C=C), 1456, 1367, 1259, 1151, 1027, 806. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.37\text{--}0.68$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.45 (dd, <sup>2</sup> $J = 12.8$ , <sup>3</sup> $J = 2.9$  Hz, 1 H, 4-H), 1.48 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.16 (dd, <sup>2</sup> $J = 12.8$ , <sup>3</sup> $J = 11.7$  Hz, 1 H, 4-H), 2.32 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.43 (dd, <sup>3</sup> $J = 9.7$ , <sup>3</sup> $J = 3.7$  Hz, 2 H, 6-H), 2.79 (ddt, <sup>3</sup> $J = 11.7$ , <sup>3</sup> $J = 9.7$ , <sup>3</sup> $J = 2.9$  Hz, 1 H, 5-H), 5.51 (t, <sup>3</sup> $J = 3.7$  Hz, 1 H, 7-H), 6.93 (d, <sup>3</sup> $J = 7.8$  Hz, 2 H, Ar-H), 7.07 (d, <sup>3</sup> $J = 7.8$  Hz, 2 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.61$  (–, *cPr*-C), 12.80 (–, *cPr*-C), 20.07 (C<sub>quart</sub>, C-3), 21.09 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 28.07 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.70 (–, C-4), 37.41 (–, C-6), 40.46 (+, C-5), 79.95 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 123.82 (+, C-7), 128.13 (+, Ar-C), 129.09 (+, Ar-C), 136.04 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 137.39 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 142.75 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 174.98 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 298 (5) [M<sup>+</sup>], 242 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 225 (22) [M<sup>+</sup> – *Or*Bu], 197 (37) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>*t*Bu], 181 (51), 169 (19), 155 (22). – C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (298.4): 298.1932 (korrekte HRMS); ber. C 80.50, H 8.78; gef. C 80.70 H 8.97.

Variante b): Gemäß AAV 2 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 218 mg (1.00 mmol) *p*-Iodtoluol (**94**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin mit 256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 132 mg (44%) **95b**.

Variante c): Wie Variante a), im Unterschied verwendete man 5.0 ml MeCN und ließ 24 h bei 80 °C rühren. Nach Aufarbeitung und Reinigung erhielt man 126 mg (42%) **95b** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.63$  (Pentan/Ether 20 : 1).

*8-(4-Methylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-4,5-dicarbonsäuredimethylester (95c)*: Variante a):

Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 288 mg (2.00 mmol)



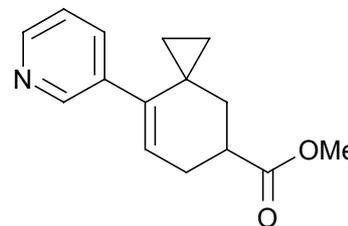
(*E*)-1,4-Butendicarbonsäuredimethylester (**51c**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 5 : 1) chromatographiert, man erhielt 310 mg (99%) **95c** als weiße Kristalle,  $R_f = 0.39$ , Smp.: 48 °C. – IR (KBr):  $\nu = 3008 \text{ cm}^{-1}$ , 2953, 2929, 1731 (C=O), 1719 (C=O), 1652 (C=C), 1437, 1321, 1179, 1159, 1127, 818. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.44\text{--}0.50$  (m, 1 H, *c*Pr-H), 0.59–0.69 (m, 3 H, *c*Pr-H), 2.32 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.53 (dd, <sup>3</sup>*J* = 6.5, <sup>3</sup>*J* = 3.8 Hz, 2 H, 6-H), 2.97 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.7 Hz, 1 H, 4-H), 3.30 (dt, <sup>3</sup>*J* = 6.7, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 1 H, 5-H), 3.72 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 5.50 (t, <sup>3</sup>*J* = 3.8 Hz, 1 H, 7-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.06 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, 2 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 10.18$  (–, *c*Pr-C), 10.92 (–, *c*Pr-C), 20.05 (C<sub>quart</sub>, C-3), 21.09 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 26.39 (–, C-6), 41.50 (+, C-5), 49.23 (+, C-4), 51.84 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.17 (+, C-7), 128.19 (+, Ar-C), 129.14 (+, Ar-C), 136.34 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 136.76 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 141.70 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 173.35 (C<sub>quart</sub>, CO), 174.61 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV), *m/z* (%): 314 (21) [M<sup>+</sup>], 282 (14) [M<sup>+</sup> – CH<sub>4</sub>O], 255 (100) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 223 (52) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> – CH<sub>4</sub>O], 195 (86) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> – CH<sub>4</sub>O – CO], 179 (31), 165 (34). – C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (314.4): 314.1518 (korrekte HRMS); ber. C 72.59, H 7.05, gef. C 71.94, H 7.30.

Variante b): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 218 mg (1.00 mmol) *p*-Iodtoluol (**94**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin mit 288 mg (2.00 mmol) (*E*)-1,4-Butendicarbonsäuredimethylester (**51c**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach

Aufarbeitung und Trocknung wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 5 : 1) chromatographiert, man erhielt 252 mg (80%) **95c**,  $R_f = 0.39$ .

Variante c): Wie Variante a), im Unterschied verwendete man 5.0 ml MeCN und ließ 24 h bei 80 °C rühren. Nach Aufarbeitung und Reinigung erhielt man 146 mg (46%) **95c**,  $R_f = 0.22$  (Pentan/Ether 10 : 1).

*8-(3-Pyridinyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (97a)*: Variante a): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 205 mg (1.00 mmol) 3-Iodpyridin (**96**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) ver-

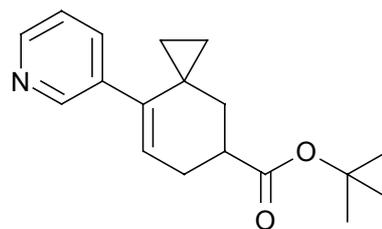


setzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 1 : 1) chromatographiert, man erhielt 163 mg (67%) **97a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.28$ . – IR (Film):  $\nu = 3001 \text{ cm}^{-1}$ , 2950, 2927, 1734 (C=O), 1652 (C=C), 1636, 1436, 1262, 1195, 1173, 1027, 805, 720. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.36\text{--}0.57$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.49 (dd,  $^2J = 13.0$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.15 (dd,  $^2J = 13.0$ ,  $^3J = 11.6$  Hz, 1 H, 4-H), 2.47 (dd,  $^3J = 8.6$ ,  $^3J = 3.9$  Hz, 2 H, 6-H), 2.87 (ddt,  $^3J = 11.6$ ,  $^3J = 8.6$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 5-H), 3.67 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.54 (t,  $^3J = 3.9$  Hz, 1 H, 7-H), 7.15 (ddd,  $^3J = 7.7$ ,  $^3J = 4.9$ ,  $^5J = 0.6$  Hz, 1 H, 5'-H\*), 7.32 (ddd,  $^3J = 7.7$ ,  $^4J = 2.0$ ,  $^4J = 2.0$  Hz, 1 H, 4'-H\*), 8.28 (dd,  $^4J = 2.0$ ,  $^5J = 0.6$  Hz, 1 H, 2'-H\*), 8.44 (dd,  $^3J = 4.9$ ,  $^4J = 2.0$  Hz, 1 H, 6'-H\*). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.13$  (–, *cPr*-C), 12.37 (–, *cPr*-C), 20.00 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 28.29 (–, C-4), 37.06 (–, C-6), 39.04 (+, C-5), 51.63 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 122.35 (+, C-7\*), 125.78 (+, Ar-C\*), 135.53 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8\*), 136.36 (+, Ar-C\*), 139.37 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 148.01 (+, Ar-C\*), 149.74 (+, Ar-C\*), 175.57 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 243 (28) [ $\text{M}^+$ ], 228 (3) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 212 (9) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 184 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ], 168 (29), 156 (55), 132 (13). –  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (243.3): 243.1259 (korrekte HRMS); ber. C 74.05, H 7.04; gef. C 74.34, H 7.32.

Variante b): Analog AAV 2 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin, 205 mg (1.00 mmol) 3-Iodpyridin (**96**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 1 : 1) chromatographiert, man erhielt 146 mg (60%) **97a**.

Variante c): Wie Variante a), im Unterschied verwendete man 5.0 ml MeCN und ließ 24 h bei 80 °C rühren. Nach Aufarbeitung und Reinigung erhielt man 148 mg (61%) **97a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.74$  (Ether).

8-(3-Pyridinyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-tert-butylester (**97b**): Variante a): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 205 mg (1.00 mmol) 3-Iodpyridin (**96**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-tert-butylester



(**51b**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Chromatographie des Rückstands an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Ether) ergab 231 mg (81%) **97b** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.62$ . – IR (Film):  $\nu = 3080 \text{ cm}^{-1}$ , 2977, 2931, 1726 (C=O), 1641 (C=C), 1367, 1263, 1154, 1026, 806, 719. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.41\text{--}0.61$  (m, 4 H,  $c\text{Pr-H}$ ), 1.46 [s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.47 (dd,  $^2J = 12.3$ ,  $^3J = 3.5$  Hz, 1 H, 4-H), 2.14 (dd,  $^2J = 12.3$ ,  $^3J = 11.6$  Hz, 1 H, 4-H), 2.45 (dd,  $^3J = 9.5$ ,  $^3J = 3.6$  Hz, 2 H, 6-H), 2.79 (ddt,  $^3J = 11.6$ ,  $^3J = 9.5$ ,  $^3J = 3.5$  Hz, 1 H, 5-H), 5.57 (t,  $^3J = 3.6$  Hz, 1 H, 7-H), 7.19 (dd,  $^3J = 7.8$ ,  $^3J = 4.8$  Hz, 1 H, 5'-H\*), 7.36 (ddd,  $^3J = 7.8$ ,  $^4J = 3.9$ ,  $^4J = 1.8$  Hz, 1 H, 4'-H\*), 8.31 (d,  $^4J = 3.9$  Hz, 1 H, 2'-H\*), 8.47 (dd,  $^3J = 4.8$ ,  $^4J = 1.8$  Hz, 1 H, 6'-H\*). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.32$  (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 12.40 (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 20.01 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 28.06 [+ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 28.58 (–, C-4), 37.13 (–, C-6), 40.26 (+, C-5), 80.18 [ $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 122.41 (+, C-7\*), 126.13 (+, Ar-C\*), 135.76 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8\*), 136.49 (+, Ar-C), 139.41 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 147.98 (+, Ar-C), 149.83 (+, Ar-C), 174.64 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 285 (1) [ $\text{M}^+$ ], 228 (68) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 212 (17)

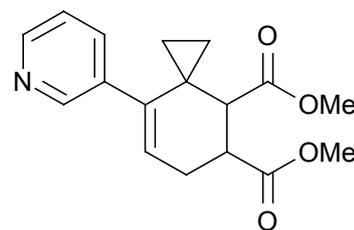
$[M^+ - C_4H_9O]$ , 184 (100)  $[M^+ - C_4H_9O - CO]$ , 168 (21), 156 (42), 115 (40), 57 (55)  $[C_4H_9^+]$ . –  $C_{18}H_{23}NO_2$  (285.4): ber. C 75.77, H 8.12; gef. C 75.67, H 8.15.

Variante b): Gemäß AAV 2 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%)  $Pd(OAc)_2$ , 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%)  $PPh_3$ , 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin, 205 mg (1.00 mmol) 3-Iodpyridin (**96**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Chromatographie des Rückstands an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Ether) ergab 113 mg (40%) **97b**,  $R_f = 0.64$ .

Variante c): Wie Variante a), im Unterschied verwendete man 5.0 ml MeCN und ließ 24 h bei 80 °C rühren. Nach Aufarbeitung und Reinigung erhielt man 175 mg (61%) **97b** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.64$  (Ether).

*8-(3-Pyridinyl)spiro[2.5]oct-7-en-4,5-dicarbonsäuredimethylester* (**97c**): Variante a): Gemäß

AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%)  $Pd(OAc)_2$ , 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%)  $PPh_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $K_2CO_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $Et_4NCl$ , 205 mg (1.00 mmol) 3-Iodpyridin (**96**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 288 mg (2.00 mmol) (*E*)-1,4-Butendicarbonsäuredi-

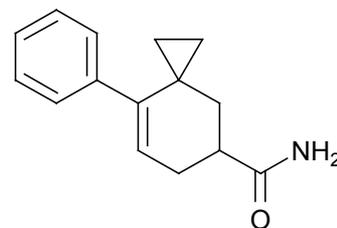


methylester (**51c**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Chromatographie des Rückstands an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Ether) ergab 168 mg (56%) **97c** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.52$ . – IR (Film):  $\nu = 3005\text{ cm}^{-1}$ , 2952, 1734 (C=O), 1646 (C=C), 1436, 1262, 1197, 1172, 1027, 804, 720. –  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.39\text{--}0.44$  (m, 1 H, *cPr*-H), 0.59–0.73 (m, 3 H, *cPr*-H), 2.51 (ddd,  $^2J = 18.3$ ,  $^3J = 6.4$ ,  $^3J = 3.8$  Hz, 1 H, 6-H), 2.63 (ddd,  $^2J = 18.3$ ,  $^3J = 5.2$ ,  $^3J = 3.9$  Hz, 1 H, 6-H), 2.92 (d,  $^3J = 6.1$  Hz, 1 H, 4-H), 3.33 (ddd,  $^3J = 6.4$ ,  $^3J = 6.1$ ,  $^3J = 5.2$  Hz, 1 H, 5-H), 3.73 (s, 6 H,  $OCH_3$ ), 5.58 (dd,  $^3J = 3.9$ ,  $^3J = 3.8$  Hz, 1 H, 7-H), 7.19 (dd,  $^3J = 7.7$ ,  $^3J = 4.9$  Hz, 1 H, 5'-H), 7.42 (ddd,  $^3J = 7.7$ ,  $^4J = 2.0$ ,  $^4J = 1.8$  Hz, 1 H, 4'-H), 8.32 (d,  $^4J = 2.0$  Hz, 1 H, 2'-H), 8.47 (dd,  $^3J = 4.9$ ,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H, 6'-H). –  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 10.11$  (–, *cPr*-C), 10.91 (–, *cPr*-C), 19.91 ( $C_{\text{quart}}$ , C-3), 25.93 (–, C-6), 41.14 (+, C-4), 49.21 (+, C-5), 51.92 (+,  $OCH_3$ ), 52.01 (+,

OCH<sub>3</sub>), 122.46 (+, C-7\*), 125.55 (+, Ar-C\*), 135.22 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 136.54 (+, Ar-C\*), 138.25 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 148.20 (+, Ar-C), 149.75 (+, Ar-C), 173.06 (C<sub>quart</sub>, CO), 174.16 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV), *m/z* (%): 301 (8) [M<sup>+</sup>], 242 (100) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me], 210 (60) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me – CH<sub>4</sub>O], 182 (76) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me – CH<sub>4</sub>O – CO], 167 (29), 154 (7), 128 (4), 77 (4), 59 (9). – C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> (301.3): ber. C 67.76, H 6.35; gef. C 68.61, H 6.69.

Variante b): Wie Variante a), im Unterschied verwendete man 5.0 ml MeCN und ließ 24 h bei 80 °C rühren. Nach Aufarbeitung und Reinigung erhielt man 182 mg (60%) **97c** als gelbliches Öl, *R<sub>f</sub>* = 0.54 (Ether).

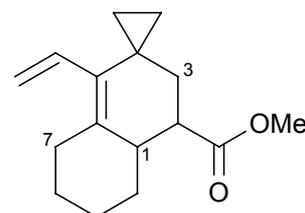
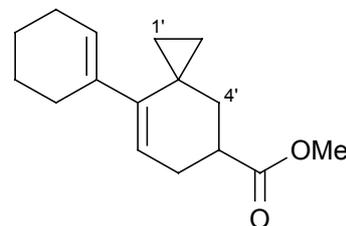
*8-Phenyl-5-methylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäureamid (78d)*: Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9 μmol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150 μmol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 142 mg (2.00 mmol) Acrylsäureamid (**51d**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 5 : 1 → Et<sub>2</sub>O/MeOH 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 112 mg (49%) **78d** als weiße Kristalle, *R<sub>f</sub>* = 0.10 (Pentan/Ether 2 : 1), Smp.: 159 °C. – IR (Film):  $\nu = 3184\text{ cm}^{-1}$ , 3057, 2991, 2927, 1654 (C=O), 1617 (C=C), 1437, 1375, 1178, 1120, 748, 722. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.37\text{--}0.69$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.43 (dd, <sup>2</sup>*J* = 13.0, <sup>3</sup>*J* = 2.7 Hz, 1 H, 4-H), 2.24 (dd, <sup>2</sup>*J* = 13.0, <sup>3</sup>*J* = 11.6 Hz, 1 H, 4-H), 2.48 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.9, <sup>3</sup>*J* = 3.5 Hz, 2 H, 6-H), 2.78 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 11.6, <sup>3</sup>*J* = 8.9, <sup>3</sup>*J* = 2.7 Hz, 1 H, 5-H), 5.54 (d, <sup>3</sup>*J* = 3.5 Hz, 1 H, 7-H), 5.74 (br. s, 1 H, NH<sub>2</sub>), 5.84 (br. s, 1 H, NH<sub>2</sub>), 7.00–7.04 (m, 2 H, 1'-H, 6'-H), 7.43–7.55 (m, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.62–7.70 (m, 1 H, 4'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.60$  (–, *cPr*-C), 12.90 (–, *cPr*-C), 20.08 (C<sub>quart</sub>, C-3), 29.19 (–, C-4), 37.90 (+, C-5), 40.65 (–, C-6), 123.58 (+, C-7), 126.62 (+, C-4'), 127.47 (+, Ar-C), 129.12 (+, Ar-C), 140.07 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 143.27 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 178.08 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV), *m/z* (%): 227 (30) [M<sup>+</sup>], 183 (100) [M<sup>+</sup> – CONH<sub>2</sub>], 155 (80) [M<sup>+</sup> – CONH<sub>2</sub> – H], 115 (18), 91 (16) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO (227.3): ber.: C 79.26, H 7.41; gef.: 79.33, H 7.54.



## 2.1.2.2. Spirooctene aus Alkenyliodiden

8-[1-Cyclohexenyl]spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**101a**) und 2-Methoxycarbonyl-5-ethenyl-1',4-spirocyclopropanbicyclo[4.4.0]dec-5-en

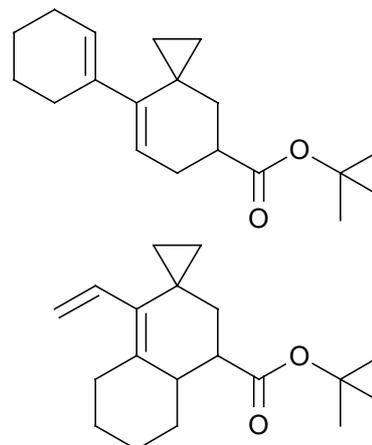
(**102a**): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 200 mg (1.00 mmol) 1-Iodcyclohexen (**100**), 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an 50 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, dies



ergab 200 mg (81%) eines nicht vollständig trennbaren Gemisches von **101a** und **102a** (1 : 2, <sup>1</sup>H-NMR). – **101a**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.30–0.70 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.14–1.97 (m, 9 H, 4-H, *cHex*-CH<sub>2</sub>), 2.19 (dd, <sup>2</sup>*J* = 13.2, <sup>3</sup>*J* = 11.6 Hz, 1 H, 4-H), 2.35 (dd, <sup>3</sup>*J* = 9.7, <sup>3</sup>*J* = 3.7 Hz, 2 H, 6-H), 2.92–3.01 (m, 1 H, 5-H), 3.67 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.20 (t, <sup>3</sup>*J* = 3.6 Hz, 1 H, 2'-H), 5.34 (t, <sup>3</sup>*J* = 3.7 Hz, 1 H, 7-H). – **102a**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.30–0.70 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.14–1.97 (m, 10 H, CH<sub>2</sub>), 2.43–2.52 (m, 1 H, 1-H), 2.81–2.87 (m, 1 H, 2-H), 3.68 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.89 (dd, <sup>2</sup>*J* = 2.6, <sup>3</sup>*J* = 17.5 Hz, 1 H, 2''-H), 5.15 (dd, <sup>2</sup>*J* = 2.6, <sup>3</sup>*J* = 11.1 Hz, 1 H, 2''-H), 5.79 (dd, <sup>3</sup>*J* = 17.5, <sup>3</sup>*J* = 11.1 Hz, 1 H, 1''-H). – **101a** und **102a**: Farbloses Öl, *R*<sub>f</sub> = 0.62. – IR (Film):  $\nu$  = 3078 cm<sup>-1</sup>, 2997, 2928, 2854, 1736 (C=O), 1635 (C=C), 1436, 1256, 1194, 1162, 1026, 920. – MS (70 eV), *m/z* (%): 246 (31) [M<sup>+</sup>], 215 (6) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 187 (100) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub> – CO], 145 (67), 91 (27). – C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (246.3): ber. C 78.01, H 9.00; gef. C 78.19, H 9.11.

8-[1-Cyclohexenyl]spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-*tert*-butylester (**101b**) und 2-*tert*-Butoxycarbonyl-5-ethenyl-1',4-spirocyclopropanbicyclo-

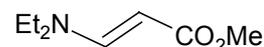
[4.4.0]dec-5-en (**102b**): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 200 mg (1.00 mmol) 1-Iodcyclohexen (**100**), 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl mit 256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer



entfernt und der Rückstand an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, dies ergab 231 mg (80%) eines nicht vollständig trennbaren Gemisches von **101b** und **102b** (1.3 : 1, <sup>1</sup>H-NMR) als farbloses Öl, *R*<sub>F</sub> = 0.62. – **101b**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.33–0.68 (m, 4 H, *c*Pr-H), 0.85–1.77 (m, 9 H, 4-H, *c*Hex-CH<sub>2</sub>), 1.43 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.97 (dd, <sup>2</sup>*J* = 12.7, <sup>3</sup>*J* = 11.6 Hz, 1 H, 4-H), 2.28 (dd, <sup>3</sup>*J* = 6.3, <sup>3</sup>*J* = 3.2 Hz, 2 H, 6-H), 2.58–2.74 (m, 1 H, 5-H), 5.21 (t, <sup>3</sup>*J* = 3.5 Hz, 1 H, 2'-H), 5.33 (t, <sup>3</sup>*J* = 4.0 Hz, 1 H, 7-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 11.82 (–, *c*Pr-C), 13.58 (–, *c*Pr-C), 18.83 (C<sub>quart</sub>, *c*Pr-C), 22.09 (–, *c*Hex-C), 22.79 (–, *c*Hex-C), 24.96 (–, C-4), 28.04 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.39 (–, *c*Hex-C), 30.95 (–, *c*Hex-C), 37.35 (–, C-6), 40.48 (+, C-5), 79.83 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 120.74 (+, C-7), 124.06 (–, C-2'), 137.00 (C<sub>quart</sub>, C-1'), 144.84 (C<sub>quart</sub>, C-8), 175.17 (C<sub>quart</sub>, CO). – **102b**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.30–0.70 (m, 4 H, *c*Pr-H), 0.85–1.77 (m, 10 H, 3-H, *c*Hex-CH<sub>2</sub>), 1.43 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.26–2.31 (m, 1 H, 1-H), 2.79–2.91 (m, 1 H, 2-H), 4.86 (dd, <sup>2</sup>*J* = 2.5, <sup>3</sup>*J* = 17.5 Hz, 1 H, 2'-H), 5.14 (dd, <sup>2</sup>*J* = 2.5, <sup>3</sup>*J* = 11.1 Hz, 1 H, 2'-H), 5.80 (dd, <sup>3</sup>*J* = 17.5, <sup>3</sup>*J* = 11.1 Hz, 1 H, 1'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 10.42 (–, *c*Pr-C), 11.71 (–, *c*Pr-C), 18.83 (C<sub>quart</sub>, *c*Pr-C), 26.21 (–, C-3\*), 27.81 (–, *c*Hex-C\*), 28.15 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.52 (–, *c*Hex-C), 34.29 (–, *c*Hex-C), 37.25 (–, *c*Hex-C), 40.91 (+, C-2), 48.45 (+, C-1), 79.94 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 118.87 (–, C-2'), 129.35 (C<sub>quart</sub>, C-5), 133.49 (+, C-1'), 134.81 (C<sub>quart</sub>, C-6), 175.39 (C<sub>quart</sub>, CO). –

**101b** und **102b**: – IR (Film):  $\nu = 3079 \text{ cm}^{-1}$ , 2975, 2929, 1726 (C=O), 1652 (C=C), 1457, 1368, 1257, 1153, 997, 859. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 288 (4)  $[\text{M}^+]$ , 232 (80)  $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9]$ , 215 (12)  $[\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9]$ , 187 (81)  $[\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9 - \text{CO}]$ , 145 (40), 107 (74)  $[\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_9]$ , 91 (44), 79 (41), 57 (100)  $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$ . –  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$  (288.4): ber. C 78.12, H 9.71; gef. C 78.35, H 9.91.

Versuch der Darstellung von *8-(2-Methoxycarbonyl-ethenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester*, (*E*)-3-Diethylaminoacrylsäuremethylester (**105**): Variante a): Analog AAV 2 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Palladium(II)acetat, 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropylen (**48**) mit 213 mg (1.00 mmol) *cis*-3-Iodacrylsäuremethylester (**103**) versetzt und 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20 \text{ cm}$ , Pentan/Ether 1 : 1) chromatographiert. Fraktion II: 37 mg polymeres Material,  $R_f = 0.65$ .



Fraktion II: 155 mg (28%) **105** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.50$ . Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.<sup>[226]</sup>

Variante b): Eine Lösung von 213 mg (1.00 mmol) *cis*-3-Iodacrylsäuremethylester (**103**) in 5 ml DMF wurde mit 1.01 g (10.0 mmol) Triethylamin versetzt und 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Filtration wurde das Filtrat mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \times 10 \text{ ml}$ ) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20 \text{ cm}$ , Pentan/Ether 1 : 1) chromatographiert, man erhielt 123 mg (79%) **105** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.47$ .

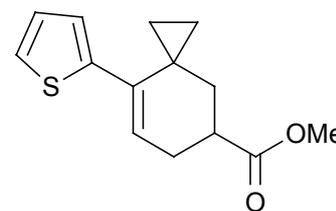
### 2.1.2.3. Spirooctene aus Aryl- und Alkenylbromiden

*8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (78a)*: Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 157 mg (1.00 mmol) Brombenzol (**110**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 26 mg (16%) Zimtsäuremethylester (**111**) als farbloses Öl,  $R_f = 0.58$ .

Fraktion II: 144 mg (59%) **78a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.50$ .

*8-[2-Thiophenyl]-spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (113)*: Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 163 mg (1.00 mmol) 2-Bromthiophen (**112**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und

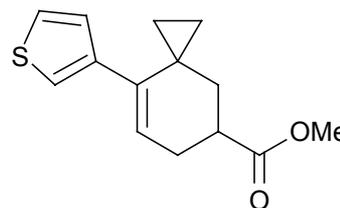


48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 218 mg (88%) **113** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.38$ . – IR (Film):  $\nu = 3072 \text{ cm}^{-1}$ , 2998, 2948, 1734 (C=O), 1627 (C=C), 1436, 1376, 1260, 1194, 1169, 1023, 969, 903, 847, 815. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.47\text{--}0.73$  (m, 3 H, *cPr*-H), 0.89–0.96 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.49 (dd,  $^2J = 13.0$ ,  $^3J = 3.1$  Hz, 1 H, 4-H), 2.17 (dd,  $^2J = 13.0$ ,  $^3J = 11.7$  Hz, 1 H, 4-H), 2.49 (dd,  $^3J = 8.3$ ,  $^3J = 3.8$  Hz, 2 H, 6-H), 2.87 (ddd,  $^3J = 11.7$ ,  $^3J = 8.3$ ,  $^3J = 3.1$  Hz, 1 H, 5-H), 3.70 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.85 (t,  $^3J = 3.8$  Hz, 1 H, 7-H), 6.71 (dd,  $^3J = 3.5$ ,  $^4J = 1.2$  Hz, 1 H, 3'-H), 6.90 (dd,  $^3J = 5.2$ ,  $^3J = 3.5$  Hz, 1 H, 4'-H), 7.13 (dd,  $^3J = 5.2$ ,  $^4J = 1.2$  Hz, 1 H, 5'-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 12.18$  (–, *cPr*-C), 14.00 (–, *cPr*-C), 20.04 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 28.62 (–, C-4), 37.40 (–, C-6), 38.86 (+, C-5), 51.56 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 123.95 (+, C-7), 125.30 (+, C-5'\*), 126.31 (+, C-4'\*), 127.62 (+, C-3'\*), 135.63 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8), 140.97 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-2'), 175.54 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). –

MS (70 eV),  $m/z$  (%): 248 (82) [ $M^+$ ], 233 (2) [ $M^+ - CH_3$ ], 217 (10) [ $M^+ - OCH_3$ ], 189 (100) [ $M^+ - CO_2Me$ ], 161 (42) [ $M^+ - CO_2Me - C_2H_4$ ], 155 (22), 137 (66), 115 (1). –  $C_{14}H_{16}O_2S$  (248.4): ber.: C 67.71, H 6.49; gef.: C 67.83, H 6.54.

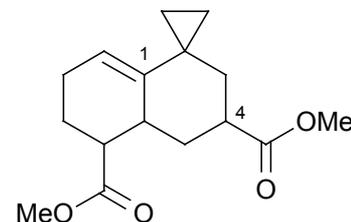
*8-[3-Thiophenyl]-spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (115)* und *(E)-3-Thiophen-3-yl-acrylsäuremethylester (116)*: Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%)  $Pd(OAc)_2$ , 26.3 mg (100  $\mu$ mol, 10 mol%)  $PPh_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $K_2CO_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $Et_4NCl$ , 163 mg (1.00 mmol) 3-Bromthiophen (**114**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 72 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $MgSO_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 169 mg (68%) **115** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.50$ . – IR (Film):  $\nu = 3064\text{ cm}^{-1}$ , 2996, 2951, 1736 (C=O), 1635 (C=C), 1435, 1371, 1259, 1196, 1170, 1021, 971. –  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.42\text{--}0.58$  (m, 3 H,  $cPr$ -H), 0.67–0.79 (m, 1 H,  $cPr$ -H), 1.47 (dd,  $^2J = 12.9$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.17 (dd,  $^2J = 12.9$ ,  $^3J = 11.8$  Hz, 1 H, 4-H), 2.46 (dd,  $^3J = 8.2$ ,  $^3J = 3.8$  Hz, 2 H, 6-H), 2.88 (ddd,  $^3J = 11.8$ ,  $^3J = 8.2$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 5-H), 3.70 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 5.64 (t,  $^3J = 3.8$  Hz, 1 H, 7-H), 6.83 (dd,  $^3J = 4.9$ ,  $^4J = 1.2$  Hz, 1 H, 4'-H), 6.90 (dd,  $^4J = 3.0$ ,  $^4J = 1.2$  Hz, 1 H, 2'-H), 7.18 (dd,  $^3J = 4.9$ ,  $^4J = 3.0$  Hz, 1 H, 5'-H). –  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.74$  (–,  $cPr$ -C), 13.41 (–,  $cPr$ -C), 20.01 ( $C_{quart}$ , C-3), 28.45 (–, C-4), 37.37 (–, C-6), 39.14 (+, C-5), 51.57 (+,  $OCH_3$ ), 122.04 (+, C-7), 123.99 (+, C-4\*), 124.70 (+, C-2\*), 128.65 (+, C-5\*), 138.00 ( $C_{quart}$ , C-8), 140.48 ( $C_{quart}$ , C-3'), 175.78 ( $C_{quart}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 248 (66) [ $M^+$ ], 233 (2) [ $M^+ - CH_3$ ], 217 (9) [ $M^+ - OCH_3$ ], 189 (100) [ $M^+ - CO_2Me$ ], 161 (44) [ $M^+ - CO_2Me - C_2H_4$ ], 155 (28). –  $C_{14}H_{16}O_2S$  (248.4): ber.: C 67.71, H 6.49; gef.: C 66.80, H 6.47.



Fraktion II: 30 mg (18%) **116**,  $R_f = 0.34$ . Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.<sup>[227]</sup>

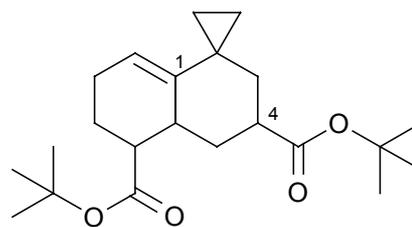
*4,7-Bis-methoxycarbonyl-1',2-spirocyclopropanbicyclo[4.4.0]dec-10-en* (**125a**): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 107 mg (1.00 mmol) Bromethen (**122**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel (2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert. Man erhielt 124 mg (45%) **125a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.17$ . – IR (Film):  $\nu = 2980\text{ cm}^{-1}$ , 2920, 1734 (C=O), 1653 (C=C), 1456, 1436, 1197, 1032. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.21\text{--}0.29$  (m, 1 H, *cPr*-H), 0.32–0.59 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.76–1.02 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.14–1.35 (m, 2 H, 3-H), 1.54 (dt, <sup>3</sup>*J* = 13.6, <sup>3</sup>*J* = 2.3 Hz, 1 H, 6-H), 1.97–2.06 (m, 2 H, 9-H), 2.13–2.19 (m, 2 H, 5-H), 2.25–2.47 (m, 2 H, 8-H), 2.52–2.67 (m, 1 H, 4-H), 2.69–2.76 (m, 1 H, 7-H), 3.67 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.68 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.25 (t, <sup>3</sup>*J* = 9.4 Hz, 1 H, 10-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 8.00$  (–, *cPr*-C), 15.53 (–, *cPr*-C), 21.27 (C<sub>quart</sub>, C-2), 28.04 (–, C-3\*), 33.20 (+, C-4), 33.91 (–, C-5\*), 34.41 (–, C-8\*), 37.27 (–, C-9\*), 39.19 (+, C-7\*), 40.66 (+, C-6\*), 51.38 (+, OCH<sub>3</sub>), 51.61 (+, OCH<sub>3</sub>), 114.67 (+, C-10), 142.34 (C<sub>quart</sub>, C-1), 175.51 (C<sub>quart</sub>, CO), 176.41 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV), *m/z* (%): 278 (18) [M<sup>+</sup>], 246 (16) [M<sup>+</sup> – CH<sub>4</sub>O], 218 (44) [M<sup>+</sup> – CH<sub>4</sub>O – CO], 187 (26) [M<sup>+</sup> – CH<sub>4</sub>O – CO – OCH<sub>3</sub>], 159 (100) [M<sup>+</sup> – CH<sub>4</sub>O – 2 CO – OCH<sub>3</sub>], 133 (44), 117 (41), 91 (42). – C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (278.3): 278.1518 (korrekte HRMS).



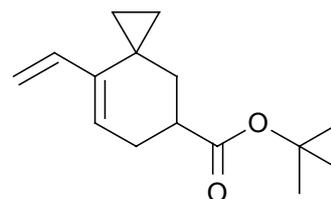
Das Zwischenprodukt **124a** konnte auch im Spektrum des Rohproduktes nicht detektiert werden.

*8-Ethenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-tert-butylester* (**124b**) und *4,7-Bis-tert-butoxycarbonyl-1',2-spirocyclopropanbicyclo[4.4.0]dec-10-en* (**125b**): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 107 mg (1.00 mmol) Bromethen (**122**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel (2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 98 mg (27%) **125b** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.78$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.20\text{--}0.28$  (m, 1 H, *cPr*-H),  $0.29\text{--}0.45$  (m, 1 H, *cPr*-H),  $0.51\text{--}0.63$  (m, 1 H, *cPr*-H),  $0.80\text{--}0.93$  (m, 1 H, *cPr*-H),  $1.05\text{--}1.21$  (m, 2 H, 3-H),  $1.45$  [s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $1.46$  [s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $1.52\text{--}1.54$  (m, 1 H, 6-H),  $1.93\text{--}2.04$  (m, 2 H, 9-H),  $2.05\text{--}2.16$  (m, 2 H, 5-H),  $2.24\text{--}2.38$  (m, 2 H, 8-H),  $2.58\text{--}2.68$  (m, 2 H, 4-H, 7-H),  $5.21$  (m, 1 H, 10-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 8.00$  (–, *cPr*-C),  $15.53$  (–, *cPr*-C),  $21.27$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-2),  $28.04$  (–, C-3\*),  $33.20$  (+, C-4),  $33.91$  (–, C-5\*),  $34.41$  (–, C-8\*),  $37.27$  (–, C-9\*),  $39.19$  (+, C-7\*),  $40.66$  (+, C-6\*),  $51.38$  (+,  $\text{OCH}_3$ ),  $51.61$  (+,  $\text{OCH}_3$ ),  $114.67$  (+, C-10),  $142.34$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1),  $175.51$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO),  $176.41$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV, DCI),  $m/z$  (%): 380 (100) [ $\text{M}^+ + \text{NH}_3$ ], 324 (5), 252 (5), 224 (2). –  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_4$  (362.5).



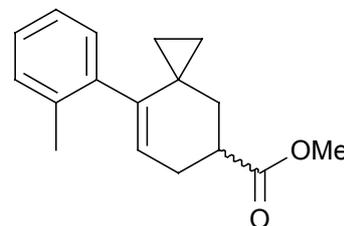
Fraktion II: 30 mg (13%) von **124b** als gelbliches Öl, welches zügig polymerisiert,  $R_f = 0.57$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.44\text{--}0.57$  (m, 3 H, *cPr*-H),  $0.90\text{--}1.02$  (m, 1 H, *cPr*-H),  $1.26$  (dd,  $^2J = 6.5$ ,  $^3J = 2.7$  Hz, 1 H, 4-H),  $1.42$  [s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $1.95\text{--}2.01$  (m, 1 H, 4-H),  $2.34\text{--}2.39$  (m, 2 H, 6-H),  $2.60\text{--}2.63$  (m, 1 H, 5-H),  $4.66$  (dd,  $^2J = 12.1$ ,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 2'-H),  $4.79$  (dd,  $^2J = 12.1$ ,  $^3J = 6.6$  Hz, 1 H, 2'-H),  $5.78$  (dd,  $^3J = 7.1$ ,  $^3J = 6.6$  Hz, 1 H, 1'-H),  $5.87$  (t,  $^3J = 3.8$  Hz, 1 H, 7-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.40$  (–, *cPr*-C),  $11.71$  (–, *cPr*-C),  $20.28$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3),  $28.02$  (–, C-4),  $28.02$  [+ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $37.89$  (–, C-6),  $39.93$  (+, C-5),  $79.99$  [ $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $112.50$  (–, C-2'),  $123.46$  (+, C-7\*),  $126.77$  (+, C-1'\*),  $139.43$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8),  $174.10$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 234 (12) [ $\text{M}^+$ ], 178 (60) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 161 (10) [ $\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9$ ], 133 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2t\text{Bu}$ ], 105 (16), 91 (40), 57 (25). –  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (234.3).



## 2.1.2.4. Verwendung substituierter Aryliodide

*syn*-8-(2-Methylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (*syn*-**128a-CO<sub>2</sub>Me**) und *anti*-8-(2-Methylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäureme-

thylester (*anti*-**128a-CO<sub>2</sub>Me**): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9 μmol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150 μmol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 218 mg (1.00 mmol) *o*-Iodtoluol (**127a**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol)

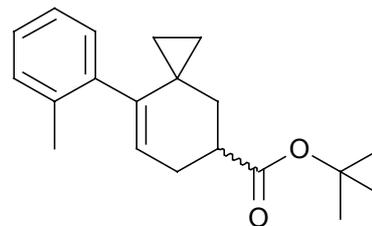


Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 254 mg (99%) eines Gemisches zweier Rotamere *syn*-**128a-CO<sub>2</sub>Me** und *anti*-**128a-CO<sub>2</sub>Me** (1 : 2.0, <sup>1</sup>H-NMR) als gelbliches Öl, *R<sub>f</sub>* = 0.54. – *syn*-**128a-CO<sub>2</sub>Me**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.23–0.42 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.50–0.70 (m, 3 H, *cPr*-H), 1.82 (dd, <sup>2</sup>*J* = 13.2, <sup>3</sup>*J* = 3.1 Hz, 1 H, 4-H), 2.30 (dd, <sup>2</sup>*J* = 13.2, <sup>3</sup>*J* = 11.1 Hz, 1 H, 4-H), 2.35 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.64 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.1, <sup>3</sup>*J* = 3.6 Hz, 2 H, 6-H), 3.01–3.11 (m, 1 H, 5-H), 3.85 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.62 (t, <sup>3</sup>*J* = 3.6 Hz, 1 H, 7-H), 7.06 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 1 H, 6'-H), 7.19–7.29 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT): δ = 11.51 (–, *cPr*-C), 12.43 (–, *cPr*-C), 19.59 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 19.89 (C<sub>quart</sub>, C-3), 28.15 (–, C-4), 37.22 (–, C-6), 39.30 (+, C-5), 51.67 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.57 (+, C-7), 124.58 (+, Ar-C), 126.70 (+, Ar-C), 129.52 (+, Ar-C), 130.19 (+, Ar-C), 136.86 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 139.24 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 141.10 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 175.87 (C<sub>quart</sub>, CO). – *anti*-**128a-CO<sub>2</sub>Me**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.23–0.42 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.50–0.70 (m, 3 H, *cPr*-H), 1.60 (dd, <sup>2</sup>*J* = 12.8, <sup>3</sup>*J* = 2.9 Hz, 1 H, 4-H), 2.34 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.38 (dd, <sup>2</sup>*J* = 12.8, <sup>3</sup>*J* = 12.0 Hz, 1 H, 4-H), 2.64 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.1, <sup>3</sup>*J* = 3.6 Hz, 2 H, 6-H), 3.01–3.11 (m, 1 H, 5-H), 3.85 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.60 (t, <sup>3</sup>*J* = 3.6 Hz, 1 H, 7-H), 6.99 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 1 H, 6'-H), 7.19–7.29 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT): δ = 11.51 (–, *cPr*-C), 12.70 (–, *cPr*-C), 19.59 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 19.98 (C<sub>quart</sub>, C-3), 28.39 (–, C-4), 36.99 (–, C-6), 39.44 (+, C-5), 51.67 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.03 (+, C-7), 124.80 (+, Ar-C), 126.90 (+, Ar-C), 129.26 (+, Ar-C), 129.35 (+, Ar-C), 136.90 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 139.27 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 142.29 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 176.10 (C<sub>quart</sub>, CO). – **128a-CO<sub>2</sub>Me**: IR (Film): ν = 3081 cm<sup>–1</sup>, 2997, 2949, 2850, 1736 (C=O), 1645 (C=C), 1489,

1436, 1378, 1259, 1193, 1170, 1025, 760, 731. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 256 (40)  $[M^+]$ , 225 (8)  $[M^+ - OCH_3]$ , 197 (80)  $[M^+ - CO_2Me]$ , 181 (100)  $[M^+ - CH_3 - CH_4O - CO]$ , 169 (40), 155 (24), 91 (8)  $[C_7H_7^+]$ . –  $C_{17}H_{20}O_2$  (256.3): ber. C 79.65, H 7.86; gef. C 79.84, H 7.75.

*syn*-8-(2-Methylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-*tert*-butylester (*syn*-**128a-CO<sub>2</sub>tBu**)  
und *anti*-8-(2-Methylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbon-

säure-*tert*-butylester (*anti*-**128a-CO<sub>2</sub>tBu**): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%)  $Pd(OAc)_2$ , 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%)  $PPh_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $K_2CO_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $Et_4NCl$ , 218 mg (1.00 mmol)

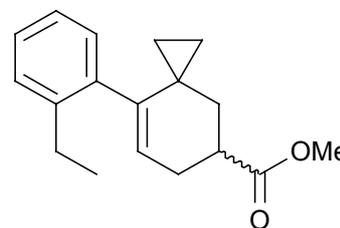


*o*-Iodotoluol (**127a**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $MgSO_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 20 : 1) chromatographiert, man erhielt 227 mg (76%) eines Gemisches zweier Rotamere *syn*-**128a-CO<sub>2</sub>tBu** und *anti*-**128a-CO<sub>2</sub>tBu** (1 : 3.0,  $^1H$ -NMR) als gelbliches Öl,  $R_f$  = 0.54. – *syn*-**128a-CO<sub>2</sub>tBu**:  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.20–0.26 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.37–0.55 (m, 3 H, *cPr*-H), 1.49 [s, 9 H,  $C(CH_3)_3$ ], 1.64 (dd,  $^2J$  = 13.1,  $^3J$  = 3.0 Hz, 1 H, 4-H), 2.12 (dd,  $^2J$  = 13.1,  $^3J$  = 10.9 Hz, 1 H, 4-H), 2.22 (s, 3 H, Ar- $CH_3$ ), 2.46 (dd,  $^3J$  = 7.6,  $^3J$  = 3.7 Hz, 2 H, 6-H), 2.77–2.89 (m, 1 H, 5-H), 5.48 (t,  $^3J$  = 3.7 Hz, 1 H, 7-H), 6.92 (d,  $^3J$  = 7.1 Hz, 1 H, 6'-H), 7.07–7.12 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H). –  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 11.73 (–, *cPr*-C), 12.44 (–, *cPr*-C), 19.53 (+, Ar- $CH_3$ ), 19.89 ( $C_{quart}$ , C-3), 28.14 [+ ,  $C(CH_3)_3$ ], 28.34 (–, C-4), 37.24 (–, C-6), 40.39 (+, C-5), 79.93 [ $C_{quart}$ ,  $C(CH_3)_3$ ], 123.80 (+, C-7), 124.52 (+, Ar-C), 126.62 (+, Ar-C), 129.48 (+, Ar-C), 130.17 (+, Ar-C), 136.85 ( $C_{quart}$ , C-8\*), 139.35 ( $C_{quart}$ , Ar-C\*), 141.06 ( $C_{quart}$ , Ar-C\*), 174.87 ( $C_{quart}$ , CO). – *anti*-**128a-CO<sub>2</sub>tBu**:  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.20–0.26 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.37–0.55 (m, 3 H, *cPr*-H), 1.43 (dd,  $^2J$  = 13.0,  $^3J$  = 2.8 Hz, 1 H, 4-H), 1.48 [s, 9 H,  $C(CH_3)_3$ ], 2.21 (s, 3 H, Ar- $CH_3$ ), 2.23 (dd,  $^2J$  = 13.0,  $^3J$  = 12.0 Hz, 1 H, 4-H), 2.46 (dd,  $^3J$  = 7.6,  $^3J$  = 3.7 Hz, 2 H, 6-H), 2.77–2.89 (m, 1 H, 5-H), 5.47 (t,  $^3J$  = 3.7 Hz, 1 H, 7-H), 6.86 (d,  $^3J$  = 7.1 Hz, 1 H, 6'-H), 7.07–7.12 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H). –  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 11.53 (–, *cPr*-C), 12.64 (–, *cPr*-C), 19.58 (+, Ar- $CH_3$ ), 19.98 ( $C_{quart}$ , C-3), 28.04 [+ ,  $C(CH_3)_3$ ], 28.56 (–, C-4), 36.92 (–,

C-6), 40.46 (+, C-5), 79.93 [ $C_{\text{quart}}$ ,  $C(\text{CH}_3)_3$ ], 123.24 (+, C-7), 124.75 (+, Ar-C), 126.82 (+, Ar-C), 129.20 (+, Ar-C), 129.36 (+, Ar-C), 136.88 ( $C_{\text{quart}}$ , C-8\*), 139.39 ( $C_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 142.22 ( $C_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 175.00 ( $C_{\text{quart}}$ , CO). – **128a-CO<sub>2</sub>tBu**: IR (Film):  $\nu = 3081 \text{ cm}^{-1}$ , 2977, 2929, 1727 (C=O), 1652 (C=C), 1486, 1456, 1366, 1258, 1152, 1023, 761, 730. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 298 (3) [ $M^+$ ], 242 (100) [ $M^+ - C_4H_8$ ], 225 (17) [ $M^+ - OtBu$ ], 197 (39) [ $M^+ - CO_2tBu$ ], 181 (80), 169 (20), 145 (24). –  $C_{20}H_{26}O_2$  (298.4): ber. C 80.50, H 8.78; gef. C 80.26, H 8.54.

*syn*-8-(2-Ethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (*syn*-**128b-CO<sub>2</sub>Me**) und *anti*-8-(2-Ethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäureme-

thylester (*anti*-**128b-CO<sub>2</sub>Me**): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 232 mg (1.00 mmol) 2-Ethyljodbenzol (**127b**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg



(2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 260 mg (96%) eines Gemisches zweier Isomere *syn*-**128b-CO<sub>2</sub>Me** und *anti*-**128b-CO<sub>2</sub>Me** (1 : 2.6,  $^1\text{H-NMR}$ ) als gelbliches Öl,  $R_f = 0.54$ . – *syn*-**128b-CO<sub>2</sub>Me**:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.24\text{--}0.58$  (m, 4 H,  $cPr\text{-H}$ ), 1.18 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 3 H, 2''-H), 1.73 (dd,  $^2J = 13.0$ ,  $^3J = 3.1$  Hz, 1 H, 4-H), 2.12 (dd,  $^2J = 12.9$ ,  $^3J = 10.2$  Hz, 1 H, 4-H), 2.47–2.66 (m, 2 H, 1''-H), 2.51 (dd,  $^3J = 8.4$ ,  $^3J = 3.5$  Hz, 2 H, 6-H), 2.89–2.99 (m, 1 H, 5-H), 3.72 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.53 (t,  $^3J = 3.5$  Hz, 1 H, 7-H), 6.93 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H, 6'-H), 7.03–7.10 (m, 1 H, Ar-H), 7.18–7.20 (m, 2 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.32$  (–,  $cPr\text{-C}$ ), 12.06 (–,  $cPr\text{-C}$ ), 15.83 (+, C-2''), 19.86 ( $C_{\text{quart}}$ , C-3), 25.57 (–, C-1''), 27.99 (–, C-4), 37.12 (–, C-6), 39.11 (+, C-5), 51.25 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 123.67 (+, C-7), 124.38 (+, Ar-C), 126.83 (+, Ar-C), 127.63 (+, Ar-C), 130.13 (+, Ar-C), 138.03 ( $C_{\text{quart}}$ , C-8\*), 140.60 ( $C_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 142.31 ( $C_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 175.54 ( $C_{\text{quart}}$ , CO). – *anti*-**128b-CO<sub>2</sub>Me**:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.24\text{--}0.58$  (m, 4 H,  $cPr\text{-H}$ ), 1.18 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 3 H, 2''-H), 1.48 (dd,  $^2J = 12.6$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.27 (dd,  $^2J = 12.6$ ,  $^3J = 12.2$  Hz, 1 H, 4-H), 2.47–2.66 (m,

1 H, 5-H), 2.51 (dd,  $^3J = 8.4$ ,  $^3J = 3.5$  Hz, 2 H, 6-H), 3.71 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.51 (t,  $^3J = 3.5$  Hz, 1 H, 7-H), 6.86 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H, 6'-H), 7.03–7.10 (m, 1 H, Ar-H), 7.18–7.20 (m, 2 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.36$  (–, *c*Pr-C), 12.54 (–, *c*Pr-C), 15.21 (+, C-2''), 20.15 (C<sub>quart</sub>, C-3), 25.84 (–, C-1''), 28.24 (–, C-4), 36.96 (–, C-6), 39.29 (+, C-5), 51.43 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.37 (+, C-7), 124.61 (+, Ar-C), 127.03 (+, Ar-C), 127.39 (+, Ar-C), 129.34 (+, Ar-C), 138.39 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 141.67 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 142.68 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 175.81 (C<sub>quart</sub>, CO). – **128b-CO<sub>2</sub>Me**: IR (Film):  $\nu = 3078$  cm<sup>-1</sup>, 2994, 2951, 2849, 1737 (C=O), 1643 (C=C), 1491, 1435, 1379, 1261, 1190, 1172, 1024, 761, 730. – MS (70 eV), *m/z* (%): 270 (24) [M<sup>+</sup>], 255 (1) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 239 (7) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 210 (19) [M<sup>+</sup> – HOCH<sub>3</sub> – CO], 195 (10) [M<sup>+</sup> – HOCH<sub>3</sub> – CO – CH<sub>3</sub>], 181 (100) [M<sup>+</sup> – HOCH<sub>3</sub> – CO – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 165 (12), 91 (7) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (270.4): ber. C 79.96, H 8.20; gef. C 79.96, H 8.18.

*syn*-8-(2-Ethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-*tert*-butylester (*syn*-**128b-CO<sub>2</sub>tBu**)

und *anti*-8-(2-Ethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-

*tert*-butylester (*anti*-**128b-CO<sub>2</sub>tBu**): Gemäß AAV 1 wurden

11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol,

15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg

(1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 232 mg (1.00 mmol) 2-Ethyliodbenzol

(**127b**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropylen (**48**) mit

256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt.

Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsver-

dampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether

10 : 1) chromatographiert, man erhielt 128 mg (41%) eines Gemisches zweier Rotamere *syn*-

**128b-CO<sub>2</sub>tBu** und *anti*-**128b-CO<sub>2</sub>tBu** (1 : 3.7, <sup>1</sup>H-NMR) als gelbliches Öl, *R<sub>f</sub>* = 0.77. – *syn*-

**128b-CO<sub>2</sub>tBu**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.25$ – $0.55$  (m, 4 H, *c*Pr-H), 1.17 (t,

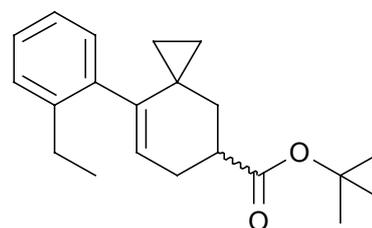
$^3J = 7.5$  Hz, 3 H, 2''-H), 1.49 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.61–1.69 (m, 1 H, 4-H), 2.00–2.11 (m, 1 H,

4-H), 2.46 (dd,  $^3J = 7.0$ ,  $^3J = 3.7$  Hz, 2 H, 6-H), 2.52–2.65 (m, 2 H, 1''-H), 2.78–2.83 (m, 1 H,

5-H), 5.52 (t,  $^3J = 3.7$  Hz, 1 H, 7-H), 6.92 (d,  $^3J = 7.3$  Hz, 1 H, 6'-H), 7.03–7.11 (m, 1 H,

Ar-H), 7.17–7.20 (m, 2 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.70$

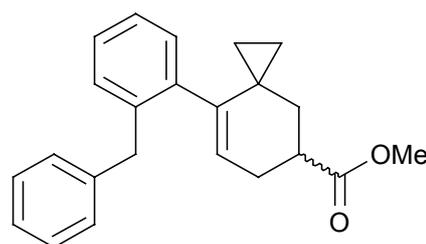
(–, *c*Pr-C), 12.21 (–, *c*Pr-C), 15.78 (+, C-2''), 20.03 (C<sub>quart</sub>, C-3), 25.65 (–, C-1''), 28.04 [+,



C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.32 (–, C-4), 37.29 (–, C-6), 40.36 (+, C-5), 79.92 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 124.02 (+, C-7), 124.43 (+, Ar-C), 126.18 (+, Ar-C), 127.74 (+, Ar-C), 130.28 (+, Ar-C), 138.62 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 140.99 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 142.81 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 174.91 (C<sub>quart</sub>, CO). – **anti-128b-CO<sub>2</sub>tBu**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.25–0.55 (m, 4 H, *c*Pr-H), 1.17 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 3 H, 2"-H), 1.41 (dd, <sup>2</sup>J = 12.8, <sup>3</sup>J = 3.2 Hz, 1 H, 4-H), 1.48 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.21 (dd, <sup>2</sup>J = 12.8, <sup>3</sup>J = 12.0 Hz, 1 H, 4-H), 2.46 (dd, <sup>3</sup>J = 7.0, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz, 2 H, 6-H), 2.52–2.65 (m, 1 H, 1"-H), 2.78–2.83 (m, 1 H, 5-H), 5.50 (t, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz, 1 H, 7-H), 6.84 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1 H, 6'-H), 7.03–7.11 (m, 1 H, Ar-H), 7.17–7.20 (m, 2 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT): δ = 11.44 (–, *c*Pr-C), 12.61 (–, *c*Pr-C), 15.30 (+, 2"-C), 20.28 (C<sub>quart</sub>, C-3), 25.94 (–, C-1"), 28.16 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.55 (–, C-4), 37.00 (–, C-6), 40.43 (+, C-5), 79.92 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 123.72 (+, C-7), 124.67 (+, Ar-C), 127.06 (+, Ar-C), 127.46 (+, Ar-C), 129.50 (+, Ar-C), 138.67 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 141.71 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 142.86 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 174.99 (C<sub>quart</sub>, CO). – **128b-CO<sub>2</sub>tBu**: IR (Film): ν = 3076 cm<sup>–1</sup>, 2972, 2931, 1728 (C=O), 1635 (C=C), 1456, 1367, 1259, 1151, 1022, 798, 755. – MS (70 eV), *m/z* (%): 312 (2) [M<sup>+</sup>], 256 (19) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 232 (21), 195 (5) [M<sup>+</sup> – OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – CO – CH<sub>3</sub>], 181 (41) [M<sup>+</sup> – OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – CO – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>], 91 (32) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 57 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (312.5): ber. C 80.73, H 9.03; gef. C 80.45, H 9.06.

*syn*-8-(2-Benzylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (*syn*-**128c-CO<sub>2</sub>Me**) und *anti*-8-(2-Benzylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (*anti*-**128c-CO<sub>2</sub>Me**):

Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9 μmol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150 μmol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 294 mg (1.00 mmol) *o*-Benzyliodbenzol (**127c**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.



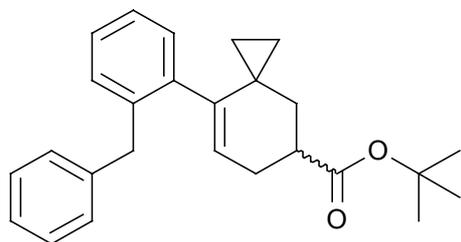
Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 53 mg eines Gemisches bestehend aus **179a** und polymerem Material, *R<sub>f</sub>* = 0.57.

Fraktion II: 282 mg (85%) eines Gemisches zweier Isomere *syn*-**128c-CO<sub>2</sub>Me** und *anti*-**128c-**

**CO<sub>2</sub>Me** (1 : 2, <sup>1</sup>H-NMR) als gelbliches Öl,  $R_f = 0.43$ . – *syn-128c-CO<sub>2</sub>Me*: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.31\text{--}0.63$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.75 (dd,  $^2J = 12.9$ ,  $^3J = 2.4$  Hz, 1 H, 4-H), 2.15 (dd,  $^2J = 12.9$ ,  $^3J = 10.1$  Hz, 1 H, 4-H), 2.43–2.50 (m, 2 H, 6-H), 2.90–3.02 (m, 1 H, 5-H), 3.73 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.88–4.05 (AB-System:  $\delta_A = 4.01$ ,  $\delta_B = 3.91$ ,  $^2J = 15.3$  Hz, 2 H, Benzyl-CH<sub>2</sub>), 5.42 (t,  $^3J = 3.7$  Hz, 1 H, 7-H), 7.00 (dd,  $^3J = 6.9$ ,  $^4J = 1.9$  Hz, 1 H, 6'-H), 7.07–7.32 (m, 8 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.43$  (–, *cPr*-C), 12.08 (–, *cPr*-C), 19.94 (C<sub>quart</sub>, C-3), 27.99 (–, C-4), 37.17 (–, C-6), 38.83 (–, Benzyl-CH<sub>2</sub>), 39.14 (+, C-5), 51.49 (+, OCH<sub>3</sub>), 124.66 (+, C-7), 125.10 (+, Ar-C), 126.88 (+, Ar-C), 128.12 (+, Ar-C), 128.88 (+, Ar-C), 129.01 (+, Ar-C), 129.20 (+, Ar-C), 130.40 (+, Ar-C), 138.72 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 139.24 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 140.20 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 141.59 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 175.63 (C<sub>quart</sub>, CO). – *anti-128c-CO<sub>2</sub>Me*: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.31\text{--}0.63$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.50 (dd,  $^2J = 12.9$ ,  $^3J = 2.4$  Hz, 1 H, 4-H), 2.29 (dd,  $^2J = 12.9$ ,  $^3J = 12.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.43–2.50 (m, 2 H, 6-H), 2.90–3.02 (m, 1 H, 5-H), 3.72 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.85–4.02 (AB-System:  $\delta_A = 3.98$ ,  $\delta_B = 3.89$ ,  $^2J = 15.3$  Hz, 2 H, Benzyl-CH<sub>2</sub>), 5.41 (t,  $^3J = 3.6$  Hz, 1 H, 7-H), 6.92 (dd,  $^3J = 6.9$ ,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H, 6'-H), 7.07–7.32 (m, 8 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.30$  (–, *cPr*-C), 12.61 (–, *cPr*-C), 20.25 (C<sub>quart</sub>, C-3), 28.33 (–, C-4), 37.00 (–, C-6), 39.05 (–, Benzyl-CH<sub>2</sub>), 39.30 (+, C-5), 51.57 (+, OCH<sub>3</sub>), 124.34 (+, C-7), 125.30 (+, Ar-C), 125.73 (+, Ar-C), 127.07 (+, Ar-C), 128.12 (+, Ar-C), 128.16 (+, Ar-C), 129.01 (+, Ar-C), 129.58 (+, Ar-C), 138.72 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 139.77 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 141.19 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 141.31 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 175.87 (C<sub>quart</sub>, CO). – **128c-CO<sub>2</sub>Me**: IR (Film):  $\nu = 3061\text{ cm}^{-1}$ , 3024, 3004, 2948, 2928, 2842, 1735 (C=O), 1610 (C=C), 1495, 1436, 1377, 1259, 1172, 1029, 762, 699. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 332 (27) [M<sup>+</sup>], 304 (8) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 301 (2) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 272 (11) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me], 205 (38), 181 (100) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub> – CO – C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>], 165 (43) [M<sup>+</sup> – C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>], 129 (26), 91 (70) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (332.4): ber. C 83.10, H 7.28; gef. C 82.90, H 7.56.

*syn*-8-(2-Benzylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-*tert*-butylester (*syn*-**128c-CO<sub>2</sub>tBu**)  
und *anti*-8-(2-Benzylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-*tert*-butyl-ester (*anti*-**128c-**



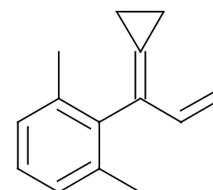
**CO<sub>2</sub>tBu**): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 294 mg (1.00 mmol) *o*-Benzyliodbenzol (**127c**) und 160 mg (2.00 mmol)

Bicyclopropyliden (**48**) mit 256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 20 : 1) chromatographiert, man erhielt 146 mg (39%) eines Gemisches zweier Isomere *syn*-**128c-CO<sub>2</sub>tBu** und *anti*-**128c-CO<sub>2</sub>tBu** (1 : 3, <sup>1</sup>H-NMR) als gelbliches Öl, *R*<sub>f</sub> = 0.48. – *syn*-**128c-CO<sub>2</sub>tBu**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.31–0.62 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.50 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.68 (dd, <sup>2</sup>*J* = 12.8, <sup>3</sup>*J* = 3.1 Hz, 1 H, 4-H), 2.24 (dd, <sup>2</sup>*J* = 12.8, <sup>3</sup>*J* = 12.1 Hz, 1 H, 4-H), 2.35–2.45 (m, 2 H, 6-H), 2.77–2.82 (m, 1 H, 5-H), 3.86–4.04 (AB-System:  $\delta_A$  = 4.01,  $\delta_B$  = 3.90, <sup>2</sup>*J* = 15.4 Hz, 2 H, Benzyl-CH<sub>2</sub>), 5.39–5.44 (m, 1 H, 7-H), 6.99 (dd, <sup>3</sup>*J* = 6.4, <sup>4</sup>*J* = 2.6 Hz, 1 H, 6'-H), 7.06–7.31 (m, 8 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 11.73 (–, *cPr*-C), 12.15 (–, *cPr*-C), 20.06 (C<sub>quart</sub>, C-3), 28.06 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.25 (–, C-4), 37.27 (–, C-6), 38.81 (–, Benzyl-CH<sub>2</sub>), 40.34 (+, C-5), 80.01 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 124.94 (+, C-7), 125.09 (+, Ar-C), 126.86 (+, Ar-C), 128.16 (+, Ar-C), 128.96 (+, Ar-C), 129.18 (+, Ar-C), 129.53 (+, Ar-C), 130.45 (+, Ar-C), 138.91 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 139.34 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 140.18 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 141.69 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 174.69 (C<sub>quart</sub>, CO). – *anti*-**128c-CO<sub>2</sub>tBu**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.31–0.62 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.42 (dd, <sup>2</sup>*J* = 12.6, <sup>3</sup>*J* = 2.2 Hz, 1 H, 4-H), 1.49 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.24 (dd, <sup>2</sup>*J* = 12.6, <sup>3</sup>*J* = 12.1 Hz, 1 H, 4-H), 2.35–2.45 (m, 2 H, 6-H), 2.77–2.82 (m, 1 H, 5-H), 3.84–4.01 (AB-System:  $\delta_A$  = 3.98,  $\delta_B$  = 3.88, <sup>2</sup>*J* = 15.3 Hz, 2 H, Benzyl-CH<sub>2</sub>), 5.39–5.44 (m, 1 H, 7-H), 6.90 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.0, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 1 H, 6'-H), 7.07–7.31 (m, 8 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 11.35 (–, *cPr*-C), 12.66 (–, *cPr*-C), 20.36 (C<sub>quart</sub>, C-3), 28.06 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.63 (–, C-4), 37.00 (–, C-6), 39.09 (–, Benzyl-CH<sub>2</sub>), 40.44 (+, C-5), 80.01 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 124.61 (+, C-7), 125.30 (+, Ar-C), 125.76 (+, Ar-C), 127.06 (+, Ar-C), 128.20 (+, Ar-C), 129.10 (+, Ar-C), 129.18 (+, Ar-C), 129.65 (+, Ar-C), 139.15

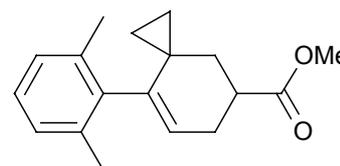
(C<sub>quart</sub>, C-8\*), 139.88 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 141.28 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 141.36 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 174.98 (C<sub>quart</sub>, CO). – **128c-CO<sub>2</sub>tBu**: IR (Film):  $\nu = 3062 \text{ cm}^{-1}$ , 3025, 3001, 2976, 2929, 1727 (C=O), 1636 (C=C), 1453, 1367, 1258, 1153, 738. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 374 (1) [M<sup>+</sup>], 318 (42) [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>], 301 (4) [M<sup>+</sup> – OC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>], 289 (16), 257 (18), 181 (100) [M<sup>+</sup> – OC<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – CO – C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>], 165 (43), 91 (70) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (374.5): ber. C 83.38, H 8.07; gef. C 83.65, H 8.27.

*8-(3,4-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (128g-CO<sub>2</sub>Me)* und *1-Cyclopropyliden-1-(2,6-dimethylphenyl)propen (166c)*: Gemäß AAV 1 wurden 22.4 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 78.7 mg (300  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 553 mg (4.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 331 mg (2.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 464 mg (2.00 mmol) 2,6-Dimethyliodbenzol (**127g**) und 320 mg (4.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 334 mg (4.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 81 mg (39%) **166c** als klares Öl,  $R_f = 0.91$ . – IR (Film):  $\nu = 3060 \text{ cm}^{-1}$ , 2959, 2930, 1775 (C=O), 1680, 1640 (C=C), 1455, 1379, 1035. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.02\text{--}1.36$  (m<sub>c</sub>, 4 H, *cPr*-H), 2.12 (s, 6 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 4.65 (d, <sup>3</sup> $J = 16.9$  Hz, 1 H, 3-H), 5.08 (d, <sup>3</sup> $J = 10.3$  Hz, 1 H, 3-H), 6.77 (dd, <sup>3</sup> $J = 16.9$ , <sup>3</sup> $J = 10.3$  Hz, 1 H, 2-H), 7.05–7.13 (m, 3 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 2.66$  (–, *cPr*-C), 2.89 (–, *cPr*-C), 19.71 (+, 2 × Ar-CH<sub>3</sub>), 113.06 (–, C-3), 126.72 (+, C-4'), 126.82 (C<sub>quart</sub>, C-1'), 126.68 (+, C-3', C-5'), 129.06 (C<sub>quart</sub>, *cPr*-C), 136.65 (C<sub>quart</sub>, C-2', C-6'), 136.86 (+, C-2), 138.08 (C<sub>quart</sub>, C-1). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 184 (4) [M<sup>+</sup>], 169 (56) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 154 (100) [M<sup>+</sup> – 2 × CH<sub>3</sub>], 143 (68), 128 (48), 91 (3) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> (184.3).

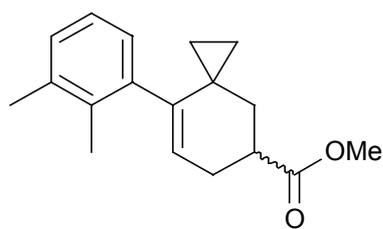


Fraktion II: 305 mg (56%) **128g-CO<sub>2</sub>Me** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.56$ . – IR (Film):  $\nu = 3063 \text{ cm}^{-1}$ , 2997, 2949, 2933, 2852, 1734 (C=O), 1640 (C=C), 1577, 1435, 1376, 1310, 1258, 1170, 1025, 905, 771. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.35\text{--}0.60$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.61 (dd, <sup>2</sup> $J = 13.0$ , <sup>3</sup> $J = 3.1$  Hz, 1 H, 4-H), 2.22 (dd, <sup>2</sup> $J = 13.0$ , <sup>3</sup> $J = 11.5$  Hz, 1 H, 4-H), 2.19 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.53 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.1$ ,



$^3J = 3.9$  Hz, 2 H, 6-H), 2.97 (ddd,  $^3J = 11.5$ ,  $^3J = 8.1$ ,  $^3J = 3.1$  Hz, 1 H, 5-H), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.48 (t,  $^3J = 3.9$  Hz, 1 H, 7-H), 6.91–7.09 (m, 3 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 12.31$  (–, cPr-C), 13.31 (–, cPr-C), 19.94 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 19.98 (C<sub>quart</sub>, C-3), 20.01 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 28.35 (–, C-4), 37.26 (–, C-6), 39.37 (+, C-5), 51.51 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.75 (+, C-7), 126.48 (+, Ar-C), 126.78 (+, Ar-C), 126.90 (+, Ar-C), 136.09 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 137.06 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 138.21 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 140.19 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 175.84 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 270 (47) [M<sup>+</sup>], 255 (5) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 239 (3) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 211 (42) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me], 195 (100) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me – CH<sub>3</sub> – H], 165 (20) [M<sup>+</sup> – C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>]. – C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (270.4): ber. C 79.96, H 8.20; gef. C 79.76, H 8.26.

*syn*-8-(2,3-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (*syn*-**128d-CO<sub>2</sub>Me**)



und *anti*-8-(2,3-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (*anti*-**128d-CO<sub>2</sub>Me**): Gemäß AAV 1

wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 232 mg (1.00 mmol)

1,2-Dimethyl-3-iodbenzol (**127d**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 267 mg (99%) eines Gemisches zweier Isomere *syn*-**128d-CO<sub>2</sub>Me** und *anti*-**128d-CO<sub>2</sub>Me** (1 : 2.2,  $^1\text{H}$ -NMR) als gelbliches Öl,  $R_f = 0.53$ . – *syn*-**128d-CO<sub>2</sub>Me**:  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.23$ –0.58 (m, 4 H, cPr-H), 1.72 (dd,  $^2J = 13.1$ ,  $^3J = 3.1$  Hz, 1 H, 4-H), 2.09–2.15 (m, 1 H, 4-H), 2.14 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.52 (dd,  $^3J = 8.2$ ,  $^3J = 3.6$  Hz, 2 H, 6-H), 2.90–3.01 (m, 1 H, 5-H), 3.73 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.49 (t,  $^3J = 3.6$  Hz, 1 H, 7-H), 6.82 (dd,  $^3J = 6.6$ ,  $^4J = 2.2$  Hz, 1 H, 6'-H), 6.96–7.07 (m, 2 H, 4'-H, 5'-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.48$  (–, cPr-C), 12.40 (–, cPr-C), 16.48 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 20.14 (C<sub>quart</sub>, C-3), 20.43 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 28.12 (–, C-4), 37.22 (–, C-6), 39.25 (+, C-5), 51.50 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.38 (+, C-7), 124.17 (+, Ar-C), 128.00 (+, Ar-C), 128.15 (+, Ar-C), 134.85 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 136.38 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 138.91 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 141.64 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 175.78 (C<sub>quart</sub>, CO). – *syn*-**128d-CO<sub>2</sub>Me**:  $^1\text{H}$ -NMR

(250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.23–0.58 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.48 (dd,  $^2J$  = 12.9,  $^3J$  = 2.8 Hz, 1 H, 4-H), 2.12 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.23 (dd,  $^2J$  = 12.9,  $^3J$  = 10.6 Hz, 1 H, 4-H), 2.27 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.52 (dd,  $^3J$  = 8.2,  $^3J$  = 3.6 Hz, 2 H, 6-H), 2.90–3.01 (m, 1 H, 5-H), 3.73 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.48 (t,  $^3J$  = 3.6 Hz, 1 H, 7-H), 6.75 (dd,  $^3J$  = 6.2,  $^4J$  = 1.1 Hz, 1 H, 6'-H), 6.96–7.07 (m, 2 H, 4'-H, 5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 11.55 (–, *cPr*-C), 12.62 (–, *cPr*-C), 16.54 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 20.14 (C<sub>quart</sub>, C-3), 20.26 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 28.37 (–, C-4), 36.97 (–, C-6), 39.39 (+, C-5), 51.57 (+, OCH<sub>3</sub>), 122.89 (+, C-7), 124.41 (+, Ar-C), 127.33 (+, Ar-C), 128.40 (+, Ar-C), 135.25 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 136.18 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 139.23 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 142.80 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 176.03 (C<sub>quart</sub>, CO). – **128d-CO<sub>2</sub>Me**: IR (Film):  $\nu$  = 3083 cm<sup>–1</sup>, 2949, 2850, 1734 (C=O), 1653 (C=C), 1436, 1377, 1318, 1261, 1170, 1024, 787, 729. – MS (70 eV), *m/z* (%): 270 (40) [M<sup>+</sup>], 255 (6) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 210 (28) [M<sup>+</sup> – HOCH<sub>3</sub> – CO], 195 (100) [M<sup>+</sup> – HOCH<sub>3</sub> – CO – CH<sub>3</sub>], 159 (76), 130 (44), 91 (8) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (270.4): ber. C 79.96, H 8.20; gef. C 79.66, H 8.28.

*syn*-8-(2,4-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (*syn*-**128e-CO<sub>2</sub>Me**)

und *anti*-8-(2,4-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-car-

bonsäuremethylester (*anti*-**128e-CO<sub>2</sub>Me**): Gemäß AAV 1

wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg

(150  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,

166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 232 mg (1.00 mmol)

1,3-Dimethyl-4-iodbenzol (**127e**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit

172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach

Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer

entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1)

chromatographiert.

Fraktion I: 265 mg (98%) eines Gemisches zweier Isomere *syn*-**128e-CO<sub>2</sub>Me** und *anti*-**128e-**

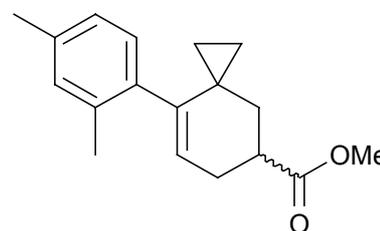
**CO<sub>2</sub>Me** (1 : 2.5, <sup>1</sup>H-NMR) als gelbliches Öl, *R<sub>f</sub>* = 0.48. – *syn*-**128e-CO<sub>2</sub>Me**: <sup>1</sup>H-NMR

(250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.30–0.60 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.82 (dd,  $^2J$  = 13.0,  $^3J$  = 3.2 Hz, 1 H,

4-H), 2.18–2.32 (m, 1 H, 4-H), 2.22 (s, 3 H, 2'-CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 3 H, 4'-CH<sub>3</sub>), 2.53 (dd,  $^3J$  = 8.3,

$^3J$  = 3.7 Hz, 2 H, 6-H), 2.89–3.01 (m, 1 H, 5-H), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.49 (t,  $^3J$  = 3.7 Hz,

1 H, 7-H), 6.77–6.92 (m, 2 H, 5'-H, 6'-H) 6.98 (s, 1 H, 3'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>,

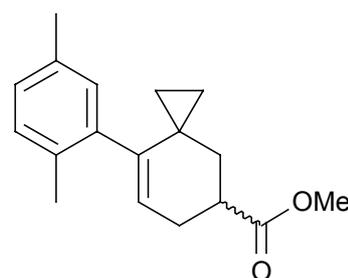


zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.37$  (–, *cPr*-C),  $12.27$  (–, *cPr*-C),  $19.32$  (+, 2'-CH<sub>3</sub>),  $19.73$  (C<sub>quart</sub>, C-3),  $20.80$  (+, 4'-CH<sub>3</sub>),  $28.03$  (–, C-4),  $37.08$  (–, C-6),  $39.12$  (+, C-5),  $51.27$  (+, OCH<sub>3</sub>),  $123.42$  (+, C-7),  $125.18$  (+, Ar-C),  $129.09$  (+, Ar-C),  $130.09$  (+, Ar-C),  $135.75$  (C<sub>quart</sub>, C-8\*),  $136.13$  (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*),  $136.41$  (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*),  $140.88$  (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*),  $175.50$  (C<sub>quart</sub>, CO). – **anti-128e-CO<sub>2</sub>Me**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.30$ – $0.60$  (m, 4 H, *cPr*-H),  $1.52$  (dd, <sup>2</sup>J = 12.8, <sup>3</sup>J = 2.9 Hz, 1 H, 4-H),  $2.18$ – $2.32$  (m, 1 H, 4-H),  $2.21$  (s, 3 H, 2'-CH<sub>3</sub>),  $2.32$  (s, 3 H, 4'-H),  $2.53$  (dd, <sup>3</sup>J = 8.3, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz, 2 H, 6-H),  $2.89$ – $3.01$  (m, 1 H, 5-H),  $3.74$  (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>),  $5.49$  (t, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz, 1 H, 7-H),  $6.77$ – $6.92$  (m, 2 H, 5'-H, 6'-H),  $6.98$  (s, 1 H, 3'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.39$  (–, *cPr*-C),  $12.52$  (–, *cPr*-C),  $19.32$  (+, 2'-CH<sub>3</sub>),  $19.85$  (C<sub>quart</sub>, C-3),  $20.80$  (+, 4'-CH<sub>3</sub>),  $28.27$  (–, C-4),  $36.87$  (–, C-6),  $39.26$  (+, C-5),  $51.33$  (+, OCH<sub>3</sub>),  $122.88$  (+, C-7),  $125.32$  (+, Ar-C),  $129.09$  (+, Ar-C),  $129.91$  (+, Ar-C),  $135.91$  (C<sub>quart</sub>, C-8\*),  $136.13$  (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*),  $136.41$  (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*),  $142.06$  (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*),  $175.72$  (C<sub>quart</sub>, CO). – **128e-CO<sub>2</sub>Me**: IR (Film):  $\nu = 3078$  cm<sup>–1</sup>, 2997, 2949, 2920, 2852, 1737 (C=O), 1646 (C=C), 1613, 1435, 1377, 1316, 1259, 1193, 1170, 1025, 820. – MS (70 eV), *m/z* (%): 270 (35) [M<sup>+</sup>], 239 (5) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 211 (36) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub> – CO], 195 (100) [M<sup>+</sup> – HOCH<sub>3</sub> – CO – CH<sub>3</sub>], 165 (15) [M<sup>+</sup> – C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>], 91 (8) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (270.4): ber. C 79.96, H 8.20; gef. C 79.76, H 8.14.

*syn*-8-(2,5-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**syn-128f-CO<sub>2</sub>Me**)

und *anti*-8-(2,5-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**anti-128f-CO<sub>2</sub>Me**): Gemäß AAV 1 wurden

11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 232 mg (1.00 mmol) 1,4-Dimethyl-2-iodbenzol (**127f**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**)

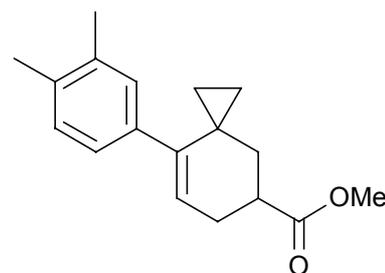


mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 266 mg (98%) eines Gemisches zweier Rotamere **syn-128f-CO<sub>2</sub>Me** und **anti-128f-CO<sub>2</sub>Me** (1 : 2.5, <sup>1</sup>H-NMR) als gelbliches Öl, *R<sub>f</sub>* = 0.53. – **syn-128f-CO<sub>2</sub>Me**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.26$ – $0.61$  (m, 4 H, *cPr*-H),  $1.75$  (dd,

$^2J = 13.0$ ,  $^3J = 3.1$  Hz, 1 H, 4-H), 2.12 (dd,  $^2J = 13.0$ ,  $^3J = 10.1$  Hz, 1 H, 4-H), 2.19 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.29 (br. s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.52 (dd,  $^3J = 8.2$ ,  $^3J = 3.1$  Hz, 2 H, 6-H), 2.90–2.99 (m, 1 H, 5-H), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.49 (t,  $^3J = 3.1$  Hz, 1 H, 7-H), 6.78 (br. s, 1 H, 6'-H) 6.95–7.04 (m, 2 H, 3'-H, 4'-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.51$  (–, *cPr*-C), 12.33 (–, *cPr*-C), 19.00 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 19.69 (C<sub>quart</sub>, C-3), 20.72 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 28.03 (–, C-4), 37.12 (–, C-6), 39.17 (+, C-5), 51.42 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.27 (+, C-7), 127.38 (+, Ar-C), 129.29 (+, Ar-C), 130.67 (+, Ar-C), 133.06 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 133.79 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 138.64 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 141.18 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 175.68 (C<sub>quart</sub>, CO). – *anti*-**128f-CO<sub>2</sub>Me**:  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.26$ – $0.61$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.49 (dd,  $^2J = 12.8$ ,  $^3J = 2.8$  Hz, 1 H, 4-H), 2.18 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.27 (dd,  $^2J = 12.8$ ,  $^3J = 11.9$  Hz, 1 H, 4-H), 2.29 (br. s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.52 (dd,  $^3J = 8.2$ ,  $^3J = 3.1$  Hz, 2 H, 6-H), 2.90–2.99 (m, 1 H, 5-H), 3.73 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.48 (t,  $^3J = 3.1$  Hz, 1 H, 7-H), 6.72 (br. s, 1 H, 6'-H), 6.95–7.04 (m, 2 H, 3'-H, 4'-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.51$  (–, *cPr*-C), 12.66 (–, *cPr*-C), 19.00 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 19.89 (C<sub>quart</sub>, C-3), 20.72 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 28.33 (–, C-4), 36.94 (–, C-6), 39.38 (+, C-5), 51.49 (+, OCH<sub>3</sub>), 122.75 (+, C-7), 127.49 (+, Ar-C), 129.04 (+, Ar-C), 129.99 (+, Ar-C), 133.55 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 133.99 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 139.02 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 142.36 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 175.91 (C<sub>quart</sub>, CO). – **128f-CO<sub>2</sub>Me**: IR (Film):  $\nu = 3074$  cm<sup>–1</sup>, 2998, 2951, 2922, 2851, 1734 (C=O), 1652 (C=C), 1611, 1436, 1373, 1191, 1025, 821. – MS (70 eV), *m/z* (%): 270 (40) [M<sup>+</sup>], 255 (7) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 239 (4) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 211 (34) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub> – CO], 195 (100) [M<sup>+</sup> – HOCH<sub>3</sub> – CO – CH<sub>3</sub>], 165 (16) [M<sup>+</sup> – C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>], 91 (8) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (270.4): ber. C 79.96, H 8.20; gef. C 79.80, H 8.03.

*8-(3,4-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (128h-CO<sub>2</sub>Me)*: Gemäß

AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 232 mg (1.00 mmol) 1,2-Dimethyl-4-iodbenzol (**127h**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt.



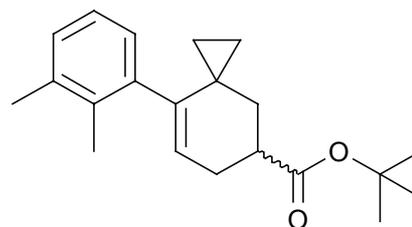
Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether

10 : 1) chromatographiert, man erhielt 229 mg (85%) **128h-CO<sub>2</sub>Me** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.47$ . – IR (Film):  $\nu = 3074 \text{ cm}^{-1}$ , 2998, 2951, 2922, 2851, 1734 (C=O), 1652 (C=C), 1611, 1436, 1373, 1191, 1025, 821. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.40\text{--}0.59$  (m, 3 H, *cPr*-H), 0.66–0.74 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.53 (dd,  $^2J = 13.2$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.22 (dd,  $^2J = 13.2$ ,  $^3J = 11.7$  Hz, 1 H, 4-H), 2.26 (br. s, 6 H, 3'-CH<sub>3</sub>, 4'-CH<sub>3</sub>), 2.51 (dd,  $^3J = 8.0$ ,  $^3J = 3.7$  Hz, 2 H, 6-H), 2.93 (ddd,  $^3J = 11.7$ ,  $^3J = 8.0$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 5-H), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.54 (t,  $^3J = 3.7$  Hz, 1 H, 7-H), 6.81 (dd,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H, 6'-H), 6.86 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H, 2'-H), 7.04 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1 H, 5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.52$  (–, *cPr*-C), 12.83 (–, *cPr*-C), 19.26 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 19.38 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 19.94 (C<sub>quart</sub>, C-3), 28.39 (–, C-4), 37.39 (–, C-6), 39.28 (+, C-5), 51.47 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.30 (+, C-7), 126.46 (+, Ar-C), 128.60 (+, Ar-C), 130.34 (+, Ar-C), 134.63 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 135.40 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 137.66 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 142.80 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 175.84 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 270 (49) [M<sup>+</sup>], 255 (4) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 239 (7) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 210 (42) [M<sup>+</sup> – HOCH<sub>3</sub> – CO], 195 (100) [M<sup>+</sup> – HOCH<sub>3</sub> – CO – CH<sub>3</sub>], 169 (26), 91 (7) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (270.4): ber. C 79.96, H 8.20; gef. C 80.12, H 8.12.

*syn*-8-(2,3-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-*tert*-butylester (*syn*-**128d-CO<sub>2</sub>tBu**) und *anti*-8-(2,3-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-

7-en-5-carbonsäure-*tert*-butylester (*anti*-**128d-CO<sub>2</sub>tBu**):

Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9 μmol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150 μmol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl,



232 mg (1.00 mmol) 1,2-Dimethyl-3-iodbenzol (**127d**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 46 mg (15%) eines Gemisches zweier Isomere *syn*-**128d-CO<sub>2</sub>tBu** und *anti*-**128d-CO<sub>2</sub>tBu** (1 : 2.3, <sup>1</sup>H-NMR) als gelbliches Öl,  $R_f = 0.67$ . – *syn*-**128d-CO<sub>2</sub>tBu**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.23\text{--}0.49$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.48 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.58 (dd,  $^2J = 13.0$ ,  $^3J = 3.3$  Hz, 1 H, 4-H), 2.00–2.10 (m, 1 H, 4-H), 2.11 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.25 (br. s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.45 (dd,  $^3J = 7.2$ ,  $^3J = 3.7$  Hz, 2 H, 6-H),

2.70–2.86 (m, 1 H, 5-H), 5.47 (t,  $^3J = 3.7$  Hz, 1 H, 7-H), 6.79 (dd,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 6'-H), 6.97–7.09 (m, 2 H, 4'-H, 5'-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.77$  (–, *cPr*-C), 12.49 (–, *cPr*-C), 16.52 (+, Ar- $\text{CH}_3$ ), 20.50 (+, Ar- $\text{CH}_3$ ), 20.58 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 28.14 [+ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 28.40 (–, C-4), 37.31 (–, C-6), 40.45 (+, C-5), 79.97 [ $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 123.69 (+, C-7), 124.17 (+, Ar-C), 125.65 (+, Ar-C), 128.07 (+, Ar-C), 134.98 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8\*), 139.43 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 141.59 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 142.26 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 175.10 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – *anti*-**128d**- $\text{CO}_2t\text{Bu}$ :  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.23$ – $0.49$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.42 (dd,  $^2J = 12.6$ ,  $^3J = 2.9$  Hz, 1 H, 4-H), 1.47 [s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.10 (s, 3 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.15–2.25 (m, 1 H, 4-H), 2.26 (s, 3 H, Ar-H), 2.45 (dd,  $^3J = 7.2$ ,  $^3J = 3.7$  Hz, 2 H, 6-H), 2.70–2.86 (m, 1 H, 5-H), 5.45 (t,  $^3J = 3.7$  Hz, 1 H, 7-H), 6.72 (dd,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 6'-H), 6.97–7.09 (m, 2 H, 4'-H, 5'-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.65$  (–, *cPr*-C), 12.64 (–, *cPr*-C), 16.62 (+, Ar- $\text{CH}_3$ ), 20.14 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 20.32 (+, Ar- $\text{CH}_3$ ), 28.07 [+ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 28.62 (–, C-4), 36.97 (–, C-6), 40.51 (+, C-5), 79.97 [ $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 123.20 (+, C-7), 124.43 (+, Ar-C), 127.43 (+, Ar-C), 128.39 (+, Ar-C), 135.37 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8\*), 136.23 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 139.46 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 142.81 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 175.00 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – **128d**- $\text{CO}_2t\text{Bu}$ : IR (Film):  $\nu = 3078$   $\text{cm}^{-1}$ , 2975, 2923, 1735 (C=O), 1638 (C=C), 1456, 1366, 1261, 1150, 1023, 819, 736. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 312 (6) [ $\text{M}^+$ ], 255 (6) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ], 232 (74), 195 (100) [ $\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9 - \text{CO} - \text{CH}_3$ ], 176 (65), 161 (100), 91 (32) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ]. –  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2$  (312.5): ber. C 80.73, H 9.03; gef. C 80.70, H 9.25.

*syn*-8-(2,4-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-*tert*-butylester (*syn*-**128e**-

**CO<sub>2</sub>tBu**) und *anti*-8-(2,4-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-

7-en-5-carbonsäure-*tert*-butylester (*anti*-**128e**-**CO<sub>2</sub>tBu**):

Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg

(2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ ,

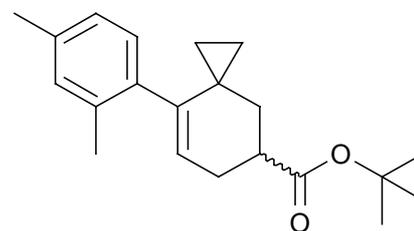
232 mg (1.00 mmol) 1,3-Dimethyl-4-iodbenzol (**127e**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopro-

pyliden (**48**) mit 256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und 48 h bei

80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im

Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm,

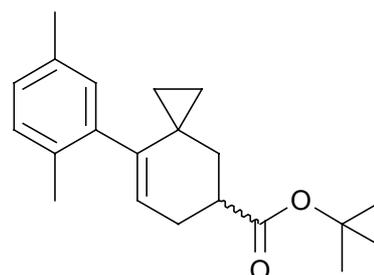
Pentan/Ether 20 : 1) chromatographiert, man erhielt 51 mg (16%) eines Gemisches zweier



Isomere *syn*-**128e-CO<sub>2</sub>tBu** und *anti*-**128e-CO<sub>2</sub>tBu** (1 : 2.7, <sup>1</sup>H-NMR) als gelbliches Öl,  $R_f = 0.62$ . – *syn*-**128e-CO<sub>2</sub>tBu**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.20\text{--}0.26$  (m, 1 H, *cPr*-H), 0.37–0.57 (m, 3 H, *cPr*-H), 1.44 [br. s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.64 (dd, <sup>2</sup> $J = 13.0$ , <sup>3</sup> $J = 3.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.11 (dd, <sup>2</sup> $J = 13.0$ , <sup>3</sup> $J = 10.9$  Hz, 1 H, 4-H), 2.16 (br. s, 3 H, 4'-CH<sub>3</sub>), 2.22 (br. s, 3 H, 2'-CH<sub>3</sub>), 2.45 (dd, <sup>3</sup> $J = 7.7$ , <sup>3</sup> $J = 3.6$  Hz, 2 H, 6-H), 2.79–2.87 (m, 1 H, 5-H), 5.48 (t, <sup>3</sup> $J = 3.6$  Hz, 1 H, 7-H), 6.93 (d, <sup>3</sup> $J = 7.1$  Hz, 1 H, 6'-H), 7.06–7.12 (m, 2 H, 3'-H, 5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.51$  (–, *cPr*-C), 12.52 (–, *cPr*-C), 19.41 (+, 2'-CH<sub>3</sub>), 19.94 (C<sub>quart</sub>, C-3), 20.91 (+, 4'-CH<sub>3</sub>), 28.14 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.36 (–, C-4), 37.20 (–, C-6), 40.41 (+, C-5), 79.93 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 123.77 (+, C-7), 125.19 (+, Ar-C), 129.22 (–, C-6), 40.41 (+, C-5), 79.93 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 123.77 (+, C-7), 125.19 (+, Ar-C), 129.22 (+, Ar-C), 130.17 (+, Ar-C), 131.46 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 136.20 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 136.39 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 142.02 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 174.85 (C<sub>quart</sub>, CO). – *anti*-**128e-CO<sub>2</sub>tBu**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.20\text{--}0.26$  (m, 1 H, *cPr*-H), 0.37–0.57 (m, 3 H, *cPr*-H), 1.43 (dd, <sup>2</sup> $J = 13.0$ , <sup>3</sup> $J = 2.9$  Hz, 1 H, 4-H), 1.48 [br. s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.17 (br. s, 3 H, 4'-CH<sub>3</sub>), 2.21 (br. s, 3 H, 2'-CH<sub>3</sub>), 2.23 (dd, <sup>2</sup> $J = 13.0$ , <sup>3</sup> $J = 12.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.46 (dd, <sup>3</sup> $J = 7.6$ , <sup>3</sup> $J = 3.7$  Hz, 2 H, 6-H), 2.79–2.87 (m, 1 H, 5-H), 5.47 (t, <sup>3</sup> $J = 3.7$  Hz, 1 H, 7-H), 6.86 (d, <sup>3</sup> $J = 7.1$  Hz, 1 H, 6'-H), 7.06–7.12 (m, 2 H, 3'-H, 5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.47$  (–, *cPr*-C), 12.56 (–, *cPr*-C), 19.43 (+, 2'-CH<sub>3</sub>), 19.94 (C<sub>quart</sub>, C-3), 20.91 (+, 4'-CH<sub>3</sub>), 27.97 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.55 (–, C-4), 36.87 (–, C-6), 40.42 (+, C-5), 79.85 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 123.21 (+, C-7), 125.33 (+, Ar-C), 129.22 (+, Ar-C), 129.97 (+, Ar-C), 131.47 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 136.22 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 136.42 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 142.06 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 175.00 (C<sub>quart</sub>, CO). – **128e-CO<sub>2</sub>tBu**: IR (Film):  $\nu = 3079$  cm<sup>–1</sup>, 2976, 2924, 1729 (C=O), 1635 (C=C), 1456, 1366, 1260, 1151, 1023, 820, 736. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 312 (1) [M<sup>+</sup>], 255 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 239 (18) [M<sup>+</sup> – OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 211 (29) [M<sup>+</sup> – OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – CO], 195 (86) [M<sup>+</sup> – OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – CO – CH<sub>3</sub>], 169 (19), 91 (9) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (312.5).

*syn*-8-(2,5-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-tert-butylester (*syn*-**128f-CO<sub>2</sub>tBu**) und *anti*-8-(2,5-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-tert-butylester (*anti*-**128f-CO<sub>2</sub>tBu**):

Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 232 mg



(1.00 mmol) 1,4-Dimethyl-2-iodbenzol (**127f**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 64 mg (20%) eines Gemisches zweier Isomere *syn*-**128f-CO<sub>2</sub>tBu** und *anti*-**128f-CO<sub>2</sub>tBu** (1 : 3, <sup>1</sup>H-NMR) als gelbliches Öl, *R<sub>f</sub>* = 0.67. – *syn*-**128f-CO<sub>2</sub>tBu**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.22–0.26 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.36–0.57 (m, 3 H, *cPr*-H), 1.48 [br. s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.64 (dd, <sup>2</sup>*J* = 13.1, <sup>3</sup>*J* = 3.1 Hz, 1 H, 4-H), 2.12 (dd, <sup>2</sup>*J* = 13.1, <sup>3</sup>*J* = 10.9 Hz, 1 H, 4-H), 2.16 (br. s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.26 (br. s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.45 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.8, <sup>3</sup>*J* = 3.7 Hz, 2 H, 6-H), 2.80–2.89 (m, 1 H, 5-H), 5.45 (t, <sup>3</sup>*J* = 3.7 Hz, 1 H, 7-H), 6.74 (br. s, 1 H, 6'-H), 6.96–7.02 (m, 2 H, 3'-H, 4'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT): δ = 11.75 (–, *cPr*-C), 12.54 (–, *cPr*-C), 19.10 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 19.99 (C<sub>quart</sub>, C-3), 20.83 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 28.07 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.39 (–, C-4), 37.29 (–, C-6), 40.51 (+, C-5), 79.98 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 123.63 (+, C-7), 127.48 (+, Ar-C), 129.37 (+, Ar-C), 130.80 (+, Ar-C), 133.20 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 134.07 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 139.25 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 141.96 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 174.85 (C<sub>quart</sub>, CO). – *anti*-**128f-CO<sub>2</sub>tBu**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.22–0.26 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.36–0.57 (m, 3 H, *cPr*-H), 1.43 (dd, <sup>2</sup>*J* = 12.9, <sup>3</sup>*J* = 2.9 Hz, 1 H, 4-H), 1.47 [br. s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.15 (br. s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.21 (br. s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.23 (dd, <sup>2</sup>*J* = 12.9, <sup>3</sup>*J* = 12.0 Hz, 1 H, 4-H), 2.47 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.6, <sup>3</sup>*J* = 3.6 Hz, 2 H, 6-H), 2.80–2.89 (m, 1 H, 5-H), 5.44 (t, <sup>3</sup>*J* = 3.6 Hz, 1 H, 7-H), 6.67 (br. s, 1 H, 6'-H), 6.96–7.02 (m, 2 H, 3'-H, 4'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT): δ = 11.61 (–, *cPr*-C), 12.70 (–, *cPr*-C), 19.11 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 19.99 (C<sub>quart</sub>, C-3), 20.83 (+, Ar-CH<sub>3</sub>), 28.65 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.60 (–, C-4), 36.96 (–, C-6), 40.53 (+, C-5), 79.98 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 123.50 (+, C-7), 129.09 (+, Ar-C), 130.12 (+, Ar-C), 133.22 (+, Ar-C), 131.47 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 133.71 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 139.28 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 142.39 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 175.08 (C<sub>quart</sub>, CO). – **128f-CO<sub>2</sub>tBu**: IR (Film): ν = 3079 cm<sup>-1</sup>, 2977, 2925, 1727 (C=O), 1636 (C=C), 1456, 1367, 1258, 1152, 1026, 905, 811, 734. – MS (70 eV), *m/z* (%): 312 (12) [M<sup>+</sup>], 256 (90) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 239 (14) [M<sup>+</sup> – OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 211 (30) [M<sup>+</sup> – OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – CO], 195 (100) [M<sup>+</sup> – OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – CO – CH<sub>3</sub>], 165 (18), 91 (17) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (312.5): ber. C 80.73, H 9.03; gef. C 80.64, H 9.06.

*8-(3,4-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-tert-butylester* (**128h-CO<sub>2</sub>tBu**):

Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%)

Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg

(2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl,

232 mg (1.00 mmol) 1,2-Dimethyl-4-iodbenzol (**127f**) und

160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropylyden (**48**) mit 256 mg

(2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und

48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 20 : 1) chromatographiert, man erhielt 218 mg (70%) **128h-CO<sub>2</sub>tBu**

als gelbliches Öl, *R*<sub>f</sub> = 0.54. – IR (Film):  $\nu$  = 3078 cm<sup>-1</sup>, 2976, 2931, 1727 (C=O), 1635

(C=C), 1457, 1367, 1260, 1151, 1022, 786. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.40–0.57 (m,

3 H, *cPr*-H), 0.66–0.71 (m, 1 H, *cPr*-H), 1.46 (dd, <sup>2</sup>*J* = 12.8, <sup>3</sup>*J* = 3.1 Hz, 1 H, 4-H), 1.50 [s,

9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.18 (dd, <sup>2</sup>*J* = 12.8, <sup>3</sup>*J* = 12.4 Hz, 1 H, 4-H), 2.25 (br. s, 6 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.45

(dd, <sup>3</sup>*J* = 8.6, <sup>3</sup>*J* = 3.7 Hz, 2 H, 6-H), 2.81 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 12.4, <sup>3</sup>*J* = 8.6, <sup>3</sup>*J* = 3.1 Hz, 1 H, 5-H),

5.53 (t, <sup>3</sup>*J* = 3.7 Hz, 1 H, 7-H), 6.79 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.6, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 1 H, 6'-H), 6.84 (d,

<sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 1 H, 2'-H), 7.03 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1 H, 5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>,

zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 11.61 (–, *cPr*-C), 12.79 (–, *cPr*-C), 19.27 (+, 3'-CH<sub>3</sub>\*), 19.60 (+,

4'-CH<sub>3</sub>\*), 19.94 (C<sub>quart</sub>, C-3), 28.03 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.61 (–, C-4), 37.36 (–, C-6), 40.38 (+,

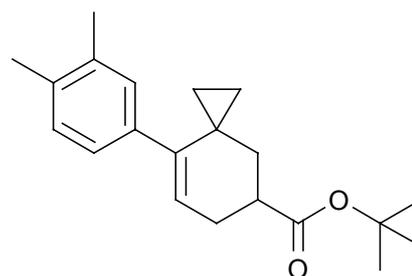
C-5), 79.77 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 123.53 (+, C-7), 126.50 (+, Ar-C), 128.58 (+, Ar-C), 130.37

(+, Ar-C), 134.54 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 135.33 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 137.81 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 142.75

(C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 174.82 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV), *m/z* (%): 312 (1) [M<sup>+</sup>], 256 (23)

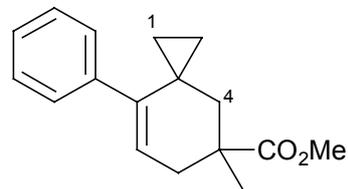
[M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 239 (7) [M<sup>+</sup> – OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 211 (9) [M<sup>+</sup> – OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – CO], 195 (29) [M<sup>+</sup> – OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> –

CO – CH<sub>3</sub>], 176 (14), 107 (61), 91 (17) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 57 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (312.5).

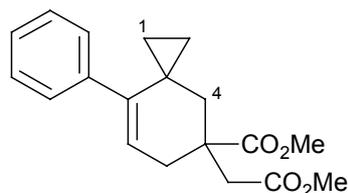


## 2.1.2.5. Verwendung substituierter Dienophile

*8-Phenyl-5-methylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (130a)*: Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (74) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (48) mit 200 mg (2.00 mmol) Methacrylsäuremethylester (129a) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 195 mg (76%) **130a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.58$ . – IR (Film):  $\nu = 3070 \text{ cm}^{-1}$ , 2998, 2950, 2922, 1736 (C=O), 1645 (C=C), 1600, 1435, 1371, 1189, 1019, 823. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.42\text{--}0.54$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.36 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.65 (d,  $^2J = 13.2$  Hz, 1 H, 4-H), 2.04 (d,  $^2J = 13.2$  Hz, 1 H, 4-H), 2.13 (dd,  $^2J = 17.7$ ,  $^3J = 4.0$  Hz, 1 H, 6-H), 2.73 (dd,  $^2J = 17.7$ ,  $^3J = 3.7$  Hz, 1 H, 6-H), 3.71 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.50 (dd,  $^3J = 4.0$ ,  $^3J = 3.7$  Hz, 1 H, 7-H), 7.01–7.04 (m, 2 H, Ar-H), 7.22–7.25 (m, 3 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 10.61$  (–, *cPr*-C), 11.72 (–, *cPr*-C), 18.46 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 24.06 (+,  $\text{CH}_3$ ), 35.05 (–, C-4), 42.10 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-5), 43.12 (–, C-6), 51.60 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 123.41 (+, C-7), 126.46 (+, Ar-C), 127.35 (+, Ar-C), 129.29 (+, Ar-C), 140.26 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8\*), 141.88 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 177.87 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 256 (28) [ $\text{M}^+$ ], 241 (4) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 225 (8) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 197 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$ ], 196 (96) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me} - \text{H}$ ], 181 (52) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me} - \text{CH}_3$ ], 169 (68), 141 (40), 115 (16), 91 (7) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ]. –  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (256.3).



*8-Phenyl-5-methyl-5-(methoxycarbonylmethyl)-spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (130b)*: Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (74) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (48) mit 316 mg (2.00 mmol) Itaconsäuremethylester (129b) versetzt und 72 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$



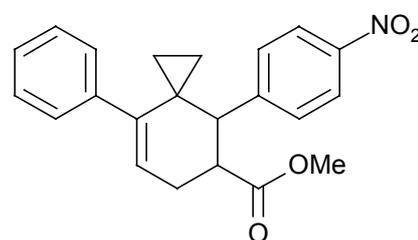
wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 16 mg (7%) von **79** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.47$ .

Fraktion II: 149 mg (47%) **130b** als farbloses Öl,  $R_f = 0.18$ . – IR (Film):  $\nu = 3060\text{ cm}^{-1}$ , 2997, 2951, 2923, 1734 (C=O), 1730 (C=O), 1635 (C=C), 1436, 1371, 1190, 1019. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.39\text{--}0.52$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.66 (d,  $^2J = 13.4$  Hz, 1 H, 4-H), 2.19 (d,  $^2J = 13.4$  Hz, 1 H, 4-H), 2.25 (dd,  $^2J = 17.9$ ,  $^3J = 4.6$  Hz, 1 H, 6-H), 2.76 (dd,  $^2J = 17.9$ ,  $^3J = 3.1$  Hz, 1 H, 6-H), 2.75–3.03 (AB-System,  $\delta_A = 3.00$ ,  $\delta_B = 2.79$ ,  $^2J = 16.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ ), 3.66 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.71 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.46 (dd,  $^3J = 4.6$ ,  $^3J = 3.1$  Hz, 1 H, 7-H), 6.98–7.02 (m, 2 H, Ar-H), 7.20–7.23 (m, 3 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 9.89$  (–, *cPr*-C), 11.97 (–, *cPr*-C), 18.01 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 33.51 (–,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ ), 39.87 (–, C-4), 40.91 (–, C-6), 43.74 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-5), 51.49 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 51.90 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 122.62 (+, C-7), 126.59 (+, Ar-C), 127.39 (+, Ar-C), 129.15 (+, Ar-C), 139.76 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 141.99 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8\*), 171.97 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO), 176.22 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 314 (1) [ $\text{M}^+$ ], 283 (4) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 254 (28) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me} - \text{H}$ ], 241 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ ], 195 (24) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{CO}_2\text{Me} - \text{H}$ ], 181 (58) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me} - \text{CO}_2\text{Me} - \text{H}$ ], 165 (24), 141 (12), 91 (12) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ]. –  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (314.4).

*5-(p-Nitrophenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäuremethylester (p-135)* und *4-(p-Nitrophenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (p-134)*: Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 414 mg (2.00 mmol) *p*-Nitrozimtsäuremethylester (**p-133**) versetzt und 4 d bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 113 mg (31%) von **p-134** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.49$ . – IR (Film):  $\nu = 3040\text{ cm}^{-1}$ , 2957, 1935, 1732 (C=O), 1645 (C=C), 1532, 1435, 1341, 1261, 1174, 1030, 802. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.31\text{--}0.76$  ( $m_c$ , 4 H, *cPr*-H), 2.11 (ddd,  $^2J = 18.0$ ,  $^3J = 5.8$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 6-H), 2.64 (ddd,  $^2J = 18.0$ ,



$^3J = 5.8$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 6-H), 3.09 (ddd,  $^3J = 5.8$ ,  $^3J = 4.9$ ,  $^3J = 4.4$  Hz, 1 H, 5-H), 3.26 (d,  $^3J = 4.4$  Hz, 1 H, 4-H), 3.72 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.66 (dd,  $^3J = 4.9$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 7-H), 7.11–7.14 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.28–7.34 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 7.62 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, 2''-H, 6''-H), 8.20 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, 3''-H, 5''-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 9.41$  (–, cPr-C), 12.86 (–, cPr-C), 20.88 (C<sub>quart</sub>, C-3), 24.40 (–, C-6), 44.97 (+, C-4), 49.40 (+, C-5), 51.76 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.43 (+, C-3'', C-5''), 124.64 (+, C-7), 126.95 (+, C-4'), 127.66 (+, Ar-C), 129.15 (+, Ar-C), 129.22 (+, Ar-C), 139.68 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 141.64 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 146.62 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 150.32 (C<sub>quart</sub>, C-5\*), 173.76 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV), *m/z* (%): 363 (16) [M<sup>+</sup>], 332 (2) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 303 (16) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me – H], 207 (63) [C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>], 176 (100) [C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 130 (20), 102 (20). – C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> (363.4): ber.: C 72.71, H 5.82.

Fraktion II: 225 mg (62%) von **p-135** als gelbe Kristalle, *R<sub>f</sub>* = 0.43. – IR (Film):

$\nu = 3040$  cm<sup>–1</sup>, 2962, 2931, 1735 (C=O), 1651 (C=C),

1532, 1437, 1259, 1176, 1074, 1027, 800. – <sup>1</sup>H-NMR

(250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.12$ –0.18 (m, 1 H, cPr-H), 0.34–

0.43 (m, 1 H, cPr-H), 0.56–0.68 (m, 2 H, cPr-H), 2.48

(ddd,  $^2J = 18.5$ ,  $^3J = 6.2$ ,  $^3J = 3.7$  Hz, 1 H, 6-H), 2.71

(ddd,  $^2J = 18.5$ ,  $^3J = 6.2$ ,  $^3J = 3.7$  Hz, 1 H, 6-H), 2.85 (d,

$^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 4-H), 3.61 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.69 (ddd,  $^3J = 7.1$ ,  $^3J = 6.2$  Hz,  $^3J = 6.2$  Hz,

1 H, 5-H), 5.69 (t,  $^3J = 3.7$  Hz, 1 H, 7-H), 7.08–7.12 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.24–7.32 (m, 3 H,

3'-H, 4'-H, 5'-H), 7.53 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2 H, 2''-H, 6''-H), 8.19 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2 H, 3''-H, 5''-H).

– <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 9.45$  (–, cPr-C), 11.43 (–, cPr-C), 20.05

(C<sub>quart</sub>, C-3), 30.79 (–, C-6), 41.69 (+, C-4), 51.72 (+, OCH<sub>3</sub>), 53.72 (+, C-5), 123.60 (+,

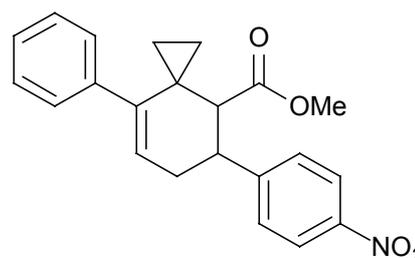
C-3'', C-5''), 123.77 (+, C-7), 126.91 (+, C-4'), 126.91 (+, Ar-C), 128.41 (+, Ar-C), 129.15 (+,

Ar-C), 139.70 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 142.94 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 147.70 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 152.53 (C<sub>quart</sub>,

C-5\*), 172.92 (C<sub>quart</sub>, CO) – MS (70 eV), *m/z* (%): 363 (10) [M<sup>+</sup>], 304 (15) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me],

279 (36), 167 (44), 149 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>], 113 (16). – C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>

(363.4): ber.: C 72.71, H 5.82; gef.: C 72.50, H 5.64.



5-(*m*-Nitrophenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäuremethylester (**m-135**) und 4-(*m*-Nitrophenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**m-134**): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 414 mg (2.00 mmol) *m*-Nitrozimtsäuremethylester (**m-133**) versetzt und 96 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 5 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 29 mg (13%) von **79** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.32$ .

Fraktion II: 139 mg (38%) von **m-133** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.24$ . – IR (Film):

$\nu = 3042 \text{ cm}^{-1}$ , 2958, 2929, 1734 (C=O), 1650 (C=C),

1530, 1437, 1348, 1261, 1200, 1175, 1074, 1027, 805. –

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.30\text{--}0.40$  (m, 1 H,

*cPr*-H), 0.58–0.67 (m, 2 H, *cPr*-H), 0.83–0.97 (m, 1 H,

*cPr*-H), 2.50 (ddd, <sup>2</sup>*J* = 18.4, <sup>3</sup>*J* = 6.3, <sup>3</sup>*J* = 3.6 Hz, 1 H,

6-H), 2.69 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 1 H, 4-H), 2.74 (ddd, <sup>2</sup>*J* = 18.4,

<sup>3</sup>*J* = 6.3, <sup>3</sup>*J* = 3.6 Hz, 1 H, 6-H), 3.63 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.71 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 7.2, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz,

<sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, 1 H, 5-H), 5.71 (t, <sup>3</sup>*J* = 3.6 Hz, 1 H, 7-H), 7.08–7.14 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.20–

7.32 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 7.43 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.7, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 1 H, 5''-H), 7.63 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 7.4,

<sup>4</sup>*J* = 0.9, <sup>4</sup>*J* = 0.8 Hz, 1 H, 6''-H), 8.09 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 7.7, <sup>4</sup>*J* = 1.1, <sup>4</sup>*J* = 0.8 Hz, 1 H, 4''-H), 8.31

(dd, <sup>4</sup>*J* = 1.1, <sup>4</sup>*J* = 0.9 Hz, 1 H, 2''-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):

$\delta = 9.52$  (–, *cPr*-C), 11.77 (–, *cPr*-C), 20.00 (C<sub>quart</sub>, C-3), 30.81 (–, C-6), 41.70 (+, C-4), 51.73

(+, OCH<sub>3</sub>), 53.72 (+, C-5), 123.22 (+, C-3'', C-5''), 124.74 (+, C-7), 126.85 (+, C-4'), 127.43

(+, Ar-C), 129.27 (+, Ar-C), 129.98 (+, Ar-C), 139.71 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 141.91 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*),

144.72 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 149.07 (C<sub>quart</sub>, C-5\*), 173.79 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV), *m/z* (%): 363

(15) [M<sup>+</sup>], 332 (3) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 303 (17) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me – H], 207 (61) [C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>], 176

(100) [C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 130 (24). – C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> (363.4): ber.: C 72.71, H 5.82, N 3.85.

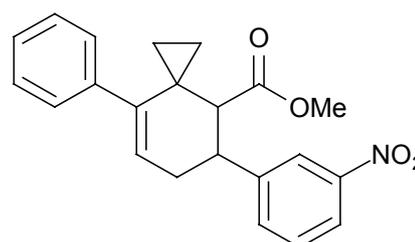
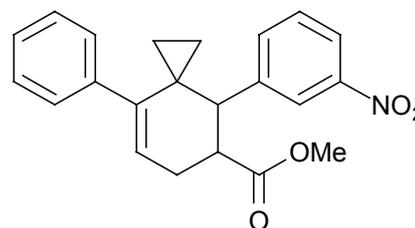
Fraktion III: 46 mg (13%) von **m-135** als gelbliches Öl,

$R_f = 0.22$ . – IR (Film):  $\nu = 3041 \text{ cm}^{-1}$ , 2958, 2930, 1735

(C=O), 1651 (C=C), 1529, 1435, 1347, 1260, 1073, 1027,

802. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.29\text{--}0.87$  (m<sub>c</sub>,

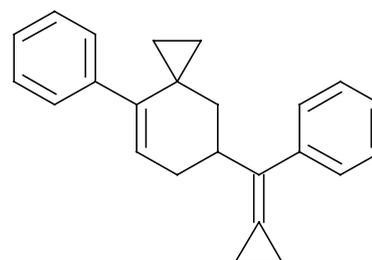
4 H, *cPr*-H), 2.04 (ddd, <sup>2</sup>*J* = 18.2, <sup>3</sup>*J* = 5.5, <sup>3</sup>*J* = 2.8 Hz,



1 H, 6-H), 2.63 (ddd,  $^2J=18.2$ ,  $^3J=4.3$ ,  $^3J=3.4$  Hz, 1 H, 6-H), 3.10 (ddd,  $^3J=5.5$ ,  $^3J=4.3$ ,  $^3J=3.4$  Hz, 1 H, 5-H), 3.22 (d,  $^3J=4.4$  Hz, 1 H, 4-H), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.65 (dd,  $^3J=4.3$ ,  $^3J=2.8$  Hz, 1 H, 7-H), 7.15–7.19 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.22–7.34 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 7.51 (dd,  $^3J=7.5$ ,  $^3J=7.3$  Hz, 1 H, 5''-H), 7.80 (ddd,  $^3J=7.3$ ,  $^4J=1.0$ ,  $^4J=0.8$  Hz, 1 H, 6''-H), 8.11 (ddd,  $^3J=7.5$ ,  $^4J=1.1$ ,  $^4J=0.8$  Hz, 1 H, 4''-H), 8.37 (dd,  $^4J=1.1$ ,  $^4J=1.0$  Hz, 1 H, 2''-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 9.58 (–, cPr-C), 13.00 (–, cPr-C), 20.72 (C<sub>quart</sub>, C-3), 23.69 (–, C-6), 44.91 (+, C-4), 49.05 (+, C-5), 51.75 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.24 (+, C-3'', C-5''), 124.54 (+, C-7), 126.93 (+, C-4'), 127.70 (+, Ar-C), 129.29 (+, Ar-C), 129.97 (+, Ar-C), 139.71 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 141.96 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 144.74 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 148.18 (C<sub>quart</sub>, C-5\*), 173.74 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV), *m/z* (%): 363 (9) [M<sup>+</sup>], 304 (17) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me], 149 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>], 113 (19). – C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> (363.4): ber.: C 72.71, H 5.82, N 3.85.

*5-(o-Nitrophenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäuremethylester (o-135)*, *4-(o-Nitrophenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (o-134)* und *5-[Cyclopropyliden(phenyl)methyl]-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en (136)*: Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 414 mg (2.00 mmol) *o*-Nitrozimtsäuremethylester (*o*-**133**) versetzt und 96 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 83 mg (27%) von **136** als gelbliches Öl, *R<sub>f</sub>* = 0.86. – IR (Film):  $\nu$  = 3057 cm<sup>-1</sup>, 2966, 2918, 2849, 1771, 1717, 1675 (C=C), 1598, 1491, 1446, 1260, 1095, 1025, 801. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.38–0.52 (m, 2 H, cPr-H), 0.60–0.64 (m, 1 H, cPr-H), 0.75 (m, 1 H, cPr-H), 1.17–1.40 (m<sub>c</sub>, 4 H, cPr-H), 1.35 (dd,  $^2J=12.8$ ,  $^3J=2.9$  Hz, 1 H, 4-H), 2.34 (dd,  $^2J=12.8$ ,  $^3J=11.9$  Hz, 1 H, 4-H), 2.49 (dd,  $^3J=8.3$ ,  $^3J=3.7$  Hz, 2 H, 6-H), 3.36 (ddt,  $^3J=11.9$ ,  $^3J=8.3$ ,  $^3J=2.9$  Hz, 1 H, 5-H), 5.59 (t,  $^3J=3.7$  Hz, 1 H, 7-H), 7.2–7.4 (m, 10 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 1.71 (–,

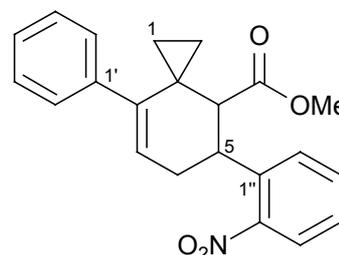


*cPr-C*), 3.29 (–, *cPr-C*), 11.34 (–, C-1\*), 13.09 (–, C-2\*), 21.33 ( $C_{\text{quart}}$ , C-3), 27.71 (–, C-4), 38.14 (+, C-5), 40.74 (–, C-6), 119.36 (+, C-7), 126.40 (+, Ar-C), 127.33 (+, Ar-C), 127.41 (+, Ar-C), 127.68 (+, Ar-C), 128.10 (+, Ar-C), 129.27 (+, Ar-C), 131.55 ( $C_{\text{quart}}$ , C-8\*), 140.76 ( $C_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 141.52 ( $C_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 142.85 ( $C_{\text{quart}}$ , *cPr-C*\*), 152.99 ( $C_{\text{quart}}$ , C=*cPr*\*). – MS (70 eV), *m/z* (%): 312 (100) [ $M^+$ ], 284 (61) [ $M^+ - C_2H_4$ ], 255 (72) [ $M^+ - 2 \times C_2H_4 - H$ ], 167 (83) [ $M^+ - C_3H_4 - C_2H_4$ ]. –  $C_{24}H_{24}$  (312.5): 312.1878 (korrekte HRMS).

Fraktion II: 29 mg (13%) von **79** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.52$ .

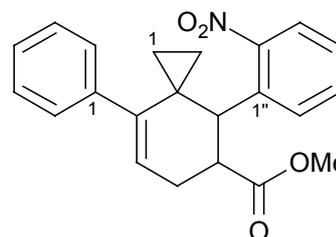
Fraktion III: 92 mg (25%) eines Gemisches von ***o*-135** und ***o*-134** (2 : 3,  $^1H$ -NMR) als gelbliches Öl,  $R_f = 0.31$ . – ***o*-135**:  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta = 0.27$ – $0.75$  (m, 4 H, *cPr*-H), 2.43 (ddd,  $^2J = 18.3$ ,  $^3J = 7.1$ ,  $^3J = 3.4$  Hz, 1 H, 6-H), 2.87 (ddd,  $^2J = 18.3$ ,  $^3J = 5.8$ ,  $^3J = 4.2$  Hz, 1 H, 6-H), 3.06 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H, 4-H), 3.51 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.01 (ddd,  $^3J = 7.9$ ,  $^3J = 7.1$ ,  $^3J = 5.8$  Hz, 1 H, 5-H), 5.69 (dd,  $^3J = 4.2$ ,  $^3J = 3.4$  Hz, 1 H, 7-H), 7.10–7.14 (m,



2 H, 2'-H, 6'-H), 7.21–7.32 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 7.41 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, 6''-H), 7.52–7.65 (m, 2 H, 4''-H, 5''-H), 7.75 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H, 3''-H). –  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 9.45$  (–, *cPr*-C), 10.98 (–, *cPr*-C), 20.59 ( $C_{\text{quart}}$ , C-3), 31.69 (–, C-6), 36.29 (+, C-4), 51.56 (+, OCH<sub>3</sub>), 52.84 (+, C-5), 123.86 (+, C-7), 124.41 (+, C-4'), 126.80 (+, Ar-C), 127.18 (+, Ar-C), 127.54 (+, Ar-C), 128.79 (+, Ar-C), 129.22 (+, Ar-C), 132.44 (+, Ar-C), 136.93 ( $C_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 138.92 ( $C_{\text{quart}}$ , C-8\*), 139.73 ( $C_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 142.58 ( $C_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 172.61 ( $C_{\text{quart}}$ , CO). – ***o*-134**:  $^1H$ -NMR (250 MHz,

$CDCl_3$ ):  $\delta = 0.27$ – $0.75$  (m, 4 H, *cPr*-H), 2.16 (ddd,  $^2J = 18.0$ ,  $^3J = 5.6$ ,  $^3J = 3.4$  Hz, 1 H, 6-H), 2.68 (ddd,  $^2J = 18.0$ ,  $^3J = 4.6$ ,  $^3J = 4.2$  Hz, 1 H, 6-H), 3.16 (ddd,  $^3J = 9.3$ ,  $^3J = 5.6$ ,  $^3J = 4.6$  Hz, 1 H, 5-H), 3.70 (d,  $^3J = 9.3$  Hz, 1 H, 4-H), 3.71 (s,



3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.69 (dd,  $^3J = 4.2$ ,  $^3J = 3.4$  Hz, 1 H, 7-H), 7.10–7.14 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.21–7.32 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 7.52–7.65 (m, 2 H, 4''-H, 5''-H), 7.80 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H, 6''-H), 7.95 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H, 3''-H). –  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 9.77$  (–, *cPr*-C), 14.48 (–, *cPr*-C), 21.73 ( $C_{\text{quart}}$ , C-3), 24.30 (–, C-6), 43.77 (+, C-4), 44.29 (+, C-5), 51.72 (+, OCH<sub>3</sub>), 124.23 (+, C-7), 124.81 (+, C-4'), 126.86 (+, Ar-C), 127.54 (+, Ar-C), 127.56 (+, Ar-C), 129.19 (+, Ar-C), 129.95 (+,

Ar-C), 132.37 (+, Ar-C), 136.93 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 139.66 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 142.58 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 150.06 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 173.61 (C<sub>quart</sub>, CO). – **o-135** und **o-134**: IR (Film):  $\nu = 3039 \text{ cm}^{-1}$ , 2956, 2930, 1735 (C=O), 1648 (C=C), 1531, 1435, 1347, 1260, 1201, 1173, 1075, 1028, 801 – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 363 (1) [M<sup>+</sup>], 348 (2) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 332 (5) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 328 (84), 286 (82) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub> – NO<sub>2</sub>], 268 (100), 254 (42) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me – NO<sub>2</sub>], 115 (42), 91 (32) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> (363.4): ber.: C 72.71, H 5.82, N 3.85.

*4-[4-(3-Nitropyridinyl)]-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (138)*, *5-[4-(3-Nitropyridinyl)]-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäuremethylester (139)*: Gemäß AAV 1 wurden 22.4 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 52.2 mg (200  $\mu\text{mol}$ , 20 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 208 mg (1.00 mmol) 3-[4'-(3'-Nitropyridinyl)]acrylsäuremethylester (**137**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Ether) chromatographiert.

Fraktion I: 30 mg (14%) von **79** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.94$ .

Fraktion II: 60 mg (16%) eines Gemisches von **138** und **139** (1.3 : 1, <sup>1</sup>H-NMR) als gelbliche

Kristalle,  $R_f = 0.85$ . – **138**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = 0.58\text{--}0.67$  (m<sub>c</sub>, 4 H, cPr-H), 2.08 (ddd, <sup>2</sup>J = 18.3, <sup>3</sup>J = 5.8,

<sup>3</sup>J = 2.6 Hz, 1 H, 6-H), 2.72 (ddd, <sup>2</sup>J = 18.3, <sup>3</sup>J = 5.4,

<sup>3</sup>J = 3.0 Hz, 1 H, 6-H), 3.13 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.1, <sup>3</sup>J = 5.8,

<sup>3</sup>J = 5.4 Hz, 1 H, 5-H), 3.76 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.76 (d,

<sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 1 H, 4-H), 5.72 (dd, <sup>3</sup>J = 3.0, <sup>3</sup>J = 2.6 Hz, 1 H,

7-H), 7.08–7.16 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.21–7.35 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 7.94 (d,

<sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 1 H, 5''-H), 8.79 (d, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 1 H, 6''-H), 9.07 (s, 1 H, 2''-H). – <sup>13</sup>C-NMR

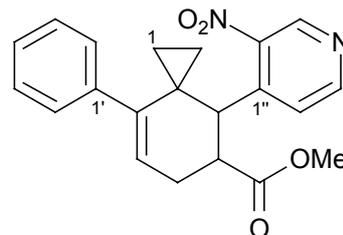
(62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 10.01$  (–, cPr-C), 14.89 (–, cPr-C), 20.36 (C<sub>quart</sub>,

C-3), 30.73 (–, C-6), 36.09 (+, C-4), 44.38 (+, C-5), 51.99 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.75 (+, C-7), 125.09

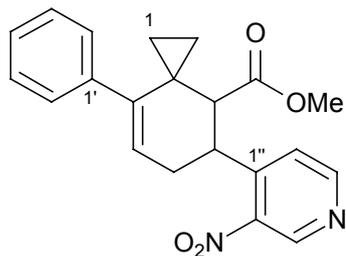
(+, C-5''), 127.14 (+, C-4'), 127.73 (+, Ar-C), 129.16 (+, Ar-C), 139.20 (C<sub>quart</sub>, C-8), 142.96

(C<sub>quart</sub>, C-1'), 145.31 (+, C-6''), 146.32 (C<sub>quart</sub>, C-4''), 148.35 (C<sub>quart</sub>, C-3''), 152.95 (+, C-2''),

172.80 (C<sub>quart</sub>, CO). – **139**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.21\text{--}0.39$  (m, 2 H, cPr-H),



0.41–0.47 (m, 1 H, *cPr*-H), 0.74–0.83 (m, 1 H, *cPr*-H), 2.40 (ddd,  $^2J = 18.6$ ,  $^3J = 6.5$ ,  $^3J = 3.5$  Hz, 1 H, 6-H), 2.88 (ddd,  $^2J = 18.6$ ,  $^3J = 6.4$ ,



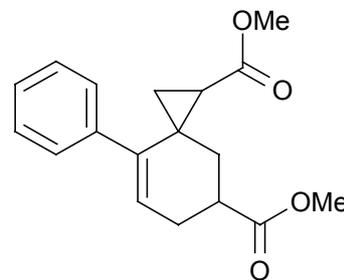
$^3J = 4.1$  Hz, 1 H, 6-H), 3.00 (d,  $^3J = 7.3$  Hz, 1 H, 4-H), 3.57 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.13 (ddd,  $^3J = 7.3$ ,  $^3J = 6.5$ ,  $^3J = 6.4$  Hz, 1 H, 5-H), 5.69 (dd,  $^3J = 4.1$ ,  $^3J = 3.5$  Hz, 1 H, 7-H), 7.08–7.16 (m, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.21–7.35 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 7.61 (d,  $^3J = 5.3$  Hz, 1 H, 3''-H), 8.74 (d,  $^3J = 5.3$  Hz, 1 H, 2''-H), 9.01

(s, 1 H, 6''-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 9.58$  (–, *cPr*-C), 11.33 (–, *cPr*-C), 21.13 (C<sub>quart</sub>, C-3), 23.78 (–, C-6), 42.97 (+, C-5), 51.72 (+, OCH<sub>3</sub>), 52.17 (+, C-4), 123.23 (+, C-7), 124.75 (+, C-5''), 127.04 (+, C-4'), 127.66 (+, Ar-C), 129.12 (+, Ar-C), 139.40 (C<sub>quart</sub>, C-8), 141.93 (C<sub>quart</sub>, C-1'), 145.68 (+, C-6''), 146.13 (C<sub>quart</sub>, C-4''), 146.70 (C<sub>quart</sub>, C-3''), 153.05 (+, C-2''), 172.14 (C<sub>quart</sub>, CO). – C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (364.4).

Fraktion III: 30 mg (14%) von **137**.

## 2.1.2.6. Verwendung von substituiertem Bicyclopropyliden

8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-1,5-dicarbonsäuredimethylester (**156**): Gemäß AAV 1 wurden 22.4 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 52.4 mg (200  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 415 mg (3.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 331 mg (2.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 408 mg (2.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 345 mg (2.50 mmol) Bicyclopropylidencarbonsäuremethylester (**155**) mit 261 mg (3.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und



Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert.

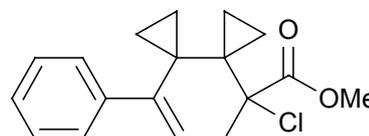
Fraktion I: 40 mg polymeres Material,  $R_f = 0.82$ .

Fraktion II: 216 mg (36%) von **156** als Gemisch zweier Isomere (5 : 4,  $^1\text{H-NMR}$ ), gelbliches Öl,  $R_f = 0.46$ . – Isomer 1:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.14\text{--}1.44$  (m, 2 H, 4-H,  $c\text{Pr-H}$ ), 1.60–1.68 (m, 1 H,  $c\text{Pr-H}$ ), 1.74–1.91 (m, 1 H, 4-H), 2.16–2.32 (m, 1 H,  $c\text{Pr-H}$ ), 2.43–2.70 (m, 2 H, 6-H), 2.80–2.88 (m, 1 H, 1-H), 3.06–3.10 (m, 1 H, 5-H), 3.33 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.34 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.87 (dd,  $^3J = 4.9$ ,  $^3J = 4.0$  Hz, 1 H, 7-H), 7.06–7.30 (m, 5 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 17.85$  (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 27.08 (–, C-4), 28.77 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 29.27 (+, C-1), 37.34 (–, C-6), 38.41 (+, C-5), 51.11 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 51.79 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 126.35 (+, C-7\*), 127.37 (+, Ar-C\*), 127.71 (+, Ar-C), 129.27 (+, Ar-C), 141.05 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 141.28 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8\*), 170.47 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO), 175.13 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – Isomer 2:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.14\text{--}1.44$  (m, 2 H, 4-H,  $c\text{Pr-H}$ ), 1.60–1.68 (m, 1 H,  $c\text{Pr-H}$ ), 1.74–1.91 (m, 1 H, 4-H), 2.16–2.32 (m, 1 H,  $c\text{Pr-H}$ ), 2.43–2.70 (m, 2 H, 6-H), 2.80–2.88 (m, 1 H, 1-H), 3.06–3.10 (m, 1 H, 5-H), 3.33 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.34 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.76 (dd,  $^3J = 3.8$ ,  $^3J = 3.7$  Hz, 1 H, 7-H), 7.06–7.30 (m, 5 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 19.68$  (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 28.62 (–, C-4), 30.07 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 30.35 (+, C-1), 38.65 (–, C-6), 39.24 (+, C-5), 51.16 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 51.64 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 126.31 (+, C-7\*), 127.26 (+, Ar-C\*), 127.92 (+, Ar-C), 129.62 (+, Ar-C), 138.97 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 140.60 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8\*), 170.51 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO), 175.17 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – **156**: IR (Film):  $\nu = 3022\text{ cm}^{-1}$ , 2995, 2951, 1750

(C=O), 1736 (C=O), 1641 (C=C), 1512, 1436, 1261, 1193, 1170, 1022. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 300 (14)  $[M^+]$ , 268 (13)  $[M^+ - OCH_3 - H]$ , 240 (55)  $[M^+ - CO_2Me - H]$ , 225 (1)  $[M^+ - CO_2Me - CH_3 - H]$ , 209 (19)  $[M^+ - CO_2Me - OCH_3 - H]$ , 181 (100)  $[M^+ - 2 \times CO_2Me - H]$ , 167 (36), 91 (6)  $[C_7H_7^+]$ , 59 (5)  $[CO_2Me^+]$ . –  $C_{18}H_{20}O_4$  (300.4).

### 2.1.2.7. 2-Chlor-2-cyclopropylidenacetat in der Heck-Diels-Alder-Reaktion

5-Chlor-[4,4]ethano-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**165**): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%)  $Pd(OAc)_2$ , 24.2 mg (100  $\mu$ mol, 10 mol%)  $PPh_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $K_2CO_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $Et_4NCl$ , 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden



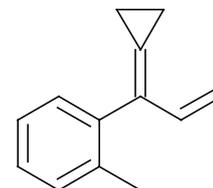
(**48**) mit 293 mg (2.00 mmol) Methyl 2-Chlor-2-cyclopropylidenacetat (**157**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $MgSO_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 50 mg (17%) **165** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.61$ . – IR (Film):  $\nu = 3079\text{ cm}^{-1}$ , 3000, 2951, 1743 (C=O), 1718, 1653 (C=C), 1437, 1275, 1028, 764. –  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.64$ – $1.11$  (m, 8 H,  $cPr$ -H), 2.78 (dd,  $^2J = 17.1$ ,  $^3J = 2.4$  Hz, 1 H, 6-H), 3.27 (dd,  $^2J = 17.1$ ,  $^3J = 5.3$  Hz, 1 H, 6-H), 3.82 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 5.50 (dd,  $^3J = 5.3$ ,  $^3J = 2.4$  Hz, 1 H, 7-H), 6.95–6.99 (m, 2 H, Ar-H), 7.20–7.26 (m, 3 H, Ar-H). –  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 5.95$  (–,  $cPr$ -C), 7.50 (–, 2  $\times$   $cPr$ -C), 10.37 (–,  $cPr$ -C), 24.54 ( $C_{quart}$ ,  $cPr$ -C), 26.86 ( $C_{quart}$ ,  $cPr$ -C), 38.58 (–, C-6), 52.44 (+,  $OCH_3$ ), 70.61 ( $C_{quart}$ , C-5), 122.83 (+, C-7\*), 126.76 (+, C-4\*), 127.45 (+, Ar-C), 129.31 (+, Ar-C), 139.82 ( $C_{quart}$ , Ar-C\*), 142.68 ( $C_{quart}$ , C-8\*), 170.00 ( $C_{quart}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 302/304 (12/4)  $[M^+]$ , 267 (100)  $[M^+ - Cl]$ , 235 (28)  $[M^+ - Cl - OCH_3 - H]$ , 207 (92)  $[M^+ - Cl - CO_2Me - H]$ , 179 (85)  $[M^+ - Cl - CO_2Me - C_2H_5]$ , 165 (65)  $[M^+ - Cl - CO_2Me - C_2H_5 - CH_3]$ , 91 (82)  $[C_7H_7^+]$ , 59 (24)  $[CO_2Me^+]$ . –  $C_{18}H_{19}ClO_2$  (302.8).

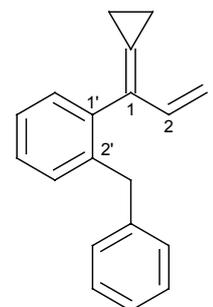
Fraktion II: 65 mg polymeres Material,  $R_f = 0.55$ .

### 2.1.2.8. Synthese von Allylidencyclopropanen und ihre Verwendung als Diene

*1-Cyclopropyliden-1-(2-methylphenyl)propen (166a)*: In einer 25-ml-Pyrex-Flasche wurden 5 ml trockenes Acetonitril 5 min mit Argon gespült und mit 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub> sowie 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%) PPh<sub>3</sub> versetzt. Die Lösung wurde 5 min gerührt, danach 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 166 mg (2 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 218 mg (1.00 mmol) *o*-Iodtoluol (**127a**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) hinzugegeben. Man ließ 4 h bei 80 °C und danach 12 h bei Raumtemp. rühren, abkühlen und fügte 10 ml Pentan hinzu, filtrierte durch Celite, wusch die organische Phase mit Wasser (5  $\times$  10 ml), trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan) chromatographiert, man erhielt 124 mg (73%) **166a** als klares Öl,  $R_f = 0.60$ . – IR (Film):  $\nu = 3061 \text{ cm}^{-1}$ , 2963, 2935, 1773 (C=O), 1684, 1633 (C=C), 1457, 1381, 1037, 761, 731. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.84\text{--}1.04$  (m<sub>c</sub>, 4 H, *cPr*-H), 2.20 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.95 (dd, <sup>2</sup>*J* = 1.5, <sup>3</sup>*J* = 17.5 Hz, 1 H, 3-H), 5.08 (dd, <sup>2</sup>*J* = 1.5, <sup>3</sup>*J* = 9.8 Hz, 1 H, 3-H), 6.85 (dd, <sup>3</sup>*J* = 17.5, <sup>3</sup>*J* = 9.8 Hz, 1 H, 2-H), 7.11–7.25 (m, 4 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 2.80$  (–, *cPr*-C), 3.18 (–, *cPr*-C), 19.83 (+, CH<sub>3</sub>), 114.28 (–, C-3), 125.89 (+, Ar-C), 127.47 (+, Ar-C), 130.12 (+, Ar-C), 130.27 (+, Ar-C), 130.75 (C<sub>quart</sub>, *cPr*-C), 136.59 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 138.03 (+, C-2), 139.20 (C<sub>quart</sub>, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 170 (24) [M<sup>+</sup>], 155 (100) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 141 (24) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub> – CH<sub>2</sub>], 129 (60) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub> – C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>], 115 (40). – C<sub>13</sub>H<sub>14</sub> (170.3).



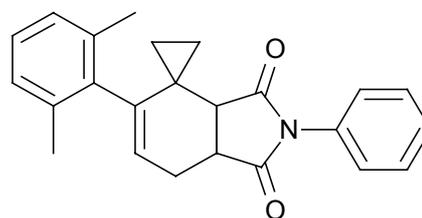
*1-Cyclopropyliden-1-(2-benzylphenyl)propen (166b)*: In einer 25-ml-Pyrex-Flasche wurden 5 ml trockenes Acetonitril 5 min mit Argon gespült und mit 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub> sowie 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%) PPh<sub>3</sub> versetzt. Die Lösung wurde 5 min gerührt, danach 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 166 mg (2 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 294 mg (1.00 mmol) *o*-Benzyliodbenzol (**127c**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) hinzugegeben. Man ließ 20 h bei 80 °C rühren, abkühlen und fügte 10 ml Pentan hinzu, filtrierte durch Celite, wusch die organische Phase mit Wasser (5  $\times$  10 ml), trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Rotati-



onsverdampfer. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan) chromatographiert, man erhielt 98 mg (40%) **166b** als klares Öl,  $R_f = 0.63$ . – IR (Film):  $\nu = 3057 \text{ cm}^{-1}$ , 3004, 2959, 2935, 1770 (C=O), 1635 (C=C), 1456, 1380, 1035, 760, 729. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.69\text{--}1.07$  ( $m_c$ , 4 H,  $c\text{Pr-H}$ ), 4.01 (br. s, 2 H, Benzyl- $\text{CH}_2$ ), 5.08 (dd,  $^2J = 0.6$ ,  $^3J = 17.5$  Hz, 1 H, 3-H), 5.20 (dd,  $^2J = 0.6$ ,  $^3J = 10.4$  Hz, 1 H, 3-H), 6.61 (dd,  $^3J = 17.5$ ,  $^3J = 10.4$ , 1 H, 2-H), 6.09–7.34 (m, 9 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 2.79$  (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 3.09 (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 39.70 (–, Benzyl- $\text{CH}_2$ ), 114.26 (–, C-3), 125.93 (+, Ar-C), 126.49 (+, Ar-C), 128.72 (+, Ar-C), 129.26 (+, Ar-C), 129.38 (+, Ar-C), 130.44 (+, Ar-C), 130.51 (+, Ar-C), 130.58 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $c\text{Pr-C}$ ), 138.50 (+, C-2), 139.20 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1), 139.40 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 141.91 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 144.01 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C). –  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}$  (246.4).

*1-Cyclopropyliden-1-(2,6-dimethylphenyl)propen* (**166c**): Gemäß AAV 1 wurden 56.0 mg (249  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 131 mg (50.0  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 1.39 g (10.0 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 830 mg (5.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$  und 1.16 g (5.00 mmol) 2,6-Dimethyliodobenzol (**127g**) in 2 ml MeCN mit 601 mg (7.50 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) versetzt und 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan) chromatographiert, man erhielt 839 mg (91%) **166c** als klares Öl,  $R_f = 0.64$ .

*N-Phenyl-8-(2,6-dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-4,5-dicarbonsäureimid* (**168**): In einem 2 ml-Schraubdeckelglaschen wurden 184 mg (1.00 mmol) **166c** und 250 mg (1.44 mmol) *N*-Phenylmaleimid (**167**) in 1 ml DMF für 4 d bei 120 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ent-

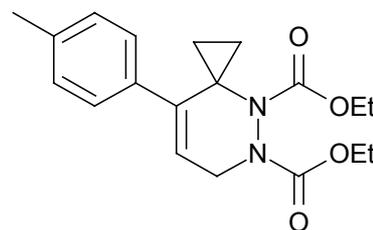


fernt und der Rückstand an 20 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 1 : 1) chromatographiert. Man erhielt 170 mg (48%) **168** als weiße Kristalle,  $R_f = 0.63$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.40$  (ddd,  $^2J_{1A,1B} = 4.4$ ,  $^3J_{1A,2A} = 10.5$ ,  $^3J_{1A,2B} = 5.5$  Hz, 1 H, 1- $\text{H}_A$ ), 0.58 (ddd,  $^2J_{1A,1B} = 4.4$ ,  $^3J_{1B,2B} = 10.0$ ,  $^3J_{1B,2A} = 4.0$  Hz, 1 H, 1- $\text{H}_B$ ), 0.88 (ddd,  $^2J_{2A,2B} = 6.0$ ,  $^3J_{2A,1A} = 10.5$ ,  $^3J_{2A,1B} = 4.0$  Hz, 1 H, 2- $\text{H}_A$ ), 1.40 (ddd,  $^2J_{2A,2B} = 6.0$ ,  $^3J_{2B,1B} = 10.0$ ,

$^3J_{2B,1A} = 5.0$  Hz, 1 H, 2- $H_B$ ), 2.12 (s, 3 H, Ar- $CH_3$ ), 2.20 (s, 3 H, Ar- $CH_3$ ), 2.70 (ddd,  $^2J = 15.6$ ,  $^3J = 7.4$ ,  $^3J = 3.3$  Hz, 1 H, 6-H), 2.73 (d,  $^3J = 9.4$  Hz, 1 H, 4-H), 2.99 (ddd,  $^2J = 15.6$ ,  $^3J = 6.4$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 6-H), 3.51 (ddd,  $^3J = 9.4$ ,  $^3J = 7.4$ ,  $^3J = 6.4$  Hz, 1 H, 5-H), 5.85 (dd,  $^3J = 3.3$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 7-H), 6.95–7.09 (m, 3 H, Ar-H), 7.22–7.51 (m, 5 H, Ar-H). –  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 8.59$  (–,  $cPr$ -C), 13.85 (–,  $cPr$ -C), 20.33 (+, Ar- $CH_3$ ), 20.54 (+, Ar- $CH_3$ ), 21.11 ( $C_{quart}$ ,  $cPr$ -C), 23.07 (–, C-6), 41.48 (+, C-4), 47.77 (+, C-5), 126.00 (+, Ar-C), 126.08 (+, Ar-C), 126.17 (+, Ar-C), 126.99 (+, C-7), 127.62 (+, Ar-C), 128.39 (+, Ar-C), 129.03 (+, Ar-C), 129.08 (+, Ar-C), 131.99 ( $C_{quart}$ , C-8), 134.12 (+, Ar-C), 136.14 ( $C_{quart}$ , Ar-C), 136.81 ( $C_{quart}$ , Ar-C), 137.54 ( $C_{quart}$ , Ar-C), 142.01 ( $C_{quart}$ , C-1"), 177.20 ( $C_{quart}$ , CO), 178.84 ( $C_{quart}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 357 (100) [ $M^+$ ], 342 (16) [ $M^+ - CH_3$ ], 328 (5) [ $M^+ - C_2H_5$ ], 209 (28), 195 (62), 181 (28), 91 (12) [ $C_7H_7^+$ ]. –  $C_{24}H_{23}NO_2$  (357.5): ber.: C 80.65, H 6.49; gef. C 79.60, H 6.30.

*8-Phenyl-4,5-diazaspiro[2.5]oct-7-en-4,5-dicarbonsäurediethylester (171)*: In einem 5 ml

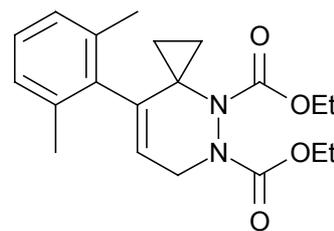
Pyrex-Fläschchen wurden in 2 ml MeCN 22.6 mg (100  $\mu$ mol, 5 mol%), 78.7 mg (300  $\mu$ mol, 15 mol%)  $PPh_3$ , 436 mg (2.00 mmol) *p*-Iodtoluol (**94**), 552 mg (4.00 mmol)  $K_2CO_3$ , 331 mg (2.00 mmol)  $Et_4NCl$  und 320 mg (4.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) gelöst und 12 h bei 80 °C gerührt. Danach



wurden zu der Lösung 697 mg (4.00 mmol) DEAD (**169**) hinzugegeben und weitere 2 h bei 50 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $MgSO_4$  wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert. Man erhielt 121 mg (18%) **171** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.41$ . –  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.33$ – $0.47$  (m, 1 H,  $cPr$ -H), 1.08–1.39 (m, 9 H,  $CO_2CH_2CH_3$ ,  $cPr$ -H), 2.25 (s, 3 H, Ar- $CH_3$ ), 4.08 (dd,  $^2J = 10.4$ ,  $^3J = 3.4$  Hz, 1 H, 6-H), 4.12–4.32 (m, 4 H,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 4.53 (dd,  $^2J = 10.4$ ,  $^3J = 4.0$  Hz, 1 H, 6-H), 5.45 (dd,  $^3J = 4.0$ ,  $^3J = 3.4$  Hz, 1 H, 7-H), 7.01 (d,  $^3J = 4.6$  Hz, 2 H, Ar-H), 7.09 (d,  $^3J = 4.6$  Hz, 2 H, Ar-H). –  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 12.28$  (–,  $cPr$ -C), 14.47 (+,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 14.54 (+,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 15.28 (–,  $cPr$ -C), 21.10 (+, Ar- $CH_3$ ), 42.48 (–, C-6), 44.61 ( $C_{quart}$ ,  $cPr$ -C), 61.90 (–,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 62.58 (–,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 120.29 (+, C-7), 128.59 (+, Ar-C), 128.63 (+, Ar-C), 134.34 ( $C_{quart}$ , Ar-C), 137.35 ( $C_{quart}$ , Ar-C), 142.00

( $C_{\text{quart}}$ , C-8), 155.45 ( $C_{\text{quart}}$ , CO), 157.29 ( $C_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 344 (46) [ $M^+$ ], 315 (3) [ $M^+ - C_2H_5$ ], 299 (24) [ $M^+ - OC_2H_5$ ], 271 (68) [ $M^+ - CO_2Et$ ], 254 (29) [ $M^+ - 2 \times OC_2H_5$ ], 238 (54) [ $M^+ - OC_2H_5 - O_2C_2H_5$ ], 225 (26) [ $M^+ - CO_2C_2H_5 - OC_2H_5 - H$ ], 176 (50), 109 (100), 45 (34) [ $C_2H_5^+$ ]. –  $C_{19}H_{24}N_2O_4$  (344.4).

*8-(2,6-Dimethylphenyl)-4,5-diazaspiro[2.5]oct-7-en-4,5-dicarbonsäurediethylester (172)*: In einem 5 ml Pyrex-Fläschchen wurden in 1 ml DMF 184 mg (1.00 mmol) **166c** gelöst, 261 mg (1.50 mmol) DEAD (**169**) hinzugegeben und 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $MgSO_4$  wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert.



Fraktion I: 12 mg (7%) **166c**,  $R_f = 0.77$ .

Fraktion II: 82 mg (23%) **172** als farblose Kristalle,  $R_f = 0.54$ , Smp.: 76 °C. –  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.52$  (ddd,  $^2J_{1A,1B} = 1.9$ ,  $^3J_{1A,2A} = 12.0$ ,  $^3J_{1A,2B} = 6.2$  Hz, 1 H, 1- $H_A$ ), 0.80 (ddd,  $^2J_{1B,1A} = 1.9$ ,  $^3J_{1B,2B} = 13.4$ ,  $^3J_{1B,2A} = 6.1$  Hz, 1 H, 1- $H_B$ ), 1.10 (ddd,  $^2J_{2A,2B} = 3.1$ ,  $^3J_{2A,1A} = 12.0$ ,  $^3J_{2A,1B} = 6.1$  Hz, 1 H, 2- $H_A$ ), 1.18–1.39 (m, 6 H,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 1.74 (ddd,  $^2J_{2B,2A} = 3.1$ ,  $^3J_{2B,1B} = 13.4$ ,  $^3J_{2B,1A} = 6.2$  Hz, 1 H, 2- $H_B$ ), 2.20 (s, 3 H, Ar- $CH_3$ ), 2.27 (s, 3 H, Ar- $CH_3$ ), 4.11 (dd,  $^2J = 17.7$ ,  $^3J = 1.9$  Hz, 1 H, 6-H), 4.18–4.32 (m, 4 H,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 4.53 (dd,  $^2J = 17.7$ ,  $^3J = 4.3$  Hz, 6-H), 5.49 (dd,  $^3J = 4.3$ ,  $^3J = 1.9$  Hz, 1 H, 7-H), 6.98–7.11 (m, 3 H, Ar-H). –  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 12.52$  (–,  $cPr-C$ ), 14.38 (+,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 14.66 (+,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 14.86 (–,  $cPr-C$ ), 20.14 (+, Ar- $CH_3$ ), 42.45 ( $C_{\text{quart}}$ ,  $cPr-C$ ), 43.20 (–, C-6), 61.95 (–,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 62.55 (–,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 120.89 (+, C-7), 127.21 (+, C-4'), 127.48 (+, Ar-C), 135.40 ( $C_{\text{quart}}$ , Ar-C), 136.08 ( $C_{\text{quart}}$ , Ar-C), 137.99 (+, Ar-C), 139.30 ( $C_{\text{quart}}$ , C-8), 155.45 ( $C_{\text{quart}}$ , CO), 156.65 ( $C_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 358 (51) [ $M^+$ ], 329 (9) [ $M^+ - C_2H_5$ ], 299 (8) [ $M^+ - 2 \times C_2H_5 - H$ ], 285 (15) [ $M^+ - CO_2C_2H_5$ ], 271 (39) [ $M^+ - NCO_2C_2H_5$ ], 83 (100), 45 (34) [ $C_2H_5^+$ ]. –  $C_{20}H_{26}N_2O_4$  (358.4).

## 2.1.3. Oligohalogenbenzole als Substrate

1,4-Bis[5-methoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl]benzol (**177a**) und *trans*-3-{*p*-(5-Methoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl)-phenyl}-acrylsäuremethylester (**178a**): Variante a): In einem wiederverschließbaren Teflonegefäß wurden 11.2 mg (49.9 µmol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150 µmol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 320 mg (4.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 330 mg (1.00 mmol) 1,4-Diodbenzol (**176a**), 405 mg (4.00 mmol) Triethylamin und 344 mg (4.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) in 5 ml DMF gelöst, und man ließ 21 h bei einem Druck von 10 kbar reagieren. Nach Zugabe von 20 ml Ether wusch man mit H<sub>2</sub>O (5 × 10 ml), trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert, man erhielt 354 mg (87%) **177a** als weiße Kristalle, *R*<sub>f</sub> = 0.71, Smp.: 124–128 °C. – IR (Film):  $\nu = 3049 \text{ cm}^{-1}$ , 2927, 1734 (C=O), 1653

(C=C), 1435, 1169, 1095, 745, 694, 526. –

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.23$

(ddd,  $^2J_{1'A,1'B} = 3.6$ ,  $^3J_{1'A,2'A} = 9.0$ ,

$^3J_{1'A,2'B} = 3.6 \text{ Hz}$ , 2 H, 1'-H<sub>A</sub>), 0.40 (ddd,  $^2J_{1'B,1'A} = 3.6$ ,  $^3J_{1'B,2'B} = 9.5$ ,  $^3J_{1'B,2'A} = 4.0 \text{ Hz}$ ,

2 H, 1'-H<sub>B</sub>), 0.46 (ddd,  $^2J_{2'A,2'B} = 3.0$ ,  $^3J_{2'A,1'A} = 9.5$ ,  $^3J_{2'A,1'B} = 5.9 \text{ Hz}$ , 2 H, 2'-H<sub>A</sub>), 0.66

(ddd,  $^2J_{2'B,2'A} = 3.0$ ,  $^3J_{2'B,1'B} = 9.0$ ,  $^3J_{2'B,1'A} = 4.0 \text{ Hz}$ , 2 H, 2'-H<sub>B</sub>), 1.43 (dd,  $^2J = 12.9$ ,

$^3J = 3.0 \text{ Hz}$ , 2 H, 4'-H), 2.18 (dd,  $^2J = 12.9$ ,  $^3J = 11.9 \text{ Hz}$ , 2 H, 4'-H), 2.34 (ddd,  $^2J = 17.8$ ,

$^3J = 5.7$ ,  $^3J = 4.9 \text{ Hz}$ , 2 H, 6'-H), 2.51 (ddd,  $^2J = 17.8$ ,  $^3J = 9.9$ ,  $^3J = 2.7 \text{ Hz}$ , 2 H, 6'-H), 2.81

(dddd,  $^3J = 11.9$ ,  $^3J = 9.9$ ,  $^3J = 5.7$ ,  $^3J = 3.0 \text{ Hz}$ , 2 H, 5'-H), 3.38 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 5.46 (dd,

$^3J = 4.9$ ,  $^3J = 2.7 \text{ Hz}$ , 2 H, 7'-H), 6.90 (s, 4 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, APT):

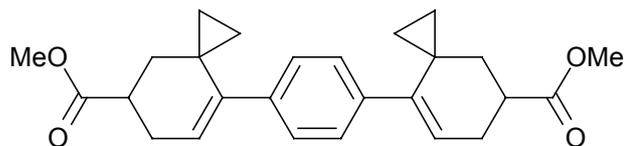
$\delta = 11.59$  (–, *cPr*-C), 12.91 (–, *cPr*-C), 20.09 (–, C-3'), 28.49 (–, C-4'), 37.48 (–, C-6'), 39.38

(+, C-5'), 51.64 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.80 (+, C-7'), 128.25 (+, Ar-C), 138.49 (–, C-8'\*), 142.75 (–,

Ar-C\*), 175.98 (–, CO). – MS (70 eV), *m/z* (%): 406 (31) [M<sup>+</sup>], 183 (100), 152 (6), 108 (14),

84 (14), 77 (6). – C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> (406.5): 406.2144 (korrekte HRMS); ber. C 76.82, H 7.44; gef.

C 76.65, H 7.43.



Variante b): Wie Variante a), im Unterschied setzte man 200 mg (2.50 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 253 mg (2.50 mmol) Triethylamin und 215 mg (2.50 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) ein. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) erhielt man 196 mg (48%) **177a** als weiße Kristalle,  $R_f = 0.64$ , Smp.: 124–128 °C.

Variante c): In einem wiederverschließbaren Teflongefäß wurden 44.9 mg (200 µmol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 92.8 mg (400 µmol, 10 mol%) TFP, 960 mg (12.0 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 1.32 g (4.00 mmol) 1,4-Diiodbenzol (**176a**), 1.21 g (12.0 mmol) Triethylamin und 1.03 g (12.0 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) in 5 ml DMF gelöst und man ließ 21 h bei 80 °C unter einem Druck von 10 kbar reagieren. Nach Zugabe von 20 ml Ether wusch man mit H<sub>2</sub>O (5 × 10 ml), trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde an 75 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 415 mg (28%) **177a** als weiße Kristalle,  $R_f = 0.73$ , Smp.: 124–128 °C.

Fraktion II: 505 mg (39%) **178a** als weiße Kristalle,  $R_f = 0.65$ , Smp.: 58 °C. – IR (Film):

$\nu = 3012 \text{ cm}^{-1}$ , 2997, 2950, 2841, 1734

(C=O), 1719 (C=O), 1634 (C=C), 1435,

1325, 1275, 1169, 1012, 832. – <sup>1</sup>H-NMR

(250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.40\text{--}0.66$  (m, 4 H,

*cPr*-H), 1.50 (dd, <sup>2</sup> $J = 12.0$ , <sup>3</sup> $J = 3.1$  Hz, 1 H, 4''-H), 2.18 (dd, <sup>2</sup> $J = 12.0$ , <sup>3</sup> $J = 11.9$  Hz, 1 H,

4''-H), 2.49 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.1$ , <sup>3</sup> $J = 3.7$  Hz, 2 H, 6''-H), 2.88 (ddd, <sup>3</sup> $J = 11.9$ , <sup>3</sup> $J = 8.1$ , <sup>3</sup> $J = 3.1$  Hz,

1 H, 5''-H), 3.71 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.54 (t, <sup>3</sup> $J = 3.7$  Hz, 1 H, 7''-H), 6.41 (d,

<sup>3</sup> $J = 16.3$  Hz, 1 H, 3-H), 7.05 (d, <sup>3</sup> $J = 7.9$  Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.41 (d, <sup>3</sup> $J = 7.9$  Hz, 2 H, 2'-H,

6'-H), 7.65 (d, <sup>3</sup> $J = 16.3$  Hz, 1 H, 2-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):

$\delta = 11.59$  (–, *cPr*-C), 12.89 (–, *cPr*-C), 20.00 (C<sub>quart</sub>, C-3''), 28.36 (–, C-4''), 37.32 (–, C-6''),

39.23 (+, C-5''), 51.66 (+, 2 × OCH<sub>3</sub>) 117.34 (+, C-3), 124.33 (+, C-7''), 127.30 (+, C-2', C-6'),

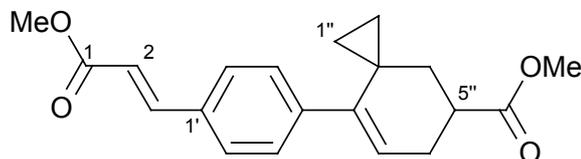
129.72 (+, C-3', C-5'), 132.72 (C<sub>quart</sub>, C-8''\*), 142.31 (C<sub>quart</sub>, C-1'\*), 142.54 (C<sub>quart</sub>, C-4'\*),

144.56 (+, C-2), 167.48 (C<sub>quart</sub>, 1-CO<sub>2</sub>Me), 175.84 (C<sub>quart</sub>, 5''-CO<sub>2</sub>Me). – MS (70 eV),

$m/z$  (%): 326 (38) [M<sup>+</sup>], 311 (1) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 295 (14) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 266 (44)

[M<sup>+</sup> – HOCH<sub>3</sub> – CO], 234 (38), 207 (34) [M<sup>+</sup> – HOCH<sub>3</sub> – CO<sub>2</sub>Me], 165 (32), 91 (18)

[C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (326.4): ber.: C 73.60, H 6.79; gef.: C 73.60, H 6.98.



Variante d): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 165 mg (0.500 mmol) 1,4-Diiodbenzol (**176a**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert, man erhielt 129 mg (64%) **177a** als weiße Kristalle,  $R_f = 0.67$ , Smp.: 124–128 °C.

Variante e) Wie Variante d), im Unterschied wurden 118 mg (0.500 mmol) 1,4-Dibrombenzol (**176b**) eingesetzt. Der Rückstand der Aufarbeitung wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 48 mg (41%) unumgesetztes **176b**,  $R_f = 0.62$ .

Fraktion II: 53 mg (26%) von **177a**,  $R_f = 0.21$ , Smp.: 124–128 °C.

Fraktion III: 53 mg (32%) von **178a**,  $R_f = 0.15$ , Smp.: 58 °C.

*1,4-Bis[5-tert-butoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl]benzol* (**177b**), *trans-3-{p-(5-tert-Butoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl)-phenyl}-acrylsäuremethylester* (**178b**) und *Spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-tert-butylester* (**179b**): Variante a): In einem wiederverschließbaren Teflongefäß wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 320 mg (4.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 330 mg (1.00 mmol) 1,4-Diiodbenzol (**176a**), 405 mg (4.00 mmol) Triethylamin und 512 mg (4.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) in 3 ml DMF gelöst und man ließ 24 h bei einem Druck von 10 kbar reagieren. Nach Zugabe von 20 ml Ether wusch man mit  $\text{H}_2\text{O}$  (5  $\times$  10 ml), trocknete über  $\text{MgSO}_4$  und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 4 : 1) chromatographiert.

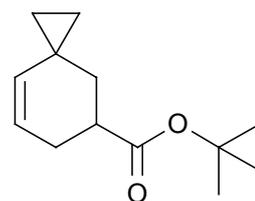
Fraktion I: 60 mg (8%) **179b** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.89$ . – IR (Film):

$\nu = 2976 \text{ cm}^{-1}$ , 2930, 1728 (C=O), 1456, 1367, 1259, 1153, 1018, 851,

716. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.47\text{--}0.65$  (m, 4 H, *cPr*-H),

1.38–1.47 (m, 1 H, 4-H), 1.44 [s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.94 (dd,  $^2J = 12.9$ ,

$^3J = 11.4$  Hz, 1 H, 4-H), 2.46 (dd,  $^3J = 8.0$ ,  $^3J = 3.5$  Hz, 2 H, 6-H),

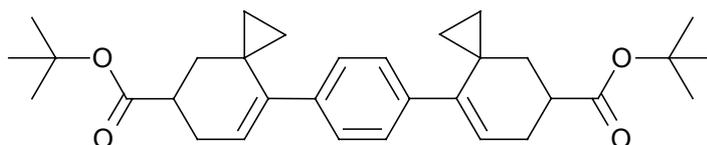


2.59–2.67 (m, 1 H, 5-H), 5.03 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 1 H, 8-H), 5.63 (dt,  $^3J = 8.9$ ,  $^3J = 3.5$  Hz, 1 H, 7-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 13.97$  (–, *cPr*-C), 14.95 (–, *cPr*-C), 17.97 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 27.33 (–, C-4), 27.96 [+ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.44 (–, C-6), 40.19 (+, C-5), 79.80 [ $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 123.62 (+, C-7), 134.18 (+, C-8), 174.82 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 208 (1) [ $\text{M}^+$ ], 152 (40) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ], 135 (20) [ $\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9$ ], 107 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2t\text{Bu}$ ], 79 (48), 57 (48). –  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (208.3).

Fraktion II: 294 mg (60%) **177b** als weiße Kristalle,  $R_f = 0.81$ , Smp.: 121 °C. – IR (KBr):  $\nu = 3085\text{ cm}^{-1}$ , 2925, 1716 (C=O),

1641 (C=C), 1452, 1365, 1257,

1160, 999, 971, 835. –  $^1\text{H}$ -NMR



(250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.40$ – $0.60$

(m, 8 H, *cPr*-H), 1.42 (dd,  $^2J = 12.6$ ,  $^3J = 2.7$  Hz, 2 H, 4'-H), 1.46 [s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.13 (dd,  $^2J = 12.6$ ,  $^3J = 11.9$  Hz, 2 H, 4'-H), 2.41 (dd,  $^3J = 9.7$ ,  $^3J = 3.6$  Hz, 4 H, 6'-H), 2.77 (ddt,  $^3J = 11.9$ ,  $^3J = 9.7$ ,  $^3J = 2.7$  Hz, 2 H, 5'-H), 5.50 (t,  $^3J = 3.6$  Hz, 2 H, 7'-H), 6.89 (s, 4 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.63$  (–, *cPr*-C), 12.82 (–, *cPr*-C), 20.06 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3'), 28.05 [+ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 28.64 (–, C-4'), 37.39 (–, C-6'), 40.41 (+, C-5'), 79.96 [ $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 123.96 (+, C-7'), 128.21 (+, Ar-C), 138.51 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8'\*), 142.66 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 174.94 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 490 (13) [ $\text{M}^+$ ], 433 (7) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 417 (22) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ ], 378 (100) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_4\text{H}_8$ ], 331 (27), 57 (52) [ $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ]. –  $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_4$  (490.7): 490.3083 (korrekte HRMS); ber.: C 78.33, H 8.63; gef.: C 78.09, H 8.49.

Variante b): Wie Variante a), im Unterschied setzte man 22.4 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 78.7 mg (300  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 660 mg (2.00 mmol) 1,4-Diodbenzol (**176a**), 400 mg (5.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 405 mg (4.00 mmol) Triethylamin und 640 mg (5.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) ein. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 2 : 1) erhielt man:

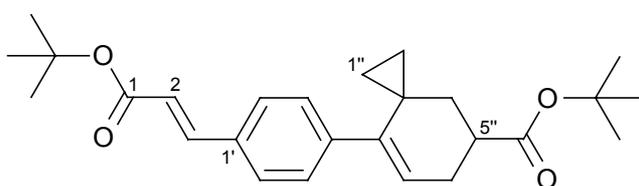
Fraktion I: 196 mg (48%) **177b** als weiße Kristalle,  $R_f = 0.64$ , Smp.: 121 °C.

Fraktion II: 157 mg (19%) **178b** als

gelbliches Öl,  $R_f = 0.62$ . – IR (Film):

$\nu = 3030\text{ cm}^{-1}$ , 2998, 2962, 2841, 1739

(C=O), 1726 (C=O), 1641 (C=C), 1367,



1268, 1155, 1026, 809, 720. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.38–0.64 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.39–1.48 (m, 1 H, 4''-H), 1.46 [s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.52 [s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.12 (dd,  $^2J$  = 12.2,  $^3J$  = 11.8 Hz, 1 H, 4''-H), 2.43 (dd,  $^3J$  = 7.9,  $^3J$  = 3.6 Hz, 2 H, 6''-H), 2.70–2.82 (m, 1 H, 5''-H), 5.52 (t,  $^3J$  = 3.6 Hz, 1 H, 7''-H), 6.32 (d,  $^3J$  = 16.5 Hz, 1 H, 3-H), 7.03 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.38 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.55 (d,  $^3J$  = 16.5 Hz, 1 H, 2-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 11.63 (–, *cPr*-C), 12.82 (–, *cPr*-C), 20.05 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3''), 28.05 [+ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 28.64 (–, C-4'), 37.38 (–, C-6'), 40.40 (+, C-5'), 80.06 [ $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 80.40 [ $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 119.68 (+, C-3), 123.96 (+, C-7''), 127.13 (+, C-2', C-6'), 129.65 (+, C-3', C-5'), 132.92 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8''), 142.30 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 142.66 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 143.23 (+, C-1), 166.88 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , 1-CO<sub>2</sub>Me), 174.95 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , 5''-CO<sub>2</sub>Me). – MS (70 eV), *m/z* (%): 410 (40) [ $\text{M}^+$ ], 353 (5) [ $\text{M}^+$  – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 337 (19) [ $\text{M}^+$  – CO<sub>2</sub>*t*Bu]. – C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (410.6).

Variante c): Analog a) wurden 22.4 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 69.7 mg (300  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%) TFP, 640 mg (8.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 660 mg (2.00 mmol) 1,4-Diiodbenzol (**176a**), 810 mg (8.00 mmol) Triethylamin und 1.03 g (8.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) in 5 ml DMF gelöst. Man ließ 24 h bei 80 °C unter einem Druck von 10 kbar reagieren, nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung an 75 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) erhielt man:

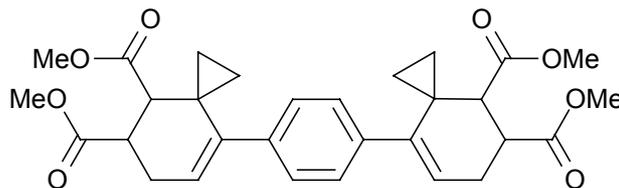
Fraktion I: 135 mg (8%) **179b** als gelbliches Öl,  $R_f$  = 0.92.

Fraktion II: 744 mg (76%) **177b** als weiße Kristalle,  $R_f$  = 0.86, Smp.: 121 °C.

Fraktion III: 118 mg (14%) **178b** als gelbliches Öl,  $R_f$  = 0.82.

Variante d): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 165 mg (0.500 mmol) 1,4-Diiodbenzol (**176a**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 4 : 1) chromatographiert, man erhielt 170 mg (69%) **177b** als weiße Kristalle,  $R_f$  = 0.81.

*1,4-Bis[4,5-dimethoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl]benzol (177c)*: Variante a): In einem wiederverschließbaren Teflongefäß wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 320 mg (4.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 330 mg (1.00 mmol)

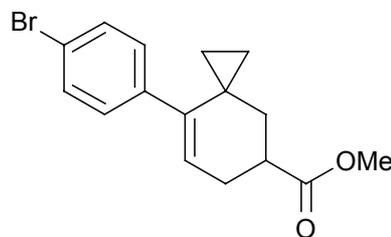


1,4-Diiodbenzol (**176a**), 405 mg (4.00 mmol) Triethylamin und 576 mg (4.00 mmol) (*E*)-1,4-Butendisäuredimethylester (**51c**) in 4 ml DMF gelöst und man ließ 24 h bei einem Druck von 10 kbar reagieren. Nach Zugabe von 20 ml Ether wusch man mit H<sub>2</sub>O (5  $\times$  10 ml), trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 1 : 1) chromatographiert, man erhielt 314 mg (60%) **177c** als weiße Kristalle,  $R_f = 0.42$ , Smp.: 139 °C. – IR (KBr):  $\nu = 3005\text{ cm}^{-1}$ , 2950, 1734 (C=O), 1653 (C=C), 1432, 1374, 1324, 1259, 1157, 1023, 998, 851. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.43\text{--}0.47$  (m, 2 H, *cPr*-H), 0.59–0.66 (m, 6 H, *cPr*-H), 2.49 (ddd, <sup>2</sup> $J = 18.2$ , <sup>3</sup> $J = 6.3$ , <sup>3</sup> $J = 3.7$  Hz, 2 H, 6'-H), 2.57 (ddd, <sup>2</sup> $J = 18.2$ , <sup>3</sup> $J = 12.8$ , <sup>3</sup> $J = 3.8$  Hz, 2 H, 6'-H), 2.94 (d, <sup>3</sup> $J = 6.6$  Hz, 2 H, 4'-H), 3.29 (ddd, <sup>3</sup> $J = 12.8$ , <sup>3</sup> $J = 6.6$ , <sup>3</sup> $J = 6.3$  Hz, 2 H, 5'-H), 3.71 (s, 12 H, OCH<sub>3</sub>), 5.50 (dd, <sup>3</sup> $J = 3.8$ , <sup>3</sup> $J = 3.7$  Hz, 2 H, 7'-H), 6.95 (s, 4 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 10.28$  (–, *cPr*-C), 11.04 (–, *cPr*-C), 20.02 (C<sub>quart</sub>, C-3'), 26.26 (–, C-6'), 41.43 (+, C-4'), 49.26 (+, C-5'), 51.84 (+, OCH<sub>3</sub>), 51.88 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.47 (+, C-7'), 128.31 (+, Ar-C), 138.14 (C<sub>quart</sub>, C-8'\*), 141.56 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 173.29 (C<sub>quart</sub>, CO), 174.52 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 522 (46) [M<sup>+</sup>], 491 (24) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 463 (50) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 431 (43) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> – CH<sub>4</sub>O], 403 (100) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> – CH<sub>4</sub>O – CO], 371 (20), 343 (63) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> – 2 CH<sub>4</sub>O – 2 CO], 283 (38). – C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub> (522.6): 522.2253 (korrekte HRMS); ber.: C 69.95, H 6.56; gef.: 69.10, H 6.64.

Variante b): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 165 mg (0.500 mmol) 1,4-Diiodbenzol (**176a**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 165 mg (2.00 mmol) (*E*)-1,4-Butendisäuredimethylester (**51c**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert, man erhielt 141 mg (54%) **177c** als weiße Kristalle,  $R_f = 0.25$ .

*8-(4-Bromphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (185)*: Gemäß AAV 1 wurden

11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 283 mg (1.00 mmol) *p*-Bromiodbenzol (**184**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) in 5 ml MeCN gelöst und mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 20 h bei 80 °C



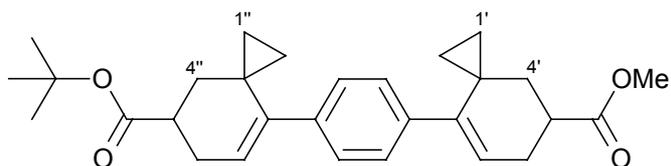
gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 207 mg (64%) **185** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.47$ . – IR (Film):  $\nu = 3060 \text{ cm}^{-1}$ , 2998, 2949, 1734 (C=O), 1653 (C=C), 1559, 1481, 1436, 1260, 1071, 1011, 826. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.38\text{--}0.61$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.49 (dd,  $^2J = 12.7$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.14 (dd,  $^2J = 12.7$ ,  $^3J = 11.9$  Hz, 1 H, 4-H), 2.45 (dd,  $^3J = 8.0$ ,  $^3J = 3.8$  Hz, 2 H, 6-H), 2.87 (ddd,  $^3J = 11.9$ ,  $^3J = 8.0$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 5-H), 3.69 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.50 (t,  $^3J = 3.8$  Hz, 1 H, 7-H), 6.89 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H, 3-H, 5-H), 7.35 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H, 2-H, 6-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.41$  (–, *cPr*-C), 12.65 (–, *cPr*-C), 19.86 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 28.27 (–, C-4), 37.19 (–, C-6), 39.12 (+, C-5), 51.55 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 120.65 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-4'), 124.30 (+, C-7), 130.53 (+, Ar-C), 130.80 (+, Ar-C), 138.99 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'\*), 141.74 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8\*), 175.60 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 322/320 (14/15) [ $\text{M}^+$ ], 291/289 (4/4) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 263/261 (15/16) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$ ], 181 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me} - \text{Br}$ ], 166 (18), 154 (16), 128 (8), 115 (8). –  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$  (321.2): ber.: C 59.83, H 5.33; gef.: C 60.04, H 5.60.

4-[5-*tert*-Butoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl]-1-[5-methoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl]-benzol (**186**): Gemäß AAV 1 wur-

den 6.9 mg (31  $\mu$ mol, 5 mol%)

Pd(OAc)<sub>2</sub>, 16.3 mg (62  $\mu$ mol,

10 mol%) PPh<sub>3</sub>, 171 mg (1.24 mmol)



K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 103 mg (0.62 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 200 mg (0.62 mmol) **185** und 99.0 mg (1.24 mmol)

Bicyclopropyliden (**48**) mit 159 mg (1.24 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und

48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule

2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert, man erhielt 69 mg (25%) **186** als gelbliches Öl, *R*<sub>f</sub> = 0.53. – IR (Film):  $\nu$  = 3079 cm<sup>-1</sup>, 2977, 2929, 1729 (C=O), 1635 (C=C), 1457,

1436, 1367, 1258, 1152, 1021, 838. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.41–0.61 (m, 8 H, *cPr*-H), 1.36–1.54 (m, 2 H, 4'-H, 4''-H), 1.45 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.12 (dd, <sup>3</sup>*J* = 12.0,

<sup>3</sup>*J* = 11.6 Hz, 1 H, 4'-H), 2.17 (dd, <sup>3</sup>*J* = 12.1, <sup>3</sup>*J* = 12.0 Hz, 1 H, 4''-H), 2.41 (dd, <sup>3</sup>*J* = 9.8,

<sup>3</sup>*J* = 3.7 Hz, 2 H, 6''-H), 2.46 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.1, <sup>3</sup>*J* = 3.8 Hz, 2 H, 6'-H), 2.76 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 12.0,

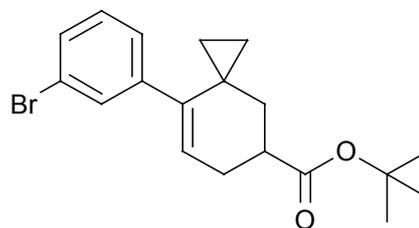
<sup>3</sup>*J* = 9.8, <sup>3</sup>*J* = 2.4 Hz, 1 H, 5''-H), 2.88 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 11.6, <sup>3</sup>*J* = 8.1, <sup>3</sup>*J* = 2.8 Hz, 1 H, 5'-H), 3.69

(s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.48–5.51 (m, 2 H, 7'-H, 7''-H), 6.89 (s, 4 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 11.54 (–, *cPr*-C), 11.63 (–, *cPr*-C), 12.81 (–, *cPr*-C), 12.86 (–, *cPr*-C), 20.05 (C<sub>quart</sub>, C-3', C-3''), 28.05 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.43 (–, C-4'\*), 28.63 (–, C-4''\*),

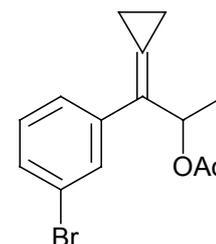
37.93 (–, C-6'\*), 37.42 (–, C-6''\*), 39.32 (+, C-5'), 40.40 (+, C-5''), 51.61 (+, OCH<sub>3</sub>), 79.95 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 123.72 (+, C-7'\*), 123.99 (+, C-7''\*), 128.18 (+, C-2\*, C-6\*), 128.23 (+, C-3\*, C-5\*), 138.36 (C<sub>quart</sub>, C-1\*), 138.59 (C<sub>quart</sub>, C-4\*), 142.65 (C<sub>quart</sub>, C-8'\*), 142.71 (C<sub>quart</sub>, C-8''\*), 174.92 (C<sub>quart</sub>, CO), 175.95 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV), *m/z* (%): 448 (16) [M<sup>+</sup>], 417 (12) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 392 (100) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>*t*Bu + H], 375 (24) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>*t*Bu], 332 (60) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>*t*Bu – CH<sub>3</sub>], 287 (20) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>*t*Bu – CO<sub>2</sub>Me – H], 165 (18) [C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>], 105 (12) [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup> – H], 57 (36) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> (448.6).

8-(3-Bromphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-tert-butylester (**188**) und 1-Cyclopropyliden-1-(3-bromphenyl)-2-acetoxypropan (**189**): In einem 25 ml Pyrex-Gefäß wurden 56.0 mg (250 µmol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 197 mg (750 µmol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 1.04 g (7.50 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 622 mg (5.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 1.41 g (5.00 mmol) *m*-Brom-iodbenzol (**187**) und 600 mg (7.50 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) in 25 ml MeCN gelöst und mit 961 mg (7.50 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 900 mg (50%) **188** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.77$ . – IR (Film):  $\nu = 3042\text{ cm}^{-1}$ , 2997, 2951, 1736 (C=O), 1645 (C=C), 1558, 1479, 1435, 1261, 1073, 1011. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.41\text{--}0.59$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.44 (dd, <sup>2</sup> $J = 12.7$ , <sup>3</sup> $J = 3.0$  Hz, 1 H, 4-H), 1.46 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.11 (dd, <sup>2</sup> $J = 12.7$ , <sup>3</sup> $J = 11.7$  Hz, 1 H, 4-H), 2.42 (dd, <sup>3</sup> $J = 9.7$ , <sup>3</sup> $J = 3.7$  Hz, 2 H, 6-H), 2.75 (ddd, <sup>3</sup> $J = 11.7$ , <sup>3</sup> $J = 9.7$ , <sup>3</sup> $J = 3.0$  Hz, 1 H, 5-H), 5.53 (t, <sup>3</sup> $J = 3.7$  Hz, 1 H, 7-H), 6.95 (ddd, <sup>3</sup> $J = 7.7$ , <sup>4</sup> $J = 1.0$ , <sup>4</sup> $J = 0.9$  Hz, 1 H, 6'-H), 7.11 (dd, <sup>3</sup> $J = 7.8$ , <sup>3</sup> $J = 7.7$  Hz, 1 H, 5'-H), 7.20 (dd, <sup>4</sup> $J = 1.1$ , <sup>4</sup> $J = 1.0$  Hz, 1 H, 2'-H), 7.35 (ddd, <sup>3</sup> $J = 7.8$ , <sup>4</sup> $J = 1.1$ , <sup>4</sup> $J = 0.9$  Hz, 1 H, 4'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.63$  (–, *cPr*-C), 12.74 (–, *cPr*-C), 20.01 (C<sub>quart</sub>, C-3), 28.07 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.54 (–, C-4), 37.28 (–, C-6), 40.30 (+, C-5), 80.11 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 121.53 (C<sub>quart</sub>, C-3'), 124.95 (+, C-7), 127.84 (+, Ar-C), 128.98 (+, Ar-C), 129.65 (+, Ar-C), 131.60 (+, Ar-C), 137.99 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 141.74 (C<sub>quart</sub>, C-1'\*), 175.65 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 362/364 (1/1) [M<sup>+</sup>], 306/308 (20/19) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 289/291 (7/7) [M<sup>+</sup> – OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 261/263 (10/9) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 181 (100) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – Br – H], 165 (16), 152 (16), 57 (36) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>BrO<sub>2</sub> (363.3): ber.: C 62.82, H 6.38; gef.: C 63.03, H 6.45.

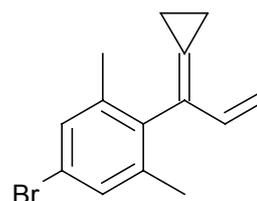


Fraktion II: 125 mg (8%) von **189** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.42$ . – IR (Film):  $\nu = 3040\text{ cm}^{-1}$ , 2978, 2920, 1734 (C=O), 1653 (C=C), 1558, 1370, 1238 (C–O), 1016, 784, 695. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.31\text{--}1.33$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.47 (d, <sup>3</sup> $J = 6.6$  Hz, 3 H, 3-H), 2.05 (s, 3 H, OAc), 5.97 (q, <sup>3</sup> $J = 6.6$  Hz, 1 H, 2-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup> $J = 7.9$ , <sup>3</sup> $J = 7.9$  Hz, 1 H, 5'-H), 7.37 (ddd, <sup>3</sup> $J = 7.9$ , <sup>4</sup> $J = 1.1$ , <sup>4</sup> $J = 1.0$  Hz, 1 H, 6'-H), 7.47 (ddd, <sup>3</sup> $J = 7.9$ , <sup>4</sup> $J = 1.1$ , <sup>4</sup> $J = 1.0$  Hz,



1 H, 6'-H), 7.71 (dd,  $^4J = 1.5$ ,  $^4J = 1.0$  Hz, 1 H, 2'-H). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 294/296 (8/7)  $[M^+]$ , 252/254 (27/25)  $[M^+ - OCH_3]$ , 237 (30)  $[M^+ - OCOCH_3]$ , 155 (84)  $[M^+ - OCOCH_3 - Br - H]$ , 128 (36), 115 (20), 99 (16), 43 (100)  $[COCH_3^+]$ . –  $C_{14}H_{15}BrO_2$  (295.2): ber.: C 56.97, H 5.12; gef.: C 56.09, H 5.35.

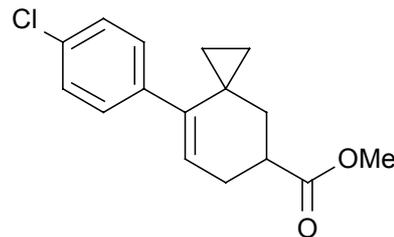
*1-Cyclopropyliden-1-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)propen* (**191**): Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%)  $Pd(OAc)_2$ , 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 15 mol%)  $PPh_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $K_2CO_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $Et_4NCl$ , 311 mg (1.00 mmol) 4-Brom-2,6-dimethyljodbenzol (**190**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $MgSO_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.



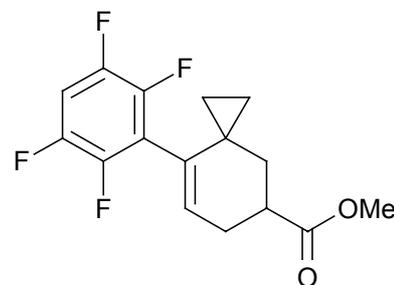
Fraktion I: 114 mg (43%) **191** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.67$  (Pentan). –  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.00$ – $1.36$  ( $m_c$ , 4 H, *cPr*-H), 2.08 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 4.64 (dd,  $^2J = 1.8$ ,  $^3J = 17.4$  Hz, 1 H, 3-H), 5.00 (dd,  $^2J = 1.8$ ,  $^3J = 10.4$  Hz, 1 H, 3-H), 6.74 (dd,  $^3J = 17.4$ ,  $^3J = 10.4$  Hz, 1 H, 2-H). –  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 2.78$  (–, *cPr*-C), 2.82 (–, *cPr*-C), 19.50 (+, 2  $\times$   $CH_3$ ), 113.28 (–, C-3), 120.34 ( $C_{quart}$ , C-4'), 127.42 ( $C_{quart}$ , Ar-C\*), 128.16 ( $C_{quart}$ , *cPr*-C\*), 129.80 (+, C-3', C-5'), 136.42 (+, C-2), 137.07 ( $C_{quart}$ , C-1), 138.92 ( $C_{quart}$ , C-2', C-6'). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 262/264 (16/15)  $[M^+]$ , 247/249 (32/31)  $[M^+ - CH_3]$ , 183 (72)  $[M^+ - Br]$ , 168 (100)  $[M^+ - Br - CH_3]$ , 153 (48)  $[M^+ - Br - 2 \times CH_3]$ , 104 (20). –  $C_{14}H_{15}Br$  (263.2).

Fraktion II: 20 mg (10%) **179b** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.80$  (Pentan/Ether 5 : 1).

*8-(4-Chlorphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (194)*: Gemäß AAV 1 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 166 mg (1.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 238 mg (1.00 mmol) *p*-Chloriodbenzol (**193**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) in 1 ml MeCN gelöst und mit 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 20 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert, man erhielt 212 mg (77%) **194** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.78$ . – IR (Film):  $\nu = 3080 \text{ cm}^{-1}$ , 2998, 2949, 2910, 1734 (C=O), 1593, 1486, 1436, 1260, 1170, 1089, 1016, 831. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.38\text{--}0.61$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.49 (dd,  $^2J = 12.3$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.15 (dd,  $^2J = 12.3$ ,  $^3J = 12.1$  Hz, 1 H, 4-H), 2.46 (dd,  $^3J = 8.1$ ,  $^3J = 3.8$  Hz, 2 H, 6-H), 2.88 (ddd,  $^3J = 12.1$ ,  $^3J = 8.1$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 5-H), 3.69 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.50 (t,  $^3J = 3.8$  Hz, 1 H, 7-H), 6.95 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.30 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.48$  (–, *cPr*-C), 12.72 (–, *cPr*-C), 19.99 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 28.37 (–, C-4), 37.30 (–, C-6), 39.23 (+, C-5), 51.62 (+, OCH<sub>3</sub>), 124.41 (+, C-7), 127.66 (+, Ar-C), 130.51 (+, Ar-C), 132.58 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-4'), 138.61 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8\*), 141.84 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'\*), 175.73 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 276 (19) [ $\text{M}^+$ ], 245 (6) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 217 (34) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$ ], 181 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me} - \text{Cl}$ ], 165 (26) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4$ ], 155 (30), 115 (13). –  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClO}_2$  (276.8).



*8-(2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (197b)*: In einem wiederverschließbaren Teflونغefäß wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 240 mg (3.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**), 420 mg (1.00 mmol) 1,4-Diod-tetrafluorbenzol (**196**), 304 mg (3.00 mmol) Triethylamin und 258 mg (3.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) in 3 ml DMF gelöst und man ließ 26 h bei einem Druck von 10 kbar reagieren. Nach Zugabe von 20 ml Ether wusch man mit  $\text{H}_2\text{O}$  (5  $\times$  10 ml), trocknete über  $\text{MgSO}_4$  und entfernte das Lösungsmittel im Rotations-



verdampfer. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1 → Ether) chromatographiert.

Fraktion I: 28 mg (7%) unumgesetztes Edukt **196**,  $R_f = 0.88$  (Pentan/Ether 10 : 1).

Fraktion II: 28 mg (9%) **197b** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.53$  (Pentan/Ether 10 : 1). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.34\text{--}0.66$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.57 (dd,  $^2J = 13.1$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 4-H), 2.22 (dd,  $^2J = 13.1$ ,  $^3J = 11.7$  Hz, 1 H, 4-H), 2.54 (dd,  $^3J = 8.5$ ,  $^3J = 3.9$  Hz, 2 H, 6-H), 2.96 (ddd,  $^3J = 11.7$ ,  $^3J = 8.5$ ,  $^3J = 3.0$  Hz, 1 H, 5-H), 3.71 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.71 (t,  $^3J = 3.9$  Hz, 1 H, 7-H), 6.94–7.02 (m, 1 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 12.26$  (–, *cPr*-C), 13.44 (–, *cPr*-C), 20.03 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 28.22 (–, C-4), 36.65 (–, C-6), 38.89 (+, C-5), 51.77 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 104.94 (+, t,  $^2J = 22.6$  Hz, C-4'), 128.24 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , 1'-C\*), 128.99 (+, C-7), 129.82 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8\*), 142.00–142.50 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , m, Ar-C), 142.90–143.40 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , m, Ar-C), 146.00–146.50 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , m, Ar-C), 147.00–147.80 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , m, Ar-C), 175.40 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 314 (38) [ $\text{M}^+$ ], 283 (12) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 255 (88) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$ ], 236 (20) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me} - \text{F}$ ], 227 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me} - 2 \times \text{F}$ ]. –  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{O}_2$  (314.3).

*3,5-Bis-(5-methoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl)-brombenzol (199)*: Gemäß AAV 1 wurden 67.2 mg (300  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 157 mg (600  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%)

$\text{PPh}_3$ , 1.66 g (12.0 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 996 mg

(6.00 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 630 mg (2.00 mmol)

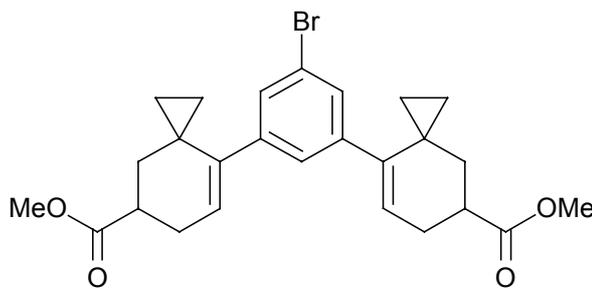
1,3,5-Tribrombenzol (**198**) und 962 mg

(12.0 mmol) Bicyclopropylyden (**48**) mit

1.03 g (12.0 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 72 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 5 : 1) chromatographiert.

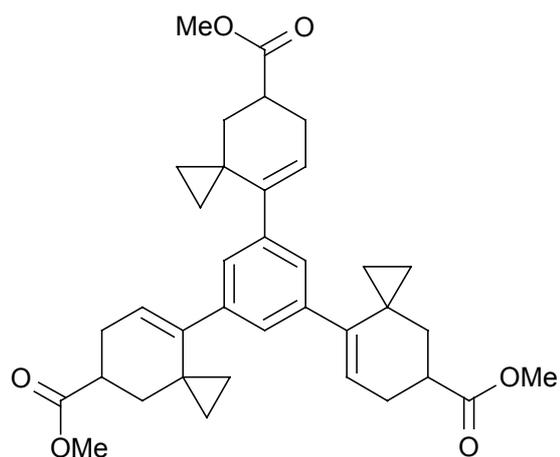
Fraktion I: 289 mg polymeres Material,  $R_f = 0.79$ .

Fraktion II: 680 mg (70%) **199** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.29$ . – IR (Film):  $\nu = 3082$   $\text{cm}^{-1}$ , 2996, 2950, 1734 (C=O), 1653 (C=C), 1437, 1375, 1261, 1173, 1084, 1027, 963. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.39\text{--}0.55$  ( $m_c$ , 8 H, *cPr*-H), 1.47 (dd,  $^2J = 12.9$ ,  $^3J = 2.7$  Hz, 2 H,



4'-H), 2.11 (dd,  $^2J = 12.9$ ,  $^3J = 11.8$  Hz, 2 H, 4'-H), 2.43 (dd,  $^3J = 8.0$ ,  $^3J = 3.8$  Hz, 4 H, 6'-H), 2.84 (ddd,  $^3J = 11.8$ ,  $^3J = 8.0$ ,  $^3J = 2.7$  Hz, 2 H, 5-H), 3.68 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 5.49 (t,  $^3J = 3.8$  Hz, 2 H, 7'-H), 6.65 (t,  $^4J = 1.4$  Hz, 1 H, 4-H), 7.04 (d,  $^4J = 1.4$  Hz, 2 H, 2-H, 6-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.51$  (–, cPr-C), 12.72 (–, cPr-C), 19.94 (C<sub>quart</sub>, C-3), 24.51 (–, C-4), 37.15 (–, C-6), 39.08 (+, C-5), 51.60 (+, OCH<sub>3</sub>), 120.54 (C<sub>quart</sub>, C-1), 124.61 (+, C-7), 128.76 (+, C-4), 130.25 (+, C-2, C-6), 141.22 (C<sub>quart</sub>, C-3\*, C-5\*), 141.43 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 175.62 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV), *m/z* (%): 484/486 (15/15) [M<sup>+</sup>], 453/455 (4/5) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 424/426 (4/5) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me], 395/397 (7/7) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me – OCH<sub>3</sub>], 345 (100) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me – Br – H], 285 (27) [M<sup>+</sup> – 2 × CO<sub>2</sub>Me – Br – 2 × H]. – C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>BrO<sub>4</sub> (485.4)

*1,3,5-Tris-(5-methoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl)-benzol* (**200a**): Variante a): Gemäß AAV 1 wurden 15.7 mg (70  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 36.7 mg (140  $\mu$ mol, 10 mol%) PPh<sub>3</sub>, 387 mg (2.80 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 232 mg (1.40 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 680 mg (1.40 mmol) **199** und 224 mg (2.80 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 241 mg (2.80 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1 → 1 : 1) chromatographiert.



Fraktion I: 114 mg (20%) **200a** als gelbliches Öl, *R<sub>f</sub>* = 0.56 (Pentan/Ether 2 : 1). – IR (Film):  $\nu = 3079$  cm<sup>-1</sup>, 2998, 2949, 2851, 1736 (C=O), 1646 (C=C), 1436, 1375, 1258, 1193, 1170, 1019, 904, 885, 812, 729. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.38$ – $0.57$  (m, 12 H, cPr-H), 1.46 (dd,  $^2J = 12.8$ ,  $^3J = 2.7$  Hz, 3 H, 4'-H), 2.11 (dd,  $^2J = 12.8$ ,  $^3J = 11.8$  Hz, 3 H, 4'-H), 2.44 (dd,  $^3J = 8.1$ ,  $^3J = 3.8$  Hz, 6 H, 6'-H), 2.82 (ddd,  $^3J = 11.8$ ,  $^3J = 8.1$ ,  $^3J = 2.7$  Hz, 3 H, 5-H), 3.69 (s, 9 H, OCH<sub>3</sub>), 5.47 (t,  $^3J = 3.8$  Hz, 3 H, 7'-H), 6.58 (s, 3 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.57$  (–, cPr-C), 12.84 (–, cPr-C), 20.10 (C<sub>quart</sub>, C-3'), 28.35 (–, C-4'), 37.36 (–, C-6'), 39.30 (+, C-5'), 51.62 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.70 (+, C-7'),

128.30 (+, Ar-C), 138.50 ( $C_{\text{quart}}$ , C-2\*, C-4\*, C-6\*), 142.54 ( $C_{\text{quart}}$ , C-8\*), 175.91 ( $C_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 570 (100) [ $M^+$ ], 555 (5) [ $M^+ - CH_3$ ], 539 (25) [ $M^+ - OCH_3$ ], 511 (21) [ $M^+ - CO_2Me$ ], 490 (62), 481 (41) [ $M^+ - CO_2Me - OCH_3$ ], 430 (29), 421 (25), 401 (29), 371 (51), 345 (39), 343 (35), 311 (30), 285 (26), 283 (35), 255 (27), 91 [ $C_7H_7^+$ ]. –  $C_{36}H_{42}O_6$  (570.7): ber.: C 75.76, H 7.42.

Variante b): Gemäß AAV 1 wurden 67.3 mg (300  $\mu\text{mol}$ , 30 mol%)  $Pd(OAc)_2$ , 157 mg (600  $\mu\text{mol}$ , 60 mol%)  $PPh_3$ , 1.66 mg (12.0 mmol)  $K_2CO_3$ , 996 mg (6.00 mmol)  $Et_4NCl$ , 315 mg (1.00 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol (**198**) und 962 mg (12.0 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 1.03 g (12.0 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 24 h bei 100 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $MgSO_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 330 mg polymeres Material und unumgesetztes **51a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.81$ .

Fraktion II: 149 mg (26%) **200a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.50$ .

Variante c): Wie Variante b), im Unterschied ließ man 3 d bei 100 °C rühren. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $MgSO_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 546 mg polymeres Material und unumgesetztes **51a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.83$ .

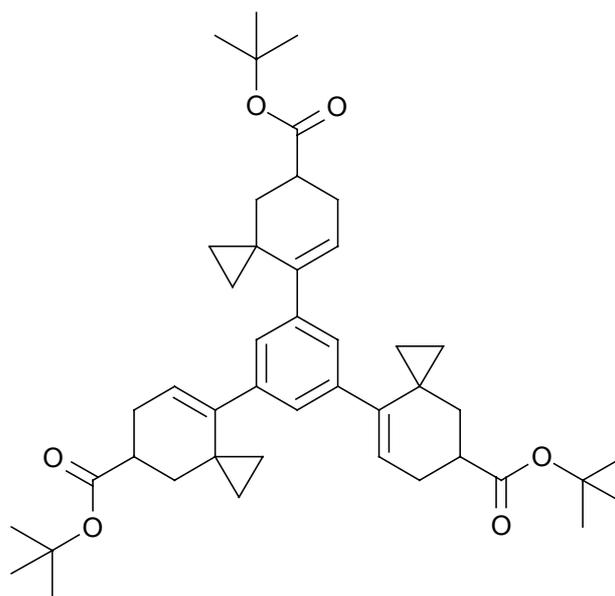
Fraktion II: 174 mg (30%) **200a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.52$ .

Variante d): Gemäß AAV 1 wurden 33.7 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $Pd(OAc)_2$ , 78.7 mg (300  $\mu\text{mol}$ , 30 mol%)  $PPh_3$ , 829 mg (6.00 mmol)  $K_2CO_3$ , 497 mg (3.00 mmol)  $Et_4NCl$ , 456 mg (1.00 mmol) 1,3,5-Triiodbenzol (**205**) und 480 mg (6.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 517 mg (6.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $MgSO_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 177 mg polymeres Material als gelbliches Öl,  $R_f = 0.82$ .

Fraktion II: 207 mg (72%) von **200a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.41$ .

*1,3,5-Tris-(5-tert-butoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl)-benzol (200b)*: Gemäß AAV 1 wurden 33.7 mg (150  $\mu$ mol, 30 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 78.7 mg (300  $\mu$ mol, 60 mol%) PPh<sub>3</sub>, 829 mg (6.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 497 mg (3.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 228 mg (0.500 mmol) 1,3,5-Triiodbenzol (**205**) und 480 mg (6.00 mmol) Bicyclopropylen (**48**) mit 769 mg (6.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) versetzt und 72 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 5 : 1) chromatographiert.



Fraktion I: 292 mg polymeres Material als ölige Flüssigkeit,  $R_f = 0.88$ .

Fraktion II: 208 mg (60%) **200b** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.53$ . – IR (Film):  $\nu = 3042$  cm<sup>-1</sup>, 2977, 2930, 1727 (C=O), 1653 (C=C), 1457, 1367, 1257, 1153, 843. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.38$ – $0.57$  (m, 12 H, *cPr*-H), 1.42 (dd, <sup>2</sup> $J = 12.4$ , <sup>3</sup> $J = 3.0$  Hz, 3 H, 4'-H), 1.44 [s, 27 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.08 (dd, <sup>2</sup> $J = 12.4$ , <sup>3</sup> $J = 12.1$  Hz, 3 H, 4'-H), 2.38 (dd, <sup>3</sup> $J = 9.8$ , <sup>3</sup> $J = 3.7$  Hz, 6 H, 6'-H), 2.73 (ddd, <sup>3</sup> $J = 12.1$ , <sup>3</sup> $J = 9.8$ , <sup>3</sup> $J = 3.0$  Hz, 3 H, 5'-H), 5.46 (t, <sup>3</sup> $J = 3.7$  Hz, 3 H, 7'-H), 6.54 (s, 3 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.64$  (–, *cPr*-C), 12.85 (–, *cPr*-C), 20.12 (C<sub>quart</sub>, C-3'), 28.05 [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.57 (–, C-4'), 37.38 (–, C-6'), 40.41 (+, C-5'), 79.95 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 123.89 (+, C-7'), 128.27 (+, Ar-C), 138.56 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 142.53 (C<sub>quart</sub>, C-8'), 174.89 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 697 (6) [M<sup>+</sup>], 640 (4) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 623 (15) [M<sup>+</sup> – OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 528 (98) [M<sup>+</sup> – 3 × C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 481 (21) [M<sup>+</sup> – 2 × C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – CO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 57 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>45</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub> (697.0): ber.: C 77.55, H 8.68; gef.: C 77.66, H 8.74.

*1,3,5-Tris-(4,5-dimethoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl)-benzol* (**200c**): Gemäß AAV 1

wurden 33.7 mg (150  $\mu$ mol, 30 mol%)

Pd(OAc)<sub>2</sub>, 78.7 mg (300  $\mu$ mol, 60 mol%)

PPh<sub>3</sub>, 829 mg (6.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 497 mg

(3.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 228 mg (0.500 mmol)

1,3,5-Triiodbenzol (**205**) und 480 mg

(6.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit

865 mg (6.00 mmol)

(*E*)-1,4-Butendisäuredimethylester (**51c**) ver-

setzt und 72 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufar-

beitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das

Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1 → Ether) chromatographiert.

Fraktion I: 260 mg polymeres Material und **51c**,  $R_f = 0.77$  (Pentan/Ether 2 : 1).

Fraktion II: 211 mg (57%) von **200c** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.11$  (Pentan/Ether 2 : 1). –

IR (Film):  $\nu = 3005\text{ cm}^{-1}$ , 2952, 1734 (C=O), 1653 (C=C), 1436, 1374, 1265, 1199, 1171,

1024. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.37\text{--}0.61$  (m, 12 H, *c*Pr-H), 2.49 (dd, <sup>3</sup>*J* = 6.3,

<sup>3</sup>*J* = 3.9 Hz, 6 H, 6'-H), 2.93 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 3 H, 4'-H), 3.25 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.0, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, 3 H,

5'-H), 3.69 (s, 9 H, OCH<sub>3</sub>), 3.70 (s, 9 H, OCH<sub>3</sub>), 5.46 (t, <sup>3</sup>*J* = 3.9 Hz, 3 H, 7'-H), 6.62 (s, 3 H,

Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 10.12$  (–, *c*Pr-C), 10.91 (–,

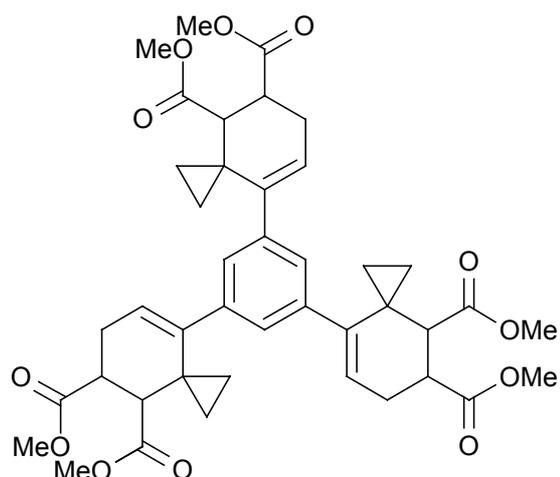
*c*Pr-C), 19.55 (C<sub>quart</sub>, C-3'), 26.34 (–, C-6'), 41.40 (+, C-4'), 49.04 (+, C-5'), 51.81 (+, OCH<sub>3</sub>),

123.49 (+, C-7'), 128.43 (+, Ar-C), 138.15 (C<sub>quart</sub>, C-8'\*), 141.33 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 173.19

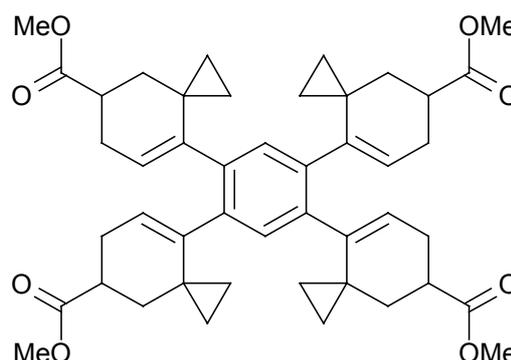
(C<sub>quart</sub>, CO), 174.50 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV), *m/z* (%): 744 (100) [M<sup>+</sup>], 684 (72)

[M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me – H], 624 (44) [M<sup>+</sup> – 2 × CO<sub>2</sub>Me – 2 × H], 565 (32) [M<sup>+</sup> – 3 × CO<sub>2</sub>Me –

2 × H], 505 (24) [M<sup>+</sup> – 4 × CO<sub>2</sub>Me – 3 × H], 59 (62) [CO<sub>2</sub>Me<sup>+</sup>]. – C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>O<sub>12</sub> (744.8).



*1,2,4,5-Tetrakis-(5-methoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl)-benzol* (**209**): Gemäß AAV 1 wurden 44.8 mg (200  $\mu\text{mol}$ , 20 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 105 mg (400  $\mu\text{mol}$ , 40 mol%)  $\text{PPh}_3$ , 664 mg (4.80 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 1.11 g (6.70 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 582 mg (1.00 mmol) 1,2,4,5-Tetraiodbenzol (**206**) und 641 mg (8.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 689 mg (8.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 1 : 1) chromatographiert.



Fraktion I: 65 mg polymeres Material,  $R_f = 0.71$ .

Fraktion II: 348 mg (47%) **209** als gelblicher zerfließlicher Feststoff,  $R_f = 0.46$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.36\text{--}0.58$  (m, 16 H,  $c\text{Pr-H}$ ), 1.22–1.38 (m, 4 H,  $4'\text{-H}$ ), 1.93–2.11 (m, 4 H,  $4'\text{-H}$ ), 2.39–2.49 (m, 8 H,  $6'\text{-H}$ ), 2.80–2.96 (m, 4 H,  $5'\text{-H}$ ), 3.70 (br. s, 12 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.41–5.52 (m, 4 H,  $7'\text{-H}$ ), 6.34 (br. s, 2 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 12.40$  (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 12.63 (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 21.29 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3'), 28.34 (–, C-6'), 37.34 (–, C-4'), 39.41 (+, C-5'), 51.62 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 123.70 (C-7'), 125.97 (+, Ar-C), 136.69 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-8'\*), 140.48 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 175.85 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 734 (86) [ $\text{M}^+$ ], 703 (10) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 676 (6) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$ ], 569 (9) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2$ ], 311 (80), 206 (78), 183 (88), 105 (100).  $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{O}_8$  (734.9).

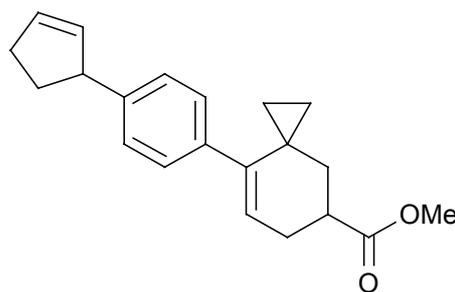
#### 2.1.4. Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktionen an fester Phase

Versuch zur Darstellung von *8-(4-Methylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester* (**95a**) über ein Diazoniumsalz: In 2 ml entgastes MeCN wurden 214 mg (2.00 mmol) *p*-Toluidin gegeben und mit 206 mg (2.00 mmol) *tert*-Butylnitrit versetzt. Nach 20 min Rühren gab man 44.8 mg (200  $\mu$ mol, 10 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 320 mg (4.00 mmol) Bicyclopropylyden (**48**) und 344 mg (4.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) hinzu und ließ bei 80 °C für 24 h rühren, wobei sich eine tiefrote Lösung ausbildete und der Niederschlag von Pd (black) zu beobachten war. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert. Man erhielt 43 mg eines Gemisches aus **78a**, **179a** und **215** im Verhältnis 1 : 2 : 4 (4%, 5%, 15%, <sup>1</sup>H-NMR), *R*<sub>f</sub> = 0.48.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für Heck-Diels-Alder-Heck-Sequenzen an fester Phase (AAV 4):* In einem 5 ml Pyrex-Fläschchen wurden 0.500 g Polymer-gebundenes Arylhalogenid (Beladung 0.44 mmol/g) in 1.5 ml DMF suspendiert und dies für 5 min mit Argon gespült. Dann fügte man 5.6 mg (25  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 19.7 mg (75.0  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 138 mg (1.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 82.9 mg (0.500 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 80.1 mg (1.00 mmol) Bicyclopropylyden (**48**) und 1.00 mmol Dienophil hinzu und ließ 48 h bei 80 °C rühren. Die Suspension wurde filtriert und das Polymer nacheinander mit je 5 ml H<sub>2</sub>O, THF, MeOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Ether gewaschen und am Vakuum getrocknet. Dann suspendierte man das Polymer in 2 ml MeOH, versetzte bei 0 °C mit 200  $\mu$ l Trifluoressigsäure und ließ 15 min rühren, wonach man 22.4 mg (100  $\mu$ mol) Pd(OAc)<sub>2</sub> und 5.00 mmol Alken addierte und bei 40 °C 24 h rühren ließ. Nach Abkühlen filtrierte man durch Celite und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer.

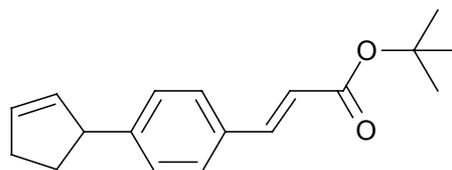
8-[4-(3-Cyclopentenyl)-phenyl]spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**218**): Gemäß

AAV 4 wurden 0.500 g Polymer-gebundenes Iodbenzol (**213**), 5.6 mg (25  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 19.7 mg (75.0  $\mu$ mol, 15 mol%) PPh<sub>3</sub>, 138 mg (1.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 82.9 mg (0.500 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 80.1 mg (1.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 86.1 mg (1.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) für 48 °C bei 80 °C gerührt. Nach Filtration, Waschen des Harzes



und Abspaltung vom Harz ließ man nach Zugabe von 22.4 mg (100  $\mu$ mol) Pd(OAc)<sub>2</sub> mit 341 mg (5.00 mmol) Cyclopenten (**216**) für 20 h bei 40 °C reagieren. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man 36 mg (53%) **218** als gelbliches Öl. – IR (Film):  $\nu = 3004\text{ cm}^{-1}$ , 2959, 2887, 1734 (C=O), 1653, 1617 (C=C), 1559, 1374, 1260, 1020, 799. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.38\text{--}0.67$  (m, 4 H, cPr-H), 1.48 (dd, <sup>2</sup>J = 12.9, <sup>3</sup>J = 2.9 Hz, 1 H, 4-H), 1.64–1.76 (m, 1 H, 4''-H), 2.19 (dd, <sup>2</sup>J = 12.9, <sup>3</sup>J = 11.9 Hz, 1 H, 4-H), 2.35–2.49 (m, 3 H, 4''-H, 5''-H), 2.47 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz, 2 H, 6-H), 2.90 (ddd, <sup>3</sup>J = 11.9, <sup>3</sup>J = 8.0, <sup>3</sup>J = 2.9 Hz, 1 H, 5-H), 3.71 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.80–3.86 (m, 1 H, 3''-H), 5.51 (t, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz, 1 H, 7-H), 5.75–5.77 (m, 1 H, 1''-H), 5.91–5.94 (m, 1 H, 2''-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Ar-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 11.54$  (–, cPr-C), 12.89 (–, cPr-C), 20.16 (C<sub>quart</sub>, C-3), 28.49 (–, C-4), 32.46 (–, C-4''), 33.66 (–, C-5''), 37.47 (–, C-6), 39.38 (+, C-5), 50.91 (+, C-3''), 51.62 (+, OCH<sub>3</sub>), 123.60 (+, C-7), 126.25 (+, Ar-C), 129.14 (+, Ar-C), 131.82 (+, C-2''\*), 134.27 (+, C-1''\*), 137.84 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 142.83 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 144.74 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 176.03 (C<sub>quart</sub>, CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 308 (12) [M<sup>+</sup>], 277 (3) [M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>], 241 (5) [M<sup>+</sup> – C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>], 209 (11) [M<sup>+</sup> – C<sub>5</sub>H<sub>7</sub> – OCH<sub>3</sub> – H], 181 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>5</sub>H<sub>7</sub> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> – H], 91 (2) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 67 (23) [C<sub>5</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (308.4): 308.1778 (korrekte HRMS).

Versuch zur Darstellung von 5-*{p-(3-Cyclopentenyl)-phenyl}*-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäure-*tert*-butylester (**220**) – (*E*)-*p*-(3-Cyclopentenyl)-zimtsäure-*tert*-butylester (**221**): In einem



5 ml Pyrex-Fläschchen wurden 1.00 g Polymer-gebundenes Iodbenzol (**213**) (Beladung 0.44 mmol/g) in 4 ml DMF suspendiert und dies für 5 min mit Argon gespült. Dann fügte man 22.4 mg (100  $\mu$ mol, 18 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 78.7 mg (300  $\mu$ mol, 53 mol%) PPh<sub>3</sub>, 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin und 256 mg (2.00 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester (**51b**) hinzu und ließ 24 h bei 80 °C rühren. Die Suspension wurde filtriert und das Polymer nacheinander mit je 5 ml H<sub>2</sub>O, THF, MeOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Ether gewaschen und am Vakuum getrocknet. Dann wurde das Polymer in 4 ml DMF suspendiert, mit 22.4 mg (100  $\mu$ mol, 20 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 78.7 mg (300  $\mu$ mol, 60 mol%) PPh<sub>3</sub>, 278 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 408 mg (2.00 mmol) Iodbenzol (**74**) versetzt und 4 d bei 80 °C gerührt. Nach Waschen und Trocknen suspendierte man das Polymer in 6 ml MeOH, versetzte bei 0 °C mit 200  $\mu$ l Trifluoressigsäure und ließ 15 min rühren, wonach man 22.4 mg (100  $\mu$ mol) Pd(OAc)<sub>2</sub> und 341 mg (5.00 mmol) Cyclopenten (**216**) addierte und bei 50 °C 24 h rühren ließ. Nach Abkühlen filtrierte man durch Celite und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Man erhielt 78 mg (66%) **221** als gelbliches Öl. – IR (Film):  $\nu = 3052 \text{ cm}^{-1}$ , 2976, 2923, 2850, 1708 (C=O), 1636 (C=C), 1607 (C=C), 1511, 1457, 1367, 1323, 1285, 1208, 1150 (C–O), 982 (C–H), 826, 766. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.54$  [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.69–1.78 (m, 1 H, 4'-H), 2.37–2.47 (m, 3 H, 4'-H, 5'-H), 3.83–3.97 (m, 1 H, 3'-H), 5.76 (dt, <sup>3</sup>J = 5.6, <sup>3</sup>J = 2.1 Hz, 1 H, 1'-H), 5.96 (dd, <sup>3</sup>J = 5.6, <sup>3</sup>J = 2.2 Hz, 1 H, 2'-H), 6.33 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 1 H, =CHCO<sub>2</sub>tBu), 7.19 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, Ar-H), 7.46 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, Ar-H), 7.57 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 1 H, Ar-CH=). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 28.13$  [+ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.44 [– , C-4'], 33.59 [– , C-5'], 51.13 [+ , C-3'], 80.86 [C<sub>quart</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 118.85 [+ , =CHCO<sub>2</sub>tBu], 127.67 [+ , Ar-C], 128.14 [+ , Ar-C], 132.32 [C<sub>quart</sub>, Ar-C], 132.41 [+ , C-2'\*], 133.66 [+ , C-1'\*], 143.95 [+ , Ar-CH=], 149.01 (Ar-C), 167.14 [C<sub>quart</sub>, CO]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 270 (72) [M<sup>+</sup>], 214 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 197 (22) [M<sup>+</sup> – OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 169 (32) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>tBu], 148 (88), 131 (61), 103 (28). – C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (270.4).

Versuch zur Darstellung von *5-{p-(3-Cyclopentenyl)-phenyl}-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäuremethylester (222)*: In einem 5 ml Pyrex-Fläschchen wurden 1.00 g Polymer-gebundenes Iodbenzol (**213**) (Beladung 0.44 mmol/g) in 4 ml DMF suspendiert und dies für 5 min mit Argon gespült. Dann fügte man 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 9.0 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 26 mol%) PPh<sub>3</sub>, 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin und 172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) hinzu und ließ 24 h bei 80 °C rühren. Die Suspension wurde filtriert und das Polymer nacheinander mit je 5 ml H<sub>2</sub>O, THF, MeOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Ether gewaschen und am Vakuum getrocknet. Dann wurde das Polymer in 2 ml DMF suspendiert, mit 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 9.0 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 26 mol%) PPh<sub>3</sub>, 278 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 166 mg (1.00 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Waschen und Trocknen suspendierte man das Polymer in 6 ml MeOH, versetzte bei 0 °C mit 200  $\mu$ l Trifluoressigsäure und ließ 15 min rühren, wonach man 22.4 mg (100  $\mu$ mol) Pd(OAc)<sub>2</sub> und 341 mg (5.00 mmol) Cyclopenten (**216**) addierte und bei 50 °C 24 h rühren ließ. Nach Abkühlen filtrierte man durch Celite und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde chromatographisch an 15 g Kieselgel gereinigt (Säule 1  $\times$  15 cm, Pentan/Ether 5 : 1).

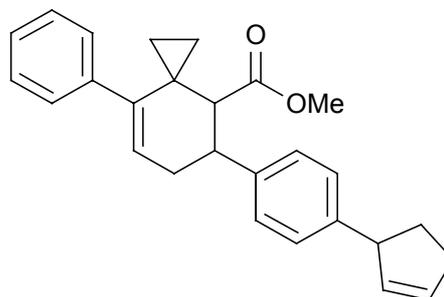
Fraktion I: 29 mg (9%) **216** als klare Flüssigkeit,  $R_f = 0.87$ .

Fraktion II: 21 mg (21%) **218** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.70$ .

*5-{p-(3-Cyclopentenyl)-phenyl}-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäuremethylester* (**222**)

und *(E)-p-(3-Cyclopentenyl)-zimtsäuremethylester*

(**223**): In einem 5 ml Pyrex-Fläschchen wurden 1.00 g Polymer-gebundenes Iodbenzol (**213**) (Beladung 0.44 mmol/g) in 4 ml DMF suspendiert und dies für 5 min mit Argon gespült. Dann fügte man 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 9.0 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 26 mol%) PPh<sub>3</sub>, 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin und



172 mg (2.00 mmol) Acrylsäuremethylester (**51a**) hinzu und ließ 24 h bei 80 °C rühren. Die Suspension wurde filtriert und das Polymer nacheinander mit je 5 ml H<sub>2</sub>O, THF, MeOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Ether gewaschen und am Vakuum getrocknet. Dann wurde das Polymer in 2 ml DMF suspendiert, mit 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 9.0 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 39.3 mg (150  $\mu$ mol, 26 mol%) PPh<sub>3</sub>, 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin, 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) versetzt und in einem wiederverschließbaren Teflongefäß für 24 h bei 80 °C unter einem Druck von 10 kbar gerührt. Nach Waschen und Trocknen suspendierte man das Polymer in 10 ml MeOH, versetzte bei 0 °C mit 200  $\mu$ l Tri-fluoressigsäure und ließ 15 min rühren, wonach man 22.4 mg (100  $\mu$ mol) Pd(OAc)<sub>2</sub> und 341 mg (5.00 mmol) Cyclopenten (**216**) addierte und bei 50 °C 3 h rühren ließ. Nach Abkühlen filtrierte man durch Celite und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde chromatographisch an 15 g Kieselgel gereinigt (Säule 1  $\times$  15 cm, Pentan/Ether 10 : 1).

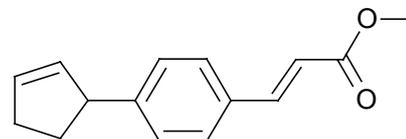
Fraktion I: 101 mg (60%) **222** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.52$ . – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.19\text{--}0.69$  (m, 4 H, cPr-H), 1.69–1.73 (m, 1 H, 5-H), 2.39–2.62 (m, 5 H, 6-H, 4'''-H, 5'''-H), 2.83–2.88 (m, 1 H, 6-H), 3.46–3.53 (m, 1 H, 4-H), 3.56 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.82–3.88 (m, 1 H, 3'''-H), 5.67 (t, <sup>3</sup>J = 3.8 Hz, 1 H, 7-H), 5.76–5.79 (m, 1 H, 2'''-H), 5.92–5.95 (m, 1 H, 1'''-H), 7.10–7.14 (m, 4 H, Ar-H), 7.25–7.28 (m, 5 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 9.35$  (–, cPr-C), 11.30 (–, cPr-C), 20.24 (C<sub>quart</sub>, C-3), 22.34 (–, C-4'''), 31.50 (–, C-6), 32.49 (–, C-5'''), 41.46 (+, C-5\*), 50.91 (+, C-4\*), 51.42 (+, OCH<sub>3</sub>), 54.18 (+, C-3'''), 124.71 (+, C-7), 125.44 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 126.66 (+, C-1'''), 127.02 (+, Ar-C), 127.49 (+, Ar-C), 128.28 (+, C-2'''), 129.29 (+, Ar-C), 131.75 (+, Ar-C), 134.42 (+, Ar-C), 140.24 (C<sub>quart</sub>, C-8\*), 142.28 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 142.48 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 173.67 (C<sub>quart</sub>, CO). –

MS (70 eV),  $m/z$  (%): 384 (100) [ $M^+$ ], 325 (52) [ $M^+ - CO_2Me$ ], 257 (16) [ $M^+ - CO_2Me - C_5H_7$ ], 167 (22), 141 (25), 67 (56) [ $C_5H_7^+$ ]. –  $C_{27}H_{28}O_2$  (384.5).

Fraktion II: 23 mg (23%) **223** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.45$ . – IR (Film):  $\nu = 3049\text{ cm}^{-1}$ , 2974, 2921, 2853, 1711 (C=O), 1634 (C=C), 1610 (C=C), 1511,

1457, 1367, 1282, 1146 (C–O), 975 (C–H). –  $^1H$ -NMR

(250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.64\text{--}1.76$  (m, 1 H, 4'-H), 2.41–2.49 (m, 3 H, 4'-H, 5'-H), 3.80 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 3.83–3.98



(m, 1 H, 3'-H), 5.77 (dt,  $^3J = 5.8$ ,  $^3J = 2.2$  Hz, 1 H, 1'-H), 5.95 (dd,  $^3J = 5.8$ ,  $^3J = 2.3$  Hz, 1 H, 2'-H), 6.40 (d,  $^3J = 16.2$  Hz, 1 H,  $=CHCO_2CH_3$ ), 7.20 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H, Ar-H), 7.44 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H, Ar-H), 7.66 (d,  $^3J = 16.2$  Hz, 1 H, Ar-CH=). –  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,

$CDCl_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 31.88$  (–, C-4'), 32.21 (–, C-5'), 50.34 (+,  $OCH_3$ ), 50.98 (+, C-3'), 117.55 (+,  $=CHCO_2CH_3$ ), 126.87 (+, Ar-C), 127.86 (+, Ar-C), 132.65 ( $C_{quart}$ , Ar-C), 132.78 (+, C-2'\*), 134.25 (+, C-1'\*), 143.77 (+, Ar-CH=), 148.68 (Ar-C), 168.44 ( $C_{quart}$ , CO). –

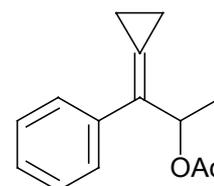
MS (70 eV),  $m/z$  (%): 228 (8) [ $M^+$ ], 213 (4) [ $M^+ - CH_3$ ], 197 (32) [ $M^+ - OCH_3$ ]. –  $C_{15}H_{16}O_2$  (228.3).

## 2.2. Domino-Heck- $\pi$ -Allylpalladium-Reaktionen mit Bicyclopropyliden

### 2.2.1. Intermolekular

#### 2.2.1.1. Sauerstoff-Nukleophile

*1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-acetoxypropan (79)*: Variante a): In einer 5-ml-Pyrex-Flasche wurden 0.5 ml trockenes Acetonitril 5 min mit Argon gespült und mit 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub> sowie 23.2 mg (100  $\mu$ mol, 10 mol%) TFP versetzt. Die Lösung wurde 5 min gerührt, danach 276 mg (2.00 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 166 mg (2 mmol) Et<sub>4</sub>NCl, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**), 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 102 mg (1.00 mmol) LiOAc • 2 H<sub>2</sub>O hinzugegeben. Man ließ 20 h bei 80 °C rühren, gab auf 10 ml Ether, filtrierte durch Celite, wusch die organische Phase mit Wasser (5 × 10 ml) und trocknete über MgSO<sub>4</sub>. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand an 20 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.



Fraktion I: 198 mg eines Gemisches aus polymerem Material und **74**,  $R_f = 0.95$ .

Fraktion II: 65 mg (30%) **79** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.50$ .

Variante b): Wie Variante a), im Unterschied fügte man 255 mg (2.50 mmol) LiOAc • 2 H<sub>2</sub>O hinzu und rührte 24 h bei 80 °C. Nach Aufarbeitung und Trocknung chromatographierte man an 20 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) und erhielt 76 mg (35%) **79** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.50$ .

Variante c): Wie Variante a), im Unterschied fügte man 510 mg (5.00 mmol) LiOAc • 2 H<sub>2</sub>O hinzu und rührte 24 h bei 80 °C. Nach Aufarbeitung und Trocknung chromatographierte man an 20 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) und erhielt 109 mg (50%) **79** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.50$ .

Variante d): Wie Variante a), im Unterschied fügte man 39.3 mg (150  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PPh}_3$  und 653 mg (2.50 mmol)  $\text{Et}_4\text{NOAc} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  hinzu und rührte 24 h bei 80 °C. Nach Aufarbeitung und Trocknung erhielt man 234 mg polymeres Material, welches Spuren von **79** aufwies.

Variante e): Wie Variante a), im Unterschied fügte man in 2 ml MeCN 653 mg (2.50 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  hinzu und rührte 24 h bei 80 °C. Nach Aufarbeitung und Trocknung chromatographierte man an 20 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 10 : 1) und erhielt 37 mg (17%) **79** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.50$ .

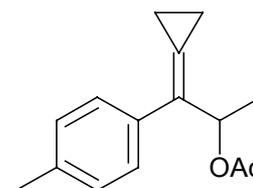
Variante f): Wie Variante a), im Unterschied fügte man 653 mg (2.50 mmol)  $\text{Et}_4\text{NOAc} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  hinzu und rührte 24 h bei 80 °C. Nach Aufarbeitung und Trocknung chromatographierte man an 20 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 10 : 1) und erhielt 72 mg (33%) **79** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.50$ .

Variante g): Wie Variante c), im Unterschied fügte man 45.9 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%)  $\text{AsPh}_3$  hinzu und rührte 24 h bei 80 °C. Nach Aufarbeitung und Trocknung chromatographierte man an 20 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 10 : 1) und erhielt 80 mg (37%) **79** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.50$ .

Variante h): Wie Variante c), im Unterschied verwendete man 28.0 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) Tris-*ortho*-thienylphosphan in 1 ml MeCN und rührte 72 h bei 80 °C. Nach Aufarbeitung und Trocknung chromatographierte man an 20 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 10 : 1) und erhielt 56 mg (26%) **79** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.50$ .

Variante i): Wie Variante c), im Unterschied verwendete 31.6 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) Tris-*ortho*-3,5-dimethylfurylphosphan (**93**). Nach Aufarbeitung und Trocknung chromatographierte man an 20 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 10 : 1) und erhielt 34 mg (20%) **79** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.50$ .

*1-Cyclopropyliden-1-(4-methylphenyl)-2-acetoxypropan (255)*: In einer 5-ml-Pyrex-Flasche wurden 0.5 ml trockenes Acetonitril 5 min mit Argon gespült und mit 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  sowie 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP versetzt. Die Lösung wurde 5 min gerührt, danach 276 mg (2.00 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 166 mg (2 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , 218 mg (1.00 mmol) *p*-Iodtoluol (**94**), 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 255 mg (2.50 mmol)  $\text{LiOAc} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  hinzugegeben. Man ließ 24 h bei 80 °C rühren, nach Aufarbeitung und Trocknung wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 20 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan  $\rightarrow$  Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.



Fraktion I: 65 mg (30%) **94**,  $R_f = 0.81$  (Pentan).

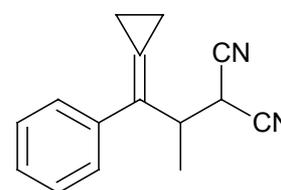
Fraktion II: 83 mg (36%) **255** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.43$  (Pentan/Ether 10 : 1). – IR (Film):  $\nu = 3004 \text{ cm}^{-1}$ , 2976, 1734, 1717, 1653 (C=C), 1457, 1374, 1260, 1079, 953, 800. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.21\text{--}1.31$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.48 (d,  $^3J = 6.5 \text{ Hz}$ , 3 H, 3-H), 2.04 (s, 3 H,  $\text{OCOCH}_3$ ), 2.35 (s, 3 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 6.03 (q,  $^3J = 6.5 \text{ Hz}$ , 1 H, 2-H), 7.15 (d,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2 H, Ar-H), 7.46 (d,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 2.68$  (–, *cPr*-C), 19.39 (+, C-3), 20.35 (+, Ar- $\text{CH}_3$ ), 21.09 (+,  $\text{OCOCH}_3$ ), 72.20 (+, C-2), 124.36 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , *cPr*-C), 126.51 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 128.89 (+, Ar-C), 128.16 (+, Ar-C), 139.46 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1), 143.03 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 171.35 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 230 (21) [ $\text{M}^+$ ], 188 (58) [ $\text{M}^+ - \text{COCH}_3$ ], 173 (32), 155 (100) [ $\text{M}^+ - \text{OCOCH}_3 - \text{CH}_3$ ], 128 (28) [ $\text{M}^+ - \text{OCOCH}_3 - \text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_4$ ], 119 (42), 43 (88) [ $\text{COCH}_3^+$ ]. –  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (230.3).

### 2.2.1.2. Kohlenstoff-Nukleophile

*Allgemeine Vorschrift für die Heck- $\pi$ -Allyl-Abfangreaktion mit Kohlenstoff-Nukleophilen* (AAV 6): Eine Lösung von 2.00 mmol Pronukleophil in 1 ml THF wurde bei Raumtemp. mit 80 mg (2.00 mmol) NaH (60%ige Lösung in Mineralöl) versetzt und gerührt bis keine Wasserstoffentwicklung mehr feststellbar war. Währenddessen wurden in einer 5-ml-Pyrex-Flasche 0.5 ml trockenes THF für 5 min mit Argon gespült und mit 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  sowie 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP versetzt, für 5 min gerührt, dann

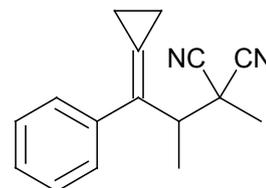
1.00 mmol Aryl- oder Alkenyliodid, 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin hinzugegeben. Hierzu fügte man die Lösung des deprotonierten C-Nukleophils, ließ nach vollständigem Umsatz des Halogenids (DC-Kontrolle) abkühlen, gab auf 10 ml Ether, filtrierte durch Celite, wusch die organische Phase mit Wasser (5 × 10 ml) und trocknete über MgSO<sub>4</sub>. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

*1-Cyclopropyliden-2-(dicyanmethyl)-1-phenyl-propan* (**260a**): Variante a): Gemäß AAV 6 wurden 11.2 mg (49.9 μmol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 23.2 mg (100 μmol, 10 mol%) TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**), 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin mit 132 mg (2.00 mmol) Malonsäuredinitril (**259a**) und 80.0 mg (2.00 mmol) NaH (60%ige Lösung in Mineralöl) versetzt und 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 5 : 1) chromatographiert. Man erhielt 124 mg (56%) eines Gemisches zweier Rotamere von **260a** als gelbliches Öl, *R<sub>f</sub>* = 0.42. – IR (Film):  $\nu = 3056 \text{ cm}^{-1}$ , 2978, 2817 (C–N), 1684, 1653 (C=C), 1597, 1496, 1444, 1385, 1224, 1073, 1011, 955, 768, 699. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.20\text{--}1.59$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.63 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.9 Hz, 3 H, 3-H), 3.61 (dq, <sup>3</sup>*J* = 6.9, <sup>3</sup>*J* = 6.1 Hz, 1 H, 2-H), 3.98 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.1 Hz, 1 H, 1''-H), 7.29–7.46 (m, 5 H, Ar-H). – Rotamer 2: Teil des <sup>1</sup>H-NMR: 1.64 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 3 H, 3-H), 3.62 (dq, <sup>3</sup>*J* = 7.0, <sup>3</sup>*J* = 6.1 Hz, 1 H, 2-H), 3.99 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.1 Hz, 1 H, 1''-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 1.92$  (–, *cPr*-C), 4.29 (–, *cPr*-C), 16.49 (+, C-3) 28.31 (+, C-1''), 40.22 (+, C-2), 111.79 (C<sub>quart</sub>, CN), 112.75 (C<sub>quart</sub>, CN), 125.37 (C<sub>quart</sub>, *cPr*-C), 126.09 (C<sub>quart</sub>, C-1'), 126.54 (+, Ar-C), 127.70 (+, C-4'), 128.74 (+, Ar-C), 138.84 (C<sub>quart</sub>, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 222 (4) [M<sup>+</sup>], 221 (14) [M<sup>+</sup> – H], 207 (14) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 156 (27) [M<sup>+</sup> – CH(CN)<sub>2</sub> – H], 141 (90) [M<sup>+</sup> – CH(CN)<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub> – H], 128 (100) [M<sup>+</sup> – CH(CN)<sub>2</sub> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 115 (36) [M<sup>+</sup> – CH(CN)<sub>2</sub> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – CH<sub>2</sub>], 91 (10) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 65 (4) [CH(CN)<sub>2</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (222.3): ber.: C 81.04, H 6.35; gef.: C 80.30, H 6.10.



Variante b): Wie Variante a), im Unterschied wurden 42.6 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) dppb in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eingesetzt. Man ließ 24 h bei 50 °C rühren und gewann 187 mg (92%) **74** zurück.

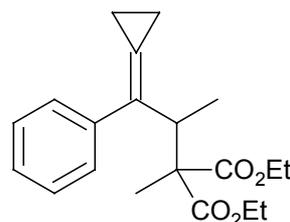
*1-Cyclopropyliden-3,3-dicyano-2-methyl-1-phenylbutan* (**260b**): Gemäß AAV 6 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**), 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin mit 160 mg (2.00 mmol) Methylmalonsäuredinitril (**259b**)



und 80.0 mg (2.00 mmol) NaH (60%ige Lösung in Mineralöl) versetzt und 96 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert. Man erhielt 183 mg (77%) eines Gemisches zweier Rotamere von **260b** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.42$ . – IR (Film):  $\nu = 3054 \text{ cm}^{-1}$ , 2980, 2941, 2823 (C–N), 2220 (C $\equiv$ N), 1653 (C=C), 1597, 1496, 1456, 1385, 1224, 1166, 1065, 1034, 1010, 941, 768, 698. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.19$  (ddd,  $^2J = 6.1$ ,  $^3J = 9.6$ ,  $^3J = 9.2$  Hz, 1 H, *cPr*-H), 1.37–1.61 ( $m_c$ , 3 H, *cPr*-H), 1.68 (s, 3 H, 4-H), 1.72 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 3 H, 3- $\text{CH}_3$ ), 3.44 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 1 H, 2-H), 7.30 (dd,  $^3J = 7.3$ ,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H, 4'-H), 7.38 (dd,  $^3J = 7.8$ ,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.46 (dd,  $^3J = 7.8$ ,  $^4J = 1.7$  Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H). – Rotamer 2: Teil des  $^1\text{H-NMR}$ : 1.66 (s, 3 H, 4-H), 1.71 (d,  $^3J = 5.9$  Hz, 3 H, 3-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 2.54$  (–, *cPr*-C), 6.13 (–, *cPr*-C), 17.10 (+, 3- $\text{CH}_3$ ) 24.42 (+, C-4), 37.76 ( $C_{\text{quart}}$ , C-3), 45.10 (+, C-2), 116.10 ( $C_{\text{quart}}$ , CN), 116.67 ( $C_{\text{quart}}$ , CN), 126.51 ( $C_{\text{quart}}$ , *cPr*-C), 126.64 (+, Ar-C), 127.30 (+, C-4'), 127.42 ( $C_{\text{quart}}$ , C-1'), 128.57 (+, Ar-C), 141.64 ( $C_{\text{quart}}$ , C-1). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 236 (9) [ $\text{M}^+$ ], 221 (16) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 157 (47) [ $\text{M}^+ - \text{CHCH}_3(\text{CN})_2$ ], 142 (45) [ $\text{M}^+ - \text{CHCH}_3(\text{CN})_2 - \text{CH}_3$ ], 129 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CHCH}_3(\text{CN})_2 - \text{C}_2\text{H}_4$ ], 115 (32) [ $\text{M}^+ - \text{CHCH}_3(\text{CN})_2 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CH}_2$ ], 91 (16) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ]. –  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (236.3): ber.: C 81.32, H 6.82; gef.: C 80.97, H 6.86.

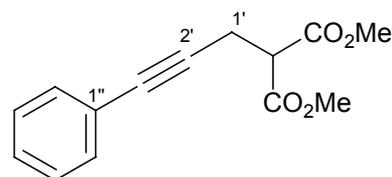
(1-Cyclopropyliden-1-phenylpropan-2-yl)methylmalonsäurediethylester (**260c**): Gemäß

AAV 6 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**), 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin mit 348 mg (2.00 mmol) Methylmalonsäurediethylester (**259c**) und 80.0 mg (2.00 mmol) NaH (60%ige



Lösung in Mineralöl) versetzt und 96 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 5 : 1) chromatographiert. Man erhielt 187 mg (57%) von **260c** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.63$ . – IR (Film):  $\nu = 3024 \text{ cm}^{-1}$ , 2979, 1733 (C=O), 1653 (C=C), 1495, 1445, 1378, 1258, 1222, 1133, 1105, 1025, 862, 759, 698. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87$  (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.20 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.26–1.43 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.36 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.41 (d,  $^3J = 7.1$  Hz, 3 H, 3'-H), 2.99–3.11 (m, 1 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.39–3.71 (m, 1 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.79 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 2'-H), 4.09–4.22 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.15 (dd,  $^3J = 7.2$ ,  $^4J = 1.4$  Hz, 1 H, 4''-H), 7.25 (dd,  $^3J = 7.2$ ,  $^3J = 7.0$  Hz, 2 H, 3''-H, 5''-H), 7.38 (dd,  $^3J = 7.0$ ,  $^4J = 1.4$  Hz, 2 H, 2''-H, 6''-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 1.97$  (–, *cPr*-C), 5.41 (–, *cPr*-C), 13.49 (+,  $\text{CCH}_3$ ), 13.94 (+, 3'- $\text{CH}_3$ ), 15.84 (+,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 16.12 (+,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 41.17 (+, C-2'), 57.77 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $\text{CCH}_3$ ), 60.58 (–,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 60.96 (–,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 124.80 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , *cPr*-C), 126.24 (+, C-4''), 127.31 (+, Ar-C), 127.63 (+, Ar-C), 129.44 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1''), 143.04 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'), 171.14 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO), 171.72 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 330 (76) [ $\text{M}^+$ ], 301 (2) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ ], 285 (6) [ $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$ ], 257 (12) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 227 (30) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}$ ], 211 (17) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{H}$ ], 174 (40) [ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^+$ ], 156 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 128 (61) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 - \text{C}_2\text{H}_4$ ]. –  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$  (330.4): ber.: C 72.70, H 7.93; gef.: C 72.41, H 7.98.

Versuch zur Darstellung von *(1-Cyclopropyliden-1-phenylpropan-2-yl)(2-propinyl)malonsäurediethylester* (**260d**), *(3-Phenyl-2-propinyl)malonsäuredimethylester* (**261**): Gemäß AAV 6 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**), 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin mit 348 mg (2.00 mmol) Propargylmalonsäuredimethylester (**259d**) und 80.0 mg (2.00 mmol) NaH (60%ige Lösung in Mineralöl) versetzt und 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.



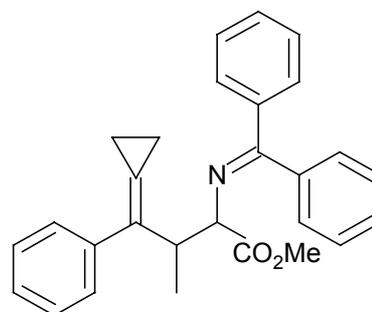
Fraktion I: 131 mg (51%) unumgesetztes **259d**,  $R_f = 0.25$ .

Fraktion II: 104 mg (42%) **261** als gelbliches Öl mit Spuren **259d**,  $R_f = 0.22$ . – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.98$  (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H, 1-H), 3.67 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1 H, CH), 3.75 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 7.22–7.28 (m, 3 H, Ar-H), 7.30–7.36 (m, 2 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 19.44$  (–, C-1'), 51.10 (+, CH), 52.76 (+, OCH<sub>3</sub>), 70.51 (C<sub>quart</sub>, C-2'), 85.17 (C<sub>quart</sub>, C-3'), 123.05 (C<sub>quart</sub>, C-1''), 128.00 (+, C-4''), 128.17 (+, Ar-C), 131.58 (+, Ar-C), 168.37 (C<sub>quart</sub>, CO). – C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (246.26).

### 2.2.1.3. Darstellung von Glycinerderivaten

#### *4-Cyclopropyliden-2-[(diphenylmethylen)imino]-3-methyl-4-phenylbutansäuremethylester*

(**265**): Variante a): Gemäß AAV 6 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**), 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin mit 362 mg (2.00 mmol) *N*-(Diphenylmethylen)glycinsäuremethylester (**264**) und 80.0 mg (2.00 mmol) NaH (60%ige Lösung in Mineralöl)



versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel

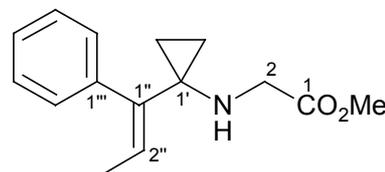
(Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 5 : 1) chromatographiert. Man erhielt 311 mg (76%) eines Gemisches zweier Diastereomere von **265** (3 : 1,  $^1\text{H-NMR}$ ) als gelbliches Öl,  $R_f = 0.32$ . – Hauptisomer:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.10\text{--}0.20$  (m, 1 H, *cPr*-H), 0.87 (1.18 (m, 3 H, *cPr*-H), 1.25 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 3 H, 3- $\text{CH}_3$ ), 3.74–3.86 (m, 1 H, 3-H), 3.77 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.46 (d,  $^3J = 9.3$  Hz, 1 H, 2-H), 7.03–7.70 (m, 15 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 1.62$  (–, *cPr*-C), 1.89 (–, *cPr*-C), 16.85 (+, 3- $\text{CH}_3$ ), 41.37 (+, C-3), 51.95 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 71.79 (+, C-2), 121.10 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , *cPr*-C), 126.19 (+, Ar-C), 126.59 (+, Ar-C), 127.64 (+, Ar-C), 128.05 (+, Ar-C), 129.03 (+, Ar-C), 129.88 (+, Ar-C), 136.12 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'), 139.85 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 141.77 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-4), 169.84 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO), 172.48 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CN). – Nebenisomer:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.10\text{--}0.20$  (m, 1 H, *cPr*-H), 0.87–1.18 (m, 3 H, *cPr*-H), 1.24 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 3 H, 3- $\text{CH}_3$ ), 3.58 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.74–3.86 (m, 1 H, 3-H), 4.53 (d,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 2-H), 7.03–7.70 (m, 15 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 2.10$  (–, *cPr*-C), 3.01 (–, *cPr*-C), 16.41 (+, 3- $\text{CH}_3$ ), 40.78 (+, C-3), 51.83 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 69.26 (+, C-2), 121.10 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , *cPr*-C), 126.35 (+, Ar-C), 126.43 (+, Ar-C), 126.59 (+, Ar-C), 127.91 (+, Ar-C), 128.11 (+, Ar-C), 128.83 (+, Ar-C), 136.31 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'), 139.85 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 141.77 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-4), 169.84 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO), 172.48 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CN). – Hauptisomer und Nebenisomer: MS (70 eV),  $m/z$  (%): 409 (28) [ $\text{M}^+$ ], 394 (8) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 378 (1) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 350 (16) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$ ], 332 (4) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ ], 252 (20) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_8$ ], 193 (28) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_8 - \text{CO}_2\text{Me}$ ], 182 (84), 105 (100), 77 (24). –  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_2$  (409.5).

Variante b): Wie Variante a), im Unterschied wurden 31.6 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) Tris-*ortho*-3,5-dimethylfurylphosphan eingesetzt. Es wurden 245 mg (60%) eines Gemisches zweier Diastereomere von **265** (3 : 1,  $^1\text{H-NMR}$ ) als gelbliches Öl erhalten.

(*E*)-[1-(1-Phenylpropenyl)-cyclopropylamino]essigsäuremethylester [(*E*)-**269**], (*Z*)-[1-(1-Phenylpropenyl)-cyclopropylamino]essigsäuremethylester [(*Z*)-**269**] und (1-Cyclopropyliden-1-phenylpropan-2-yl-amino)essigsäuremethylester (**268**): Variante a): Gemäß AAV 5 wurden in 2 ml DMF 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 251 mg (2.00 mmol) Glycinmethylester-hydrochlorid (**263**) und 404 mg (4.00 mmol) Triethylamin versetzt und 96 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 80 mg (35%) eines untrennbaren Gemisches von [(*Z*)-**269**] und [(*E*)-**269**] als gelbliches Öl (1 : 5, <sup>1</sup>H-NMR), *R<sub>f</sub>* = 0.34. – [(*E*)-**269**]: <sup>1</sup>H-NMR

(250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.76–0.82 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.01–1.07 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.97 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 3 H, 3''-H), 3.48 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 3.67 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.06 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 1 H, 2''-H), 7.19–7.39 (m, 3 H, Ar-H), 7.50 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0,



4*J* = 1.6 Hz, 2 H, 2'''-H, 6'''-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 15.19 (+, C-3''), 15.48 (–, *cPr*-C), 37.74 (C<sub>quart</sub>, C-1'), 47.99 (–, NCH<sub>2</sub>), 51.73 (+, OCH<sub>3</sub>), 126.66 (+, Ar-C), 126.76 (+, C-4'''\*), 127.60 (+, C-2''\*), 128.13 (+, Ar-C), 138.27 (C<sub>quart</sub>, C-1'''), 141.83 (C<sub>quart</sub>, C-1''), 172.64 (C<sub>quart</sub>, CO). – [(*Z*)-**269**]: Teil des <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.56 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, 3 H, 3''-H), 3.39 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 3.67 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.66 (q, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, 1 H, 2''-H). – **269**: IR (Film):  $\nu$  = 3025 cm<sup>–1</sup>, 2974, 2921, 1741 (C=O), 1675 (C=C), 1494, 1437, 1206, 1032, 765, 699. – MS (70 eV), *m/z* (%): 245 (13) [M<sup>+</sup>], 230 (100) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 186 (37) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me], 170 (25) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me – CH<sub>3</sub> – H], 157 (12) [M<sup>+</sup> – HNCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me]. – C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (245.3).

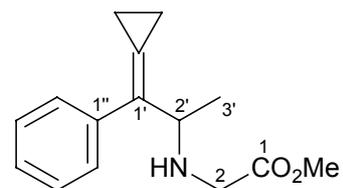
Fraktion II: 15 mg (7%) von **270** als gelbliches Öl, *R<sub>f</sub>* = 0.28.

Variante b): Wie Variante a), im Unterschied wurden 607 mg (6.00 mmol) Triethylamin in 0.5 ml DMF eingesetzt und es wurde 24 h bei 90 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 1 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 70 mg (29%) eines untrennbaren Gemisches von [(*Z*)-**269**] und [(*E*)-**269**] als gelbliches Öl (1 : 5, <sup>1</sup>H-NMR), *R<sub>f</sub>* = 0.55.

Fraktion II: 155 mg (63%) von **268** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.26$ . – IR (Film):  $\nu = 3032 \text{ cm}^{-1}$ , 2976, 2920, 1745 (C=O), 1671 (C=C), 1493, 1435, 1201, 1032.

–  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.22\text{--}1.25$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.32 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 3 H, 3'-H), 3.39 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.68 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.96 (q,  $^3J = 6.7$  Hz, 1 H, 2'-H), 7.23 (dd,  $^3J = 7.2$ ,



$^4J = 1.4$  Hz, 1 H, 4''-H), 7.32 (dd,  $^3J = 7.3$ ,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, 3''-H, 5''-H), 7.56 (dd,  $^3J = 7.3$ ,  $^4J = 1.4$  Hz, 2 H, 2''-H, 6''-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,

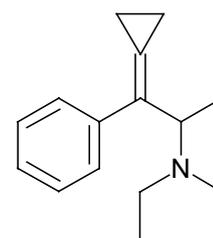
zusätzl. DEPT):  $\delta = 1.95$  (–, *cPr*-C), 2.04 (–, *cPr*-C), 20.82 (+, C-3'), 48.23 (–,  $\text{NCH}_2$ ), 51.54 (+,  $\text{OCH}_3$ ), 56.36 (+, C-2'), 121.39 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , *cPr*-C), 126.53 (+, C-4''), 126.69 (+, Ar-C), 127.97 (+, Ar-C), 129.68 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'), 139.83 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1), 172.76 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 245 (11) [ $\text{M}^+$ ], 230 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 186 (25) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$ ], 170 (31) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me} - \text{CH}_3 - \text{H}$ ], 157 (15) [ $\text{M}^+ - \text{HNCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ ]. –  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (245.3): ber.: C 73.44, H 7.81; gef.: C 72.70, H 7.71.

Variante c): Wie Variante a), im Unterschied wurden 607 mg (6.00 mmol) Triethylamin in 0.5 ml DMF eingesetzt und es wurde 5 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 1 : 1) chromatographiert, man erhielt 235 mg (96%) **268** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.47$ .

## 2.2.1.4. Stickstoff-Nukleophile

*Allgemeine Vorschrift für die Heck- $\pi$ -Allyl-Abfangreaktion mit Aminen (AAV 5):* In einer 5-ml-Pyrex-Flasche wurden 0.5 ml trockenes DMF für 5 min mit Argon gespült und mit 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub> sowie 23.2 mg (100  $\mu$ mol, 10 mol%) TFP versetzt. Die Lösung wurde 5 min gerührt, 1.00 mmol Aryl- oder Alkenyliodid, 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) und 3.00 mmol Amin hinzugegeben. Nach vollständigem Umsatz des Halogenids (DC-Kontrolle) ließ man abkühlen, gab auf 10 ml Ether, filtrierte durch Celite, wusch die organische Phase mit Wasser (5  $\times$  10 ml) und trocknete über MgSO<sub>4</sub>. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

*1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-diethylaminopropan (280a):* Gemäß AAV 5 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 23.2 mg (100  $\mu$ mol, 10 mol%) TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 219 mg (3.00 mmol) Diethylamin (**279a**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert.

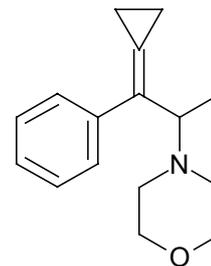


Fraktion I: 107 mg eines Gemisches aus polymerem Material und **136**,  $R_f = 0.92$ .

Fraktion II: 171 mg (75%) von **280a** als klares Öl,  $R_f = 0.22$ . – IR (Film):  $\nu = 3054$  cm<sup>-1</sup>, 2970, 2928, 2870, 2807 (C–N), 1599, 1493, 1445, 1380, 1202, 1066, 769, 698. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.00$  (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.24–1.38 (m, 4 H, cPr-H), 1.32 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3 H, 3-H), 2.43–2.71 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.09 (q, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1 H, 2-H), 7.25 (dd, <sup>3</sup>J = 7.2, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1 H, 4'-H), 7.34 (dd, <sup>3</sup>J = 7.5, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.76 (dd, <sup>3</sup>J = 7.5, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 2.60$  (–, cPr-C), 3.80 (–, cPr-C), 12.95 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.07 (+, C-3), 43.01 (–, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 58.59 (+, C-2), 122.51 (C<sub>quart</sub>, cPr-C), 126.08 (+, C-4'), 127.25 (+, Ar-C), 127.59 (+, Ar-C), 130.21 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 141.69 (C<sub>quart</sub>, C-1). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 229 (2) [M<sup>+</sup>], 214 (3) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 184 (1) [M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> – CH<sub>3</sub>], 100 (100), 72 (3) [NEt<sub>2</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N (229.4): ber.: C 83.79, H 10.11, N 6.11; gef.: C 83.95, H 10.19, N 6.11.

*1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-morpholinopropan (280i)*, (*E/Z*)-*1-(1-Phenylpropenyl)-1-morpholinocyclopropan (281i)*: Variante a): Gemäß AAV 5 wurden 11.2 mg

(49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 30.4 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) Tris-*ortho*-tolylphosphan, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 87.0 mg (1.00 mmol) Morpholin (**279i**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an



25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert. Man erhielt 171 mg (70%) von **280i** als klares Öl,  $R_f = 0.36$ . – IR (Film):  $\nu = 3052 \text{ cm}^{-1}$ , 2971, 2851, 2805 (C–N), 1598, 1494, 1447, 1373, 1261, 1118, 1071, 926, 762, 698. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.21\text{--}1.43$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.28 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 3 H, 3-H), 2.42–2.63 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ ), 3.58 (q,  $^3J = 6.7$  Hz, 1 H, 2-H), 3.69–3.78 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 7.23 (dd,  $^3J = 7.0$ ,  $^4J = 1.1$  Hz, 1 H, 4'-H), 7.32 (dd,  $^3J = 7.0$ ,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.82 (dd,  $^3J = 7.2$ ,  $^4J = 1.1$  Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 2.74$  (–, *cPr*-C), 3.74 (–, *cPr*-C), 15.77 (+, C-3), 50.73 (–, C-2'', C-6''), 64.99 (+, C-2), 67.36 (–, C-3'', C-5''), 123.76 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , *cPr*-C), 126.35 (+, C-4'), 127.23 (+, Ar-C), 127.77 (+, Ar-C), 128.59 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 139.99 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 243 (12) [ $\text{M}^+$ ], 228 (5) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 198 (1) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ], 156 (1) [ $\text{M}^+ - \text{Morpholin} - \text{H}$ ], 128 (6) [ $\text{M}^+ - \text{Morpholin} - \text{C}_2\text{H}_4$ ], 114 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_4\text{H}_4$ ]. –  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}$  (243.4): ber.: C 78.97, H 8.70, N 5.76; gef.: C 79.20, H 8.69, N 5.92.

Variante b): Gemäß AAV 5 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 174 mg (2.00 mmol) Morpholin (**279i**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin versetzt und 1.5 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 5 : 1) chromatographiert. Man erhielt 240 mg (99%) von **280i**,  $R_f = 0.55$ .

Variante c): Wie Variante b), Im Unterschied wurden 34.8 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 15 mol%) TFP verwendet und 20 h bei 80 °C gerührt. Chromatographie an 25 g

Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) ergab 136 mg

(42% + 14%) eines untrennbaren Gemisches aus **280i** und **281i**

(3 : 1,  $^1\text{H-NMR}$ ) als gelbliches Öl,  $R_f=0.42$ . – **281i**: Teil des

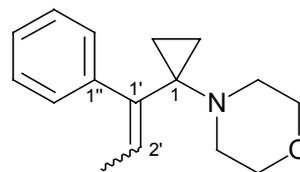
$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.93\text{--}1.03$  ( $m_c$ , 4 H,  $c\text{Pr-H}$ ), 1.94

(d,  $^3J = 6.4$  Hz, 1 H, 3'-H), 5.93 (q,  $^3J = 6.4$  Hz, 1 H, 2'-H), 7.53 (dd,  $^3J = 7.3$ ,  $^4J = 1.0$  Hz,

2 H, 2''-H, 6''-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 14.80$  (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 44.23

( $C_{\text{quart}}$ , C-1), 50.48 (–,  $\text{NCH}_2$ ), 67.54 (–,  $\text{OCH}_2$ ), 126.61 (+, C-4''), 127.54 (+, Ar-C), 127.97

(+, Ar-C), 129.34 ( $C_{\text{quart}}$ , C-1''), 130.07 (+, C-2'), 145.50 ( $C_{\text{quart}}$ , C-1'). –  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}$  (243.4).



*1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-piperidino-propan* (**280h**): Gemäß AAV 5 wurden 11.2 mg

(49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP,

204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclo-

propyliden (**48**) mit 255 mg (3.00 mmol) Piperidin (**279h**) versetzt und 1 h

bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde

das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde

an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatogra-

phiert. Man erhielt 191 mg (79%) von **280h** als klares Öl,  $R_f=0.31$ . – IR (Film):

$\nu = 3009$   $\text{cm}^{-1}$ , 2935, 2855 (C–N), 1650 (C=C), 1491, 1439, 1232, 1032. –  $^1\text{H-NMR}$

(250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.26\text{--}1.34$  (m, 4 H,  $c\text{Pr-H}$ ), 1.33 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 3 H, 3-H), 1.38–1.46

(m, 2 H, 4''-H), 1.52–1.60 (m, 4 H, 3''-H, 5''-H), 2.41–2.57 (m, 4 H, 2''-H, 6''-H), 3.67 (q,

$^3J = 6.8$  Hz, 1 H, 2-H), 7.25 (dd,  $^3J = 7.2$ ,  $^4J = 1.4$  Hz, 1 H, 4'-H), 7.34 (dd,  $^3J = 7.2$ ,

$^3J = 7.1$  Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.83 (dd,  $^3J = 7.1$ ,  $^4J = 1.4$  Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$

(62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 3.21$  (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 3.25 (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 15.55 (+, C-3), 24.77

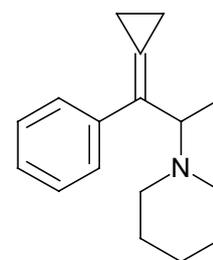
(–, C-4''), 26.41 (–, C-3'', C-5''), 51.00 (–, C-2'', C-6''), 64.53 (+, C-2), 122.89 ( $C_{\text{quart}}$ ,  $c\text{Pr-C}$ ),

126.15 (+, C-4'), 127.24 (+, Ar-C), 127.71 (+, Ar-C), 129.25 ( $C_{\text{quart}}$ , C-1'), 141.03 ( $C_{\text{quart}}$ ,

C-1). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 241 (3) [ $\text{M}^+$ ], 226 (3) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 170 (1) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ], 141

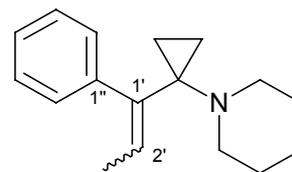
(2) [ $\text{M}^+ - \text{Piperidyl} - \text{CH}_3 - \text{H}$ ], 128 (3) [ $\text{M}^+ - \text{Piperidyl} - \text{C}_2\text{H}_5$ ], 112 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 -$

$\text{C}_2\text{H}_4$ ], 91 (1) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ]. –  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}$  (241.4): ber.: C 84.59, H 9.60; gef.: C 84.80, H 9.50.



(*E*)-1-(1-Phenylpropenyl)-1-piperidinocyclopropan [(*E*)-**281h**] und (*Z*)-1-(1-Phenylpropenyl)-1-piperidinocyclopropan [(*Z*)-**281h**]: Gemäß AAV 5 wurden

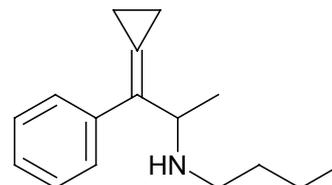
11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 255 mg (3.00 mmol) Piperidin (**279h**) versetzt und 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung



und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert. Man erhielt 161 mg (67%) eines untrennbaren Gemisches von [(*Z*)-**281h**] und [(*E*)-**281h**] als klares Öl (1 : 5,  $^1\text{H-NMR}$ ),  $R_f = 0.72$ . – [(*E*)-**281h**]:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.00$ – $1.05$  ( $m_c$ , 4 H,  $c\text{Pr-H}$ ),  $1.25$ – $1.31$  (m, 2 H,  $4''\text{-H}$ ),  $1.38$ – $1.44$  (m, 4 H,  $3''\text{-H}$ ,  $5''\text{-H}$ ),  $1.98$  (d,  $^3J = 7.3$  Hz,  $3'\text{-H}$ ),  $2.43$ – $2.47$  (m, 4 H,  $2''\text{-H}$ ,  $6''\text{-H}$ ),  $5.95$  (q,  $^3J = 7.3$  Hz, 1 H,  $2'\text{-H}$ ),  $7.23$  (dd,  $^3J = 7.4$ ,  $^4J = 2.2$  Hz, 1 H,  $4''\text{-H}$ ),  $7.29$  (dd,  $^3J = 7.4$ ,  $^3J = 6.6$  Hz, 2 H,  $3''\text{-H}$ ,  $5''\text{-H}$ ),  $7.57$  (dd,  $^3J = 6.6$ ,  $^4J = 2.2$  Hz, 2 H,  $2''\text{-H}$ ,  $6''\text{-H}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 15.40$  (–,  $c\text{Pr-C}$ ),  $15.86$  (+, C- $3'$ ),  $24.33$  (–, C- $4''$ ),  $26.50$  (–, C- $3''$ , C- $5''$ ),  $44.51$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1),  $51.51$  (–, C- $2''$ , C- $6''$ ),  $126.31$  (+, C- $4''$ ),  $127.52$  (+, Ar-C),  $127.74$  (+, Ar-C),  $130.01$  (+, C- $2'$ ),  $136.93$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C),  $146.04$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C- $1'$ ). – [(*Z*)-**281h**]: Teil des  $^1\text{H-NMR}$ :  $1.61$  (d,  $^3J = 6.8$  Hz,  $3'\text{-H}$ ),  $5.71$  (q,  $^3J = 6.8$  Hz, 1 H,  $2'\text{-H}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 14.47$  (–,  $c\text{Pr-C}$ ),  $18.25$  (+, C- $3'$ ),  $24.65$  (–, C- $4''$ ),  $26.71$  (–, C- $3''$ , C- $5''$ ),  $42.50$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1),  $51.27$  (–, C- $2''$ , C- $6''$ ),  $126.37$  (+, C- $4''$ ),  $127.52$  (+, Ar-C),  $127.68$  (+, Ar-C),  $129.34$  (+, C- $2'$ ),  $136.93$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C),  $146.04$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C- $1'$ ). – **281h**: IR (Film):  $\nu = 3012$   $\text{cm}^{-1}$ , 2932, 2852 (C–N), 1653 (C=C), 1492, 1441, 1380, 1236, 1119, 1034, 759, 698. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 241 (10) [ $\text{M}^+$ ], 226 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 212 (3) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ ], 198 (7) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 170 (3) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ], 141 (3) [ $\text{M}^+ - \text{Piperidyl} - \text{CH}_3 - \text{H}$ ], 128 (5) [ $\text{M}^+ - \text{Piperidyl} - \text{C}_2\text{H}_5$ ], 91 (4) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ]. –  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}$  (241.4).

*1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-(n-butylamino)propan* (**280d**), *(E)-1-(1-Phenylpropenyl)-1-(n-butylamino)cyclopropan* [(*E*)-**281d**], *(Z)-1-(1-Phenylpropenyl)-1-(n-butylamino)cyclopropan* [(*Z*)-**281d**],

*(E)-1-(1-Phenylpropenyl)-1-(dimethylamino)cyclopropan* [(*E*)-**270**] und *(Z)-1-(1-Phenylpropenyl)-1-(dimethylamino)cyclopropan* [(*Z*)-**270**]: Variante a):



Gemäß AAV 5 wurden

11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 30.4 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) Tris-*ortho*-tolylphosphan, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 146 mg (2.00 mmol) *n*-Butylamin (**279d**) und 101 mg (1.00 mmol) Triethylamin versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Ether) chromatographiert. Man erhielt 167 mg (73%) von **280d** als klares Öl,  $R_f = 0.20$ . – IR (Film):  $\nu = 3052 \text{ cm}^{-1}$ , 2959, 2927, 2871 (C–N), 1653 (C=C), 1494, 1444, 1368, 1132, 1071, 764, 697. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H, 4"-H), 1.24–1.26 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.27–1.38 (m, 2 H, 3"-H), 1.33 (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 3 H, 3-H), 1.46 (dt,  $^3J = 7.4$ ,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H, 2"-H), 1.48 (br. s, 1 H, NH), 2.57 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H, 1"-H), 3.96 (q,  $^3J = 6.6$  Hz, 1 H, 2-H), 7.25 (dd,  $^3J = 7.3$ ,  $^4J = 1.4$  Hz, 1 H, 4'-H), 7.34 (dd,  $^3J = 7.8$ ,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.56 (dd,  $^3J = 7.8$ ,  $^4J = 1.4$  Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 1.48$  (–, *cPr*-C), 2.11 (–, *cPr*-C), 13.91 (+, C-4"), 20.50 (–, C-3"), 21.23 (+, C-3), 32.45 (–, C-2"), 47.17 (–, C-1"), 56.82 (+, C-2), 119.73 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , *cPr*-C), 126.39 (+, C-4'), 126.61 (+, Ar-C), 127.97 (+, Ar-C), 131.10 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'), 140.47 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 229 (1) [ $\text{M}^+$ ], 214 (6) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 186 (1) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 157 (4) [ $\text{M}^+ - \text{HNC}_4\text{H}_9$ ], 141 (7) [ $\text{M}^+ - \text{HNC}_4\text{H}_9 - \text{CH}_3$ ], 128 (8) [ $\text{M}^+ - \text{HNC}_4\text{H}_9 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{H}$ ], 100 (100) [ $\text{C}_2\text{H}_4\text{HNC}_4\text{H}_9^+$ ]. –  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$  (229.4): ber.: C 83.79, H 10.11; gef.: C 83.71, H 10.00.

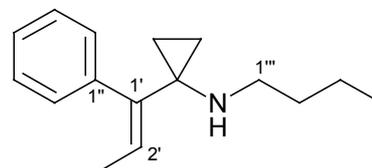
Variante b): Gemäß AAV 5 wurden in 3 ml DMF 33.6 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 69.7 mg (300  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 612 mg (3.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 480 mg (6.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 439 mg (6.00 mmol) *n*-Butylamin (**279d**) und 303 mg (3.00 mmol) Triethylamin versetzt und 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung

und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 1 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 77 mg polymeres Material,  $R_f = 0.90$ .

Fraktion II: 104 mg (15%) eines untrennbaren Gemisches von [(Z)-**281d**] und [(E)-**281d**] als gelbliches Öl (1 : 5,  $^1\text{H-NMR}$ ),  $R_f = 0.61$ . – [(E)-**281d**]:

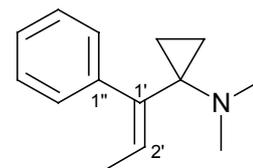
$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.74\text{--}1.06$  ( $m_c$ , 4 H,  $c\text{Pr-H}$ ), 0.85 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3 H,  $4'''\text{-H}$ ), 1.22–1.38 (m, 4 H,  $2'''\text{-H}$ ,  $3'''\text{-H}$ ), 1.68 (br. s, 1 H, NH), 1.96 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H,  $3'\text{-H}$ ), 2.62 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 2 H,  $1'''\text{-H}$ ), 6.00 (q,  $^3J = 7.2$  Hz,



1 H,  $2'\text{-H}$ ), 7.23–7.37 (m, 3 H, Ar-H), 7.51 (dd,  $^3J = 6.9$ ,  $^4J = 1.1$  Hz, 2 H,  $2''\text{-H}$ ,  $6''\text{-H}$ ). – [(Z)-**281d**]: Teil des  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.57$  (d,  $^3J = 6.9$  Hz, 3 H,  $3'\text{-H}$ ), 6.59, (q,  $^3J = 6.9$  Hz, 1 H,  $2'\text{-H}$ ). –  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$  (229.4).

Fraktion III: 115 mg (19%) eines untrennbaren Gemisches von [(Z)-**270**] und [(E)-**270**] als gelbliches Öl (1 : 5,  $^1\text{H-NMR}$ ),  $R_f = 0.32$ . – [(E)-**270**]:  $^1\text{H-NMR}$

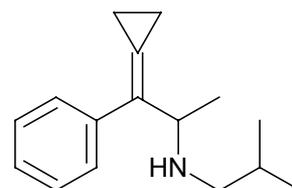
(250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.02\text{--}1.03$  (m, 4 H,  $c\text{Pr-H}$ ), 1.98 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H,  $3'\text{-H}$ ), 2.20 (s, 6 H,  $\text{NMe}_2$ ), 5.98 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H,  $2'\text{-H}$ ), 7.23–7.36 (m, 3 H, Ar-H), 7.56 (dd,  $^3J = 6.4$ ,  $^4J = 1.9$  Hz, 2 H,  $2''\text{-H}$ ,  $6''\text{-H}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):



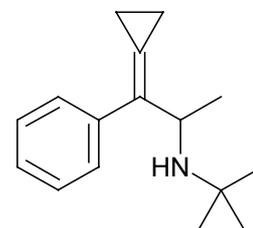
$\delta = 15.66$  (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 15.81 (+, C-3'), 42.38 (+,  $\text{NMe}_2$ ), 43.95 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1), 126.52 (+, C-4''), 127.63 (+, Ar-C), 127.90 (+, Ar-C), 130.19 (+, C-2'), 136.11 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1''), 145.86 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'). – [(Z)-**270**]: Teil des  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.62$  (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 3 H,  $3'\text{-H}$ ), 2.17 (s, 6 H,  $\text{NMe}_2$ ), 5.79 (q,  $^3J = 6.8$  Hz, 1 H,  $2'\text{-H}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 15.18$  (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 15.81 (+, C-3'), 41.96 (+,  $\text{NMe}_2$ ), 43.95 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1), 126.60 (+, C-4''), 127.63 (+, Ar-C), 127.90 (+, Ar-C), 129.33 (+, C-2'), 136.11 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1''), 145.86 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'). – **270**: IR (Film):  $\nu = 3013$   $\text{cm}^{-1}$ , 2968 (C–N), 2932 (C–N), 2855 (C–N), 2820, 2776, 1653 (C=C), 1597, 1493, 1472, 1449, 1289, 1261, 1217, 1178, 1096, 1026, 999, 800, 759, 698. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 201 (12) [ $\text{M}^+$ ], 186 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 171 (4) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{CH}_3$ ], 158 (16), 91 (13) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ]. –  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$  (201.3): ber.: C 83.53, H 9.51, N 6.96; gef.: C 83.32, H 9.20, N 7.48.

Fraktion IV: 210 mg (31%) **280d**,  $R_f = 0.06$ .

*1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-(iso-butylamino)propan* (**280e**): Gemäß AAV 5 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 146 mg (2.00 mmol) *iso*-Butylamin (**279e**) und 101 mg (1.00 mmol) Triethylamin versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Ether) chromatographiert. Man erhielt 167 mg (73%) von **280e** als klares Öl,  $R_f = 0.20$ . – IR (Film):  $\nu = 3052 \text{ cm}^{-1}$ , 2956, 2869 (C–N), 1598 (C=C), 1494, 1468, 1368, 1118, 764, 696. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  [d,  $^3J = 6.7$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.23–1.27 (m, 4 H, *cPr*-H), 1.33 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 3 H, 3-H), 1.61 (br. s, 1 H, NH), 1.73 (tq,  $^3J = 6.7$ ,  $^3J = 6.2$  Hz, 1 H, 2"-H), 2.39 (t,  $^3J = 6.2$  Hz, 2 H, 1"-H), 3.91 (q,  $^3J = 6.7$  Hz, 1 H, 2-H), 7.25 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 1 H, 4'-H), 7.34 (dd,  $^3J = 8.0$ ,  $^3J = 7.0$  Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.58 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 1.67$  (–, *cPr*-C), 2.22 (–, *cPr*-C), 15.21 (+, C-2"), 20.65 [+ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^*$ ], 20.94 [+ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^*$ ], 21.24 (+, C-3\*), 55.61 (–, C-1"), 57.10 (+, C-2), 119.97 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , *cPr*-C), 126.44 (+, C-4'), 126.74 (+, Ar-C), 128.01 (+, Ar-C), 131.18 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'), 140.54 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 229 (71) [ $\text{M}^+$ ], 214 (21) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 186 (16) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 157 (9) [ $\text{M}^+ - \text{HNC}_4\text{H}_9$ ], 141 (7) [ $\text{M}^+ - \text{HNC}_4\text{H}_9 - \text{CH}_3$ ], 129 (10) [ $\text{M}^+ - \text{HNC}_4\text{H}_9 - \text{C}_2\text{H}_4$ ], 100 (100) [ $\text{C}_2\text{H}_4\text{HNC}_4\text{H}_9^+$ ]. –  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$  (229.4): ber.: C 83.79, H 10.11; gef.: C 83.99, H 10.09.



*1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-(tert-butylamino)propan* (**280f**): Gemäß AAV 5 wurden 22.4 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 46.4 mg (200  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 408 mg (2.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 320 mg (4.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 439 mg (6.00 mmol) *tert*-Butylamin (**279f**) versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Ether) chromatographiert. Man erhielt 437 mg (95%) von **280f** als klares Öl,  $R_f = 0.29$ . – IR (Film):  $\nu = 3052 \text{ cm}^{-1}$ , 2969 (C–N), 1598 (C=C), 1495, 1447, 1387, 1362, 1228, 1033, 764, 697. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.07$  [s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.17–1.24



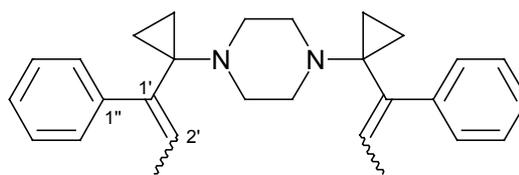
(m, 4 H, *cPr*-H), 1.31 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 3 H, 3-H), 4.02 (q,  $^3J = 6.7$  Hz, 1 H, 2-H), 7.24 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 1 H, 4'-H), 7.32 (dd,  $^3J = 7.9$ ,  $^3J = 7.4$  Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.60 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 2 H, 2'-H, 6'-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 1.45$  (–, *cPr*-C), 2.26 (–, *cPr*-C), 24.84 (+, C-3), 29.78 [+ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 51.06 [ $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 51.11 (+, C-2), 118.67 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , *cPr*-C), 126.44 (+, C-4'), 126.69 (+, Ar-C), 128.01 (+, Ar-C), 134.13 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'), 140.33 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 229 (2) [ $\text{M}^+$ ], 214 (16) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 157 (5) [ $\text{M}^+ - \text{NC}_4\text{H}_9$ ], 141 (9) [ $\text{M}^+ - \text{HNC}_4\text{H}_9 - \text{CH}_3$ ], 129 (14) [ $\text{M}^+ - \text{HNC}_4\text{H}_9 - \text{C}_2\text{H}_4$ ], 100 (100) [ $\text{C}_2\text{H}_4\text{HNC}_4\text{H}_9^+$ ]. –  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$  (229.4): ber.: C 83.79, H 10.11; gef.: C 84.00, H 10.17.

*N,N*-Bis-(1-cyclopropyliden-1-phenylpropan-2-yl)-piperazin (**283**) und *N,N*-Bis-[1-(1-phenylpropenyl)-cyclopropyl]-piperazin (**284**): Variante a): Gemäß AAV 5 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 43 mg (0.500 mmol) Piperazin (**282**) und 405 mg (4.00 mmol) Triethylamin versetzt und 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2  $\times$  20 cm, Pentan/Ether 5 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 77 mg polymeres Material,  $R_f = 0.25$ .

Fraktion II: 25 mg (6%) **284** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.23$ . –  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

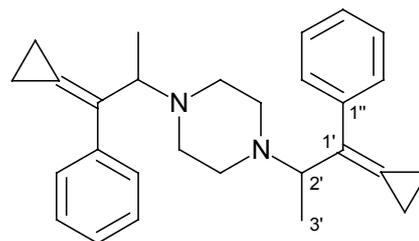
$\delta = 0.80\text{--}0.95$  ( $m_c$ , 8 H, *cPr*-H), 1.90 (d,  $^3J = 6.9$  Hz, 6 H, 3'-H), 2.31 (br. s, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.92 (q,  $^3J = 6.9$  Hz, 2 H, 3'-H), 7.19–7.27 (m, 6 H, Ar-H), 7.47–7.53 (m, 4 H, Ar-H). –



$^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):

$\delta = 14.88$  (–, *cPr*-C), 15.80 (+, C-4'), 43.55 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'), 50.67 (–,  $\text{NCH}_2$ ), 126.29 (+, C-4''), 127.37 (+, Ar-C), 128.17 (+, Ar-C), 129.70 (+, C-2'), 136.87 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1''), 145.33 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-2'). –  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2$  (398.6).

Fraktion III: 55 mg (28%) **283** als farblose Kristalle,  $R_f = 0.17$ . – IR (Film):  $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$ , 2954 (C–N), 1772, 1718, 1652 (C=C), 1457, 1261, 1183, 1117, 1034, 990, 920, 701. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.14\text{--}1.24$  (m, 8 H, cPr-H), 1.20 (d,  $^3J = 6.5 \text{ Hz}$ , 6 H, 3'-H), 2.42–2.67 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 3.54 (q,  $^3J = 6.5 \text{ Hz}$ , 2 H, 2'-H), 7.22 (dd,  $^3J = 7.3$ ,  $^4J = 1.4 \text{ Hz}$ , 2 H, 4''-H), 7.29 (dd,  $^3J = 7.9$ ,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 4 H, 3''-H, 5''-H), 7.80 (dd,  $^3J = 7.9$ ,  $^4J = 1.4 \text{ Hz}$ , 4 H, 2''-H, 6''-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 2.77$  (–, cPr-C), 3.72 (–, cPr-C), 16.23 (+, C-3'), 50.74 (–, NCH<sub>2</sub>), 64.77 (+, C-2'), 123.22 (C<sub>quart</sub>, cPr-C), 126.23 (+, C-4''), 127.38 (+, Ar-C), 127.73 (+, Ar-C), 129.23 (C<sub>quart</sub>, C-1''), 140.35 (C<sub>quart</sub>, C-1'). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 398 (11) [ $\text{M}^+$ ], 383 (6) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 269 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_4\text{H}_4$ ], 241 (32) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_8$ ], 157 (14) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$ ], 129 (25) [ $\text{C}_{10}\text{H}_9^+$ ]. –  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2$  (398.6): ber.: C 84.37, H 8.60; gef.: C 84.22, H 8.40.

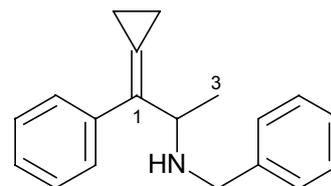


Variante b): Gemäß AAV 5 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 408 mg (2.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 72.1 mg (1.00 mmol) Piperazin (**282**) und 405 mg (4.00 mmol) Triethylamin versetzt und 1 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 15 mg (4%) von **284** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.65$ .

Fraktion II: 145 mg (36%) von **283** als weiße Kristalle,  $R_f = 0.50$ .

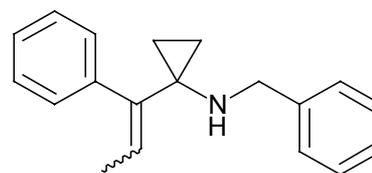
*1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-(benzylamino)propan* (**280g**): Gemäß AAV 5 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 214 mg (2.00 mmol) Benzylamin (**279g**) und 405 mg Triethylamin versetzt und 1 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an



25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert. Man erhielt 258 mg (98%) **280g** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.36$ . – IR (Film):  $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$ , 2973 (C–N), 1600 (C=C), 1490, 1384, 761, 698. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25\text{--}1.28$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.37 (d,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$ , 3 H, 3-H), 1.77 (br. s, 1 H, NH), 3.68–3.82 (AB-System:  $\delta_A = 3.79$ ,  $\delta_B = 3.72$ ,  $^2J = 12.9 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.00 (q,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$ , 1 H, 2-H), 7.22–7.38 (m, 8 H, Ar-H), 7.58 (dd,  $^3J = 7.6$ ,  $^4J = 1.3 \text{ Hz}$ , 2 H, 2'-H, 6'-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 1.82$  (–, *cPr*-C), 2.28 (–, *cPr*-C), 21.27 (+, C-3), 51.49 (–,  $\text{NCH}_2$ ), 56.34 (+, C-2), 120.57 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , *cPr*-C), 126.57 (+, Ar-C), 126.78 (+, Ar-C), 126.79 (+, Ar-C), 128.11 (+, Ar-C), 128.18 (+, *cPr*-C), 128.29 (+, *cPr*-C), 130.72 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-4'), 140.38 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C\*), 140.67 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 263 (2) [ $\text{M}^+$ ], 248 (15) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 172 (2) [ $\text{M}^+ - \text{Bn}$ ], 157 (1) [ $\text{M}^+ - \text{HNBN}$ ], 91 (57) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ], 57 (100) [ $\text{HNC}_3\text{H}_6$ ]. –  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}$  (263.4): ber.: C 86.65, H 8.04, N 5.32; gef.: C 84.21, H 8.43, N 5.18.

*(E)*-1-(1-Phenylpropenyl)-1-(benzylamino)cyclopropan [(*E*)-**281g**] und *(Z)*-1-(1-Phenylpropenyl)-1-(benzylamino)cyclopropan [(*Z*)-**281g**]: Gemäß

AAV4 wurden 22.4 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 46.4 mg (200  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 408 mg (2.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 320 mg (4.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 429 mg (4.00 mmol) Benzylamin (**279g**) und 810 mg



(8.00 mmol) Triethylamin versetzt und 48 h bei 100 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert.

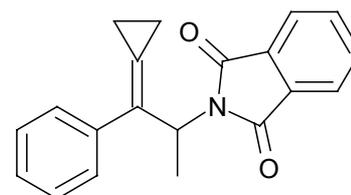
Fraktion I: 315 mg (60%) von eines Gemisches von [(*Z*)-**281g**] und [(*E*)-**281g**] als klares Öl (10 : 1,  $^1\text{H-NMR}$ ),  $R_f = 0.79$ . – [(*E*)-**281g**]:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.95\text{--}0.99$  (m, 2 H, *cPr*-H), 1.16–1.22 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.99 (br. s, 1 H, NH), 2.14 (d,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 3 H, 3'-H), 3.94 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.22 (q,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 1 H, 2'-H), 7.31–7.49 (m, 8 H, Ar-H), 7.72 (dd,  $^3J = 7.3$ ,  $^4J = 1.5 \text{ Hz}$ , 2 H, 2''-H, 6''-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 15.18$  (+, C-3'), 15.55 (–, *cPr*-C), 38.68 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1), 50.86 (–,  $\text{NCH}_2$ ), 126.55 (+, Ar-C), 126.67 (+, Ar-C), 126.81 (+, Ar-C), 126.89 (+, Ar-C), 128.03 (+, Ar-C), 128.05 (+, Ar-C), 128.14 (+, C-2'), 139.28 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 140.61 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 142.32 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'). – [(*Z*)-**281g**]: Teil des  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.78$  (d,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 3 H, 3'-H), 3.82 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.83 (q,

$^3J = 6.9$  Hz, 1 H, 2'-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 13.71$  (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 14.65 (+, C-3'), 38.68 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1), 50.45 (–,  $\text{NCH}_2$ ), 126.55 (+, Ar-C), 126.67 (+, Ar-C), 126.81 (+, Ar-C), 126.89 (+, Ar-C), 128.03 (+, Ar-C), 128.05 (+, Ar-C), 128.14 (+, C-2'), 139.28 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 140.61 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 142.32 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'). **281g**: IR (Film):  $\nu = 3052$   $\text{cm}^{-1}$ , 2971 (C–N), 1601 (C=C), 1492, 1445, 1385, 1361, 1229, 1031, 763, 698. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 263 (2) [ $\text{M}^+$ ], 248 (15) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 172 (2) [ $\text{M}^+ - \text{Bn}$ ], 157 (1) [ $\text{M}^+ - \text{HNbN}$ ], 91 (57) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ], 57 (100) [ $\text{HNC}_3\text{H}_6$ ]. –  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}$  (263.4): ber.: C 86.65, H 8.04, N 5.32; gef.: C 84.21, H 8.43, N 5.18.

Fraktion II: 112 mg (28%) [(*Z*)-**270**] und [(*E*)-**270**] als gelbliches Öl (5 : 1,  $^1\text{H}$ -NMR),  $R_f = 0.29$ .

*N*-(1-Cyclopropyliden-1-phenylpropan-2-yl)phthalimid (**286**): Gemäß AAV 5 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%)

TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 370 mg (2.00 mmol) Kaliumphthalimid (**285**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und

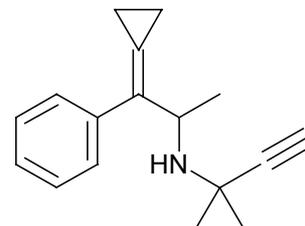


Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert.

Man erhielt 144 mg (47%) von **286** als helles Öl,  $R_f = 0.68$ . – IR (Film):  $\nu = 3053$   $\text{cm}^{-1}$ , 2975 (C–N), 2922, 1735, 1651 (C=C), 1492, 1456, 1181, 1033, 904, 762, 697. –  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.12$ – $1.46$  (m, 4 H,  $c\text{Pr-H}$ ), 1.79 (d,  $^3J = 7.1$  Hz, 3 H, 3'-H), 5.69 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 2'-H), 7.16 (dd,  $^3J = 7.2$ ,  $^4J = 1.2$  Hz, 1 H, 4''-H), 7.26 (dd,  $^3J = 7.3$ ,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, 3''-H, 5''-H), 7.50 (dd,  $^3J = 7.3$ ,  $^4J = 1.2$  Hz, 2 H, 2''-H, 6''-H), 7.58–7.65 (m, 2 H, Ar-H), 7.69–7.76 (m, 2 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 1.76$  (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 4.29 (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 17.18 (+, C-3'), 48.43 (+, C-1), 122.88 (+, Ar-C), 123.56 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $c\text{Pr-C}$ ), 126.15 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 126.54 (+, Ar-C), 126.68 (+, C-4''), 128.05 (+, Ar-C), 131.79 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 133.63 (+, Ar-C), 139.43 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'), 167.99 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 303 (56) [ $\text{M}^+$ ], 302 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 174 (64) [ $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_2^+$ ], 156 (88) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_2 - \text{H}$ ], 141 (98) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_2 - \text{CH}_3 - \text{H}$ ], 129 (31) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_2 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{H}$ ], 115 (24) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_2 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CH}_2$ ]. –  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (303.4).

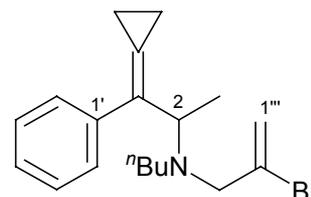
## 2.2.1.4.1. Darstellung von 1,2,5,6-Tetrahydropyridinen

3-[(1-Cyclopropyliden-1-phenylpropan-2-yl)-amino]-1-methyl-butin (**292**): Gemäß AAV 5 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 23.2 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**74**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 166 mg (2.00 mmol) 3-Amino-3-methylbutin (**291**) und 405 mg (4.00 mmol) Triethylamin versetzt und 24 h bei 90 °C gerührt.



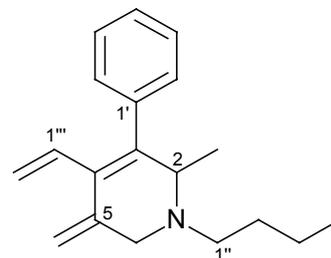
Nach Aufarbeitung und Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule  $2 \times 20$  cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert. Man erhielt 98 mg (41%) von **292** als klares Öl,  $R_f = 0.41$ . – IR (Film):  $\nu = 3298 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 3053, 2973 ( $\text{C}-\text{N}$ ), 2930, 1734, 1653 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1495, 1457, 1379, 1361, 1180, 1001, 1033, 908, 766, 698, 641. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$ – $1.38$  (m, 4 H,  $c\text{Pr-H}$ ), 1.33 (s, 3 H, 4-H\*), 1.33 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 3 H, 3'-H), 1.36 (s, 3 H, 3- $\text{CH}_3^*$ ), 1.44 (br. s, 1 H, NH), 2.21 (s, 1 H, 1-H), 4.29 (q,  $^3J = 6.7$  Hz, 1 H, 2'-H), 7.26 (dd,  $^3J = 7.2$ ,  $^4J = 1.5$  Hz, 1 H, 4''-H), 7.35 (dd,  $^3J = 7.7$ ,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, 3''-H, 5''-H), 7.68 (dd,  $^3J = 7.2$ ,  $^4J = 1.5$  Hz, 2 H, 2''-H, 6''-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 1.76$  (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 2.53 (–,  $c\text{Pr-C}$ ), 23.90 (+, C-3'), 30.16 (+, C-4\*), 30.83 (+, 3- $\text{CH}_3^*$ ), 49.90 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3), 53.41 (+, C-2'), 69.25 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-2), 119.65 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $c\text{Pr-C}$ ), 126.41 (+, C-4''), 127.07 (+, Ar-C), 127.92 (+, Ar-C), 133.06 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1''), 140.37 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-1'). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 239 (1) [ $\text{M}^+$ ], 238 (8) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 224 (41) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 172 (8) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_7$ ], 157 (16) [ $\text{M}^+ - \text{HNC}_5\text{H}_7$ ], 129 (14) [ $\text{M}^+ - \text{HNC}_5\text{H}_7 - \text{C}_2\text{H}_4$ ], 110 (100) [ $\text{C}_2\text{H}_4\text{HNC}_5\text{H}_7^+$ ], 67 (8) [ $\text{C}_5\text{H}_7^+$ ]. –  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}$  (239.4): ber.: C 85.31, H 8.84; gef.: C 85.54, H 9.06.

1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-[(2-brompropen-3-yl)-n-butylamino]propan (**293**): Zu einer Lösung von 200 mg (0.87 mmol) **280d** und 133 mg (0.96 mmol, 1.1 Äq.)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei 0 °C langsam eine Lösung von 174 mg (0.87 mmol, 1.0 Äq.) 2,3-Dibrompropen in 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Man ließ über Nacht bei Raumtemp. rühren, gab auf 10 ml Ether, wusch mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \times 5$  ml) und trocknete über



MgSO<sub>4</sub>. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 5 : 1) chromatographiert. Man erhielt 185 mg (57%) von **293** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.87$ . – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.84$  (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3 H, 4''-H), 1.24–1.26 (m, 4 H, cPr-H), 1.27–1.41 (m, 4 H, 2''-H, 3''-H), 1.33 (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 3 H, 3-H), 2.57 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H, 1''-H), 3.25 (AB-System:  $\delta_A = 3.35$ ,  $\delta_B = 3.22$ ,  $^2J = 16.1$  Hz, 2 H, 3'''-H), 4.19 (q,  $^3J = 6.6$  Hz, 1 H, 2-H), 5.35 (br. s, 1 H, 1'''-H), 5.65 (br. s, 1 H, 1'''-H), 7.25–7.39 (m, 3 H, Ar-H), 7.61 (d,  $^3J = 7.8$ , 2 H, 2'-H, 6'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 2.07$  (–, cPr-C), 4.36 (–, cPr-C), 13.21 (+, C-4''), 14.04 (+, C-3), 20.54 (–, C-3''), 30.23 (–, C-2''), 50.71 (–, C-1''), 58.55 (+, C-2), 59.06 (–, C-3'''), 116.51 (–, C-1'''), 122.71 (C<sub>quart</sub>, cPr-C), 126.21 (+, C-4'), 127.29 (+, Ar-C), 127.60 (+, Ar-C), 129.93 (C<sub>quart</sub>, C-1'), 133.71 (C<sub>quart</sub>, C-2''), 141.78 (C<sub>quart</sub>, C-1). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 349/347 (2/2) [M<sup>+</sup>], 306/304 (2/2) [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 268 (1) [M<sup>+</sup> – Br], 220/218 (100/95) [M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]. – C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>BrN (348.3).

*4-Ethenyl-2-methyl-5-methylen-3-phenyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin* (**295**) und *Bromo- $[\eta^3$ -(1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-propyl)]-triphenylphosphino-palladium(II)* (**296**): Zu einer Lösung von 6.7 mg (30  $\mu$ mol, 10 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub> und 15.2 mg (58.0  $\mu$ mol, 20 mol%) PPh<sub>3</sub> in 1 ml DMF wurden 100 mg (0.290 mmol) **293** und 58.7 mg (0.580 mmol) Triethylamin gegeben und man ließ 24 h bei 80 °C rühren. Danach fügte man 10 ml Ether hinzu, wusch mit H<sub>2</sub>O (3 × 10 ml), trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert.



Fraktion I: 35 mg (45%) von **295** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.28$ . – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.95$  (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 3 H, 4''-H), 1.07 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 3 H, 2-CH<sub>3</sub>), 1.36 (dt,  $^3J = 7.8$ ,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H, 3''-H), 1.56 (ddd,  $^3J = 9.3$ ,  $^3J = 7.8$ ,  $^3J = 7.0$  Hz, 2 H, 2''-H), 2.56 (dd,  $^3J = 9.3$ ,  $^3J = 7.0$  Hz, 2 H, 1''-H), 3.25 (d,  $^2J = 14.2$  Hz, 1 H, 6-H), 3.59 (q,  $^3J = 6.8$  Hz, 1 H, 2-H), 3.75 (d,  $^2J = 14.2$  Hz, 1 H, 6-H), 5.00 (s, 1 H, 5-CH<sub>2</sub>), 5.13 (dd,  $^2J = 1.9$ ,  $^3J = 17.2$  Hz, 1 H, 2''-H), 5.14 (dd,  $^2J = 1.9$ ,  $^3J = 12.1$  Hz, 1 H, 2'''-H), 5.34 (s, 1 H, 5-CH<sub>2</sub>), 6.08 (dd,  $^3J = 17.2$ ,  $^3J = 12.1$  Hz, 1 H, 1'''-H), 7.13–7.42 (m, 5 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz,

CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta$  = 14.15 (+, C-4"), 16.29 (+, 2-CH<sub>3</sub>), 20.80 (–, C-3"), 30.14 (–, C-2"), 51.07 (–, C-6), 53.54 (–, C-1"), 59.52 (+, C-2), 112.33 (–, 5-CH<sub>2</sub>), 119.18 (–, C-2""), 126.81 (+, C-4'), 127.94 (+, Ar-C), 129.26 (+, Ar-C), 133.35 (+, C-1""), 134.29 (C<sub>quart</sub>, C=C), 137.64 (C<sub>quart</sub>, C=C), 140.92 (C<sub>quart</sub>, C=C), 141.24 (C<sub>quart</sub>, C=C). – MS (70 eV), *m/z* (%): 267 (27) [M<sup>+</sup>], 252 (100) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 224 (8) [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 210 (4) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 194 (8) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – CH<sub>3</sub> – H], 165 (10), 128 (4), 115 (3). – C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N (267.4).

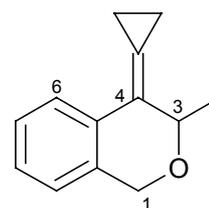
Fraktion II: **296** als farblose Kristalle. – MS (70 eV), *m/z* (%): 603/604/606/608 (1/2/3/2) [M<sup>+</sup>], 446/447/449/451 (2/3/4/3) [M<sup>+</sup> – C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>], 367/368/370 (1/2/1) [M<sup>+</sup> – C<sub>12</sub>H<sub>13</sub> – Br], 262 (100) [C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>P]. – C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>BrPPd (605.9).

### 2.2.2. Inter-Intramolekulare Reaktionen

*Allgemeine Vorschrift für die intramolekulare Heck- $\pi$ -Allyl-Abfangreaktion (AAV 7):* In einer 5-ml-Pyrex-Flasche wurde 1.0 ml trockenes DMF für 5 min mit Argon gespült und mit 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub> sowie 23.2 mg (100  $\mu$ mol, 10 mol%) TFP versetzt. Die Lösung wurde 5 min gerührt, 1.00 mmol Aryliodid, 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropylyden (**48**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin hinzugegeben. Nach Reaktion bei angegebener Temperatur und Zeit ließ man abkühlen, gab auf 10 ml Ether, filtrierte durch Celite, wusch die organische Phase mit Wasser (5  $\times$  10 ml) und trocknete über MgSO<sub>4</sub>. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

#### 2.2.2.1. Sauerstoff-Nukleophile

*4-Cyclopropylyden-3-methyl-isochroman (329a):* Gemäß AAV 7 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 23.2 mg (100  $\mu$ mol, 10 mol%) TFP, 243 mg (1.00 mmol) *o*-Iodbenzylalkohol (**324-OH**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropylyden (**48**) mit 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin



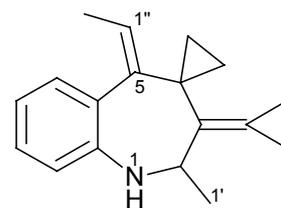
versetzt und 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 57 mg (31%) **329a** als klares, oxidationsempfindliches Öl,  $R_f = 0.53$ . – IR (Film):  $\nu = 2926 \text{ cm}^{-1}$ , 1772, 1734, 1684 (C=C), 1653 (C=C), 1616, 1559, 1540, 1506, 1457, 1384, 1091. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.20\text{--}1.34$  (m<sub>c</sub>, 2 H, cPr-H), 1.35–1.47 (m<sub>c</sub>, 2 H, cPr-H), 1.57 (d, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.58 (qt, <sup>3</sup>J = 6.4, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 1 H, 3-H), 4.87 (d, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 2 H, 1-H), 7.05 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.3, <sup>4</sup>J = 1.5, <sup>5</sup>J = 0.6 Hz, 1 H, Ar-H), 7.20 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.3, <sup>3</sup>J = 7.1, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1 H, Ar-H), 7.24 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.2, <sup>3</sup>J = 7.1, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1 H, Ar-H), 7.92 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.2, <sup>4</sup>J = 1.7, <sup>5</sup>J = 0.6 Hz, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 1.40$  (–, cPr-C), 3.28 (–, cPr-C), 19.05 (+, CH<sub>3</sub>), 67.06 (–, C-1), 74.17 (+, C-3), 116.96 (C<sub>quart</sub>, cPr-C), 123.46 (C<sub>quart</sub>, C-4), 124.29 (+, Ar-C), 124.67 (+, Ar-C), 126.58 (+, Ar-C), 126.72 (+, Ar-C), 132.32 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 133.77 (C<sub>quart</sub>, Ar-C). – C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O (186.3).

#### 2.2.2.2. Stickstoff-Nukleophile

Versuch zur Darstellung von *3-Cyclopropyliden-2-methyl-2,3-dihydro-1H-indol*: *3-Cyclopropyl-2-methyl-1H-indol* (**311**), *1-Cyclopropyliden-1-(o-aminophenyl)-propen* (**312**) und *3-Cyclopropyliden-5-ethyliden-[4,4]ethano-2-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benz(b)azepin* (**313**): Gemäß AAV 7 wurden 11.2 mg (49.9 μmol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 23.2 mg (100 μmol, 10 mol%) TFP, 219 mg (1.00 mmol) 2-Iodanillin (**310**) und 321 mg (4.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 304 mg (3.00 mmol) Triethylamin versetzt und 2 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 10 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 70 mg (14%) von **313** als dunkelgelbes Öl,  $R_f = 0.53$ . – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.87\text{--}0.97$  (m, 2 H, cPr-H), 1.03–1.04 (m, 4 H, cPr-H), 1.25–1.33 (m, 2 H, cPr-H), 1.44 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3 H, 1'-H), 1.76 (d, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3 H, 2''-H), 4.53 (q, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1 H, 2-H), 5.75 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 1 H, 1''-H), 6.62 (dd,



$^3J = 7.1$ ,  $^4J = 0.9$  Hz, 1 H, 10-H), 6.69 (ddd,  $^3J = 7.4$ ,  $^3J = 7.1$ ,  $^4J = 1.0$  Hz, 1 H, 9-H), 6.89 (dd,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.0$  Hz, 1 H, 7-H), 7.03 (ddd,  $^3J = 7.5$ ,  $^3J = 7.4$ ,  $^4J = 0.9$  Hz, 1 H, 8-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 0.79$  (–, cPr-C), 1.06 (–, cPr-C), 13.41 (–, cPr-C), 15.12 (+, C-1'), 15.35 (–, cPr-C), 20.17 (+, C-2''), 32.44 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-4), 54.37 (+, C-2), 109.10 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , cPr-C), 117.03 (+, Ar-C), 117.27 (+, Ar-C), 123.78 (+, C-1'''), 127.34 (+, Ar-C), 127.52 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 131.22 (+, Ar-C), 135.22 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 143.31 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-5\*), 146.13 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3\*). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 251 (96) [ $\text{M}^+$ ], 236 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 222 (36) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{H}$ ], 208 (38) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CH}_3$ ], 194 (26) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_2\text{H}_4 - \text{H}$ ], 180 (22) [ $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CH}_3$ ], 167 (18). –  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}$  (251.4).

Fraktion II: 80 mg (47%) eines untrennbaren Gemisches von **311** und **312** (2 : 1,  $^1\text{H}$ -NMR),

$R_f = 0.32$ . – **311**:  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.69$ – $0.75$  ( $m_c$ , 2 H, cPr-H), 0.91– $0.99$  ( $m_c$ , 2 H, cPr-H), 1.77– $1.87$  ( $m_c$ , 1 H, cPr-H), 2.45 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.09– $7.26$  (m, 3 H, Ar-H), 7.67– $7.72$  (m, 1 H, Ar-H). –

$^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 4.82$  (–,  $2 \times$  cPr-C),

5.28 (+, cPr-C), 11.98 (+,  $\text{CH}_3$ ), 110.10 (+, Ar-C), 112.55 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-2),

118.42 (+, Ar-C), 118.99 (+, Ar-C), 120.67 (+, Ar-C), 129.08 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ,

Ar-C), 132.79 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 134.73 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-3\*). – **312**:  $^1\text{H}$ -NMR

(250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$ – $1.40$  (m, 4 H, cPr-H), 5.06 (d,  $^3J = 17.6$  Hz,

1 H, 3-H), 5.19 (d,  $^3J = 10.6$  Hz, 1 H, 3-H), 6.76– $6.88$  (m, 1 H, 2-H),

7.09– $7.26$  (m, Ar-H), 7.67– $7.72$  (m, 1 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl.

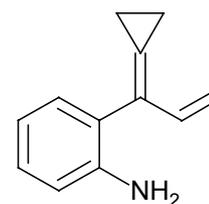
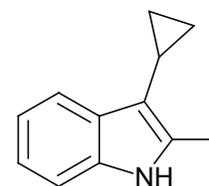
DEPT):  $\delta = 2.96$  (–, cPr-C), 3.12 (–, cPr-C), 114.34 (–, C-3), 115.50 (+, Ar-C), 118.25 (+,

Ar-C), 123.94 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 126.01 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 128.18 (+, Ar-C), 129.25 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C),

130.55 (+, Ar-C), 133.24 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 136.44 (+, C-2\*). – **311** und **312**: MS (70 eV),

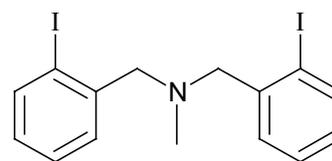
$m/z$  (%): 171 (100) [ $\text{M}^+$ ], 156 (68) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 144 (60) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ], 130 (24)

[ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$ ]. –  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$  (171.24).

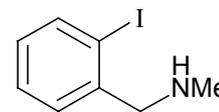


*o*-Iodobenzyl-methylamin (**324-NHMe**) und *Bis*-(*o*-iodobenzyl)-methylamin (**326**): Durch eine Lösung von 6.24 g (20.0 mmol) von 2-Iodobenzylmesylat (**324-OMs**) in 50 ml DME wurde über einen Zeitraum von 1 h gasförmiges H<sub>2</sub>NMe geleitet. Danach wurde die Lösung mit 100 ml Ether versetzt, 25 ml verd. Salzsäure hinzugegeben und mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (5 × 25 ml) und H<sub>2</sub>O (2 × 10 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 300 mg (7%) **326** als gelbliches Öl. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden mit 10 ml konz. aq. NaOH versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 × 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Ether/MeOH 15 : 1) chromatographiert, man erhielt 1.98 g (42%) **324-NHMe** als gelbliches Öl, *R*<sub>F</sub> = 0.32.

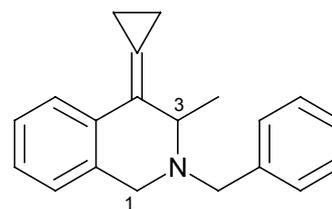
**326**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.25 (br. s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 3.66 (br. s, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 6.94 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 7.9, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 1 H, 5'-H), 7.32 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 7.6, <sup>3</sup>*J* = 7.4, <sup>4</sup>*J* = 0.9 Hz, 1 H, 4'-H), 7.54 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.6, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 1 H, 3'-H), 7.83 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.9, <sup>4</sup>*J* = 0.9 Hz, 1 H, 6'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT): δ = 41.89 (+, NCH<sub>3</sub>), 65.80 (–, NCH<sub>2</sub>), 100.43 (C<sub>quart</sub>, C-2'), 128.01 (+, C-6'), 128.63 (+, C-5'), 130.40 (C-4'), 139.32 (+, C-3'), 141.09 (C<sub>quart</sub>, C-1') – MS (70 eV), *m/z* (%): 463 (100) [M<sup>+</sup>], 336 (5) [M<sup>+</sup> – I], 260 (64) [M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I], 246 (13) [M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ICH<sub>2</sub>], 217 (52) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ICH<sub>2</sub><sup>+</sup>], 91 (24) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>I<sub>2</sub>N (463.1).



**324-NHMe**: IR (Film): ν = 3317 cm<sup>-1</sup>, 3056, 2931, 2842, 2790, 1585, 1563, 1436, 1351, 1130, 1101, 1012, 822, 747, 649. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.51 (br. s, 1 H, NH), 2.46 (br. s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.76 (br. s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.92–6.98 (m, 1 H, 5'-H), 7.31–7.37 (m, 2 H, 4'-H, 6'-H), 7.80–7.84 (m, 1 H, 3'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT): δ = 35.80 (+, CH<sub>3</sub>), 60.15 (–, CH<sub>2</sub>), 99.62 (C<sub>quart</sub>, C-2'), 128.22 (+, Ar-C), 128.77 (+, Ar-C), 129.66 (+, Ar-C), 139.42 (+, C-3'), 141.97 (C<sub>quart</sub>, C-1'). – MS (70 eV), *m/z* (%): 446 (18) [M<sup>+</sup>], 217 (100) [M<sup>+</sup> – HNCH<sub>3</sub>], 120 (21) [M<sup>+</sup> – I], 90 (24) [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 44 (72) [HNMe<sub>2</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>NI (237.1): ber.: C 35.46, H 5.10; gef.: C 35.36, H 5.02.



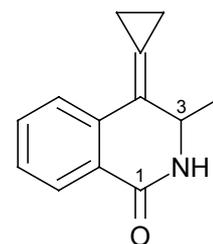
*N*-Benzyl-4-cyclopropyliden-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**327**): Gemäß AAV 7 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 23.2 mg (100  $\mu$ mol, 10 mol%) TFP, 323 mg (1.00 mmol) Benzyl-(2-iodbenzyl)-amin (**324-NHBn**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und



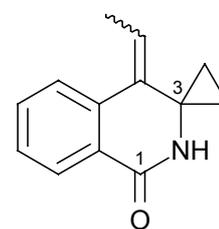
Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert. Man erhielt 85 mg (31%) von **327** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.21$ . – IR (Film):  $\nu = 3316\text{ cm}^{-1}$ , 3027, 2969, 1653 (C=C), 1539, 1494, 1453, 1294, 1028, 1011, 749, 697. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.27\text{--}1.32$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.39 (d, <sup>3</sup> $J = 6.7$  Hz, 3 H, 3-CH<sub>3</sub>), 3.84 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 3.86 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 4.02 (q, <sup>3</sup> $J = 6.7$  Hz, 1 H, 3-H), 6.98 (ddd, <sup>3</sup> $J = 7.7$ , <sup>3</sup> $J = 7.5$ , <sup>4</sup> $J = 1.9$  Hz, 1 H, Ar-H), 7.22–7.44 (m, 7 H, Ar-H), 7.60 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.0$ , <sup>4</sup> $J = 1.5$  Hz, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT):  $\delta = 1.83$  (–, *cPr*-C), 2.27 (–, *cPr*-C), 21.26 (+, CH<sub>3</sub>), 53.03 (–, NCH<sub>2</sub>), 56.36 (+, C-3), 57.55 (–, NCH<sub>2</sub>), 120.54 (C<sub>quart</sub>, *cPr*-C), 126.55 (+, Ar-C), 126.74 (+, Ar-C), 126.97 (+, Ar-C), 128.19 (+, Ar-C), 128.75 (+, Ar-C), 129.74 (+, Ar-C), 130.74 (C<sub>quart</sub>, C-1'), 139.41 (+, Ar-C\*), 140.40 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 140.69 (C<sub>quart</sub>, Ar-C\*), 142.09 (C<sub>quart</sub>, C-4). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 274 (2) [M<sup>+</sup>], 232 (20), 217 (18), 156 (5) [M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>NBn], 134 (88), 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N (275.4): ber. C 87.23, H 7.68; gef. C 87.03, H 7.75.

4-Cyclopropyliden-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-on (**336a**), (*E*)-4-Ethylen-spirocyclopropan(1',3)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-on [(*E*)-**337a**] und (*Z*)-4-Ethylen-spirocyclopropan(1',3)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-on [(*Z*)-**337a**]: Gemäß AAV 7 wurden 11.2 mg (49.9  $\mu$ mol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 23.2 mg (100  $\mu$ mol, 10 mol%) TFP, 247 mg (1.00 mmol) 2-Iodbenzoesäureamid (**335a**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 2 : 1) chromatographiert.

Fraktion I: 30 mg (15%) von **336a** als gelbliches Öl,  $R_f = 0.73$  –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.02\text{--}1.10$  (m, 4 H, *cPr*-H), 1.31 (d,  $^3J = 6.5$  Hz, 3 H, 3- $\text{CH}_3$ ), 4.63 (q,  $^3J = 6.5$  Hz, 1 H, 3-H), 7.23–7.39 (m, 3 H, Ar-H), 8.22 (m, 1 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. DEPT):  $\delta = 1.47$  (–, *cPr*-C), 2.41 (–, *cPr*-C), 22.00 (+,  $\text{CH}_3$ ), 52.32 (+, C-3), 120.28 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , *cPr*-C), 126.36 (+, Ar-C), 127.50 (+, Ar-C), 128.26 (+, Ar-C), 128.85 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 129.54 (+, Ar-C), 130.88 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , Ar-C), 135.58 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-4), 170.00 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , CO). –  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$  (199.3).



Fraktion II: 63 mg (32%) eines Gemisches von [(*E*)-**337a**] und [(*Z*)-**337a**] als gelbliches Öl (2 : 1,  $^1\text{H-NMR}$ ),  $R_f = 0.55$ . – [(*Z*)-**337a**]:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.95\text{--}1.18$  ( $m_c$ , 4 H, *cPr*-H), 2.02 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.01 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 1 H, 1'-H), 7.40–7.58 (m, 3 H, Ar-H), 8.18 (m, 1 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. APT):  $\delta = 11.54$  (–,  $2 \times$  *cPr*-C), 14.40 (+,  $\text{CH}_3$ ), 65.78 (–, C-3), 125.10 (+, C-1'), 125.35 (–, Ar-C), 126.55 (+, Ar-C), 128.01 (+, Ar-C), 129.32 (–, Ar-C), 130.66 (+, Ar-C), 132.98 (+, Ar-C), 138.14 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ , C-4), 166.33 (–, CO). – [(*E*)-**337a**]:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.95\text{--}1.18$  ( $m_c$ , 4 H, *cPr*-H), 2.01 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.17 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 1 H, 1'-H), 7.40–7.58 (m, 3 H, Ar-H), 8.06 (m, 1 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzl. APT):  $\delta = 13.04$  (–,  $2 \times$  *cPr*-C), 14.17 (+,  $\text{CH}_3$ ), 60.64 (–, C-3), 122.55 (+, C-1'), 125.35 (–, Ar-C), 125.97 (+, Ar-C), 127.76 (+, Ar-C), 129.32 (–, Ar-C), 130.37 (+, Ar-C), 133.75 (+, Ar-C), 138.14 (–, C-4), 166.33 (–, CO). – **337a**: MS (70 eV),  $m/z$  (%): 200 (16) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ], 185 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2$ ], 171 (16) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 143 (12) [ $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_4$ ], 129 (20), 115 (56) [ $\text{M}^+ - \text{CO} - 2 \times \text{C}_2\text{H}_4$ ]. –  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$  (199.3).



*(E)*-(*N*-Isopropyl)-4-ethylen-spirocyclopropan(1',3)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-on

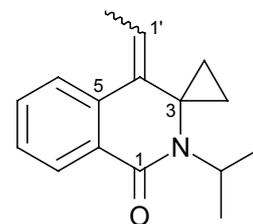
[(*E*)-**337b**] und (*Z*)-*N*-Isopropyl-4-ethylen-spirocyclopropan(1',3)-

1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-on [(*Z*)-**337b**]: Gemäß AAV 7 wurden

11.2 mg (49.9 μmol, 5 mol%) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 23.2 mg (100 μmol,

10 mol%) TFP, 289 mg (1.00 mmol) 2-Iodbenzoesäureisopropylamid

(**335b**) und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden (**48**) mit 202 mg



(2.00 mmol) Triethylamin versetzt und 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und

Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der

Rückstand wurde an 25 g Kieselgel (Säule 2 × 20 cm, Pentan/Ether 5 : 1) chromatographiert.

Man erhielt 69 mg (29%) eines untrennbaren Gemisches von [(*E*)-**337b**] und [(*Z*)-**337b**] als

gelbliches Öl (3 : 1, <sup>1</sup>H-NMR), *R<sub>f</sub>* = 0.42. – [(*E*)-**337b**]: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 0.82–1.07 (m<sub>c</sub>, 4 H, *cPr*-H), 1.13 [d, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.00 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz,

3 H, 2'-H), 3.99 [sept, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 5.89 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, 1 H, 1'-H), 7.28–

7.43 (m, 3 H, Ar-H), 8.19–8.23 (m, 1 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl.

DEPT): δ = 11.45 (–, 2 × *cPr*-C), 14.44 (+, C-2'), 23.84 [+ , CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 45.71 [+ , CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>],

64.21 (C<sub>quart</sub>, C-3), 122.35 (+, C-1'), 126.38 (+, Ar-C), 127.52 (+, Ar-C), 128.09 (+, Ar-C),

128.91 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 129.46 (+, Ar-C), 130.94 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 152.42 (C<sub>quart</sub>, C-4). –

[(*Z*)-**337b**]: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.82–1.07 (m<sub>c</sub>, 4 H, *cPr*-H), 1.13 [d,

<sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.98 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, 3 H, 2'-H), 3.99 [sept, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, 1 H,

CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 6.05 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, 1 H, 1'-H), 7.28–7.43 (m, 3 H, Ar-H), 8.13–8.17 (m, 1 H,

Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, zusätzl. DEPT): δ = 12.82 (–, 2 × *cPr*-C), 14.03 (+,

C-2'), 23.88 [+ , CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 45.66 [+ , CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 58.99 (C<sub>quart</sub>, C-3), 122.45 (+, C-1'),

122.80 (+, Ar-C), 127.25 (+, Ar-C), 127.71 (+, Ar-C), 131.74 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 138.93 (+,

Ar-C), 152.60 (C<sub>quart</sub>, Ar-C), 158.56 (C<sub>quart</sub>, C-4). – **337b**: IR (Film): ν = 3070 cm<sup>–1</sup>, 2965,

2925, 2865, 1734, 1652, 1602, 1457, 1339, 1210, 1073. – MS (70 eV), *m/z* (%): 241 (28)

[M<sup>+</sup>], 226 (28) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 213 (8) [M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 199 (44), 184 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>],

170 (18) [M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 143 (58), 128 (18), 115 (22). – C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO (241.3).

## D. Zusammenfassung

Die Methodik der Palladium-katalysierten Domino-Reaktionen hat sich zu einem vielseitigen und leistungsfähigen Werkzeug entwickelt. Die Möglichkeit, in wenigen Syntheseschritten von einfachen Grundmolekülen zu komplexen Strukturen zu kommen, ist ein Hauptgrund für die hohe Attraktivität dieses Ansatzes. In Verbindung mit kombinatorischen Prinzipien eröffnen diese Reaktionen darüber hinaus den Weg zu umfangreichen Substanzbibliotheken hoher Diversität.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktion an Bicyclopropyliden (**48**) untersucht. Dabei wurde unter Jeffery-Bedingungen bei hohen Konzentrationen des Substrats und aller Reaktanden ein Verfahren gefunden, das erlaubte, diese Domino-Reaktionen mit Aryl- sowie Alkenyliodiden und Acrylaten zu hoch substituierten Spiro[2.5]octenen in guten bis quantitativen Ausbeuten durchzuführen.

Die Substituenten-Effekte an allen drei Teilnehmern dieser Mehrkomponentenreaktion wurde an verschiedenen Beispielen untersucht. Im Falle von substituierten Aryliodiden zeigte sich ein nachteiliger Effekt sterischen Anspruchs in *ortho*-Position, der zu niedrigen Ausbeuten führte. Auch bei der Verwendung von  $\alpha$ -substituierten Dienophilen war ein deutlich Ausbeute-mindernder Effekt zu beobachten: Methacrylsäureethylester (**129a**) ergab noch gute 76% Ausbeute, 2-Phenylacrylsäuremethylester (**129c**) reagierte nicht, ebenso wenig reagierten  $\beta$ -donorsubstituierte Acrylate. Diese Reaktionsträgheit kann mit geeigneten Gruppen an den Substituenten überwunden werden, so konnten Nitrozimtsäureester in bis zu 93% Gesamtausbeute zur Reaktion gebracht werden. Die Domino-Reaktion mit Bicyclopropylidencarbonsäuremethylester (**155**) verläuft regioselektiv ausschließlich unter Öffnung des unsubstituierten Ringes, während mit *n*-Pentylbicyclopropyliden (**153**) Produktgemische entstehen, weil auch der substituierte Ring geöffnet wird.

Setzt man *o,o'*-disubstituierte Aryliodide in der Palladium-katalysierten Reaktion mit Bicyclopropyliden (**48**) ein, so können die eigentlichen Kupplungsprodukte in guten Ausbeuten isoliert und mit solchen Dienophilen zur Reaktion gebracht werden, die unter den Bedingungen der Eintopf-Domino-Reaktion zu unreaktiv sind oder den Katalysezyklus unterbrechen. Auf diese Weise konnte das 4,5-Diazaspiro[2.5]octen **172** in 23% Ausbeute hergestellt und durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert werden.

Oligoiodarene ermöglichten es, die Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktion bis zur 9-Komponentenreaktion zu erweitern, in deren Verlauf in einer Operation 12 C-C-Bindungen neu geknüpft wurden. Durch die stufenweise Umsetzung von *p*-Bromiodbenzol (**184**) konnte das unsymmetrisch disubstituierte Benzol **186** dargestellt werden.

Die Übertragung auf die feste Phase im Sinne der "solid phase organic synthesis" (SPOS) gelang ebenfalls. Durch den Einsatz einer Ankergruppe auf Triazen-Basis konnte durch eine Heck-Diels-Alder-Heck-Sequenz das 4-Komponenten-Produkt **218** in einer sehr guten Gesamtausbeute von 53% über alle Stufen dargestellt werden. Die Nutzung der Aktivierung durch die Triazeneinheit für die Kupplung eines Polymer-gebundenen Dienophils ergab das Produkt **222** einer Heck-Heck-Diels-Alder-Heck-Reaktion aus 5 Komponenten in der sehr guten Ausbeute von 60% über alle Stufen. Eine zweite Heck-Diels-Alder-Reaktion nach Abspaltung vom Harz gelang aufgrund einer beschleunigten Polymerisation des Bicyclopropylidens (**48**) unter den zur Abspaltung verwendeten Reaktionsbedingungen nicht.

Die Beobachtung, daß sich im Verlauf der Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktion nach den Carbopalladierungs-Umlagerungsschritten ein  $\pi$ -Allylpalladium-Komplex bildet, der durch geeignete Nucleophile abgefangen werden kann, führte zu einer Optimierung der Bedingungen für diesen Reaktionsmodus, der die Darstellung einer Vielzahl von 2-Amino-1-cyclopropylidenpropanen des Typs **280** in guten bis sehr guten Ausbeuten ermöglichte. Unter drastischeren Bedingungen (höhere Temperatur, längere Reaktionszeiten) entstanden auch die thermodynamisch stabileren 1-Propenylcyclopropylamine **281**. Der Glycinmethylester **263** ergab als Stickstoff-Nucleophil das Produkt **268**, mit dem Diphenylmethylenaminoacetat **264** und den Malonsäurederivaten **259** als Kohlenstoff-Nucleophilen entstanden die analogen Produkte **265** und **260** in guten Ausbeuten. Auch Sauerstoff-Nucleophile reagierten im gleichen Sinne zu Allylderivaten des Typs **79**.

Die Heck- $\pi$ -Allyl-Sequenz konnte genutzt werden, um in zwei Schritten zum 2-Brom-4-aza-1,6-dien **293** zu gelangen, welches in einer intramolekularen Heck-Reaktion unter Beteiligung der 1',1'-disubstituierten Methylencyclopropanyl-Endgruppe mit 45% Ausbeute das 2-Methyl-3-phenyl-4-ethenyl-5-methylen-1,2,5,6-tetrahydropyridin (**295**) ergab. Diese Sequenz eröffnet einen neuen und kurzen Weg zu diesen Heterocyclen mit gekreuzt konjugierten Trien-Einheiten.

In diesem Zusammenhang konnte mit **296** auch erstmals ein 1,1-Ethanoallylpalladium-Komplex isoliert und durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert werden. Die Bildung dieses Komplexes aus dem Cyclisierungsvorläufer **293** zeigt, daß unter diesen Bedingungen der Amino-Substituent als Abgangsgruppe fungieren kann.

Die Anwendung der Heck- $\pi$ -Allylpalladium-Methodik in intramolekularen Reaktionen führte zur Darstellung einer Reihe von interessanten Heterocyclen vom Isochromen- (**327**), Indol- (**311**) und Isochinolin-Typ (**327**). Sogar Amid-Gruppen waren nukleophil genug, um unter Ringschluß zu reagieren und ergaben die Tetrahydroisochinolinone **336** und **337**.

So konnten ausgehend vom Bicyclopropyliden (**48**) in Kombination mit anderen Bausteinen durch Palladium-katalysierte Prozesse verschiedene neuartige Strukturklassen erschlossen und die Variabilität der Methodik demonstriert werden.

## E. Literatur und Anmerkungen

- [1] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1320–1365.
- [2] [2a] G. H. Posner, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 2–18. – [2b] T. L. Ho, *Tandem Organic Reactions*, Wiley, New York, **1992**. – [2c] H. Waldmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 1133–1140. – [2d] L. F. Tietze, U. Beifuß, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137–170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131–164. – [2e] K. Fukumoto, *Synth. Org. Chem. Jpn.* **1994**, *52*, 2–18. – [2f] R. A. Bunce, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 13103–13159. – [2g] S. T. Dennison, D. C. Harrowven, *J. Chem. Edu.* **1996**, *78*, 697–701. – [2h] L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115–136. – [2i] K. Neuschütz, J. Velker, R. Neier, *Synthesis* **1998**, 227–255.
- [3] R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1917**, *11*, 762–768.
- [4] [4a] F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1417–1419. – [4b] F. Ozawa, Y. Kobatake, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2505–2508. – [4c] F. Ozawa, A. Kubo, Y. Matsumoto, T. Hayashi, E. Nishioka, K. Yanagi, K. Moriguchi, *Organometallics* **1993**, *12*, 4188–4196. – [4d] S. Sakuraba, T. Okaba, T. T. Morimoto, K. Achiwa, *Chem. Pharm. Bull.* **1995**, *43*, 927–934. – [4e] O. Loiseleur, P. Meier, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 218–220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *34*, 200–202. – [4f] A. Pfaltz, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 189–194. – [4g] S. Sakuraba, K. Awano, K. Achiwa, *Synlett* **1994**, 291–292. – [4h] A. Kojima, C. D. J. Boden, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3459–3460. – [4i] K. K. Hii, T. D. W. Claridge, J. M. Brown, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1033–1036; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1067–1070.
- [5] [5a] P. J. Parsons, C. S. Penkett, A. J. Shell, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 195–206. – [5b] J. D. Winkler, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 167–176.
- [6] [6a] R. R. Jones, R. W. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660–661. – [6b] R. W. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25–31.
- [7] [7a] J. W. Grissom, T. L. Calkins, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2315–2318. – [7b] J. W. Grissom, D. Klingberg, S. Meyenburg, B. L. Stallman, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7876–7888.

- [8] [8a] C. Mannich, P. Schumann, *Chem. Ber.* **1936**, *69*, 2299. – [8b] S. Danishefsky, P. F. Schuda, T. Kitahara, S. J. Etheredge, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6066–6075. – [8c] N. Petragnani, H. M. C. Ferraz, G. V. J. Silva, *Synthesis* **1986**, 157–160. – [8d] J. J. McNally, M. A. Youngman, S. L. Dax, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 967–970.
- [9] I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 386.
- [10] [10a] I. Ugi, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 826–835. – [10b] A. M. M. Mjalli, S. Sarshar, T. J. Baiga, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2943–2946.
- [11] [11a] J. E. Semple, P. C. Wang, Z. Lysenko, M. M. Joullié, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7505–7510. – [11b] H. P. Isenring, W. Hofheinz, *Synthesis* **1981**, 385–387. – [11c] M. Hatanaka, Y. Yamamoto, H. Nitta, T. Ishimaru, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3883–3886.
- [12] [12a] H. Brunner, *Synthesis* **1988**, 645–654. – [12b] N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081–1119. – [12c] P. Harrington, *Transition Metals in Total Synthesis*, Wiley-Interscience, New York, **1990**. – [12d] K. H. Dötz, R. W. Hoffmann (Hrsg.), *Organic Synthesis via Organometallics*, Vieweg, Braunschweig, **1991**. – [12e] L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**. – [12f] H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483–2547. – [12g] M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49–92. – [12h] I. Ojima, M. Tzamarioudaki, Z. Li, R. J. Donovan, *Chem. Rev.* **1996**, 635–662. – [12i] M. Beller, C. Bolm (Hrsg.), *Transition Metals in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**. – [12j] J. Tsuji, *Transition Metal Reagents and Catalysts, Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [13] B. M. Trost, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 701–703.
- [14] [14a] B. M. Trost, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9421–9438. – [14b] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- [15] [15a] B. Burns, R. Grigg, V. Sridharan, T. Worakun, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4325–4328. – [15b] B. Burns, R. Grigg, P. Ratananukul, P. Stevenson, V. Sridharan, T. Worakun, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4329–4332. – [15c] R. Grigg, R. Rasul, V. Savic, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1825–1828.
- [16] [16a] G. Balme, D. Bouyssi, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 403–414. – [16b] T. Oshima, K. Kagechika, M. Adachi, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7108–7116.

- [17] [17a] L. E. Overman, M. M. Abelman, D. J. Kucera, V. D. Tran, D. J. Ricca, *Pure & Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1813–1819. – [17b] L. E. Overman, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1423–1430. – [17c] A. Madin, L. E. Overman, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4859–4862.
- [18] [18a] K. C. Nicolaou, E. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim **1995**. – [18b] K. C. Nicolaou, D. Vourloumis, N. Winssinger, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 46–126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 44–122.
- [19] [19a] A. Fleming, *Br. J. Exp. Path.* **1929**, *10*, 226. – [19b] J. C. Sheehan, K. R. Henery-Logan, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1262–1263. – [19c] J. C. Sheehan, K. R. Henery-Logan, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3089–3094.
- [20] [20a] H. C. Neu, *Science* **1992**, *257*, 1064–1073. – [20b] J. A. O’Shaughnessy, K. H. Cowan, *Breast. Cancer Res. Treat.* **1995**, *33*, 27–37. – [20c] T. S. Lundstrom, J. D. Sobel, *Infect. Dis. Clin. North. Am.* **1995**, *9*, 747–767. – [20e] S. Tabaqchali, *Lancet* **1997**, *350*, 1644–1645. – [20f] B. Rowe, L. R. Ward, E. J. Threlfall, *Clin. Infect. Dis.* **1997**, *24*, Suppl. 1, 106–109. – [20g] S. B. Levy, *Sci. Am.* **1998**, *278*, 32–39. – [20e] N. Kroger, W. Achterrath, S. Hegewisch-Becker, K. Mross, A. R. Zander, *Cancer Treat. Rev.* **1999**, *25*, 279–291. – [20f] A. Suarato, F. Angelucci, C. Geroni, *Curr. Pharm. Des.* **1999**, *5*, 217–227. – [20g] D. H. Williams, B. Bardsley, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1264–1286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1172–1193.
- [21] [21a] M. C. Wani, H. L. Taylor, M. E. Wall, P. Coggon, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2325–2327. – [21b] K. C. Nicolaou, Z. Yang, J.-J. Liu, H. Ueno, P. G. Nantermet, R. K. Guy, C. F. Claiborne, J. Renaud, E. A. Couladouros, K. Paulvannan, E. J. Sorensen, *Nature* **1994**, *367*, 630–634. – [21c] R. A. Holton, C. Somoza, K. B. Kim, F. Liang, R. J. Biediger, P. D. Boatman, M. Shindo, C. C. Smith, S. Kim, H. Nadjizadeh, Y. Suzuki, C. Tao, P. Vu, S. Tang, P. Zhang, K. K. Murthi, L. N. Gentile, J. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1597–1598. – [21d] R. A. Holton, K. B. Kim, C. Somoza, F. Liang, R. J. Biediger, P. D. Boatman, M. Shindo, C. C. Smith, S. Kim, H. Nadjizadeh, Y. Suzuki, C. Tao, P. Vu, S. Tang, P. Zhang, K. K. Murthi, L. N. Gentile, J. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1599–1600. – [21e] K. Morihira, R. Hara, S. Kawahara, T. Nishimori, N. Nakamura, H. Kusama, I. Kuwaijima, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12980–12981.

- [22] [22a] T. Lindel, P. R. Hensen, W.-H. Fenical, B. H. Long, A. M. Casazza, J. Carboni, C. R. Fairchild, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8744–8745. – [22b] K. C. Nicolaou, F. van Delft, T. Oshima, D. Vourloumis, J. Xu, S. Hosokawa, J. A. Pfefferkorn, S. Kim, *Angew. Chem.* **1996** *109*, 2631–2634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *36*, 2520–2525. – [22c] K. C. Nicolaou, T. Oshima, S. Hosokawa, F. van Delft, D. Vourloumis, J. Xu, J. A. Pfefferkorn, S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8674–8680.
- [23] [23a] K. L. Rinehart, T. G. Holt, N. L. Fregeau, P. A. Keifer, G. R. Wilson, T. J. Perun, Jr., R. Sakai, A. G. Thompson, A. G. Stroh, L. S. Shield, D. S. Seigler, L. H. Li, D. G. Martin, C. J. P. Grimmelikhuijzen, G. Gade, *J. Nat. Prod.* **1990**, *62*, 771–792. – [23b] E. J. Corey, D. Y. Gin, R. S. Kania, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9202–9203. – [23c] E. J. Martinez, T. Owa, S. L. Schreiber, E. J. Corey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 3496–3501.
- [24] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149–2154.
- [25] [25a] E. M. Gordon, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, M. A. Gallop, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 1385–1401. – [25b] P. H. H. Hermkens, H. C. J. Ottenheijm, D. C. Rees, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 82–84. – [25c] J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 19–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 17–42. – [25c] F. Balkenhohl, C. von dem Büsche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2437–2487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2288–2337. – [25d] P. H. H. Hermkens, H. C. J. Ottenheijm, D. C. Rees, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 5643–5678. – [25e] R. J. Booth, J. C. Hodges, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *32*, 18–26. – [25f] R. G. Franzen, *J. Comb. Chem.* **2000**, *3*, 266–275. – [25g] F. Zaragoza-Dörwald, *Organic Synthesis on Solid Phase*, Wiley, New York, **2000**. – [25h] S. L. Schreiber, *Science* **2000**, 1964–1969.
- [26] [26a] Wang-Resin: S. J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1328–1333. – [26b] Merrifield-Resin: M. Bodansky *et al.* in *Peptide Synthesis* (Hrsg.: E. Gross, J. Meienhofer), Wiley, New York, **1976** – [26c] Rink-Resin: H. Rink, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3787–3790. – [26c] Traceless Linker: B. J. Backes, J. A. Ellman, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, *1*, 86–93. – [26d] S. Bräse, S. Dahmen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1899–1905. – [26e] Review: I. W. James, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 4855–4946.
- [27] B. A. Lorschach, M. J. Kurth, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1549–1581.

- [28] [28a] P. A. Tempest, S. D. Brown, R. W. Armstrong, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 689–691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 640–642. – [28b] S. W. Kim, S. M. Bauer, R. W. Armstrong, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6993–6996. – [28c] K. Oertel, G. Zech, H. Kunz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1489–1491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1431–1433.
- [29] [29a] W. J. Zuercher, M. Hashimoto, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6634–6640. – [29b] K. Paulvannan, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1851–1854. – [29c] D. Lee, J. K. Sello, S. L. Schreiber, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 709–712.
- [30] [30a] Epothilon A und B: K. C. Nicolaou, N. Winssinger, J. Pastor, S. Ninkovic, F. Sarabia, Y. He, D. Vourloumis, Z. Yang, T. Li, P. Glannakakou, E. Hamel, *Nature* **1997**, *387*, 268–272. – [30b] Sarcodictyin: K. C. Nicolaou, S. Kim, J. A. Pfefferkorn, J.-Y. Xu, T. Ohshima, S. Hosokawa, D. Vourloumis, T. Li, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1483–1486; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1418–1421.
- [31] [31a] M. J. Plunkett, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2885–2893. – [31b] K. C. Nicolaou, D. Vourloumis, T. Li, J. Pastor, N. Winssinger, Y. He, S. Ninkovic, F. Sarabia, H. Vallberg, F. Roschangar, N. P. King, M. Ray, V. Finlay, P. Giannakakou, P. Verdier-Pinard, E. Hamel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2181–2187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2097–2103.
- [32] K. C. Nicolaou, N. Winssinger, D. Vourloumis, T. Ohshima, S. Kim, J. Pfefferkorn, J. Y. Xu, T. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10814–10826.
- [33] [33a] F. Yamashita, K. Hotta, S. Kurasawa, Y. Okami, H. Umezawa, *J. Antibiot.* **1985**, *38*, 58–63. – [33b] H. W. Liu, C. T. Walsh in *The Chemistry of the cyclopropyl group* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Vol. 2, Wiley, Chichester, **1987**. – [33c] H. Muratake, I. Abe, M. Natsume, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2573–2576. – [33d] J. Salaün, M. S. Baird, *Curr. Med. Chem.* **1995**, *2*, 511–544. – [33e] J. Salaün, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *207*, 1–67 und dort zit. Lit.
- [34] [34a] L. F. Burroughs, *Nature* **1957**, *179*, 360–361. – [34b] M. L. Vahatalo, A. I. Virtanen, *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 741–743.
- [35] [35a] C. H. Hassall, K. Reyle, P. Feng, *Nature* **1954**, *173*, 356–357. – [35b] C. H. Hassall, K. Reyle, *Biochem. J.* **1955**, *60*, 334–339. – [35c] J. N. Eloff, L. Fowden, *Phytochemistry* **1970**, *9*, 2423–2424.

- [36] [36a] W. H. Gerwick, P. J. Proteau, D. G. Nagle, E. Hamel, A. Bloklin, D. L. Slate, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1243–1245. – [36b] D. G. Nagle, R. S. Geraldts, H. D. Yoo, W. H. Gerwick, T. S. Kim, M. Nambu, J. D. White, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1189–1192. – [36c] T. Onuda, R. Shirai, Y. Koiso, S. Iwasaki, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5765–5768.
- [37] [37a] M. S. Kuo, T. J. Zielinski, J. I. Cialdella, C. K. Marschke, M. J. Dupuis, G. P. Li, D. A. Kloosterman, C. H. Spilman, V. P. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10629–10634. – [37b] A. G. M. Barrett, D. Hamprecht, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7863–7864. – [37c] A. B. Charette, H. Lebel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10327–10328.
- [38] C. J. Suckling, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 555–570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 537–562.
- [39] [39a] H. Kigoshi, Y. Imamura, K. Mizuta, H. Niwa, K. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3056–3065. – [39b] Review: K. Yamada, M. Ojika, H. Kigoshi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1918–1926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1818–1826.
- [40] [40a] T. C. McMorris, J. Yu, P. K. Gantzel, L. A. Estes, M. J. Kelner, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1697–1698. – [40b] B. Anichini, A. Goti, A. Brandi, S. I. Kozhushkov, A. de Meijere, *Synlett* **1997**, 25–26. – [40c] E. A. Curtis, K. J. Worsencroft, A. Padwa, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3319–3322.
- [41] [41a] I. Hirono, K. Yamada in *Naturally Occurring Carcinogens of Plant Origin* (Hrsg.: I. Hirono), Kodansha-Elsevier, Tokio, Amsterdam, **1987**, S. 87–120. – [41b] A. A. Seawright, B. L. Smith, *J. Nat. Toxins* **1995**, *3*, 1–5. – [41c] A. A. Seawright, *J. Nat. Toxins* **1995**, *3*, 227–232. – [41d] M. Shahin, B. L. Smith, A. S. Prakash, *Mutat. Res.* **1999**, *443*, 69–79.
- [42] [42a] H. Niwa, M. Ojika, K. Wakamatsu, K. Yamada, I. Hirono, K. Matsushita, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4117–4120. – [42b] H. Niwa, M. Ojika, K. Wakamatsu, K. Yamada, S. Ohba, Y. Saito, I. Hirono, K. Matsushita, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5371–5372.
- [43] [43a] M. Ojika, K. Sugimoto, T. Okazaki, K. Yamada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1775–1776. – [43b] T. C. McMorris, M. J. Kelner, W. Wang, L. A. Estes, M. A. Montoya, R. Taetle, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6876–6883. – [43c] H. Kigoshi, Y. Kitamura, T. Fujita, H. Ohashi, T. Atsumi, J. Takagi, T. Mutou, K. Yamada, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3235–3238.

- [44] U. Harttig, T. Anke, A. Scherer, W. Steglich, *Phytochemistry* **1990**, *29*, 3942–3944.
- [45] [45a] M. H. O’Leary, W. J. de Gooyer, T. M. Dougherty, V. Anderson, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1981**, *100*, 1320–1325. – [45b] R. B. Westkämper, P. C. Zenck, *Eur. J. Med. Chem.* **1988**, *23*, 233–237.
- [46] A. A. Freer, D. Gardner, D. Grentbanks, J. P. Poyer, G. A. Sim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1160–1162.
- [47] J. R. Pfister, F. Makra, A. V. Mühlendorf, H. Wu, J. T. Nelson, P. Cheung, N. A. Bruno, S. M. Casey, N. Zugtshi, D. L. Slate, *Bioorgan. Med. Chem. Lett.* **1995**, *5*, 2473–2476.
- [48] W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* **1885**, *47*, 801–855.
- [49] A. de Meijere (Hrsg.), *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Vol. 17, Thieme, Stuttgart, **1997**.
- [50] [50a] R. Grigg, V. Sridharan, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7965–7982. – [50b] A. Brandi, A. Goti, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 589–635. – [50c] S. Yamazaki, T. Takada, T. Imanishi, Y. Moriguchi, S. Yamabe, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5919–5928. – [50d] M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds – From Cyclopropanes to Ylides*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [51] [51a] E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356–1367. – [51b] E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966–3973. – [51c] A. Wienand, H.-U. Reissig, *Organometallics* **1990**, *9*, 3133–3142. – [51d] J. Pfeiffer, K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2948–2950; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2828–2830.
- [52] [52a] H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *22*, 5239–5244. – [52b] A. Pfaltz in *Advances in Catalytic Processes* (Hrsg.: M. P. Doyle), Vol. 1, JAI Press, **1995**, 61–94.
- [53] [53a] O. G. Kulinkovich, S. V. Sviridov, D. A. Vasilevski, *Synthesis* **1991**, 234. – [53b] V. Chaplinski, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 491–492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 413–414. – [53c] V. Chaplinski, H. Winsel, M. Kordes, A. de Meijere, *Synlett* **1997**, 111–114.
- [54] A. Pfaltz in *Transition Metals in Organic Synthesis* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 100–113.
- [55] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734–736.

- [56] A. Brown, R. Grigg, T. Ravishankar, M. Thornton-Pett, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2753–2756.
- [57] K. Tokuzaki, Y. Kanemitsu, T. Yoshimitsu, H. Nagaoka, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5923–5926.
- [58] [58a] P. Le Perche, J.-M. Conia, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *19*, 1587–1588. – [58b] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, A. F. Khlebnikov, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *207*, 89–147.
- [59] [59a] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Späth, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 502–505. – [59b] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Späth, *Org. Synth.* **2000**, *78*, 142–151.
- [60] [60a] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov in *Advances in Strain in Organic Chemistry* (Ed. B. Halton), Vol. 4, JAI Press, Greenwich, **1995**, S. 225–282. – [60b] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 93–142.
- [61] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, A. F. Khlebnikov, *Zh. Org. Khim.* **1996**, *32*, 1607–1626; *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, *32*, 1555–1575.
- [62] [62a] A. de Meijere, I. Erden, W. Weber, D. Kaufmann, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 152–161. – [62b] A. Goti, B. Anichini, A. Brandi, S. Kozhushkov, C. Gratkowski, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1665–1672. – [62c] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, D. S. Yufit, R. Boese, T. Haumann, D. L. Pole, P. K. Sharma, J. Warkentin, *Liebigs Ann.* **1996**, 601–612.
- [63] R. Gleiter, R. Haider, J.-M. Conia, J.-P. Barnier, A. de Meijere, W. Weber, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 130–132.
- [64] [64a] A. Goti, B. Anichini, A. Brandi, A. de Meijere, L. Citti, S. Nevischi, *Tetrahedron* **1995**, *36*, 5811–5814. – [64b] B. Anichini, A. Goti, A. Brandi, S. I. Kozhushkov, A. de Meijere, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 261–262. – [64c] C. Zorn, B. Anichini, A. Goti, A. Brandi, S. I. Kozhushkov, A. de Meijere, L. Citti, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7846–7855.
- [65] [65a] K. A. Lukin, S. I. Kozhushkov, A. A. Andrievsky, B. I. Ugrak, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6176–6179. – [65b] M. von Seebach, S. I. Kozhushkov, R. Boese, J. Benet-Buchholz, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2617–2620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2495–2498.

- [66] P. Binger, P. Wedemann, S. I. Kozhushkov, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 113–119.
- [67] [67a] S. Bräse, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1995**. – [67b] S. Bräse, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2741–2743; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2545–2547.
- [68] [68a] R. Grigg, V. Sridharan, P. Stevenson, T. Worakun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1697–1699. – [68b] T. Mitsudo, M. Kadokura, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3186–3192. – [68c] M. M. Abelman, T. Oh, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4130–4133. – [68d] G. Dyker, J. Körning, P. G. Jones, P. Bubenitschek, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1805–1807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1733–1735. – [68e] G. Dyker, J. Körning, P. Bubenitschek, P. G. Jones, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 203–209.
- [69] J. E. Plevyak, J. E. Dickerson, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4078–4080.
- [70] [70a] H. Nüske, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen, **1997**. – [70b] A. de Meijere, H. Nüske, M. Es-Sayed, T. Labahn, M. Schroen, S. Bräse, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3881–3884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3669–3672.
- [71] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581–583.
- [72] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518–5548.
- [73] Übersichten: [72a] R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146–151. – [70b] R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345–390. – [70c] R. F. Heck in *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 833–863. – [70d] A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473–2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379–2411. – [70e] L. E. Overman, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1423–1430. – [70f] W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2–7. – [70g] M. Shibasaki, C. D. J. Boden, A. Kojima, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7371–7395. – [70h] M. Beller, T. H. Riermeier, G. Stark in *Transition Metals in Organic Synthesis* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 208–240. – [70i] S. Bräse, A. de Meijere in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 99–167. – [70j] A. de Meijere, S. Bräse, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 88–110. – [70k] A. de Meijere, S. Bräse, in *Transition Metal Catalysed Reactions* (Hrsg.: S. G. Davies, S.-I. Murahashi) Blackwell Science, Oxford, **1999**, S. 99–131.

- [74] Übersichten: [74a] P. J. Stang, M. Hanck, L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85–126. – [74b] K. Ritter, *Synthesis* **1993**, 735–762. – Beispiele: [74c] W. J. Scott, G. T. Crisp, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4630–4632. – [74d] S. Cacchi, P. G. Ciattini, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3931–3934. – [74e] S. Cacchi, *Synthesis* **1986**, 320–321. – [74f] W. J. Scott, M. R. Peña, K. Swärd, S. J. Stoessel, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2302–2308. – [74g] Y. Sato, S. Watanabe, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2589–2592. – [74h] J. M. Schkeryantz, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4722–4723. – [74i] E. Yoshikawa, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 185–187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 165–168. – [74j] K. Yamamoto, C. H. Heathcock, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1709–1712.
- [75] [75a] K. Kikukawa, T. Matsuda, *Chem. Lett.* **1977**, 159–162. – [75b] F. Akiyama, H. Miyazaki, K. Kaneda, S. Teranishi, Y. Fujiwara, M. Abe, H. Taniguchi, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2359–2361. – [75c] K. Kikukawa, K. Ikenaga, K. Kono, K. Toritani, F. Wada, T. Makuda, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, 277–282. – [75d] K. Kikukawa, M. Naritomi, G.-X. He, F. Wada, T. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 299–301. – [75e] W. Yong, P. Yi, Z. Zhuangyu, H. Hongwen, *Synthesis* **1991**, 967–969. – [75f] M. Beller, H. Fischer, K. Kühlein, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8773–8776.
- [76] [76a] J. J. Bozell, C. E. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2655–2657. – [76b] Y. Ben-David, M. Portnoy, M. Gozin, D. Milstein, *Organometallics* **1992**, *11*, 1995–1996. – [76c] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2407–2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2387–2388. – [76d] J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154–2177; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046–2067. – [76e] R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3509–3510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3307–3308. – [76f] B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125–146.
- [77] [77a] Erstmals: Y. Sato, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4738–4751. – [77b] N. E. Carpenter, D. J. Kucera, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5846–5855. – Beispiele: [77c] F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1417–1419. – [77d] F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1485–1488. – [77e] F. Ozawa, Y. Kobatake, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2505–2508. – [77f] F. Ozawa, A. Kubo, Y. Matsumoto, T. Hayashi, E. Nishioka, K.

- Yanagi, K. Moriguchi, *Organometallics* **1993**, *12*, 4188–4196. – [77g] S. Sakuraba, K. Awano, K. Achiwa, *Synlett* **1994**, 291–292. – [77h] S. Sakuraba, T. Okaba, T. T. Morimoto, K. Achiwa, *Chem. Pharm. Bull.* **1995**, *43*, 927–934. – [77i] O. Loiseleur, P. Meier, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 218–220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *34*, 200–202. – [77j] A. Pfaltz, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 189–194. – [77k] A. Kojima, C. D. J. Boden, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3459–3460. – [77l] G. T. Crisp, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 427–436. – [77m] A. Ashimori, B. Bachand, M. A. Calter, S. P. Govek, L. E. Overman, D. J. Poon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6488–6499. – [77n] S. Y. Cho, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1773–1776. – [77o] S. Honzawa, T. Mizutani, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 311–314.
- [78] [78a] M. M. Abelman, L. E. Overman, V. D. Tran, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6959–6964. – [78b] V. H. Rawal, C. Michoud, R. F. Monestel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3030–3031. – [78c] A. Balog, C. Harris, K. Savin, X. G. Zhang, T. C. Chou, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2821–2824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2675–2678. – [78d] V. B. Birman, V. H. Rawal, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7219–7222. – [78e] T. Harayama, T. Akiyama, Y. Nakano, K. Shibaike, *Heterocycles* **1998**, *48*, 1989–1992. – [78f] A. Kasyan, C. Wagner, M. E. Maier, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8047–8054. – [78g] G. Dyker, P. Grundt, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 323–327.
- [79] [79a] T. Asano, W. J. le Noble, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 407–489. – [79b] K. Matsumoto, A. Sera, T. Uchida, *Synthesis* **1985**, 1–26. – [79c] Y. Yamamoto in *Organic Synthesis at High Pressures* (Hrsg.: K. Matsumoto, R. M. Acheson), Wiley-Interscience, New York, **1991**.
- [80] T. Sugihara, M. Takebayashi, C. Kaneko, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5547–5550.
- [81] [81a] K. Voigt, U. Schick, F. E. Meyer, A. de Meijere, *Synlett* **1994**, 189–190. – [81b] L. F. Tietze, O. Burkhardt, M. Henrich, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 887–891. – [81c] L. F. Tietze, O. Burkhardt, M. Henrich, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1407–1413.
- [82] [82a] M. Larhed, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9582–9584. – [82b] A. Wali, S. M. Pillai, S. Satish, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1997**, *60*, 189–194. – [82c] K. Olofsson, M. Larhed, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5076–5079. – [82d] K. S. A. Vallin, M. Larhed, K. Johansson, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4537–4542.

- [83] [83a] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2121–2124. – [83b] T. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 324–325. – [83c] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1133–1136.
- [84] [84a] R. Grigg, V. Loganathan, V. Santhakumar, V. Sridharan, A. Teasdale, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 687–690. – [84b] H. Bienayme, C. Yezeguelian, *Tetrahedron* **1994**, 50, 3389–3396. – [84c] R. Yoneda, Y. Sakamoto, Y. Oketo, K. Minami, S. Harusawa, T. Kurihara, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3749–3752.
- [85] [85a] T. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1287–1289. – [85b] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2667–2670. – [85c] T. Jeffery, *Synthesis* **1987**, 70–71. – [85d] L. F. Tietze, R. Schimpf, *Synthesis* **1993**, 876–880. – [85e] T. Jeffery, M. David, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5751–5754. – [85f] Asymmetrisch: A. Nelson, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1685–1687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1583–1585.
- [86] [86a] N. A. Bumagin, P. G. More, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 397–401. – [86b] S. Sengupta, S. Bhattacharyya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1993**, 1943–1944. – [86c] S. Sengupta, S. Bhattacharyya, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4475–4478. – [86d] D. B. Grotjahn, X. Zhang in *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis* (Hrsg.: I. T. Horváth, F. Joó), NATO ASI Series C, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, **1995**, 5, 123–125. – [86e] S. Lemaire-Audoire, M. Savignac, C. Dupuis, J. P. Genet, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2003–2006. – [86f] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. W. Eckl, *J. Mol. Cat.* **1997**, 116, 27–33.
- [87] [87a] D. E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett* **1996**, 1091–1092. – [87b] V. P. B. Böhm, W. A. Herrmann, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1017–1025.
- [88] [87a] M. A. Carroll, A. B. Holmes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1395–1396. – [87b] D. K. Morita, D. R. Pesiri, S. A. David, W. H. Glaze, W. Tumas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1397–1398.
- [89] [89a] C. Amatore, F. Pflüger, *Organometallics* **1990**, 9, 2276–2282. – [89b] A. Jutand, A. Mosleh, *Organometallics* **1995**, 14, 1810–1817. – [89c] C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1995**, 14, 1818–1826. – [89d] C. Amatore, A. Fuxa, A. Jutand, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1474–1482.
- [90] [90a] W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1989–1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**,

- 34, 1844–1848. – [90b] W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C.-P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 23–41.
- [91] [91a] M. Terasawa, K. Kaneda, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, 403–414. – [91b] C. M. Andersson, K. Karabelas, A. Hallberg, C. Andersson, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 3891–3895. – [91c] Z. Zhuanggyu, P. Yi, H. Houwen, K. Tsi-yu, *Synthesis* **1991**, 539–542. – [91d] C. P. Mehnert, D. W. Weaver, J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12289–12296. – [91e] F. Zhao, B. M. Bhanage, M. Shirai, M. Arai, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 843–848.
- [92] M. Zecca, R. Fišera, G. Palma, S. Lora, M. Hronec, M. Králic, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1980–1986.
- [93] [93a] D. L. Thorn, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2079–2090. – [93b] J. H. Groen, M. J. M. Vlaar, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 551, 67–79.
- [94] [94a] C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1992**, 11, 3009–3013. – [94b] C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, M. A. M'Barki, G. Meyer, *Organometallics* **1995**, 14, 5605–5614. – [94c] C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, *Acta Chem. Scand.* **1998**, 52, 100–106. – s. a. [89] und dort zit. Lit.
- [95] [95a] M. S. Silver, P. A. Shafer, J. E. Nordlander, C. Rüchardt, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2646–2647. – [95b] D. C. Nonhebel, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 347–359. – [95c] G. Dyker, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2407–2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2223–2233. – [95d] F. Tian, M. D. Bartberger, W. R. Dolbier, Jr., *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 540–546.
- [96] [97a] C. A. Steward, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 117–118. – [97b] P. D. Bartlett, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1970**, 24, 473–497. – [97c] F. Kataoka, N. Shimuzu, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 711–716.
- [97] [96a] F. Zutterman, A. Krief, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1137–1139. – [96b] L. A. Paquette, G. J. Wells, G. Wickham, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3618–3621. – [96c] T. Tsuji, R. Kikuchi, S. Nishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 1603–1604. – [96d] F. Kienzle, J. Stadlwieser, I. Mergelsberg, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 348–352. – [96e] T. Thiemann, S. Kohlstruk, G. Schwär, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3483–3486.

- [98] [98a] P. A. Wender, S. L. Eck, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 1871–1874. – [98b] D. Spitzner, A. Engler, P. Wagner, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1987**, 43, 3213–3216. – [98c] F. Kienzle, J. Stadlwieser, W. Rank, I. Mergelsberg, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 6479–6482.
- [99] I. Fleming, *Grenzzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1985**.
- [100] T. Jeffery, *Tetrahedron* **1996**, 52, 10113–10130.
- [101] [101a] E.-i. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 340–348. – [101b] E.-i. Negishi, T. Takahashi, K. Akiyoshi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1338–1339. – [101c] S. Liang, L. A. Paquette, *Acta Chem. Scand.* **1992**, 46, 597–605. – [101d] J. M. Schkeryantz, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4722–4723.
- [102] V. Farina, S. Baker, D. Begnini, C. Sapino, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5739–5742.
- [103] [103a] V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 9585–9595. – [103b] K. Tamao, S. Ohno, S. Yamagushi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1873–1874. – [103c] T. M. Stevenson, A. S. B. Prasad, J. R. Citineni, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8375–8378. – [103d] C. Fournier-Nguefack, P. Lhoste, D. Sinou, *Tetrahedron* **1997**, 53, 4353–4362. – [103e] K. Utimoto, N. Toda, T. Mizuno, K. Kobata, S. Matsubara, *Angew. Chem.* **1997**; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2804–2805. – [103f] F. Eymerly, P. Burattin, F. Mathey, P. Savignac, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2425–2431.
- [104] C. Amatore, A. Jutand, G. Meyer, H. Atmani, F. Khalil, F. O. Chahdi, *Organometallics* **1998**, 17, 2958–2964.
- [105] [105a] L. F. Tietze, O. Burkhardt, M. Henrich, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1407–1413. – [105b] L. F. Tietze, O. Burkhardt, M. Henrich, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 887–891. – [105c] O. Reiser, *Topics Catalysis* **1998**, 5, 105–112.
- [106] B. M. Trost, J. R. Parquette, A. L. Marquart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3284–3285.
- [107] [107a] T. Perkovic, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen, **1995**. – [107b] T. Perkovic, *Dissertation*, Göttingen, **1999**. – [107c] M. Buback, T. Perkovic, S. Redlich, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, to be submitted.
- [108] [108a] S. Hillers, O. Reiser, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5265–5268. – [108b] S. Hillers, S. Sartori, O. Reiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2087–2088. – [108c] S. Hillers, O. Reiser, *Chem. Commun.* **1996**, 2197–2198.

- [109] K. Voigt, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1995**.
- [110] K. Matsumoto, A. Sera, T. Uchida, *Synthesis* **1985**, 999–1027.
- [111] [111a] D. vor der Brück, R. Bühler, C. Heuk, H. Plieninger, K. E. Weale, J. Westphal, D. Wild, *Chem. Ztg.* **1970**, *94*, 183–189. – [111b] J. R. McCabe, C. A. Eckert, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 251–257.
- [112] [112a] C. Walling, J. Peisach, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5819–5824. – [112b] M. Buback, W. Tost, L. F. Tietze, E. Voß, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 781–785. – [112c] L. F. Tietze, M. Henrich, A. Niklaus, M. Buback, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 297–304.
- [113] [113a] I. E. Markó, G. R. Evans, T. M. Swarbrick, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7305–7308. – [113b] T. Heiner, S. Michalski, K. Gerke, G. Kuchta, M. Buback, A. de Meijere, *Synlett* **1995**, 355–357. – [113c] T. Heiner, S. I. Kozhushkov, M. Noltemeyer, T. Haumann, R. Boese, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1996**, *37*, 12185–12196. – [113d] M. Buback, T. Heiner, B. Hermans, C. Kowollik, S. I. Kozhushkov, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 107–112.
- [114] [114a] P. Lazlo, J. Lucche, *Actual. Chim.* **1984**, 42. – [114b] F. K. Brown, K. N. Houk, D. J. Burnell, Z. Valenta, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3050–3059.
- [115] A. B. Smith III, N. J. Liverton, N. J. Hrib, H. Sivaramakrishnan, K. Winzenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3040–3048.
- [116] T. Jeffery, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 77–84.
- [117] [117a] A.-S. Carlström, T. Frejd, *Synthesis* **1989**, 414–418. – [117b] C. A. Merlic, M. F. Semmelhack, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, C23-C27.
- [118] [118a] C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8375–8384. – [118b] C. Amatore, A. Jutand, A. Suarez, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9531–9541.
- [119] [119a] T. Morel, P. E Verkade, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1949**, *68*, 619–638. – [119b] T. Morel, P. E Verkade, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1951**, *70*, 35–49.
- [120] D. E. Kaufmann, Universität Clausthal-Zellerfeld, persönliche Mitteilung.
- [121] T. Calogeropoulou, G. B. Hammond, D. F. Wiemer, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4185–4190.
- [122] K. Lee, D. F. Wiemer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2433–2436.
- [123] P. E. Lutz, W. R. Smithey, *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 51–56.
- [124] L. F. Jalander, *Synth. Comm.* **1993**, *23*, 2293–2302.

- [125] N. Yoshioka, P. M. Lahti, T. Kaneko, Y. Kuzumaki, E. Tsuchida, H. Nishide, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4272–4280.
- [126] K. H. Ang, S. Bräse, A. G. Steinig, F. E. Meyer, A. Llebaria, K. Voigt, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11503–11528.
- [127] [127a] O. Tsuge, E. Wada, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* **1983**, 239–242. – [127b] O. Tsuge, E. Wada, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* **1983**, 1525–1528.
- [128] [128a] M. Oki, *Top. Stereochem.* **1983**, *14*, 1–17. – [128b] D. P. Curran, H. Qi, S. J. Geib, N. C. DeMello, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3131–3132.
- [129] J. Clayden, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 986–988; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *43*, 987–989.
- [130] [130a] B. K. Blount, W. H. Perkin, Jr., S. G. P. Plant, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1975–1977. – [130b] H. K. Sen, U. Basu, *J. Indian Chem. Soc.* **1929**, *6*, 309–311. – [130c] E. A. Braude, J. S. Fawcett, *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 3113–3115. – [130d] T. Masamune, M. Takasugi, H. Suginome, M. Yokoyama, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 681–685.
- [131] *n*-Pentylbicyclopropyliden (**153**) wurde freundlicherweise von Herrn Malte von Seebach zur Verfügung gestellt.
- [132] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, N. S. Zefirov, *Synthesis* **1993**, 681–683.
- [133] D. Seebach, E. Hungerbühler, R. Naef, P. Schnurrenberger, B. Weidmann, M. Züger, *Synthesis* **1982**, 138.
- [134] [134a] N. M. Doherty, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2670–2682. – [134b] A. Arcadi, S. Cacchi, F. Marinelli, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5121–5131. – [134c] P. G. Ciattini, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1579–1582.
- [135] Siehe z. B.: B. M. Trost, T. R. Verhoeven in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Vol. 8, Pergamon Press, Oxford, **1982**.
- [136] [136a] A. de Meijere, *Chemistry in Britain* **1987**, *23*, 865–870. – [136b] U. Mißlitz, A. de Meijere in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* (Hrsg.: M. Regitz, M. Hanack), Vol. E19b/1, Thieme, Stuttgart, **1989**, S. 664–768 und 769–774. – [136c] A. de Meijere, L. Wessjohann, *Synlett* **1990**, 20–32. – [136d] A. de Meijere in *New Aspects of Organic Chemistry II*, Proceedings of the Fifth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC 5) (Hrsg.: Z.-i. Yoshida, Y. Ohshiro), Ko-

- dansha, Tokyo **1992**, S. 181–213. – [136e] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, L. P. Hadji-arapoglou, *Top. Curr. Chem.* **1999**, 149–227.
- [137] [137a] D. Spitzner, A. Engler, P. Wagner, A. de Meijere, G. Bengtson, A. Simon, K. Peters, E.-M. Peters, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3213–3223. – [137b] A. de Meijere, S. Teichmann, D. Yu, J. Kopf, M. Oly, N. von Thienen, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 2957–2968. – [137c] H. Primke, G. S. Sarin, S. Kohlstruk, G. Adiwidjaja, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1051–1064. – [137d] A. de Meijere, S. Teichmann, F. Seyed-Mahdavi, S. Kohlstruk, *Liebigs Ann.* **1996**, 1989–2000. – [137e] A. de Meijere, S. Teichmann, D. Yu, J. Kopf, M. Oly, N. von Thienen, *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 2957–2968. – [137f] C. Zorn, A. Goti, A. Brandi, K. Johnsen, S. I. Kozhushkov, A. de Meijere, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 903–904. – [137g] C. Zorn, A. Goti, A. Brandi, K. Johnsen, M. Noltemeyer, S. I. Kozhushkov, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 755–763.
- [138] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, D. S. Yufit, R. Boese, T. Haumann, D. L. Pole, P. K. Sharma, J. Warkentin, *Liebigs Ann.* **1996**, 601–612.
- [139] [139a] T. Liese, S. Teichmann, A. de Meijere, *Synthesis* **1988**, 25–32. – [139b] F. Seyed-Mahdavi, S. Teichmann, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *27*, 6185–6188. – [139c] M. Tamm, M. Thutewohl, C. Ricker, M. T. Bes, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2017–2024. – [139d] V. N. Belov, C. Funke, T. Labahn, M. Es-Sayed, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1345–1356. – [139e] M. W. Nötzel, M. Tamm, T. Labahn, M. Noltemeyer, M. Es-Sayed, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3850–3852.
- [140] M. Nötzel, *Dissertation*, Universität Göttingen, **2001**.
- [141] A. Bhat, A. Steinig, R. Appelbe, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, in press.
- [142] M. E. Burrage, R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1325–1334.
- [143] O. Diels, J. H. Blom, W. Koll, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *443*, 242–262.
- [144] Übersichten: [144a] S. M. Weinreb in *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 401–449. – [144b] D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego, **1987**. – [144c] S. M. Weinreb, R. R. Staib, *Tetrahedron* **1982**, *38*,

- 3087–3128. – [144d] T. Kametani, S. Hibino, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1987**, *42*, 245. – [144e] W. Dormagen, K. Rotscheidt, E. Breitmaier, *Synthesis* **1988**, 636–640.
- [145] [145a] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322. – [145b] J. E. Plevyak, J. E. Dickerson, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2454–2456.
- [146] [146a] P. T. Herwig, V. Enkelmann, O. Schmelz, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1834–1839. – [146b] S. Bräse, A. de Meijere in *Handbook of Organopalladium Chemistry* (Hrsg.: E.-i. Negishi), Wiley, New York **2000**, im Druck.
- [147] J. Rümper, V. V. Sokolov, K. Rauch, A. de Meijere, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1193–1195.
- [148] [148a] O. Reiser, S. Reichow, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1285–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1277–1278. – [148b] O. Reiser, B. König, K. Meerholz, J. Heinze, T. Wellauer, F. Gerson, R. Frim, M. Rabinovitz, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3511–3518.
- [149] [149a] R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 270–272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 268–270. – [149b] A. Lansky, O. Reiser, A. de Meijere, *Synlett* **1990**, 405–407. – [149c] A. Lansky, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1992**. – [149d] H.-W. Marx, F. Moulines, T. Wagner, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1842–1845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1701–1704 und dort zit. Lit.
- [150] S. Bräse, J. Rümper, K. Voigt, S. Albecq, G. Thurau, R. Villard, B. Waegell, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 671–678.
- [151] P. Prinz, A. Lansky, T. Haumann, R. Boese, M. Noltemeyer, B. Knieriem, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1343–1346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1289–1292.
- [152] K. Voigt, A. Lansky, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Liebigs Ann.* **1996**, 899–911.
- [153] [153a] W. Tao, S. Nesbitt, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 63–69. – [153b] M. Moreno-Mañas, M. Pérez, R. Pleixats, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *41*, 7449–7452.
- [154] A.-S. Carlström, T. Frejd, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1289–1293.
- [155] H. C. Brown, C. W. McGary, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2310–2312.
- [156] [156a] C. Galli, T. Pau, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2893–2904. – [156b] B. Branchi, C. Galli, P. Gentili, M. Marinelli, P. Mencarelli, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2663–2668.

- [157] [157a] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421–441. – [157b] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 462. – [157c] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill (Hrsg.), *Physical Properties of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Toronto, **1999**. – [157d] V. Vill (Hrsg.), *LiqCryst 3.2, Database of Liquid Crystalline Compounds*, LCI, Hamburg, **1999**.
- [158] [158a] H. Meier, N. Hanold, H. Kalbitz, *Synthesis* **1997**, 276–278. – [158b] B. König, H. Zieg, P. Bubenitschek, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1811–1813.
- [159] [159a] S. H. Yang, C. S. Li, C. H. Cheng, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 691–694. – [159b] U. Schöberl, T. F. Magnera, R. M. Harrison, F. Fleischer, J. L. Pflug, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3907–3917.
- [160] C. Willgerodt, E. Arnold, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 3343–3354.
- [161] [161a] D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4773–4774. – [161b] D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3051–3053.
- [162] H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2871–2873.
- [163] R. A. Garrett, R. J. Gillespie, J. B. Senior, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 563–566.
- [164] [164a] S. P. A. Fodor, J. L. Read, M. C. Pirrung, L. Stryer, A. T. Lu, D. Solas, *Science* **1991**, *251*, 767–773. – [164b] G. Jung, A. G. Beck-Sickinger, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 375–391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 367–383. – [164c] R. N. Zuckermann, J. M. Kerr, M. A. Siani, S. C. Banville, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1992**, *40*, 497–506.
- [165] I. Ugi in *Isonitrile Chemistry* (Hrsg.: I. Ugi), Academic Press, New York, **1971**.
- [166] Siehe: G. Jung (Hrsg.), *Combinatorial Chemistry: Synthesis, Analysis, Screening*, Wiley-VCH, New York, **1999**.
- [167] [167a] F. Stieber, U. Grether, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1142–1145; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1073–1077. – [167b] C. Pourbaix, F. Carreaux, B. Carboni, H. Deleuze, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1275–1276. – [167c] F. Guillier, D. Orain, M. Bradley, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2091–2157.
- [168] [168a] S. Bräse, D. Enders, J. Köbberling, F. Avemaria, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3614–3616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3413–3415. – [168b] S. Bräse, S. Dahmen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1139–1142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1071–1073.
- [169] Auch schon funktionalisierte Linker auf Triazen-Basis sind bei der Firma Calbiochem-Novabiochem erhältlich.

- [170] Das funktionalisierte Harz **213** wurde freundlicherweise von Herrn Dr. Stefan Bräse zur Verfügung gestellt.
- [171] [171a] B. M. Trost, T. R. Verhoeven in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson), Vol. 8, Pergamon, Oxford, **1982**, S. 799–938. – [171b] S. A. Godleski in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 585–661. – [171c] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts, Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, **1996**. – [171d] J.-L. Malleron, J.-C. Fiaud, J. Y. Legros, *Handbook of Palladium-Catalyzed Organic Reactions*, Academic Press, San Diego, **1997**. – [171e] A. Heumann in *Transition Metals in Organic Synthesis* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 251–264.
- [172] [171a] J. Smidt, W. Hafner, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 284. – [172b] R. Hüttel, J. Kratzer, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 456.
- [173] [173a] J. Tsuji, J. Kiji, S. Imamura, M. Morikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4350–4353. – [173b] W. T. Dent, R. Long, G. H. Whitfield, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1588–1594. – [173c] J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 4387–4388.
- [174] [174a] W. E. Walker, R. M. Manyik, K. E. Atkins, M. L. Farmer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 3817–3820. – [174b] K. E. Atkins, W. E. Walker, R. M. Manyik, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 3821–3824.
- [175] [175a] B. Åkermark, G. Åkermark, L. S. Hegedus, K. Zetterberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3037–3040. – [175b] P. J. Harrington in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, L. S. Hegedus), Vol. 12, Pergamon, Oxford, **1995**, S. 797–830. – [175c] H. Hagelin, B. Åkermark, P. A. Norrby, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 902–909. – [175d] O. Kuhn, H. Mayr, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 356–358; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 343–346. – [175e] J. M. Brunel, M. Maffei, G. Muchow, G. Buono, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1799–1803. – [175f] C. Amatore, A. Jutand, G. Meyer, I. Carelli, I. Chiarotto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1855–1859.
- [176] [176a] P. R. Auburn, P. B. MacKenzie, B. Bosnish, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2033–2046. – [176b] G. Consiglio, R. Waymouth, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 257–276. – [176c] C. G. Frost, J. Howard, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1089–1122. – [176d] A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339–345. – [176e] T. Hayashi in *Catalytic*

- Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, Weinheim, **1993**, S. 325–365. – [176f] T. Lübbers, P. Metz in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* (Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Vol. E21, Thieme, Stuttgart, **1995**, S. 2371–2474 und 5643–5676. – [176g] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 355–364. – [176h] B. M. Trost, D. L. Van Kanken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395–422. – [176i] B. M. Trost, E. J. McEachern, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12702–12703. – [176j] G. Helmchen, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 203–214. – [176k] K. Yonehara, T. Hishizume, K. Mori, K. Ohe, S. Uemura, *Chem. Commun.* **1999**, 415–416. – [176l] C. P. Butts, J. Crosby, G. C. Lloyd-Jones, S. C. Stephen, *Chem. Commun.* **1999**, 1707–1708.
- [177] Andere Übergangsmetalle: Pt: [177a] A. J. Blacker, M. L. Clarke, M. S. Loft, J. M. J. Williams, *Chem. Commun.* **1999**, 913–914. – [177b] A. J. Blacker, M. L. Clarke, M. S. Loft, M. F. Mahon, M. E. Humphries, J. M. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 353–360. – [177c] Ni: N. Nomura, T. V. Rajanbabu, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1713–1716. – [177d] W. G. C. Lloyd-Jones, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 534–536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 462–464. – [177e] Mo: B. M. Trost, I. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1104–1105. – [177f] Ir: R. Takeuchi, M. Kashio, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8647–8655. – [177g] B. Bartels, G. Helmchen, *Chem. Commun.* **1999**, 741–742.
- [178] E. J. Bergner, G. Helmchen, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 419–423.
- [179] [179a] B. M. Trost, T. R. Verhoeven, J. F. Fortunak, S. M. McElvain, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *25*, 2301–2304. – [179b] C. Amatore, A. Jutand, G. Meyer, L. Mottier, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 466–473.
- [180] [180a] B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4730–4732. – [180b] E. Keinan, Z. Roth, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1772–1774. – [180c] B. M. Trost, M.-H. Hung, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6837–6839. – [180d] C. G. Frost, J. Howarth, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1089–1122. – [180e] B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4545–4554.
- [181] S. Hegedus, W. H. Darlington, C. E. Russell, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5193–5196.
- [182] [182a] A. Wilde, A. R. Otte, H. M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 615–616. – [182b] A. Wilde, A. R. Otte, H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1994**, *106*,

- 1352–1354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1280–1282. – [182c] A. Wilde, A. R. Otte, H. M. R. Hoffmann, S. Menzer, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 73–76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 100–102.
- [183] [183a] R. C. Larock, M. A. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 180–188. – [183b] R. C. Larock, K. Tagaki, S. S. Hersherberger, M. A. Mitchell, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 5231–5234. – [183c] R. C. Larock, K. Tagaki, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3457–3460. – [183d] R. C. Larock, S. Varaparth, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3435–3463.
- [184] [184a] M. Brandl, S. I. Kozhushkov, S. Bräse, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 453–457. – [184b] M. Brandl, *Dissertation*, Universität Göttingen, **2000**.
- [185] V. Atlan, S. Racouchot, M. Rubin, C. Bremer, J. Ollivier, A. de Meijere, J. Salaün, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1131–1135.
- [186] [186a] C. M. Hettrick, W. J. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4903–4910. – [186b] D. Bouyssi, J. Goré, G. Balme, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2811–2814. – [186c] M. Cavicchioli, D. Bouyssi, J. Goré, G. Balme, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1429–1432.
- [187] K. J. Szabó, *Organometallics* **1996**, *15*, 1128–1134.
- [188] [188a] A. Stolle, J. Salaün, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4593–4596. – [188b] A. Stolle, J. Salaün, A. de Meijere, *Synlett* **1991**, 327–330. – [188c] A. Stolle, J. Ollivier, P. P. Piras, J. Salaün, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4051–4067. – [188d] A. Stolle, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1992**.
- [189] Freie Säure: I. Iwai, T. Hiraoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1962**, *10*, 81–86.
- [190] [190a] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470. – [190b] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, *Synthesis* **1980**, 627–630. – [190c] K. Sonogashira in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 203–229. – [190d] L. Brandsma, S. F. Vasilevsky, H. D. Verkruisje in *Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1998**, S. 179–225.
- [191] [191a] D. Kaufmann, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1128–1138. – [191b] G. Just, R. Singh, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5981–5984. – [191c] M. Alami, F. Ferri, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6403–6406. – [191d] R. Roy, S. K. Das, F. Santoyo-González, F. Hernández-Mateo, T. K. Dam, C. F. Brewer, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1757–1762.

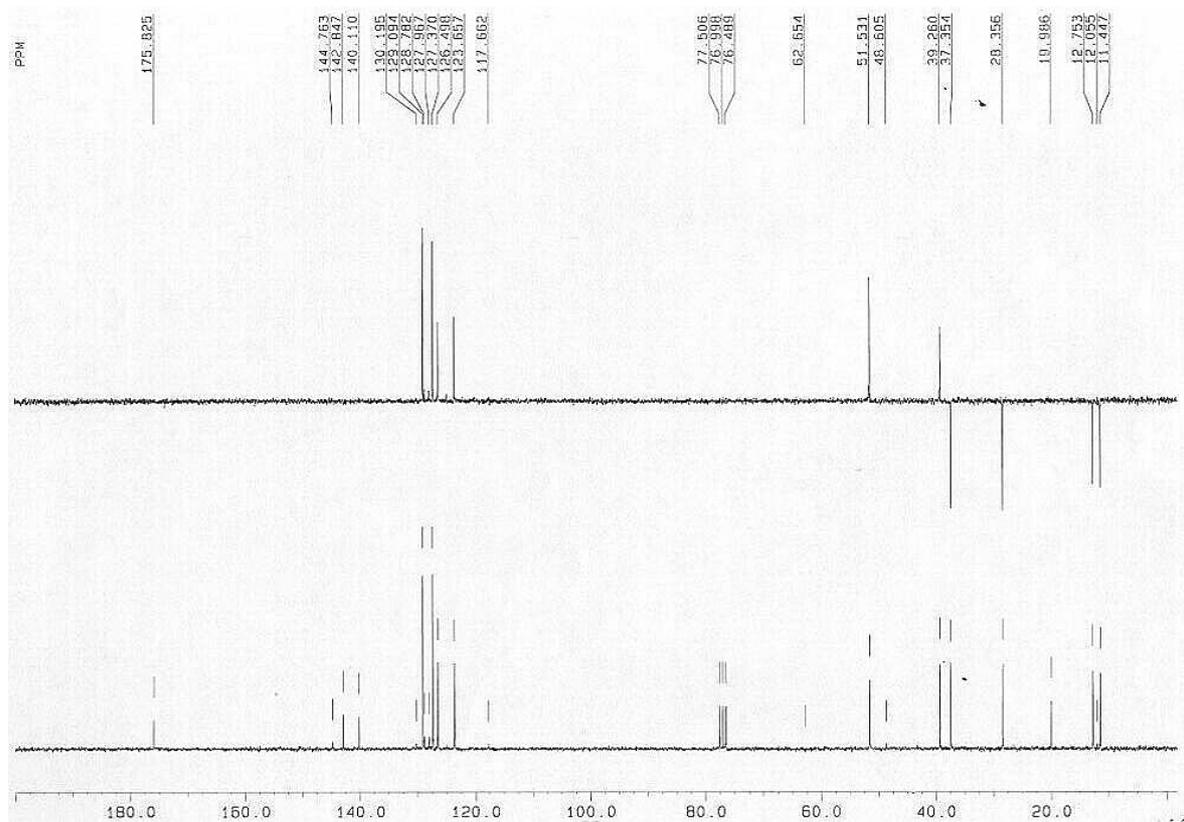
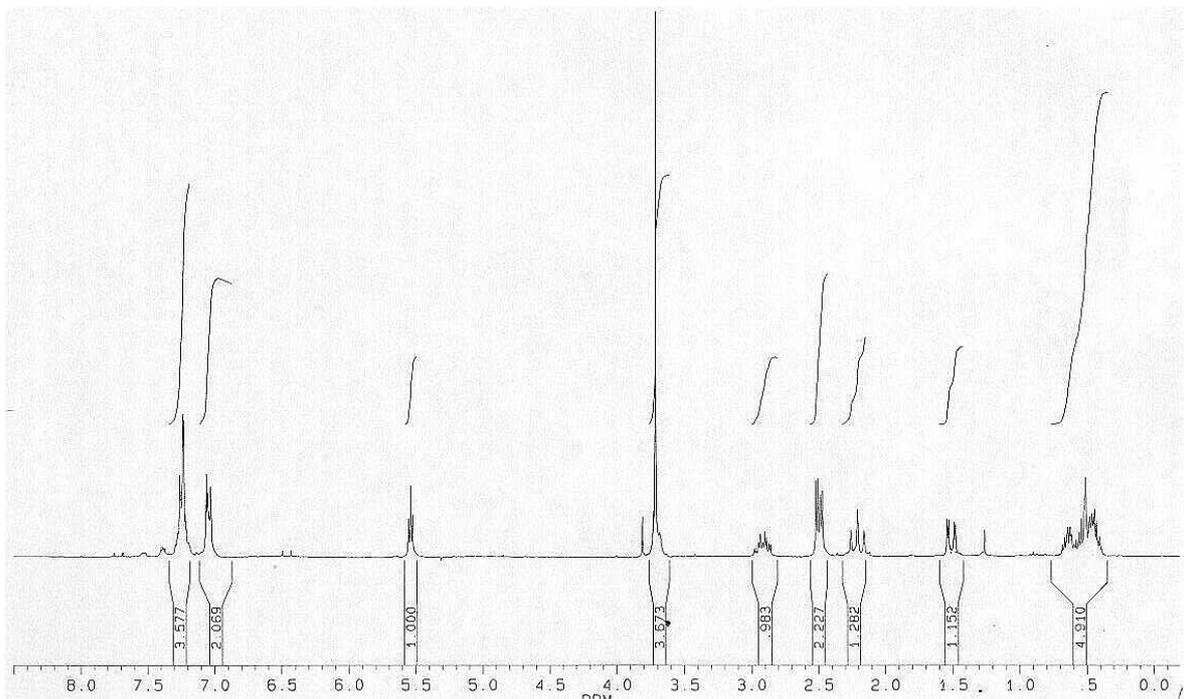
- [192] [192a] M. J. O'Donnell, X. Yang, M. Li, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5135–5138. – [192b] J. P. Genet, N. Kopola, S. Juge, J. Ruiz-Montes, O. A. C. Antunes, S. Tanier, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3133–3136. – [192c] K. Voigt, A. Stolle, J. Salaün, A. de Meijere, *Synlett* **1995**, 226–228.
- [193] P. L. Pickard, T. L. Tolbert, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, Wiley, New York, **1973**, S. 520–522.
- [194] M. J. O'Donnell, R. L. Polt, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2663–2666.
- [195] E. Keinan, Z. Roth, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1769–1772.
- [196] Y. I. Goldfarb, L. I. Belen'kii, *Russ. Chem. Rev.* **1960**, *106*, 214–235.
- [197] [197a] B. A. Patel, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3898–3903. – [197b] L. Shi, K. Narula, K. T. Mak, L. Kao, Y. Xu, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3894–3900. – [197c] R. C. Larock, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6635–6650.
- [198] G. D. Harris, Jr., R. J. Herr, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5453–5464.
- [199] [199a] R. Tamura, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3727–3729. – [199b] J. P. Genet, M. Balabane, J. E. Bäckvall, J. E. Nystrom, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2745–2748.
- [200] Y. Inoue, M. Taguchi, M. Toyofuku, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 3021–3022.
- [201] [201a] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 34–42. – [201b] B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471–1477. – [201c] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281. – [201d] B. M. Trost, M. J. Krische, *Synlett* **1998**, 1–16. – [201e] B. M. Trost, C. Haffner, D. Jebaratnam, M. J. Krische, A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6183–6192. – [201f] B. M. Trost, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6131–6141. – [201g] B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 714–715.
- [202] M. Mori, K. Chiba, M. Okita, I. Kayo, Y. Ban, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 375–385.
- [203] [203a] P. S. Manchand, H. S. Wong, J. F. Blount, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4769–4773. – [203b] N. W. Murrall, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, 109–130. – [203c] D. P. Grant, N. W. Murrall, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 403–414. – [203d] C.-C. Su, J.-T. Chen, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4999–

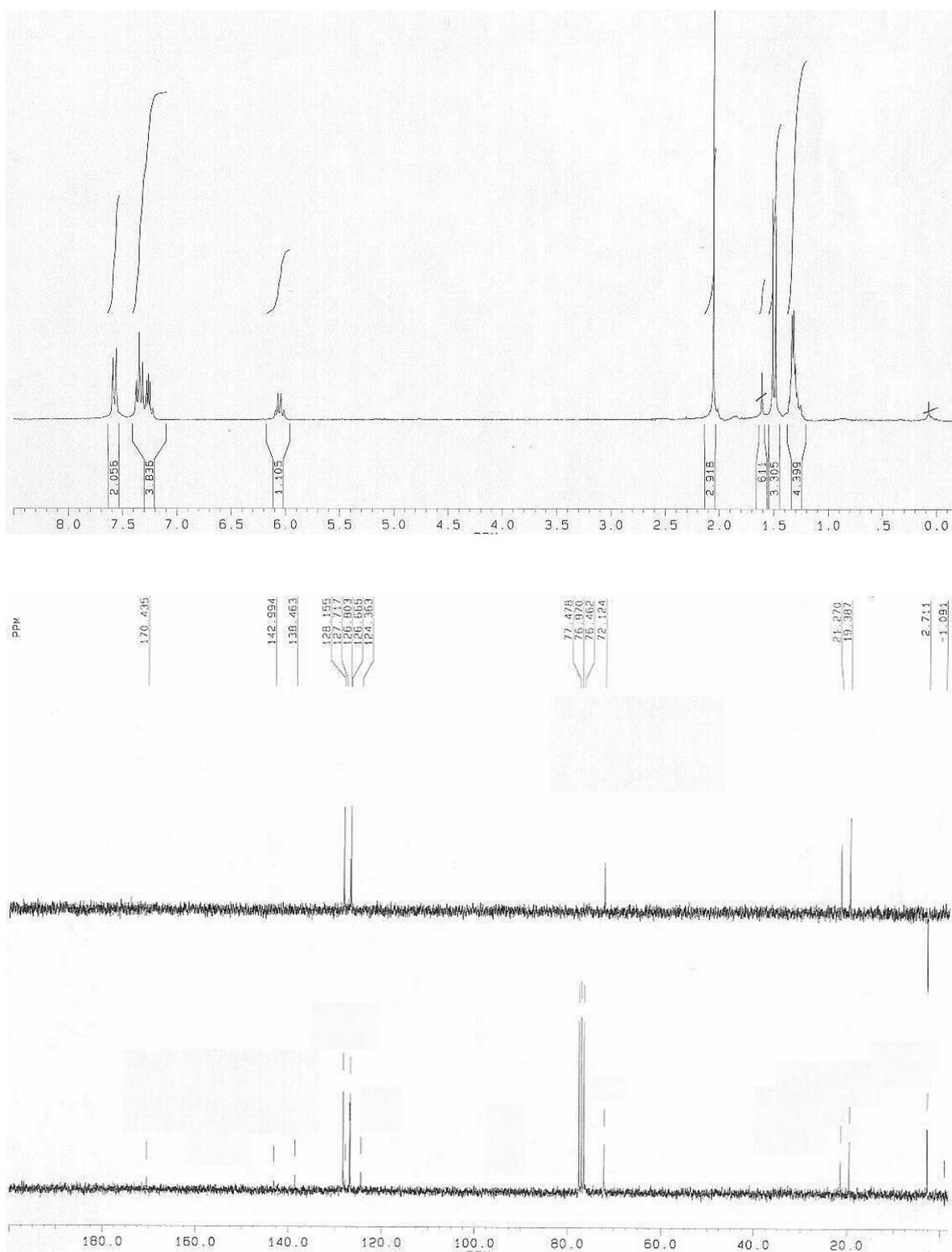
5000. – [203e] P. von Matt, G. C. Lloyd-Jones, A. B. E. Minidis, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 265–284.
- [204] R. C. Larock, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 111–124, und dort zit. Lit.
- [205] R. C. Larock, E. K. Yum, *Synlett* **1990**, 529–530.
- [206] [206a] A. M. Castaño, A. Aranyos, K. J. Szabó, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2767–2769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2551–2553. – [206b] A. Aranyos, K. J. Szabo, A. M. Castano, J.-E. Bäckvall, *Organometallics* **1997**, *16*, 1058–1064.
- [207] [207a] R. J. Sundberg, *Indole*, Academic Press, London, **1996**. – [207b] G. W. Gribble, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, Vol. 2*, Pergamon, Oxford, **1996**, S. 207–257.
- [208] [208a] L. S. Hegedus, G. F. Allen, D. J. Olsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3583–3587. – [208b] R. C. Larock, S. Babu, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *44*, 5291–5294. – [208c] R. C. Larock, N. Berrios-Peña, K. Narayanan, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3446–3447. – [208d] M. Watanabe, T. Yamamoto, M. Nishiyama, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2620–2623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2501–2504. – [208e] A. L. Rodriguez, C. Koradin, W. Dohle, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2607–2609; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2488–2490.
- [209] B. Nay, J.-F. Peyrat, J. Vercauteren, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2231–2234.
- [210] [210a] G. Fournet, G. Balme, J. Gore, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5809–5820. – [210b] G. Fournet, G. Balme, J. J. Barieux, J. Gore, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5821–5832.
- [211] E.-i. Negishi, C. Copéret, T. Sugihara, I. Shimoyama, Y. Zhang, G. Wu, J. M. Tour, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 425–436.
- [212] [212a] S. Ohta, Y. Kamata, T. Inagaki, Y. Masuda, I. Kawasaki, *Chem. Pharm. Bull.* **1993**, *416*, 1181–1190. – [212b] H. Sashida, A. Kawamukai, *Synthesis* **1999**, 1145–1148.
- [213] [213a] N. M. Gray, B. K. Cheng, S. J. Mick, C. M. Lair, P. C. Contreras, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 1242–1248. – [213b] B. T. Ho, W. M. McIsaac, K. E. Walker, V. Estevez, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1998**, *57*, 269–273. – [213c] A. Agarwal, S. K. Agarwal, S. N. Singh, N. Fatma, R. K. Chatterjee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, *6*, 225–228. – [213d] L. F. Tietze, Y. Zhou, E. Töpken, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2247–2252.
- [214] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.
- [215] E. Stahl, A. Glatz, *J. Chromatogr.* **1982**, *243*, 139–143.

- [216] Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl., VEB Dt. Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1984**.
- [217] D. R. Coulson, *Inorg. Synth.* **1975**, *13*, 135–139.
- [218] M. F. Rettig, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 135–137.
- [219] D. W. Allen, B. G. Hutley, M. T. J. Mellor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1972**, 63–67.
- [220] T. Harada, T. Kaneko, T. Fujiwara, A. Oku, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 9317–9332.
- [221] W. A. Lees, A. Burawoy, *Tetrahedron* **1964**, *5*, 1533–1545.
- [222] J. Blackwell, W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.* **1961**, *55*, 1405–1407.
- [223] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Forschungslaboratorium*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**.
- [224] P. W. Jeffs, J. F. Hansen, G. A. Brine, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2883–2890.
- [225] R. J. Perry, S. R. Turner, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6573–6579.
- [226] A. Padwa, A. T. Price, L. Zhi, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2283–2292.
- [227] [227a] H. Satonaka, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 265–267. – [227b] J. Vällgård, V. Appelberg, L.-E. Arvidsson, S. Hjorth, B. E. Svensson, U. Hacksell, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1485–1493.

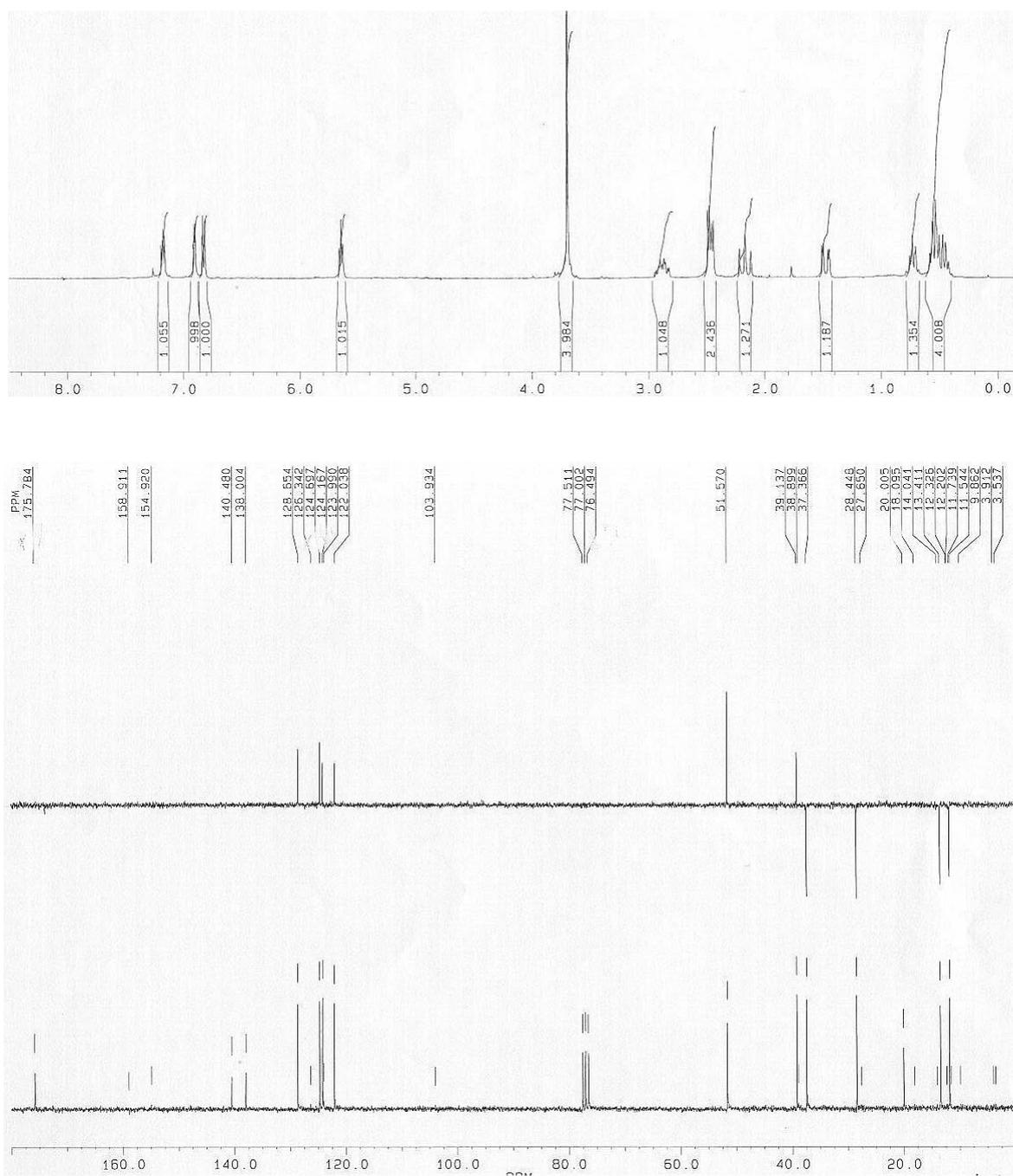
## **F. Spektrenanhang**

1.  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren
2. 2D-Spektren

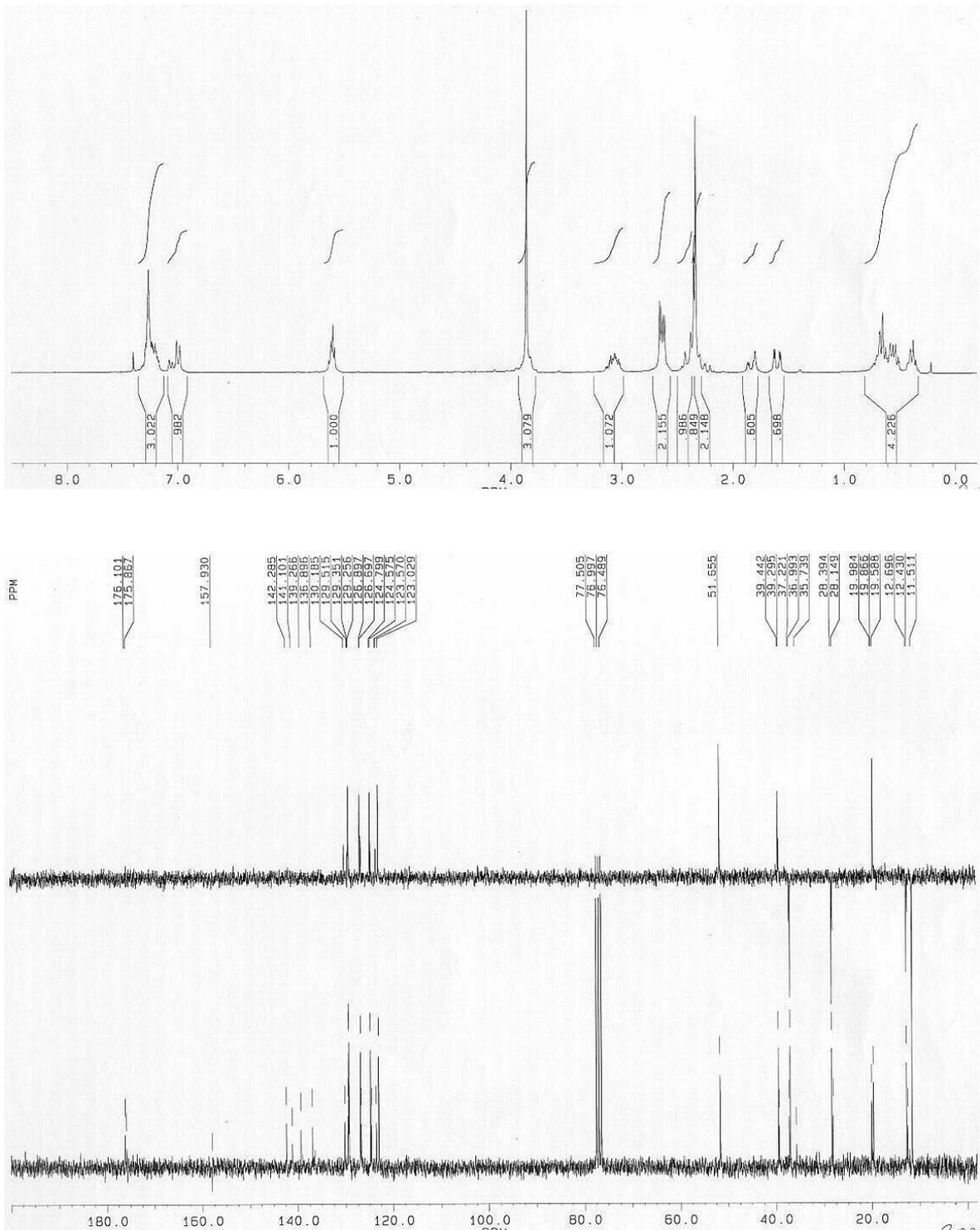
1.  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**78a**)



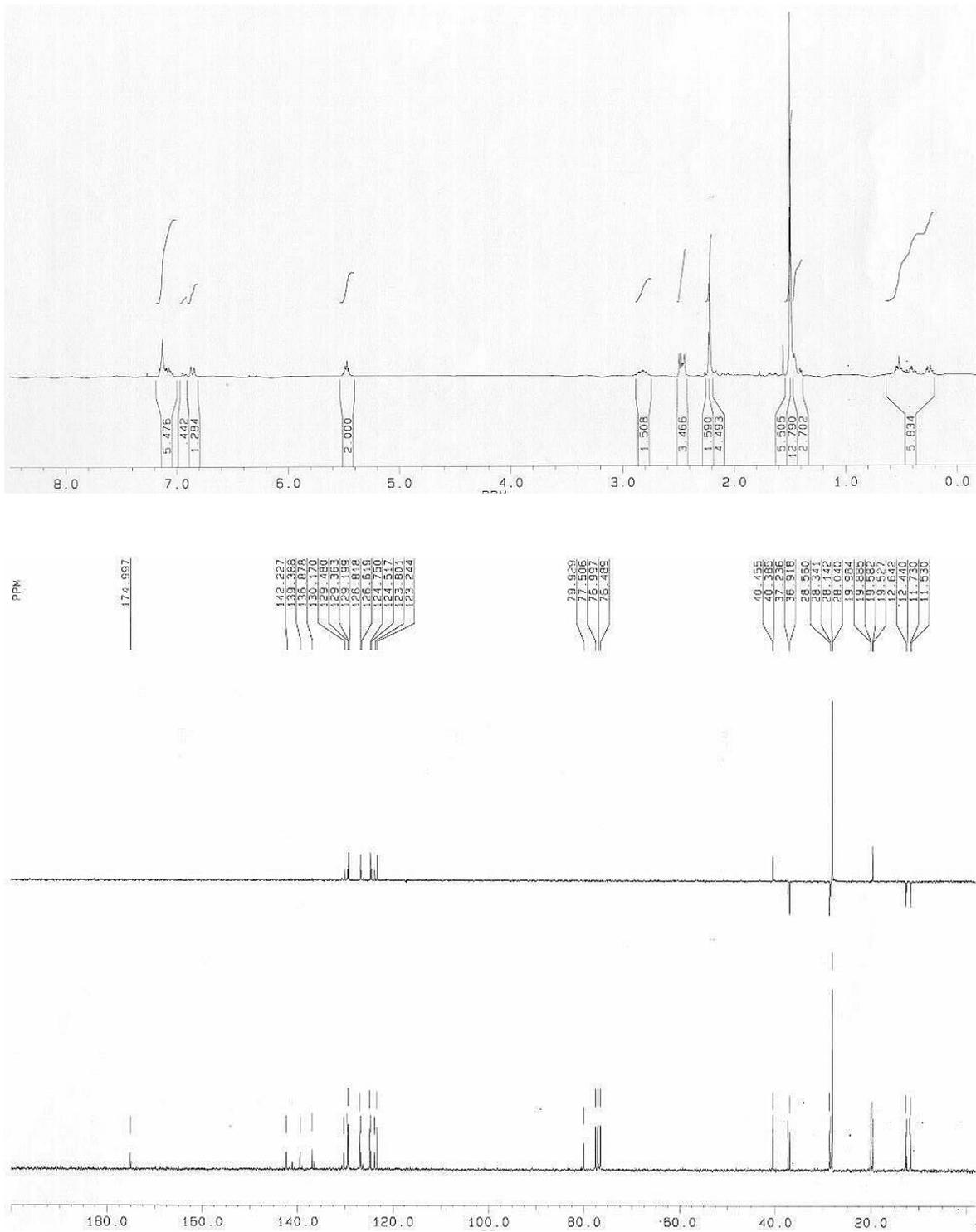
1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-acetoxypropan (79)



8-[3-Thiophenyl]-spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**115**)

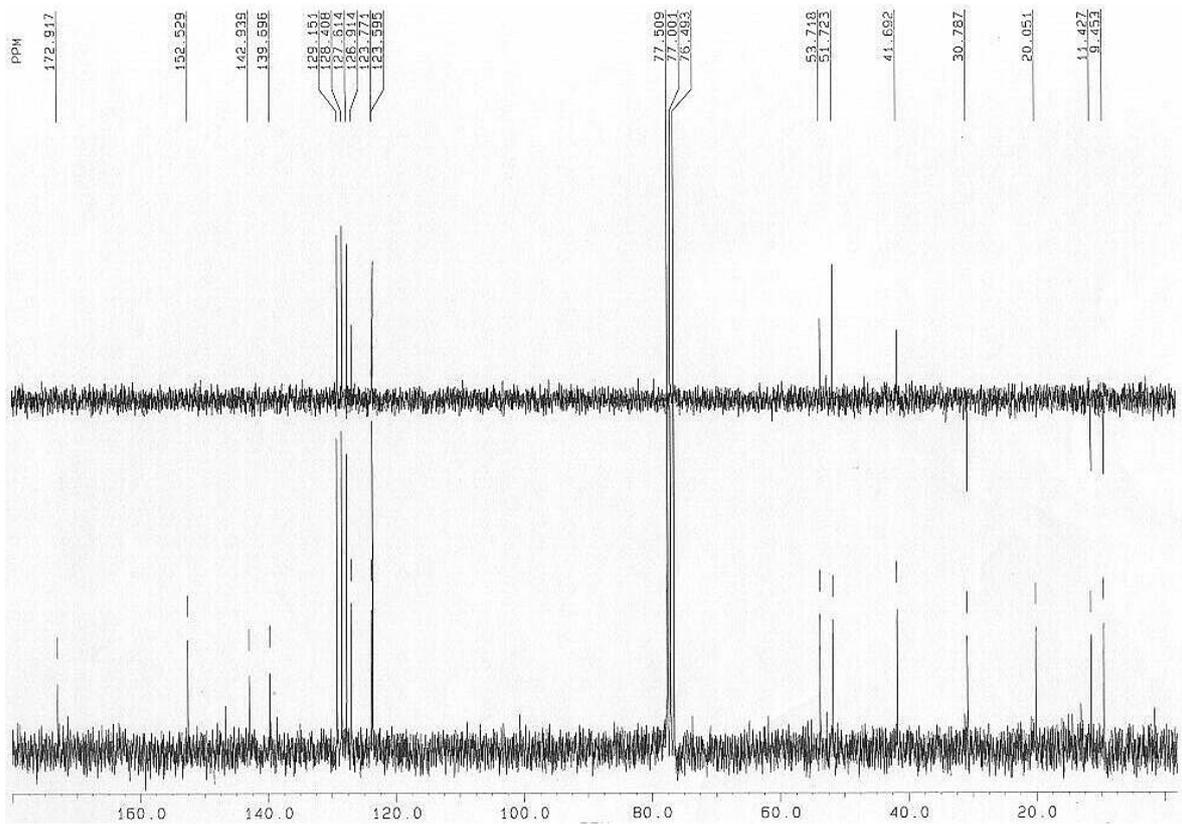
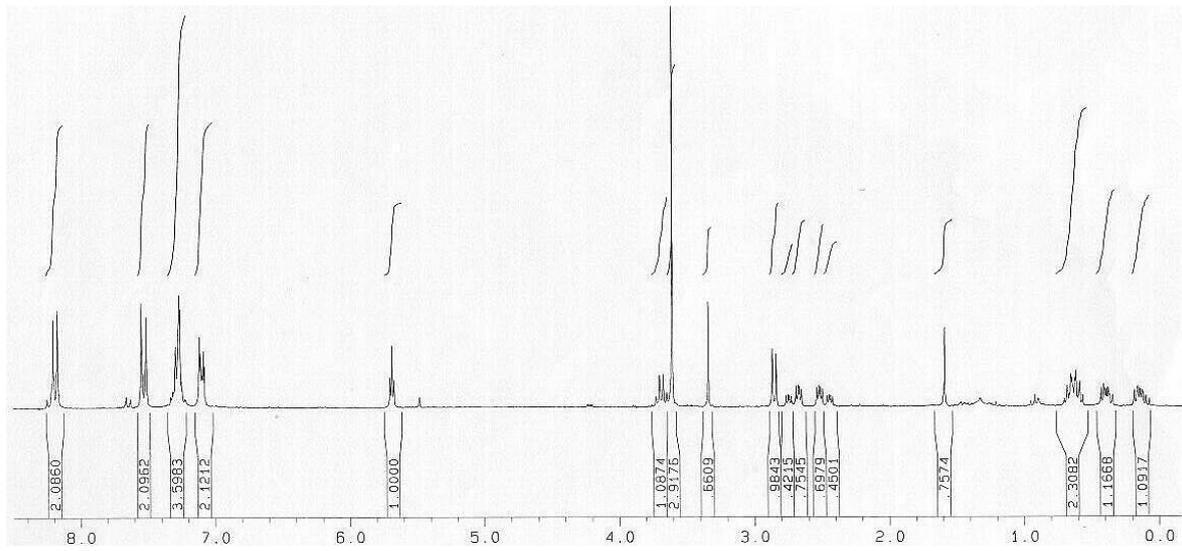


*syn*-8-(2-Methylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (*syn*-128a-CO<sub>2</sub>Me) und *anti*-8-(2-Methylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (*anti*-128a-CO<sub>2</sub>Me)

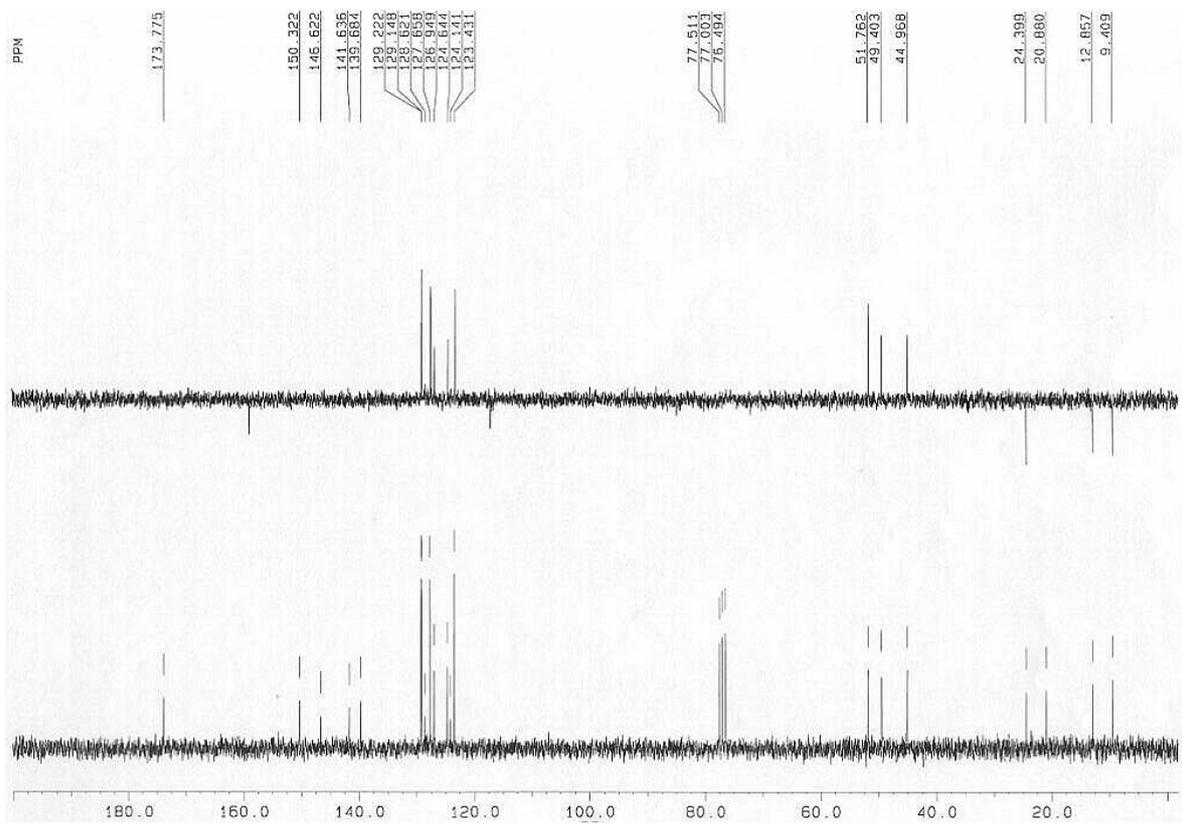
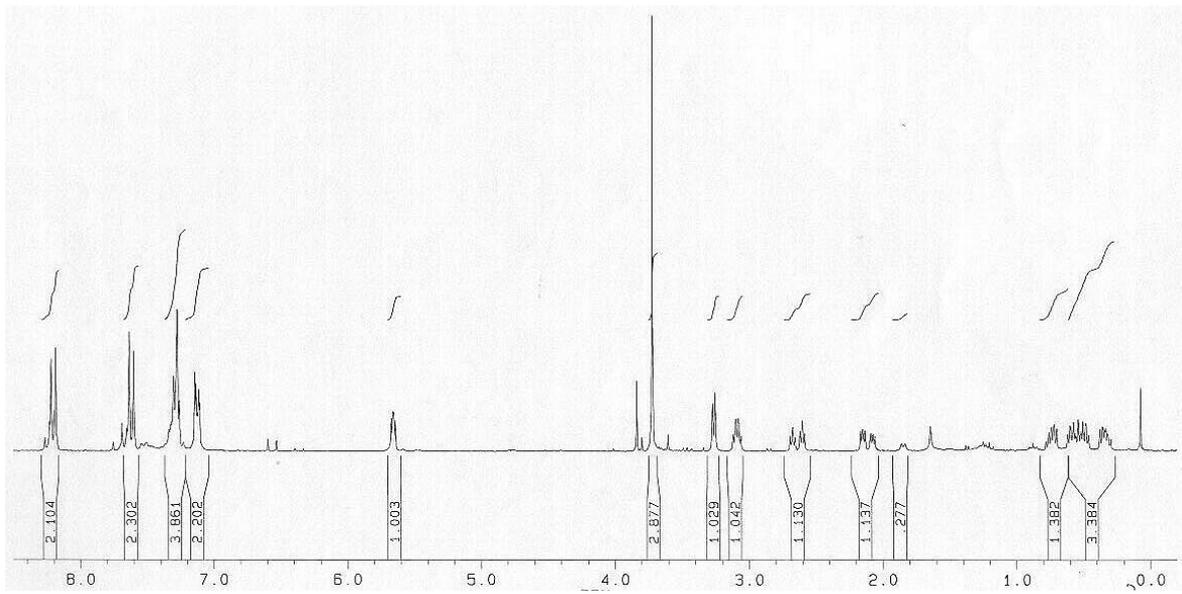


*syn*-8-(2-Methylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-tert-butylester (*syn*-128a-CO<sub>2</sub>tBu)  
 und *anti*-8-(2-Methylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäure-tert-butylester (*anti*-128a-CO<sub>2</sub>tBu)

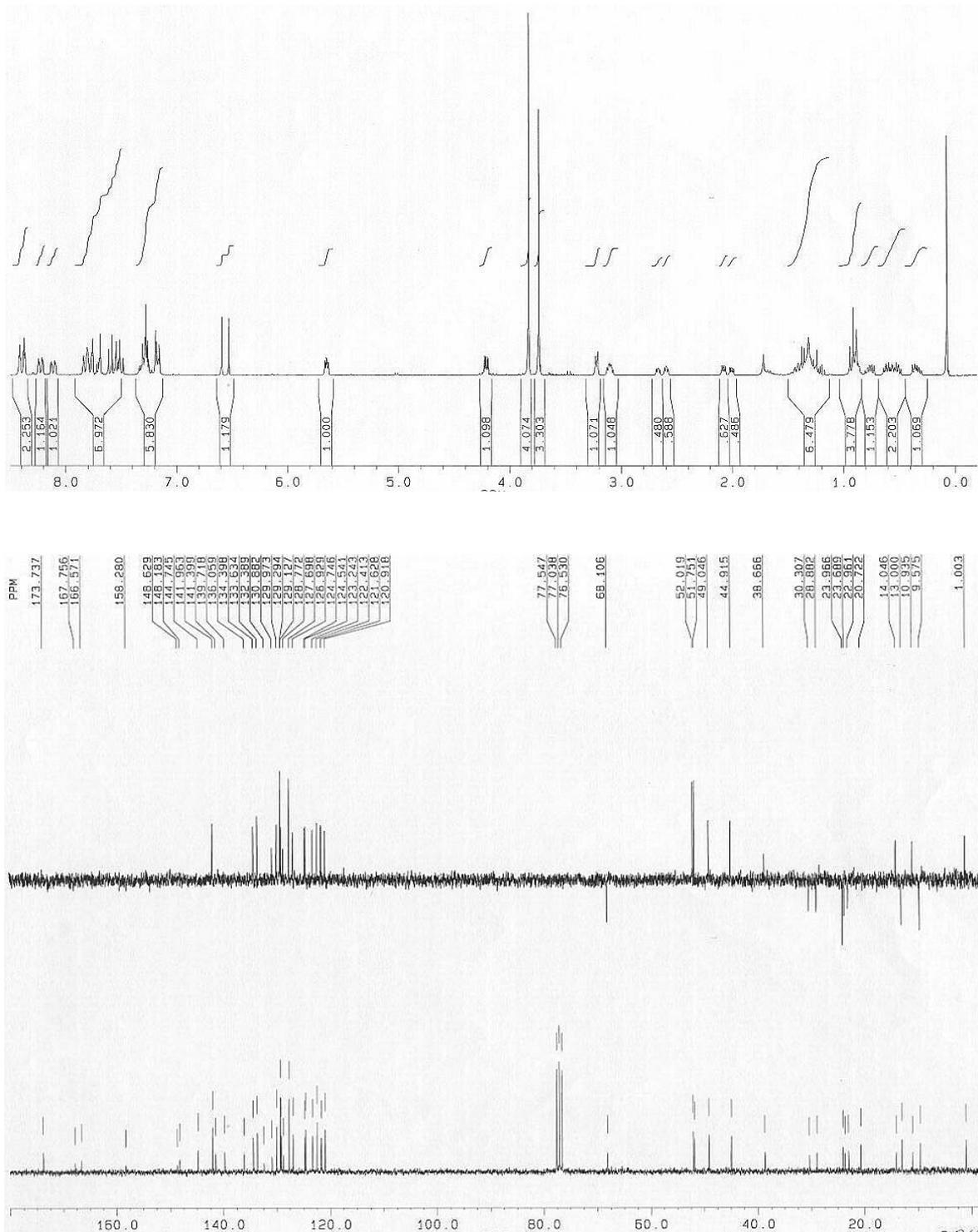




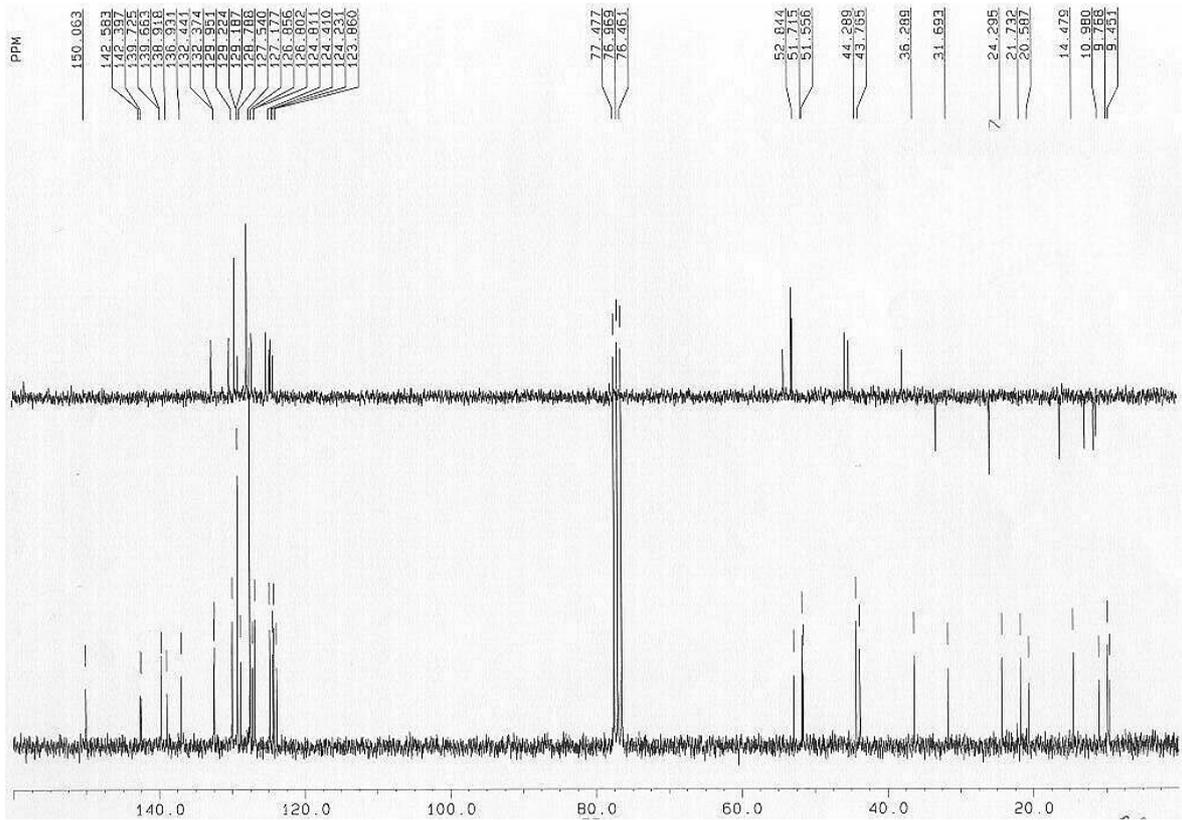
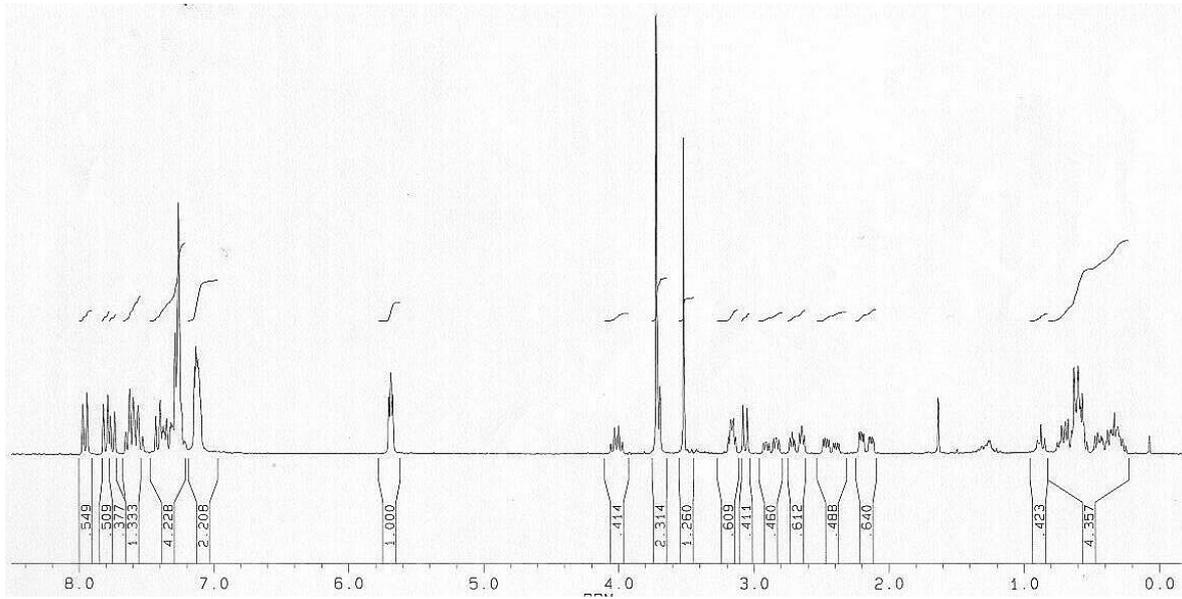
5-(*p*-Nitrophenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäuremethylester (**p-135**)



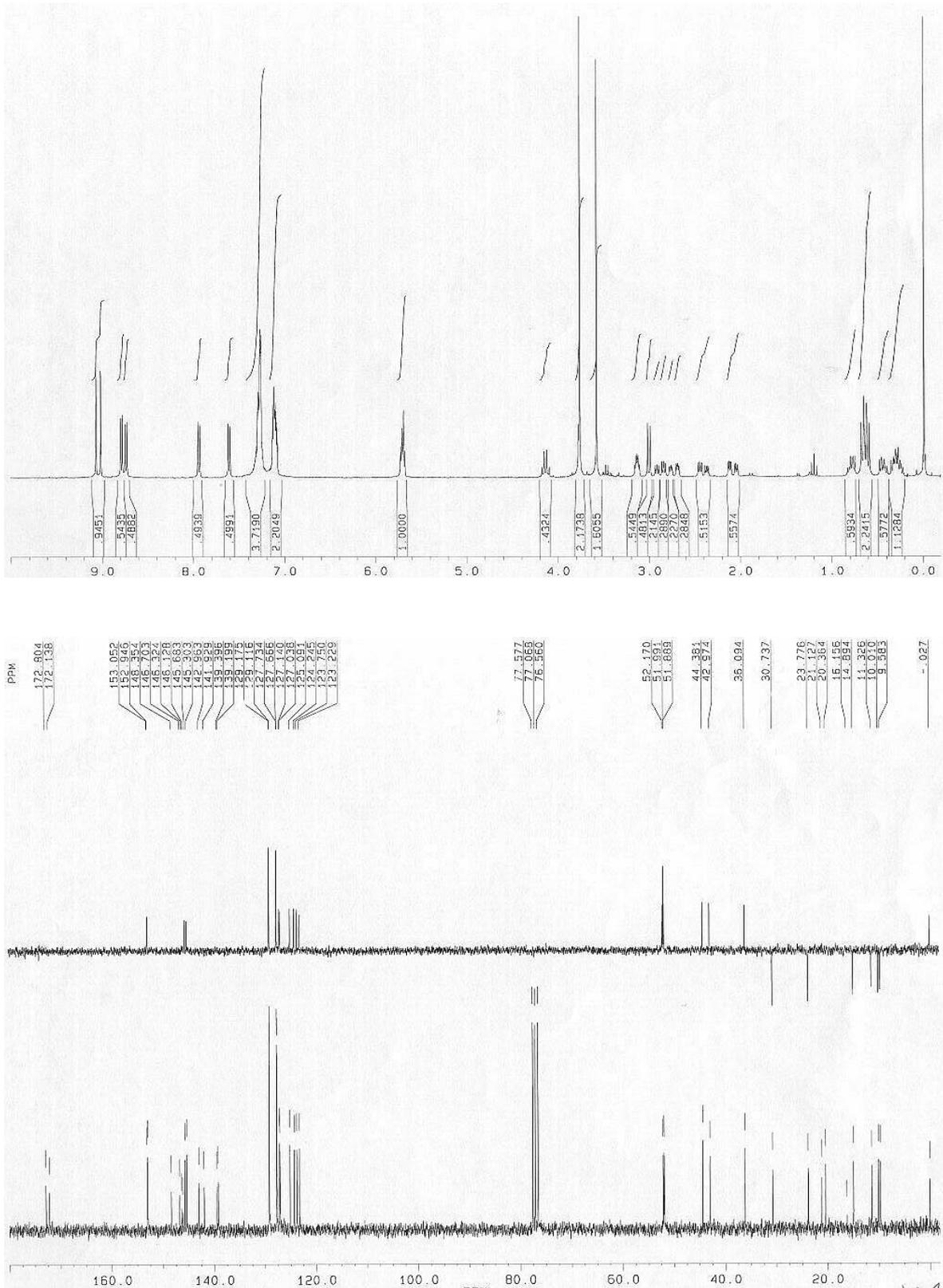
4-(*p*-Nitrophenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**p-134**)



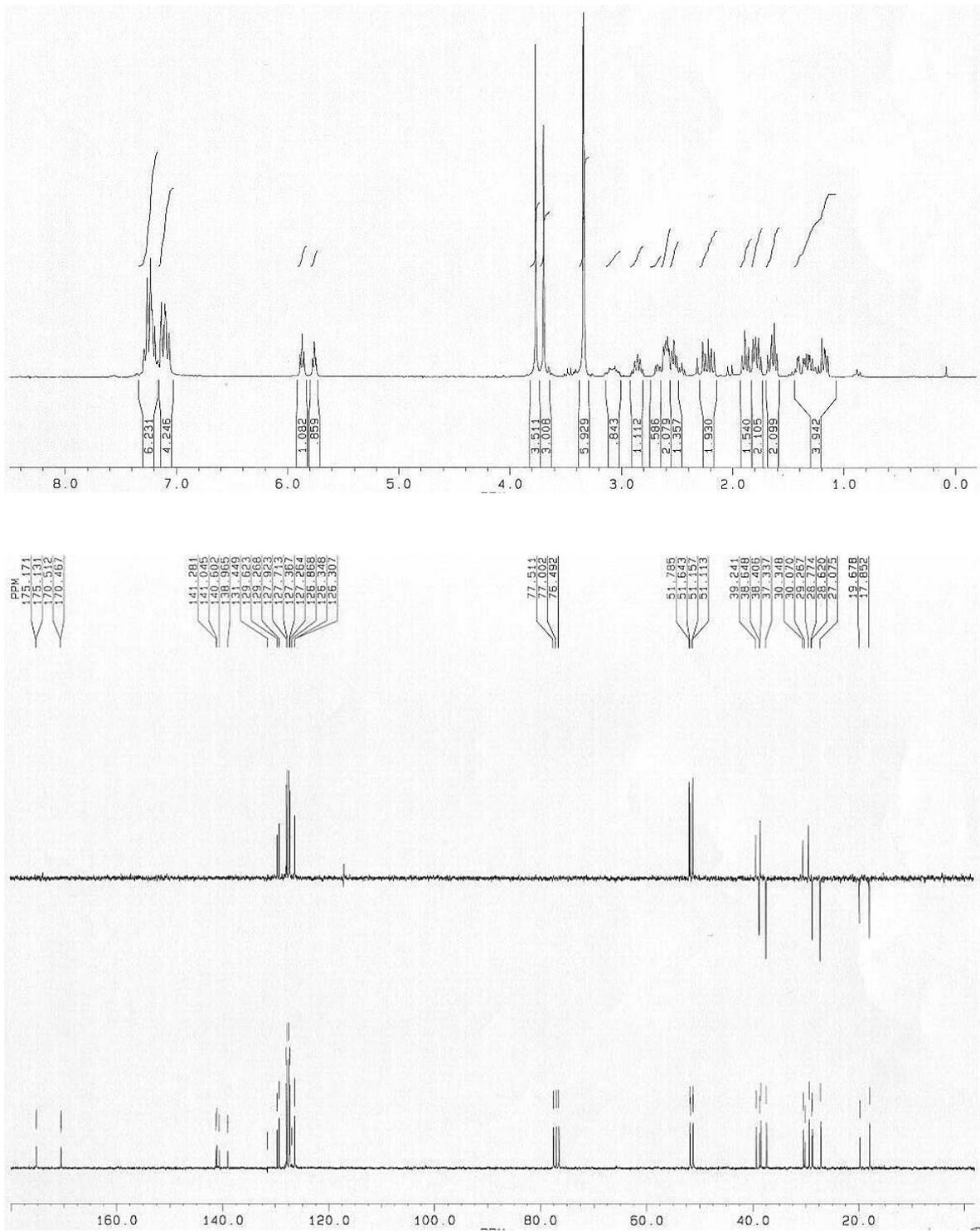
5-(*m*-Nitrophenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäuremethylester (**m-135**) und 4-(*m*-Nitrophenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**m-134**)



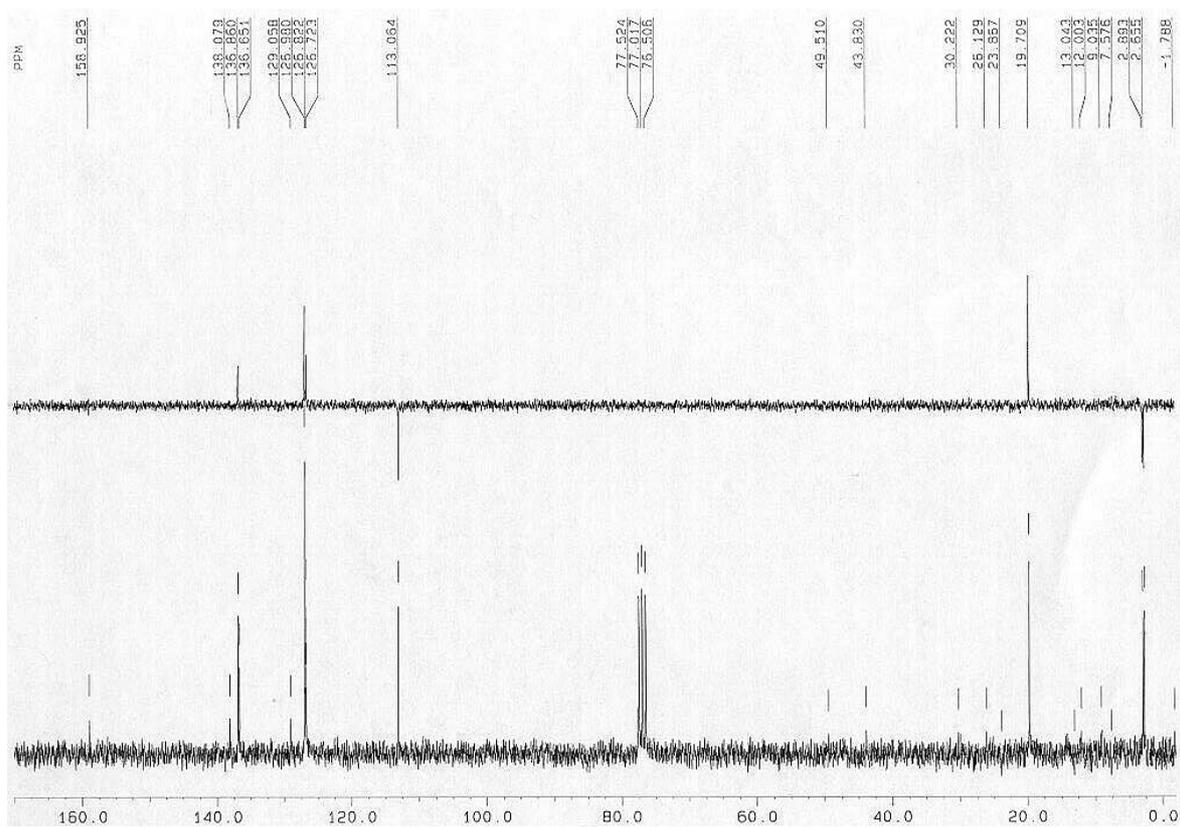
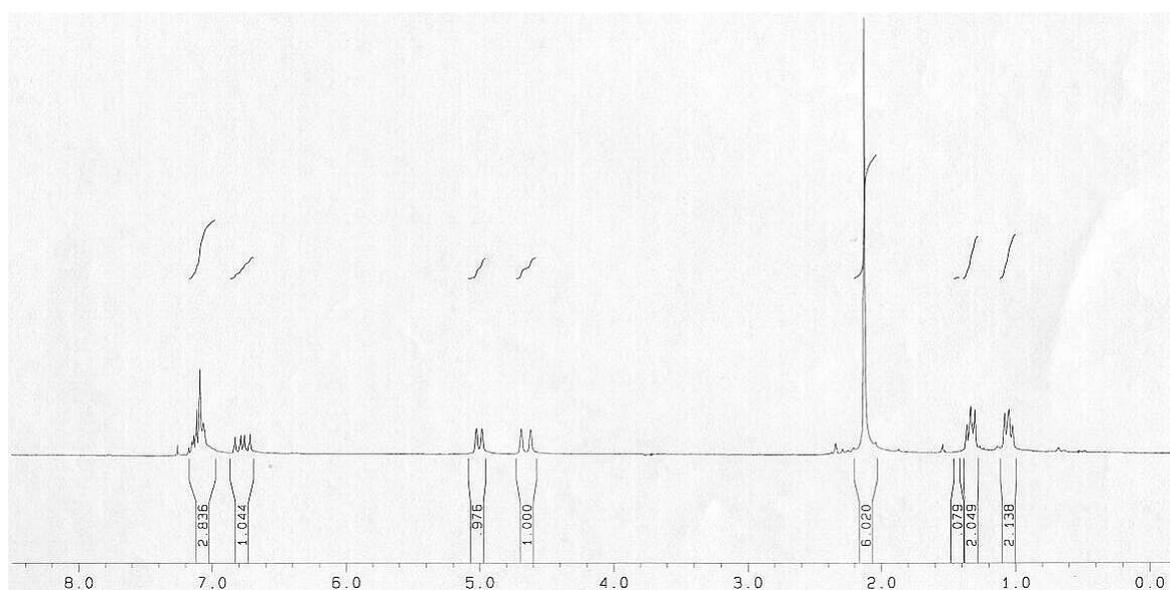
5-(*o*-Nitrophenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäuremethylester (***o*-135**) und 4-(*o*-Nitrophenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (***o*-134**)



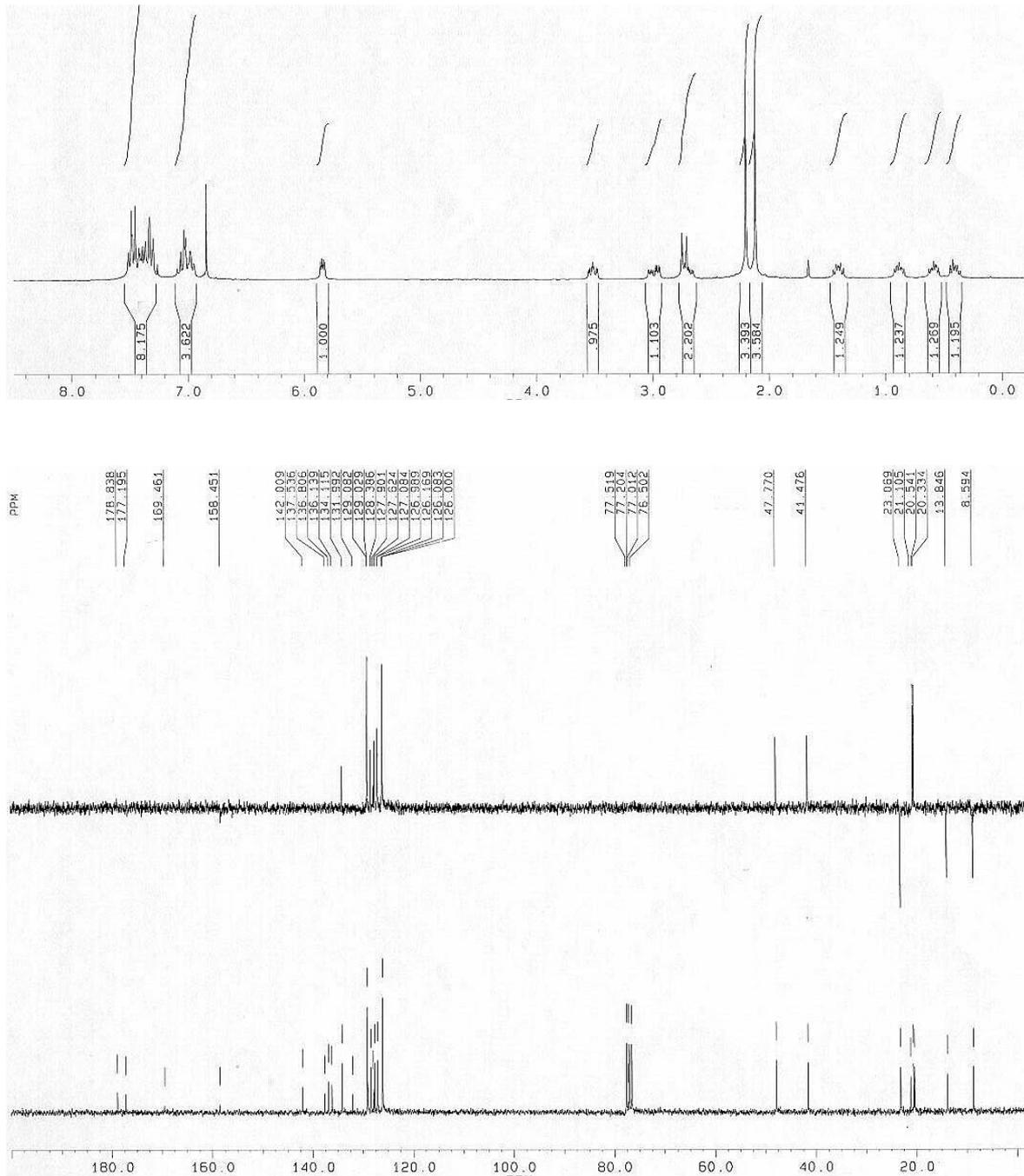
4-[4-(3-Nitropyridinyl)]-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**138**) und 5-[4-(3-Nitropyridinyl)]-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäuremethylester (**139**)



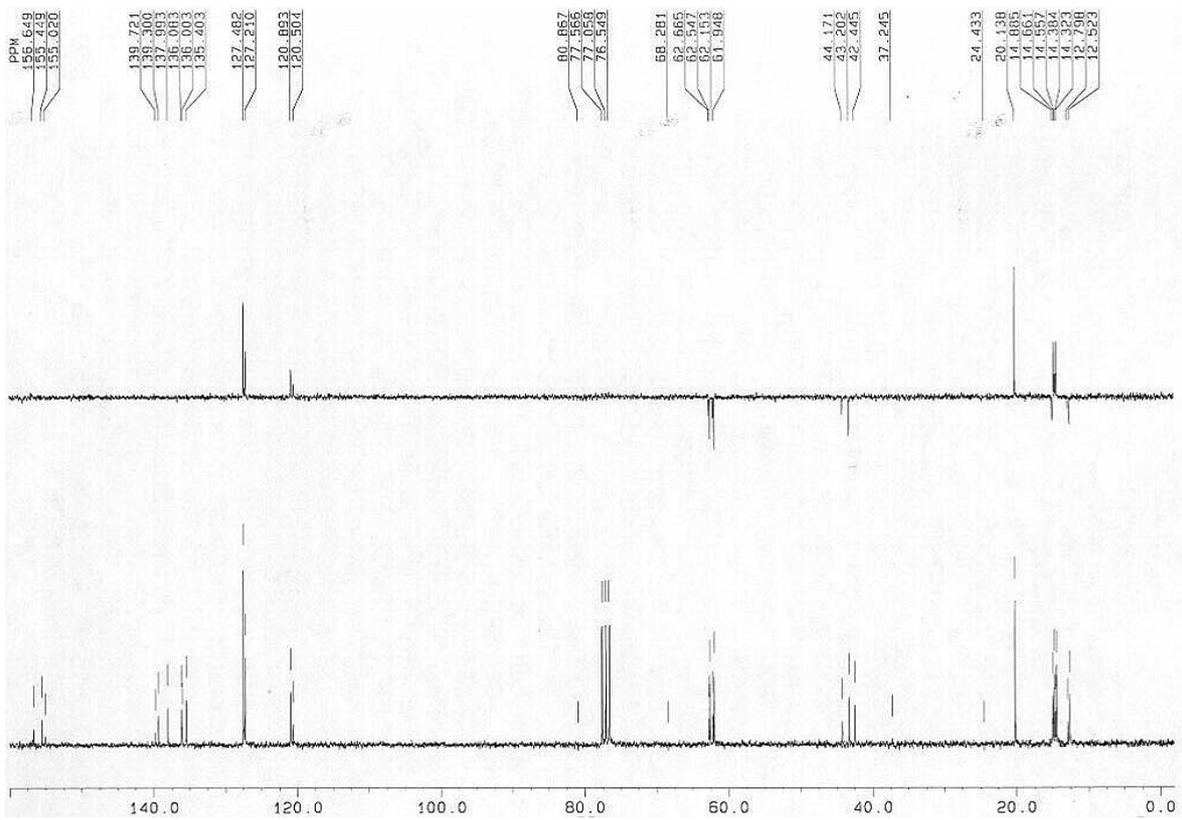
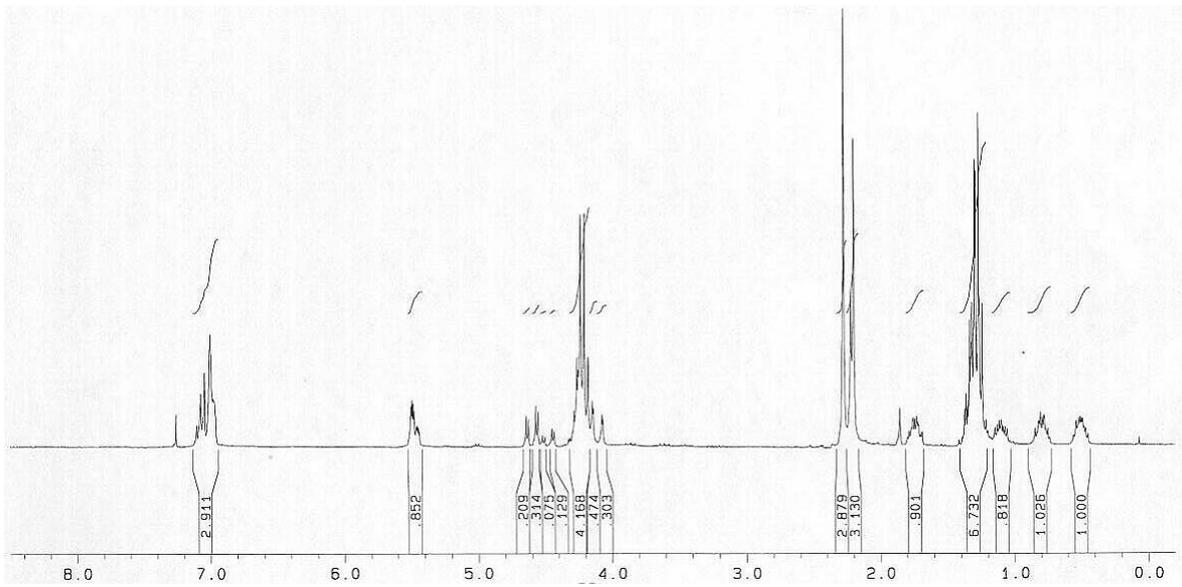
8-Phenylspiro[2.5]oct-7-en-1,5-dicarbonsäuredimethylester (**156**)



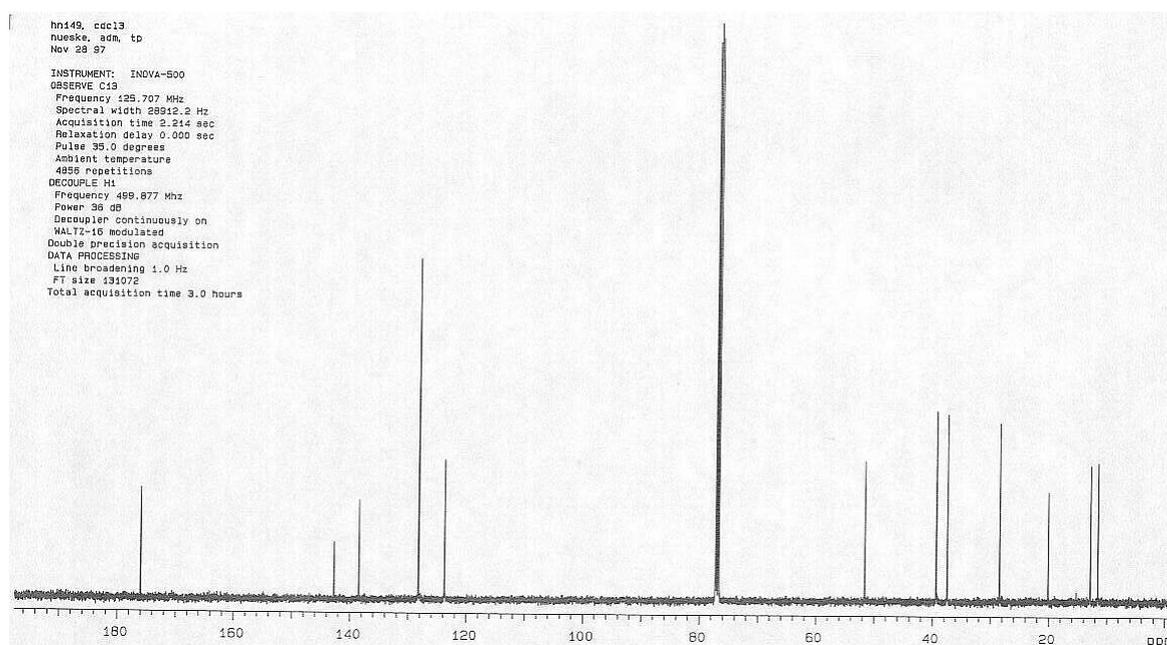
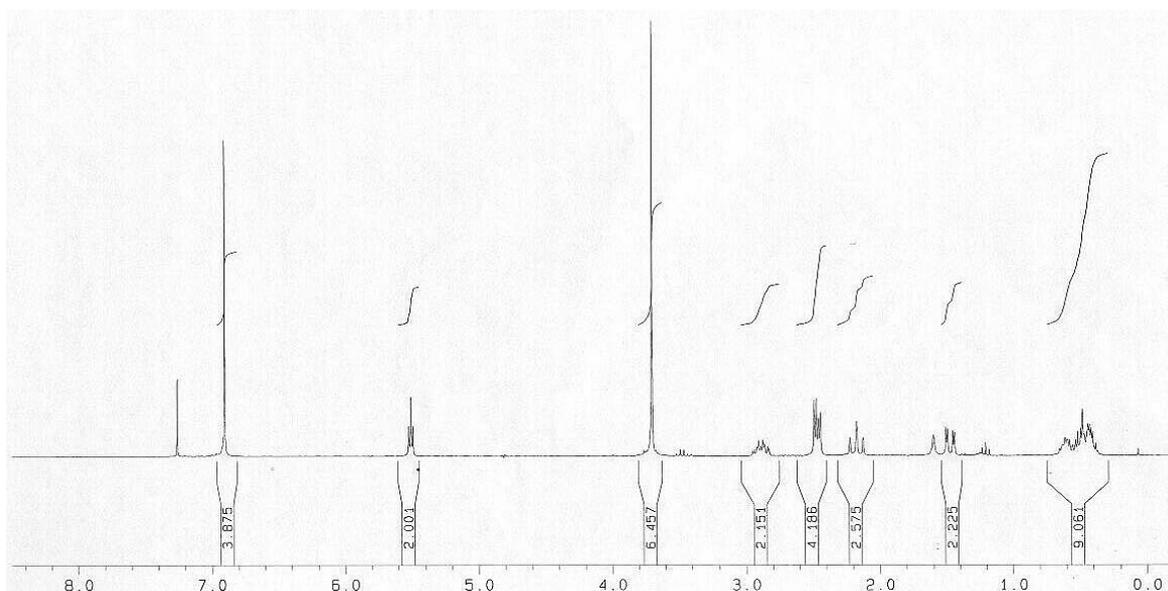
1-Cyclopropyliden-1-(2,6-dimethylphenyl)propen (**166c**)



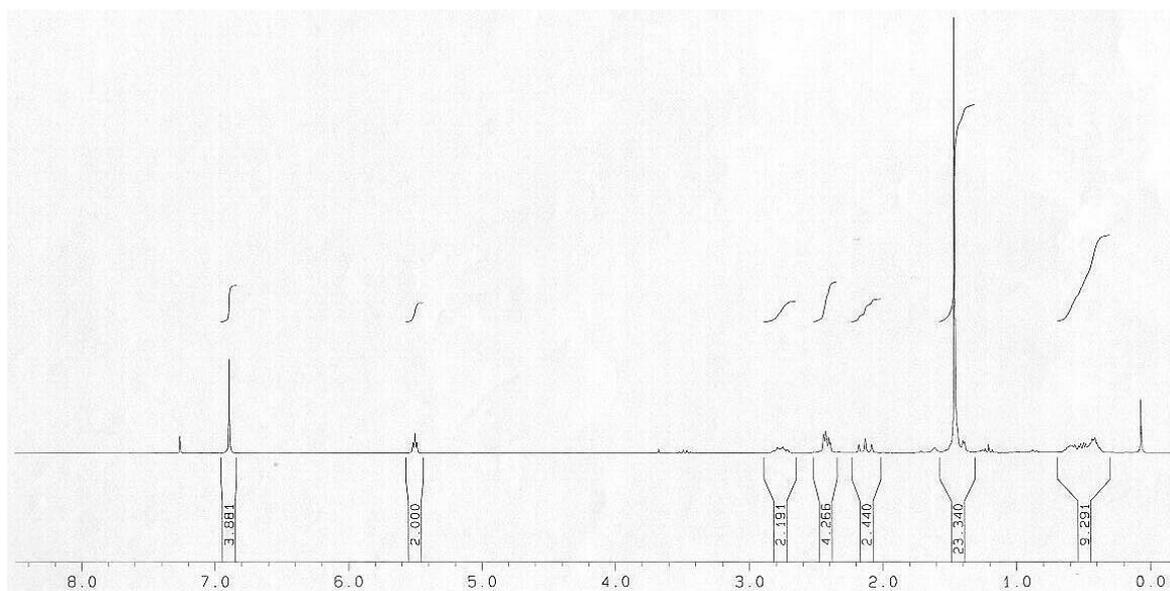
*N*-Phenyl-8-(2,6-dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-4,5-dicarbonsäureimid (**168**)



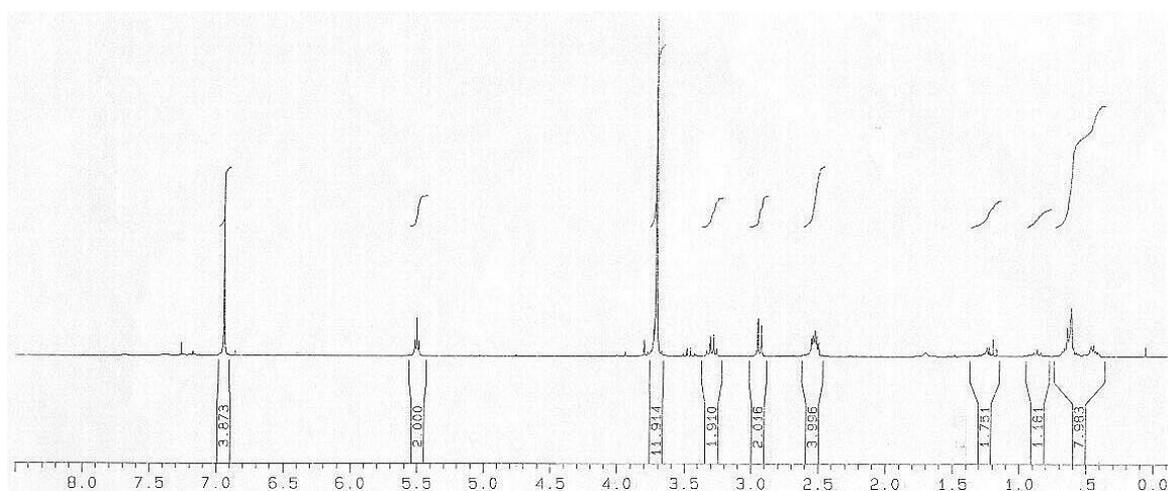
8-(2,6-Dimethylphenyl)-4,5-diazaspiro[2.5]oct-7-en-4,5-dicarbonsäurediethylester (172)



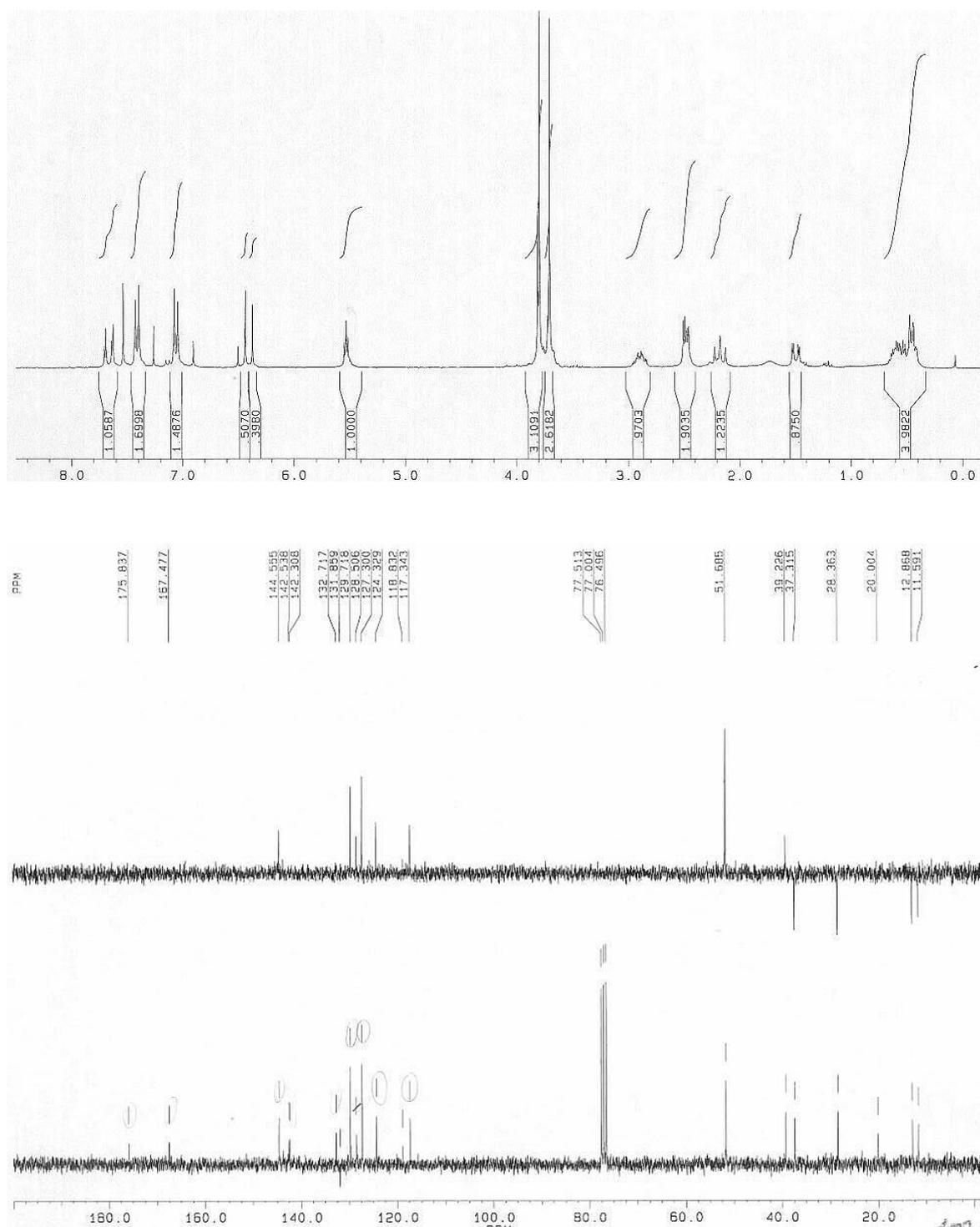
1,4-Bis[5-methoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl]benzol (**177a**)



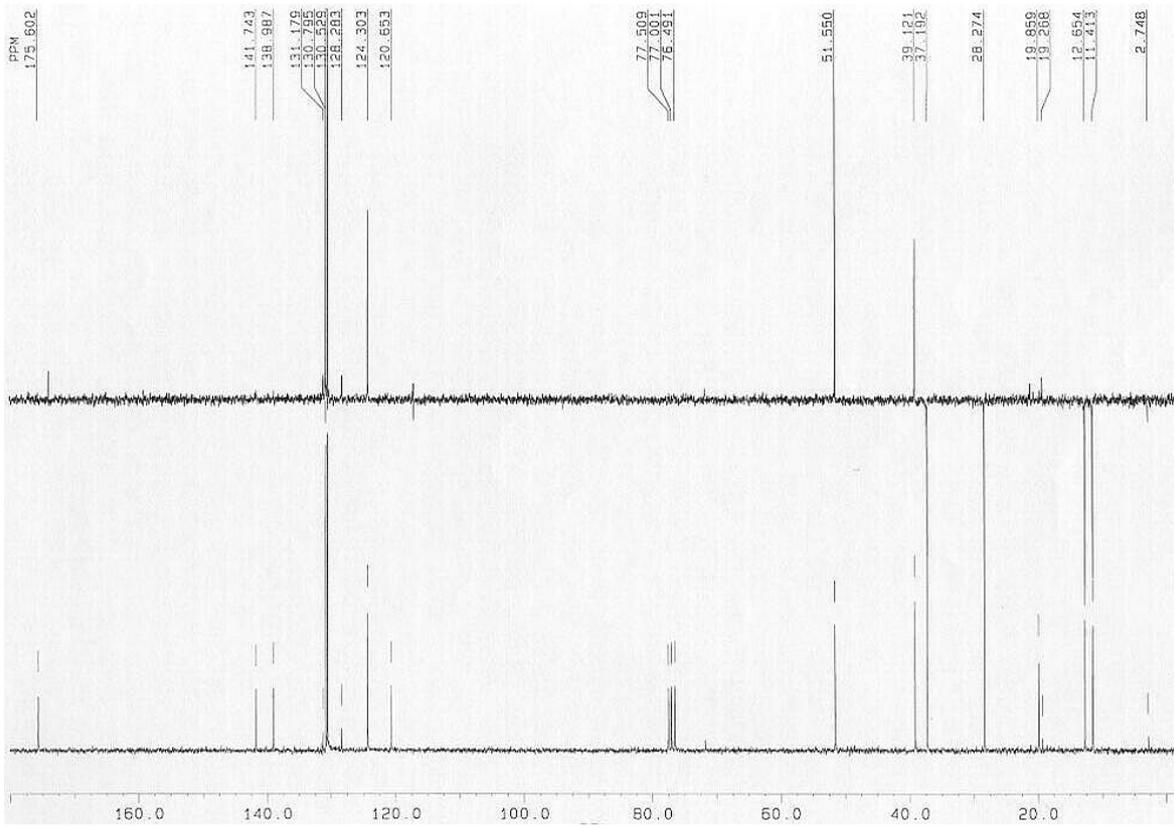
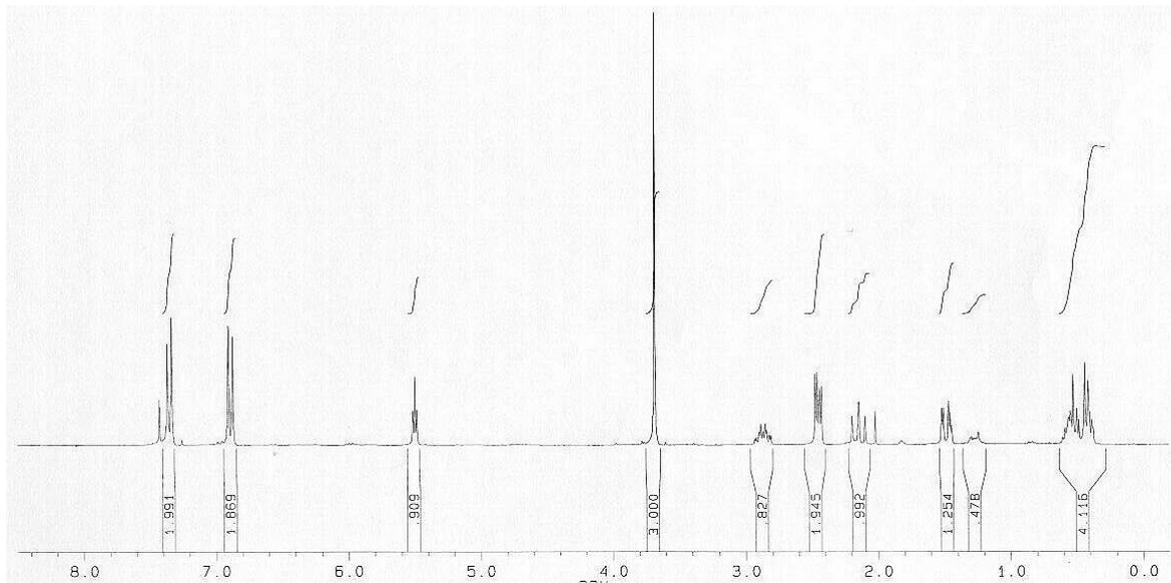
1,4-Bis[5-tert-butoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl]benzol (**177b**)



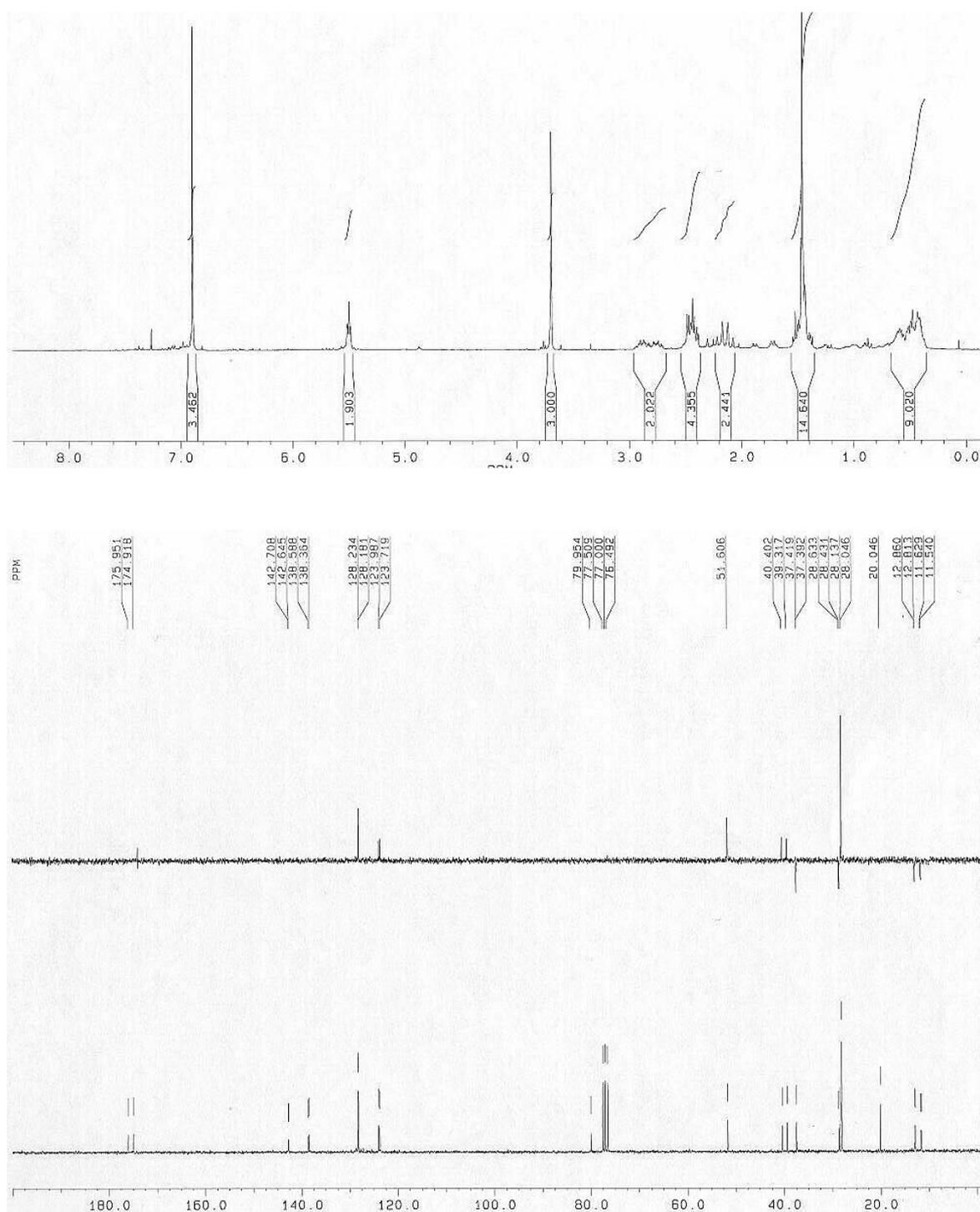
1,4-Bis[4,5-dimethoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl]benzol (**177c**)



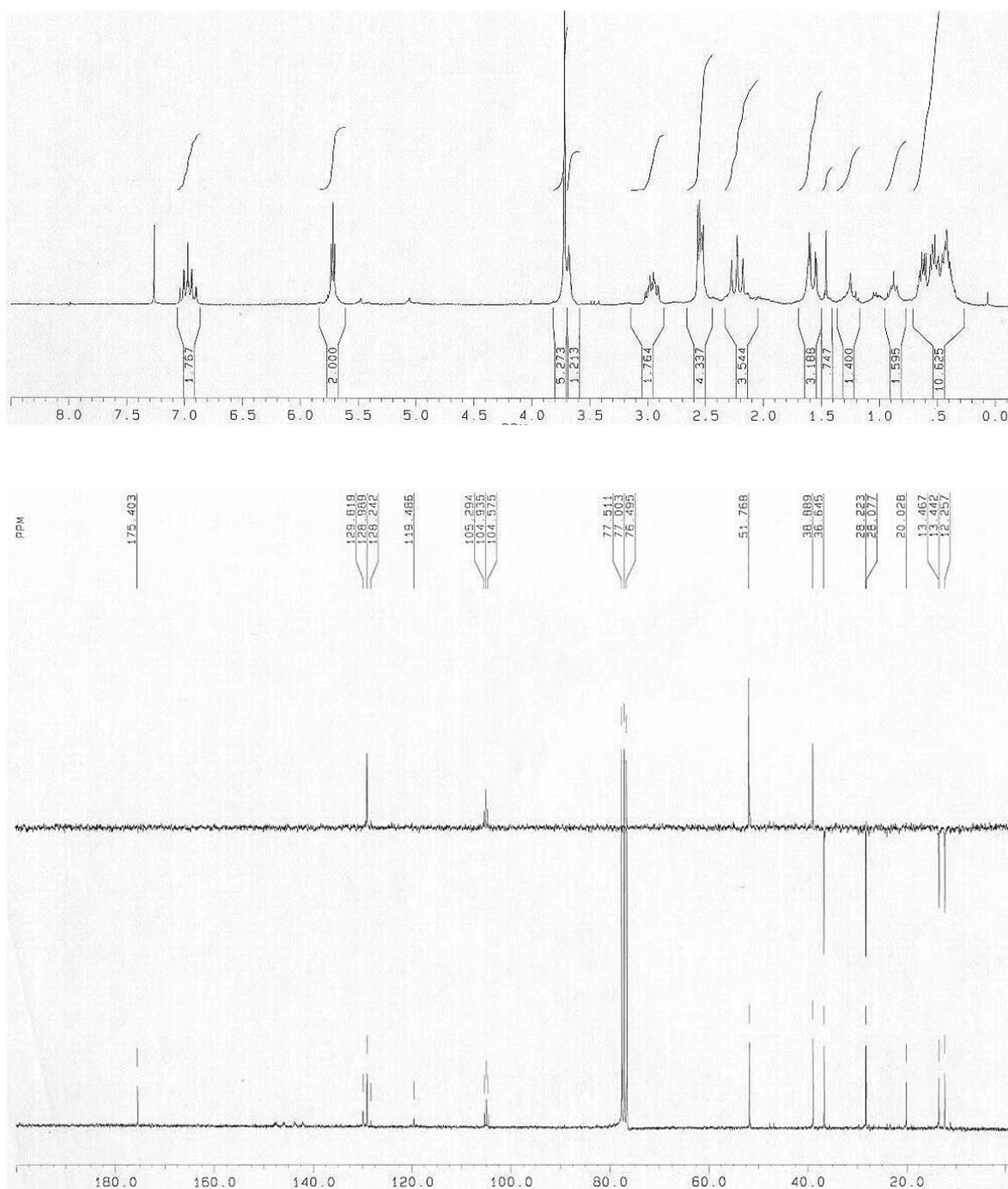
trans-3-*p*-(5-Methoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl)-phenyl}-acrylsäuremethylester (**178a**)



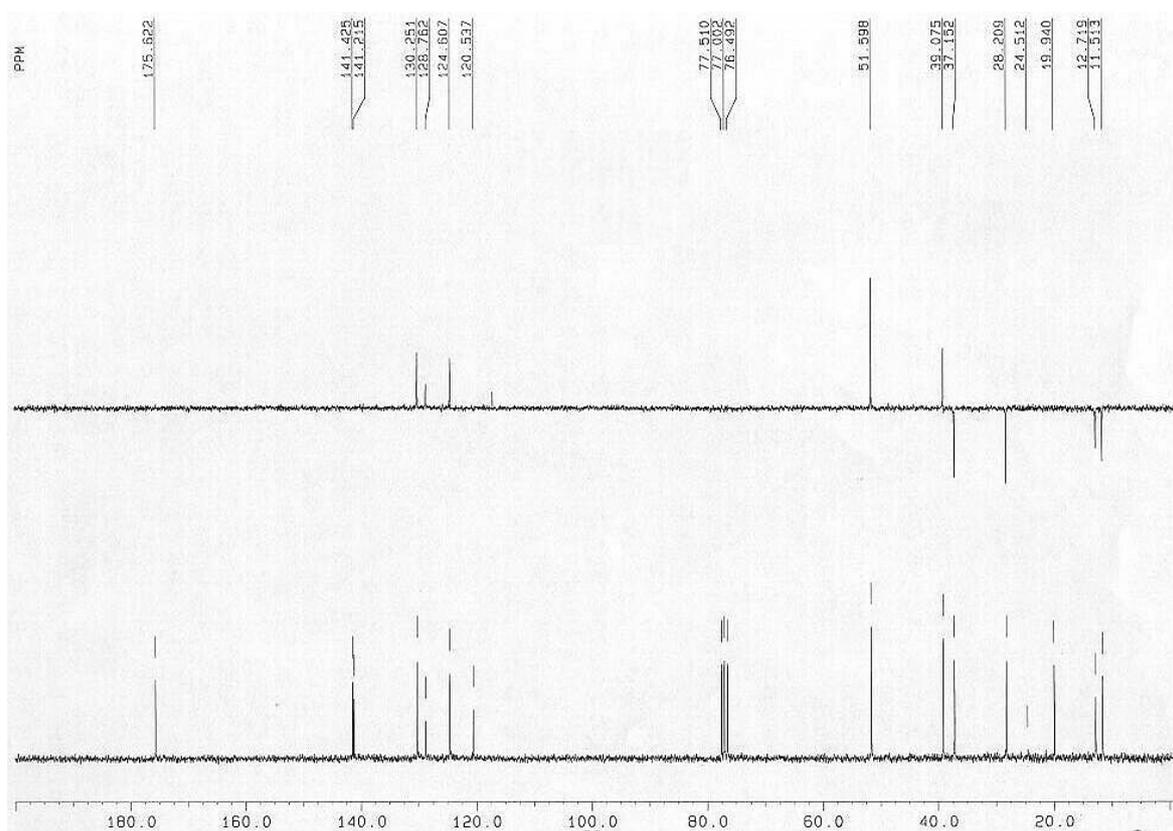
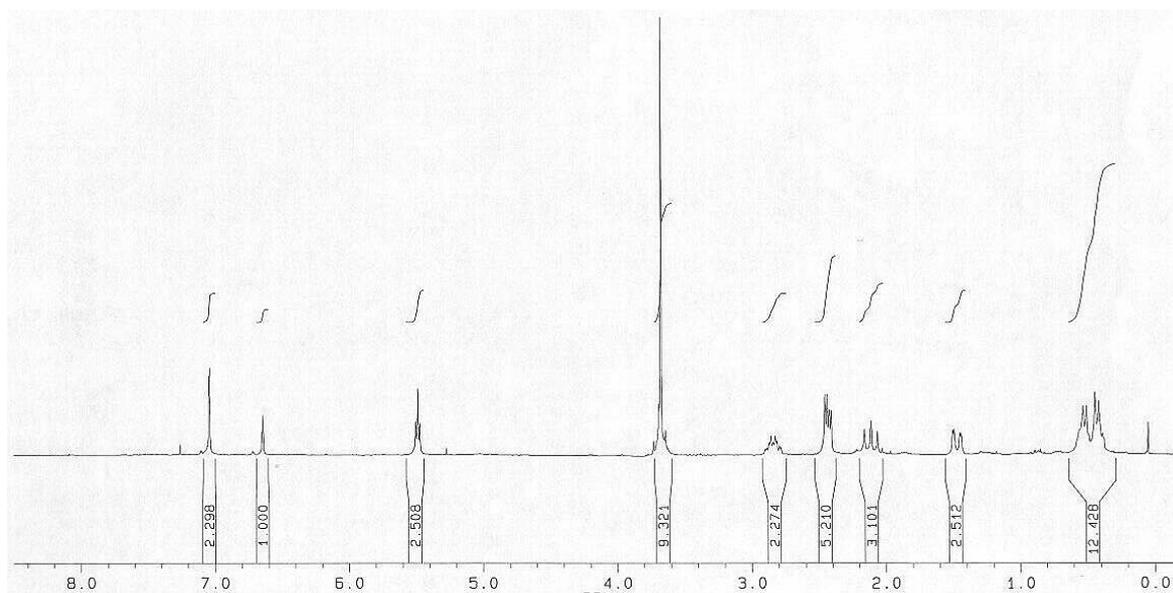
8-(4-Bromphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**185**)



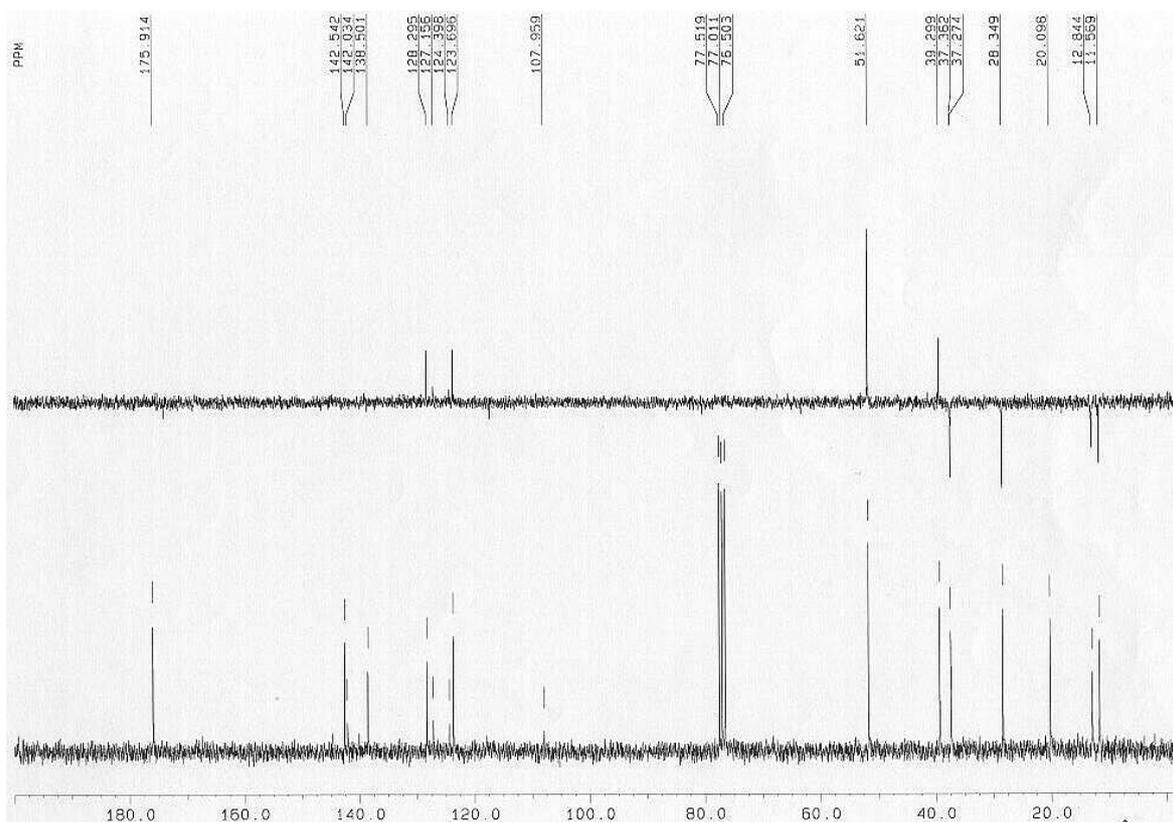
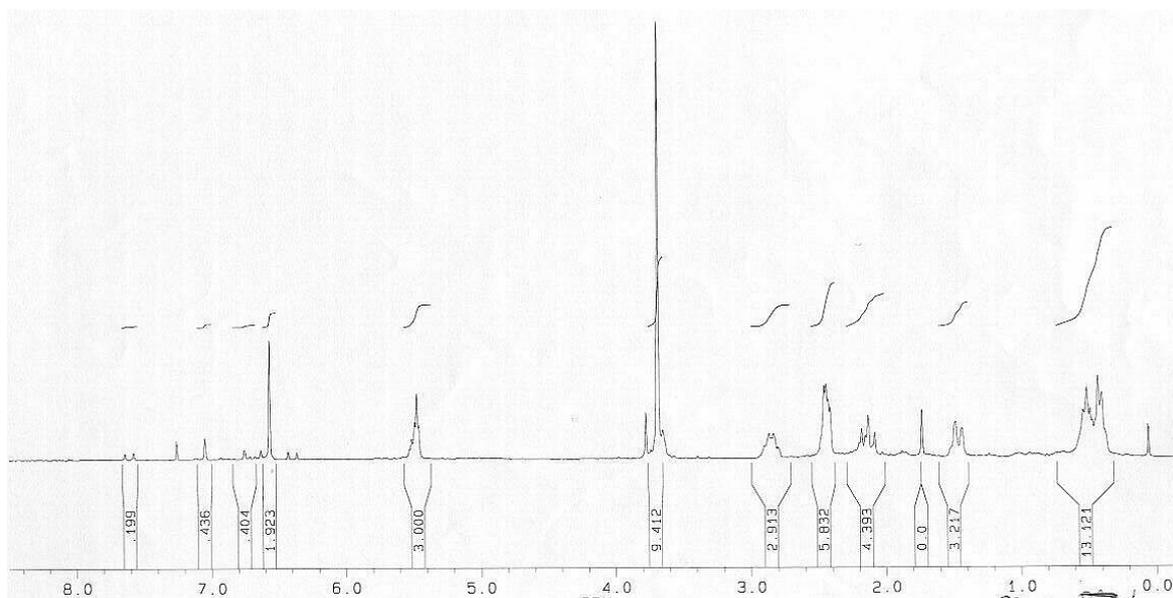
4-[5-*tert*-Butoxycarbonylspro[2.5]oct-7-en-8-yl]-1-[5-methoxycarbonylspro[2.5]oct-7-en-8-yl]-benzol (**186**)



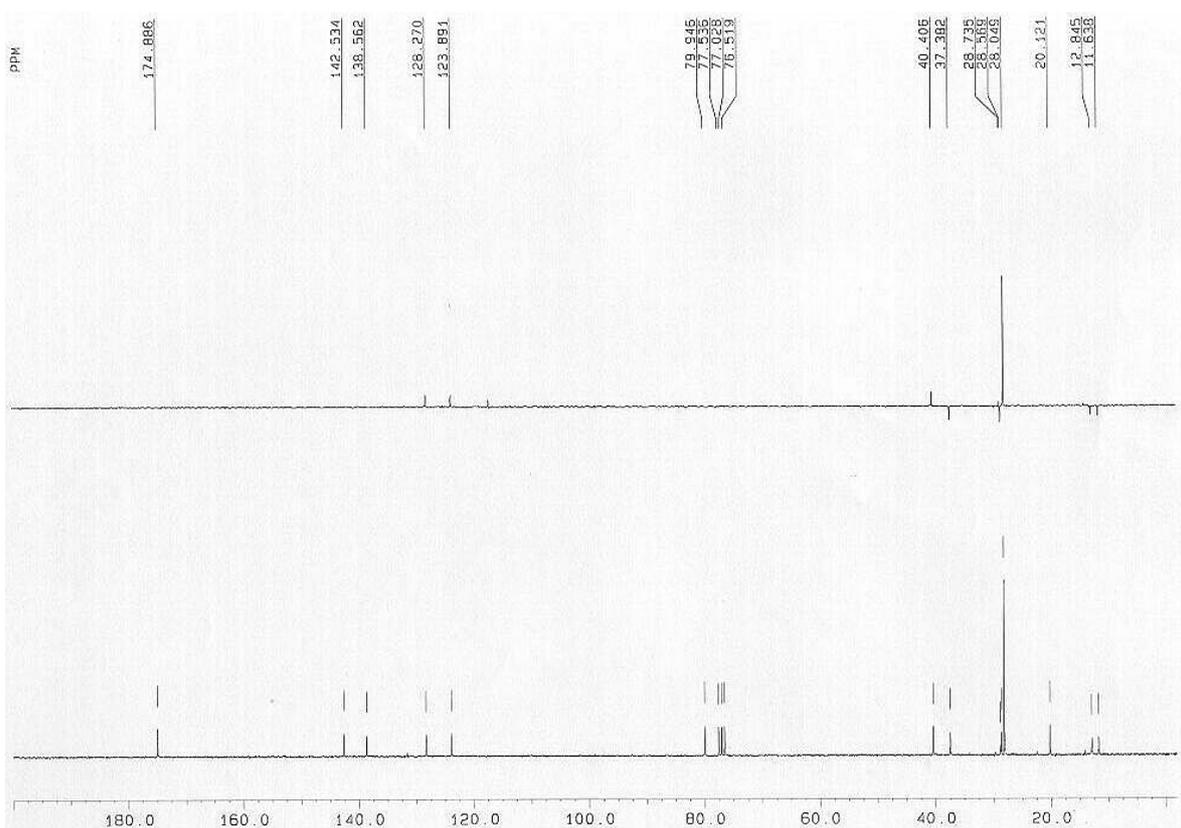
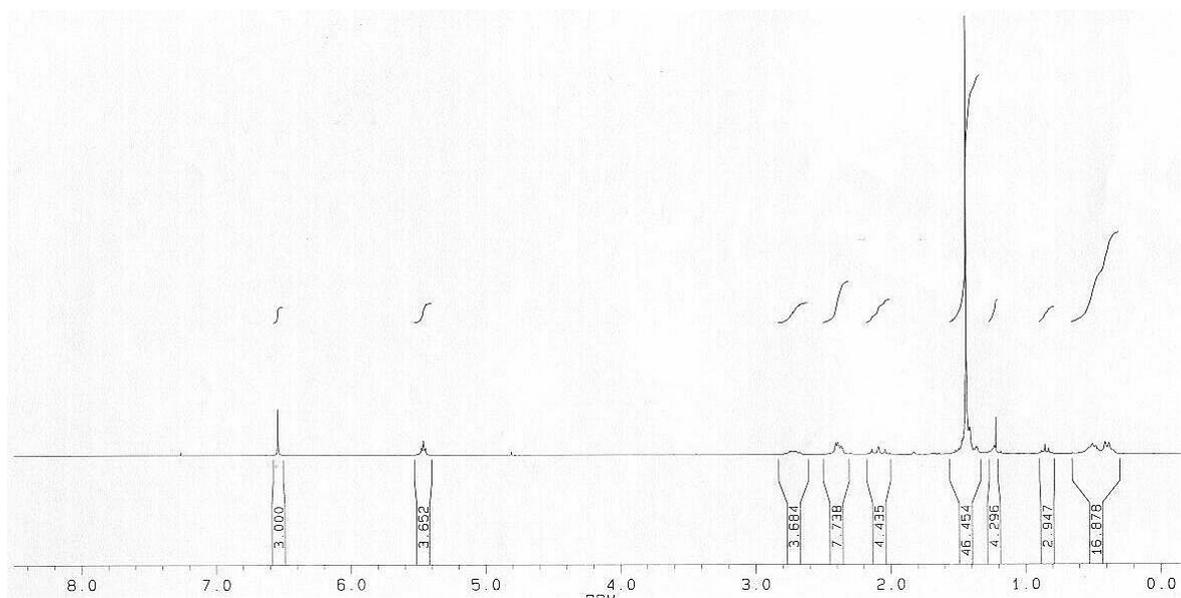
8-(2,3,5,6-Tetrafluorophenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**197**)



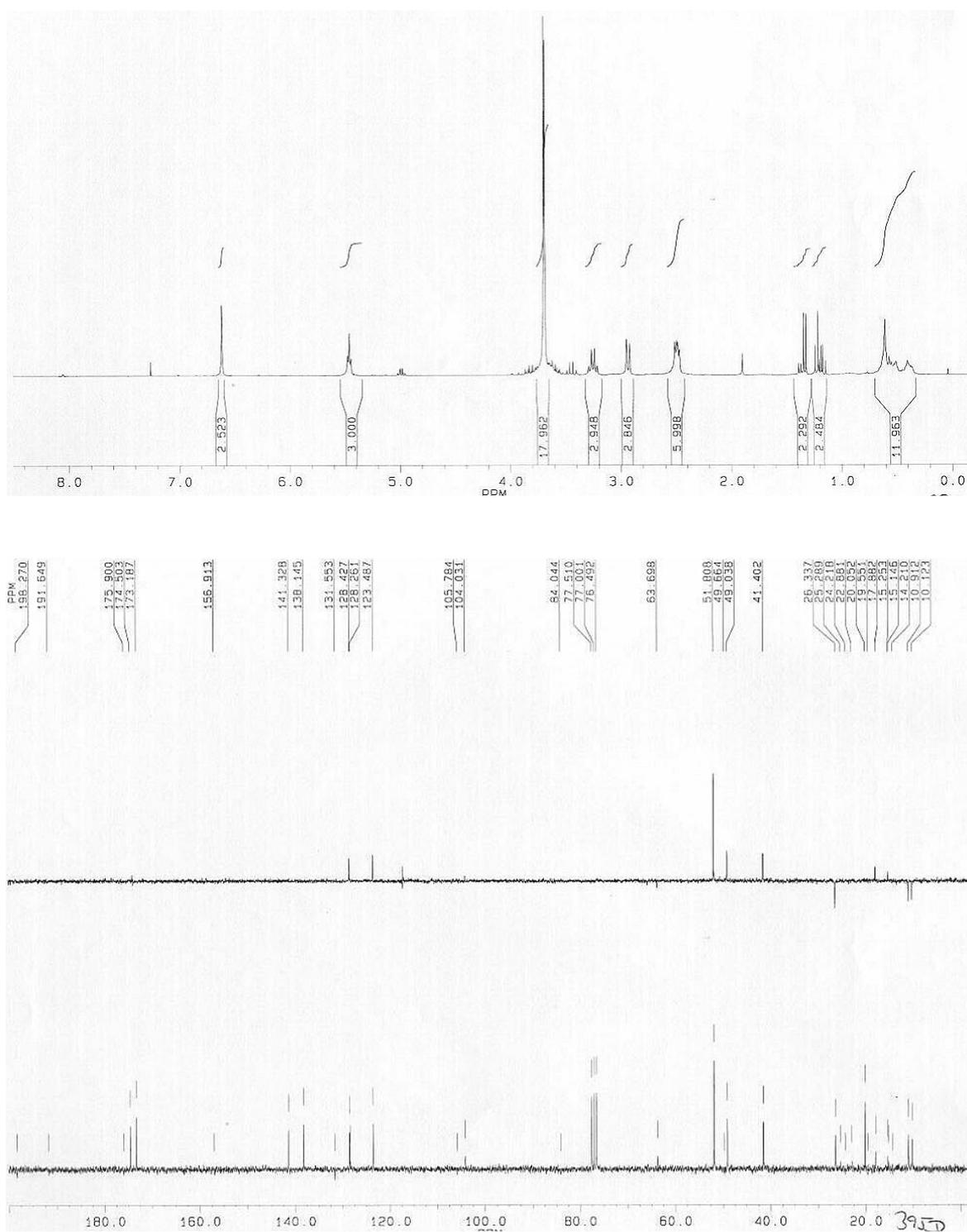
3,5-Bis-(5-methoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl)-brombenzol (**199**)



1,3,5-Tris-(5-methoxycarbonylspro[2.5]oct-7-en-8-yl)-benzol (**200a**)

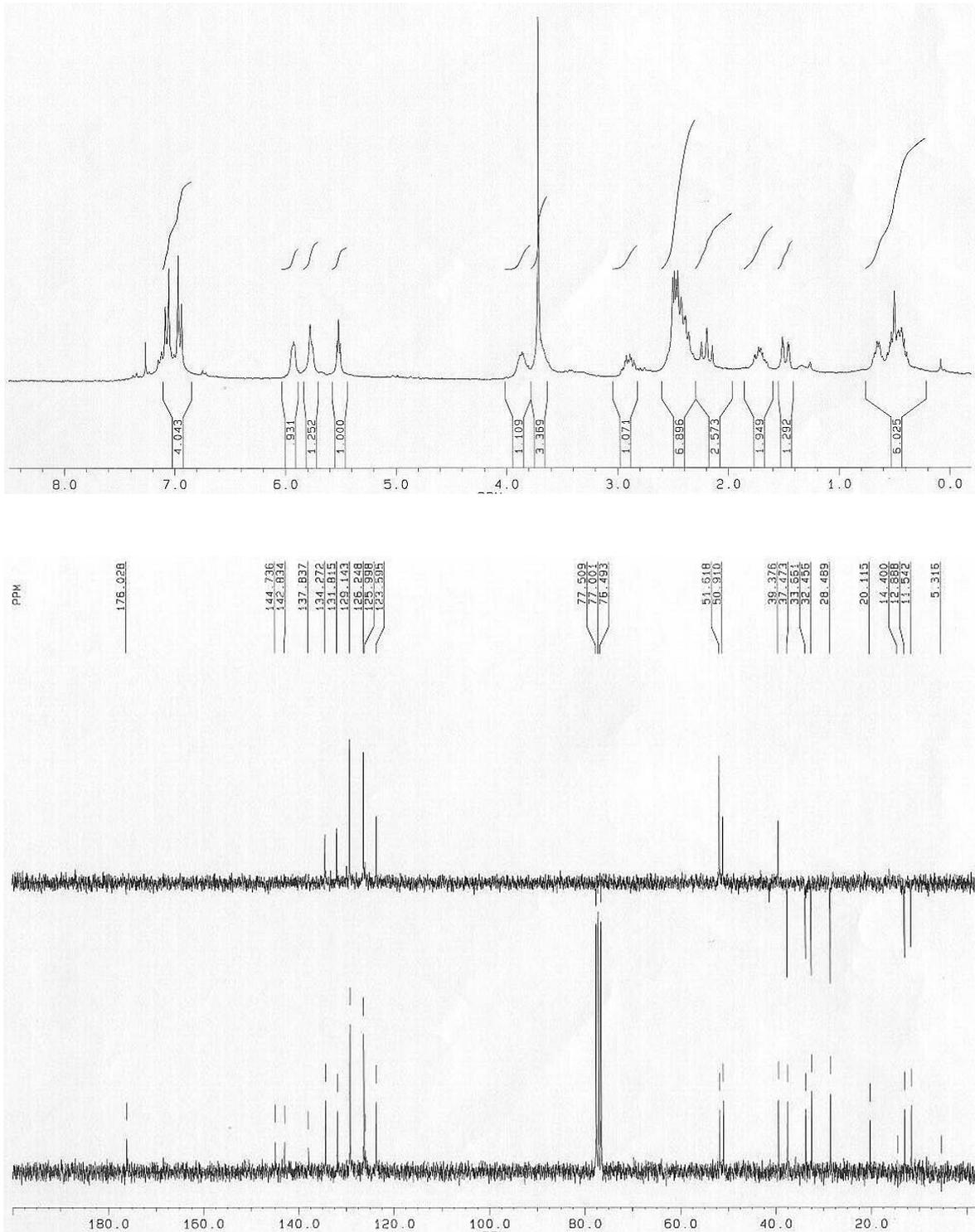


1,3,5-Tris-(5-tert-butoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl)-benzol (**200b**)

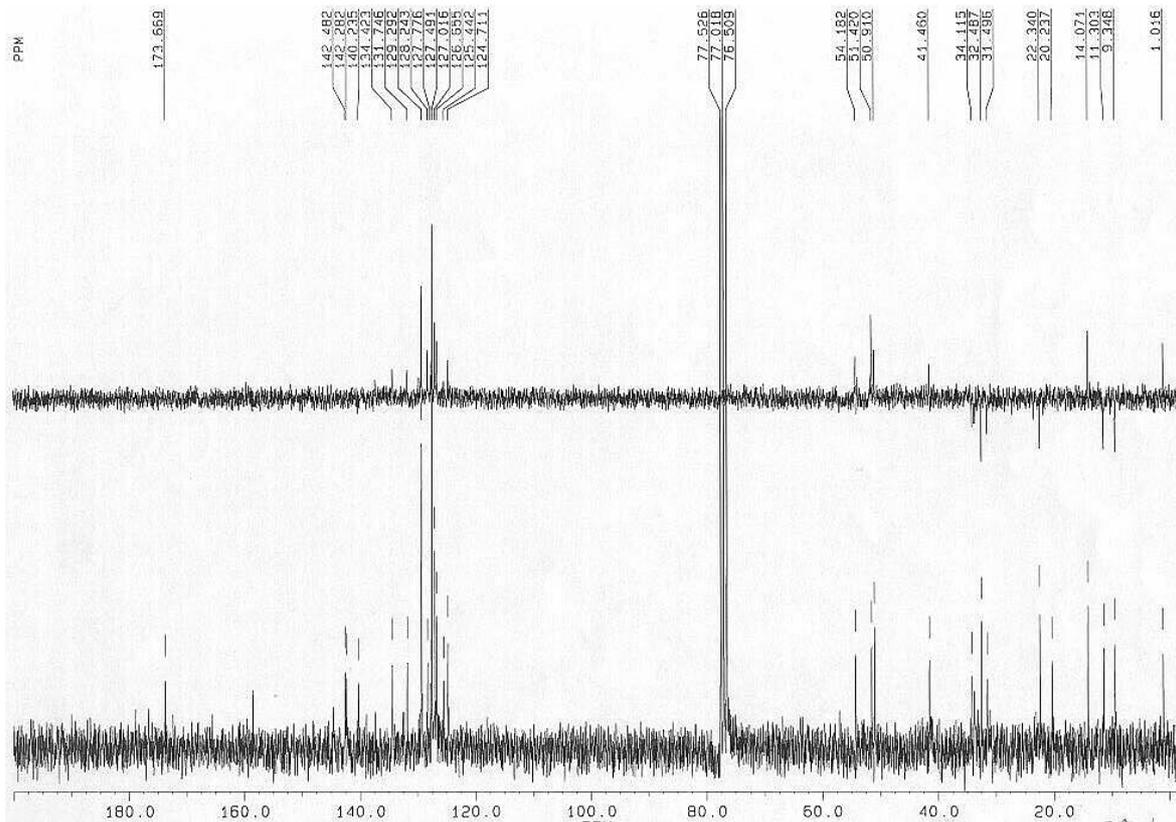
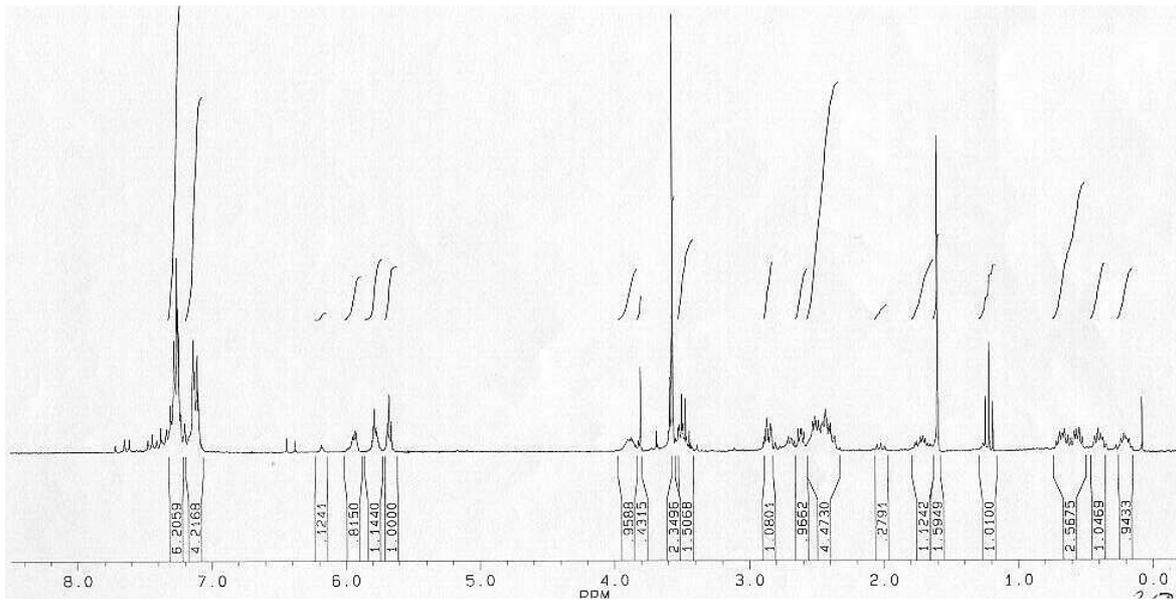


1,3,5-Tris-(4,5-dimethoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl)-benzol (**200c**)

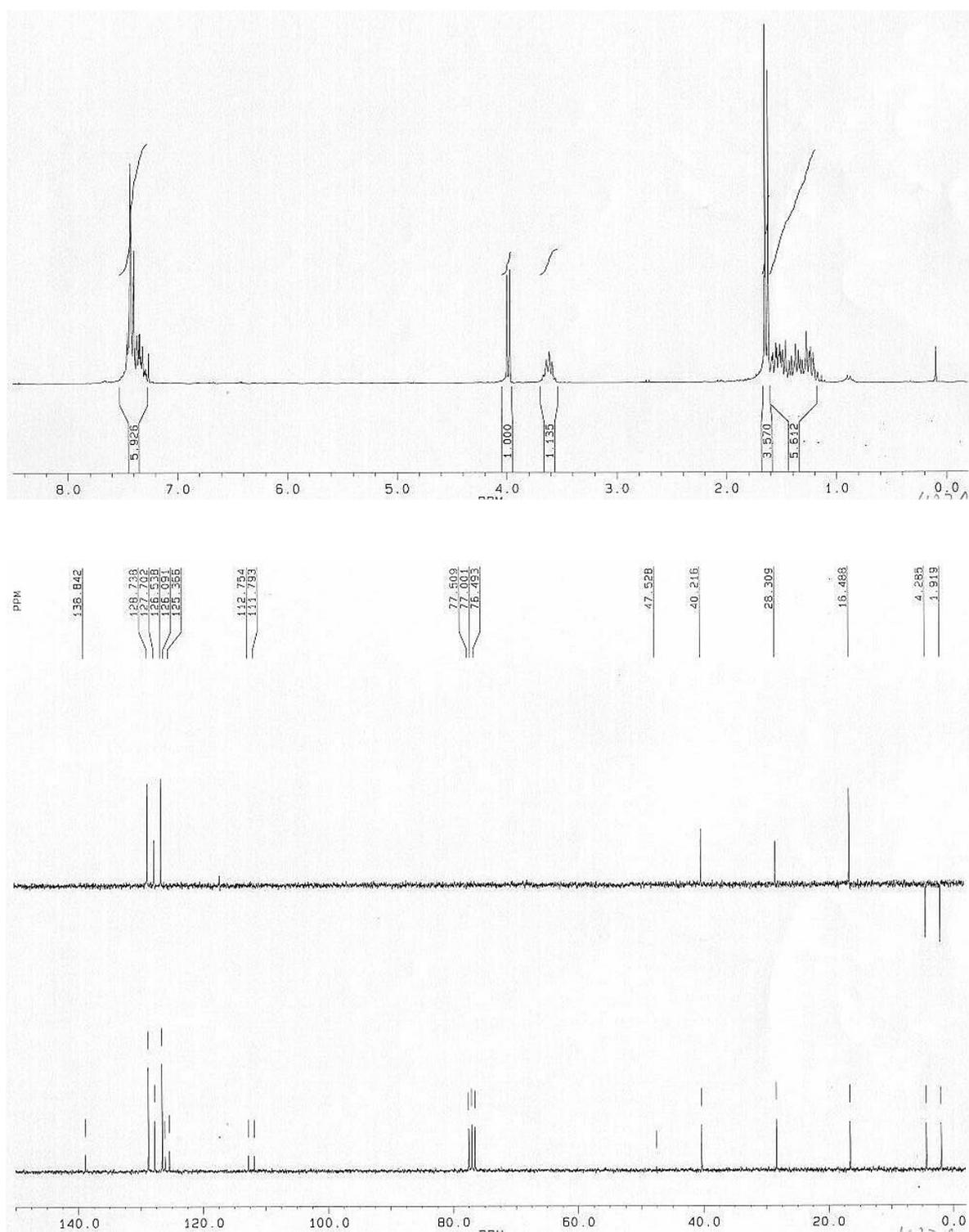




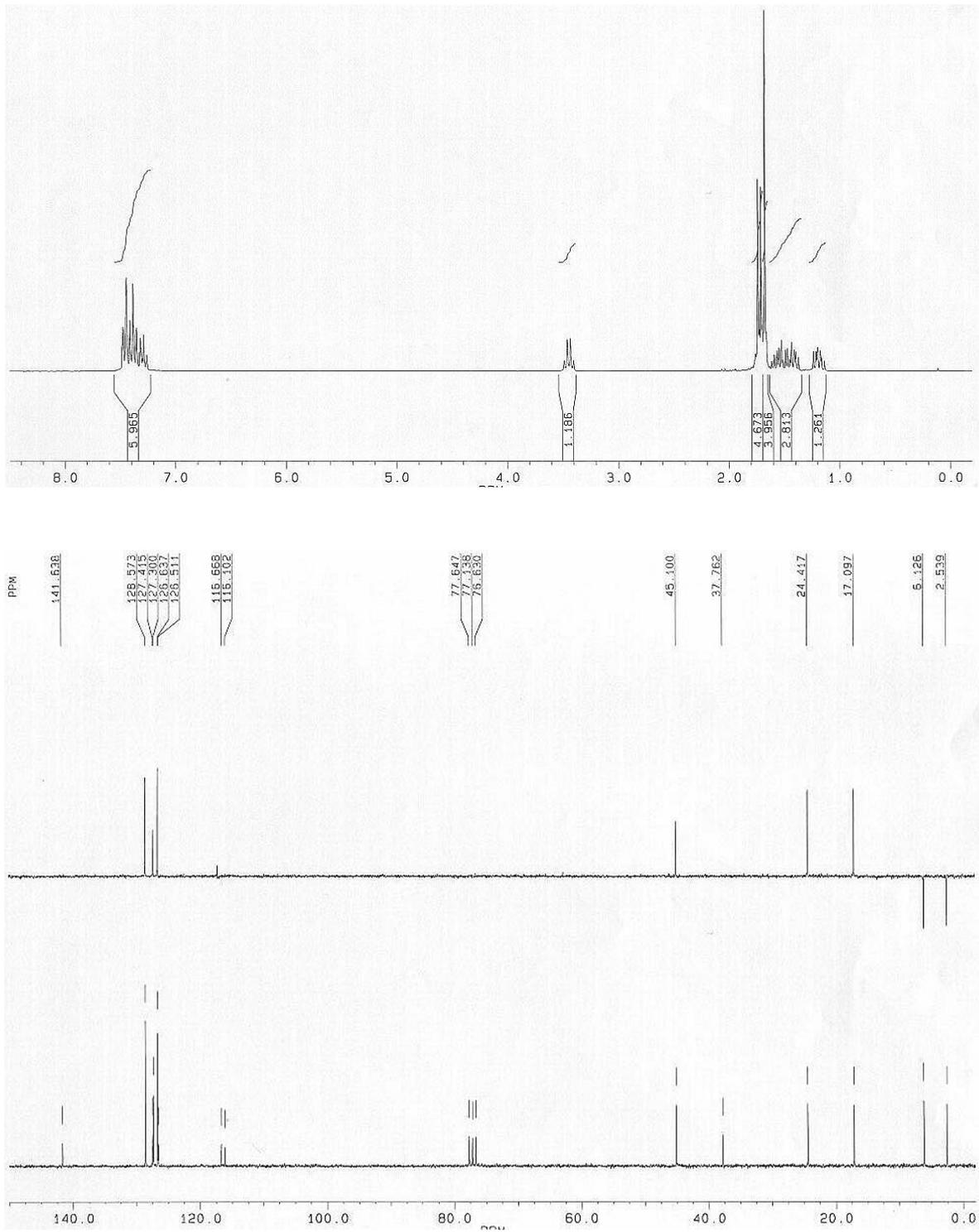
8-[4-(3-Cyclopentenyl)-phenyl]spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**218**)



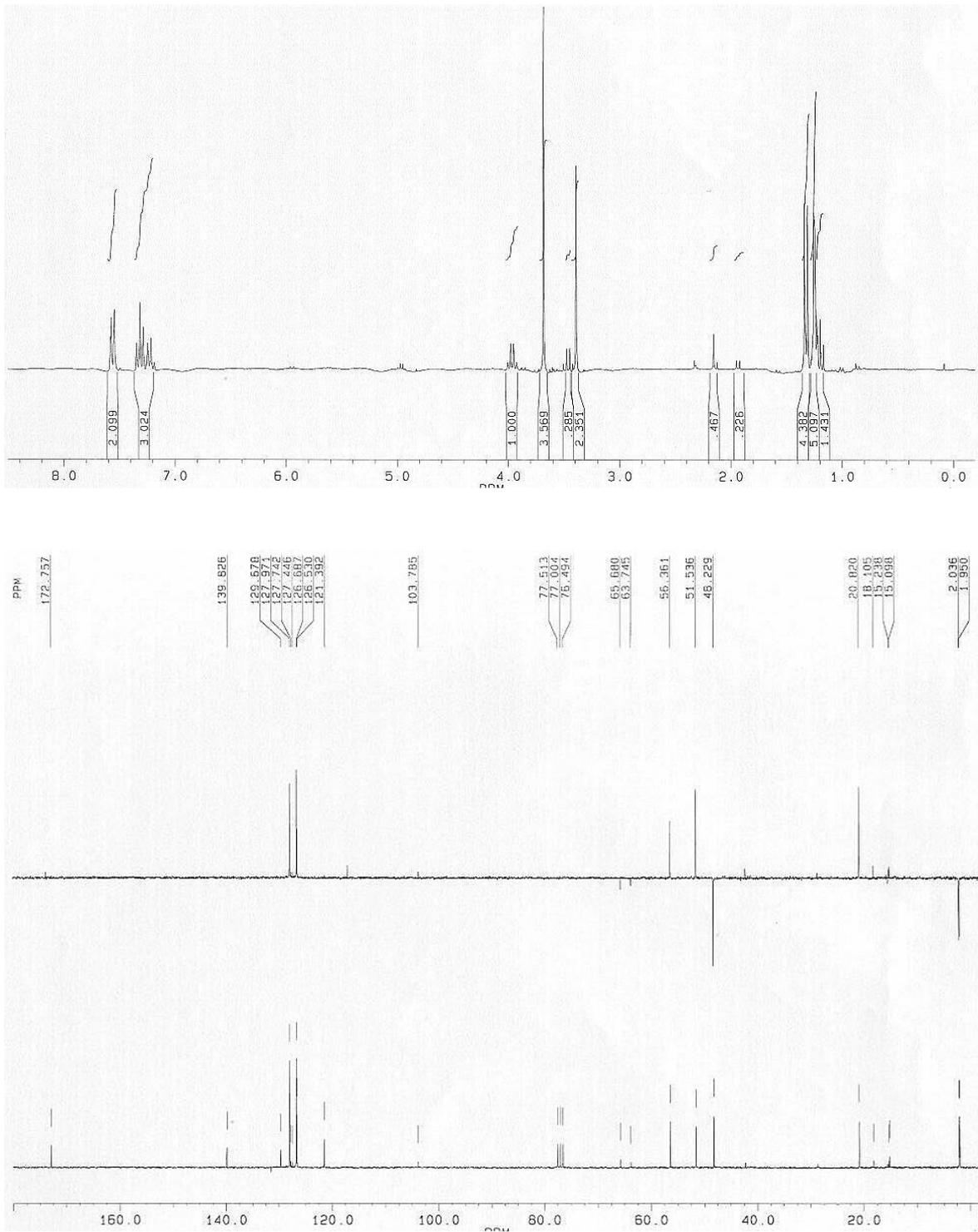
5-{p-(3-Cyclopentenyl)-phenyl}-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäuremethylester (**222**)



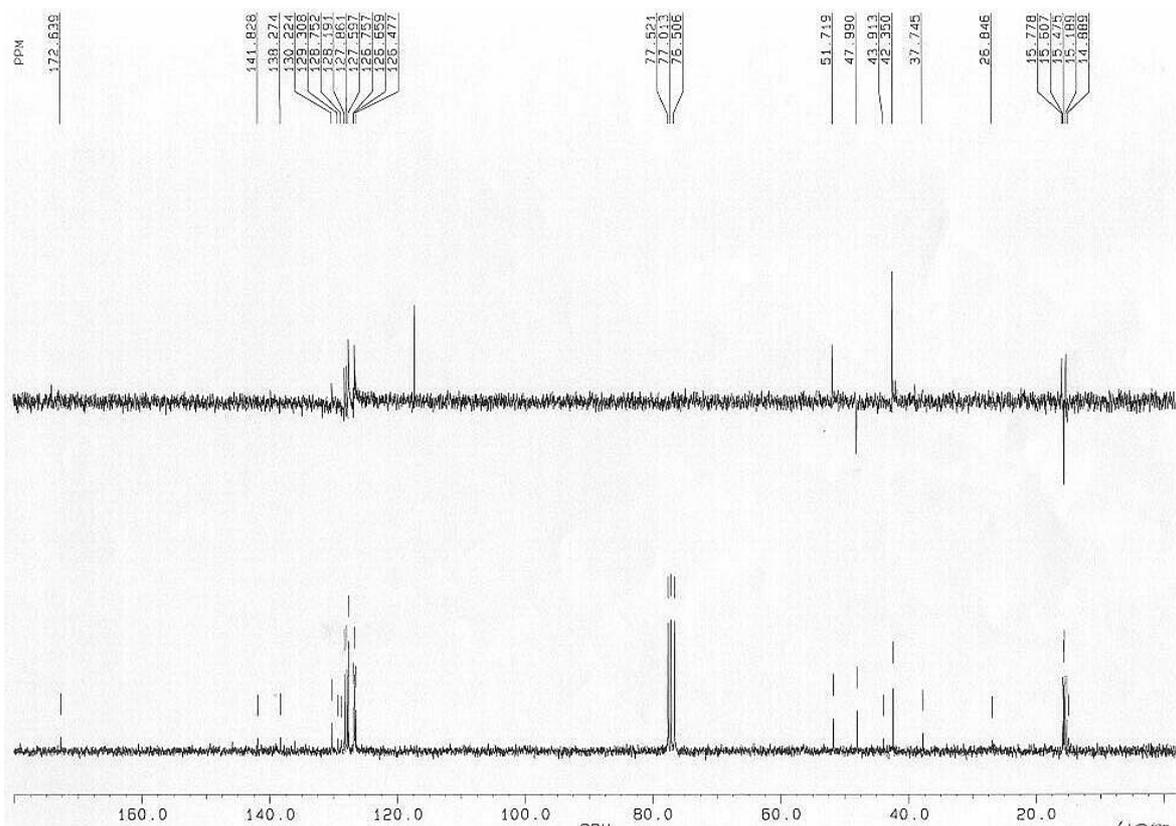
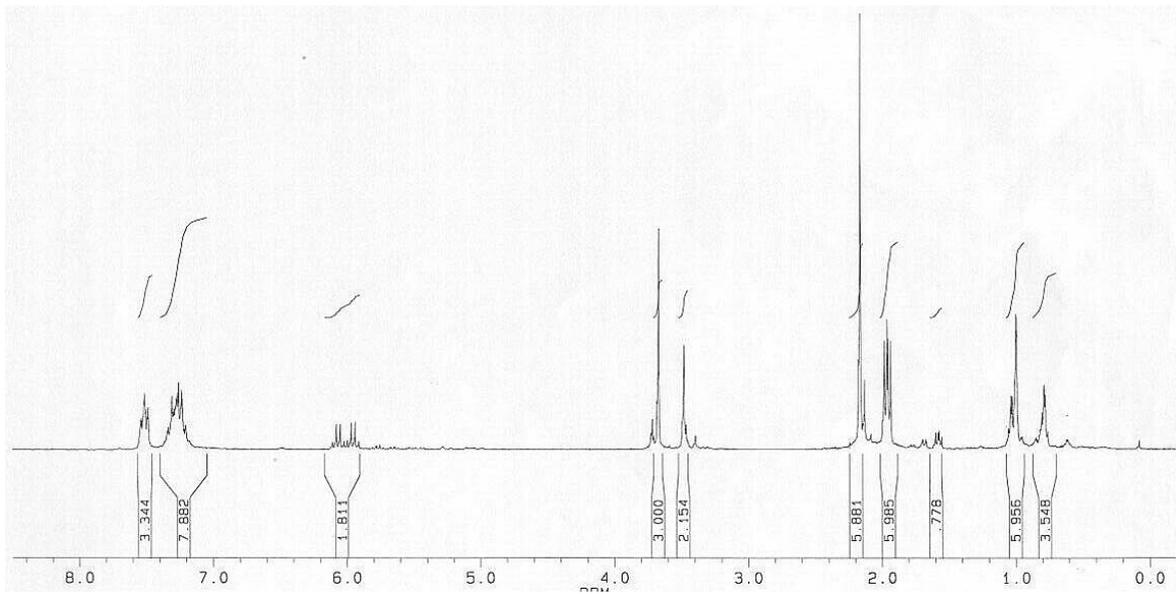
1-Cyclopropyliden-2-(dicyanmethyl)-1-phenyl-propan (**260a**)



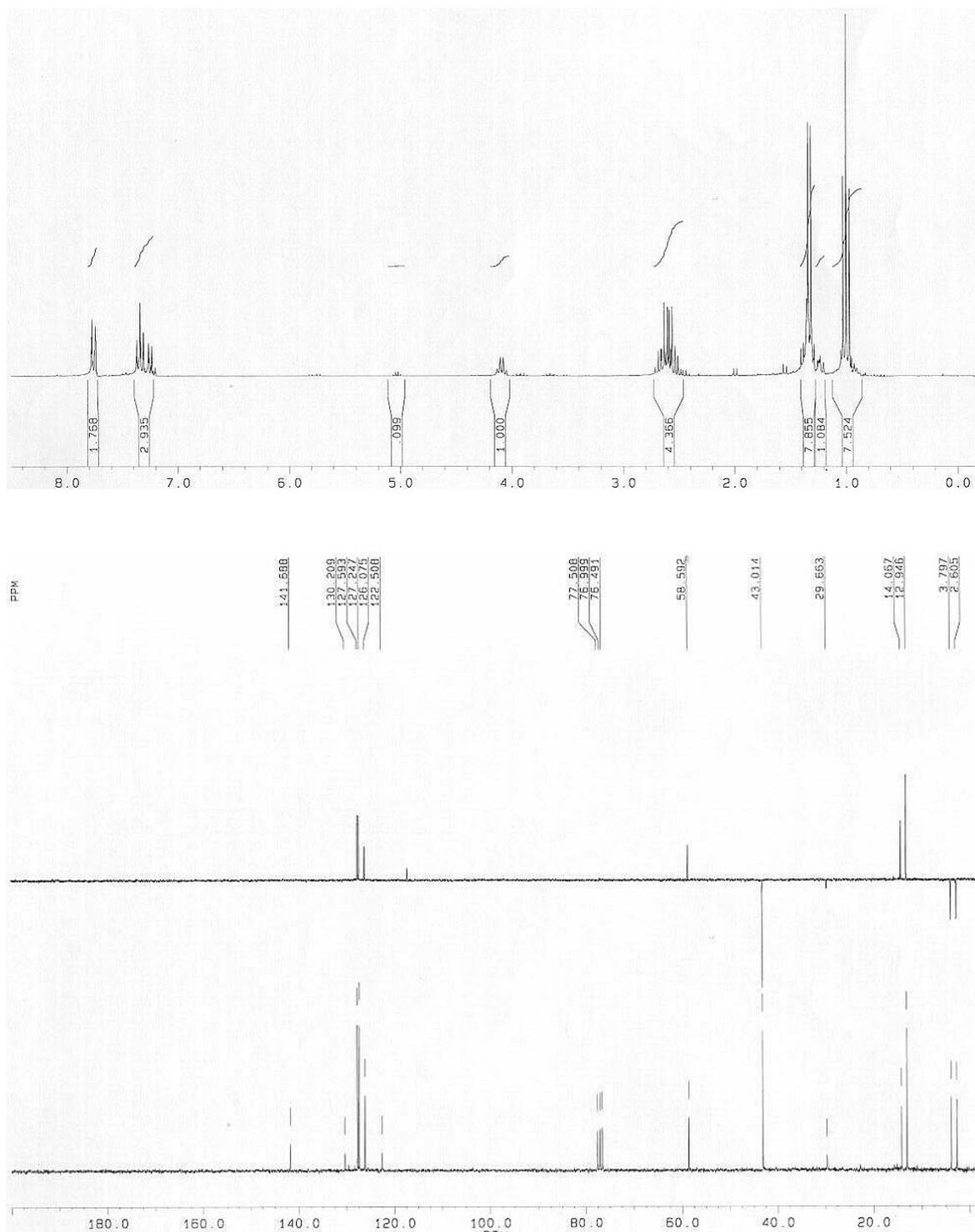
1-Cyclopropyliden-3,3-dicyano-2-methyl-1-phenylbutan (**260b**)



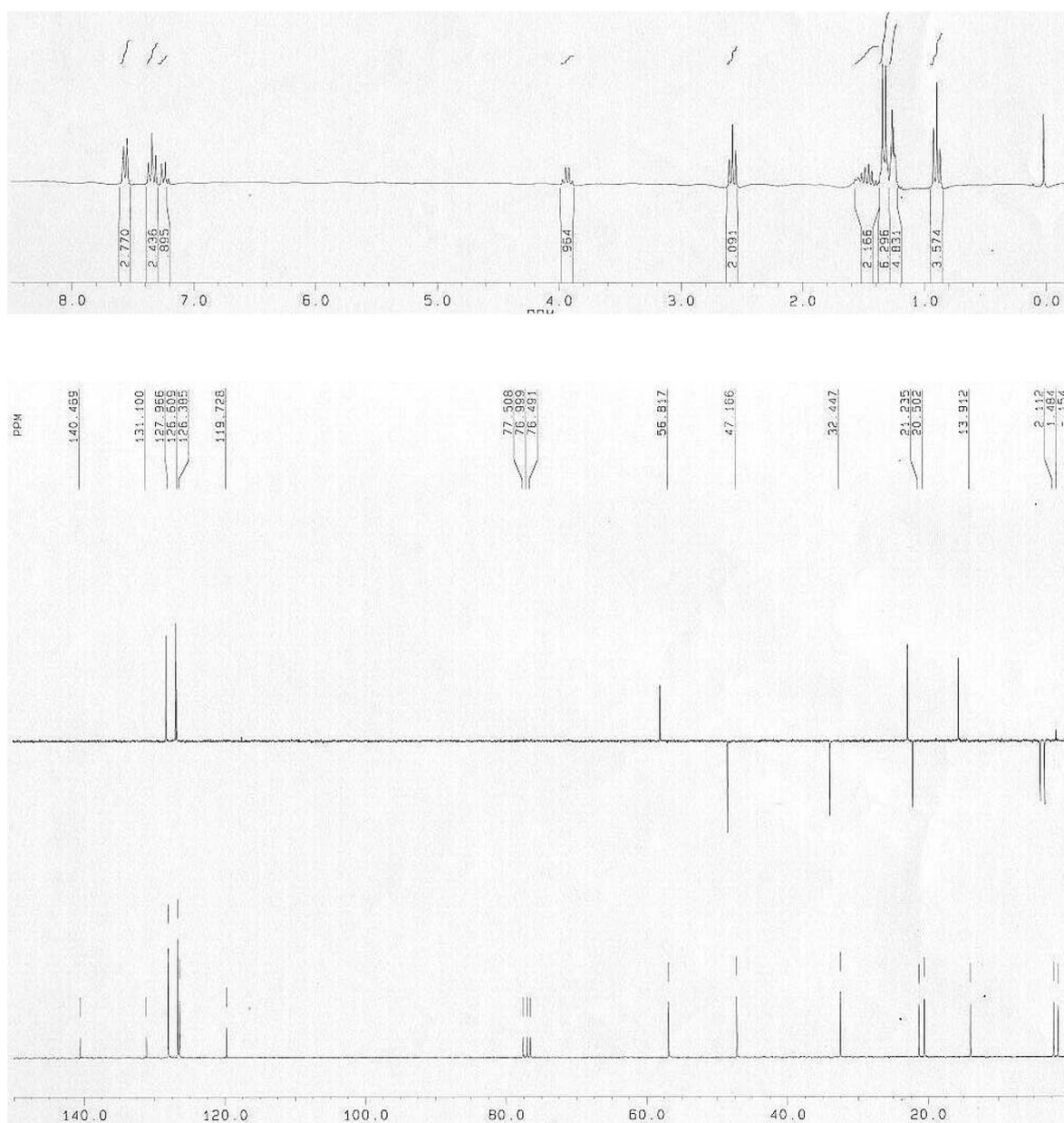
(1-Cyclopropyliden-1-phenylpropan-2-yl-amino)essigsäuremethylester (268)



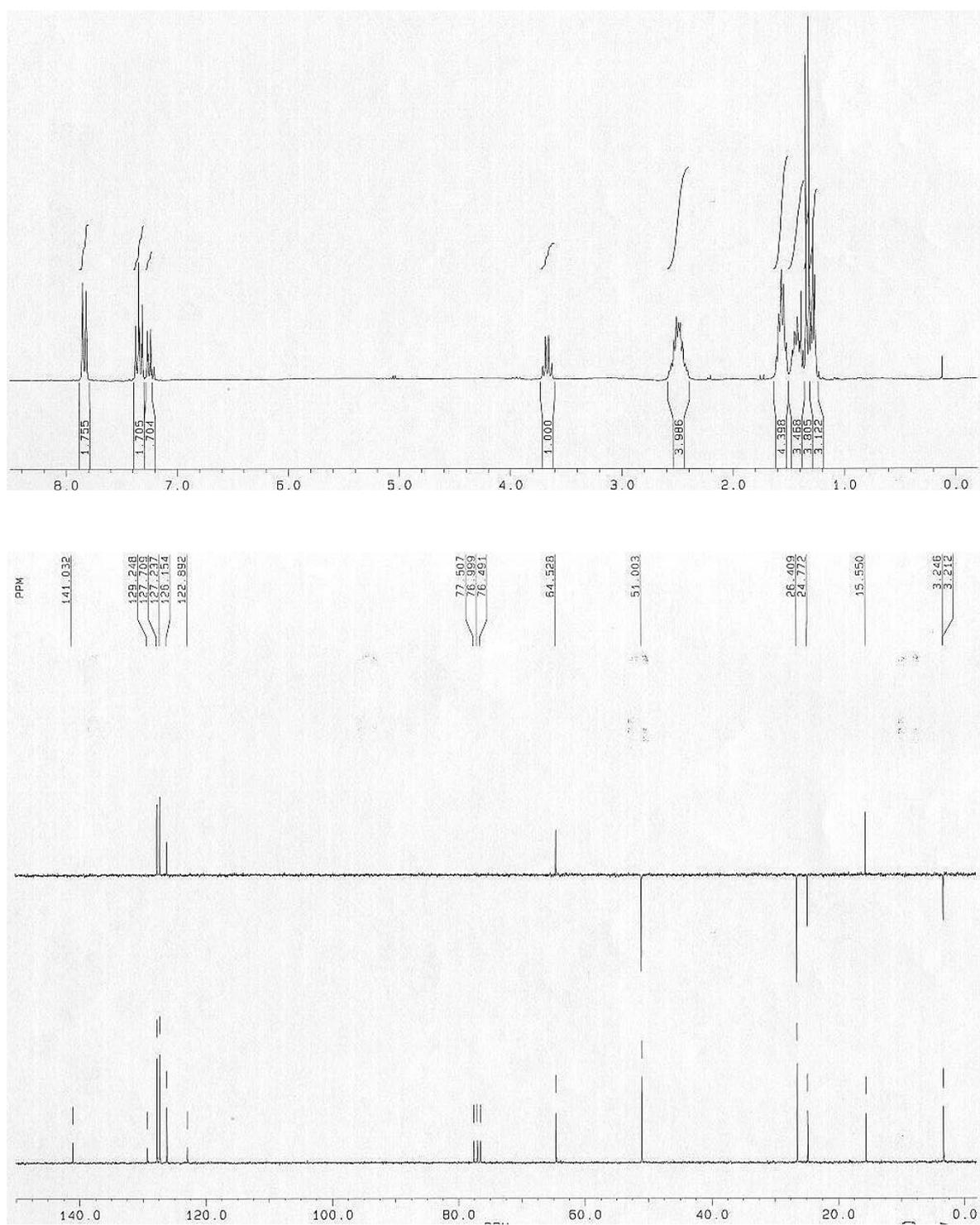
(*E*)-[1-(1-Phenylpropenyl)-cyclopropylamino]essigsäuremethylester [(*E*)-269], (*Z*)-[1-(1-Phenylpropenyl)-cyclopropylamino]essigsäuremethylester [(*Z*)-269]



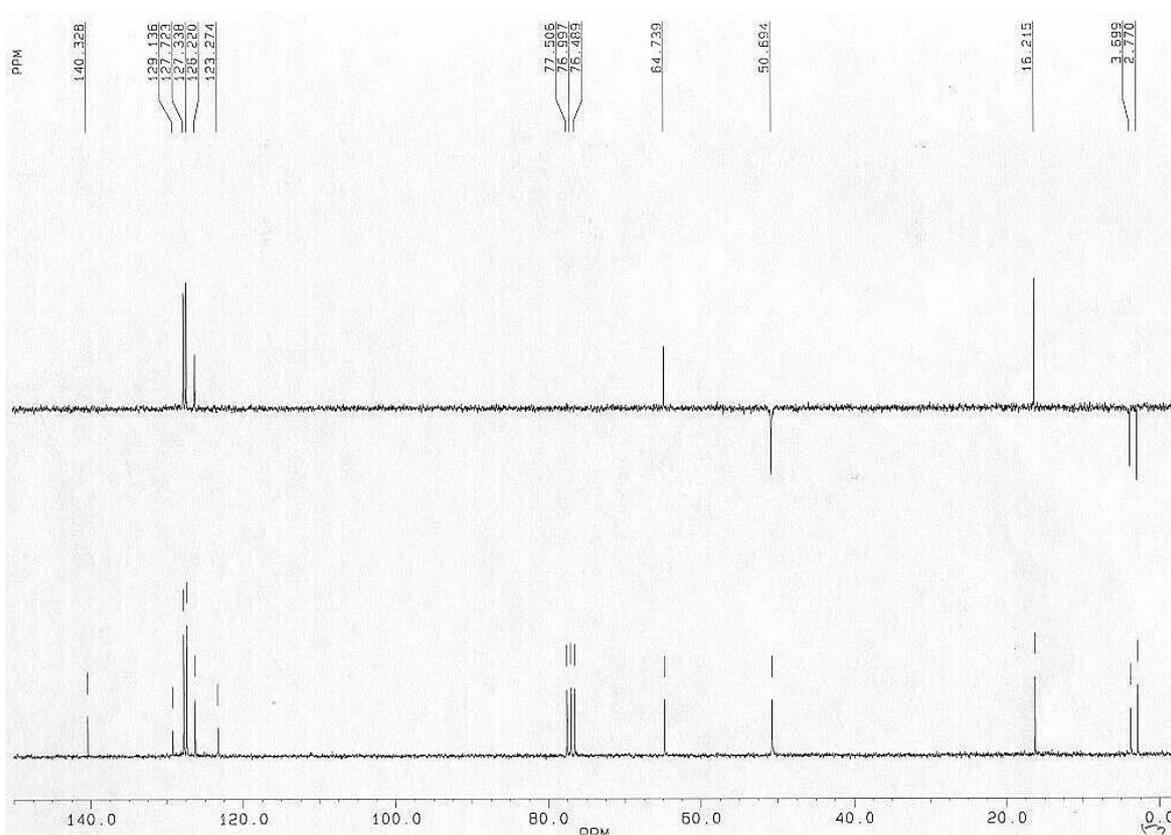
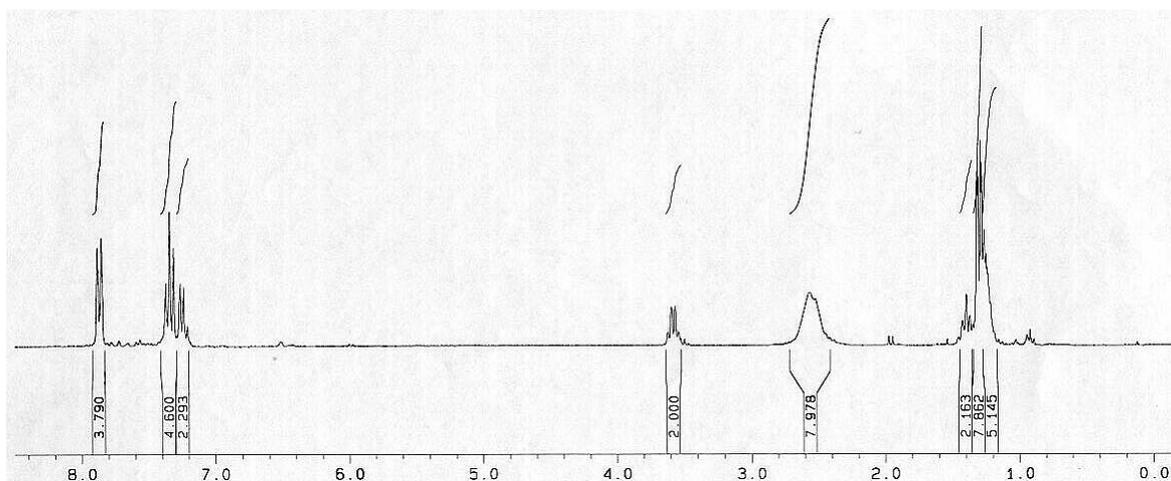
1-Cyclopropylidene-1-phenyl-2-diethylaminopropan (**280a**)



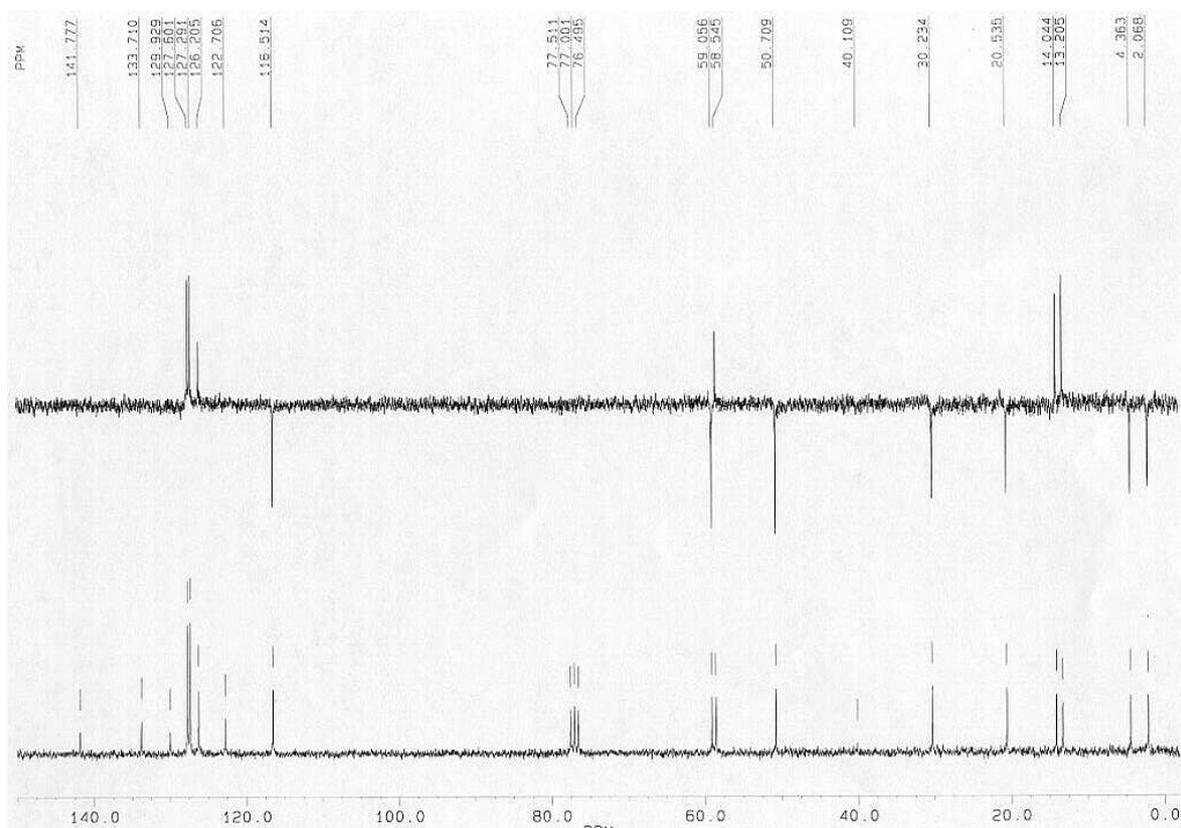
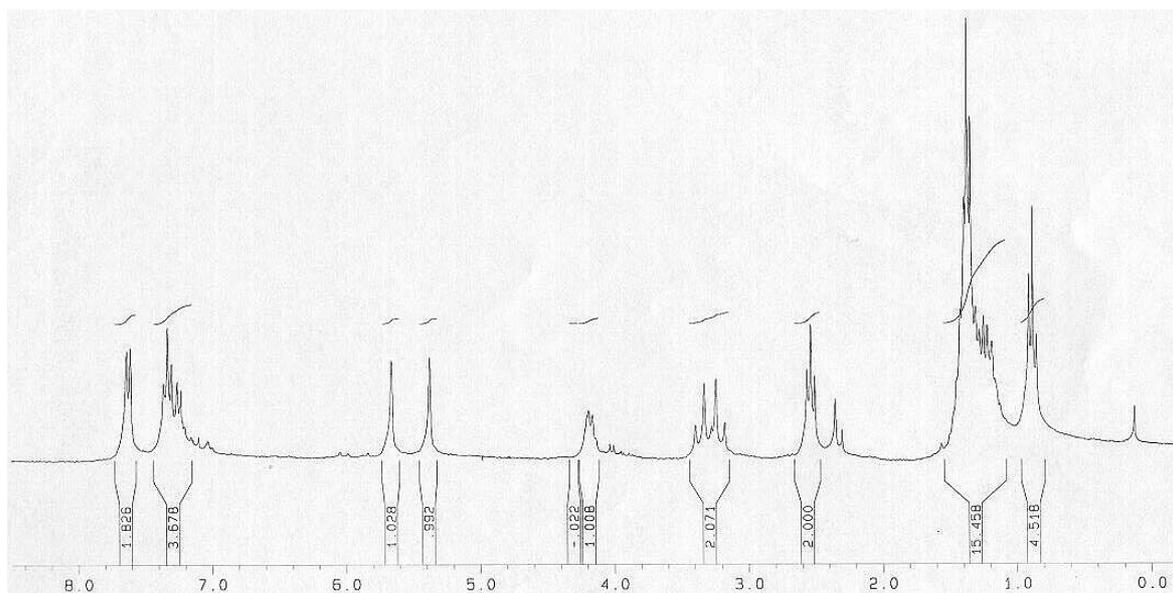
1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-(n-butylamino)propan (**280d**)



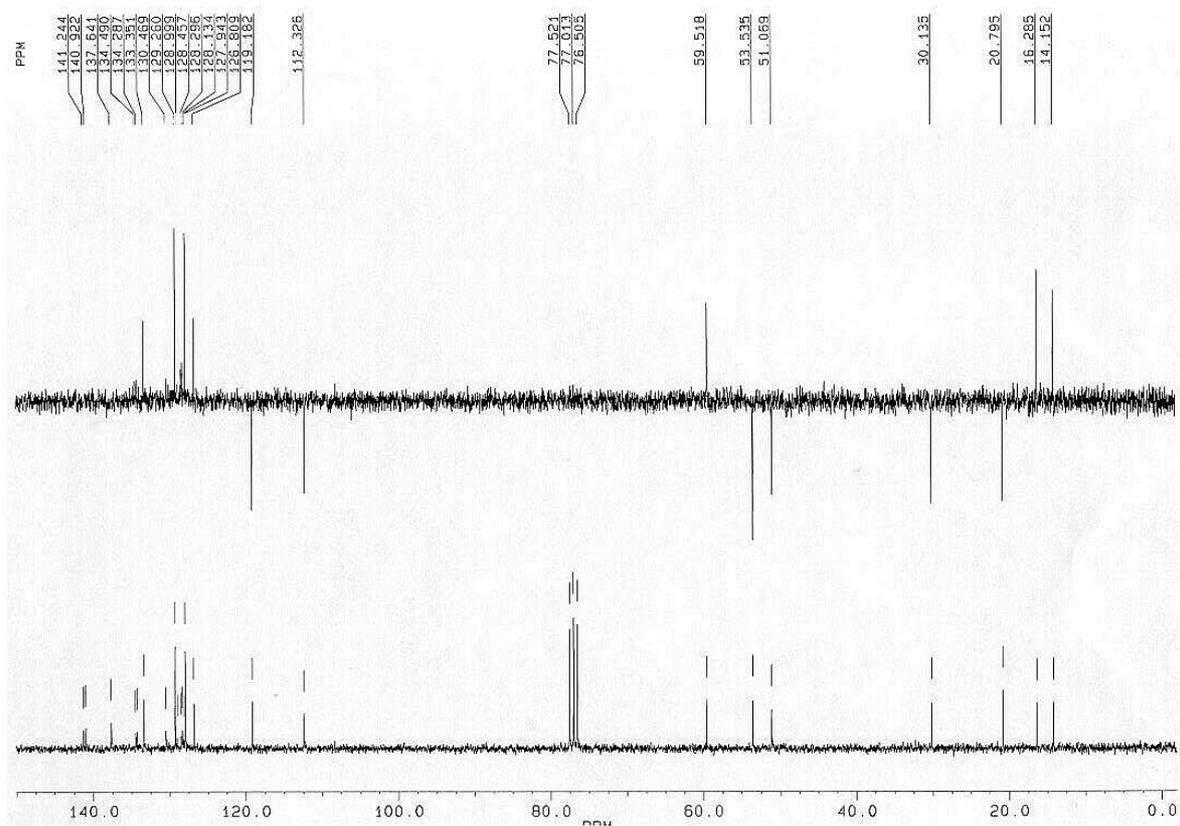
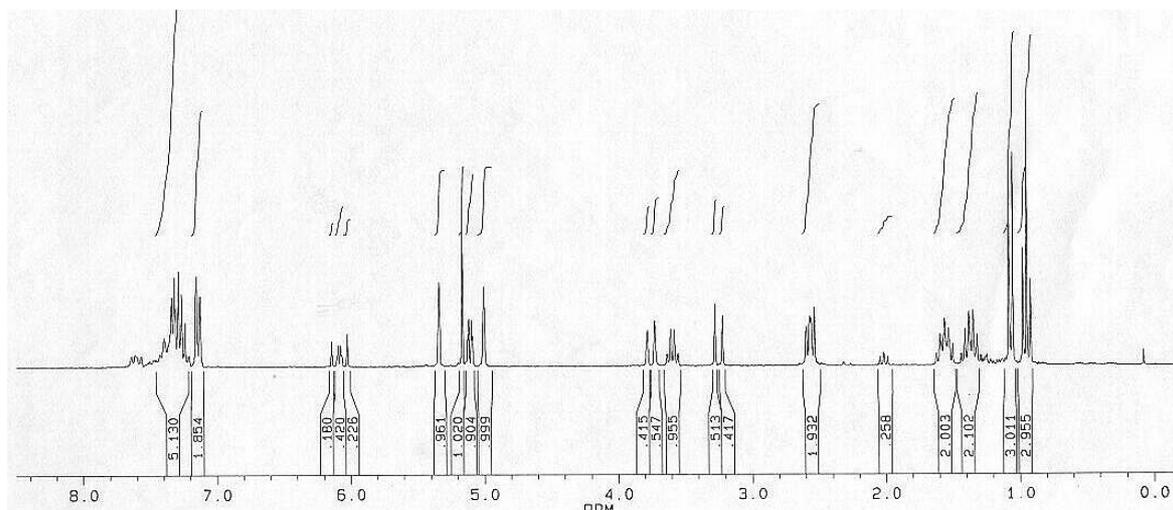
1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-piperidino-propan (**280h**)



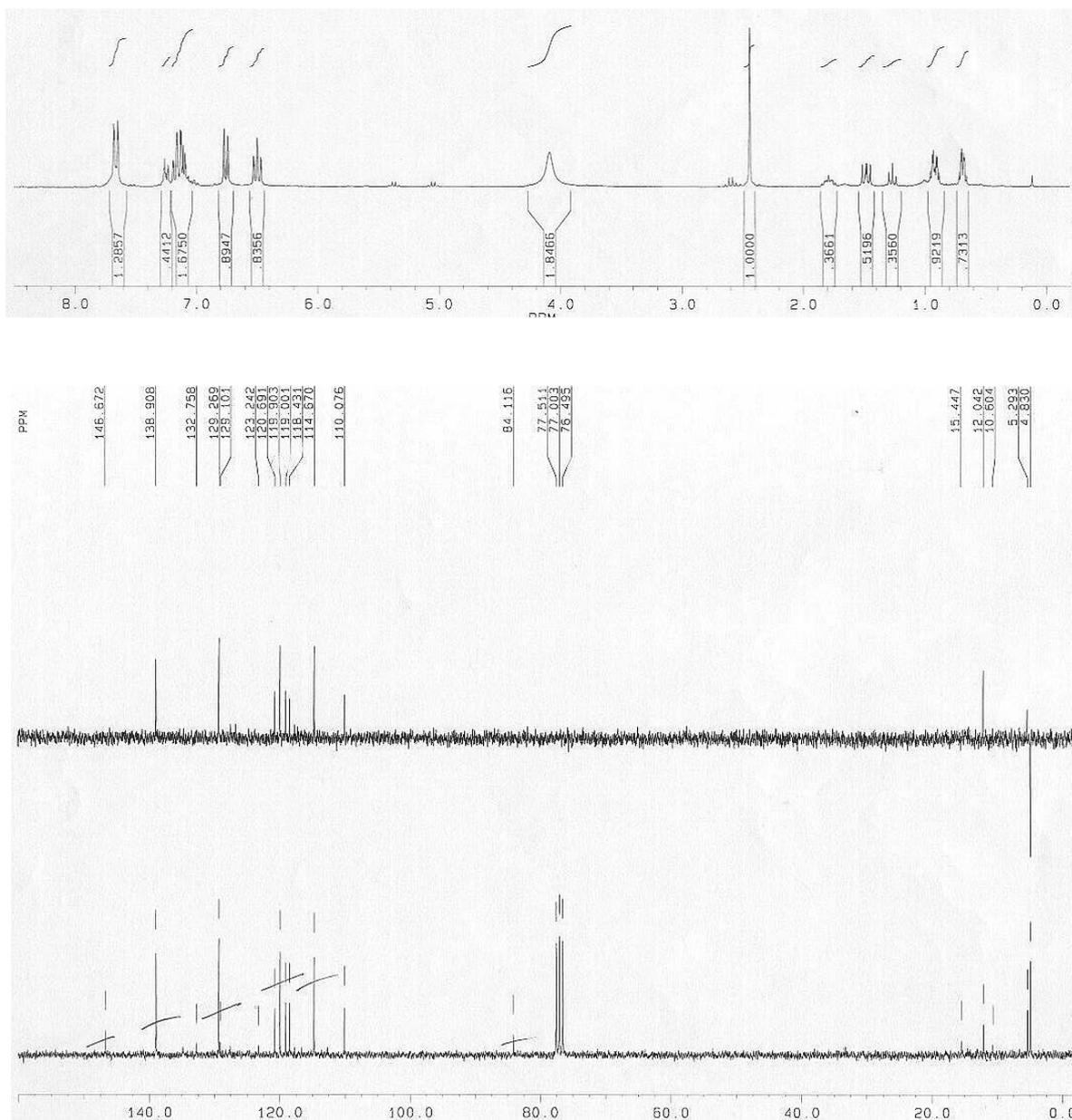
*N,N*-Bis-(1-cyclopropyliden-1-phenylpropan-2-yl)-piperazin (**283**)



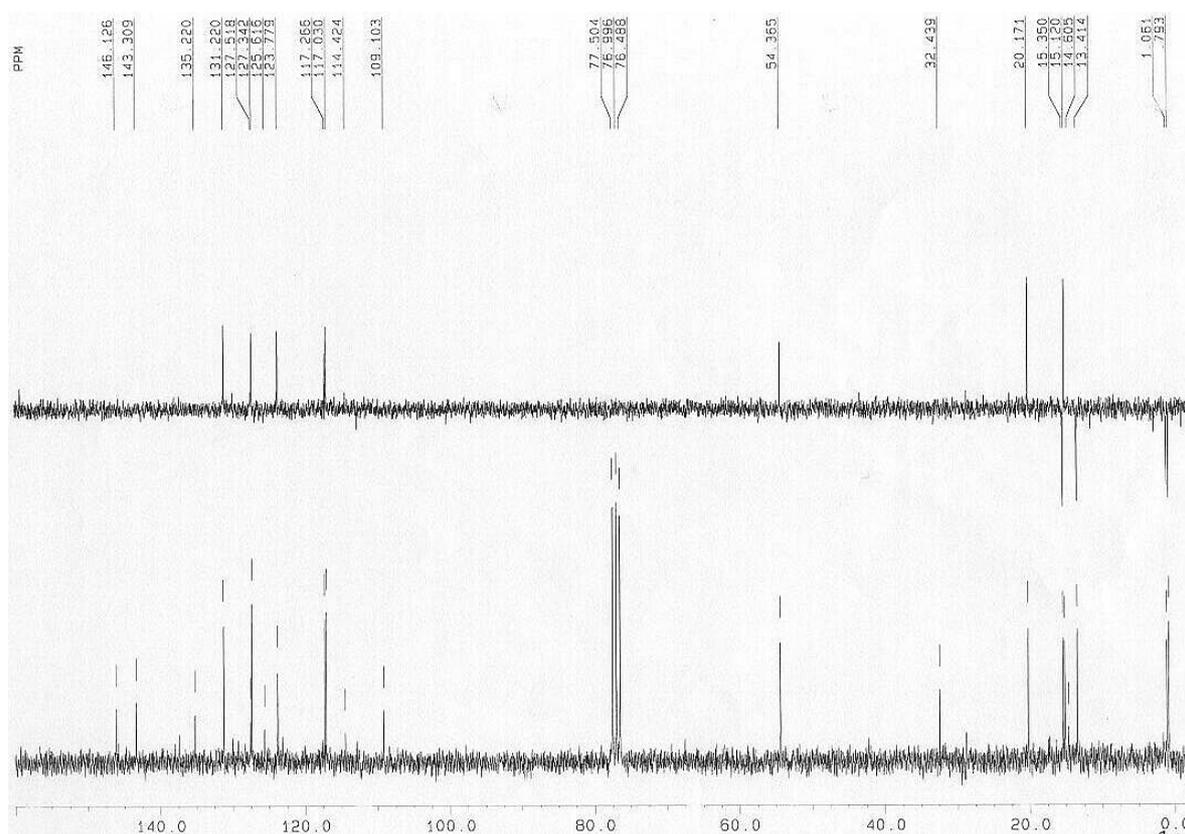
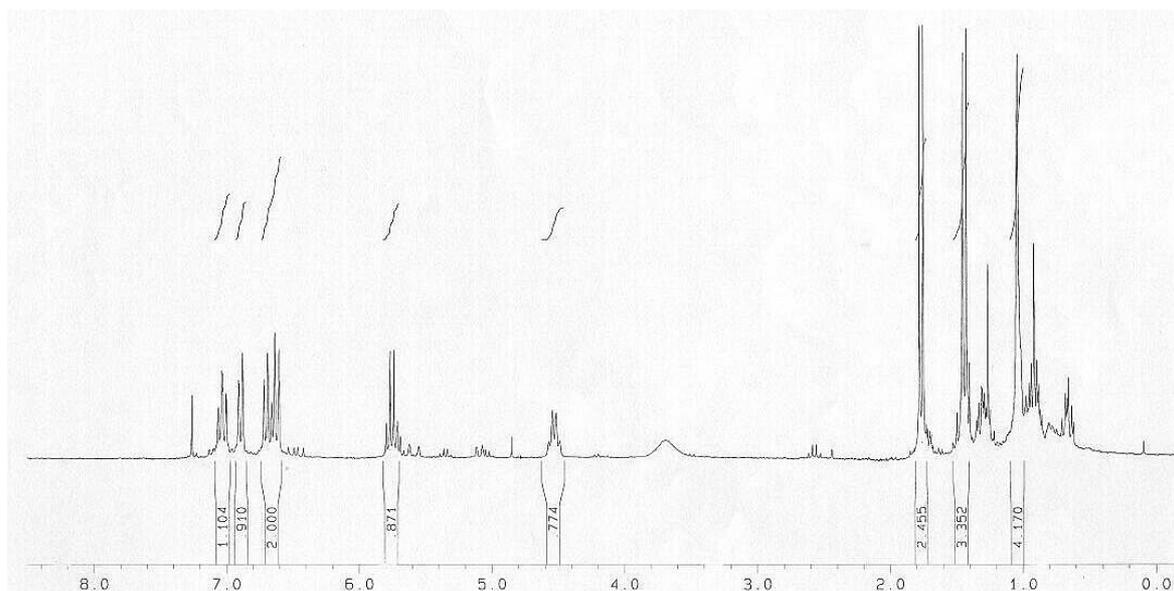
1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-[(2-bromopropen-3-yl)-n-butylamino]propan (**293**)



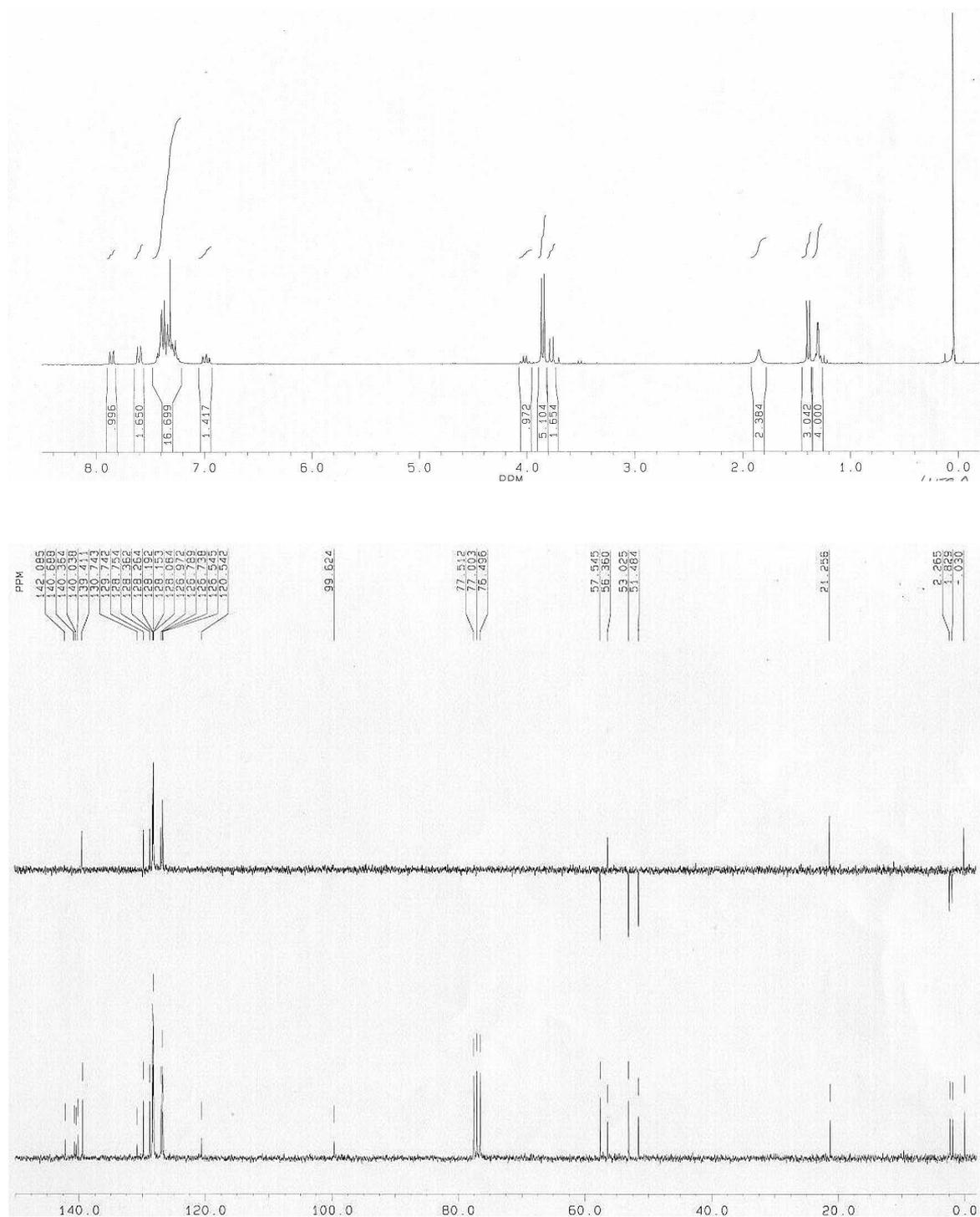
4-Ethenyl-2-methyl-5-methylen-3-phenyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin (**295**)



3-Cyclopropyl-2-methyl-1H-indol (**311**)

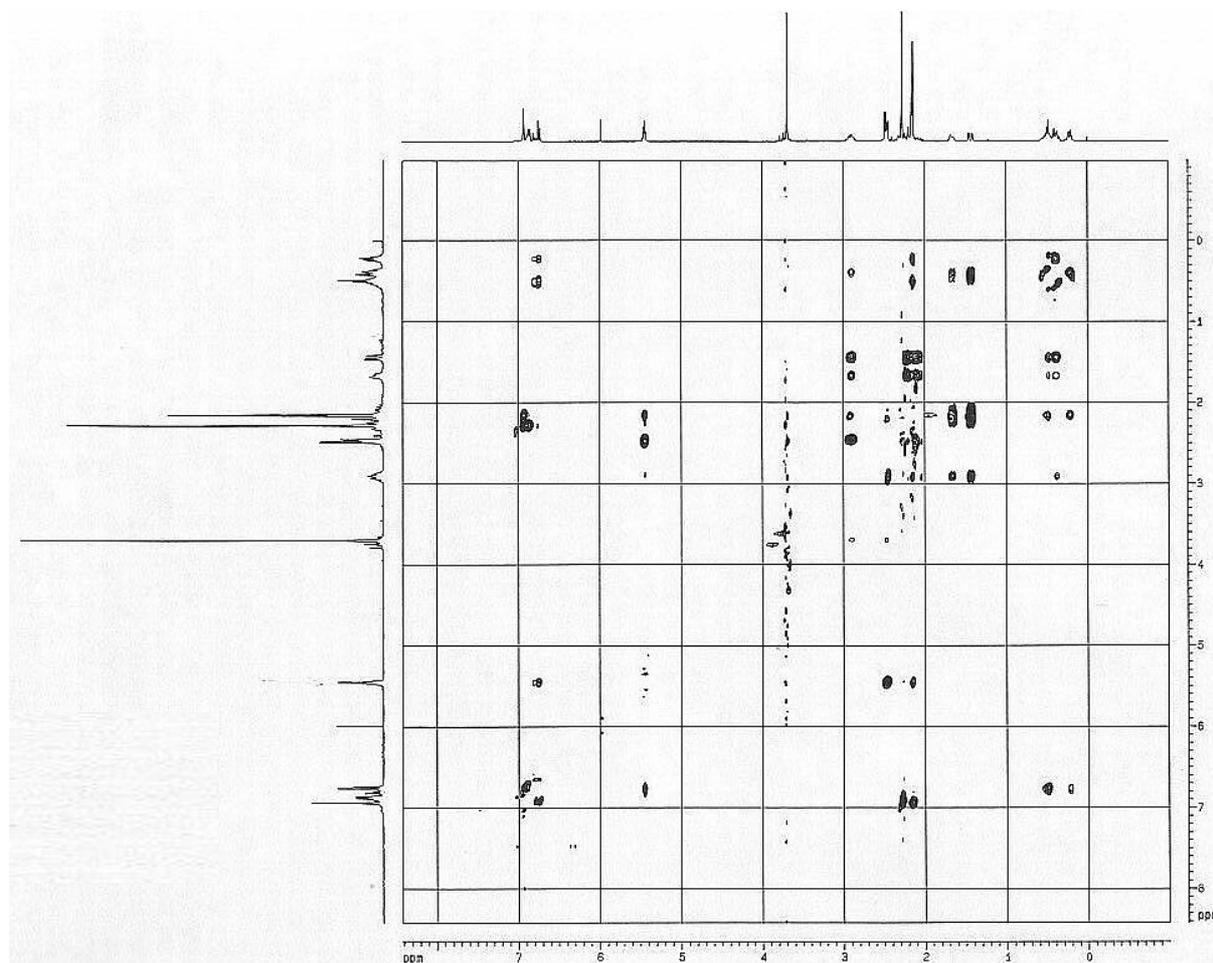


3-Cyclopropyliden-5-ethyliden-[4,4]ethano-2-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benz(b)azepin  
(313)

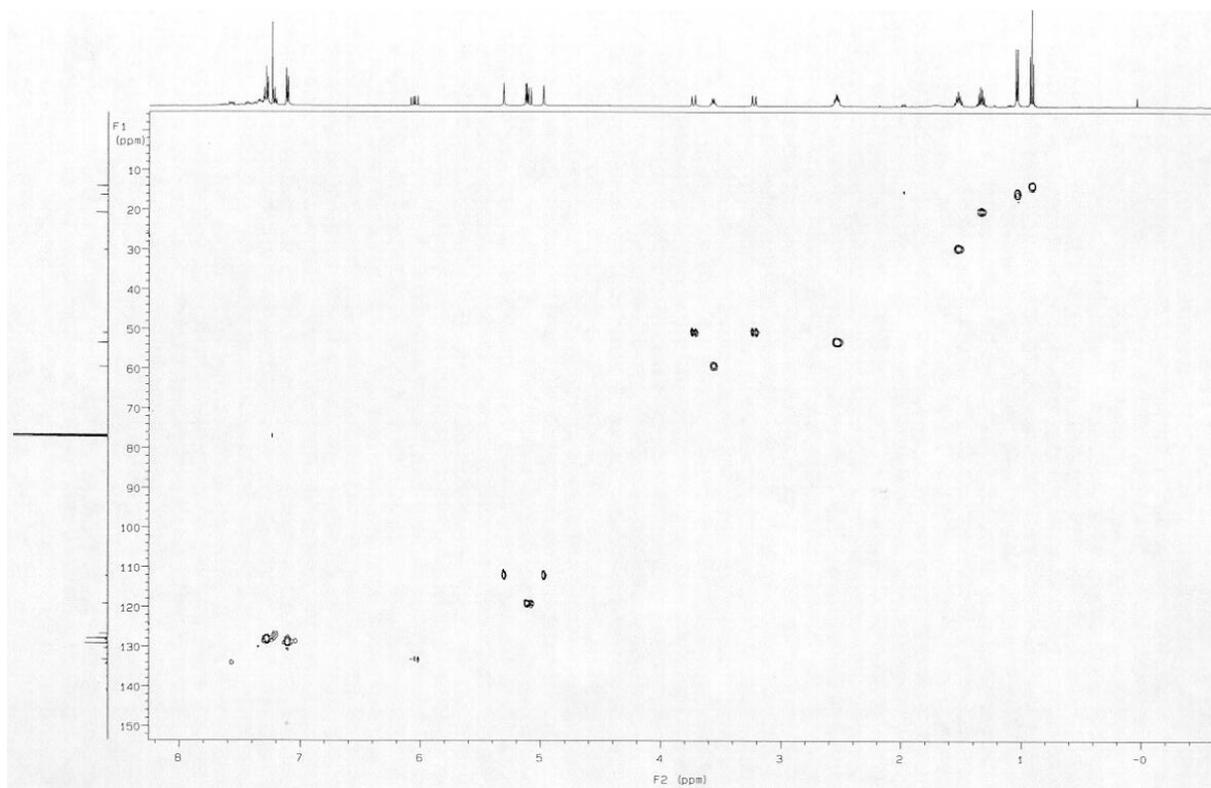


*N*-Benzyl-4-cyclopropyliden-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**327**)

## 2. 2D-NMR-Spektren



*syn*-8-(2,4-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (*syn*-128e-CO<sub>2</sub>Me) und *anti*-8-(2,4-Dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (*anti*-128e-CO<sub>2</sub>Me) – NOESY-Spektrum.



4-Ethenyl-2-methyl-5-methylen-3-phenyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin (**295**) – C,H-COSY.

## G. Röntgenographische Daten

1. 8-(4-Methylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-4,5-dicarbonsäuredimethylester (**95c**)
2. 5-(*p*-Nitrophenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäuremethylester (***p*-135**)
3. 4-[4-(3-Nitropyridinyl)]-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**138**)
4. *N*-Phenyl-8-(2,6-dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-4,5-dicarbonsäureimid (**168**)
5. 8-(2,6-Dimethylphenyl)-4,5-diazaspiro[2.5]oct-7-en-4,5-dicarbonsäure-diethylester (**172**)
6. 1,4-Bis[5'-methoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl]benzol (**177a**)
7. Bromo-[ $\eta^3$ -(1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-propyl)]triphenylphosphinopalladium(II) (**296**)

1. 8-(4-Methylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-4,5-dicarbonsäuredimethylester (**95c**)Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **95c**.

Strukturkennzeichen	<b>95c</b>
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
Molmasse	314.37
Temperatur	150(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Zelldimensionen	a = 14.543(2) Å alpha = 90° b = 5.7066(5) Å beta = 92.303(11)° c = 20.334(2) Å gamma = 90°
Zellvolumen, Z	1686.2(3) Å <sup>3</sup> , 4
Berechnete Dichte	1.238 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.086 mm <sup>-1</sup>
F(000)	672
Kristallgröße	0.80 x 0.60 x 0.50 mm
Gemessener Θ-Bereich	3.51 bis 25.08°
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 17, -6 ≤ k ≤ 6, -24 ≤ l ≤ 24
Anzahl der gemessenen Reflexe	5415
Unabhängige Reflexe	2988 [R(int) = 0.0197]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	2988 / 0 / 211
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.063
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0487, wR2 = 0.1353
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0533, wR2 = 0.1403
Größtes Maximum und Minimum	0.296 und -0.221 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für **95c**.

O(1)-C(16)	1.333(2)	C(8)-C(3)-C(4)	113.17(13)
O(1)-C(18)	1.446(2)	C(1)-C(3)-C(4)	118.03(14)
C(1)-C(2)	1.497(3)	C(2)-C(3)-C(4)	120.54(14)
C(1)-C(3)	1.515(2)	C(17)-O(4)-C(19)	116.0(2)
C(2)-C(3)	1.517(2)	C(16)-C(4)-C(5)	110.07(13)
O(2)-C(16)	1.201(2)	C(16)-C(4)-C(3)	111.95(13)
O(3)-C(17)	1.196(2)	C(5)-C(4)-C(3)	109.24(14)
C(3)-C(8)	1.501(2)	C(17)-C(5)-C(4)	111.79(14)
C(3)-C(4)	1.539(2)	C(17)-C(5)-C(6)	108.37(13)
O(4)-C(17)	1.331(2)	C(4)-C(5)-C(6)	110.91(14)
O(4)-C(19)	1.446(2)	C(7)-C(6)-C(5)	112.23(13)
C(4)-C(16)	1.520(2)	C(8)-C(7)-C(6)	124.7(2)
C(4)-C(5)	1.529(2)	C(7)-C(8)-C(9)	119.37(14)
C(5)-C(17)	1.520(2)	C(7)-C(8)-C(3)	121.51(14)
C(5)-C(6)	1.536(2)	C(9)-C(8)-C(3)	119.12(14)
C(6)-C(7)	1.502(2)	C(14)-C(9)-C(10)	117.7(2)
C(7)-C(8)	1.334(2)	C(14)-C(9)-C(8)	120.8(2)
C(8)-C(9)	1.497(2)	C(10)-C(9)-C(8)	121.5(2)
C(9)-C(14)	1.388(3)	C(9)-C(10)-C(11)	120.8(2)
C(9)-C(10)	1.393(2)	C(12)-C(11)-C(10)	121.4(2)
C(10)-C(11)	1.394(2)	C(11)-C(12)-C(13)	117.7(2)
C(11)-C(12)	1.382(3)	C(11)-C(12)-C(15)	121.9(2)
C(12)-C(13)	1.389(3)	C(13)-C(12)-C(15)	120.4(2)
C(12)-C(15)	1.514(2)	C(12)-C(13)-C(14)	121.2(2)
C(13)-C(14)	1.390(3)	C(9)-C(14)-C(13)	121.2(2)
C(16)-O(1)-C(18)	115.96(14)	O(2)-C(16)-O(1)	123.2(2)
C(2)-C(1)-C(3)	60.51(12)	O(2)-C(16)-C(4)	125.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)	60.32(12)	O(1)-C(16)-C(4)	111.22(14)
C(8)-C(3)-C(1)	119.06(14)	O(3)-C(17)-O(4)	123.8(2)
C(8)-C(3)-C(2)	116.85(14)	O(3)-C(17)-C(5)	126.0(2)
C(1)-C(3)-C(2)	59.17(13)	O(4)-C(17)-C(5)	110.2(2)

2. 5-(*p*-Nitrophenyl)-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-4-carbonsäuremethylester (***p*-135**)Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für ***p*-135**.

Strukturkennzeichen	<b><i>p</i>-135</b>
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>
Molmasse	363.40
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	a = 780.64(7) pm alpha 111.678(5)° b = 1141.41(10) pm beta 108.215(5)° c = 1149.02(10) pm gamma = 91.304(5)°
Zellvolumen, Z	0.89258(14) nm <sup>3</sup> , 2
Berechnete Dichte	1.352 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.093 mm <sup>-1</sup>
F(000)	384
Kristallgröße	0.70 x 0.60 x 0.50 mm <sup>3</sup>
Gemessener $\Theta$ -Bereich	1.94 bis 24.58°
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -7 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13
Anzahl der gemessenen Reflexe	10902
Unabhängige Reflexe	2944 [R(int) = 0.0594]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	2944 / 0 / 245
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.271
Endgültige R-Werte [I > 2 σ(I)]	R1 = 0.0757, wR2 = 0.1373
R-Werte (Sämtliche Daten)	R1 = 0.0935, wR2 = 0.1432
Größtes Maximum und Minimum	0.218 und -0.217 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für *p*-135.

O(1)-C(21)	121.0(4)	C(17)-C(18)-C(19)	121.2(3)	C(9)-C(10)-C(11)	120.8(3)
O(2)-C(21)	133.6(4)	C(17)-C(18)-N(1)	119.2(3)	C(7)-C(6)-C(5)	111.6(2)
O(2)-C(22)	144.8(4)	C(19)-C(18)-N(1)	119.5(3)	C(18)-C(17)-C(16)	118.6(3)
O(3)-N(1)	123.1(3)	O(4)-N(1)-O(3)	123.4(3)	C(1)-C(2)-C(3)	60.7(2)
C(18)-C(17)	137.8(4)	O(4)-N(1)-C(18)	118.1(3)	C(13)-C(12)-C(11)	119.0(3)
C(18)-C(19)	138.6(4)	O(3)-N(1)-C(18)	118.5(3)	C(12)-C(11)-C(10)	120.4(3)
C(18)-N(1)	146.5(4)	C(7)-C(8)-C(9)	121.5(3)		
O(4)-N(1)	123.0(3)	C(7)-C(8)-C(3)	121.7(3)		
C(8)-C(7)	133.8(4)	C(9)-C(8)-C(3)	116.8(2)		
C(8)-C(9)	150.3(4)	C(8)-C(7)-C(6)	123.9(3)		
C(8)-C(3)	150.5(4)	O(1)-C(21)-O(2)	123.7(3)		
C(7)-C(6)	150.4(4)	O(1)-C(21)-C(4)	125.1(3)		
C(21)-C(4)	151.1(4)	O(2)-C(21)-C(4)	111.2(3)		
C(5)-C(15)	151.6(4)	C(15)-C(5)-C(4)	114.3(3)		
C(5)-C(4)	153.5(4)	C(15)-C(5)-C(6)	111.5(2)		
C(5)-C(6)	154.7(4)	C(4)-C(5)-C(6)	107.4(2)		
C(3)-C(2)	151.5(4)	C(8)-C(3)-C(2)	119.2(3)		
C(3)-C(1)	152.0(4)	C(8)-C(3)-C(1)	118.2(3)		
C(3)-C(4)	154.0(4)	C(2)-C(3)-C(1)	59.0(2)		
C(15)-C(20)	138.8(4)	C(8)-C(3)-C(4)	112.7(2)		
C(15)-C(16)	139.5(4)	C(2)-C(3)-C(4)	117.4(3)		
C(20)-C(19)	138.0(4)	C(1)-C(3)-C(4)	120.4(3)		
C(9)-C(10)	138.8(4)	C(20)-C(15)-C(16)	118.4(3)		
C(9)-C(14)	139.3(4)	C(20)-C(15)-C(5)	119.4(3)		
C(16)-C(17)	138.7(4)	C(16)-C(15)-C(5)	122.2(3)		
C(13)-C(14)	138.0(4)	C(19)-C(20)-C(15)	121.0(3)		
C(13)-C(12)	138.1(5)	C(10)-C(9)-C(14)	118.2(3)		
C(1)-C(2)	149.4(4)	C(10)-C(9)-C(8)	122.2(3)		
C(10)-C(11)	139.0(5)	C(14)-C(9)-C(8)	119.6(3)		
C(12)-C(11)	138.1(5)	C(17)-C(16)-C(15)	121.4(3)		
C(21)-O(2)-C(22)	117.2(2)	C(20)-C(19)-C(18)	119.4(3)		
C(13)-C(14)-C(9)	120.8(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.8(3)		
C(5)-C(4)-C(3)	109.2(2)	C(21)-C(4)-C(5)	112.4(2)		
C(2)-C(1)-C(3)	60.3(2)	C(21)-C(4)-C(3)	112.2(2)		

3. 4-[4-(3-Nitropyridinyl)]-8-phenylspiro[2.5]oct-7-en-5-carbonsäuremethylester (**138**)Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **138**.

Strukturkennzeichen	<b>138</b>
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Molmasse	364.39
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	a = 7.207(2) Å alpha = 88.28(5)° b = 14.767(8) Å beta = 86.01(3)° c = 17.113(6) Å gamma = 82.91(3)°
Zellvolumen, Z	1802.6(13) Å <sup>3</sup> , 4
Berechnete Dichte	1.343 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.094 mm <sup>-1</sup>
F(000)	768
Kristallgröße	1.00 x 0.20 x 0.20 mm
Gemessener Θ-Bereich	3.58 bis 22.52°
Indexgrenzen	-7 ≤ h ≤ 7, -15 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 18
Anzahl der gemessenen Reflexe	4703
Unabhängige Reflexe	4703 [R(int) = 0.0000]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	4699 / 0 / 490
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.020
Endgültige R-Werte [I > 2 σ(I)]	R1 = 0.0751, wR2 = 0.1749
R-Werte (Sämtliche Daten)	R1 = 0.1089, wR2 = 0.2086
Größtes Maximum und Minimum	0.564 und -0.285 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **138**.

C(1'')-C(6'')	1.382(6)	C(6'')-C(1'')-C(2'')	114.1(4)
C(1'')-C(2'')	1.388(7)	C(6'')-C(1'')-C(4)	124.7(4)
C(1'')-C(4)	1.543(7)	C(2'')-C(1'')-C(4)	121.2(4)
C(1')-C(2')	1.382(7)	C(2')-C(1')-C(6')	118.8(4)
C(1')-C(6')	1.391(7)	C(2')-C(1')-C(8)	121.0(4)
C(1')-C(8)	1.488(6)	C(6')-C(1')-C(8)	120.1(4)
C(1)-C(2)	1.492(7)	C(2)-C(1)-C(3)	60.6(3)
C(1)-C(3)	1.516(6)	C(1')-C(2')-C(3')	120.4(5)
C(2')-C(3')	1.392(7)	C(3'')-C(2'')-C(1'')	120.8(5)
C(2'')-C(3'')	1.373(7)	C(1)-C(2)-C(3)	60.5(3)
C(2)-C(3)	1.518(6)	C(8)-C(3)-C(4)	116.1(4)
C(3)-C(8)	1.504(6)	C(8)-C(3)-C(1)	116.3(4)
C(3)-C(4)	1.516(6)	C(4)-C(3)-C(1)	116.3(4)
C(3'')-N(4'')	1.336(6)	C(8)-C(3)-C(2)	121.2(4)
C(3')-C(4')	1.375(7)	C(4)-C(3)-C(2)	115.6(4)
N(4'')-C(5'')	1.328(6)	C(1)-C(3)-C(2)	58.9(3)
C(4)-C(5)	1.546(6)	N(4'')-C(3'')-C(2'')	124.8(5)
C(4')-C(5')	1.377(7)	C(4')-C(3')-C(2')	119.9(5)
C(5)-C(51)	1.517(7)	C(5'')-N(4'')-C(3'')	115.3(4)
C(5)-C(6)	1.523(6)	C(3)-C(4)-C(1'')	114.0(4)
C(5'')-C(6'')	1.393(7)	C(3)-C(4)-C(5)	109.5(4)
C(5')-C(6')	1.384(7)	C(1'')-C(4)-C(5)	110.2(4)
N(6)-O(62)	1.227(5)	C(3')-C(4')-C(5')	120.4(5)
N(6)-O(61)	1.229(5)	C(51)-C(5)-C(6)	110.8(4)
N(6)-C(6'')	1.468(6)	C(51)-C(5)-C(4)	109.0(4)
C(6)-C(7)	1.489(6)	C(6)-C(5)-C(4)	111.0(4)
C(7)-C(8)	1.337(6)	N(4'')-C(5'')-C(6'')	122.9(5)
O(52)-C(51)	1.197(6)	C(4')-C(5')-C(6')	119.6(5)
C(51)-O(53)	1.440(6)	O(62)-N(6)-O(61)	124.5(4)
C(51)-O(53)	1.352(6)	O(62)-N(6)-C(6'')	118.2(4)
C(1%) - C(2%)	1.390(7)	O(61)-N(6)-C(6'')	117.2(4)
C(1'')-C(6'')-C(5'')	122.0(4)	C(5*)-C(4*)-C(3*)	107.2(4)
C(1'')-C(6'')-N(6)	123.2(4)	C(1%) - C(4*)-C(3*)	112.9(4)
C(5'')-C(6'')-N(6)	114.8(4)	C(5#)-C(4#)-C(3#)	121.1(5)
C(5')-C(6')-C(1')	120.8(5)	N(4%) - C(5%) - C(6%)	124.1(4)
C(7)-C(6)-C(5)	112.8(4)	C(4#)-C(5#)-C(6#)	119.4(5)

C(8)-C(7)-C(6)	124.7(4)	C(6*)-C(5*)-C(4*)	113.4(5)
C(7)-C(8)-C(1')	120.2(4)	C(6*)-C(5*)-C(51*)	112.1(5)
C(7)-C(8)-C(3)	120.1(4)	C(4*)-C(5*)-C(51*)	107.1(4)
C(1')-C(8)-C(3)	119.7(4)	O(62%)-N(6%)-O(61%)	119.7(4)
O(52)-C(51)-O(53)	122.1(5)	O(62%)-N(6%)-C(6%)	121.3(4)
O(52)-C(51)-C(5)	127.0(5)	O(61%)-N(6%)-C(6%)	119.0(4)
O(53)-C(51)-C(5)	110.9(4)	C(5%)-C(6%)-C(1%)	120.9(4)
C(51)-O(53)-C(51)	115.5(4)	C(5%)-C(6%)-N(6%)	115.4(4)
C(2%)-C(1%)-C(6%)	113.9(4)	C(1%)-C(6%)-N(6%)	123.6(4)
C(2%)-C(1%)-C(4*)	121.0(4)	C(1#)-C(6#)-C(5#)	120.4(5)
C(6%)-C(1%)-C(4*)	125.1(4)	C(7*)-C(6*)-C(5*)	112.3(4)
C(2#)-C(1#)-C(6#)	118.6(5)	C(8*)-C(7*)-C(6*)	123.1(5)
C(2#)-C(1#)-C(8*)	123.6(4)	C(7*)-C(8*)-C(3*)	120.9(5)
C(6#)-C(1#)-C(8*)	117.6(4)	C(7*)-C(8*)-C(1#)	117.2(4)
C(2*)-C(1*)-C(3*)	60.0(3)	C(3*)-C(8*)-C(1#)	121.7(5)
C(3%)-C(2%)-C(1%)	121.9(5)	C(51*)-O(51*)-C(52*)	116.6(4)
C(1*)-C(2*)-C(3*)	61.9(3)	O(52*)-C(51*)-O(51*)	124.1(5)
C(1#)-C(2#)-C(3#)	120.7(5)	O(52*)-C(51*)-C(5*)	125.0(5)
N(4%)-C(3%)-C(2%)	123.4(5)	O(51*)-C(51*)-C(5*)	110.8(5)
C(8*)-C(3*)-C(2*)	120.4(5)		
C(8*)-C(3*)-C(1*)	117.5(4)		
C(2*)-C(3*)-C(1*)	58.1(3)		
C(8*)-C(3*)-C(4*)	118.1(4)		
C(2*)-C(3*)-C(4*)	114.2(5)		
C(1*)-C(3*)-C(4*)	114.7(4)		
C(4#)-C(3#)-C(2#)	119.7(5)		
C(5%)-N(4%)-C(3%)	115.8(4)		
C(5*)-C(4*)-C(1%)	109.5(4)		

4. *N*-Phenyl-8-(2,6-dimethylphenyl)spiro[2.5]oct-7-en-4,5-dicarbonsäureimid (**168**)Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **168**.

Strukturkennzeichen	<b>168</b>
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>
Molmasse	357.43
Temperatur	203(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	a = 8.044(4) Å    alpha = 94.16(9)° b = 8.488(6) Å    beta = 100.49(4)° c = 14.106(11) Å    gamma = 98.29(4)°
Zellvolumen, Z	932.3(10) Å <sup>3</sup> , 2
Berechnete Dichte	1.273 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.080 mm <sup>-1</sup>
F(000)	380
Kristallgröße	0.80 x 0.50 x 0.40 mm
Gemessener Θ-Bereich	3.54 bis 25.07°
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 16
Anzahl der gemessenen Reflexe	4188
Unabhängige Reflexe	3288 [R(int) = 0.0614]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	3287 / 0 / 246
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.065
Endgültige R-Werte [I > 2 σ(I)]	R1 = 0.0458, wR2 = 0.1182
R-Werte (Sämtliche Daten)	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1270
Größtes Maximum und Minimum	0.203 and -0.212 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **168**.

O(1)-C(5)	1.211(2)	C(2)-C(1)-C(3)	59.82(11)
O(2)-C(7)	1.207(2)	C(1)-C(2)-C(3)	60.99(11)
C(1)-C(2)	1.495(3)	C(2)-C(3)-C(11)	121.12(14)
C(1)-C(3)	1.522(2)	C(2)-C(3)-C(1)	59.19(11)
C(2)-C(3)	1.504(2)	C(11)-C(3)-C(1)	116.15(14)
C(3)-C(11)	1.510(2)	C(2)-C(3)-C(4)	116.87(13)
C(3)-C(4)	1.539(2)	C(11)-C(3)-C(4)	115.46(14)
C(4)-C(5)	1.520(2)	C(1)-C(3)-C(4)	116.13(14)
C(4)-C(8)	1.541(2)	C(5)-C(4)-C(3)	111.99(13)
C(5)-N(6)	1.391(2)	C(5)-C(4)-C(8)	103.89(12)
N(6)-C(7)	1.397(2)	C(3)-C(4)-C(8)	114.13(12)
N(6)-C(1')	1.436(2)	O(1)-C(5)-N(6)	124.03(15)
C(7)-C(8)	1.510(2)	O(1)-C(5)-C(4)	127.14(14)
C(8)-C(9)	1.535(2)	N(6)-C(5)-C(4)	108.83(12)
C(9)-C(10)	1.503(3)	C(5)-N(6)-C(7)	112.24(13)
C(10)-C(11)	1.331(2)	C(5)-N(6)-C(1')	124.77(12)
C(11)-C(1')	1.502(3)	C(7)-N(6)-C(1')	122.91(13)
C(1')-C(6')	1.404(3)	O(2)-C(7)-N(6)	124.65(14)
C(1')-C(2')	1.406(3)	O(2)-C(7)-C(8)	126.80(14)
C(2')-C(3')	1.401(3)	N(6)-C(7)-C(8)	108.55(13)
C(2')-C(21)	1.508(3)	C(7)-C(8)-C(9)	109.83(14)
C(3')-C(4')	1.371(3)	C(7)-C(8)-C(4)	104.89(12)
C(4')-C(5')	1.381(3)	C(9)-C(8)-C(4)	115.16(13)
C(5')-C(6')	1.396(3)	C(10)-C(9)-C(8)	110.50(14)
C(6')-C(61)	1.503(3)	C(11)-C(10)-C(9)	121.89(15)
C(1'')-C(6'')	1.384(2)	C(10)-C(11)-C(1')	121.97(14)
C(1'')-C(2'')	1.386(2)	C(10)-C(11)-C(3)	118.06(15)
C(2'')-C(3'')	1.385(3)	C(1')-C(11)-C(3)	119.72(14)
C(3'')-C(4'')	1.381(3)	C(6')-C(1')-C(2')	119.7(2)
C(4'')-C(5'')	1.385(3)	C(6')-C(1')-C(11)	120.07(15)
C(5'')-C(6'')	1.382(3)	C(2')-C(1')-C(11)	120.3(2)

C(2)-C(1)-C(3)	59.82(11)	C(1')-C(2')-C(21)	122.8(2)
C(1)-C(2)-C(3)	60.99(11)	C(4')-C(3')-C(2')	121.6(2)
C(2)-C(3)-C(11)	121.12(14)	C(3')-C(4')-C(5')	119.9(2)
C(2)-C(3)-C(1)	59.19(11)	C(4')-C(5')-C(6')	120.4(2)
C(11)-C(3)-C(1)	116.15(14)	C(5')-C(6')-C(1')	119.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)	116.87(13)	C(5')-C(6')-C(61)	119.4(2)
C(11)-C(3)-C(4)	115.46(14)	C(1')-C(6')-C(61)	120.8(2)
C(1)-C(3)-C(4)	116.13(14)	C(6'')-C(1'')-C(2'')	120.9(2)
C(5)-C(4)-C(3)	111.99(13)	C(6'')-C(1'')-N(6)	119.99(14)
C(5)-C(4)-C(8)	103.89(12)	C(2'')-C(1'')-N(6)	119.11(14)
C(3)-C(4)-C(8)	114.13(12)	C(3'')-C(2'')-C(1'')	118.92(15)
O(1)-C(5)-N(6)	124.03(15)	C(4'')-C(3'')-C(2'')	120.5(2)
O(1)-C(5)-C(4)	127.14(14)	C(3'')-C(4'')-C(5'')	120.1(2)
N(6)-C(5)-C(4)	108.83(12)	C(6'')-C(5'')-C(4'')	119.9(2)
C(5)-N(6)-C(7)	112.24(13)	C(5'')-C(6'')-C(1'')	119.6(2)
C(5)-N(6)-C(1'')	124.77(12)		
C(7)-N(6)-C(1'')	122.91(13)		
O(2)-C(7)-N(6)	124.65(14)		
O(2)-C(7)-C(8)	126.80(14)		
N(6)-C(7)-C(8)	108.55(13)		
C(7)-C(8)-C(9)	109.83(14)		
C(7)-C(8)-C(4)	104.89(12)		
C(9)-C(8)-C(4)	115.16(13)		
C(10)-C(9)-C(8)	110.50(14)		
C(11)-C(10)-C(9)	121.89(15)		
C(10)-C(11)-C(1')	121.97(14)		
C(10)-C(11)-C(3)	118.06(15)		
C(1')-C(11)-C(3)	119.72(14)		
C(6')-C(1')-C(2')	119.7(2)		
C(6')-C(1')-C(11)	120.07(15)		
C(2')-C(1')-C(11)	120.3(2)		
C(3')-C(2')-C(1')	118.6(2)		
C(3')-C(2')-C(21)	118.7(2)		

5. 8-(2,6-Dimethylphenyl)-4,5-diazaspiro[2.5]oct-7-en-4,5-dicarbonsäure-diethylester (**172**)Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **172**.

Strukturkennzeichen	<b>172</b>
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Molmasse	358.43
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Zelldimensionen	a = 13.965(2) Å alpha = 90° b = 16.323(3) Å beta = 95.250(12)° c = 8.5590(10) Å gamma = 90°
Zellvolumen, Z	1942.8(5) Å <sup>3</sup> , 4
Berechnete Dichte	1.225 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.086 mm <sup>-1</sup>
F(000)	768
Kristallgröße	0.80 x 0.50 x 0.30 mm
Gemessener Θ-Bereich	3.67 bis 25.03°
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -19 ≤ k ≤ 1, -10 ≤ l ≤ 10
Anzahl der gemessenen Reflexe	3567
Unabhängige Reflexe	3420 [R(int) = 0.0438]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	3413 / 0 / 239
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.042
Endgültige R-Werte [I > 2 σ(I)]	R1 = 0.0506, wR2 = 0.1252
R-Werte (Sämtliche Daten)	R1 = 0.0666, wR2 = 0.1453
Größtes Maximum und Minimum	0.212 and -0.171 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **172**.

C(1)-C(2)	1.491(3)	C(41)-N(4)-N(5)	117.8(2)
C(1)-C(3)	1.512(3)	C(41)-N(4)-C(3)	120.9(2)
C(2)-C(3)	1.495(3)	N(5)-N(4)-C(3)	111.3(2)
C(3)-N(4)	1.446(3)	C(51)-N(5)-N(4)	122.0(2)
C(3)-C(8)	1.501(3)	C(51)-N(5)-C(6)	122.3(2)
N(4)-C(41)	1.391(3)	N(4)-N(5)-C(6)	115.4(2)
N(4)-N(5)	1.398(2)	N(5)-C(6)-C(7)	110.1(2)
N(5)-C(51)	1.353(3)	C(8)-C(7)-C(6)	124.7(2)
N(5)-C(6)	1.461(2)	C(7)-C(8)-C(1')	122.2(2)
C(6)-C(7)	1.495(3)	C(7)-C(8)-C(3)	118.7(2)
C(7)-C(8)	1.330(3)	C(1')-C(8)-C(3)	119.2(2)
C(8)-C(1')	1.496(3)	C(6')-C(1')-C(2')	119.9(2)
C(1')-C(6')	1.404(3)	C(6')-C(1')-C(8)	119.7(2)
C(1')-C(2')	1.408(3)	C(2')-C(1')-C(8)	120.3(2)
C(2')-C(3')	1.393(3)	C(3')-C(2')-C(1')	118.9(2)
C(2')-C(1'')	1.507(3)	C(3')-C(2')-C(1'')	119.1(2)
C(3')-C(4')	1.377(3)	C(1')-C(2')-C(1'')	122.0(2)
C(4')-C(5')	1.378(3)	C(4')-C(3')-C(2')	121.1(2)
C(5')-C(6')	1.393(3)	C(3')-C(4')-C(5')	120.0(2)
C(6')-C(2'')	1.504(3)	C(4')-C(5')-C(6')	121.0(2)
C(41)-O(42)	1.206(3)	C(5')-C(6')-C(1')	119.1(2)
C(41)-O(43)	1.335(3)	C(5')-C(6')-C(2'')	119.8(2)
O(43)-C(44)	1.454(3)	C(1')-C(6')-C(2'')	121.0(2)
C(44)-C(45)	1.492(4)	O(42)-C(41)-O(43)	125.1(2)
C(51)-O(52)	1.205(2)	O(42)-C(41)-N(4)	124.0(2)
C(51)-O(53)	1.339(2)	O(43)-C(41)-N(4)	110.8(2)
O(53)-C(54)	1.459(3)	C(41)-O(43)-C(44)	114.8(2)
C(54)-C(55)	1.465(4)	O(43)-C(44)-C(45)	106.7(2)
C(2)-C(1)-C(3)	59.70(15)	O(52)-C(51)-O(53)	125.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)	60.87(15)	O(52)-C(51)-N(5)	122.5(2)
N(4)-C(3)-C(2)	116.8(2)	O(53)-C(51)-N(5)	112.0(2)
N(4)-C(3)-C(8)	111.9(2)	C(51)-O(53)-C(54)	116.1(2)
C(2)-C(3)-C(8)	124.1(2)	O(53)-C(54)-C(55)	108.8(2)
N(4)-C(3)-C(1)	115.0(2)		
C(2)-C(3)-C(1)	59.4(2)		
C(8)-C(3)-C(1)	120.1(2)		

6. 1,4-Bis[5-methoxycarbonylspiro[2.5]oct-7-en-8-yl]benzol (**177a**)Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **177a**.

Strukturkennzeichen	<b>177a</b>
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>
Molmasse	203.25
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Zelldimensionen	a = 629.17(2) pm    alpha = 90° b = 1069.44(3) pm    beta = 91.311(2)° c = 1580.34(4) pm    gamma = 90°
Zellvolumen, Z	1.06307(5) nm <sup>3</sup> , 4
Berechnete Dichte	1.270 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.084 mm <sup>-1</sup>
F(000)	436
Kristallgröße	0.60 x 0.50 x 0.30 mm <sup>3</sup>
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2.30 bis 25.03°
Indexgrenzen	-7 ≤ h ≤ 7, -12 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18
Anzahl der gemessenen Reflexe	18493
Unabhängige Reflexe	1882 [R(int) = 0.0728]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	1882 / 105 / 186
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.066
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0567, wR2 = 0.1168
R-Werte (Sämtliche Daten)	R1 = 0.0804, wR2 = 0.1281
Größtes Maximum und Minimum	0.218 und -0.236 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **177a**.

C(11)-C(12)	138.7(3)	C(4)-C(5)-C(6)	124.8(2)
C(11)-C(13)	138.8(3)	O(1)-C(7)-O(2)	123.6(2)
C(11)-C(4)	149.9(3)	O(1)-C(7)-C(1)	128.8(3)
C(13)-C(12)#1	138.1(3)	O(2)-C(7)-C(1)	107.6(2)
C(4)-C(5)	132.2(3)	O(1)-C(7)-C(1')	104.4(5)
C(4)-C(3')	149.7(8)	O(2)-C(7)-C(1')	130.2(5)
C(4)-C(3)	150.4(3)	C(1)-C(7)-C(1')	28.9(3)
C(12)-C(13)#1	138.1(3)	C(1')-C(6)-C(5)	110.7(4)
C(5)-C(6)	150.1(3)	C(1')-C(6)-C(1)	29.5(4)
C(7)-O(1)	120.4(3)	C(5)-C(6)-C(1)	110.68(19)
C(7)-O(2)	131.1(3)	C(7)-O(2)-C(8)	116.9(2)
C(7)-C(1)	152.3(4)	C(2)-C(1)-C(7)	111.8(2)
C(7)-C(1')	158.8(10)	C(2)-C(1)-C(6)	109.6(2)
C(6)-C(1')	149.9(12)	C(7)-C(1)-C(6)	108.4(2)
C(6)-C(1)	155.9(4)	C(1)-C(2)-C(3)	109.3(2)
C(8)-O(2)	143.7(3)	C(9)-C(3)-C(10)	59.5(3)
C(1)-C(2)	150.6(4)	C(9)-C(3)-C(4)	124.3(2)
C(2)-C(3)	151.9(3)	C(10)-C(3)-C(4)	116.2(3)
C(3)-C(9)	149.6(7)	C(9)-C(3)-C(2)	115.5(3)
C(3)-C(10)	149.8(8)	C(10)-C(3)-C(2)	118.9(3)
C(9)-C(10)	148.4(4)	C(4)-C(3)-C(2)	112.8(2)
C(1')-C(2')	150.6(4)	C(10)-C(9)-C(3)	60.3(4)
C(2')-C(3')	151.8(3)	C(9)-C(10)-C(3)	60.2(3)
C(3')-C(9')	148(3)	C(6)-C(1')-C(2')	102.6(8)
C(3')-C(10')	156(4)	C(6)-C(1')-C(7)	108.1(7)
C(9')-C(10')	148.4(4)	C(2')-C(1')-C(7)	96.8(6)
C(12)-C(11)-C(13)	117.75(18)	C(1')-C(2')-C(3')	109.4(3)
C(12)-C(11)-C(4)	120.90(18)	C(9')-C(3')-C(4)	111.6(10)
C(13)-C(11)-C(4)	121.33(18)	C(9')-C(3')-C(2')	124.6(7)
C(12)#1-C(13)-C(11)	121.28(18)	C(4)-C(3')-C(2')	117.1(6)
C(5)-C(4)-C(3')	115.3(4)	C(9')-C(3')-C(10')	58.3(10)
C(5)-C(4)-C(11)	120.11(18)	C(4)-C(3')-C(10')	123.9(8)
C(3')-C(4)-C(11)	122.4(3)	C(2')-C(3')-C(10')	109.1(10)
C(5)-C(4)-C(3)	121.65(19)	C(3')-C(9')-C(10')	63.5(16)
C(3')-C(4)-C(3)	18.3(6)	C(9')-C(10')-C(3')	58.1(14)
C(11)-C(4)-C(3)	118.19(19)		
C(13)#1-C(12)-C(11)	120.97(19)		

7. Bromo- $[\eta^3$ -(1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-propyl)]triphenylphosphinopalladium(II) (**296**)Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **296**.

Strukturkennzeichen	<b>296</b>
Summenformel	$C_{30}H_{28}BrPPd$
Molmasse	605.80
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Zelldimensionen	$a = 9.439(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.456(2)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 26.727(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	$2637.8(9)$ Å <sup>3</sup> , 4
Berechnete Dichte	$1.525$ Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$2.295$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1216
Kristallgröße	0.60 x 0.25 x 0.25 mm
Gemessener $\Theta$ -Bereich	3.62 bis 24.99°
Indexgrenzen	$-3 \leq h \leq 11$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-31 \leq l \leq 31$
Anzahl der gemessenen Reflexe	3835
Unabhängige Reflexe	3442 [R(int) = 0.0552]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	3439 / 0 / 299
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.136
Endgültige R-Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1305
R-Werte (Sämtliche Daten)	R1 = 0.0801, wR2 = 0.1474
Größtes Maximum und Minimum	1.022 and -0.749 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **296**.

Pd(1)-C(5)	2.139(13)	C(34)-C(35)	1.39(2)
Pd(1)-C(3)	2.168(12)	C(35)-C(36)	1.42(2)
Pd(1)-C(4)	2.174(12)	C(5)-Pd(1)-C(3)	66.9(6)
Pd(1)-P(1)	2.309(3)	C(5)-Pd(1)-C(4)	38.7(5)
Pd(1)-Br(1)	2.503(2)	C(3)-Pd(1)-C(4)	37.7(5)
P(1)-C(31)	1.830(11)	C(5)-Pd(1)-P(1)	97.1(4)
P(1)-C(11)	1.834(12)	C(3)-Pd(1)-P(1)	163.6(5)
P(1)-C(21)	1.846(12)	C(4)-Pd(1)-P(1)	129.9(3)
C(1')-C(6')	1.36(2)	C(5)-Pd(1)-Br(1)	159.1(4)
C(1')-C(2')	1.38(2)	C(3)-Pd(1)-Br(1)	92.1(5)
C(1')-C(4)	1.50(2)	C(4)-Pd(1)-Br(1)	122.4(3)
C(1)-C(2)	1.48(3)	P(1)-Pd(1)-Br(1)	103.85(9)
C(1)-C(3)	1.49(2)	C(31)-P(1)-C(11)	102.5(5)
C(2')-C(3')	1.36(2)	C(31)-P(1)-C(21)	105.8(5)
C(2)-C(3)	1.39(2)	C(11)-P(1)-C(21)	102.4(5)
C(3)-C(4)	1.40(2)	C(31)-P(1)-Pd(1)	111.4(4)
C(3')-C(4')	1.37(3)	C(11)-P(1)-Pd(1)	121.5(4)
C(4')-C(5')	1.35(2)	C(21)-P(1)-Pd(1)	111.7(4)
C(4)-C(5)	1.43(2)	C(6')-C(1')-C(2')	118.3(13)
C(5')-C(6')	1.39(2)	C(6')-C(1')-C(4)	121.5(11)
C(5)-C(6)	1.29(3)	C(2')-C(1')-C(4)	120.1(13)
C(11)-C(16)	1.38(2)	C(2)-C(1)-C(3)	55.9(12)
C(11)-C(12)	1.40(2)	C(3')-C(2')-C(1')	119.3(17)
C(12)-C(13)	1.38(2)	C(3)-C(2)-C(1)	62.5(13)
C(13)-C(14)	1.40(2)	C(2)-C(3)-C(4)	149(2)
C(14)-C(15)	1.34(2)	C(2)-C(3)-C(1)	61.7(13)
C(15)-C(16)	1.37(2)	C(4)-C(3)-C(1)	134.1(14)
C(21)-C(26)	1.37(2)	C(2)-C(3)-Pd(1)	121.5(13)
C(21)-C(22)	1.391(15)	C(4)-C(3)-Pd(1)	71.4(7)
C(22)-C(23)	1.40(2)	C(1)-C(3)-Pd(1)	130.8(13)
C(23)-C(24)	1.34(2)	C(2')-C(3')-C(4')	121.7(16)
C(24)-C(25)	1.36(2)	C(5')-C(4')-C(3')	119.8(16)
C(25)-C(26)	1.37(2)	C(3)-C(4)-C(5)	114.1(13)
C(31)-C(32)	1.40(2)	C(3)-C(4)-C(1')	121.0(12)
C(31)-C(36)	1.41(2)	C(5)-C(4)-C(1')	123.3(12)
C(32)-C(33)	1.44(2)	C(3)-C(4)-Pd(1)	70.9(8)

C(33)-C(34)	1.36(2)	C(5)-C(4)-Pd(1)	69.3(7)
C(1')-C(4)-Pd(1)	116.6(7)	C(26)-C(21)-C(22)	117.9(12)
C(4')-C(5')-C(6')	118.4(17)	C(26)-C(21)-P(1)	123.8(10)
C(6)-C(5)-C(4)	138.4(19)	C(22)-C(21)-P(1)	117.9(9)
C(6)-C(5)-Pd(1)	139.8(14)	C(21)-C(22)-C(23)	120.4(13)
C(4)-C(5)-Pd(1)	72.0(7)	C(24)-C(23)-C(22)	119.0(13)
C(1')-C(6')-C(5')	122.4(14)	C(23)-C(24)-C(25)	121.6(13)
C(16)-C(11)-C(12)	117.8(12)	C(24)-C(25)-C(26)	119.7(15)
C(16)-C(11)-P(1)	124.8(11)	C(21)-C(26)-C(25)	121.3(14)
C(12)-C(11)-P(1)	117.4(9)	C(32)-C(31)-C(36)	122.0(10)
C(13)-C(12)-C(11)	120.4(14)	C(32)-C(31)-P(1)	118.4(9)
C(12)-C(13)-C(14)	118.8(15)	C(36)-C(31)-P(1)	119.6(9)
C(15)-C(14)-C(13)	121.8(15)	C(31)-C(32)-C(33)	118.4(11)
C(14)-C(15)-C(16)	118.8(15)	C(34)-C(33)-C(32)	119.7(12)
C(15)-C(16)-C(11)	122.3(15)	C(33)-C(34)-C(35)	121.7(11)
C(31)-C(36)-C(35)	117.3(11)	C(34)-C(35)-C(36)	120.9(12)

## Publikationen

- 1) S. Bräse, H. Nüske, A. de Meijere, „The Domino-Heck-Diels-Alder Reaction with Bicyclopropylidene“ *9<sup>th</sup> IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 9)*, Göttingen **1997**.
- 2) A. de Meijere, H. Nüske, M. Es-Sayed, T. Labahn, M. Schroen, S. Bräse, „New Efficient Multicomponent Reactions with C–C Coupling for Combinatorial Application in Liquid and on Solid Phase“ *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3881–3884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3669–3672.
- 3) H. Nüske, S. Bräse, A. de Meijere, „Catalyzed Nucleophilic Substitution on Cyclopropenylmethyl Esters – Reactions via a 1,2-Methano- $\pi$ -allylpalladium Intermediate“ *Synlett* **2000**, 1467–1469.
- 4) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Späth, M. v. Seebach, S. Löhr, H. Nüske, T. Pohlmann, M. Es-Sayed, S. Bräse, „Bicyclopropylidene – a unique tetrasubstituted alkene and versatile C<sub>6</sub>-building block for organic synthesis“ *Pure and Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1745–1756.
- 5) H. Nüske, S. Bräse, A. de Meijere, „The Intramolecular Heck- and Cycloisomerization Reactions on Tetrasubstituted Methylene cyclopropane Derivatives: Efficient *endo*-Cyclizations for the Synthesis of [3]-Dendralenes“ *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 6) H. Nüske, S. Bräse, A. de Meijere, „Highly Efficient Intermolecular Three-Component Domino-Heck-Diels-Alder Reactions on Tetrasubstituted Methylene cyclopropane Derivatives: Facile Construction of the Spiro[2.5]octene System“ *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 7) H. Nüske, M. Noltemeyer, A. de Meijere, „Nucleophilic Trapping of  $\pi$ -Allylpalladium Intermediates Generated by Carbopalladation of Bicyclopropylidene: A Novel Three-Component Reaction“ *Angew. Chem.* **2001**, *113*, zur Veröffentlichung eingereicht.

## Danksagungen

Für den wissenschaftlichen Unterricht danke ich den Herren Professoren und Dozenten H. Gg. Wagner, J. Troe, K.-H. Hoyer mann, K. Luther, G. von Minningerode, H. Gründig, E. Puschmann, A. Meller, U. Klingebiel, H. W. Roesky, E. Schwarzmann, A. de Meijere, R. Brückner, L. F. Tietze, H. Lackner, H. Laatsch und G. F. Kahl.

Den Herren M. Noltemeyer und T. Labahn danke ich für die rasche Ausführung der Röntgenstrukturanalysen.

Ich danke den Abteilungen von Herrn R. Machinek und Herrn G. Remberg für die Aufnahme der NMR-Spektren bzw. Massenspektren und die gute Zusammenarbeit bei der Lösung von Strukturproblemen. Für die Durchführung von Elementaranalysen danke ich Herrn F. Hamblach und Herrn M. Beller.

Herrn Dr. Sergei Kozhuskov danke ich für gern gewährte Hilfe.

Für die freundliche Aufnahme in Monheim möchte ich mich bei Herrn Dr. Es-Sayed bedanken.

Herrn Malte von Seebach, Frau Margarita Wertal und den Herren Gerd Tebben, Björn Stecker und Marcus Nötzel danke ich für die gewissenhafte Durchsicht dieser Arbeit.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. S. Bräse für die überaus fruchtbare Zusammenarbeit und die vielen hilfreichen Diskussionen bedanken.

Ferner gilt mein Dank allen, die das Arbeiten in und um Labor P124 angenehm machten: Ingo Emme, Marcus Nötzel, Matthias Wrobel, Sandra Löhr, Frank Tolksdorf, Oliver Reese, Regina von Essen und Thomas Perkovic.

Der gesamten Abteilung de Meijere möchte ich für Hilfe und Unterstützung danken.

Bei meiner Freundin Margarita möchte ich mich ganz besonders bedanken, für Ihre Liebe und und ihr Vertrauen.

## **Lebenslauf**

Am 12. Juli 1970 wurde ich als viertes Kind des Rektors Heinz-Eberhard Nüske und seiner Ehefrau Liselotte Nüske, geb. Hinrichs, in Rotenburg/Wümme geboren.

Nach meiner Einschulung 1976 besuchte ich die Grundschule in Scheeßel und besuchte dort ab 1980 das Gymnasium Eichenschule Scheeßel, an dem ich im Jahre 1989 das Abitur ablegte. Im Anschluß leistete ich vom Juni 1989 bis September 1990 den Grundwehrdienst in Rotenburg/Wümme und Clausthal/Zellerfeld ab.

Zum Wintersemester 1990 nahm ich das Studium der Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen auf. Am 13. April 1995 legte ich die Diplomvorprüfung ab. Unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. de Meijere fertigte ich meine Diplomarbeit zu dem Thema „Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktionen an Bicyclopropyliden“ an. Am 27. Juni 1997 wurde mir der akademische Grad „Diplom-Chemiker“ zuerkannt. Seitdem arbeite ich im selben Arbeitskreis an meiner Dissertation über „Palladium-katalysierte Dominoreaktionen mit Bicyclopropyliden in flüssiger und an fester Phase“. Im Frühjahr 1999 verbrachte ich einen zweimonatigen Forschungsaufenthalt im Pflanzenschutzzentrum der BAYER-AG in Monheim.

Von Oktober 1997 bis Juli 2000 war ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter mit der Betreuung von Seminaren und Praktika beauftragt.