

Photoinduzierte Ringspannung als grüne Triebkraft in der organischen Chemie

Dissertation zur Erlangung des Grades „Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

von

Jan Niklas Paternoga
geboren in Wiesbaden

Mainz, Januar 2021

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2017 bis Januar 2021 in der Arbeitsgruppe von [REDACTED] im Department Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

D77

Dekan:

[REDACTED]

1. Berichterstatter:

[REDACTED]

2. Berichterstatter:

[REDACTED]

Mainz, 10.01.2021

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Es wurden dabei nur die genannten Quellen sowie Hilfsmittel verwendet. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut wurde eindeutig als solches kenntlich gemacht.

Jan Niklas Paternoga

I. Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Entwicklung von Folgereaktionen für photogenerierte kleingliedrige Ringsysteme unter Ausnutzung der solchen Molekülen inhärenten Ringspannung als Triebkraft für die entsprechenden Transformationen. Reaktionssequenzen, die die photochemische Generierung gespannter Intermediate mit spannungsinduzierten Folgereaktionen kombinieren, erlauben unter anderem die Synthese von komplexen Strukturen aus leicht verfügbaren Ausgangsstoffen. Formal ermöglicht die Lichtabsorption hierbei sowohl milde Bedingungen für die photochemische Synthese des gespannten Intermediats als auch für die spannungsinduzierte Folgereaktion. Eine solche Reaktionsführung entspricht zudem dem Nachhaltigkeitsgedanken der *green chemistry*-Initiative, da der Gesamtprozess im Idealfall vollständig rückstandslos abläuft und die Bildung von niederenergetischen Abfallprodukten entgegen klassischer C-C-Kupplungsreaktionen aufgrund der spannungsinduzierten Bindungsaktivierung entfällt. Konzeptionell wurde in dieser Arbeit im Besonderen die Kombination von literaturbekannten photochemischen Valenzisomerisierungen zur Generierung der gespannten Intermediate mit neu entwickelten metall- sowie photoredoxkatalysierten Folgereaktionen in Eintopfverfahren oder teleskopierten Sequenzen angestrebt. Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die aus 3,5-disubstituierten Isoxazolen photogenerierbaren 2-Acylazirine als gespannte Intermediate im Besonderen auf die Eignung zu metallkatalysierten Folgereaktionen mit Alkinen und Enaminonen untersucht. Zudem wurde eine Methode zur kupferkatalysierten Dimerisierung solcher Intermediate unter Bildung von hoch substituierten 2,4-Diacylpyrrolen entwickelt und auf ein entsprechendes Eintopfverfahren mit photochemischer *in-situ*-Generierung der gespannten Systeme übertragen. Im zweiten Teil dieser Arbeit dienten α -Mesyloxyketone im Rahmen einer Norrish-Yang-Reaktion mit *spin-center-shift* als Vorläufer für entsprechende Ketocyclopropane. Solche gespannten Ringsysteme wurden dabei zunächst auf mögliche metall- und photoredoxkatalysierte Folgereaktionen mit Alkenen und Alkinen untersucht. In diesem Zusammenhang wurde eine photoredoxmedierte metallfreie Methode zur Darstellung von Ketocyclopenten und γ -heterylierten Ketonen entwickelt. In einer teleskopierten Reaktionssequenz unter Verwendung unterschiedlicher Lichtquellen wurde die Darstellung solcher Produkte im Folgenden auch auf die Mesyloxyketone übertragen.

II. Abstract

The present thesis covers the development of strain-induced downstream reactions for photogenerated small-ring systems. Reaction sequences combining the photogeneration of strained intermediates with strain-induced follow-up reactions facilitate the synthesis of complex products starting from readily available precursors, where the whole required energy is ideally injected tracelessly via irradiation. Photon absorption in these cases both offers mild reaction conditions for the photochemical generation of the strained intermediate and the following ring-opening reaction, where the photogenerated ring-strain serves as the driving force for the transformation. Applying such reaction conditions can also contribute to the green chemistry initiative as the whole process is ideally only driven by light and not accompanied by the generation of low-energy waste products often seen in classical C-C-coupling chemistry. Consequently, this thesis opted to develop sequences, that combine a literature-known photochemical valence isomerization for the synthesis of a high-energy strained intermediate with a newly developed metal or photoredox mediated downstream reaction. In the first part of the thesis, 2-acylazirines were photochemically synthesized starting from 3,5-disubstituted isoxazoles and afterwards investigated for possible metal as well as photoredox catalyzed downstream reactions with alkynes and enaminones as reaction partners. Furthermore, a copper mediated dimerization reaction of the acylazirines was developed leading to highly substituted 2,4-diacylpyrroles, which could be applied on *in situ* photogenerated azirines in a one-pot procedure. In the second part of this thesis, a Norrish-Yang reaction with spin-center-shift was used to photochemically generate ketocyclopropanes from α -mesyloxyketones. Among others, these strained small ring systems were investigated in terms of metal as well as photoredox catalyzed downstream reactions with alkenes and alkynes. A photoredox mediated metal-free methodology for the synthesis of both ketocyclopentenes as well as γ -hetarylated ketones was developed in this context, which could be later on applied as downstream reaction for a telescoped sequence starting from the mesyloxyketones. In this respect, the developed sequence allows the synthesis of complex structures using a dual-wavelength approach.

Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzzusammenfassung	V
II.	Abstract	VII
1.	Einleitung	1
1.1	Photochemie im Kontext des Nachhaltigkeitsgedanken	1
1.2	Photochemie	2
1.2.1	Physikalische Grundlagen	2
1.2.2	(UV-)Photoreaktionen	7
1.2.3	Photoredoxreaktionen	14
1.3	Ringspannung und metallkatalytische Reaktionen	24
1.3.1	Ringspannung	24
1.3.2	Metallvermittelte C-C-Bindungsaktivierung gespannter Verbindungen	26
2.	Zielsetzung	33
2.1	Einordnung und Vorarbeiten	33
2.2	Konzept	35
3.	Resultate und Diskussionen	38
3.1	Reaktionen von photogenerierten 2-Acylazirinen	38
3.1.1	Temperaturregelung (UV-)photochemischer Reaktionen	38
3.1.2	(Übergangs-)Metallkatalysierte Pyrrolsynthese mit Alkinen	39
3.1.3	Photoredoxkatalysierte Pyrrolsynthese mit Alkinen	42
3.1.4	Übergangsmetallkatalysierte pyrrolbildende Dimerisierung	44
3.1.5	Versuche zur Anwendung der synthetisierten 2,4-Diacylpyrrole	60
3.1.6	(Übergangs-)Metallkatalysierte Pyrrolsynthese mit Enaminonen	62
3.2	Reaktionen von photogenerierten Cyclopropanen	70
3.2.1	Synthese der Mesyloxyketonvorläufer	70
3.2.2	Photoinduzierte Generierung von Cyclopropanen	76
3.2.3	Alkylidencyclopropane als mögliche Photoprodukte	77
3.2.4	Synthese der Modellcyclopropane	79
3.2.5	(Übergangs-)Metallkatalysierte formale Cycloaddition mit Alkinen	80
3.2.6	Tandemkatalysierte photoredoxmedierte Cycloaddition mit Alkinen	83
3.2.7	Metallfreie lichtvermittelte formale Cycloaddition mit Alkinen	88
3.2.8	Metallfreie lichtvermittelte Radikal-Radikal-Kupplung mit Cyanopyridinen	103
3.2.9	Weitere Folgereaktionen	109
4.	Zusammenfassung und Ausblick	113
4.1	Reaktionen photogenerierter 2-Acylazirine	113

4.2	Reaktionen photogenerierter Cyclopropane	114
4.3	Ausblick	117
5.	Experimenteller Teil	119
5.1	Allgemeines und Messgeräte	119
5.2	Produkte und Vorläufer der photogenerierten 2-Acylazirine	126
5.2.1	Isoxazole	126
5.2.2	2-Acylazirine	137
5.2.3	Kupfergenerierte 2,4-Diacylpyrrole	140
5.2.4	<i>N</i> -Butenyl-2,4-diacylpyrrol	160
5.2.5	Enaminone	161
5.2.6	Kobaltgeneriertes 2,4-Diacylpyrrol	173
5.3	Produkte und Vorläufer der photogenerierten Cyclopropane	175
5.3.1	Arylketone	175
5.3.2	α -Mesyloxyketone	183
5.3.3	Umpolungskatalysatoren und -produkte	191
5.3.4	Substrate der möglichen Alkylidencyclopropane	196
5.3.5	Chalkone/Enone und Cyclopropane	200
5.3.6	Alkine und Ringerweiterungsprodukte	212
5.3.7	γ -Hetarylierte Ketone	235
5.3.8	Weitere Folgeprodukte	242
6.	Literaturverzeichnis	245
7.	Anhang	254
7.1	Abkürzungsverzeichnis	254
7.2	Danksagung	258
7.3	Lebenslauf	260
7.4	Kristallstrukturanalysen	262
7.5	Cyclovoltammetrie	272
7.6	NMR-Spektren	273

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht beziehungsweise befinden sich gerade im Veröffentlichungsprozess:

- Abschnitt **3.1.4**: Paternoga, J.; Opatz, T., A Copper-Catalyzed Synthesis of Pyrroles through Photochemically Generated Acylazirines. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, (42), 7067-7078.
- Abschnitt **3.2.73.2.8**: Paternoga, J.; Kühlborn, J.; Rossdam, N.; Opatz, T., Hantzsch Ester mediated Photochemical Transformations in the Ketone Series: Remote C(sp³)-H Arylation and Cyclopentene Synthesis through Strain Release. *Eingereicht*.

Beiträge anderer Personen

Diese Arbeit wurde durch Kooperationen mit mehreren Personen unterstützt. Die in Kapitel 3.1.4 verwendeten Isoxazole **34a** und **34i-m** wurden in vorherigen Arbeiten von [REDACTED] oder [REDACTED] synthetisiert. Die in Kapitel 3.2.4. verwendeten α,β -ungesättigten Systeme **213s** und **213v-aa** wurden im Rahmen der Promotion von [REDACTED] hergestellt. Die in Kapitel 3.2.7 vorgestellten quantenmechanischen Rechnungen zur Ringerweiterungsreaktion wurden durch [REDACTED] vorgenommen. Im Rahmen seiner Modularbeit erfolgte das Metallscreening und Teile der Optimierung der in Kapitel 3.1.6 beschriebenen kobaltvermittelten formalen [3+2]-Cycloaddition von Azirinen mit Enaminonen durch [REDACTED]. Der Großteil der in Kapitel 3.2.6 beschriebenen Versuche zur tandemkatalysierten lichtvermittelten Ringerweiterung von Cyclopropanen wurden von [REDACTED] in seiner Bachelorarbeit durchgeführt.

Die jeweiligen Beiträge der Personen sind an den entsprechenden Stellen kenntlich gemacht.

1. Einleitung

1.1 Photochemie im Kontext des Nachhaltigkeitsgedanken

Der ökologische Fingerabdruck der Menschheit auf dem Planeten ist nicht erst seit dem Pariser Klimaabkommen und der „*Fridays for future*“-Initiative ein heiß diskutiertes Thema in der öffentlichen Wahrnehmung. Der Klimawandel und seine Folgen wie Unwetterkatastrophen oder der Meeresspiegelanstieg um bis zu 110 cm werden laut Schätzungen des IPCC (engl. *Intergovernmental Panel on Climate Change*) bis zum Jahr 2100 den Lebensraum von etwa 180 Millionen Menschen bedrohen.^[1-3] Damit einhergehend ist auch ein enormer volkswirtschaftlicher Schaden zu erwarten. So könnten Hochrechnungen zufolge allein die Differenz der Weltwirtschaftsleistung zwischen dem im Pariser Abkommen beschlossenen 2.0 °C Ziel und einer ohne Regulierung möglichen Erderwärmung um bis zu 4.5 °C etwa 17 Billionen US-Dollar pro Jahr betragen.^[4-6]

Auch die chemische Gemeinschaft kann und will ihre Augen vor diesen Tatsachen nicht verschließen und ihre Vorgehensweise und Prozesse den Entwicklungen anpassen. Aus diesem Grund wurde von Anastas und Warner in ihrer Funktion als Mitglieder der *US Environmental Protection Agency* (kurz EPA) bereits im Jahr 1998 eine Arbeit veröffentlicht, in der sie den Begriff der grünen Chemie (engl. *green chemistry*) einführten und dazu zwölf Prinzipien formulierten, durch die sich ihrer Meinung nach eine nachhaltige Reaktion auszeichnet.^[7] Die mittlerweile in der chemischen Gemeinschaft breit anerkannten Prinzipien beschäftigen sich mit der Bewertung chemischer Prozesse neben reiner ökonomischer Effizienz auch anhand ihrer Gefährdung für Mensch und Umwelt: Die Optimierung eines chemischen Prozesses sollte im Kontext möglichst ungefährlicher Reaktanden und Lösungsmittel erfolgen. Die Menge an Lösungsmittel sowie die Verwendung von Schutzgruppen sollte, so weit wie möglich, minimiert werden. Des Weiteren enthalten die Prinzipien eine Empfehlung zu Ausgangsstoffen aus erneuerbaren Quellen sowie der Verwendung von katalytischen Prozessen, welche sich im Vergleich mit stöchiometrischen Reagenzien über eine deutliche Verringerung der Abfallprodukte auszeichnen.^[7-8] In dem genannten Kontext stellen alternative Bereiche der organischen Chemie wie die Elektro- oder Photochemie einen äußerst grünen Ansatzpunkt dar, da im Gegensatz zu klassischen Umsetzungen die Reaktionen im Optimalfall rückstandslos über Photonenabsorption bzw. Elektronenübertrag ablaufen und somit keine Abfallprodukte generieren.^[9-12] Schon sehr lange vor der Definition der grünen Chemie durch Warner und Anastas hat daher einer der Pioniere der Photochemie, Giacomo Luigi Ciamician, die Rolle dieser für eine nachhaltigere Zukunft der chemischen Industrie prophezeit und in seiner berühmten Rede in New York aus dem Jahr 1912 formuliert:^[13]

„Where vegetation is rich, photochemistry may be left to the plants and by rational cultivation, as I have already explained, solar radiation may be used for industrial purposes. In the desert regions, unadapted to any kind of cultivation, photochemistry will artificially put their solar energy to practical uses. On the arid lands there will spring up industrial colonies without smoke and without smokestacks; forests of glass tubes will extend over the plants and glass buildings will rise everywhere; inside of these will take place the photochemical processes that hitherto have been

the guarded secret of the plants, but that will have been mastered by human industry which will know how to make them bear even more abundant fruit than nature, for nature is not in a hurry and mankind is. And if in a distant future the supply of coal becomes completely exhausted, civilization will not be checked by that, for life and civilization will continue as long as the sun shines! If our black and nervous civilization, based on coal, shall be followed by a quieter civilization based on the utilization of solar energy, that will not be harmful to progress and to human happiness.“

1.2 Photochemie

1.2.1 Physikalische Grundlagen

Um die fundamentalen Vorgänge der Photochemie und das Verhalten von Molekülen im angeregten Zustand besser verstehen zu können, sollen im Folgenden die physikalischen Grundlagen dieser Prozesse näher betrachtet werden.

Jablonski-Diagramm

Ein Photon oder Lichtquant kann aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus neben einer Welle auch als masseloses Wechselwirkungsteilchen angesehen werden, welches als Energie ein diskretes Vielfaches des Planck'schen Wirkungsquantum aufweist.^[14-15] Dieses Teilchen kann unter anderem mit einem anderen Molekül (meist im elektronischen Grundzustand S_0) interagieren und dadurch eine elektronische Anregung ermöglichen. Die fundamentalen angeschlossenen Prozesse können anhand eines Jablonski-Diagramms (siehe Abbildung 1) veranschaulicht und beschrieben werden.^[16]

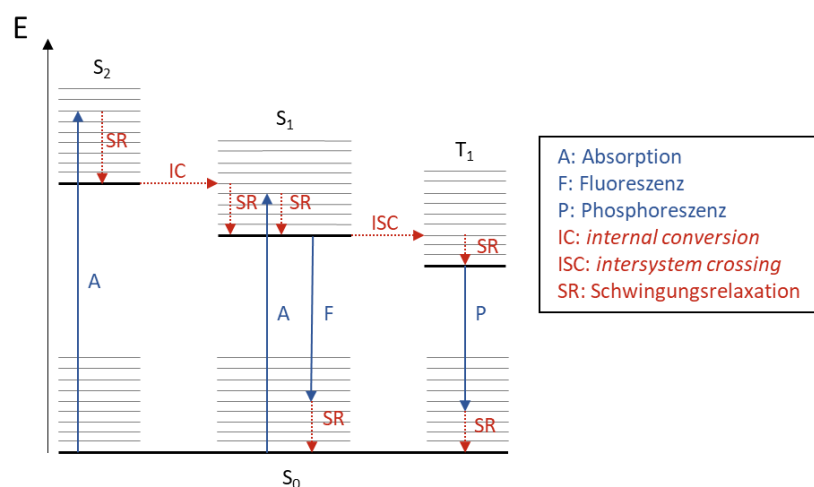


Abbildung 1: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der fundamentalen Prozesse eines Moleküls nach Photonenabsorption; angeregte Schwingungszustände (grau) der elektronischen Zustände (schwarz) sind über ihren jeweiligen Grundzustand angeordnet; höhere angeregte Zustände zur Vereinfachung nicht berücksichtigt; strahlende Übergänge blau und nichtstrahlende Übergänge rot eingefärbt.

Während der Abszisse keine physikalische Bedeutung zukommt, wird über die Ordinate die Energie der beteiligten Zustände beschrieben. Die angeregten Schwingungszustände der jeweiligen elektronischen Zustände (S_0 , S_1 , S_2 , T_1 , ...) sind energetisch über dem jeweiligen Schwingungsgrundzustand angesiedelt, wobei dieser als der Grundzustand des elektronischen Zustands definiert ist. Aufgrund der deutlich höheren Masse der Kerne und der daraus resultierenden Trägheit erfolgt die Kernbewegung deutlich langsamer (10^{-11} – 10^{-12} s) als die elektronische Anregung (10^{-15} s), sodass eine Anregung stets senkrecht in den schwingungsangeregten Zustand eines elektronisch angeregten Zustands erfolgt. Dieses Phänomen wird als Frank-Condon-Prinzip beschrieben und gilt auch für die anderen strahlenden Übergänge.^[17-18] Der erreichte angeregte Zustand besitzt bei organischen Molekülen fast ausschließlich die gleiche Multiplizität wie der Grundzustand, da eine Änderung der Multiplizität mit einer verbotenen Spinumkehr einhergehen müsste.^[19] Nach der Absorption folgt eine sehr schnelle Schwingungsrelaxation (kurz SR, 10^{-12} – 10^{-11} s) in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands (S_1 , S_2 , ...). Über eine *internal conversion* (kurz IC, 10^{-12} s) können höher angeregte Zustände (S_2 , S_3 , ...) in isoenergetische angeregte Schwingungszustände eines niedrigeren elektronisch angeregten Zustands (S_1 , S_2 , ...) übergehen. Da sowohl Schwingungsrelaxation als auch *internal conversion* im Vergleich zur Lebenszeit des angeregten Zustands vor strahlender oder nichtstrahlender Desaktivierung sehr schnelle Prozesse sind, erfolgt die Emission nach der Kasha-Vavilov-Regel stets aus dem ersten angeregten Grundzustand (S_1) unabhängig von der Energie des eingestrahnten Lichts und dem initial erreichten Zustand. Als Erklärung werden hierfür vor allem die geringeren Energielücken zwischen den höheren angeregten Zuständen im Vergleich zu der Energielücke S_1/S_0 diskutiert.^[20] Der strahlende Übergang von S_1 nach S_0 wird als Fluoreszenz (kurz F) bezeichnet und konkurriert mit dem isoenergetischen strahlungsfreien Übergang in einen schwingungsangeregten Zustand anderer Multiplizität (T_1 , T_2 , ...). Dieser Vorgang wird als *intersystem crossing* (kurz ISC) bezeichnet und ist aufgrund einer damit einhergehenden verbotenen Spinumkehr in den meisten organischen Molekülen deutlich unwahrscheinlicher als die spinerlaubte Fluoreszenz. Im Fall eines *intersystem crossing* erfolgt nach einer schnellen Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand von T_1 eine strahlende Relaxation (Phosphoreszenz, kurz P) in den elektronischen Grundzustand (S_0). Da auch mit der Phosphoreszenz eine Spinumkehr einhergeht, lässt sich eine deutlich längere Lebenszeit für den T_1 Zustand (10^{-6} – 10^{-2} s) im Vergleich zum S_1 -Zustand (10^{-9} – 10^{-7} s) beobachten. Neben der strahlenden Phosphoreszenz kann die Relaxation je nach energetischer Lage von T_1 auch über ein zweites *intersystem crossing* in einen schwingungsangeregten Zustand von S_0 mit angeschlossener Schwingungsrelaxation erfolgen.

Intersystem Crossing

Dem *intersystem crossing*-Prozess inhärent sind eine Reorganisation der elektronischen und vibratorischen Eigenschaften sowie des Drehimpulses. Den ersten beiden Faktoren entsprechend müssen sowohl die beteiligten Orbitale als auch die Schwingungsfunktionen (Frank-Condon-Prinzip) eine Überlappung aufweisen. Nähert man die elektronischen Zustände ohne Vermischung an, so sind Wechsel zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität in Folge des Spinverbots als dritter entscheidender Faktor nicht erlaubt. Die Aufhebung des Spinverbots kann im Rahmen einer Spin-Spin- oder Spin-Bahn-Kopplung erfolgen.^[21] Die Konsequenz einer solchen Vermischung der Zustände und der Verlauf des Zustandswechsels sind schematisch in Abbildung 2 dargestellt. Während Spin-Spin-Kopplungen hauptsächlich im Fall von Radikalpaaren und Biradikalen beobachtet werden, läuft der Großteil der ISC-Prozesse infolge von

Spin-Bahn-Kopplungen ab.^[21] Elemente höherer Ordnungszahlen induzieren diese Vermischung über den (internen) Schweratomeffekt, da die Spin-Bahn-Kopplung mit der Elektronengeschwindigkeit und damit in vierter Potenz auch mit der Kernladung des Atomkerns korreliert.^[19] Dieser Schweratomeffekt wird unter anderem bei Photoredoxkatalysatoren auf Ruthenium oder Iridiumbasis ausgenutzt (*vide infra*) und sorgt für die hohen ISC-Raten dieser Verbindungen.^[22-23]

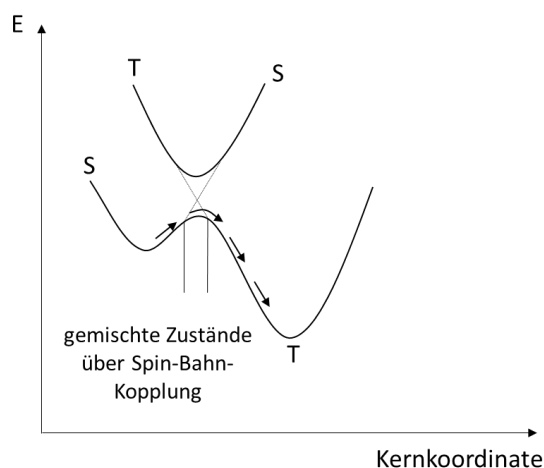


Abbildung 2: Schematische Darstellung zweier über Spin-Bahn-Kopplung gekoppelter Zustände und über die Pfeile skizzierter Verlauf des ISC-Prozesses.^[21]

Organische Moleküle, welche zumeist aus deutlich leichteren Elementen aufgebaut sind, können die Spin-Bahn-Kopplung über einen vergleichbaren Effekt dagegen nicht induzieren. Entsprechend muss diese unter anderem im Rahmen von Molekülschwingungen über eine Änderung des Bahndrehimpulses induziert werden. Besonders effektiv zeigen sich in diesem Zusammenhang Transformationen des Typs $p_x \rightarrow p_y$, bei welchen die beteiligten Orbitale orthogonal zueinander stehen. Durch den Übergang muss sich zwingend die magnetische Bahndrehimpulsquantenzahl ändern, wodurch die Spinumkehr kompensiert und das ISC (teilweise) erlaubt wird.^[21] Diese Überlegungen sind im Rahmen der El-Sayed-Regel zusammengefasst, wonach der Wechsel zwischen zwei Zuständen in organischen Molekülen bevorzugt unter Änderung der Orbitalsymmetrie abläuft.^[24] Als Paradebeispiel für den beschriebenen Übergang im Rahmen eines ISC werden häufig Carbonylverbindungen herangezogen. Nach Anregung zum Beispiel in den $^1(n, \pi^*)$ -Zustand erfolgt ein schnelles ISC in den $^3(\pi, \pi^*)$ -Zustand. Das Elektron wird dabei vom nichtbindenden und senkrecht zur π -Ebene liegenden $n(p_y)$ -Orbital in das orthogonal dazu stehende $\pi^*(p_x)$ -Orbital überführt, was eine Änderung des Bahndrehimpulses bedingt. Eine verbotene Änderung des Gesamtdrehimpulses wird durch eine einhergehende Spinumkehr vermieden. Dementsprechend ergeben sich für angeregte Carbonylverbindungen wie Aceton, Acetophenon oder Benzophenon sehr hohe *intersystem crossing*-Raten ($\phi_{ISC} = 1$).^[25] Gerade bei aromatischen Aldehyden und Ketonen ergeben sich aus der sehr geringen energetischen Differenz der beteiligten Zustände extrem kurze Lebenszeiten des Singulettzustands im Bereich von Pikosekunden, sodass die Struktur und Reaktivität solcher Substrate nach Anregung am Einfachsten über die von Triplett-Biradikalen verstanden werden kann.^[26-27]

Chemisches Verhalten von Molekülen im angeregten Zustand

Einhergehend mit einer photochemischen Anregung ändern sich auch die grundlegenden chemischen Eigenschaften eines Atoms oder Moleküls.^[19] Eine Verbindung im angeregten Zustand wird daher nach der Nomenklatur von Quinkert sogar als eigenständige Verbindung beschrieben, und mit dem Begriff des Elektronen- oder Spinisomers bezeichnet.^[19, 28] Beispielhaft ergeben sich aus einer $^1(n,\pi^*)$ -Anregung beim Formaldehyd eine verlängerte Bindungslänge, ein verringertes Dipolmoment und eine veränderte Geometrie. Diese Änderungen lassen sich durch qualitative Betrachtungen des Wechsels eines Elektrons von einem orthogonal zur Molekülebene liegendem nichtbindenden n-Orbital in ein antibindendes π^* -Orbital verstehen, welches eine vergleichsweise größere Koeffizientendichte am Kohlenstoff aufweist. Auch das Prinzip der Photosäuren und -basen sowie die teilweise veränderte Chemospezifität von Molekülen im angeregten Zustand können über solche Betrachtungen erfasst werden.^[19] Zuletzt folgen aus einer elektronischen Anregung auch deutlich veränderte Redoxeigenschaften der entsprechenden Verbindungen. So lassen sich Moleküle im angeregten Zustand als simultan stärker oxidierend und reduzierend charakterisieren. Dieses Resultat kann schematisch anhand eines MO-Diagramms (siehe Abbildung 3) veranschaulicht werden.

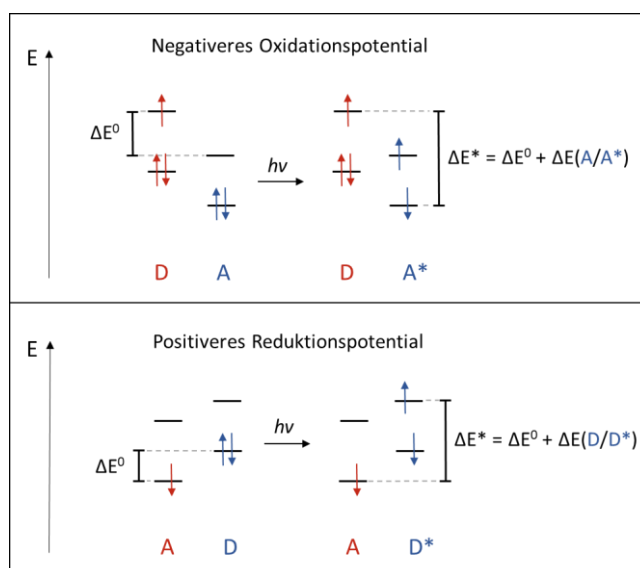


Abbildung 3: Qualitatives MO-Diagramm zur Veranschaulichung der simultanen Erhöhung von Oxidations- und Reduktionspotential eines angeregten Moleküls im Vergleich zu seinem Elektronenisomer im Grundzustand. Das angeregte Molekül ist blau gekennzeichnet, während die Reaktionspartner rot dargestellt sind. (A = Elektronenakzeptor, D = Elektronendonator).

Die folgende Erklärung bezieht sich auf den oberen Teil der Abbildung und soll das höhere Oxidationspotential des Moleküls im angeregten Zustand verdeutlichen. Durch eine elektronische Anregung wird ein Besetzungsloch im vorherigen *highest occupied molecular orbital* (kurz HOMO) der angeregten Verbindung (A^*) gebildet, weshalb ein externer Elektronendonator dieses besetzen kann und entsprechend das Oxidationspotential der Substanz ideal gesehen um den S_0/S_1 Abstand erhöht wird. Analog verhält es sich für die Erhöhung des Reduktionspotentials durch die Besetzung des vorherigen *lowest unoccupied molecular orbital* (kurz LUMO). In der Realität weist das für dieses Beispiel willkürlich gewählte ΔE^0 in der Regel ein negatives Vorzeichen auf, sodass die Redoxreaktionen erst nach der photochemischen Anregung exergonisch ablaufen.

Energieübertrag

Bimolekulare Reaktionen eines Moleküls im Grundzustand mit einem Molekül im angeregten Zustand können, sofern man die photochemischen Reaktionswege (vgl. Kapitel 1.2.2) zunächst vernachlässigt, grundsätzlich über Energieübertrag oder Elektronenübertrag verlaufen. In der Literatur wird zur Unterscheidung für den Energieübertrag meist von einer Sensibilisierung gesprochen, während Elektronenübertragreaktionen als *photoinduced electron transfer* (kurz PET)-Reaktionen beschrieben werden. Zusätzlich kann auch noch eine Exciplex (kurz für engl. *excited complex*)-Bildung beobachtet werden. Diese können unter anderem bei planaren organischen Molekülen beobachtet werden und sind eng mit den Charge-Transfer-Komplexen verwandt. Die initiale Anregung eines der Komplexpartner wird dabei aufgrund von Londonschen Dispersionskräften zwischen den beiden beteiligten Molekülen geteilt.^[29] Durch eine positive Polarisierung des Donors und negative des Akzeptors verlaufen PET-Reaktion häufig über Exciplexe, da sie eine Präorganisation der Moleküle sowie der Ladung ermöglichen.^[29]

Sensibilisierungsreaktionen können im Rahmen eines Dexter- oder Förster-Mechanismus verlaufen. In beiden Fällen wird die Energie strahlungslos von einem Donormolekül im angeregten Zustand auf ein Akzeptormolekül im Grundzustand übertragen, wobei die Energietransferrate exponentiell mit steigendem Abstand abnimmt. Beim Förster-Mechanismus verläuft der Übertrag über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der beteiligten Moleküle bis zu einem Abstand von 10 nm. Die Sensibilisierung erfolgt dabei ausschließlich zwischen Zuständen gleicher Multiplizität.^[26, 30] Der Dexter-Mechanismus beruht dagegen auf einem gleichzeitigen doppelten Elektronenaustausch, weshalb auch Zustände verschiedener Multiplizität miteinander interagieren können. Folgerichtig bedingt dieser Mechanismus zwischen angeregtem Donor und Akzeptor jedoch räumliche Nähe mit einem Abstand von maximal 1 nm.^[26, 31] Dieser Mechanismus wird beispielsweise bei photosensibilisierten Reaktionen ausgenutzt, bei welchen Carbonylverbindungen wie Benzophenon aufgrund ihrer hohen ISC-Raten als Triplettensensibilisatoren verwendet werden.^[19]

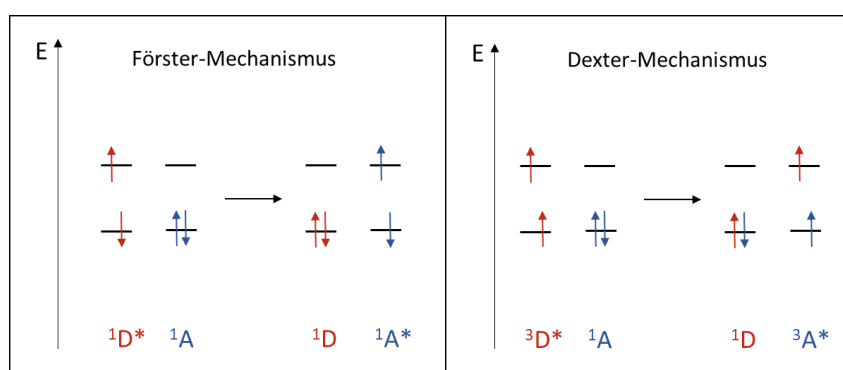


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Sensibilisierung im Rahmen von Förster- und Dexter-Mechanismus.

Diese dienen unter anderem zur Generierung von Triplettzuständen in organischen Molekülen wie Alkenen, bei welchen der Triplettzustand aufgrund geringer ISC-Raten direkt schwer zugänglich ist.^[32] Des Weiteren wird der Energieübertrag über einen Dexter-Mechanismus auch in der mechanistischen Betrachtung vieler photochemischen Reaktionen verwendet. Durch Zugabe einer in der Reaktion nicht teilnehmenden Akzeptorsubstanz („Triplett-Löscher“) wird der

Triplettzustand depopuliert, wodurch mechanistisch geklärt werden kann, ob die betrachtete Reaktion über einen Singulett- oder einen Triplettzustand verläuft.^[19, 33]

1.2.2 (UV-)Photoreaktionen

Physikalische Grundlagen

Eine beliebige photochemische Reaktion kann vereinfacht den in Abbildung 5 veranschaulichten Reaktionswegen folgen. Durch die Anregung erfolgt der Wechsel der Reaktion auf die Potentialhyperfläche des angeregten Zustands mit 3n–5 Dimensionen korrelierend mit den gegen die potentielle Energie aufgetragenen Freiheitsgraden der n beteiligten Atome. Zur Vereinfachung ist in Abbildung 5 ein Querschnitt entlang der Reaktionskoordinate eines produktbildenden Abschnitts dieser Hyperflächen gezeigt. Der in Fall a beschriebene vollständig auf der Potentialfläche des angeregten Zustands ablaufende Mechanismus wird mit einer dem Frank-Condon-Prinzip folgenden strahlenden oder nichtstrahlenden Desaktivierung des angeregten Produkts in den Grundzustand finalisiert. Diesem Weg folgen photochemische Reaktionen jedoch ausschließlich, wenn es zuvor keine Möglichkeit für einen Wechsel auf die Hyperfläche des Grundzustands gab. Die Möglichkeit eines Hyperflächenwechsels bedingt eine energetische Nähe der beiden Hyperflächen sowie einen antiproportionalen Verlauf der Hyperflächen entlang der Reaktionskoordinate. Der Wechsel kann dabei je nach Kopplung der beteiligten Hyperflächen im Rahmen verschiedener Topologien erfolgen, wobei diese im Folgenden in der Reihenfolge ihrer Kopplungsstärke beschrieben werden sollen. Bei nicht vorhandener Kopplung kann der Hyperflächenwechsel über effektive Potentialtrichter (*surface crossing* oder *conical intersection*) an den Potentialflächenkreuzungen erfolgen, wobei die Übergangsrates teilweise einzig über die Rate der Schwingungsrelaxation limitiert wird. Solche effektive Potentialtrichter werden unter anderem bei pericyclischen Reaktionen beobachtet.^[21] Mit steigender Kopplung wird simultan der energetische Abstand zwischen den Hyperflächen erhöht und die Übergangswahrscheinlichkeit gesenkt. Die Topologien der Hyperflächenkreuzung werden daher bei sehr schwacher Kopplung als *surface touching* (berührende Hyperflächen) oder etwas stärkerer Kopplung als *surface matching* (geringer Abstand zwischen den Hyperflächen) beschrieben.^[21] Unter diese Kategorie fallen zum Beispiel die bereits beschriebenen Exciplexe. Der Fall stark gekoppelter Hyperflächen ist in Abbildung 5 (Fall b) abgebildet. Durch die starke Vermischung der Zustände bildet sich ein Bereich einer vermiedenen Kreuzung, weshalb simultan ein diskretes Minimum im angeregten Zustand und ein Maximum im Grundzustand beobachtet werden kann. Der Fall solcher vermiedenen Hyperflächenkreuzungen wird unter anderem bei der E/Z-Isomerisierung von Alkenen beobachtet.^[21] Die Photochemie bietet zudem in vielen Fällen eine zu Reaktionen auf der Hyperfläche des Grundzustands veränderte Chemoselektivität. Dieser Befund lässt sich über die unterscheidbaren chemischen Eigenschaften der Elektroneniso-mere eines Substrats (vgl. Kapitel 1.2.1) verstehen, die sich unter anderem in veränderten Aktivierungsbarrieren auf den beiden Hyperflächen äußert und dadurch unterschiedliche Produkte zugänglich macht. Das als Fall c dargestellte und gerade für diese Arbeit sehr relevante Gebiet der *Uphill*-Photochemie ermöglicht die Darstellung metastabiler Produkte, denen im Vergleich mit dem Substrat eine deutlich höhere Energie inhärent ist. Die Rückreaktion ist dabei aufgrund einer (hohen) thermischen Aktivierungsenergie kinetisch gehemmt.^[19]

Aufgrund der zuvor beschriebenen vielfältigen Desaktivierungswege im Rahmen von Potentialflächenkreuzungen und der häufig geringeren Aktivierungsbarrieren auf der Hyperfläche

des angeregten Zustands wird die Photochemie auch als „kalte Chemie“ bezeichnet und kann thermischen Reaktionen bei hohen Quantenausbeuten im Kontext der grünen Chemie vorgezogen werden.^[19]

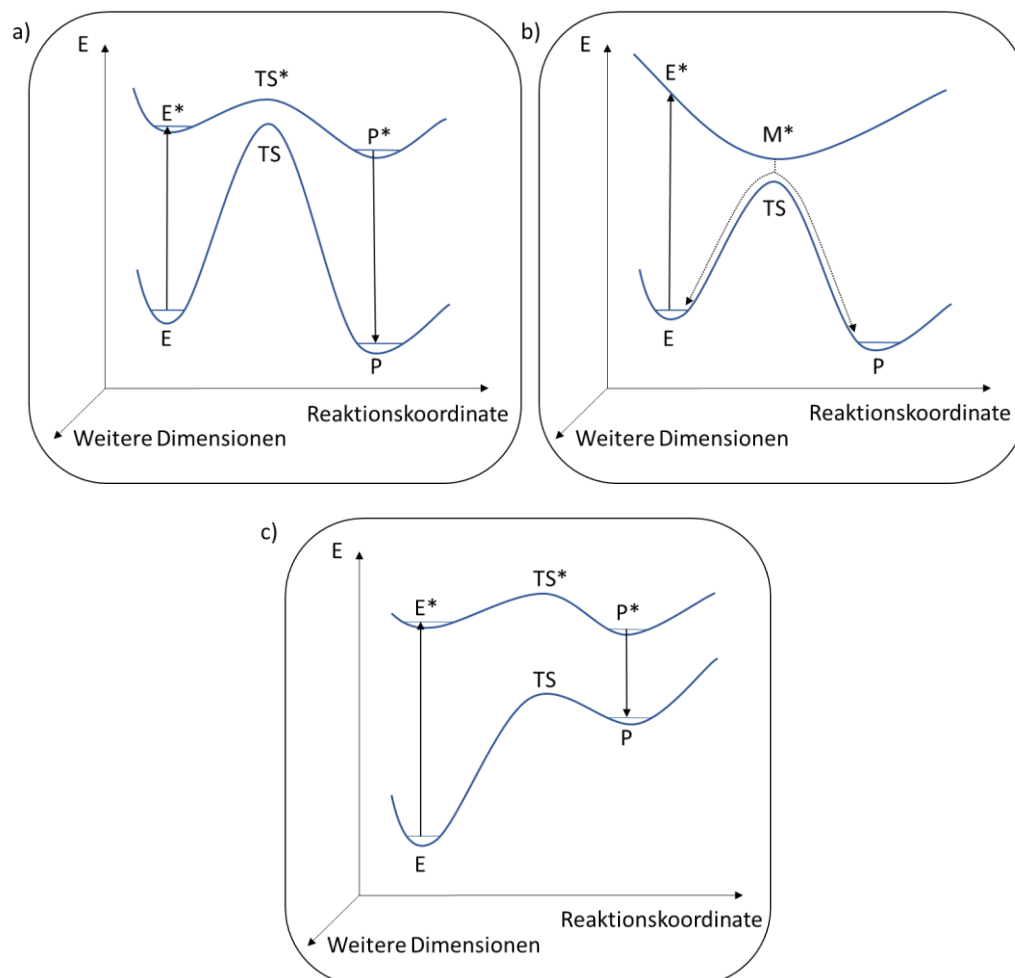
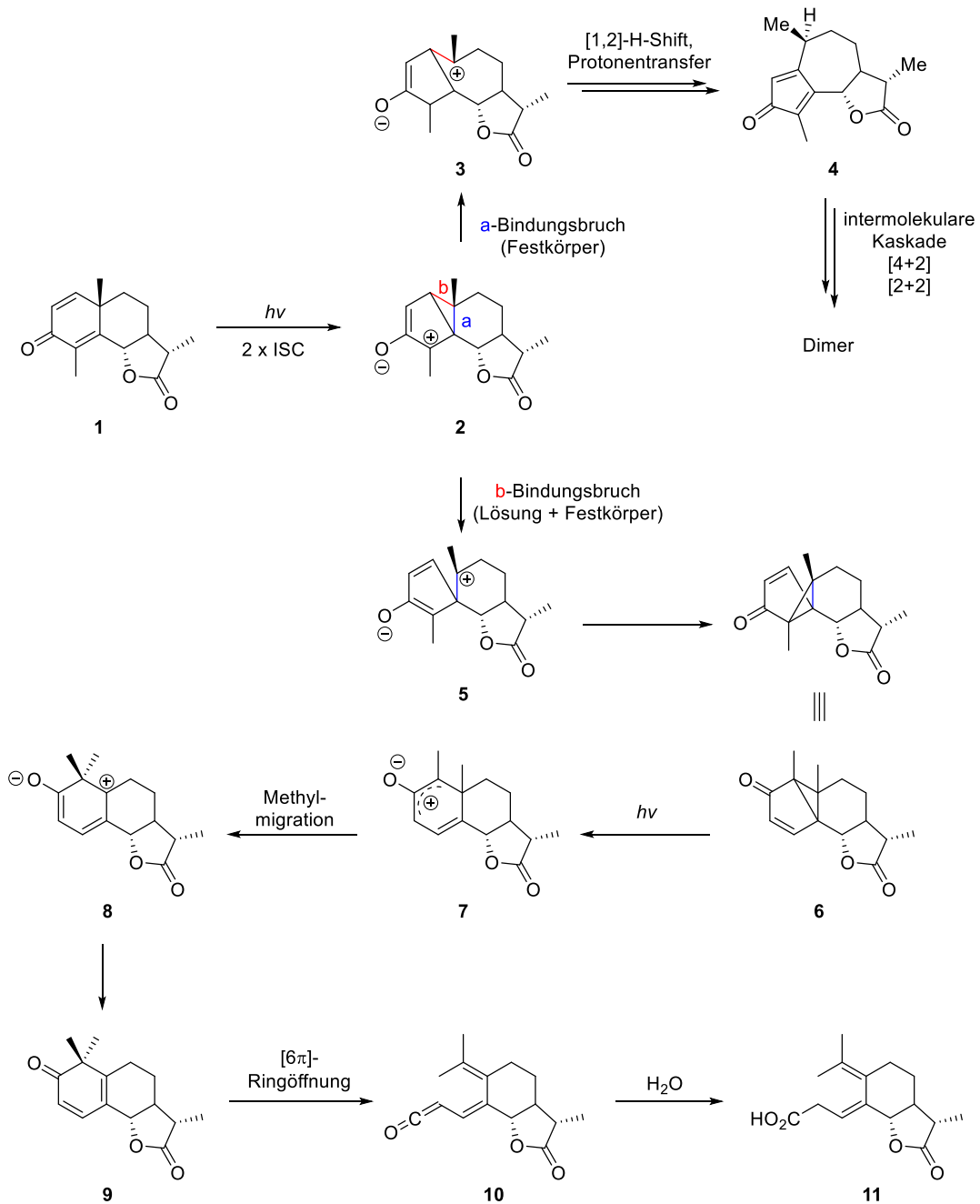


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Topologien verschiedener Photoreaktionskinetiken mit E = Edukt, TS = Übergangszustand (engl. *transition state*), P = Produkt, M = (lokales) Potentialminimum, X* = angeregter Zustand: a) Verringerung der Aktivierungsenergie über elektronische Anregung mit angeregtem Übergangszustand TS^* , b) stark gekoppelte Potentialhyperflächen mit möglichem strahlungslosem Übergang im Bereich der verbotenen Kreuzung bei (M^*/TS) c) „Uphill-photochemistry“: Photochemische Generierung von höherenergetischen Produkten über eine photochemische Anregung.

Historische und biologisch relevante Beispiele der UV-Photochemie

Die erste näher untersuchte photochemische Reaktion wurde 1834 von Trommsdorff beschrieben, welcher von einer Farbänderung an Kristallen des aus dem Korbblütler Wurmsamen (*Artemisia cina*) gewonnenen (–)- α -Santonin **1** unter Einwirkung von Sonnenlicht berichtete. Nach längerer Sonneneinwirkung wurden die Kristalle zudem spröde und barsten.^[34] Dieses Ergebnis wurde in den Folgejahren von diversen Arbeitsgruppen aufgegriffen und näher untersucht, wonach der folgende Mechanismus für die Reaktion in Lösung als gesichert angenommen werden kann.^[35-40] Zunächst wird aus dem über Anregung und ISC gebildeten $^3(n,\pi^*)$ -Zustand eine $[4\pi]$ -Elektrocyclisierung des Cyclohexadienon Gerüsts zugänglich. Ein weiterer ISC führt zur

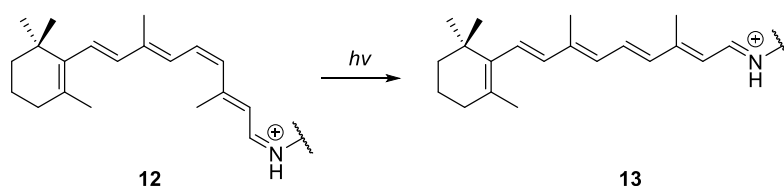
Bildung von Zwitterion **2**. Das Cyclopropanfragment von **2** kann auf zwei Weisen geöffnet werden: Während im Festkörper der a-Bindungsbruch über einen [1,2]-H-Shift nicht zu vernachlässigen ist (*vide infra*), findet in Lösung hauptsächlich eine [1,4]-H-Verschiebung unter Bildung des gelben Lumisantonins **6** statt. Über eine photochemische disrotatorische [4 π]-Ringöffnung bildet sich Zwitterion **7**, welches über eine [1,2]-Methylverschiebung zu Zwitterion **8** umgelagert wird. Tautomerisierung führt zu Mazdasantonin **9**, welches über eine thermische [6 π]-Ringöffnung mit anschließender Hydrolyse zunächst das Ketenintermediat **10** durchläuft, um schließlich zur Photosantoninsäure **11** umgesetzt zu werden.



Schema 1: Mechanismus der photoinduzierten Umlagerung von (-)- α -Santonins **1** in Lösung und im Festkörper.^[35-40]

Neueste Untersuchungen der Gruppe um Garcia-Garibay zeigen für die Reaktion im Festkörper eine zusätzliche Dimerisierungskaskade am Cyclopentanongerüst von Tricyclus **4** mit intermolekularer [4+2]-Dimerisierung und [2+2]-Cycloaddition. Die berstenden Kristalle können nach Vermutungen der Autoren aus der starken Änderung der Gitterparameter im Verlauf dieser Dimerisierung abgeleitet werden.^[40]

Auch in biologischen Systemen wird eine Vielzahl an photochemischen Umsetzungen ausgenutzt. So verläuft der Sehvorgang beim Menschen über eine photochemische *E/Z*-Isomerisierung des Carotinoids 11-*cis*-Retinal **12**.^[41] Das Chromophor ist dabei kovalent als Imin an einen Lysinrest der lichtempfindlichen Opsinproteine in den Stäbchen des Auges gebunden.



Schema 2: Visualisierung der photoinduzierten *E/Z*-Isomerisierung als Schlüsselschritt beim menschlichen Sehvorgang.^[41]

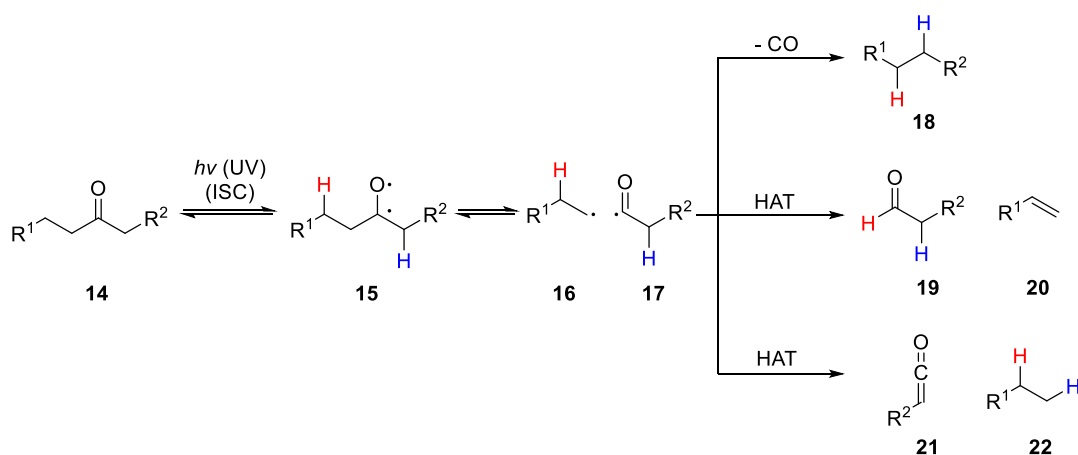
Über eine lichtvermittelte *E/Z*-Isomerisierung zum *all-trans*-Retinal **13** und der daraus folgenden konfigurationsinduzierten Streckung wird eine Signaltransduktionskaskade ausgelöst und der Sehnerv angeregt. Über eine Hydrolyse wird das *all-trans*-Retinal **13** vom Protein getrennt und muss vor einem weiteren Sehvorgang über eine enzymatische Kaskade aus Reduktion, Veresterung, Isomerisierung und Oxidation zunächst zum 11-*cis*-Retinal **12** regeneriert werden.^[41] Photochemische Schlüsselschritte finden sich aber unter anderem auch in der Vitamin D₃-Biosynthese, die photoinduziert ausgehend von 7-Dehydrocholesterol über eine konrotatorische [6 π]-Ringöffnung mit angeschlossener [1,7]-H-Verschiebung erfolgt.^[42]

Dissoziations- und H-Transferreaktionen (Norrish-Reaktionen)

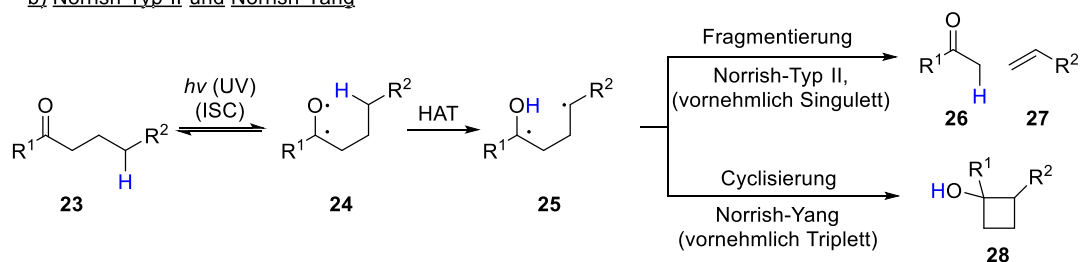
Die photochemischen Eigenschaften von Ketonen gehören zu den meistuntersuchten Gebieten der Photochemie. Wie bereits in Kapitel 1.2.1 diskutiert, ermöglichen die hohen ISC-Raten nach Anregung eine hohe Populierung des Triplettzustands. Vereinfacht entscheidet dabei die energetische Lage der beteiligten Orbitale und die daraus folgende Besetzung der Zustände den beobachteten Reaktionsmechanismus. Als Faustregel folgen Reaktionen mit aliphatischen Aldehyden und Ketonen eher Singulett- oder gemischten Mechanismen, während aromatische Aldehyde und Ketone häufig vollständig über Triplettmechanismen reagieren.^[19, 27] Ein Beispiel für eine photoinduzierte Reaktion der Ketone stellt dabei die als Norrish-Typ-I bekannte α -Spaltung unter Bindungsbruch jener C-C-Bindung dar (Schema 3). Die folgenden Reaktionen werden vornehmlich durch die Natur der Carbonylreste geprägt. Radikalstabilisierende Reste an der Acylradikalkomponente **17** fördern eine Decarbonylierung während α -wasserstofftragende Reste die Ketenbildung bevorzugen. Im Fall einer Decarbonylierung wird im Anschluss dabei häufig eine Rekombination der Radikale beobachtet.^[43] Eine weitere und als Norrish-Typ-II klassifizierte Folgereaktion für Ketone ergibt sich bei Substraten wie **23**, die in γ -Position mindestens einen Wasserstoff tragen. Im Rahmen der Norrish-Typ-II-Reaktion werden die starken

Wasserstoffatomtransfer (engl. *hydrogen atom transfer*, kurz HAT)-Akzeptor-Eigenschaften des Sauerstoffatoms der angeregten Carbonylverbindung ausgenutzt, weshalb über eine 1,5-H-Abstraktion zunächst das 1,4-Biradikal **25** gebildet wird, welches unter β -Spaltung das verkürzte Keton **26** und Alkenfragment **27** liefert. Bei der Norrish-Yang-Reaktion dagegen rekombiniert das 1,4-Biradikal zum Cyclobutanol **28**.^[44] Die Differenzierung zwischen Norrish-Typ-II- und Norrish-Yang-Reaktion erfolgt häufig über die Multiplizität des angeregten Zustands. So werden bei Singulettzuständen häufiger Fragmentierungen und bei Triplettzuständen Norrish-Yang-Cyclisierungen beobachtet.

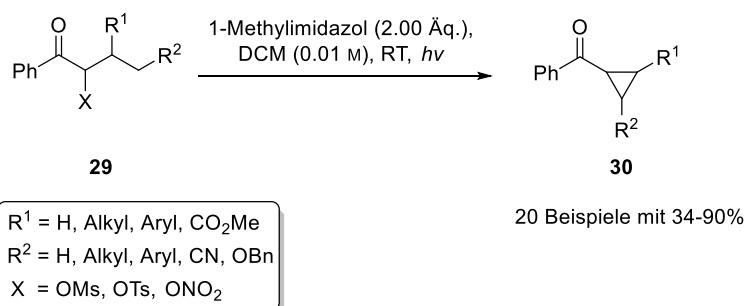
a) Norrish-Typ-I



b) Norrish-Typ-II und Norrish-Yang



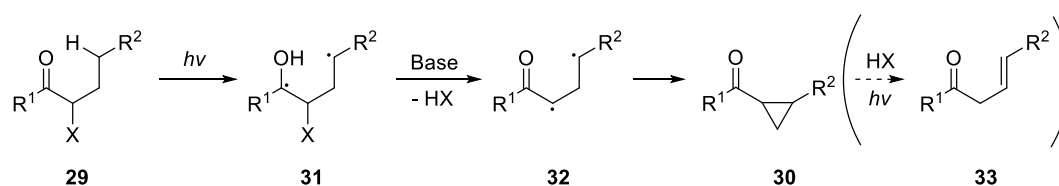
Schema 3: Mögliche Produkte der Norrish-Reaktionen.^[43-44]



Schema 4: Photochemische Darstellung von α -Ketocyclopropan **30** nach Wessig.^[45]

Eine interessante Erweiterung der Norrish-Yang-Cyclisierung wurde von Wessig im Jahr 2003 vorgestellt. Durch die Einführung einer Abgangsgruppe in die α -Position des Ketons **29** gelang den Autoren unter Ausnutzung eines *spin-center-shifts* die Darstellung von α -Ketocyclopropanen der

Struktur von **30**.^[45] Die Methode zeigte bei Wessig moderate bis hohe Ausbeuten bei einem breiten Substratspektrum an R²-Substituenten.^[45] Der Mechanismus folgt dabei dem in Schema 5 gezeigten Muster. Durch Anregung und ISC wird zunächst das Triplettbiradikal gebildet, welches über den beschriebenen 1,5-HAT das 1,4-Biradikal **31** formt. Der *spin-center-shift* erfolgt unter Abspaltung des Radikals der Abgangsgruppe, welche über einen HAT das Wasserstoffatom an der Hydroxyfunktion von **31** abstrahiert. Die dabei gebildeten Säuren katalysieren ringöffnende Nebenreaktionen wie die in Schema 5 gezeigte Bildung der β,γ -ungesättigten Ketone **33**, sodass sie durch eine photostabile Base abgefangen werden müssen. Das 2,4-Biradikal **32** rekombiniert im Anschluss unter Bildung des entsprechenden α -Ketocyclopropan **30**. Ein solcher *spin-center-shift* kann bei Singulettzuständen aufgrund der sehr kurzen Lebenszeit des angeregten Zustands nicht beobachtet werden, weshalb in diesen Fällen die klassischen Norrish-Reaktionen als Nebenreaktionen an Bedeutung gewinnen. Da gerade die verwendeten Benzoylverbindungen im angeregten Zustand aber quasi ausschließlich im Triplettzustand vorliegen (vgl. Kapitel 1.2.1), können singulettbasierte Nebenreaktionen bei diesen Substraten ausgeschlossen werden.^[46] Des Weiteren wird der 1,5-HAT nach der Anregung aufgrund einer Hyperkonjugation zwischen dem σ^* -Orbital der C-O-Bindung (OMs) und dem nach Anregung besetzten π^* -Orbital der Carbonylfunktion noch weiter begünstigt, was sich über drastisch reduzierte Lebenszeiten des Triplettzustands verfolgen lässt.^[45]



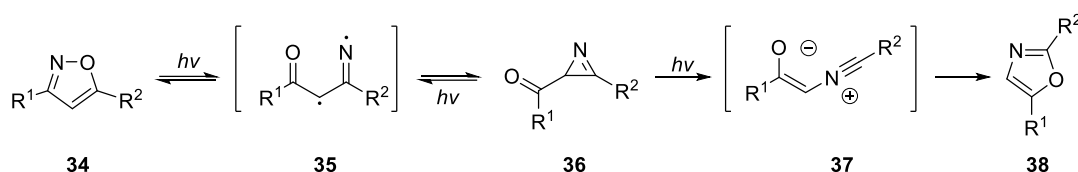
Schema 5: Von Wessig vorgeschlagener Mechanismus der α -Ketocyclopropanbildung.^[45]

Weitere Dissoziationsreaktionen werden zum Beispiel an Diazoverbindungen beobachtet. Durch einen vergleichsweise energiearmen, über UV-A-Strahlung ausgelösten, (n,π^*)-Übergang wird hierbei molekularer Stickstoff abgespalten, wodurch die entsprechenden Carbene präparativ unter anderem zur Cyclopropanierung verwendet werden können. Cyclische Azoverbindungen ermöglichen zudem die Synthese hochgespannter Systeme wie dem Prisman über eine Rekombination des über N₂-Abspaltung gebildeten Biradikals.^[47] Die hohe inhärente Energie der gebildeten Strukturen wird in beiden Fällen durch die Abspaltung von molekularem Stickstoff ausgeglichen.^[19]

Photoisomerisierungen und sigmatrope Umlagerungen

Die wohl bekannteste Photoisomerisierung in organischen Molekülen stellt die *E/Z*-Isomerisierung von Doppelbindungen dar. Als Beispiel wird hierfür häufig die für biologische Systeme relevante und in vorherigen Abschnitten beschriebene Isomerisierung des 11-*cis*-Retinal **12** beim Sehvorgang herangezogen. Solche Isomerisierungen verlaufen meist über stark gekoppelte Hyperflächen im Bereich der verbotenen Kreuzung der Potentialflächen.^[48] Durch die meist leicht verschobenen Absorptionsmaxima der beiden Isomere gelingt über sehr eng emittierende Lampen bzw. Laser eine Anreicherung eines der Produkte. Weitere Photoisomerisierungen stellen

unter anderem die auch als sigmatrope Reaktion beschreibbare Di- π -Methan-Umlagerung^[49] sowie die Photo-Fries^{-[50]} und die Barton-Reaktion^[51] dar.



Schema 6: Produkte und Zwischenprodukte der Photoisomerisierung von Isoxazol **34**.^[52-53]

Des Weiteren fällt auch die im Rahmen dieser Arbeit intensiv genutzte photochemische Ringkontraktion von Isoxazolen zu den 2-Acylazirinen unter diese Kategorie (Schema 6). Die Isomerisierung ist bereits seit 1967 durch die Arbeiten der Gruppe um Singh^[52-53] beschrieben, wurde jedoch in den folgenden Jahren von diversen Arbeitsgruppen aufgegriffen und der Mechanismus über Laser-Flash-Photolyse, Niedrigtemperaturmatrixverfahren sowie theoretische Berechnungen näher untersucht.^[54-57] Da der erste Schritt über Propionaldehyd sensibilisiert werden kann,^[57] erfolgt nach Anregung und ISC offenbar zunächst eine homolytische Bindungsspaltung der relativ schwachen N-O-Bindung von Isoxazol **34**. Ein angeschlossener *spin-center-shift* ergibt Biradikal **35**, welches unter einem weiteren ISC zum 2-Acylazirin **36** rekombiniert. Diese Reaktion ist ein klassisches Beispiel für die in Kapitel 1.2.1 beschriebene *Uphill*-Photochemie, da sich das ringgespannte Azirin als relativ stabil erweist und sich chromatografisch aus der Mischung isolieren lässt. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer konkurriert die Bildung von Azirin **36** jedoch mit der irreversiblen Bildung von Oxazol **38**. Diese zweite Photoisomerisierung verläuft unter einem C-C-Bindungsbruch über die Bildung von Ylid **37**, dessen Existenz bei tiefen Temperaturen unter Verwendung einer Ar-Matrix nachgewiesen werden konnte.^[54] Während sich Isoxazol **34** und 2-Acylazirin **36** in einem photochemischen Equilibrium befinden und wellenlängenselektiv adressiert werden können, ist die Bildung von Oxazol **38** irreversibel.^[54] Obwohl die Isoxazole im Vergleich zu den anderen Konstitutionsisomeren meist eine bathochrome Verschiebung im Absorptionsspektrum aufweisen, gelingt eine vollständige Unterdrückung der Oxazolbildung unter präparativen Laborbedingungen auch durch eine wellenlängenselektive Anregung nicht.^[58-59]

Cycloadditionen

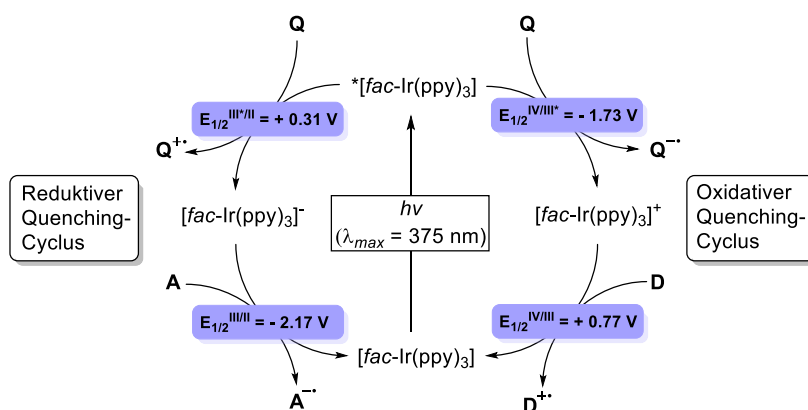
Ein sehr wichtiges Feld der Chemie stellen pericyclische Reaktionen dar. Die Reaktionsbedingungen sowie die beobachteten Regio- und Stereoselektivitäten können im Rahmen der Woodward-Hoffmann-Regeln vorausgesagt werden.^[60-61] Den Regeln folgend sind suprafaciale-suprafaciale Cycloadditionen mit $4n+2$ π -Elektronen aus Orbitalsymmetriegründen thermisch erlaubt, während Systeme mit $4n$ π -Elektronen photochemisch ablaufen müssen. Die photochemisch relevanteste Klasse stellt in diesem Kontext die [2+2]-Cycloaddition dar. Biologisch relevant ist vor allem die photoinduzierte Dimerisierung des Thymins in der DNA sowie des Uracils in der RNA, welche als eine der Hauptursachen von Hautkrebs gilt.^[62] Chemisch gesehen ist unter anderem die Paterno-Büchi-Reaktion von Bedeutung, welche die Darstellung von Oxetanen über eine [2+2]-Cycloaddition eines Alkens mit einem Keton ermöglicht.^[63-64] Des Weiteren sollte in diesem Kontext die teilweise konkurrierende De-Mayo-Reaktion genannt werden, bei der intermediär eine [2+2]-Cycloaddition eines enolisierbaren 1,3-Diketons mit einem Alken

ausgenutzt wird. Das dabei gebildete Cyclobutan wird im Folgenden über eine Retro-Aldol-Reaktion zum 1,5-Diketon geöffnet.^[65] Während Cyclobutane im Rahmen klassischer Alken-Alken-Cycloadditionen den Woodward-Hoffman-Regeln folgend meist regio- und stereospezifisch gebildet werden, werden sowohl bei den Enon-Alken-Cycloadditionen als auch bei der Paterno-Büchi-Reaktion die Cyclisierungsprodukte häufig als stereounspezifische Mischungen erhalten. Diese Beobachtung ergibt sich aus dem für die Produktbildung nötigen ISC, welcher die Lebenszeit des 1,4-Biradikal-Übergangszustands verlängert und dadurch vor der Cyclisierung eine Bindungsrotation um die Kohlenstoffbindung ermöglicht.^[66-67] Auf die für diese Arbeit nicht relevanten Gebiete wie Photoreduktionen, Photooxidationen und Photosubstitutionen soll an dieser Stelle verzichtet werden.

1.2.3 Photoredoxreaktionen

Allgemeines

Nachdem bereits in den 1970er Jahren das Konzept des *photoinduced electron transfer* (kurz PET) unter anderem durch die Arbeiten von Ledwith,^[68] Nishijima^[69-70] und Kellogg^[71] eingeführt wurde, gewann das Feld erst durch die Veröffentlichungen der Gruppen um MacMillan,^[72] Yoon^[73] und Stephenson^[74] in den Jahren 2008 und 2009 breites Interesse der wissenschaftlichen Gemeinschaft. Durch die Arbeiten dieser Gruppen wurde auch der heute häufig verwendete Begriff der Photoredoxkatalyse geprägt.^[75]



Schema 7: Schematische Darstellung der beiden möglichen Quenchingcyclen von *fac-Ir(ppy)₃*. Q = Quencher, A = Elektronenakzeptor, D = Elektronendonator, Ziffer im Superskript = formale Oxidationsstufe des Metalls.^[75]

Wichtige Faktoren des Erfolges stellen dabei die im Kontext der grünen Chemie vorteilhaften milden Reaktionsbedingungen dar. So absorbieren die verwendeten Photokatalysatoren vornehmlich im Bereich des sichtbaren Lichts und können (jedenfalls theoretisch) mit Sonnenlicht angeregt werden, weshalb die Verwendung von UV-Lampen für solche Umsetzungen entfällt.^[75-76] Zusätzlich benötigen solche Reaktionen äußerst selten den Zusatz von thermischer Energie. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, redoxneutrale Prozesse mit sowohl oxidativen als auch reduktiven Teilschritten in einem Eintopfverfahren über nur einen Katalysator zu verwirklichen, was über klassische Oxidations- und Reduktionsmittel sowie die Elektrochemie schwer realisierbar

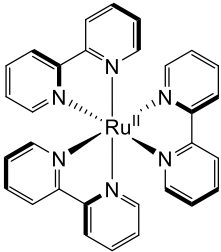
ist.^[75] Die möglichen produktbildenden Reaktionswege eines Photoredoxkatalysators nach Anregung sind vereinfacht in Schema 7 veranschaulicht. Aus Relevanz sind beispielhaft die photophysikalischen Eigenschaften des in dieser Arbeit aufgrund seiner stark reduzierenden Eigenschaften bevorzugt verwendeten Katalysators *fac*-Ir(ppy)₃ dargestellt. Für eine tiefere Beschreibung der ablaufenden Teilschritte während des Elektronenübertrags wie zum Beispiel Stoßübertrag, Solvateffekte und Ladungstrennung wird im Folgenden verzichtet und stattdessen auf den Übersichtsartikel der Gruppe um Turro verwiesen.^[29] Nach elektronischer Anregung und der daraus folgenden gleichzeitigen Erhöhung von Oxidations- und Reduktionspotential (siehe Kapitel 1.2.1) wird der Photoredoxkatalysator über zwei aufeinanderfolgende Einelektronenübertrag (engl. *single electron transfer*, kurz SET)-Schritte wieder in den Grundzustand überführt. Durch die limitierte Lebenszeit des angeregten Zustands konkurriert der Elektronenübertragungsprozess dabei stets mit einer strahlenden oder nichtstrahlenden Desaktivierung des Katalysators. Des Weiteren kann auch ein bereits übertragenes Elektron über einen *back electron transfer* (kurz BET) auf den Katalysator zurück übertragen werden, wenn die Ladungstrennung zu langsam erfolgt.^[76] Aus einer Kombination dieser Faktoren ergeben sich für die Photoredoxkatalyse häufig auf die Produktbildung bezogen geringe Quantenausbeuten von nur etwa 10%.^[77] Die beiden möglichen Elektronenübertragungswege werden, bezogen auf den Katalysator, anhand des ersten SET-Schritt entweder als oxidativer Quenching- oder als reduktiver Quenching-Cyclus beschrieben. Im Fall eines oxidativen Quenching-Cyclus liegt der Katalysator nach dem SET in seiner oxidierten Form und beim reduktiven Quenching-Cyclus in seiner reduzierten Form vor. Der Elektronenakzeptor beziehungsweise Elektronendonator wird demnach als oxidativer oder reduktiver Quencher bezeichnet. Die Regeneration des Katalysators erfolgt über einen zweiten SET-Schritt. Die Bestimmung des dominanten Quenchingkreislaufs erfolgt über Stern-Vollmer-Plots, welche aus den Fluoreszenzlöschungsraten des Photokatalysators durch die verwendeten Substrate bestimmt werden können.^[75] Falls sich der Elektronenübertrag zwischen dem Katalysator und dem Substrat als ineffizient herausstellt, werden Redoxmediatoren zugesetzt, die unter anderem als „Elektronenshuttle“ fungieren. Gründe für die Verwendung solcher Mediatoren sind unter anderem Coulomb-Repulsionen zwischen Substrat und Katalysator^[78], eine (initial) sehr niedrige Konzentration des Redoxpartners in der Lösung^[79] oder auch eine kurze Lebenszeit des angeregten Zustands des Katalysators^[75-76, 80-81].

Photokatalysatoren

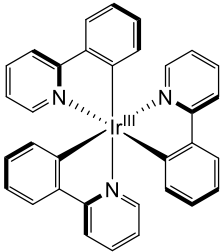
Für einen guten Photokatalysator ergeben sich folgende Bedingungen: Um die Möglichkeit einer bimolekularen Reaktion wie einem SET zu erhöhen, sollte der angeregte Zustand, aus dem der SET stattfindet, eine möglichst lange Lebenszeit von mindestens 1 ns besitzen.^[76] Des Weiteren sollte der Katalysator photostabil und die Redoxpotentiale des angeregten Zustands betragsmäßig möglichst groß sein, um ein hohes Substratspektrum abzubilden. Das Absorptionsspektrum der Katalysatoren sollte zudem im Vergleich zu den Substraten verschoben sein, um eine selektive Anregung des Katalysators zu gewährleisten und Nebenreaktionen durch eine konkurrierende direkte Substratanregung zu unterdrücken. Aus einer Mischung der genannten Gründe werden bevorzugt Komplexe auf Basis von Iridium(III) oder Ruthenium(II) verwendet (siehe Tabelle 1), die aufgrund des (internen) Schweratomeffekts einen für SET-Folgereaktionen zugänglichen langlebigen Triplett-Zustand generieren und aufgrund ihrer initialen Oxidationsstufe sowohl reduktiv als auch oxidativ geführte Quenching-Cyclen ermöglichen. Die Verwendung der Triplettzustände äußert sich neben den sehr langen Lebenszeiten der angeregten Zustände auch

in einer deutlich verringerten BET-Rate der über Elektrontransfer gebildeten Tripletradikationenpaare, wodurch die Quantenausbeute deutlich steigt und dadurch geringere Katalysatorbeladungen möglich werden.^[29] Als Liganden werden meist (substituierte) Bipyridyl- sowie 2-Phenylpyridinyliganden verwendet, welche eine starke Ligandenfeldaufspaltung induzieren und damit die energetische Lage der e_g^* -Orbitale des zentralen Metallatoms erhöhen. Dadurch liegen diese oberhalb der π^* -Orbitale des Liganden, weshalb ein $^3\text{MLCT}$ -Übergang (kurz für engl. *metal to ligand charge transfer*) bei der Anregung begünstigt wird.^[82] Formal findet über diese Art der Anregung bereits eine Ladungstrennung zwischen Metall und Ligand statt, indem sich am Metall ein Besetzungsloch und am Liganden ein Elektronenüberschuss bildet. Substratoxidationen werden entsprechend als metallvermittelte und Substratreduktionen als ligandenvermittelte Prozesse beschrieben.^[75]

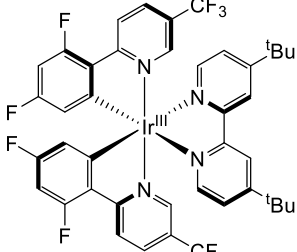
Tabelle 1: Struktur und photophysikalische Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Übergangsmetallbasierten Photoredoxkatalysatoren.^[75]



$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**39**)



fac- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ (**40**)



$[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]^+$ (**41**)

PK	$E_{1/2}(\text{PK}^{**}/\text{PK}^*)$	$E_{1/2}(\text{PK}^{**}/\text{PK})$	$E_{1/2}(\text{PK}^*/\text{PK}^{*-})$	$E_{1/2}(\text{PK}/\text{PK}^{*-})$	$\lambda_{\text{max, abs}}$ [nm]	τ_T [ns]
39	-0.81	+1.29	+0.77	-1.33	452	1100
40	-1.73	+0.77	+0.31	-2.19	375	1900
41	-0.89	+1.69	+1.21	-1.37	380	2300

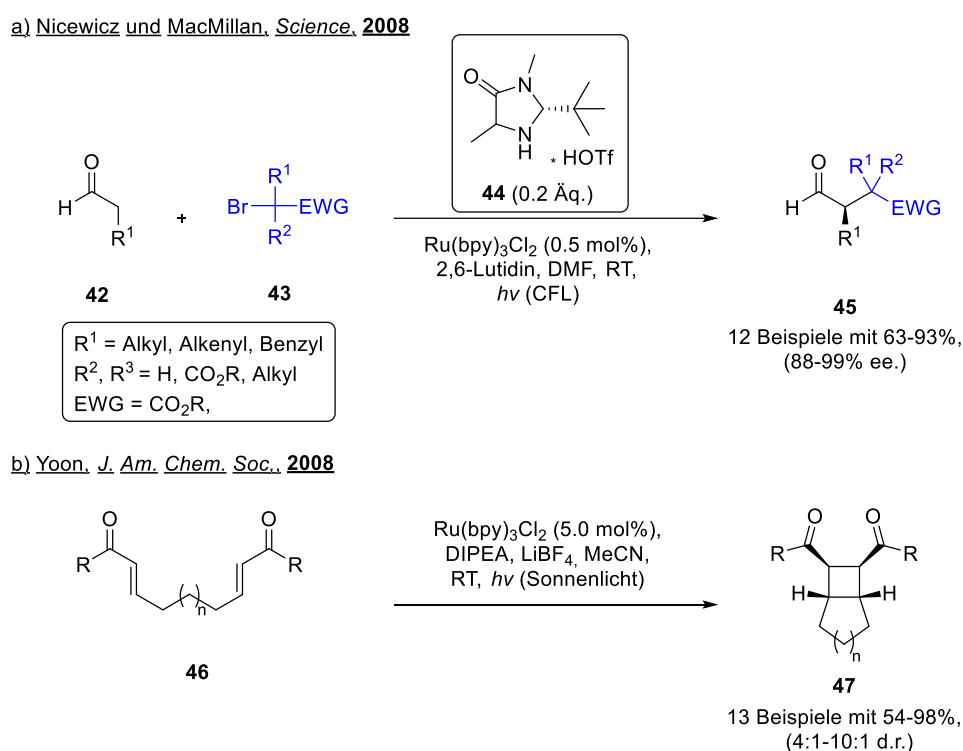
Die in Tabelle 1 aufgelisteten Potentiale der Photokatalysatoren lassen sich dabei durch die Wahl geeigneter Liganden und der dadurch veränderten Elektronendichte am Metallkern stark beeinflussen.^[75, 83] Die Verwendung von 2-Phenylpyridin äußert sich im Vergleich zum 2,2-Bipyridin aufgrund der deutlich stärkeren σ -Donoreigenschaften zum Beispiel in einer höheren Elektronendichte am Metall, weshalb die Oxidationspotentiale solcher Katalysatoren gesenkt und die Reduktionspotentiale erhöht werden (siehe *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ **40**).^[83] Werden an die entsprechenden Liganden elektronenziehende Substituenten angebracht, so sinkt über die verringerten σ -Donoreigenschaften die Elektronendichte am Metall und die Oxidationskraft des Katalysators nimmt bei gleichzeitig sinkender Reduktionskraft zu (siehe Iridiumkatalysator **41**).^[75-76, 83]

Aber auch die Verwendung von Organokatalysatoren birgt Vorteile. So sind diese im Kontext des *green chemistry*-Gedanken und im Hinblick auf potentielle pharmakologische Anwendungen der synthetisierten Produkte den teilweise toxischen und sehr kostspieligen Übergangsmetallbasierten Katalysatoren häufig vorzuziehen, auch wenn mit der geringeren Quantenausbeute häufig höhere Katalysatorbeladungen einhergehen.^[76, 84] Des Weiteren wird über das isoenergetische *intersystem crossing* mit folgender Schwingungsrelaxation Energie

„verschenkt“, die sich im Fall von Katalysatoren, deren SET aus einem Singulettzustand erfolgt, häufig in höheren Redoxpotentialen äußert.^[76, 84] Aus Übersichtsgründen und aufgrund der fehlenden Relevanz soll im Folgenden auf organische Katalysatoren wie Eosin Y, Bengalrosa, Rhodamin 6G und auf im UV-Bereich absorbierende aromatische Photomediatoren wie Biphenyl, Phenanthren oder 9,10-Dicyanoanthracen nicht weiter eingegangen werden und stattdessen auf Übersichtsartikel und Buchkapitel der Gruppen um Nicewicz^[76] oder Opatz^[84] verwiesen werden.

Relevante Beispiele

Wie zuvor formuliert, erlebten die PET-Reaktionen durch die Veröffentlichungen der Gruppen um MacMillan und Nicewicz sowie um Yoon 2008 eine Renaissance und umfassen mittlerweile eine zu hohe Anzahl an möglichen Anwendungen, um diese im Rahmen dieses Kapitels umfänglich zu beschreiben.^[72-73]



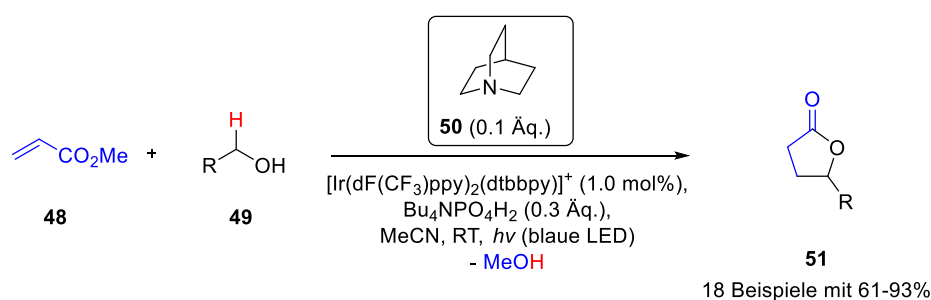
Schema 8: Pionierarbeiten der Photoredoxchemie der Gruppen um Nicewicz und MacMillan^[72] sowie Yoon^[73].

Daher sollen im Folgenden nur auf für diese Arbeit relevante Beispiele näher eingegangen werden. In der erst genannten Arbeit der Gruppen um MacMillan und Nicewicz gelang den Autoren die Kombination eines Photoredox- mit einem Organokatalysezyklus und ermöglichte damit den enantioselektiven Zugang zu den α -alkylierten Aldehyden **45**.^[72] Im stereoselektiven Schlüsselschritt erfolgt dabei ein enantioselektiver Angriff eines reduktiv aus α -Haloester **43** gebildeten Radikals an einem aus Aldehyd **42** und chiralem Amin **44** gebildeten Enamin. Der Photoredoxkreislauf wird über die Oxidation des dabei gebildeten Iminiumradikals geschlossen, während über eine Hydrolyse das chirale Amin für den nächsten Organokatalysezyklus regeneriert wird. Diese Kombination ermöglicht eine Stereoinduktion in die ansonsten racemische

Radikalchemie der Photoredoxkatalyse. Weitere Möglichkeiten für solche Stereoinduktionen sind unter anderem der Zusatz von chiralen Brønsted-^[85-86] oder Lewis-Säuren^[87-88] sowie die Verwendung chiraler Photokatalysatoren,^[89-91] sofern diese während dem Schlüsselschritt substratgebunden vorliegen. In der Veröffentlichung der Gruppe um Yoon konnte über die SET-Reduktion des doppelt α,β -ungesättigten Systems **56** und Ausbildung eines lithiierten β -Radikalenolats eine UV-photochemische [2+2]-Cycloaddition unter Verwendung von sichtbarem Licht imitiert werden.^[73] Um die photoredoxkatalysierten Cycloadditionen, welche häufig mehrere radikalische Zwischenstufen durchlaufen, von ihren pericyclischen Verwandten zu trennen wird in diesem Zusammenhang häufig der Begriff der formalen Cycloaddition verwendet.

Beispiele für H-Atomtransferreaktionen

In der Photoredoxchemie sind Amine wie Triethylamin oder Diisopropylethylamin (kurz DIPEA) sowie Dihydropyridine wie der Hantzsch-Ester (kurz HE) als reduktive Quencher ein gern verwendetes Mittel, um die Kreisläufe von, auf die Substrate bezogen, rein reduktiven Prozessen zu schließen.^[75-76] Im Fall von rein oxidativen Prozessen dient dagegen in der Regel molekularer Sauerstoff als terminales Oxidationsmittel.^[75-76, 92-93] Die über reduktives Quenchen des Katalysators gebildeten Aminradikalkationen können des Weiteren nach Deprotonierung in Form von α -Aminoradikalen oder nach einem HAT als Iminiumionen an vielfältigen Folgereaktionen teilnehmen. Dieses sehr weite Feld sprengt in seinem Umfang den Rahmen dieser Arbeit, weshalb hier beispielhaft auf die auch im Arbeitskreis Opatz angewendeten Funktionalisierungen von Tetrahydroisochinolin als Modellsubstrat verwiesen werden soll.^[94-100] Durch die Verwendung von tertiären Aminen wie Chinuclidin **50** oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (kurz DABCO), bei welchen der Stickstoff an einem Brückenkopf liegt, ergibt sich eine weitere Anwendung solcher Amine. Aufgrund der Bredtschen Regel wird die Iminiumbildung bei diesen Substraten nicht beobachtet.^[101] Stattdessen sind die Radikalkationen selbst äußerst potente HAT-Akzeptoren mit einer Bindungsdissoziationsenergie (kurz BDE) von circa 100 kcal/mol, wodurch die Abstraktion sogar an starken C-H-Bindungen wie Aldehyd- oder allylischen Wasserstoffen möglich ist.^[102] Die Gruppe um MacMillan nutzte diese Strategie unter anderem um das in Schema 9 rot markierte Wasserstoffatom des Alkohols **49** zu abstrahieren und über radikalische Addition des Acrylsäureesters **48** mit angeschlossener Reduktion und Cyclisierung Lactone des Typs **51** aufzubauen. Durch die Verwendung von Tetrabutylammoniumdihydrogenphosphat konnte die freie Hydroxyfunktion dahingehend aktiviert werden, dass die H-Abstraktion in Anwesenheit von eigentlich leichter abstrahierbarer Wasserstoffe (allylisch, α -Keto, α -Heteroatom) bevorzugt an dieser Stelle erfolgte.^[102]



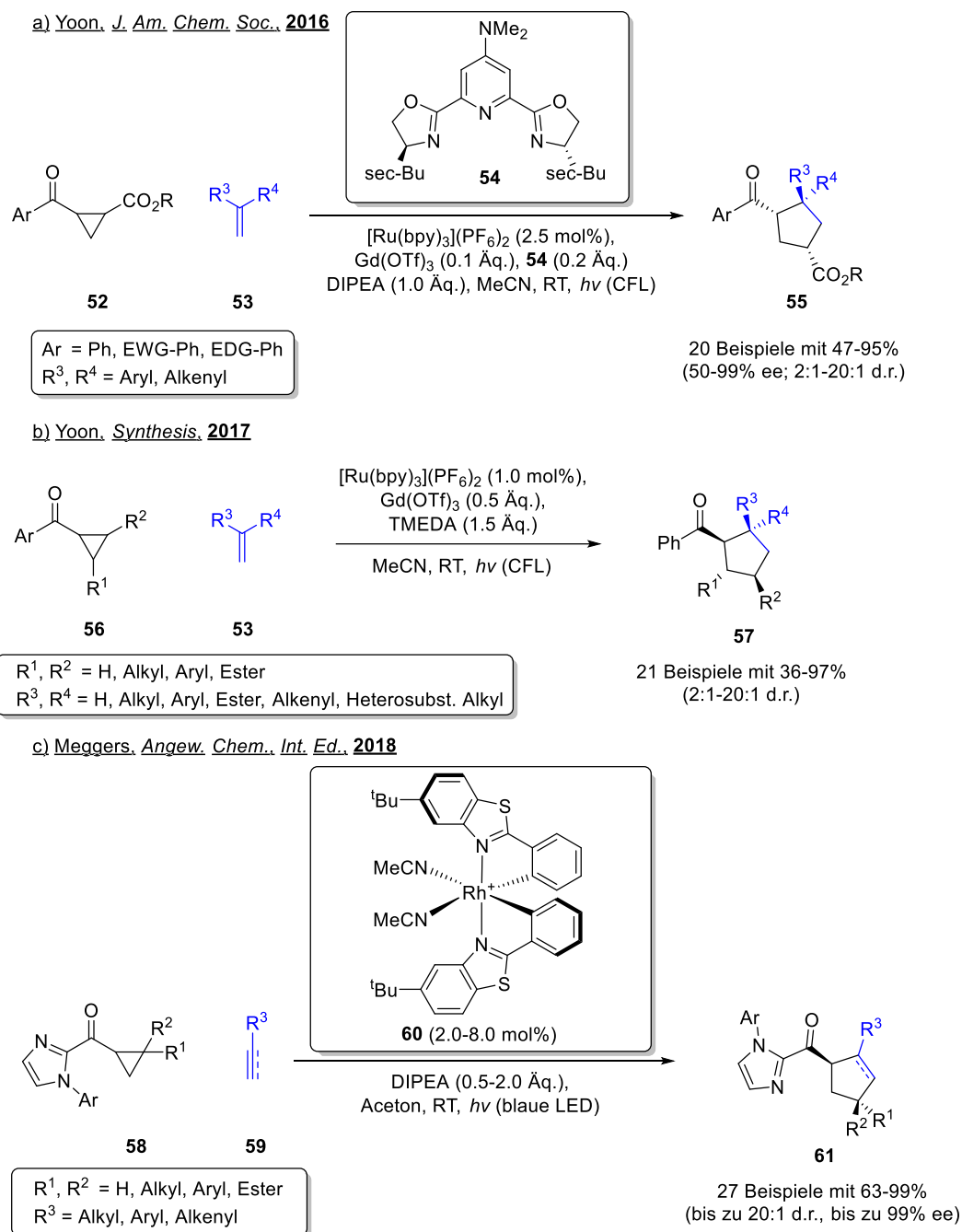
Schema 9: Photomediierte intermolekulare Lactonsynthese der Gruppe um MacMillan unter Verwendung des Radikalkations von Chinuclidin als selektiver HAT-Akzeptor.^[102]

Teilschritte photomediierter Redoxreaktionen können häufig ebenfalls über HAT-Teilschritte verlaufen, sodass diese bei der mechanistischen Betrachtung als Alternativen stets berücksichtigt werden sollten.^[103] Für weiterführende Literatur zu Reaktionen unter Verwendung von photomedierte HAT-Prozessen und eine Einordnung der Methode mit Chinuclidin in den Kontext anderer HAT-Katalysatoren wie dem *tert*-Butylperoxid oder Tetrabutylammoniumdecawolframat (kurz TBADT) sei unter anderem auf die Übersichtsartikel der Gruppen um Ravelli^[104] und Ngai^[105] verwiesen.

Photoredoxmedierte Vorarbeiten zu α -Ketocyclopropanen

Cyclopropane als einfachste gespannte Ringsysteme sind im Rahmen von PET-Reaktionen bereits vielfältig untersucht.^[75-76, 106-110] Die Gruppe um Tehshik Yoon beschäftigt sich dabei bereits seit längerem mit der reduktiven Ringöffnung von α -Ketocyclopropanen und deren Folgereaktionen.^[111-112] Nachdem sie in den ersten Veröffentlichungen vor allem intramolekulare Cyclisierungen adressierte, konnte sie schließlich unter Verwendung eines lichtmedierten Tandemkatalysesystems eine enantioselektive intermolekulare formale [3+2]-Cycloaddition zwischen 2-alkoxycarbonylsubstituierten Cyclopropanen **52** und aktivierten Alkenen realisieren (siehe Schema 10).^[88] Die Stereoinduktion erfolgte über einen Lewis-Säure-Komplex bestehend aus Gadolinium(III)-triflat und dem chiralen 2,6-Bis[4,5-dihydrooxazol-2-yl]pyridin (kurz PyBOX)-Liganden **54**. Nichtsdestotrotz fiel es der Gruppe schwer, die gezeigten Ergebnisse auf weniger reaktive Substrate wie die für diese Arbeit relevanten Donor-Akzeptor-Cyclopropane **56** zu übertragen. Des Weiteren zeigte sich die entwickelte Methode auf elektronenreiche Alkene limitiert.^[88] Die beschriebenen Schwierigkeiten resultieren dabei aus der Bildung eines Lewis-Säure-Base-Komplexes zwischen dem reduktiven Quencher DIPEA und der Lewis-Säure, weshalb die Gruppe die Limitierung der Methode ein Jahr später durch die duale Verwendung von *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (kurz TMEDA) als Hilfsligand für die Lewis-Säure und als reduktiven Quencher im Photoredoxkreislauf erweiterte.^[113] Über die Modifikation konnte neben einer Erweiterung auf elektronenarme Alkene unter anderem auch der Einsatz der Donor-Akzeptor-Cyclopropane gezeigt werden, auch wenn die Cyclopentane aufgrund eines fehlenden chiralen Liganden in diesem Fall racemisch gebildet wurden. Dem gleichen Prinzip folgend wurde im Verlauf dieser Arbeit von der Gruppe um Meggers zudem ein chiraler Rhodium-Katalysators (**60**, Δ -Rhs) vorgestellt, der die Eigenschaften der chiralen Lewis-Säure mit den photophysikalischen Eigenschaften des von Yoon benutzten Photokatalysators kombiniert.^[114] Die Verwendung dieses Katalysators bedingt jedoch als R^1 einen mesitylsubstituierten Imidazolanker am Ketocyclopropan. Des Weiteren gelang es der Gruppe das Substratspektrum auf aryl- und alkenylsubstituierte terminale Alkine zu erweitern.^[114]

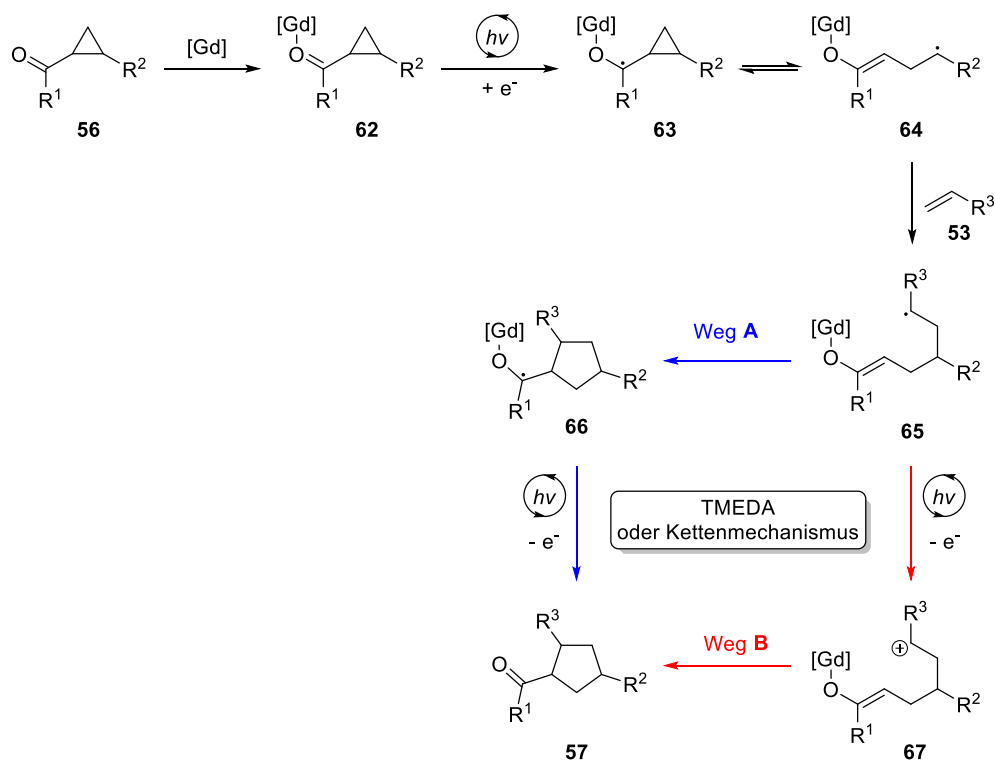
Der vorgeschlagene Mechanismus der drei gezeigten Reaktionen ist vergleichbar und soll im Folgenden am Beispiel der für diese Arbeit relevanten Donor-Akzeptor-Cyclopropane beschrieben werden (Schema 11). Die im ersten Schritt beschriebene SET-Reduktion der Arylalkylketogruppe im Cyclopropan **56** ist mit einem Redoxpotential von über -2.0 V (vs. SCE)^[115] für die gängigen Photokatalysatoren nicht zu realisieren. Dementsprechend bediente sich die Gruppe um Yoon einer oxophilen Lewis-Säure, die durch den ausgeübten Elektronenzug auf die Carbonylfunktion das Redoxpotential in den Bereich des gängigen Katalysators $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ senkt. Als potente oxophile Lewis-Säuren werden in solchen Umsetzungen vor allem Lanthanoidtriflate verwendet, da diese eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sowie in der Photoredoxchemie häufig verwendeten Aminen und sogar Wasser aufweisen.^[116-118]



Schema 10: Vorarbeiten zur photomediierten formalen [3+2]-Cycloaddition der Gruppen um Yoon und Meggers.^[88, 113-114]

Eine photomediierte SET-Reduktion des aktivierten Cyclopropanes **62** führt zum stabilisierten Radikalanion **63**. Dieses erfährt eine Ringöffnung unter einem Bindungsbruch der polarisierten proximalen C-C-Bindung, wodurch Ketylradikal **64** gebildet wird. Eine Radikaladdition an das Alken führt zum verlängerten Ketylradikal **65**, welchem zwei produktbildende Reaktionspfade zur Verfügung stehen. Im Fall schwach stabilisierter Radikale erfolgt die Bildung von Cyclopentan **57** vermutlich über Weg A über eine intramolekulare Cyclisierung mit angeschlossener SET-Oxidation von Radikalanion **66** durch den Photokatalysator (mit TMEDA als Redoxmediator) oder über einen Kettenmechanismus unter Reduktion eines weiteren Cyclopropanes **62**. Verfügt die Radikalzwischenstufe **65** dagegen zum Beispiel über eine Benzylstabilisierung eine ausreichend

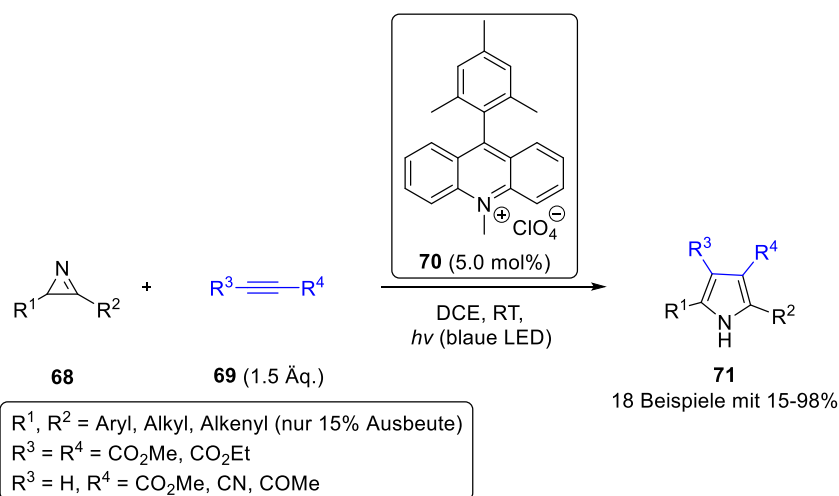
lange Lebenszeit, so bildet sich über eine SET-Oxidation zunächst das Zwitterion **67**, welches ionisch zum Cyclopentan **57** cyclisiert (Weg B).^[88]



Schema 11: Vorgeschlagener Mechanismus der Cyclopentanbildung durch die Gruppe um Yoon.^[88]

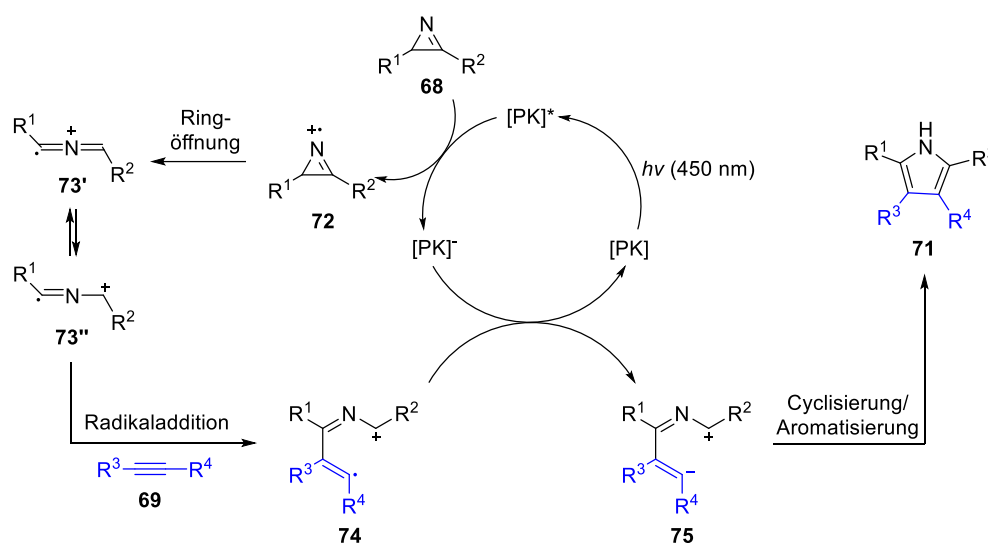
Photoredoxmedierte Vorarbeiten zu 2H-Azirinen

Auch die 2H-Azirine sind im Umfang photoredoxkatalysierter Reaktionen bereits als Substrate untersucht worden.



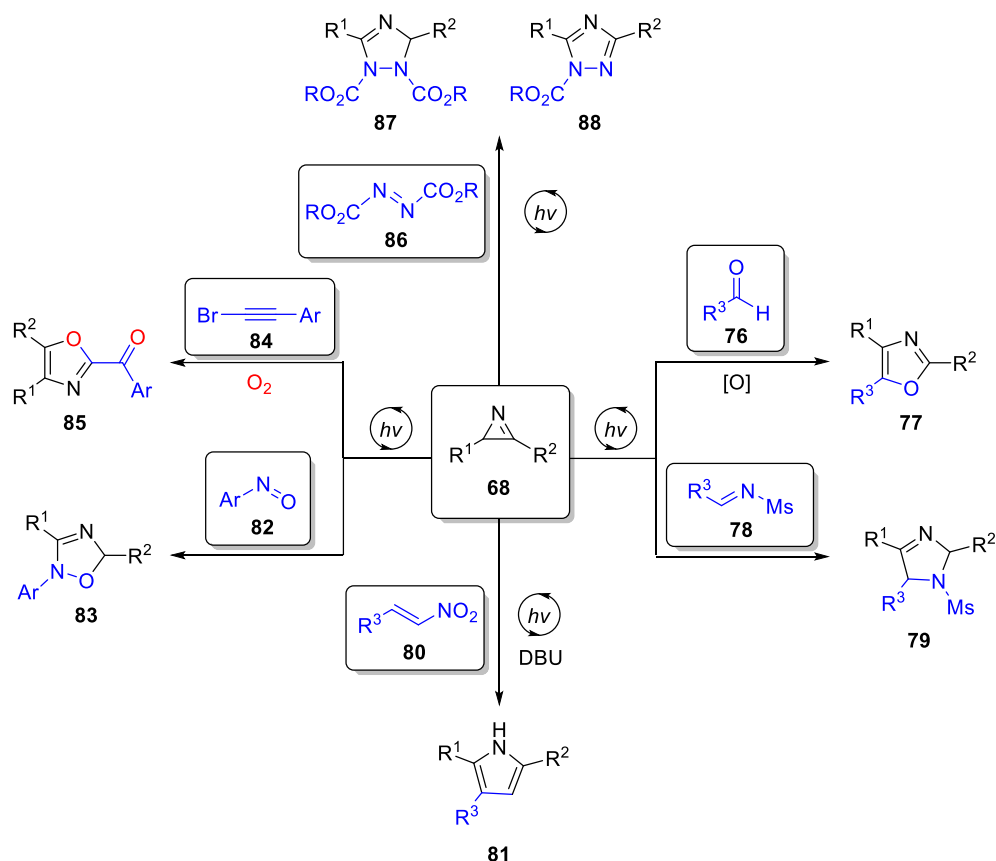
Schema 12: Formale [3+2]-Cycloaddition zwischen elektronenreichen Azirinen und elektronenarmen Alkinen.^[119]

Die Gruppe um Xiao konnte 2014 zeigen, dass 2*H*-Azirine mit stabilisierenden Substituenten unter Verwendung des von Fukuzumi eingeführten^[120] stark oxidierenden Photokatalysators 9-Mesitylacridiniumperchlorat **70** sowohl mit terminalen als auch mit internen elektronenarmen Alkinen umgesetzt werden können.^[119] Mechanistisch zeigt sich das folgende Bild: Das angeregte Fukuzumi-Acrinium **70** wird vom Azirin reduktiv gequenchet. Das dabei gebildete Radikalkation **72** erfährt eine Ringöffnung unter C-C-Bindungsbruch, wodurch sich das 2-Azaallenyl-Radikal-Kation **73** bildet.^[119] Radikaladdition an das verwendete Alkin führt zum verlängerten Radikalkation **74**, welches den Photoredoxkreislauf über einen weiteren SET schließt. Cyclisierung und Aromatisierung führen schließlich zum tetrasubstituierten Pyrrol **71**.



Schema 13: Vorgeschlagener Mechanismus der photoredoxkatalysierten formalen [3+2]-Cycloaddition zwischen 2*H*-Azirinen und elektronenarmen Alkinen nach Xiao und Kollegen.^[119] (PK = Photokatalysator)

Das 2-Azaallenyl-Radikal-Kation **73** verhält sich dabei vergleichbar mit einem klassischen Dipol der [3+2]-Cycloadditionen, weshalb im weiteren Verlauf dieser Notation folgend die Reaktionspartner als Dipolarophile bezeichnet werden. Zahlreiche Veröffentlichungen in den Folgejahren zeigten die Vielseitigkeit des Radikalkations **73** auch unter Verwendung anderer Dipolarophile.^[121-125] So konnte die Gruppe um Xiao durch die Verwendung von aromatischen Aldehydverbindungen mit einer angeschlossenen Oxidation Oxazole **77**,^[121] mit substituierten Iminen 2,5-Dihydroimidazole **79**,^[121] mit aromatischen Nitrosoarenen 2,5-Dihydro-1,2-oxadiazole **83**^[122] und mit 1-Aryl-2-nitroalkenen unter Anwesenheit einer starken Base 2,4,5-trisubstituierte Pyrrole **81**^[123] zugänglich machen. Arbeiten der Gruppen um Wang und Li sowie Tang stellten über eine Adaption der vorgestellten Methode zusätzlich die Synthese von 2-Acyloxazolen **85**,^[124] 2,3-Dihydro-1,2,4-triazolen **87**^[125] sowie 1,2,4-Triazolen **88**^[125] vor. Die Mechanismen folgten dabei mit kleinen Abwandlungen dem in Schema 13 beschriebenen Muster.



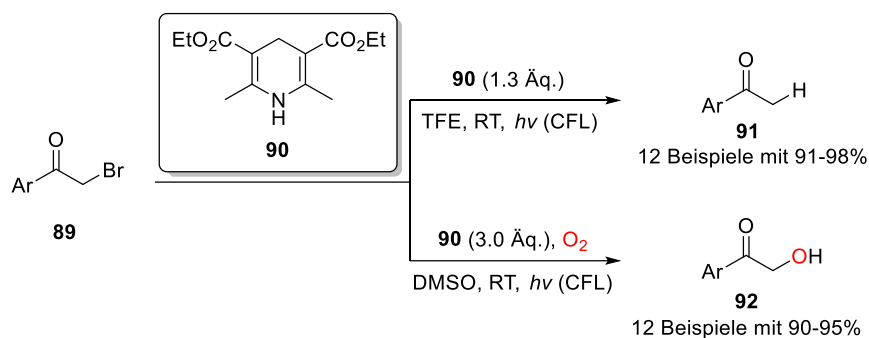
Schema 14: Weitere über Fukuzumi-Acrinium induzierte formale [3+2]-Cycloadditionen der 2H-Azirine (**68**).^[121-125]

Vorarbeiten zur Verwendung von 1,4-Dihydropyridinen als Photoreduktionsmittel

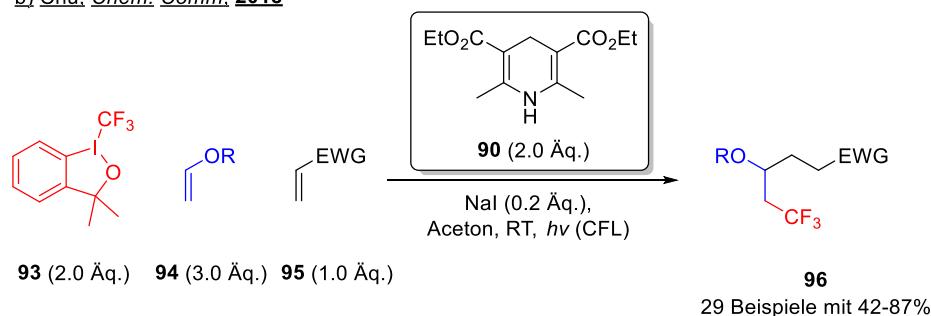
Bei asymmetrischen Iminreduktionen ist die Verwendung von 1,4-Dihydropyridinen als Hydrid-Donor weit verbreitet und untersucht.^[126-127] Das in diesem Zusammenhang am häufigsten verwendete Dihydropyridin ist der Hantzsch-Ester **90**. Die Verwendung von Dihydropyridinen bei PET-Reaktionen kann ebenfalls regelmäßig beobachtet werden.^[74, 128-130] So wurden unsubstituierte Dihydropyridine vielfältig als terminale Elektronen- und HAT-Donoren oder in Form ihrer an 4-Position substituierten Verwandten als Radikalquellen in photomediierten Reaktionen eingesetzt.^[74, 128-134] Obwohl es auch zuvor bereits vereinzelt Arbeiten zur Anwendung des Hantzsch-Esters für solche Anwendungen gab,^[135-137] wurde erst durch die Veröffentlichung der Gruppe um Cho aus dem Jahr 2015 eine breitere Aufmerksamkeit für diese Verbindungsklasse als organisches Photoreduktionsmittel geweckt.^[138] Trotz der letztlich „nur“ einfachen Dehalogenierung von α -Haloketonen **89** konnte das sehr hohe Photoreduktionspotential des Hantzsch-Esters von berechneten -2.28 V (vs. SCE) an einer für die gängigen Photoredoxkatalysatoren unerreichbaren direkten Reduktion einer Ketofunktion demonstriert werden.^[138] Dieses Prinzip nutzte auch die Gruppe um Lingling Chu aus, um eine Hantzsch-Ester vermittelte Dreikomponentenreaktion zu realisieren, bei der durch eine sorgfältige Wahl der Substrate eine Radikalkaskade zur Bildung von Verbindung **96** verwendet werden konnte. Die Kettenreaktion wird dabei durch eine SET-Reduktion des Togni-II-Reagens **93** über den Hantzsch-Ester **90** ausgelöst, wodurch das elektrophile CF₃-Radikal generiert wird, welches sich bevorzugt an das elektronenreiche Alken addiert. Das dabei gebildete nukleophile Radikal reagiert wiederum bevorzugt mit dem elektronenarmen Alken. Das 1,2,4-trisubstituierte

Butan **96** wird schließlich über einen HAT vom oxidierten Hantzsch-Ester unter Bildung des protonierten Hantzsch Pyridins gebildet.^[139] Für eine umfassende Zusammenfassung der entwickelten Methoden in den letzten Jahren sei auf die Übersichtsartikel von Mitarbeitern um Cheng verwiesen.^[140-141]

a) Cho, *Adv. Synth. Catal.*, **2016**



b) Chu, *Chem. Comm.*, **2018**



Schema 15: Anwendungen des Hantzsch-Esters als Photoreduktionsmittel durch die Gruppen um Cho und Chu.^[138-139]

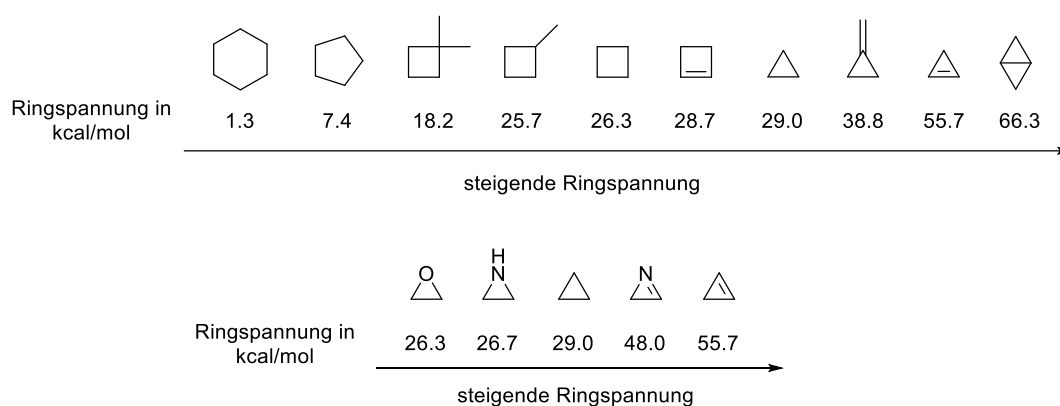
Bei den Reaktionen des Hantzsch-Esters sollte stets ein Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplex (EDA-Komplex) in Betracht gezogen werden, bei denen sich ein angeregtes Donor-Molekül (in diesem Fall der Hantzsch-Ester) mit einem Akzeptormolekül ein Elektron teilt.^[138-139] Während im Fall des α -Haloketons diese Option ausgeschlossen werden konnte, konnte unter anderem mittels UV-Vis-Spektroskopie im Fall des Togni-II-Reagenz ein EDA-Komplex zwischen Hantzsch-Ester und dem reduktiven Quencher DABCO über eine *charge transfer* (kurz CT)-Bande im Absorptionsspektrum nachgewiesen werden.^[138-139]

1.3 Ringspannung und metallkatalytische Reaktionen

1.3.1 Ringspannung

Werden Alkylketten zum Beispiel für einen Ringschluss aus ihrem Vorzugswinkel von 109.5° heraus bewegt, so verringert sich der Orbitalüberlapp und damit auch die Bindungsenergie der betrachteten C-C-Bindungen. Diese Beobachtung wurde von dem späteren Nobelpreisträger Adolf von Baeyer bereits 1885 im Rahmen der Baeyer-Spannung beschrieben.^[142] Weitere

Faktoren der Ringspannung sind die Pitzer- oder auch Torsionsspannung aufgrund von konformationsbedingten ekliptischen Anordnungen der CH_2 -Gruppen, sowie die Prelog-Spannung, welche auf transannularen Wechselwirkungen beruht. Unter diese Kategorie fallen zum Beispiel die 1,3-diaxialen Wechselwirkungen im Cyclohexan.^[143] Die Differenz zwischen der Summe dieser Effekte und dem acyclischen System wird über den Begriff der Ringspannung beschrieben.^[143] Cyclohexane besitzen nahezu keine Ringspannung, während sowohl eine Erhöhung als auch eine Senkung der Ringgröße zu einem Anstieg der Ringspannung führt.^[144] Bei größeren Ringsystemen mit acht bis vierzehn Kohlenstoffatomen wird die Ringspannung dabei hauptsächlich von der mit zunehmender Flexibilität der cyclischen Alkylkette wieder abnehmenden Prelogspannung bestimmt, weshalb sich deren Energie auch erst ab einer Ringgröße von über 15 Kohlenstoffatomen wieder dem Wert des Cyclohexans annähert.^[144] Im Rahmen dieser Arbeit wurden kleine Cycloalkane verwendet, deren Ringspannung von der Baeyer- und Pitzerspannung dominiert wird. Die Trends bei kleinen Ringsystemen sind in Schema 16 aufgeführt und sollen im Folgenden näher beschrieben werden.^[145-147]



Schema 16: Übersicht über die Ringspannung ausgewählter (ungesättigter) Cycloalkane und deren Heteroanaloge.^[145-147]

Durch die Verringerung der Ringgröße wird die inhärente Energie erhöht, wobei die Differenz zwischen den Cyclobutanen und Cyclopropanen gering ausfällt und diese daher häufig vergleichbare Reaktivitäten zeigen. Entsprechend werden sie in Totalsynthesen häufig äquivalent als C_3 - oder als C_4 -Synthon verwendet.^[148-150] Während monoalkylierte Cycloalkane nur minimal stabilisiert werden, äußert sich eine zweifache Substitution aufgrund des Platzbedarfs der Substituenten und des dadurch ausgeübten Thorpe-Ingold-Effekts^[151] in einer deutlich reduzierten Ringspannung. Der Einbau von sp^2 -Kohlenstoffen induziert dagegen eine erhöhte Ringspannung, sodass sich Alkylidencyclopropane und Cyclopropene gegenüber ringöffnenden Reaktionen deutlich reaktiver verhalten. Die höchste Ringspannung wird bei kondensierten bicyclischen Substraten beobachtet, wobei häufig über Torsionsspannungen sogar höhere Ringspannungen als über die reine Addition der Einzelkomponenten beobachtet werden. Heterosubstituierte Cycloalkane erfahren durch den Platzbedarf der freien Elektronenpaare sowie die meist diffuseren Orbitale im Vergleich zu ihren unsubstituierten Verwandten eine leichte Stabilisierung.^[152]

Die inhärente Ringspannung von unsubstituierten Cycloalkanen lässt sich jedoch häufig, unter anderem aufgrund geringer Orbitalüberlappung mit angreifenden Metallen, nur ineffizient für

ringöffnende Reaktionen ausnutzen. Daher werden hierfür in der Regel Cycloalkane mit polarisierenden und/oder dirigierenden Substituenten verwendet. Als Beispiel hierfür können die in dieser Arbeit vielfältig verwendeten Donor-Akzeptor-Cyclopropane genannt werden. Durch die Verwendung von heterosubstituierten Cycloalkanen ist die Polarisierung der angrenzenden Bindungen ebenfalls bereits gegeben, sodass die Verwendung von aktivierenden Substituenten hier häufig entfällt.

1.3.2 Metallvermittelte C-C-Bindungsaktivierung gespannter Verbindungen

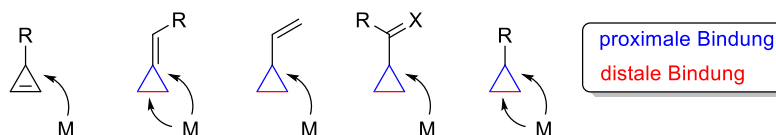
Grundlagen von metallvermittelten C-C-Bindungsaktivierungen

Während das Gebiet der C-H-Aktivierung in den letzten Jahrzehnten enorm an Bedeutung gewonnen hat,^[153-157] entsprechen Reaktionen unter C-C-Bindungsaktivierung noch immer einem Randgebiet der metallorganischen Chemie.^[147] Ein Grund hierfür ist unter anderem der bereits thematisierte geringe Orbitalüberlapp der Metalle mit den von ihren Substituenten sterisch abgeschirmten C-C- σ -Bindungen. Des Weiteren entspricht eine oxidative Addition in eine unaktivierte C-C-Bindung einer stark endothermen Reaktion, da eine stabile Bindung mit einer Energie von etwa 81–84 kcal/mol zwei neuen deutlich schwächeren Bindungen mit Energien im Bereich von etwa 29–36 kcal/mol weichen muss.^[147, 158] Dementsprechend werden häufig indirekte Aktivierungen über eine β -Kohlenstoff-Eliminierung oder eine Retroallylierung gewählt, bei welchen die Bildung von niedermolekularen Nebenprodukten wie Kohlenstoffmonoxid als Triebkraft dient.^[147] Ein weiterer Ansatz verfolgt die oxidative Addition von Metallen in gespannte cyclische Systeme, wobei die freigesetzte Energie der Ringspannung die eigentlich endothermen Reaktionen ausgleicht.^[147, 159] Zudem ermöglichen gespannte Verbindungen aufgrund der konformationsbedingten Bananenbindungen (vgl. Walsh-Modell^[160]) einen besseren Angriffspunkt für Metalle.^[147, 161] Der erste Metallacyclus konnte entsprechend von Tripper im Jahr 1955 unter Verwendung von Hexachlorplatinsäure und dem Cyclopropangrundkörper beobachtet werden.^[162] Natürlich werden auch Kombinationen der oben genannten C-C-Bindungsaktivierungen verwendet, bei denen zum Beispiel Cyclopropanole unter Deprotonierung und β -Kohlenstoffeliminierung zum stabilisierten β -Ketometallalkan geöffnet werden oder β -Kohlenstoffeliminierungen an Hydrometallierungen von Alkyldencyclopropanen angeschlossen werden.^[159] Mechanistisch verlaufen die im Folgenden gezeigten und für diese Arbeit relevanten Reaktionen jedoch ausschließlich über eine oxidative Addition in das gespannte Cycloalkan.

Metallvermittelte C-C-Bindungsaktivierung bei Cyclopropanen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich dreigliedrige Ringsysteme wie Cyclopropane und 2H-Azirine verwendet. Die bevorzugten Angriffsstellen für Metalle an den verbreitetsten Cyclopropanensystemen sind in Schema 17 zusammengefasst. Bei Cyclopropenen erfolgt die oxidative Addition stets in die Einfachbindungen. Eine ebenfalls selektive oxidative Addition in die proximale Bindung erfolgt bei Vinylcyclopropanen sowie bei Donor-Akzeptor-Cyclopropanen über dirigierende Gruppen wie Ketone, Ester oder Imine. Bei nicht dirigierenden Substituenten und unter Verwendung von Alkyldencyclopropanen können je nach verwendetem Katalysatorsystem

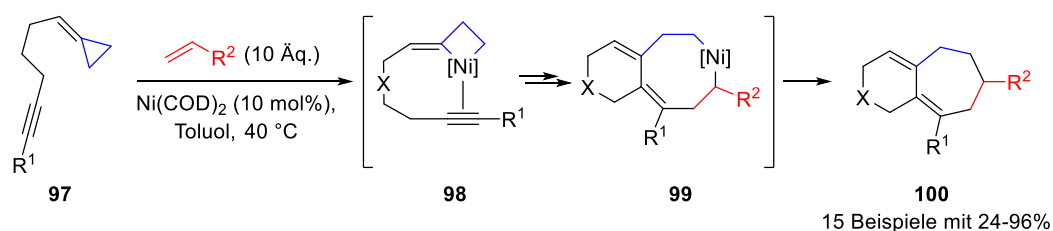
sowohl distale als auch proximale Bindungsbrüche beobachtet werden.^[159] Als Katalysatoren kommen bei den aufgeführten Reaktionen häufig Komplexe auf Nickel-, Palladium- und Rhodiumbasis zum Einsatz.^[159]



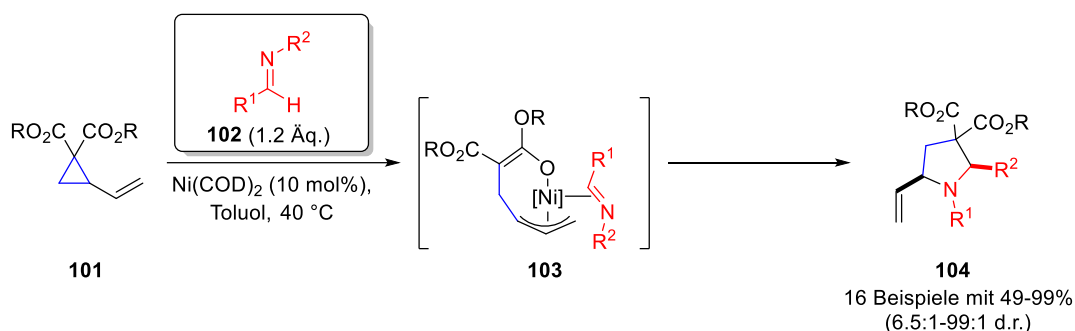
Schema 17: Vorzugsangriffsrichtung von Metallen gegenüber verschiedenen substituierten Cyclopropanen (X = O, NR).

Solche Metallacyklen weisen aufgrund der schwachen M-C-Bindungen eine hohe Reaktivität in Bezug auf Insertionen, Umlagerungen sowie weiterer Folgereaktionen auf.^[147, 159] Häufig lässt sich in den Katalysekreislauf zusätzlich eine Carbonylierung einbauen, sofern unter einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre gearbeitet wird.^[147, 159] Im Folgenden soll zunächst näher auf die Alkyldicyclopropane eingegangen werden, bei welchen die oxidative Addition in der Regel in die proximale Bindung erfolgt.

a) Alkyldicyclopropane: Mascarenas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**



b) Vinylcyclopropane: Matsubara, *Org. Lett.*, **2013**



Schema 18: Beispielreaktionen zur metallvermittelten C-C-Aktivierung von gespannten Cyclopropanssystemen.^[163-164]

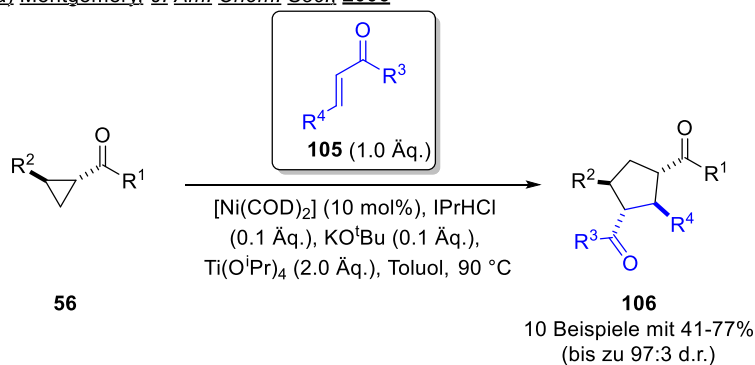
In dem im oberen Teil von Schema 18 gezeigten Beispiel der Gruppe um Mascarenas wird über eine oxidative Addition des Nickelkatalysators in die proximale Bindung von Alkyldicyclopropan **97** zunächst der Metallacyclus **98** gebildet. Eine intramolekulare Alkin- und intermolekulare Alkeninsertion führt zu Metallacyclooctan **99**, welches durch reduktive Eliminierung das siebengliedrige Ringsystem **100** liefert. Dieses kann entsprechend formal als Produkt einer [3+2+2]-Cycloaddition zwischen Cyclopropan, Alkin und Alken beschrieben werden.^[163]

Vinylcyclopropane können dagegen entsprechend ihrer Struktur präparativ sowohl als C₅-Synthon als auch als C₃-Synthon eingesetzt werden.^[147, 159] Im Fall der Donor-Akzeptor-Vinyl-Cyclopropane wird über Metallkatalysatoren selektiv die proximale Bindung gebrochen, was zu den metallstabilisierten Zwitterionen **103** führt. Diese können im Anschluss vielfältige Reaktionen wie allylische Substitutionen, Insertionen oder formale Cycloadditionen eingehen. In dem im unteren Teil von Schema 18 gezeigten Beispiel der Gruppe um Matsubara (Schema 18) fungiert das Vinyl-Donor-Akzeptor-Cyclopropan **101** als C₃-Synthon und bildet das Pyrrolidinprodukt **104** nach metallvermittelter Ringöffnung mit angeschlossener formaler [3+2]-Cycloaddition mit Imin **102**.^[164]

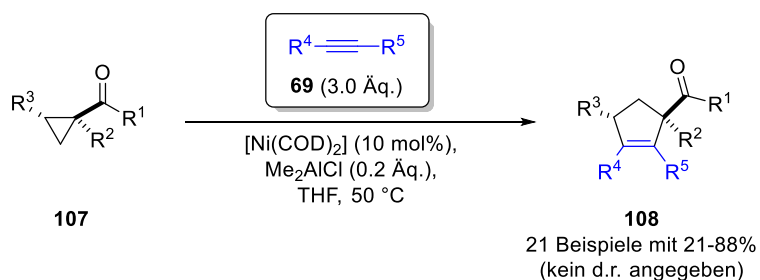
Metallvermittelte C-C-Bindungsaktivierung bei α -Ketocyclopropanen

Die für diese Arbeit relevanteste Untergruppe der Cyclopropane stellen solche mit dirigierenden Gruppen wie Ketone oder Imine dar.

a) Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006



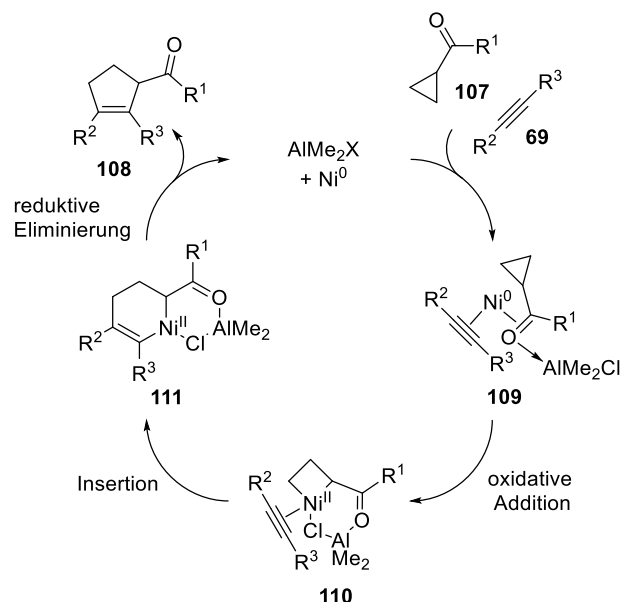
b) Ogoshi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011



Schema 19: Formale [3+2]-Cycloaddition von α -Ketocyclopropanen der Gruppen um Montgomery und Ogoshi.^[165-166]

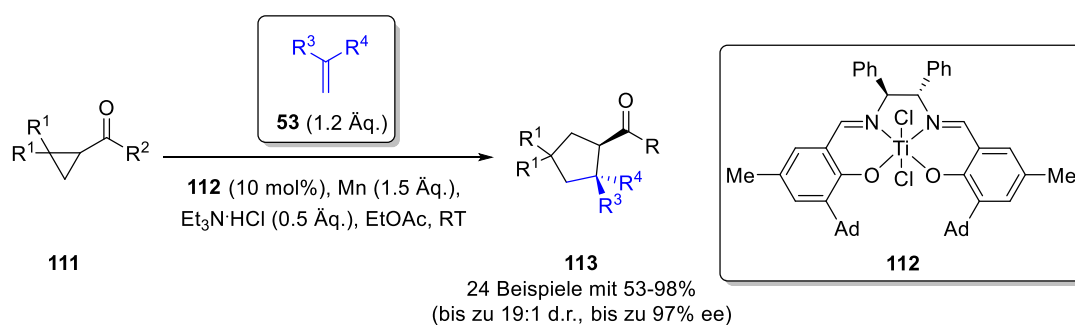
Nachdem die Gruppen um Montgomery^[165] und Ogoshi^[167-168] fast zeitgleich nickelvermittelte Dimerisierungen von α -ketosubstituierten Cyclopropanen unter Bildung von Cyclopenten vorstellten konnten, gelang der Gruppe um Montgomery schließlich auch eine intermolekulare formale [3+2]-Cycloaddition zwischen solchen Cyclopropanen und Enonen (Schema 19).^[165] Im Jahr 2011 stellte die Gruppe um Ogoshi durch die Verwendung der starken Lewis-Säure Dimethylaluminiumchlorid eine Möglichkeit vor, diesen Reaktionstyp auf Alkine zu erweitern um die Bildung von Cyclopenten der Struktur von **108** zu ermöglichen (Schema 19).^[166] Mechanistisch verlaufen die beiden Reaktionen vergleichbar über den in Schema 20 gezeigten Weg. Über einen Ligandenaustausch bildet sich der bereits durch die Lewis-Säure aktivierte

Komplex **109**. Der Nickelkatalysator addiert sich im Anschluss oxidativ in die proximale Bindung des Cyclopropanes und bildet dadurch den Metallacyclus **110**. Über eine Alkininsertion und reduktive Eliminierung wird der Katalysekreislauf geschlossen.



Schema 20: Vorgeschlagener Mechanismus der Cyclopentenbildung der Gruppe um Ogoshi.^[166]

Einen anderen und eigentlich der in Kapitel 1.2.3 beschriebenen photoredoxmedierten Methode näheren Ansatz wählte im Verlauf dieser Arbeit die Gruppe um Lin.^[169]



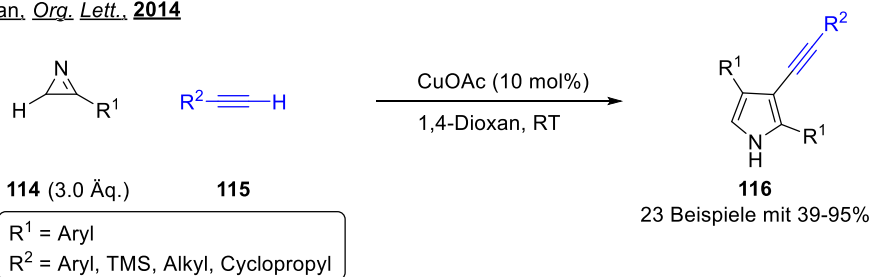
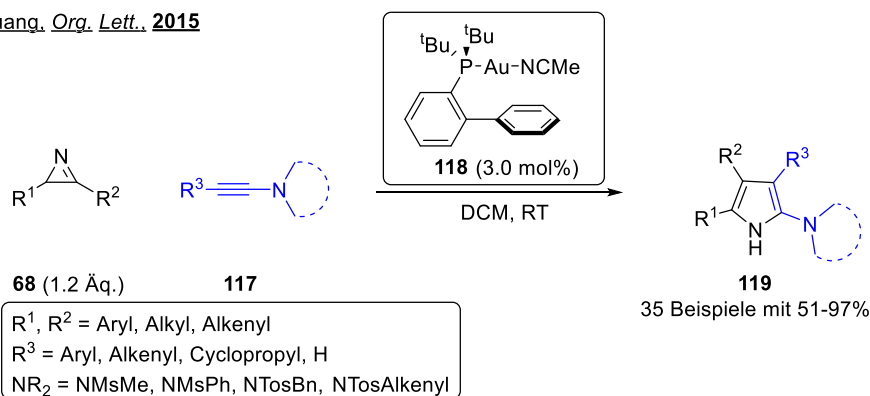
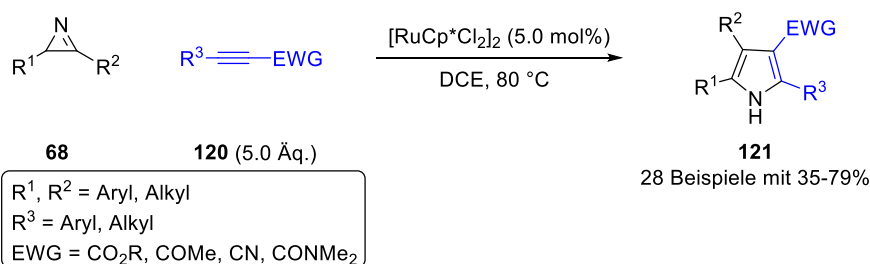
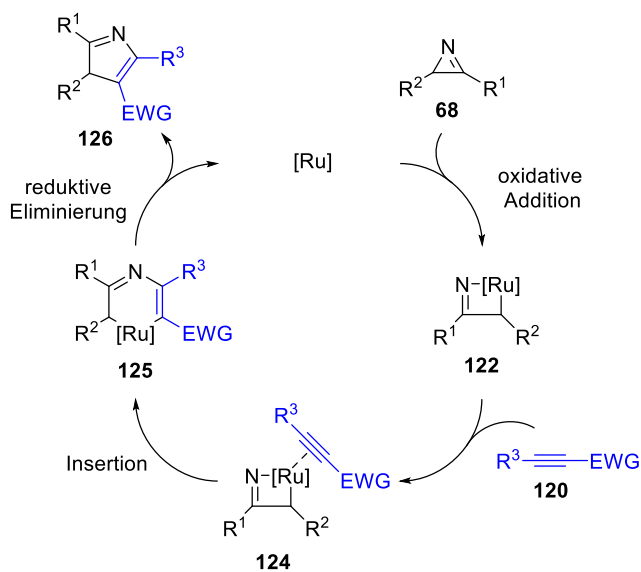
Schema 21: Redoxmedierte enantioselektive formale [3+2]-Cycloaddition von α -Ketocyclopropanen mit Alkenen.^[169]

Unter Verwendung des chiralen Titan-Salen-Katalysators **112** und elementarem Mangan als terminales Reduktionsmittel konnte die Gruppe eine enantioselektive formale [3+2]-Cycloaddition mit Alkenen unter Bildung von Cyclopentanen der Struktur von **113** vorstellen. Der Mechanismus folgt dabei dem schon in Kapitel 1.2.3 gezeigtem Weg unter Verwendung von Salen-Komplex **112** als Lewis-Säure und SET-Donor.^[169]

Metallvermittelte Bindungsaktivierung bei 2H-Azirinen

Die Chemie der 2H-Azirine ist dagegen über die zuvor aufgezeigten Wege nicht vollständig zu beschreiben. Sie ist zwar unter anderem von der hohen Ringspannung (vgl. Abschnitt 1.3.1) geprägt, jedoch öffnen sich über die polarisierte C=N-Bindung auch alternative Reaktionspfade wie Additionsreaktionen mit Nucleophilen^[170-171] oder Elektrophilen^[172] sowie Cycloadditionen mit Dipolen^[173] oder Dienen^[174]. Auch eine Vielzahl an Additionsreaktionen von Carbenen an die C=N-Doppelbindung unter intermediärer Bildung der entsprechenden Zwitterionen ist literaturbeschrieben.^[175-176] Die Ringöffnung erfolgt in diesen Fällen hauptsächlich als Sekundärreaktion nach der Addition des Reaktionspartners an die C=N-Doppelbindung. Die bei diesen Reaktionen verwendeten Metalle dienen in den meisten Fällen einer Aktivierung der Reaktionspartner im Rahmen klassischer Additionsreaktionen oder zeichnen sich im Fall von Eisen- oder Kupferkatalysatoren durch ihre redoxaktiven Eigenschaften aus. Je nach verwendetem Reaktionspartner und Katalysatorsystem werden dabei als Folgereaktionen sowohl C-C- als auch C-N-Bindungsbrüche beobachtet.^[177-179] Durch (formale) Cycloadditionen an der C=N-Doppelbindung werden zudem stark gespannte Bicyclen gebildet. Aufgrund ringöffnender Folgereaktionen dieser Bindung sind Bindungsbrüche der C=N-Doppelbindung bei den 2H-Azirinen ebenfalls literaturbeschrieben.^[177-179] Dagegen finden sich nur wenige Beispiele, bei der die Produktbildung über eine oxidative Addition des Metalls in das gespannte System erfolgt.^[181] Ein Beispiel für eine solche Reaktion wird in Schema 22 im Rahmen einer formalen [3+2]-Cycloaddition zwischen Alkinen und den Azirinen aufgegriffen. Ein genauerer Blick soll aufgrund der Relevanz im Folgenden auf Reaktionen von 2H-Azirinen mit Alkinen geworfen werden. Für eine umfassende Zusammenfassung aller photochemischen und thermischen Reaktionen, die in den letzten Jahren mit 2H-Azirinen gezeigt werden konnten, sei auf die Übersichtsartikel der Gruppen um Padwa^[145], Khlebnikov^[177-178] und Palacois^[179] verwiesen.

Die Gruppe um Wan stellte im Jahr 2014 eine kombinierte kupfervermittelte Dimerisierung eines 2H-Azirins mit Einbau eines terminalen Alkins vor (Schema 22a). Mechanistisch verläuft die 3-Alkinylpyrrolbildung zunächst über die Insertion eines Kupfer- σ -Acetylid in die C-N-Bindung von Azirin **114**. Dieser Schritt kann auch im Rahmen einer oxidativen Addition in die C-N-Bindung verstanden werden. Die folgende Ringöffnung und Tautomerisierung ergibt ein kupferstabilisiertes Enamin, welches sich zunächst an die Doppelbindung eines weiteren Azirins addiert und im Anschluss über eine 4-*exo-trig*-Cyclisierung, Ringöffnung des entstehenden Bicyclus und Ammoniakeliminierung zum 3-Alkinylpyrrol **116** umgesetzt wird.^[180] Einen anderen Ansatz zur Aktivierung der Alkine wählte dagegen die Gruppe um Huang (Schema 22b). Unter Verwendung des Gold(I)-Katalysators **118** und Ynamiden **117** als Reaktionspartner gelang der Gruppe die Darstellung der hoch substituierten Pyrrole **119** in hohen Ausbeuten. Der Goldkomplex wurde unter Verwendung des JohnPhos-Liganden stabilisiert. Mechanistisch verläuft diese Reaktion über die Bildung des Goldcarbenoids mit dem Ynamid **117**, bei welchem die Amidstruktur als dirigierende und stabilisierende Gruppe von entscheidender Bedeutung ist. Dieses wird als Elektrophil von dem Azirinstickstoff angegriffen und bildet unter einem ringöffnendem C-N-Bindungsbruch mit angeschlossener Elektrocyclisierung das entsprechende 2H-Pyrrol, welches über eine sigmatrope [1,5]-H-Verschiebung das tetrasubstituierte 1H-Pyrrol **119** liefert.^[182] Der für diese Arbeit interessanteste Ansatz wurde in einer gemeinsamen Arbeit der Gruppen um Wan und Wang (Schema 22c) gewählt. Unter Verwendung von Push-Pull-Alkinen und eines Rutheniumkatalysators gelang der Gruppe eine direkte Aktivierung der verwendeten Azirine über die in Schema 23 beschriebene oxidative Addition des Katalysators in die C-N-Bindung.

a) Wan, *Org. Lett.*, 2014b) Huang, *Org. Lett.*, 2015c) Wang und Wan, *J. Org. Chem.*, 2016
 Schema 22: Vorarbeiten zur metallvermittelten Umsetzung von 2H-Azirinen mit Alkinen der Gruppe um Wan, Wang und Huang.^[180-182]

 Schema 23: Vorgeschlagener Mechanismus der rutheniumvermittelten formalen [3+2]-Cycloaddition der Gruppe um Wan und Wang.^[181]

Mechanistisch verläuft die Reaktion dabei über die bereits bei den Cyclopropanen beschriebene und in Schema 23 veranschaulichte Weise. Eine oxidative Addition ergibt zunächst den Metallacyclus **122**, welcher über eine Alkininsertion den sechsgliedrigen Metallacyclus **125** bildet. Der Katalysekreislauf wird über eine reduktive Eliminierung geschlossen und das Pyrrolprodukt **121** wie im vorherigen Beispiel über eine sigmatrope [1,5]-H-Verschiebung aus dem 2*H*-Pyrrol **126** gebildet.^[181]

2. Zielsetzung

2.1 Einordnung und Vorarbeiten

Über eine UV-photochemische Anregung im UV-B-Bereich, also einer Wellenlänge von 300 nm, wird eine Energie von etwa 95 kcal/mol auf ein Molekül übertragen. Dieses kann unter anderem über die *Uphill*-Photochemie Isomerisierungsprodukte generieren, die energetisch deutlich oberhalb ihrer Vorläuferverbindungen angesiedelt sind (Abbildung 6, Rot). Die inhärente Energie dieser Verbindungen äußert sich dabei häufig über eine nicht vernachlässigbare Ringspannung, welche als Triebkraft für C-C- sowie C-Heteroatom-Bindungsaktivierungen in metall- oder photoredoxkatalysierten Folgereaktionen ausgenutzt werden kann (Abbildung 6, Schwarz).

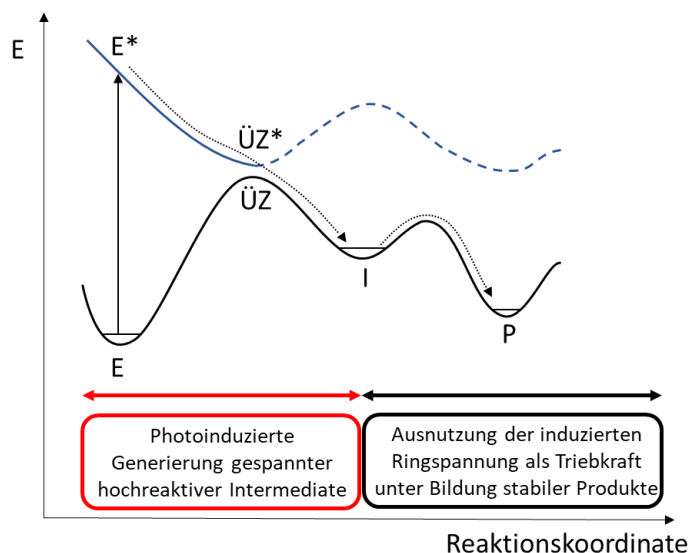
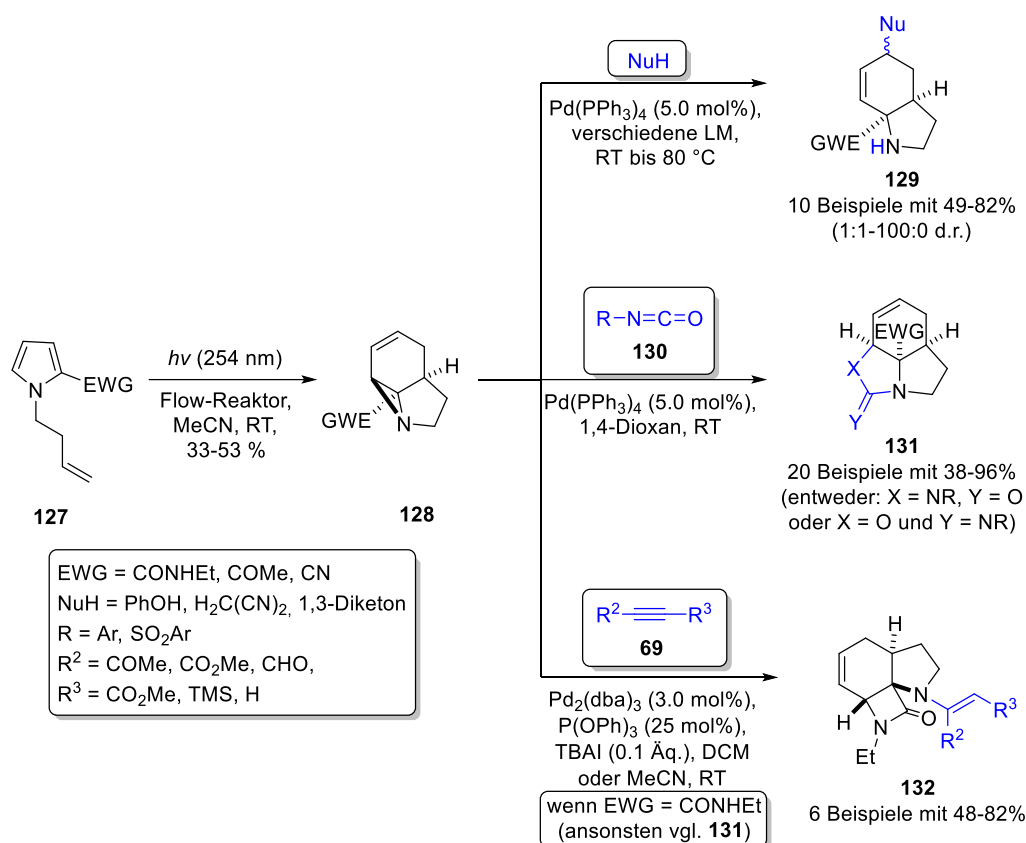


Abbildung 6: Schematische Darstellung entlang eines produktführenden Querschnitts der Potentialhyperflächen für die angestrebten Reaktionssequenzen bestehend aus photochemischem *Uphill*-Schritt zur Bildung hochreaktiver gespannter Intermediate mit angeschlossener Bindungsaktivierung unter Ausnutzung der inhärenten Ringspannung dieser Intermediate für die Bildung von thermodynamisch stabilen Produkten (E = Edukt, $\ddot{U}Z$ = Übergangszustand, I = Intermediat, P = Produkt, X^* = angeregter Zustand).

Da die Bildung solcher Photoprodukte aber häufig mit photoinduzierten Sekundärreaktionen konkurriert oder die isolierbaren Ausbeuten durch thermische Nebenreaktionen gesenkt werden, ergibt sich die Notwendigkeit, metastabile Photoprodukte in Eintopfverfahren oder teleskopierten Umsetzungen direkt in thermodynamisch stabile Produkte zu überführen. Gerade in Hinblick auf die durch die UV-Absorption mögliche hohe Energie der Intermediate können über solche Reaktionssequenzen bezogen auf Edukt und Produkt auch endergonische Umsetzungen realisiert werden. Auch in Bezug auf die grüne Chemie ergeben sich über eine solche Reaktionsführung mehrere Vorteile. So ermöglicht die Photochemie idealerweise eine rückstandslose Generierung von hochreaktiven Intermediaten, bei welchen eine

Bindungsaktivierung ebenfalls rückstandslos über katalytische Methoden wie Metallkatalyse oder Photoredoxchemie erreicht werden kann. Ein Beispiel für eine solche Verwendung von photoinduzierter Ringspannung als Triebkraft für metallkatalysierte Folgereaktionen stellen unter anderem die Arbeiten der Gruppe um Booker-Milburn dar.^[183-184]

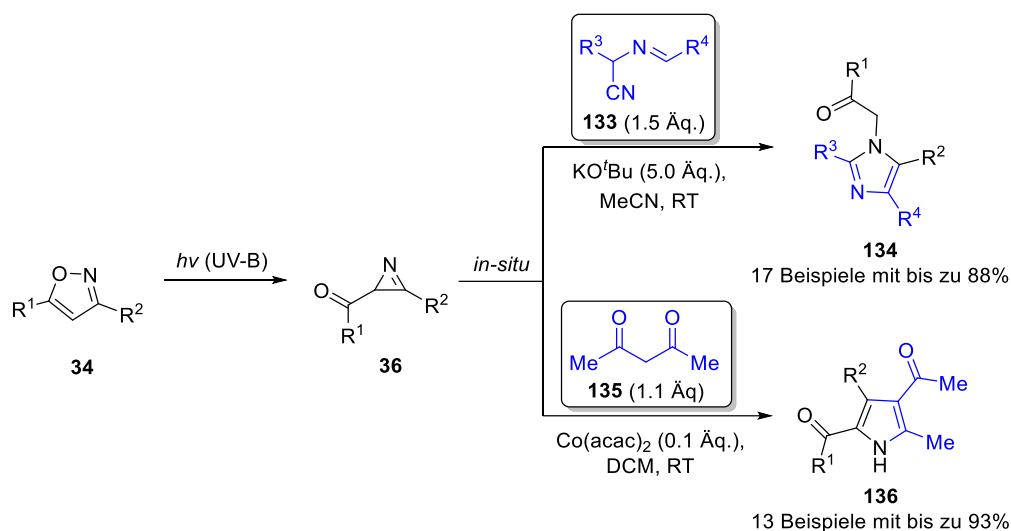


Schema 24: Metallkatalysierte Folgereaktionen des photochemisch dargestellten Aziridins **128** durch die Gruppe um Booker-Milburn.^[184]

Bei der Bestrahlung von *N*-(4-Butenyl)pyrrol **127** mit UV-C-Strahlung konnten Mitarbeiter der Gruppe eine *meta*-Photocycloaddition mit angeschlossener Photoisomerisierung beobachten, wodurch sie in moderaten Ausbeuten komplexe Vinylaziridine der Struktur von **128** isolieren konnten.^[184] Diese energiereichen Produkte konnten als Substrate erfolgreich in palladiumvermittelten ringöffnenden Folgereaktionen wie allylischen Substitutionen oder formalen Cycloadditionen eingesetzt werden (Schema 24). Die Ringspannung der Vinylaziridine zeigte sich dabei sogar so hoch, dass die gezeigten Reaktionen teilweise katalysatorfrei vergleichbare Ausbeuten lieferten.^[184]

Ein weiteres Beispiel stammt aus den arbeitskreisinternen Vorarbeiten von [REDACTED]. Dieser untersuchte die bereits in der Einleitung beschriebene Photoisomerisierung von Isoxazolen **34** zu 2-Acylazirinen **36** auf mögliche Folgereaktionen im Rahmen von Eintopfverfahren, welche die Bildung der thermodynamisch stabilen Oxazole **38** weitgehend unterdrücken.^[58-59] Im Rahmen seiner Diplomarbeit und Promotion gelang dabei zunächst eine metallfreie Synthese von Imidazolen der Struktur **134** unter Verwendung von deprotonierten α -Aminonitrilen **133** als Reaktionspartnern. Mechanistisch verläuft diese Reaktion über eine Addition des deprotonierten

α -Aminonitrils an die C=N-Doppelbindung von Azirin **36** mit angeschlossener anionischer *5-endo-trig*-Cyclisierung. Das Produkt wird über Cyanidabspaltung und Ringöffnung des Bicyclus gebildet. Das Azirin **36** erfährt dabei einen für diese Verbindungsklasse eher ungewöhnlichen C-C-Bindungsbruch.^[58]

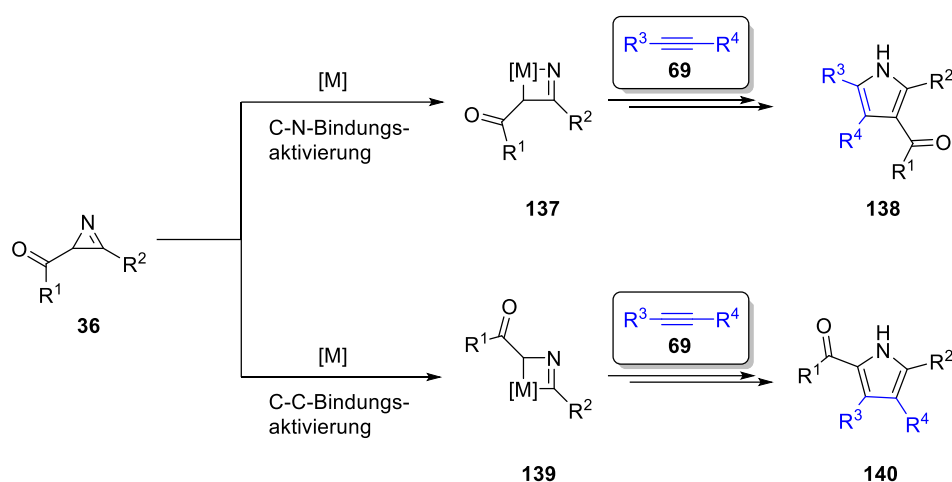


Schema 25: Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe um Opatz durch [58-59]

Im weiteren Verlauf seiner Promotion konnte [redacted] zudem eine kobaltvermittelte Kondensationsreaktion zwischen symmetrischen 1,3-Diketonen (**135**) und *in-situ* gebildeten 2-Acylazirinen demonstrieren. Auch der Mechanismus dieser Reaktion verläuft über eine Addition des durch den Kobaltkatalysator aktivierten 1,3-Diketons in die C=N-Doppelbindung. Das Pyrrolprodukt **136** wird im Anschluss über eine *4-exo-trig*-Cyclisierung mit folgender Ringöffnung des [2.1.0]-Bicyclus gebildet. Formal verläuft die Reaktion dabei unter Abspaltung von Wasser und dem Bindungsbruch der ehemaligen C=N-Doppelbindung.^[59] Diese beiden Untersuchungen zeigen die bereits in Kapitel 1.3.2 angesprochene hohe Ambivalenz der *2H*-Azirine, die durch die Wahl verschiedener Reaktionsbedingungen und Partner unterschiedliche Ringöffnungsmodi eröffnen. Für weitere Beispiele entsprechender Reaktionssequenzen sei an dieser Stelle auf den im Rahmen der Promotion angefertigten Übersichtsartikel zu diesem Thema verwiesen.^[185]

2.2 Konzept

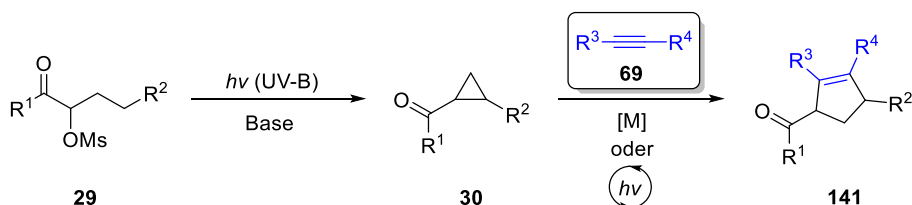
Aufbauend auf den zuvor beschriebenen Ergebnissen sollte im ersten Teil dieser Arbeit die Erweiterung der von [redacted] für die 2-Acylazirine entwickelten Methoden auf weitere Reaktionspartner untersucht werden. Da in der Literatur bereits einige Beispiele für formale [3+2]-Cycloadditionen zwischen arylsubstituierten *2H*-Azirinen und Alkinen beschrieben sind, sollten diese als Startpunkt für die vorliegende Arbeit dienen.^[180-182] Eine sorgfältige Variation der Katalysatorsysteme könnte dabei die in Schema 26 veranschaulichte Möglichkeit einer selektiven C-C- oder C-N-Bindungsaktivierung eröffnen und damit eine Differenzierung zwischen den Regioisomeren **138** und **140** ermöglichen.



Schema 26: Mögliche Produkte und für die Differenzierung der Regioisomere relevante oxidative Additionsprodukte im Kontext der formalen Cycloaddition zwischen 2-Acylazirinen und Alkinen.

Eine differenzierbare Adressierung dieser Bindungen konnte bei 3-Arylazirinen im Rahmen einer Kondensationsreaktion mit Aromaten mit benzylständigen Aldehydfunktionen durch die Gruppe um Jiao bereits demonstriert werden, wobei die Produktbildung katalysatorabhängig über einen C-N- oder C=N-Bindungsbruch erfolgte. Folglich wurden unter Kupferkatalyse selektiv die 2,4-disubstituierten Pyrrole erhalten, während die identischen Substrate unter Nickelkatalyse das 3,4-disubstituierte Regioisomer lieferten.^[186] Eine weitere Möglichkeit zur Differenzierung zwischen den möglichen Regioisomeren stellt der Wechsel auf die Photoredoxchemie dar. So könnte über eine Adaption des in Kapitel 1.2.3 beschriebenen photoredoxkatalysierten Ansatzes der Gruppe um Xiao der metallkatalytisch eher ungewöhnliche C-C-Bindungsbruch bevorzugt werden.^[119] Bei arylsubstituierten 2H-Azirinen konnte diese Annahme im Kontext der in Kapitel 1.2 sowie 1.3 vorgestellten Methoden durch experimentelle Daten bereits demonstriert werden.^[119, 121-125, 181-182]

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollte das Substratspektrum auf zusätzliche photochemisch generierbare gespannte Systeme erweitert werden. Einen Startpunkt stellt dabei die bereits in Kapitel 1.2.2 beschriebene und durch Wessig entwickelte Norrish-Yang-Reaktion mit *spin-center-shift* dar.^[45]



Schema 27: Im Rahmen dieser Arbeit angedachte Folgereaktion für die photogenerierten α -Ketocyclopropane.

Dafür sollte die Methode zunächst auf den im Arbeitskreis vorhandenen Bestrahlungsaufbau übertragen werden um die generierten α -Ketocyclopropane im Anschluss metall- oder

photoredoxkatalysiert auf mögliche Reaktionspartner zu untersuchen. Ein Ansatzpunkt stellt die in den Kapiteln 1.2.3 und 1.3.2 angesprochene formale [3+2]-Cycloaddition solcher Cyclopropane mit Alkenen und Alkinen dar, wobei zu Beginn dieser Arbeit die Darstellung von Cyclopenten der allgemeinen Struktur **141** über solche Methoden ausschließlich metallkatalysiert beschrieben war.^[88, 113] Als Motivation für die Entwicklung der in Schema 27 abgebildeten Reaktionssequenz diente dabei ein möglicher effizienter totalsynthetischer Zugang zum Furanosesquiterpen (*R*)-Isomyomontanon **217** (vergleiche Kapitel 3.2.5).

3. Resultate und Diskussionen

3.1 Reaktionen von photogenerierten 2-Acylazirinen

3.1.1 Temperaturregelung (UV-)photochemischer Reaktionen

Die Kombination einer metallkatalysierten Folgereaktion mit der photochemischen Generierung des reaktiven Intermediats ermöglicht durch die Lage der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte auf unterschiedlichen Potentialhyperflächen (angeregter vs. Grundzustand) eine Differenzierung der Reaktionskinetiken. Eine Veränderung der Temperatur sollte aufgrund der in Kapitel 1.2.2 beschriebenen Gründe in einem Großteil der Fälle die Kinetik der metallkatalysierten Folgereaktion deutlich stärker beeinflussen als die photochemische Generierung der gespannten Intermediate. Durch die Entwicklung einer regelbaren Temperaturkontrolle für die Photoreaktionen im bereits vorhandenen Bestrahlungsaufbau des Rayonet-Photoreaktors könnten somit auch Folgereaktionen mit hohen (thermischen) Aktivierungsbarrieren durch die Verwendung höherer Temperaturen zugänglich werden. Des Weiteren könnten auch langsame Folgereaktionen durch die höheren Temperaturen soweit beschleunigt werden, dass photochemische Sekundärreaktionen unterdrückt werden.

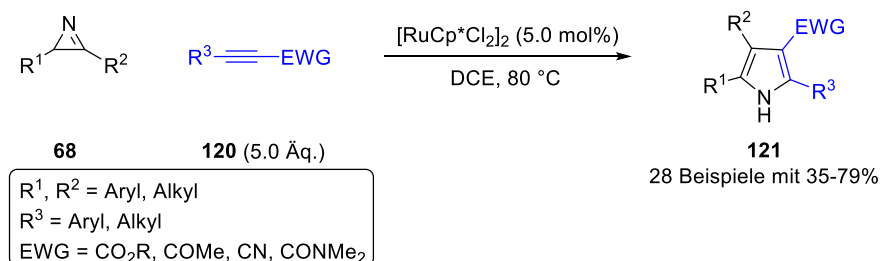


Abbildung 7: Aufbau der UV-Bestrahlungsapparatur mit regelbarer Temperaturkontrolle über einen Umwälzthermostat. Links: Vollständige Apparatur mit Rayonet-Photoreaktor, Quarzreaktionsgefäß und mit dem Umwälzthermostat verbundener Kühlfinger. Rechts: Reaktionsgefäß bestehend aus einem Quarzrohr mit aufgesetztem Y-Stück für Inertgasatmosphäre und Kühlfinger.

Gleichzeitig könnte durch die ebenfalls mögliche Reduzierung der Reaktionstemperatur die Lebenszeit kurzlebiger Intermediate soweit verlängert werden, dass intermolekulare Reaktionen möglich werden. Hierfür wurde ein Umwälzthermostat mit einem verlängerten „Kühlfinger“ verbunden, welcher während der Bestrahlung in das Reaktionsgefäß getaucht wird (Abbildung 7). Als Thermofluid kam in den später beschriebenen Beispielen vollentsalztes (mit Natriumcarbonat auf pH = 7 eingestelltes) Wasser zum Einsatz, für Anwendungen im Niedrigtemperaturbereich ist aber zum Beispiel auch die Verwendung von Isopropanol denkbar. Das entwickelte System greift dabei nicht in den Strahlungsgang des Photoreaktors ein, weshalb eine Absorption durch das Thermofluid ausgeschlossen werden kann. Durch diesen Sachverhalt entfiel eine erneute Optimierung der Ringkontraktion der Isoxazole auf einen neuen Bestrahlungsaufbau, sodass die Ergebnisse der untemperierten Vorarbeiten am Rayonet-Photoreaktor durch [REDACTED] im Rahmen der folgenden Testreihen aufgegriffen werden konnten.^[58-59] Gegenüber einer Temperierung der Reaktionslösung durch klassische Heizmedien beim Wechsel auf eine Tauchlampe zeigt sich der Bestrahlungsaufbau des Rayonet-Photoreaktors aufgrund seines größeren Wirkungsquerschnitts und der gleichmäßigen Belichtung durch die zirkular angeordneten Lampen überlegen. Des Weiteren zeigt der Rayonet-Photoreaktor aufgrund der integrierten Kühlung keinen Wärmeübertrag auf die Reaktionslösung und vermeidet so Temperaturschwankungen in der Umgebung der Lampe.

3.1.2 (Übergangs-)Metallkatalysierte Pyrrolsynthese mit Alkinen

Im Verlauf dieser Arbeit sollte die beschriebene Temperaturkontrolle zunächst für das Eintopfverfahren zwischen Ringkontraktion der Isoxazole und formaler [3+2]-Cycloaddition der gebildeten 2-Acylazirine mit Alkinen eingesetzt werden. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele von metallkatalysierten Reaktionen der 2*H*-Azirine mit hohen Aktivierungsenergien,^[181, 186-190] sodass auch im Rahmen dieses Projekts eine hohe Wahrscheinlichkeit für die Notwendigkeit von erhöhten Reaktionstemperaturen bestand. Auch die bereits in Kapitel 1.3.2 thematisierte und als Grundlage für die folgenden Testansätze herangezogene rutheniumvermittelte Cycloaddition mit Push-Pull-Alkinen der Gruppen um Wan und Wang (siehe Schema 28) erfolgt bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C.^[181]

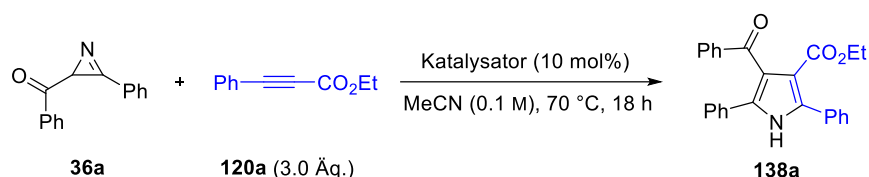


Schema 28: Vorarbeit zur rutheniumvermittelten formalen [3+2]-Cycloaddition zwischen 2*H*-Azirinen und Alkinen.^[181]

Über die in Kapitel 1.3.2 beschriebenen Methoden gelang es dabei mehreren Gruppen 2*H*-Azirine ohne Elektronenzug an der 2-Position metallkatalysiert mit Alkinen zu Pyrrolen umzusetzen.^[180-182] Die Verwendung von 2-Arylmethanonazirinen konnte in solchen Umsetzungen zu diesem

Zeitpunkt (Stand Juni 2017, Beginn dieser Arbeit) jedoch nicht gezeigt werden. Dementsprechend wurde zunächst unter Verwendung des photochemisch generierten und chromatografisch gereinigten 2-Acylazirins **36a** ein umfassendes Metallscreening für die Folgereaktion durchgeführt, welches im Anschluss auf das angedachte Eintopfverfahren übertragen werden sollte. Aufbauend auf den Vorarbeiten erfolgten die Testreaktionen dabei bei einer Temperatur von 70 °C und unter Wechsel des Lösungsmittels auf das unbedenklichere Acetonitril. Als Reaktionspartner wurde das auch in der rutheniumvermittelten Vorarbeit verwendete Push-Pull-Alkin **120a** verwendet.^[181]

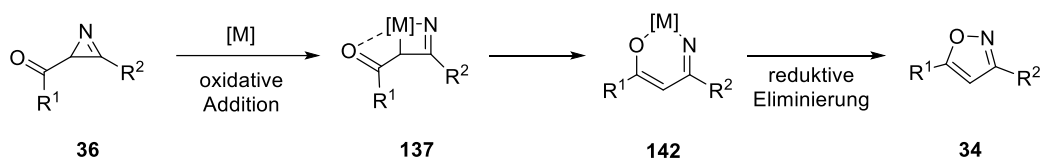
Tabelle 2: Metallscreening zur formalen [3+2]-Cycloaddition zwischen Modellazirin **36a** und Alkin **120a**.



Eintrag	Katalysator	Resultat ^a	Eintrag	Katalysator	Resultat ^a
1	AuCl	-	26	[Ir(Cp*)Cl ₂] ₂	- ^e
2	AuCl ₃	-	27	[Ir(Ph ₂ MeP) ₂ (COD)]PF ₆	-
3	AuCl(PPh ₃)	-	28	Mn(acac) ₃	-
4	Ag ₂ CO ₃	-	29	MnCl ₂ ×2H ₂ O	-
5	AgOTs	-	30	NiCl ₂ ×6H ₂ O	-
6	AlCl ₃	-	31	NiCl ₂ ×6H ₂ O	- ^f
7	CeCl ₃	-	32	Ni(COD) ₂	-
8	Ce(SO ₄) ₂ ×4H ₂ O	-	33	[Pd(allyl)Cl] ₂	-
9	CrCl ₂	-	34	Pd(PPh ₃) ₄	-
10	Cr(acac) ₃	-	35	PdCl ₂	-
11	Co(O ⁱ Pr) ₂	-	36	PtCl ₂	-
12	Co(SCN) ₂	-	37	RhCl ₃	-
13	Cu(OAc) ₂	- ^b	38	[[Rh(COD) ₂] ₂]BF ₄	-
14	CuCl ₂	-	39	[[Rh(C ₂ H ₄) ₂] ₂]Cl	-
15	CuI	- ^b	40	Rh ₂ (OAc) ₄	-
16	CuI	- ^{bc}	41	Ru ₃ (CO) ₁₂	-
17	CuI	- ^{bd}	42	RuCl ₃ ×H ₂ O	- ^e
18	CuSO ₄	-	43	Grubbs I	- ^e
19	Eu(OTf) ₃	-	44	Grubbs II	- ^e
20	Fe(acac) ₃	-	45	Sm(OTf) ₂	-
21	FeCl ₂	- ^b	46	W(CO) ₆	-
22	FeCl ₃	-	47	ZnCl ₂	-
23	[Fe(Cp) ₂]PF ₆	-	48	[ZrCl ₂ (Cp) ₂]	-
24	Fe(OTf) ₃	-			
25	InBr ₃	-			

^anach HPLC/ESI-MS Messungen beurteilt, ^bHPLC/ESI-MS Messungen zeigten die Bildung einer neuen Substanz mit $m/z = 428.3$ [M + H]⁺, ^cmit Diphenylacetylen als Alkin, ^dmit Acetylendicarbonsäuredimethylester als Alkin, ^eHPLC/ESI-MS und ¹H-NMR zeigen ausschließlich Isomerisierung zum Isoxazol, ^fmit Phenylacetylen als Alkin.

Durch die Alkoxy-carbonylfunktion von Alkin **120** könnte hierbei eine Präorganisation zwischen Katalysator und Alkin ermöglicht werden (vgl. Kapitel 1.3.2). Des Weiteren sollten die elektronisch stark differenzierbaren Substituenten eine regioselektive Insertion ermöglichen. Katalysatoren, die in der Literatur bereits katalytische Aktivität bei der Umsetzung von anderen 2*H*-Azirinen zeigten, wurden in der Testreihe auch mit terminalen Alkinen bzw. internen symmetrischen Alkinen umgesetzt. Die Ergebnisse der Testreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Wie in Kapitel 1.3.2 beschrieben, zeigen in der Literatur, neben dem angesprochenen Rutheniumkatalysator, vor allem Katalysatorsysteme auf Nickel-, Rhodium und Palladiumbasis katalytische Aktivität im Rahmen von oxidativen Additionen in gespannte Ringsysteme, weshalb bevorzugt solche Systeme getestet wurden. Bei dem untersuchten Azirinsubstrat **36a** konnte jedoch das erwartete Pyrrolprodukt **138a** selbst in Spuren mit keinem der insgesamt 45 getesteten Metallverbindungen über HPLC/ESI-MS und ¹H-NMR detektiert werden. Die Verwendung von rutheniumbasierten Katalysatoren, sowie [Ir(Cp*)Cl₂]₂ zeigte ausschließlich die Bildung von Isoxazol **34a**. Diese Reaktionen zeigten sich dabei als äußerst effizient und wurden auch von anderen Gruppen^[191-192] sowie von [REDACTED] im Rahmen des Metallscreenings zur Pyrrolsynthese mit 1,3-Diketonen bei Raumtemperatur beobachtet.^[193] Diese Reaktion kann unter anderem über den in Schema 29 veranschaulichten Mechanismus verstanden werden. Der zunächst über oxidative Addition in die C-N-Bindung gebildete und erwartete viergliedrige Metallacyclus **137** lagert schnell in den sechsgliedrigen Komplex **147** um, welcher über reduktive Eliminierung das Isoxazol **34** liefert. Über den gezeigten Mechanismus lassen sich auch die Schwierigkeiten bei der Etablierung einer intermolekularen Cyclisierung verstehen. Die intermolekulare Insertion des Alkins kann anhand der experimentellen Daten mit der Kinetik der intramolekularen Isomerisierung nicht konkurrieren.



Schema 29: Vermuteter Mechanismus der ruthenium- und iridiumvermittelten Azirin-Isoxazol-Isomerisierung.

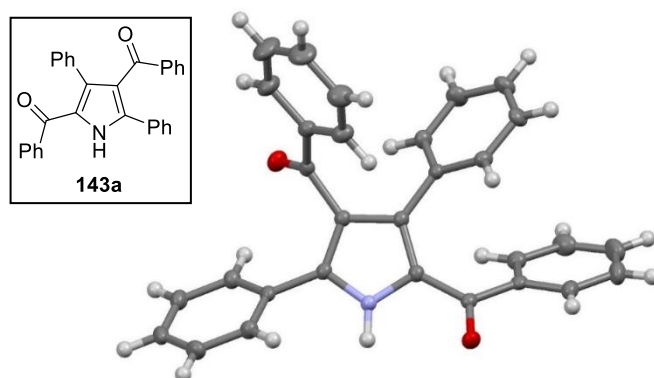
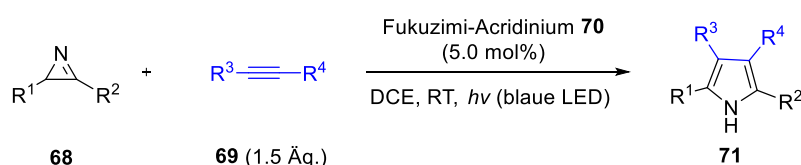


Abbildung 8: Molekülstruktur des (nach Gitterparametern identischen) tetrasubstituierten Pyrrols **143a** aus der Dissertation von [REDACTED] (Festkörper bei 193 K; ORTEP-Ellipsoide dargestellt mit 40% Wahrscheinlichkeit, C: grau, H: weiß, N: blau, O: rot) (Originalbild mit Erlaubnis übernommen).^[193]

Bei einigen der getesteten Kupferkatalysatoren (Einträge 13+15) und in deutlich geringerem Maße auch bei Eisen(II)-chlorid (Eintrag 21) wurde als Hauptprodukt über HPLC/ESI-MS eine neue Substanz mit einem Masse-Ladungs-Verhältnis von 428.3 beobachtet, was mit der Masse von Pyrrol **143a** und einem Proton korreliert. Die Struktur und Regiochemie des formal unter Diimid-Eliminierung gebildeten Dimerisierungsprodukts **143a** konnte durch einen Vergleich mit den analytischen Daten aus den Vorarbeiten von [REDACTED] bestätigt werden. Der eindeutige Beweis wurde dabei neben den Kernspinresonanzspektren über die identischen Gitterparameter der beiden Proben im Rahmen einer Einkristallstrukturanalyse gefunden. Aus Kostengründen wurde die Messung an dieser Stelle abgebrochen, weshalb die Darstellung der Struktur von **143a** aus der Vorarbeit von [REDACTED] übernommen wurde (Abbildung 8).^[59, 193]

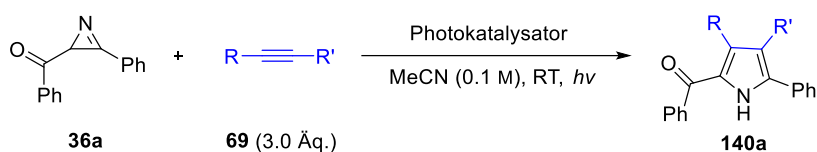
3.1.3 Photoredoxkatalysierte Pyrrolsynthese mit Alkinen

Aus den zuvor genannten Ergebnissen lässt sich ableiten, dass über klassische Übergangsmetallbindungsaktivierung eine Umsetzung der 2-Acylazirine mit Alkinen schwer realisierbar ist. Entsprechend wurde die Darstellung der Pyrrole über einen Redoxmechanismus angedacht und aufbauend auf den in Kapitel 1.2.3 thematisierten Vorarbeiten der Gruppe um Xiao (Schema 30) Testansätze zu einer photoredoxvermittelten Methode durchgeführt.^[119]



Schema 30: Vorarbeit zur photomediierten formalen [3+2]-Cycloaddition von 2*H*-Azirinen mit Alkinen.^[119]

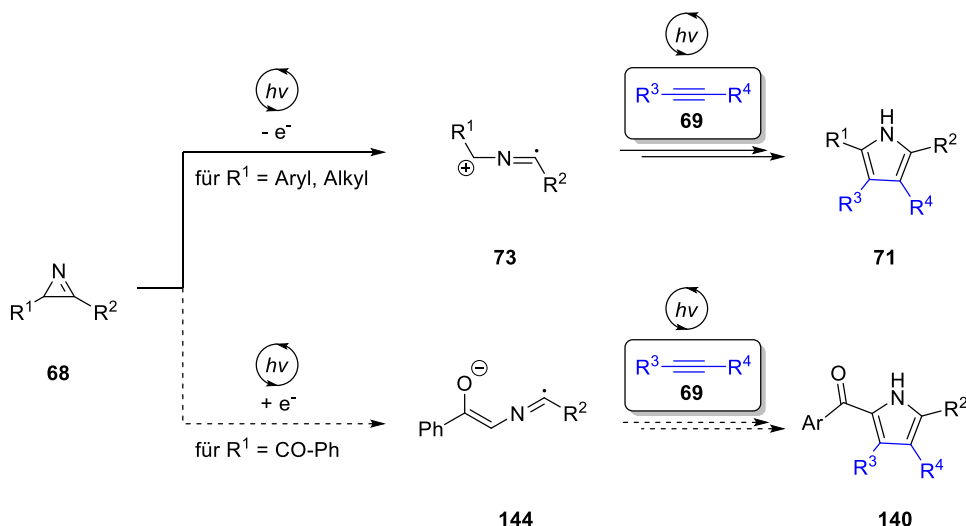
Tabelle 3: Versuche zur photoredoxvermittelten Umsetzung von 2*H*-Azirinen mit verschiedenen Alkinen.



Eintrag	Photokatalysator	Lichtquelle	R	R'	Resultat ^a
1	Fukuzumi-Acrinium 70	Kessil blau	CO ₂ Et	CO ₂ Et	- ^b
2	Phenanthren ^c	Rayonet (UV-B)	CO ₂ Et	CO ₂ Et	- ^b
3	Phenanthren ^c	Rayonet (UV-B)	Ph	H	- ^b
4	Phenanthren ^c	Rayonet (UV-B)	Ph	CO ₂ Et	- ^b
5	Tetracen ^c	Kessil blau	Ph	Ph	- ^b
6	<i>fac</i> -(Ir(ppy) ₃)	Kessil blau	Ph	Ph	- ^b
7	<i>fac</i> -(Ir(ppy) ₃)	Kessil blau	CO ₂ Et	CO ₂ Et	- ^b

^anach HPLC/ESI-MS Messungen beurteilt, ^breines Isoxazol **34a** isoliert, ^cReaktionen mit Phenanthren und Tetracen zeigten sowohl ohne Additiv als auch mit 1,4-Dicyanobenzol als Elektronenshuttle die gleichen Ergebnisse.

Der Versuch einer direkten Übertragung der Methode auf das 2-Acylazirin **36a** unter Ausnutzung des durch den Acridiniumkatalysator **70** vorgegebenen reduktiven Quenching-Cyclus zeigte ebenfalls ausschließlich eine Isomerisierung zum Isoxazol **34a** (siehe Tabelle 3, Eintrag 1). Das verwendete 2-Acylazirin **36a** unterscheidet sich durch die elektronenziehende Acylgruppe elektronisch deutlich von den in der Veröffentlichung um Xiao hauptsächlich verwendeten 2,3-Diarylazirinen **68**, woraus eine schlechtere Stabilisierung des 2-Azaallenyl-Radikal-Kations **73** folgt. Folglich könnte der C-N-Bindungsbruch unter Ausbildung von Iminiumkation **148** dem C-C-Bindungsbruch bevorzugt werden, woraus über einen weiteren SET Isoxazol **34a** gebildet wird (Schema 32). Aus diesem Grund wurde die Verwendung von Acridiniumkatalysator **70** im Rahmen des reduktiven Quenching-Cyclus verworfen und stattdessen ein oxidativer Quenching-Cyclus angedacht. Rekapituliert man den in Kapitel 1.2.3 beschriebenen Mechanismus, so erscheint bei den 2-Acylazirinen die Verwendung einer SET-Reduktion für die Bildung des strukturell dem Schlüsselintermediat **73** ähnlichen Azaallenyl-Radikal-Anion **144** deutlich wahrscheinlicher (Schema 31). Dieses sollte analog zum zuvor diskutierten Mechanismus über Radikaladdition, Oxidation und Aromatisierung Pyrrol **140** liefern. Voraussetzung für diese Annahme ist jedoch der von der Gruppe um Xiao postulierte C-C-Bindungsbruch des gespannten Intermediats **68**.

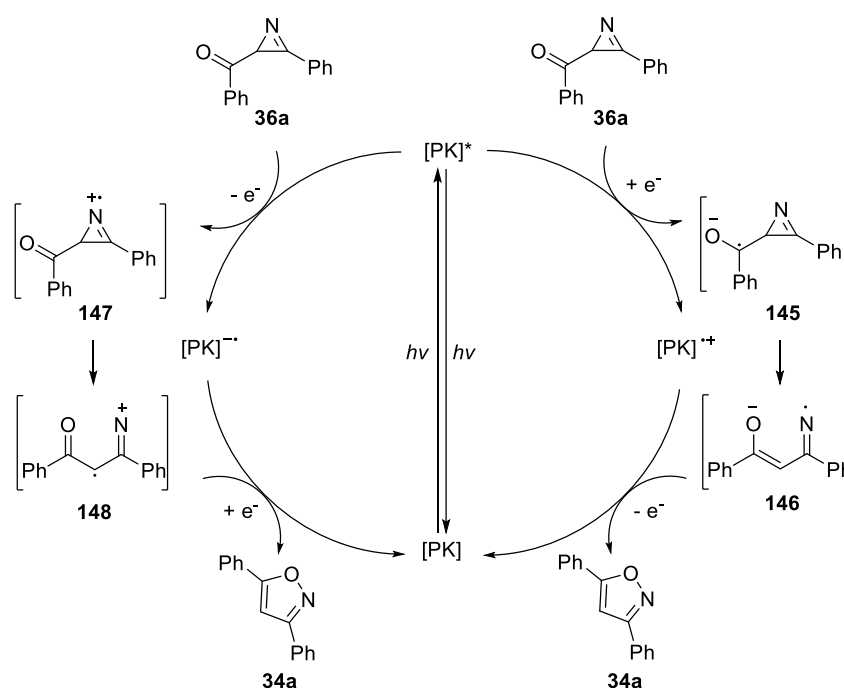


Schema 31: Vergleich von Azaallenyl-Radikal-Anion **144** als Schlüsselintermediat der formalen [3+2]-Cycloaddition im Rahmen eines oxidativen Quenching-Cyclus mit dem im Verlauf eines reduktiven Quenching-Cyclus durchlaufendem Azaallenyl-Radikal-Kation **73**.

Zum Zeitpunkt der Testreihe war zur exakten Bestimmung des Reduktionspotentials von Acylazirin **36a** im Arbeitskreis kein Potentiostat/Galvanostat vorhanden, sodass das Reduktionspotential im Bereich aromatischer Ketone mit $E_{1/2}$ (**36/36 ***) ≈ -2.0 V vs. SCE abgeschätzt wurde. Für die anspruchsvolle SET-Reduktion wurden daher stark reduzierende Photokatalysatoren wie die Organokatalysatoren Phenanthren und Tetracen sowie der Metallkatalysator *fac*-Ir(ppy)₃ eingesetzt (Tabelle 3, Einträge 2–7). Auch im Rahmen dieser Testreihe konnte jedoch ausschließlich eine Isomerisierung des Azirins zum Isoxazol **34a** beobachtet werden.

Die Isomerisierung als dominierende photoredoxkatalysierte Reaktion der 2-Acylazirine kann dabei mechanistisch über den C-N-Bindungsbruch im Rahmen der Ringöffnung von Azirin **36** verstanden werden, wodurch das als „Dipol“ fungierende Intermediat **144** nicht durchlaufen wird.

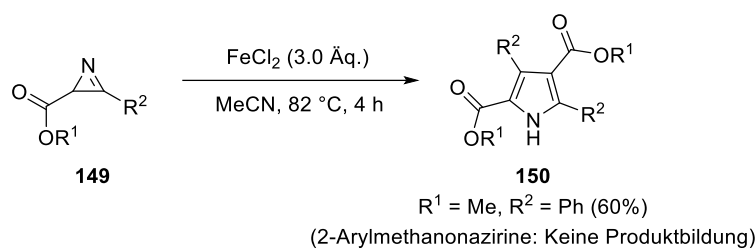
Der vermutete Mechanismus sowohl für den reduktiven als auch den oxidativen Quenching-Cyclus ist in Schema 32 skizziert und soll im Folgenden beispielhaft am oxidativen Quenching-Cyclus beschrieben werden. Nach Anregung des Katalysators wird über einen SET das Radikalanion **145** gebildet, welches über eine Ringöffnung unter C-N-Bindungsbruch zu dem von der Enaminonstruktur abgeleiteten Radikalanion **146** isomerisiert. Dieses entspricht nach SET-Oxidation Biradikal **35**, welches auch bei der UV-photochemischen Ringkontraktion von Isoxazol **34** durchlaufen wird.



Schema 32: Vermuteter Mechanismus der photoredoxvermittelten Isomerisierung von 2-Acylazirin **36a** zum Isoxazol **34a**.

3.1.4 Übergangsmetallkatalysierte pyrrolbildende Dimerisierung

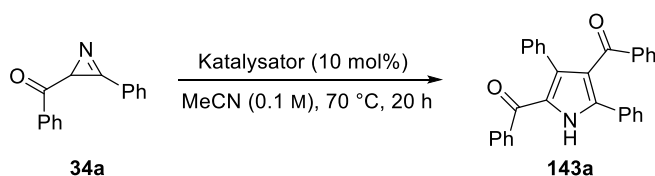
Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 3.1.2 wurde im Folgenden die kupfervermittelte Dimerisierung der 2-Acylazirine zu 2,4-Diacylpyrrolen **143** näher untersucht. Dimerisierungen dieser Art sind für andere 2*H*-Azirinderivate bereits literaturbekannt: Von Auricchio und Kollegen konnte eine Dimerisierung von 2-Alkoxy-carbonylazirinen **149** zu 2,4-Diacylpyrrolen **150** unter Verwendung von Eisen(II)-chlorid beobachtet werden, die sich jedoch nicht auf die in dieser Arbeit verwendeten 2-Acylazirine **36** übertragbar zeigte (siehe Schema 33).^[194] Eine vergleichbare Beobachtung bei der Verwendung solcher 2*H*-Azirine wurde auch von Komendantov und Bekmukhametov unter Verwendung von Kupfer(II)-Stearat gemacht, wobei sie in ihrer Veröffentlichung die Bildung des 2,3-Acylregioisomers postulierten.^[195-196] Ein Literaturvergleich der analytischen Daten mit den beiden mittlerweile literaturbekannten Regioisomeren zeigt jedoch eine höhere Übereinstimmung für die 2,4-Substitution.^[194, 197-198] Eine vergleichbare ebenfalls kupfervermittelte Dimerisierung wurde zudem im Rahmen von Kapitel 1.3.2 bei der Darstellung der alkinylsubstituierten Pyrrole **116** durch die Gruppe um Wan angesprochen.^[180]



Schema 33: Von Auricchio und Kollegen beschriebene Dimerisierung von 2-Alkoxy-carbonylazirinen unter Zugabe von Eisen(II)-chlorid.^[194]

Aufbauend auf den oben beschriebenen Veröffentlichungen und den Ergebnissen des Metallscreenings (Tabelle 2) wurde der Hauptfokus des in Tabelle 4 abgebildeten Katalysatorscreenings auf Eisen- und Kupfersalze gelegt.

Tabelle 4: Katalysatorscreening für die Dimerisierungsreaktion der 2-Acylazirine **34**.



Eintrag	Katalysator	Ausbeute [%] ^a
1	-	- ^b
2	AlCl ₃	- ^b
3	ZnCl ₂	- ^b
4	FeCl ₂	7
5	FeCl ₃	8
6	CuI	59
7	CuCl	- ^b
8	CuO	- ^b
9	Cu[N(SO ₂ CF ₃) ₂]	- ^b
10	Cu(O ^t Bu) ^c	27
11	Cu(I)-Acetat	47
12	Cu(II)-Acetat	46
13	Cu(II)-Benzoat	57
14	Cu(II)-Laurat	55
15	Cu(II)-2-Ethylhexanoat	65
16	Cu(II)-2-Ethylhexanoat	- ^{bd}

^aisolierte Ausbeute, ^bHPLC/ESI-MS Messungen zeigen keinen Umsatz, ^c*in-situ* gebildet unter Verwendung von CuCl und KO^tBu (1:1), ^dbei Raumtemperatur durchgeführt.

Mit klassischen Lewis-Säuren wie Aluminium- und Zinkchlorid (Einträge 2+3) konnte kein Umsatz beobachtet werden. Eisenbasierte Katalysatoren (Einträge 4+5) zeigten sich für die beschriebene Umsetzung ebenfalls als ungeeignet. Signifikante katalytische Aktivität konnte für

Kupferkatalysatoren mit Carboxylat-, Alkoxid- und Iodid-Gegenionen festgestellt werden. Dabei zeigte sich die initiale Oxidationsstufe des Kupfersalzes als nicht relevant (siehe Einträge 11+12), während die Größe bzw. Sterik des Gegenions einen signifikanten Einfluss auf die Ausbeuten der Dimerisierungsreaktion zeigte (siehe Einträge 11–15). Mit einer Erhöhung der Lipophilie des Gegenions im Rahmen einer Kettenverlängerung oder Verzweigung des Carboxylats ging eine Ausbeutesteigerung einher. Unter den getesteten Katalysatoren zeigte sich für diese Umsetzung daher Kupfer(II)-2-Ethylhexanoat am potentesten und lieferte das 2,4-Diacylpyrrol (**143a**) mit einer Ausbeute von 65% (Eintrag 15). Eine Testreaktion bei Raumtemperatur offenbarte zudem, dass die Aktivierungsbarriere für Ringöffnung und Dimerisierung die Verwendung von erhöhten Reaktionstemperaturen verlangt (Eintrag 16).

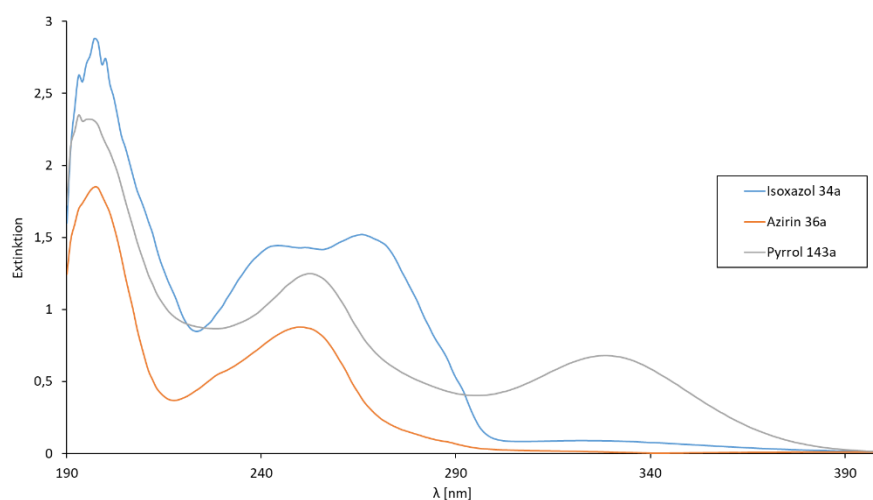
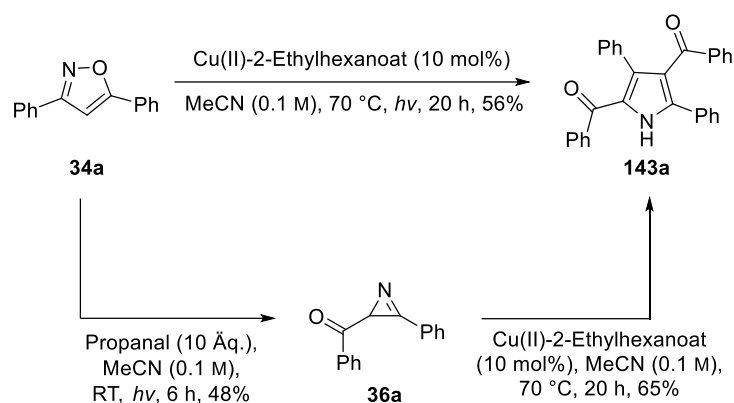


Abbildung 9. Vergleich der Absorptionsspektren von Isoxazol **34a** ($c = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$), Azirin **36a** ($c = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$) und Pyrrol **143a** ($c = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$) in Acetonitril.

Im Anschluss sollte die Vereinbarkeit der kupfervermittelten Dimerisierung mit der photoinduzierten Ringkontraktion der Isoxazole in einem Eintopfverfahren untersucht werden. Dafür wurde zunächst über einen Vergleich der Absorptionsspektren von Isoxazol **34a**, Azirin **36a** und 2,4-Diacylpyrrol **143a** überprüft, ob die hoch aromatischen Pyrrole die für den Photoisomerisierungsschritt benötigte Absorption des Isoxazolsubstrats zulassen. Aus Abbildung 9 ergibt sich die Lage des Absorptionsmaximums von Isoxazol **34a** ($\lambda_{\text{max}} = 267 \text{ nm}$) in einem Minimum zwischen den beiden Maxima von 2,4-Diacylpyrrol **143a** ($\lambda_{\text{max},1} = 251 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{max},2} = 331 \text{ nm}$), wodurch eine bevorzugte Anregung des Isoxazolsubstrats durch die eingestrahlte UV-B-Strahlung zumindest für dieses Substrat gewährleistet sein sollte.

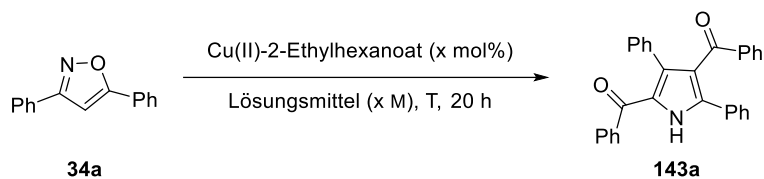
Da die entwickelte Dimerisierungsreaktion die Verwendung erhöhter Reaktionstemperaturen erforderte, wurde für die angedachte Eintopfreaktion auf die zuvor beschriebene Methode zur Temperierung von Photoreaktionen (siehe Kapitel 3.1.1) zurückgegriffen. In einer Testreaktion zeigte die Verwendung des Eintopfverfahrens nicht nur einen verringerten Arbeitsaufwand gegenüber separat geführten Reaktionsschritten, sondern bei 3,5-Diphenylisoxazol **34a** als Beispielsubstrat auch eine Verdopplung der Ausbeute von 31% auf 56% (siehe Schema 34).



Schema 34: Vergleich zwischen der Pyrroldimerisierung im Eintopfverfahren mit der Reaktionsf\u00fchrung in separaten Reaktionsschritten (leicht abgewandeltes Originalbild mit Erlaubnis \u00fcbernommen).^[199]

Im Anschluss sollten die Reaktionsbedingungen auf das Eintopfverfahren optimiert werden, wobei der Fokus zun\u00e4chst auf das L\u00f6sungsmittel gelegt wurde (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Versuche zur Parameteroptimierung des Eintopfverfahrens.

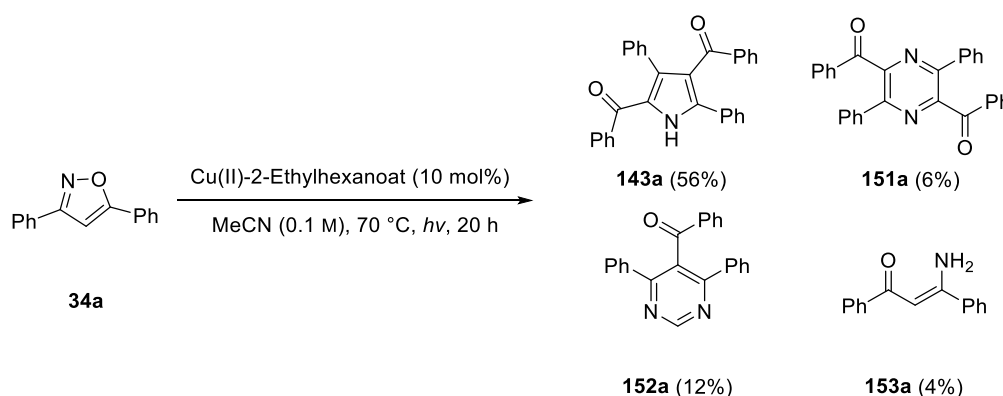


#	L\u00f6sungsmittel	Konzentration	Katalysatorbeladung	T	Ausbeute ^a
1	THF	0.1 M	10 mol%	60 °C	23%
2	Cyclohexan	0.1 M	10 mol%	70 °C	30%
3	MeOH	0.1 M	10 mol%	60 °C	- ^b
4	DCE	0.1 M	10 mol%	70 °C	55%
5	MeCN	0.1 M	10 mol%	70 °C	56%
6	MeCN	0.2 M	10 mol%	70 °C	51%
7	MeCN	0.05 M	10 mol%	70 °C	43% ^c
8	MeCN	0.1 M	20 mol %	70 °C	56%
9	MeCN	0.1 M	7.5 mol%	70 °C	49%
10	MeCN	0.1 M	5.0 mol%	70 °C	49%
11	MeCN	0.1 M	1.0 mol%	70 °C	19%
12	MeCN	0.1 M	10 mol%	60 °C	50%
13	MeCN	0.1 M	10 mol%	50 °C	46%
14	MeCN	0.1 M	10 mol%	RT	- ^b

^aisolierte Ausbeute ^bHPLC/ESI-MS-Messungen zeigten keine Produktbildung ^cReaktionszeit betrug 42 h.

Aufgrund der verwendeten UV-B-Strahlung konnten dabei nur photostabile L\u00f6sungsmittel verwendet werden, die sich f\u00fcr diesen Wellenl\u00e4ngenbereich permeabel zeigen. W\u00e4hrend die L\u00f6sungsmittel Tetrahydrofuran und das von Komendantov und Bekmukhametov verwendete

Cyclohexan deutlich geringere Ausbeuten an Pyrrol **143a** lieferten (Einträge 1+2), wurde mit Methanol laut HPLC/ESI-MS-Reaktionskontrolle fast ausschließlich das im weiteren Verlauf näher beschriebene ringgeöffnete Enaminon **153a** gebildet. Vergleichbare Ausbeuten wie in Acetonitril (Eintrag 5) wurden ausschließlich mit dem im Kontext der grünen Chemie als äußerst bedenklich eingeschätzten 1,2-Dichlorethan (Eintrag 4) erhalten. Eine Variation von Konzentration (Einträge 6+7), Katalysatorbeladung (Einträge 8–11) und Temperatur (Einträge 12–14) führte ebenfalls zu keiner Erhöhung der Ausbeute. Über eine Erhöhung der Ansatzgröße um den Faktor 3.5 auf das Maximalvolumen des verwendeten Quarzgefäßes konnte im Anschluss die Skalierbarkeit der Reaktion demonstriert werden. Des Weiteren wurden die dominanten Nebenprodukte über eine chromatografische Reinigung an Kieselgel und der Umkehrphase aus der Mischung isoliert und als ringgeöffnetes Enaminon **153a**, dimerisiertes Pyrazin **151a** sowie dimerisiertes Pyrimidin **152a** identifiziert (Schema 35). Die Bildung von Enaminon **153a** und Pyrazin **151a** ergeben sich dabei aus dem später beschriebenen Mechanismus, während die Bildung (der röntgenkristallografisch bestätigten Struktur) von Pyrimidin **152a** (Abbildung 10) über einen im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärten Mechanismus erfolgen muss.



Schema 35: Isolierte Verbindungen der Dimerisierungsreaktion im größeren Maßstab (Originalbild mit Erlaubnis übernommen).^[199]

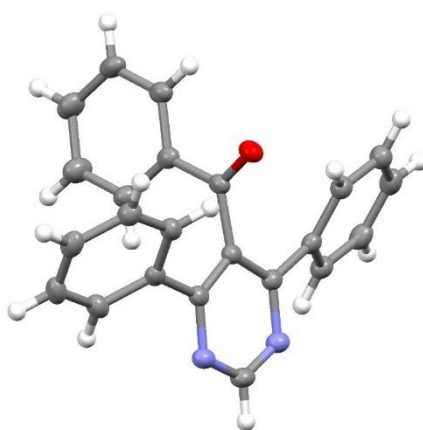
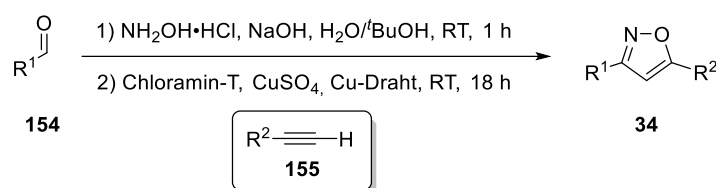


Abbildung 10: Molekülstruktur von Pyrimidin **152a** im Festkörper bei 193 K (ORTEP-Ellipsoide dargestellt mit 50% Wahrscheinlichkeit, C: grau, H: weiß, N: blau, O: rot).

Substratspektrum und Limitierung der Dimerisierungsreaktion

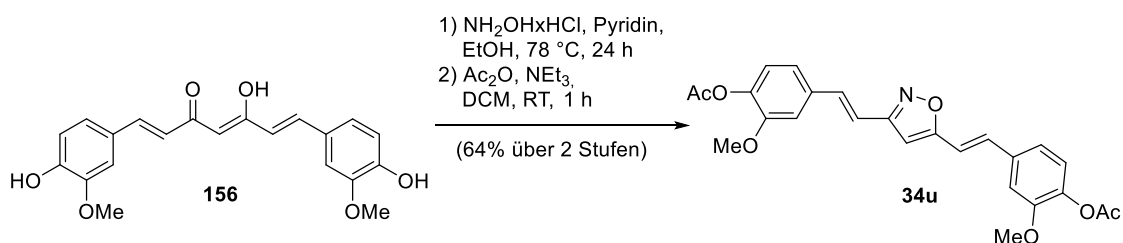
Um das Substratspektrum der entwickelten Methode näher zu untersuchen, wurde eine Bibliothek an 3,5-disubstituierten Isoxazolen nach der Methode von Fokin und Mitarbeitern aus den entsprechenden Benzaldehydsubstraten **154** synthetisiert (Tabelle 6).^[200] Das adaptierte Eintopfverfahren basiert auf einer Oxidation des zunächst aus Aldehyd **154** und Hydroxylamin gebildeten Oxims zum Nitriloxid, welches als Dipol im Rahmen einer kupfervermittelten [3+2]-Cycloaddition mit dem terminalen Alkin **155** zum Isoxazol **34** cyclisiert.^[200] Zudem konnten einige der Isoxazole (**34a** und **34i–m**) aus Vorarbeiten von ██████████ verwendet werden.^[58]

Tabelle 6: Darstellung der Isoxazole **34** nach Fokin und Mitarbeitern.^[200]



Eintrag	Isoxazol	R ¹ (Aldehyd)	R ² (Acetylen)	Ausbeute ^a
1	34b	4-Tol	Ph	47%
2	34c	3-Tol	Ph	45%
3	34d	2-Tol	Ph	52%
4	34e	4-F-C ₆ H ₄	Ph	45%
5	34f	4-Cl-C ₆ H ₄	Ph	41%
6	34g	4-Br-C ₆ H ₄	Ph	38%
7	34h	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	Ph	27%
8	34o	Ph	4- ^t Bu-C ₆ H ₄	36%
9	34p	Ph	4-F-C ₆ H ₄	40%
10	34q	Ph	4-MeO-C ₆ H ₄	41%
11	34r	Ph	4-MeO ₂ C-C ₆ H ₄	31%
12	34s	Ph	Pentyl	40%
13	34t	Ph	1-Cyclohex-1-enyl	37%

^aIsolierte Ausbeute

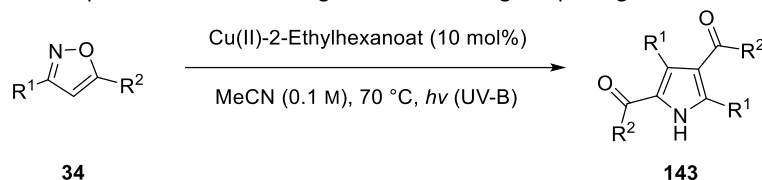


Schema 36: Darstellung von Curcuminderivat **34u** nach Suksamrarn und Mitarbeitern.^[201]

Zudem wurde das Curcuminderivat **34u** nach einer modifizierten Methode von Suksamrarn und Mitarbeitern in zwei Stufen aus dem Naturstoff Curcumin **156** dargestellt, um eine Erweiterung der Methode auf α,β -ungesättigte Systeme und naturstoffabgeleitete Strukturen zu untersuchen

(siehe Schema 36).^[201] Auf die so dargestellten Isoxazole wurden im Anschluss die optimierten Reaktionsbedingungen des Eintopfverfahrens angewendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt und sollen im Folgenden näher beleuchtet werden.

Tabelle 7: Substratspektrum und Limitierung der Dimerisierung von photogenerierten 2-Acylazirinen.

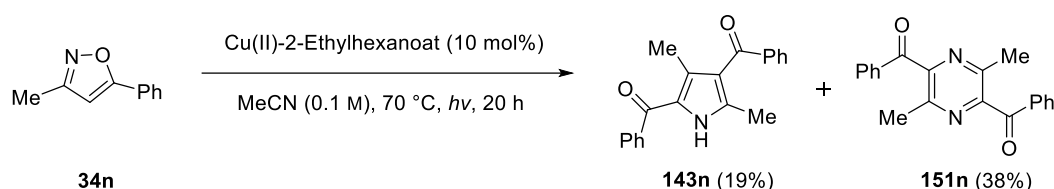


Eintrag	Isoxazol	R ¹	R ²	Ausbeute ^a
1	34a	Ph	Ph	56%
2	34b	4-Tol	Ph	51%
3	34c	3-Tol	Ph	46%
4	34d	2-Tol	Ph	- ^b
5	34e	4-F-C ₆ H ₄	Ph	47%
6	34f	4-Cl-C ₆ H ₄	Ph	45%
7	34g	4-Br-C ₆ H ₄	Ph	35%
8	34h	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	Ph	39%
9	34i	4-MeO ₂ C-C ₆ H ₄	Ph	33%
10	34j	2-Naphthyl	Ph	21% (48% ^c)
11	34k	2-Furyl	Ph	43% ^c
12	34l	2-Thienyl	Ph	26%
13	34m	4-MeO-C ₆ H ₄	Ph	41% ^c
14	34n	Me	Ph	19%
15	34o	Ph	4- ^t Bu-C ₆ H ₄	57%
16	34p	Ph	4-F-C ₆ H ₄	54%
17	34q	Ph	4-MeO-C ₆ H ₄	73%
18	34r	Ph	4-MeO ₂ C-C ₆ H ₄	46%
19	34s	Ph	Pentyl	28% ^d
20	34t	Ph	1-Cyclohex-1-enyl	- ^b
21	34u	R ¹ = R ² = (<i>E</i>)-1-(4-Acetoxy-3-methoxyphenyl)-ethenyl		- ^b

^aIsolierte Ausbeute nach Chromatographie, ^bnicht bestimmt; geringe/keine Produktbildung beobachtet über HPLC/ESI-MS, ^cReaktion wurde mit c = 0.05 M durchgeführt, ^dkein voller Umsatz nach 96 h, 43% b.r.s.m.

Zunächst wurde bei den Substraten der R¹-Rest variiert, indem Substituenten an den Aromaten angebracht wurden. Sowohl *p*-Tolyl- als auch *m*-Tolyl-Substituenten führte zu vergleichbaren Ergebnissen (Einträge 1–3). Die Verwendung eines *o*-Tolylrests (Eintrag 4) äußerte sich dagegen in ausbleibender Produktbildung, was auf den sterischen Anspruch der Methylgruppe an dieser Position zurückgeführt wurde. Die Einführung von 4'-Halogensubstituenten führte zu einer Ausbeuteverringering, die im Fall eines Bromsubstituenten am stärksten ausgeprägt war. Da die Bindungsstärke einer Kohlenstoff-Halogen-Bindung mit zunehmender Ordnungszahl des Halogenids abnimmt, kann die verringerte Ausbeute wahrscheinlich über photochemisch- oder

metallvermittelte Nebenreaktionen an dieser Bindung verstanden werden.^[202] Die Nutzung von elektronenarmen Aromaten (Einträge 8+9) resultierte ebenfalls in verringerten Ausbeuten. Eine Naphthylgruppe oder ein elektronenreicher Aromat als R¹ äußerte sich unter Standardbedingungen in deutlich verlängerten Reaktionszeiten und über photoinduzierte Nebenreaktionen in geringen Ausbeuten der entsprechenden 2,4-Diacylpyrrole (Einträge 10–12). Dieser Befund lässt sich über die Konkurrenzsituation zwischen den gebildeten Pyrrolen mit den Isoxazolsubstraten bei der Absorption der eingestrahlten UV-Strahlung interpretieren. Über eine höhere Verdünnung (0.05 M statt 0.10 M) konnte die nötige Anregung der Isoxazole jedoch gewährleistet werden, womit sich die Ausbeute des Naphthylderivats **143j** von 21% auf 48% erhöhte. Der Einsatz eines Alkylsubstituenten (Eintrag 13) äußerte sich in einer veränderten Chemoselektivität (Schema 37). Das ansonsten nur als Nebenprodukt beobachtete 2,5-Diacylpyrazin **151n** zeigte sich mit einer Ausbeute von 38% als Hauptprodukt, sodass das 2,4-Diacylpyrrol **143n** nur in einer Ausbeute von 19% erhalten wurde. Dementsprechend scheint ein aromatischer Substituent als R¹ von entscheidender Bedeutung für die Stabilisierung des später gezeigten Intermediats **162** (Schema 42) zu sein.



Schema 37: Isolierte Verbindungen im Rahmen der Dimerisierungsreaktion von Isoxazol **34n**.

Im Anschluss wurde unter Beibehalt des Phenyl-R¹-Rests der R²-Substituent variiert, wobei sowohl 4'-Alkyl als auch 4'-Halogensubstituenten am Aromaten (Einträge 14+15) toleriert wurden. Die Verwendung von elektronenreichen Aromaten führte mit 73% zu einem signifikanten Anstieg der Ausbeute (Eintrag 16), während sie im Fall eines elektronenarmen Aromaten auf 46% sank (Eintrag 17). Der Austausch des Aromaten gegen einen Alkylsubstituenten machte sich in einer deutlich verlängerten Reaktionszeit bemerkbar. Selbst nach 96 Stunden wurde nur ein teilweiser Umsatz des Isoxazols beobachtet, worauf die Reaktion abgebrochen wurde und nach Reinigung an Kieselgel das Pyrrol **143s** mit einer Ausbeute von 28% (43% b.r.s.m.) lieferte. Der Vergleich der Absorptionsspektren (siehe Abbildung 11) der Isoxazole (**34a**) und (**34s**) zeigt eine evidente hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zwischen den Isoxazolen ($\lambda_{\text{max}} = 267 \text{ nm}$ für **34a** im Vergleich zu $\lambda_{\text{max}} = 238 \text{ nm}$ für **34s**). Diese auch in der Literatur für alkylsubstituierte Isoxazole beschriebene Beobachtung erklärt die sehr langsame Ringkontraktion unter UV-B-Anregung.^[54] Die Verbesserung der Photoisomerisierungseffizienz durch einen Lampenwechsel und daraus folgender UV-C-Anregung würde sehr wahrscheinlich mit einer erhöhten Ausbeute und verkürzten Reaktionszeit einhergehen, musste jedoch aufgrund von fehlender Verfügbarkeit entsprechender Startmaterialien aus Zeitgründen verworfen werden.

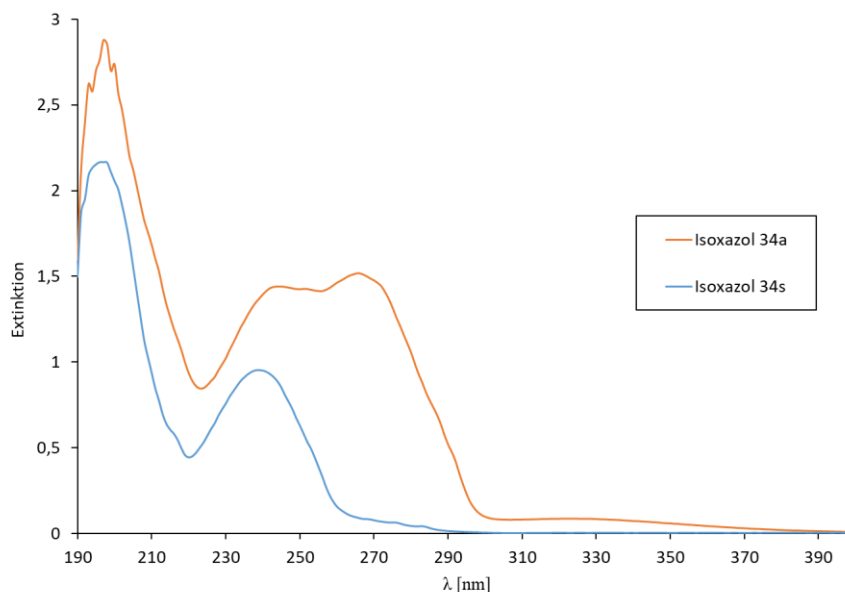
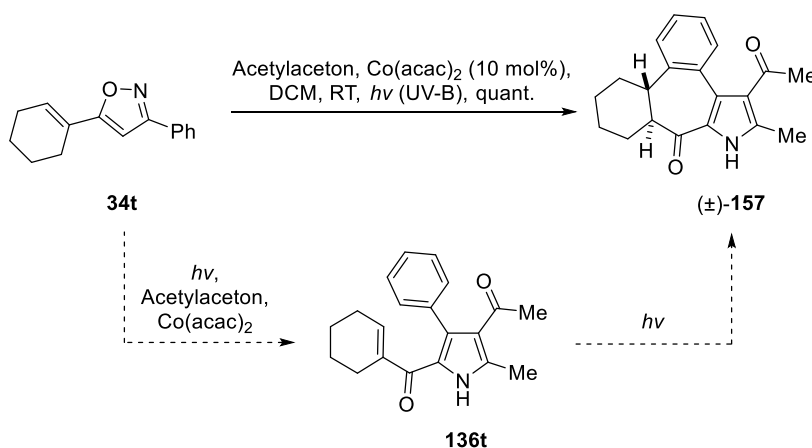


Abbildung 11: Vergleich der Absorptionsspektren von Isoxazol **34a** ($c = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$) und **34s** ($c = 7 \times 10^{-5} \text{ M}$) in Acetonitril.

Im Anschluss wurde untersucht, ob sich die durch [REDACTED] beschriebene photoinduzierte vinyloge Nazarov-Cyclisierung von cyclohexenylsubstituierten Pyrrolen auf die Produkte der Dimerisierung übertragen lässt (Schema 38). Die von [REDACTED] entwickelte Methode kombiniert dabei in einem Eintopfverfahren drei Reaktionsschritte.

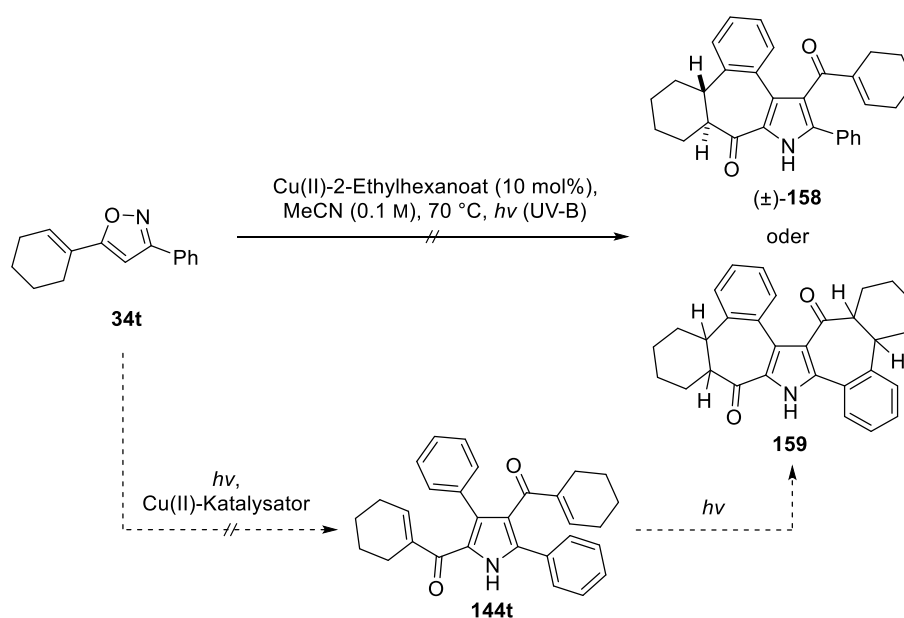


Schema 38: Skizzierte Reaktionssequenz zur in Vorarbeiten entwickelten Darstellung des siebengliedrigen Ringsystems (**(±)-157**).^[203]

Nach der bereits ausführlich beschriebenen photoinduzierten Ringkontraktion des Isoxazols **34t** folgt die in Kapitel 2.1 beschriebene kobaltvermittelte Kondensation mit Acetylaceton. Das gebildete Pyrrol **136t** reagiert unter Lichteinfluss direkt zum Siebenring (**(±)-157**) weiter (siehe Schema 38). Mechanistisch lässt sich der letzte Schritt, welcher sich konzeptionell als vinyloge Nazarov-Cyclisierung beschreiben lässt, als photoinduzierte konrotatorische

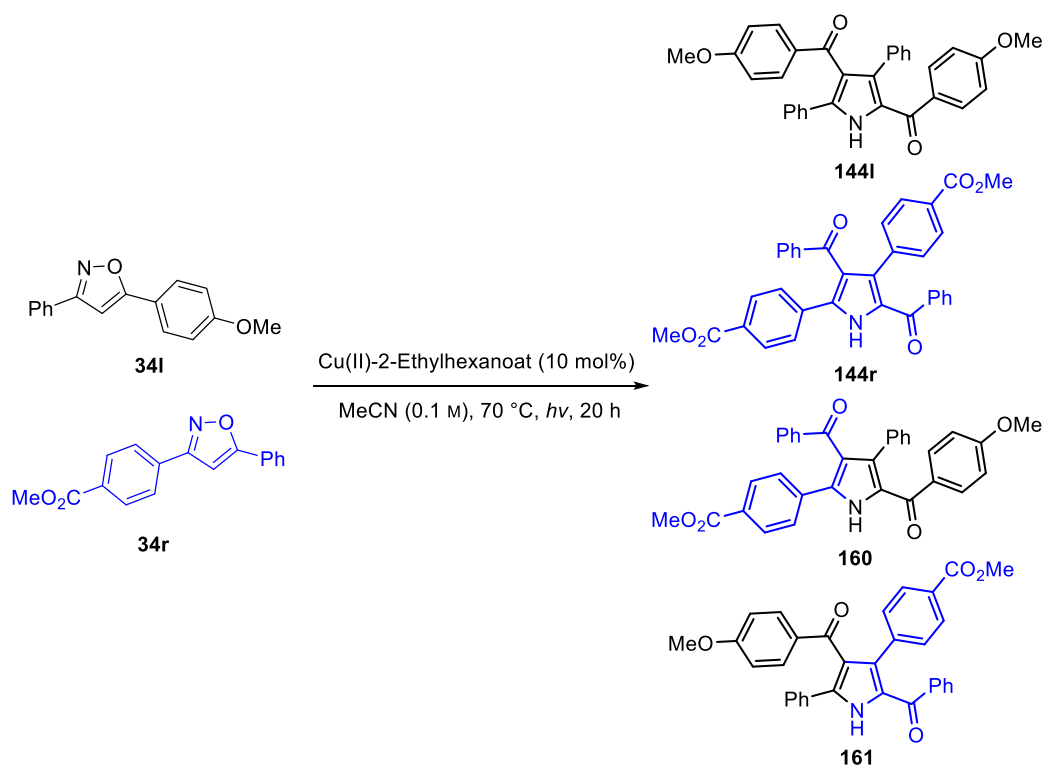
[6 π]-Electrocyclisierung mit angeschlossener [1,7]-H-Verschiebung verstehen. Für eine detailliertere Beschreibung und quantenmechanische Rechnungen zum Mechanismus sei auf die beiden Publikationen und die Dissertation von [REDACTED] verwiesen.^[193, 203-204]

Aufbauend auf diesen Vorarbeiten sollte im Folgenden die Dimerisierungsreaktion auf *in-situ* gebildete α,β -ungesättigte Azirine übertragen werden. Die Bildung solcher Azirine über die Photoisomerisierung wurde im Rahmen der Arbeit von [REDACTED] bereits demonstriert.^[203] Im Rahmen der Testreaktionen sollte zusätzlich die Übertragung der vinylogenen Nazarov-Cyclisierung auf die potentiell über die Dimerisierung erhaltene Pyrrolsubstrate **143** überprüft werden und im Erfolgsfall im Kontext von 2,4-Dialkenylmethanonpyrrol **143t** untersucht werden, ob die Regioselektivität der Vorarbeiten auch bei der Vielzahl an möglichen Cyclisierungsprodukten über die selektive Bildung des siebengliedrigen Ringsystems (\pm)-**158** konserviert wird. Alternativ wäre unter anderem auch eine doppelte Electrocyclisierung unter Bildung von Pyrrol **159** vorstellbar (siehe Schema 39).



Schema 39: Versuchte Anwendung der Dimerisierungsreaktion auf *in-situ* generierte α,β -ungesättigte 2H-Azirine mit angeschlossener vinylogenen Nazarov-Cyclisierung.

Als Substrat wurde zunächst das von [REDACTED] verwendete cyclohexenylsubstituierte Isoxazol **34t** verwendet. Im Rahmen des Testansatzes konnte jedoch über HPLC/ESI-MS weder die Bildung von 2,4-Diacylpyrrol **143t** noch eines der Electrocyclisierungsprodukte detektiert werden (Schema 39). Selbst nach deutlich verlängerter Reaktionszeit wurde zudem nur ein geringer Umsatz des Isoxazols beobachtet und eine äußerst komplexe Produktmischung ohne erkennbares Hauptprodukt erhalten. Ein ähnliches Resultat ergab auch die Verwendung des curcuminabgeleiteten Isoxazols **34u**. Die entwickelte Dimerisierungsreaktion lässt sich entsprechend nicht auf α,β -ungesättigte Azirine übertragen. Abschließend wurde die Selektivität der Reaktion durch die Verwendung elektronisch differenzierbarer Isoxazole untersucht. Dafür wurde unter Standardbedingungen das elektronenreiche Isoxazol **34i** mit dem elektronenarmen Derivat **34r** umgesetzt.



Schema 40: Mögliche Homo- bzw. Heterokupplungsprodukte im Rahmen der simultanen Dimerisierungsreaktion von Isoxazol **34l** und **34r**.

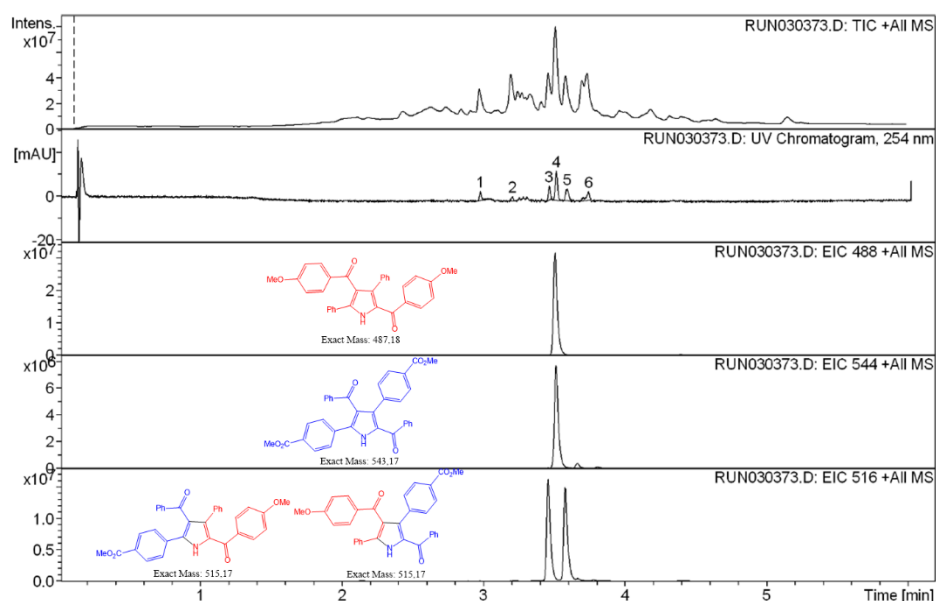


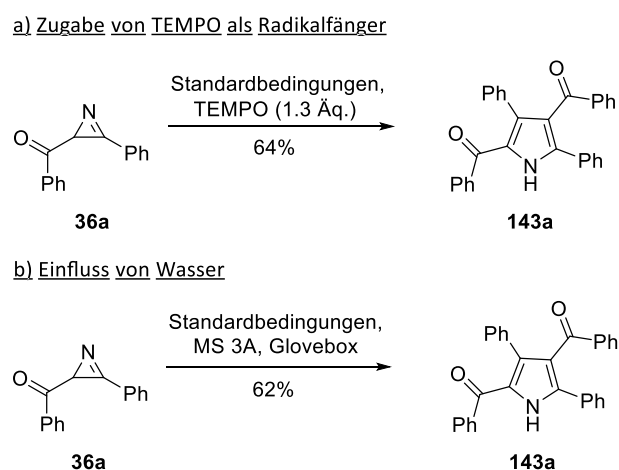
Abbildung 12: HPLC/ESI-MS-Chromatogramm der Kreuzungsreaktion zwischen Isoxazolen mit elektronenreichen **34l** und elektronenarmen Substituenten **34r** mit von oben nach unten: Total Ion Count (kurz TIC), UV-Chromatogramm bei $\lambda = 254\text{ nm}$ und Extracted Ion Count (kurz EIC) für ebenfalls von oben nach unten $[\text{M} + \text{H}]^+$ von dem Homokupplungsprodukten (**143l**+**143r**) und den Heterokupplungsprodukten (**160**+**161**).

Die in Schema 40 abgebildeten Homo- bzw. Heterokupplungsprodukte der beiden Isoxazole konnten in der Testreaktionen über HPLC/ESI-MS qualitativ über einen Vergleich der UV-Spuren in vergleichbarer Intensität detektiert werden. Ein vergleichbares Ergebnis wurde später auch bei

dem Kreuzungsexperiment mit dem ^{15}N -markierten Azirin **36v** beobachtet. Ohne Kenntnis des Absorptionskoeffizienten der Einzelkomponenten ist ein quantitativer Vergleich zwar nicht möglich, aber aufgrund der sehr vergleichbaren Struktur und photophysikalischen Eigenschaften lässt sich postulieren, dass die Reaktion äußerst unselektiv abläuft. Entsprechend kann die Bildung des später beschriebenen Additionskomplexes **162** vermutlich als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angenommen werden. Die Folgeschritte verlaufen dagegen schnell, weshalb die Produktbildung entsprechend diffusionskontrolliert abläuft.

Mechanistische Untersuchungen der Dimerisierungsreaktion

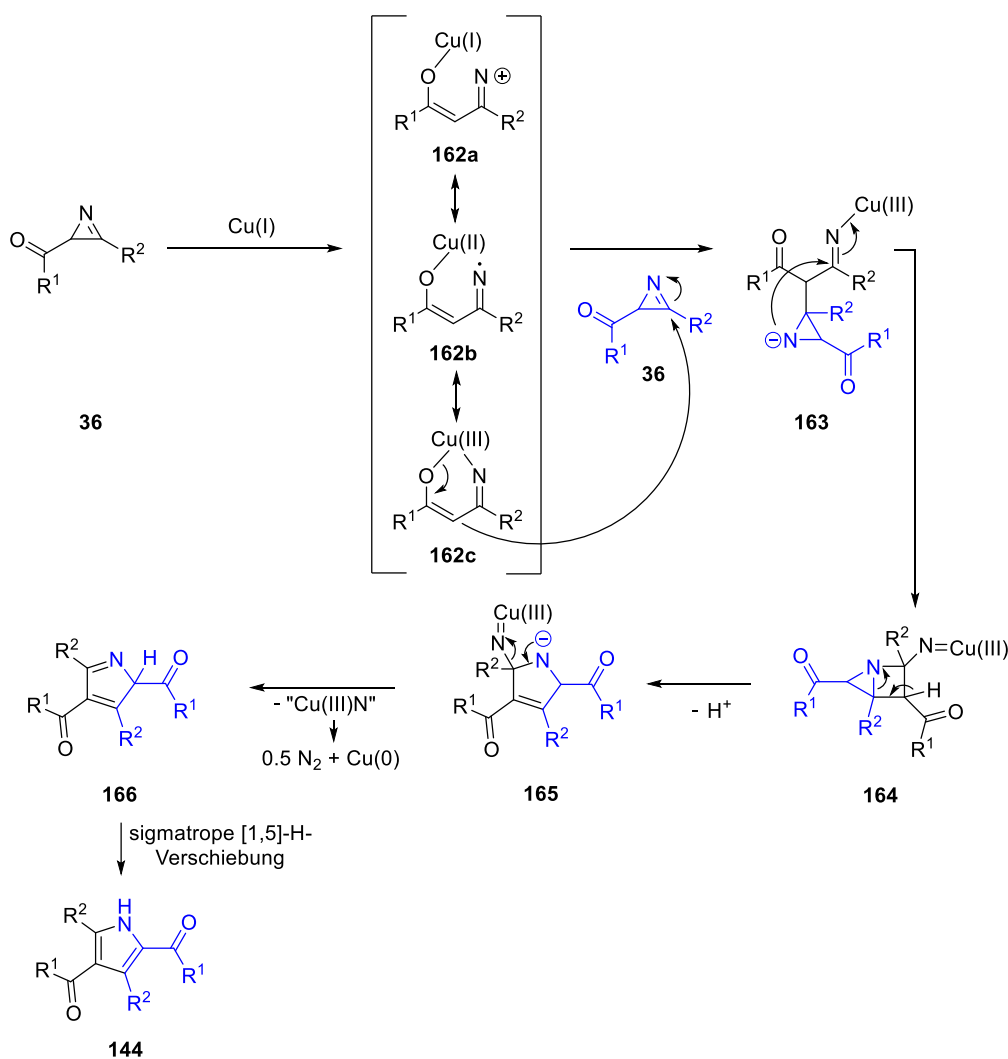
Wie bereits beschrieben, wurden von den Arbeitsgruppen um Auricchio sowie Bekmukhametov vergleichbare Dimerisierungen beobachtet.^[194-195] Detaillierte mechanistische Untersuchungen wurden von den entsprechenden Arbeitsgruppen aber nicht veröffentlicht. Während Komandentov und Bekmukhametov keine Aussage über den Mechanismus trafen^[195], formulierte die Gruppe um Auricchio lediglich die Vermutung, dass initial über Wasserspuren im Lösungsmittel mit dem verwendeten Eisensalz eine Reduktion unter einem C-N-Bindungsbruch vom 2-Alkoxy-carbonylazirin **149** ablaufen könnte. Das dadurch partiell gebildete Enaminon könnte im Anschluss unter Eisenkatalyse vergleichbar zum Mechanismus der kobaltkatalysierten Kondensation von XXXXXXXXXX mit dem verbliebenden Azirin unter der Eliminierung von Ammoniak zum 2,4-Diacylpyrrol **150** cyclisieren.^[194] Das identische Eliminierungsprodukt wurde auch im Rahmen der Synthese der alkinylsubstituierten 2,4-Diarylpyrrole **116** durch die Gruppe um Wan postuliert. Die notwendigen Protonen werden im Rahmen dieser Cyclisierung vom terminalen Acetylen bereit gestellt.^[180]



Schema 41: Kontrollreaktionen bezüglich der mechanistischen Aspekte der Dimerisierungsreaktion.

Da Kupfer- und Eisenkatalysatoren unter anderem auch für ihre Einelektronenchemie bekannt sind,^[205-206] wurde zunächst die Reaktionsart mithilfe eines Überschusses des Radikalfängers 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) untersucht. Über HPLC/ESI-MS konnten im Rahmen dieser Kontrollreaktion weder TEMPO-Addukte detektiert noch eine Verlangsamung der Reaktion festgestellt werden, sodass ein ionischer Mechanismus wahrscheinlich scheint (Schema 41a).

Aufbauend auf den Vorschlägen aus der Literatur wurde im Anschluss der Einfluss von Wasser auf die Dimerisierung untersucht, indem das Modellazirin **36a** unter Glovebox-Bedingungen und Verwendung von Molekularsieb (MS 3A) in einem verschlossenen Young-Rohr umgesetzt wurde (siehe Schema 41b). Da das Produkt hier in vergleichbaren Ausbeuten wie unter Normalbedingungen erhalten wurde, kann Wasser als Protonendonator ausgeschlossen werden.



Schema 42: Vermuteter Mechanismus der Azirindimerisierung.

Ein auf diesen Kontrollreaktionen aufbauender plausibler Reaktionsmechanismus ist in Schema 42 dargestellt und soll im Folgenden näher beschrieben werden. Bereits bei der Optimierung (Tabelle 4) konnte beobachtet werden, dass die initiale Oxidationsstufe des Kupfersalzes keinen Einfluss auf die Ausbeute der Reaktion zeigt. Da eine oxidative Addition einer Kupfer(II)-Spezies zu einer energetisch unrealistischen Kupfer(IV)-Spezies führen würde und sich das Redoxpotential des Kupfer(I)/Kupfer(II)-Paares bei nur 0.09 V (vs. SCE)^[207] befindet, wird der aktive Kupfer(I)-Katalysator in der Reaktionsmischung vermutlich zunächst über einen *Off-Cycle*-Mechanismus gebildet. Dieser addiert sich oxidativ in die C-N-Bindung von Azirin **36**. Der über eine Ringerweiterung des Metallacyclus gebildete Komplex **162** kann aufgrund der hohen

Redoxaktivität des Kupfer-Katalysators über die Grenzstrukturen **162a–c** beschrieben werden. Anhand der Dipolgrenzstruktur **163c** lässt sich die Bildung von Pyrazin **151** als Nebenprodukt ebenfalls leicht verdeutlichen, da dieses als direktes Dimer dieses Dipols aufgefasst werden kann. Ein für andere Azirinderivate beschriebener alternativer Mechanismus verläuft über einen thermischen C-C-Bindungsbruch von Azirins **36** unter Bildung des aus der Isomerisierung zum Oxazol bekannten Nitrilylids **37**.^[208] Eine Addition von Komplex **162** in die C=N-Bindung eines weiteren Azirinmoleküls ergibt Aziridinanion **163**, welches eine *4-exo-trig*-Cyclisierung in die kupferaktivierte C=N-Doppelbindung erfährt. Ein ebenfalls möglicher intramolekularer Angriff auf die Carbonylfunktion von Aziridinanion **164** konnte über eine Röntgenstrukturanalyse von Pyrrol **143I** ausgeschlossen werden (Abbildung 13).

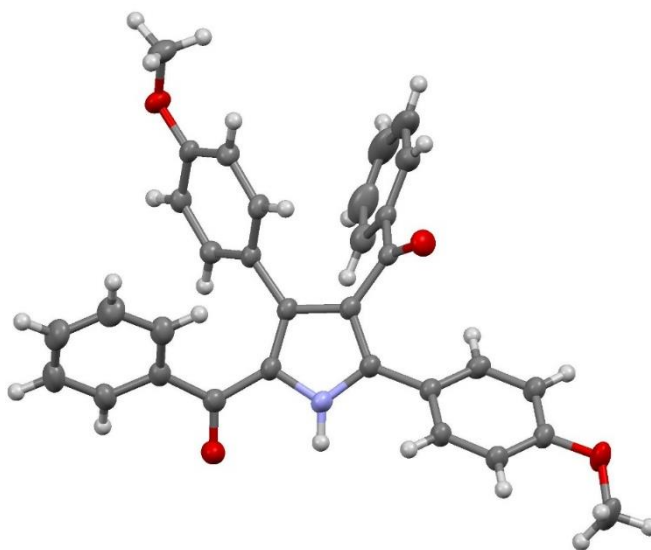
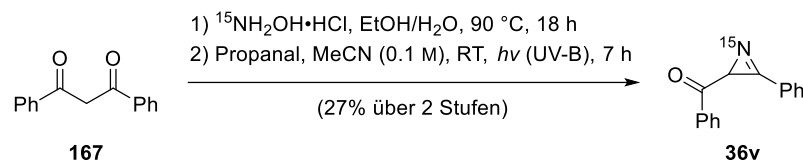


Abbildung 13: Molekülstruktur von Pyrrol **143I** im Festkörper bei 193 K (ORTEP-Ellipsoide dargestellt mit 40 % Wahrscheinlichkeit, C: grau, H: weiß, N: blau, O: rot).

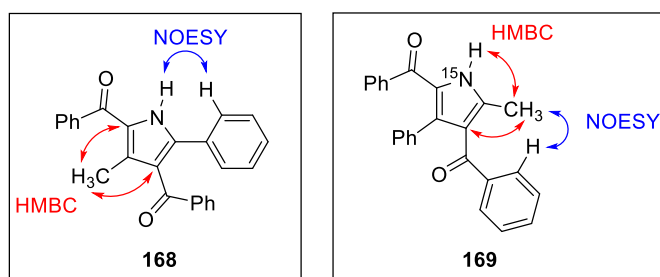
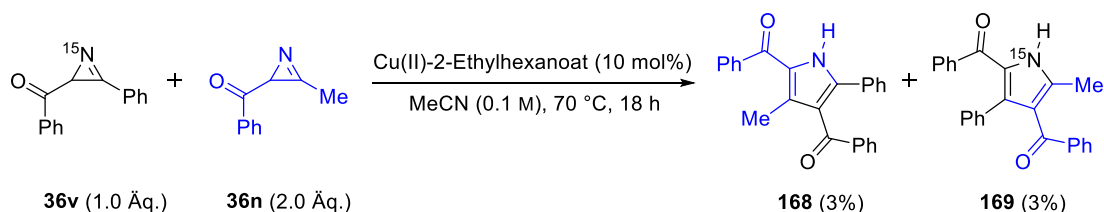
Der gebildete [2.1.0]-Bicyclus **164** wurde bereits als Schlüsselintermediat im Mechanismus einer nickeltakatalysierten Kondensation unter Bildung von 2,4-Diacylpyrrolen durch die Gruppe um Khlebnikov^[187, 209] und in den kobaltvermittelten Vorarbeiten durch [REDACTED] formuliert und in diesen Arbeiten auch durch quantenmechanische Rechnungen gestützt.^[193] Über die Eliminierung eines Protons und eines Kupfernitrenkomplexes wird das *2H*-Pyrrol **166** gebildet, welches über eine sigmatrope [1,5]-H-Verschiebung schnell in das thermodynamisch stabilere *1H*-Pyrrol **143** umlagert.

Um den postulierten Mechanismus zu stützen und einen weiteren Einblick in die beteiligten Reaktionsschritte zu erhalten, wurde das ¹⁵N-markierte Azirin **36v** in Adaption der Methode der Gruppe um Singh mit der Modifizierung von Griesbeck und Kollegen ausgehend von Dibenzoylmethan **167** und ¹⁵N-Hydroxylamin-Hydrochlorid dargestellt (siehe Schema 43).^[52, 57]



Schema 43: Synthese des ^{15}N -markierten Azirins **36v** unter Adaption der Methode der Gruppe um Singh mit der Modifizierung der Gruppe um Griesbeck.^[52, 57]

Das markierte Azirin **36v** wurde im Anschluss mit Methylderivat **36n** in einem Kreuzungsexperiment umgesetzt, wobei das alkylsubstituierte Derivat aufgrund einer höheren Dimerisierungsgeschwindigkeit im zweifachen Überschuss verwendet werden musste. Die Kontrollreaktion sollte über die ^{15}N -Markierung einen genaueren Einblick auf Art und Reihenfolge der Ringöffnungen gewähren und zudem aufzeigen, welcher der beiden möglichen Stickstoffe im Rahmen der Cyclisierung eliminiert wird.

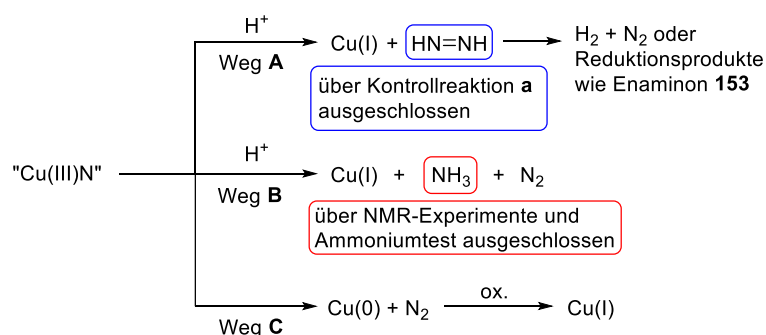


Schema 44: Kreuzungsexperiment zwischen ^{15}N -markierten Azirin **36v** und Azirin **36n**.

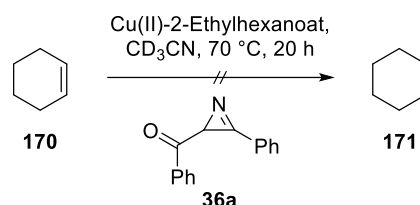
Die gekreuzten Produkte **168** und **169** (Schema 44) konnten über präparative HPLC aus dem Produktgemisch isoliert und ihre Struktur über 2D-NMR bestimmt werden. Die für die Identifizierung wichtigen HMBC- und NOESY-Korrelationen sind in Schema 44 veranschaulicht. Die Struktur der gekreuzten Pyrrole bestätigte drei fundamentale mechanistische Aspekte: Die initiale Ringöffnung muss anhand der Strukturen von **168** und **169** über einen Bindungsbruch der C-N-Einfachbindung erfolgen. Außerdem kann der später eliminierte Stickstoff über das Markierungsmuster eindeutig diesem Azirin zugeordnet werden. Zudem kann über die Strukturen gezeigt werden, dass der über die C-N-Ringöffnung gebildete Metallacyclus mit dem zweiten Azirin über einen Bindungsbruch der ehemaligen C=N-Bindung cyclisiert.

Der einzige Teil der Reaktion, welcher im Rahmen der zuvor beschriebenen Kontrollexperimente nicht aufgeklärt werden konnte, ist die Natur des Eliminierungsprodukts. Im Rahmen des in Schema 42 beschriebenen Mechanismus wird ein Kupfer(III)-Nitren-Komplex abgespalten. Die Regeneration des aktiven Kupfer(I)-Katalysators verläuft entsprechend über eine Zersetzung

dieses Komplexes, wobei als denkbare stickstoffhaltige Folgeprodukte molekulares Diimid, Ammoniak oder Stickstoff in Betracht gezogen wurden (siehe Schema 45).



a) Zugabe eines Diimid Scavenger (geschlossenes Young NMR-Rohr, über $^1\text{H-NMR}$ beurteilt)



Schema 45: Mögliche stickstoffhaltige Eliminierungsprodukte, Mechanismus ihrer Entstehung und Ergebnisse der zugehörigen Kontrollexperimente.

Formal erfolgt die Bildung eines dimerisierten Pyrrols unter Abspaltung von einem Stickstoff- und einem Wasserstoffatom. Dimerisiert man diese formalen Eliminierungsprodukte, erhält man das ebenfalls kupferkatalysiert aus Hydrazin darstellbare Diimid (Weg A), welches als sehr starkes Hydrierungsagens unter anderem bei der quantitativen *syn*-Hydrierung von Alkenen wie Cyclohexen zum Einsatz kommt.^[210-211] Da sich kein zusätzlicher Protonendonator in der Reaktionslösung befand, kann die in der Literatur formulierte direkte Bildung von Ammoniak ausgeschlossen werden, jedoch könnte eine Disproportionierung mehrerer Kupferkomplexe mit den im Laufe der Cyclisierung eliminierten Protonen den aktiven Kupfer(I)-Katalysator, Ammoniak und molekularen Stickstoff liefern (Weg B).^[180, 194] Im Rahmen eines höchst reaktiven Kupfer-Nitren-Komplexes könnte aber auch ein spontaner Zerfall zu molekularem Stickstoff und einer Kupfer(0)-Spezies erfolgen, welche erst über Sekundärreaktionen zum aktiven Kupfer(I)-Komplex reoxidiert wird (Weg C). Im Folgenden wurde entsprechend versucht, die möglichen Zerfallsprodukte über Kontrollreaktionen zu identifizieren. Da es sich bei dem Eliminierungsprodukt sehr wahrscheinlich um ein sehr flüchtiges Molekül handelt, wurde die Modellreaktion unter Verwendung eines geschlossenen Young NMR-Rohrs sowie deuteriertem trockenem Acetonitril wiederholt, da das Eliminierungsprodukt das Reaktionsgefäß dabei nicht verlassen kann. Zusätzlich wurde Cyclohexen als Diimid-Scavenger zugesetzt. Das in Abbildung 14 gezeigte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte jedoch weder die Bildung von Cyclohexan und Ammoniak noch von elementarem Wasserstoff, welcher in der Literatur ebenfalls als Zerfallsprodukt von Diimid formuliert wird.^[211]

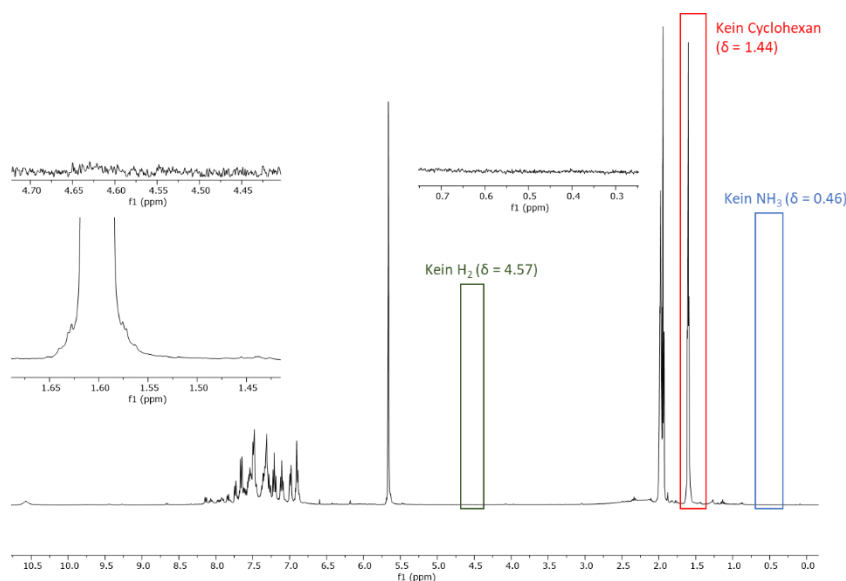
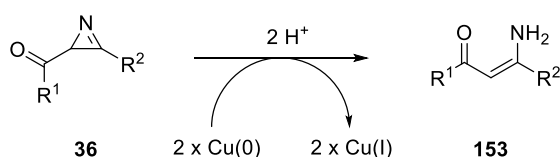


Abbildung 14: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (300 MHz, CD_3CN) nach vollständigem Umsatz des 2-Acylazirins im Rahmen des durchgeführten Kontrollperiments zur Identifizierung des niedermolekularen Eliminierungsprodukts.

Um dieses Ergebnis weiter zu verifizieren, wurde in einer weiteren Kontrollreaktion das verwendete Schutzgas durch eine verdünnte Schwefelsäurelösung geleitet und die Lösung im Anschluss mit einem Ammoniumtest der Marke MQuantTM (Teststäbchen mit kolorimetrisch Anzeige für 10 - 30 - 60 - 100 - 200 - 400 mg/L NH_4^+) untersucht. Sowohl in dieser Lösung als auch im sauren wässrigen Extrakt der Reaktionslösung konnten keine Ammoniumionen detektiert werden, sodass die Entstehung von größeren Mengen Ammoniak ausgeschlossen werden konnte. Entsprechend erscheint Weg C der dominierende Zerfallsmechanismus des postulierten Kupfernitenkomplexes zu sein, wobei aufgrund der Schwierigkeiten bei der Detektion von elementarem Stickstoff hierfür kein direkter Beweis erbracht werden konnte. Eine mögliche den Kupferkomplex reoxidierende Sekundärreaktion stellt die bereits beschriebene Bildung des ringgeöffneten Enaminons **153** dar, welche auch bei den Kontrollexperimenten unter vollständigem Ausschluss von Wasser beobachtet wurde. Mechanistisch kann die Regeneration dabei als zwei SET-Schritte der Kupfer(0)-Spezies zum Azirin **36** mit anschließender Addition von zwei Protonen verstanden werden.

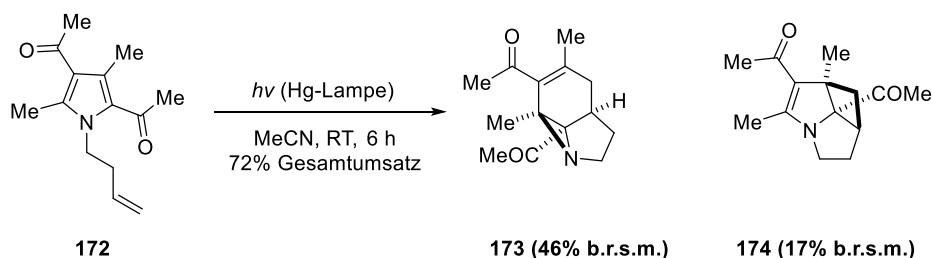


Schema 46: Vermuteter Hauptreoxidationsmechanismus des aktiven Kupfer(I)-Katalysators.

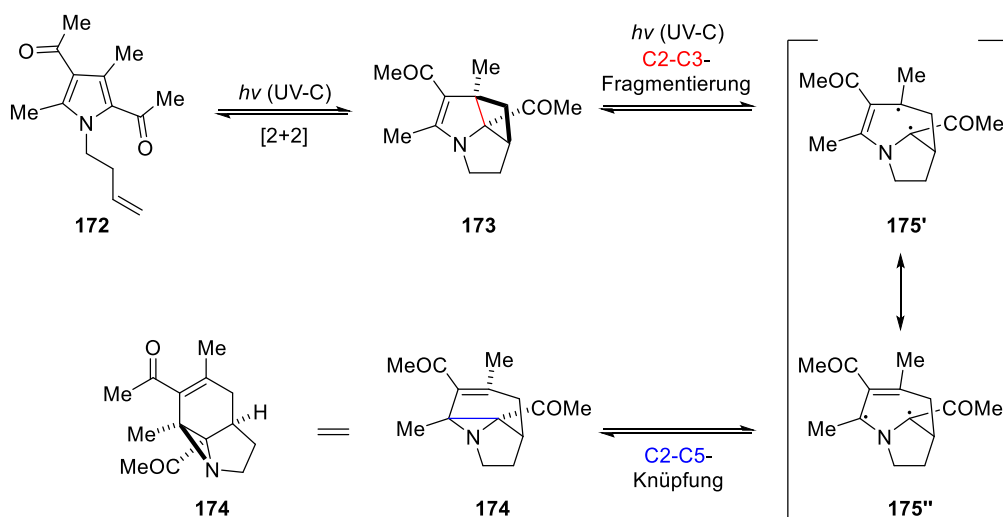
3.1.5 Versuche zur Anwendung der synthetisierten 2,4-Diacylpyrrole

Wie in Kapitel 2.1 bereits beschrieben, entwickelte die Arbeitsgruppe um Booker-Milburn Folgereaktionen, die die inhärente Ringspannung eines Photoproducts als Triebkraft für

entsprechende Folgereaktionen nutzen. Diese Veröffentlichungen bauen vornehmlich auf einer *meta*-Photocycloaddition von *N*-(4-Butenyl)-2,4-diacetylpyrrol **172** unter Bildung von Cyclobutanen der Struktur von **173** auf. Diese werden bei geeigneter Lampenwahl *in-situ* über eine Photoisomerisierung in die Vinylaziridine **174** überführt, welche zum Aufbau von weiterer Komplexität höchst interessante Substrate darstellen (siehe Schema 47).^[183]



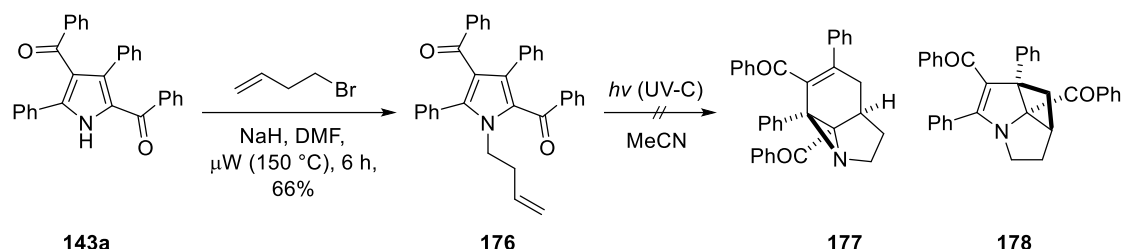
Schema 47: Von der Gruppe um Booker-Milburn isolierte Produkte der *meta*-Photocycloaddition von *N*-(4-Butenyl)pyrrol **172**.^[183]



Schema 48: Postulierter Mechanismus der lichtinduzierten Bildung von Cyclobutan **173** sowie Aziridin **174**.^[183]

Mechanistisch kann Cyclobutan **173** dabei als Produkt einer [2+2]-Cycloaddition des terminalen Alkens mit der C2-C3-Doppelbindung des Pyrrols interpretiert werden. Die Photoisomerisierung erfolgt über eine weitere Anregung von Cyclobutan **173** mit UV-C-Strahlung, worüber eine Fragmentierung der in Folge der hohen Ringspannung labilen C2-C3-Bindung erfolgt. Nach Umlagerung des Biradikals wird über eine C2-C5-Bindungsknüpfung Aziridin **174** gebildet.^[183] Betrachtet man die verwendeten Substrate der Gruppe um Booker-Milburn, so fällt eine hohe Übereinstimmung mit den durch die Dimerisierung darstellbaren 2,4-Diacetylpyrrolen **143** auf. Die Methode liefert anhand der Veröffentlichungen besonders gute Ausbeuten, wenn in der 2- und/oder der 4-Position des Pyrrols elektronenziehende Reste wie Nitril-, Ester- oder Alkylmethanonsubstituenten angebracht werden. Während die einfacheren (von Booker-Milburn verwendeten) Pyrrole sich unter anderem über die Knorr- oder die Paal-Knorr-Pyrrolsynthese mit angeschlossener Friedel-Crafts-Acylierung einfach darstellen lassen, könnte die in dieser Arbeit entwickelte Methode in Kombination mit der Chemie der Gruppe um Booker-Milburn höchst komplexe Strukturen in einer vergleichsweise einfachen zweistufigen UV-getriebenen Sequenz

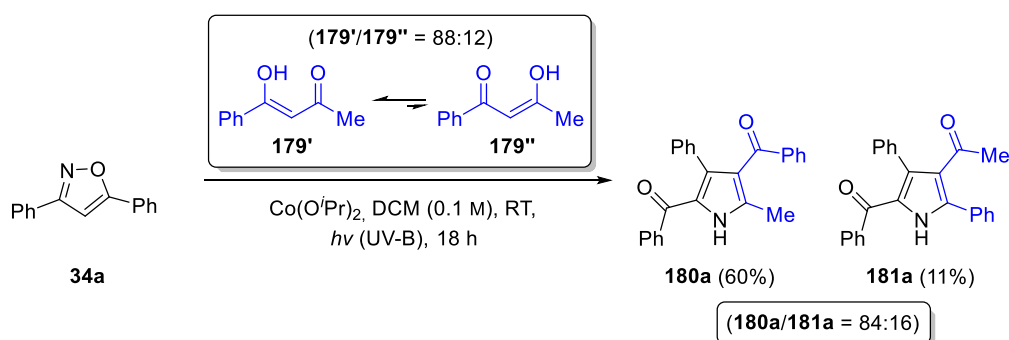
ermöglichen. Um diese Möglichkeit näher zu evaluieren, wurde das Modellpyrrol **143a** zunächst zu dem für die *meta*-Photocycloaddition benötigten *N*-(4-Butenyl)pyrrol **176** umgesetzt.^[183] Mit diesem wurde im Anschluss im Rayonet-Photoreaktor unter UV-C-Anregung die *meta*-Photocycloaddition mit den Standardbedingungen der Gruppe um Booker-Milburn getestet. Selbst nach einer verlängerten Reaktionszeit von 16 Stunden konnte dabei jedoch kein Umsatz des Substrats beobachtet werden (siehe Schema 49).



Schema 49: Versuche zur Anwendung der *meta*-Photocycloaddition der Gruppe um Booker-Milburn auf die durch die Dimerisierung erhaltenen tetrasubstituierten Pyrrole **143**.

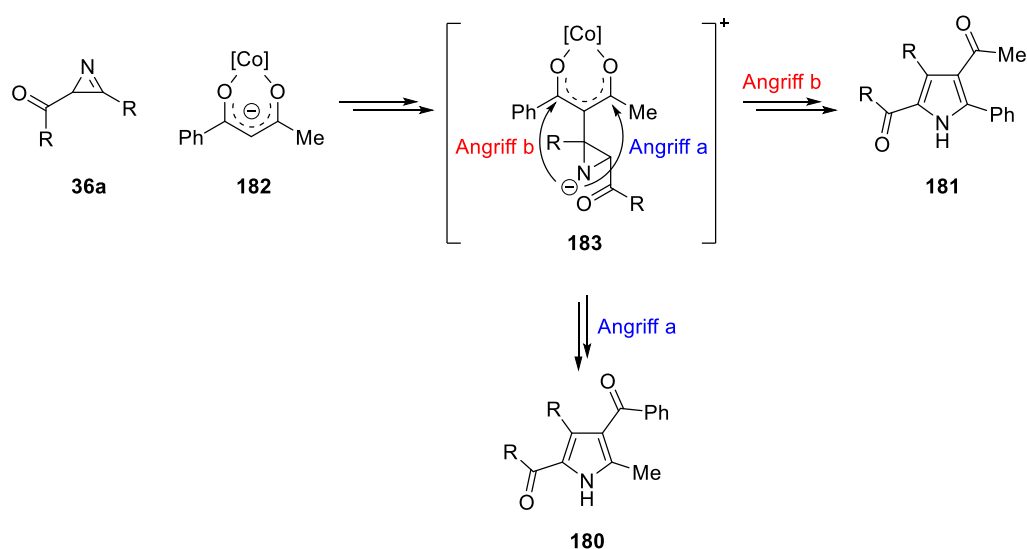
Da das verwendete *N*-(4-Butenyl)pyrrol **176** elektronisch vergleichbar mit den Substraten der Originalliteratur ist, lässt sich das Negativergebnis vermutlich durch den räumlichen Anspruch der Arylsubstituenten erklären, wodurch die für die Cycloaddition notwendige Präorganisation der beiden involvierten Doppelbindungen erschwert und die Vorzugskonformation für die Cycloaddition nicht eingenommen werden kann. Alternativ könnten die Arylsubstituenten auch die für die Cycloaddition notwendige Anregung unterdrücken. Eine mögliche Verringerung des sterischen Anspruchs durch die Verwendung von alkylsubstituierten Pyrrolen wurde jedoch zugunsten von anderen Projekten verworfen, da sich die Ausbeute für solche Dimerisierungsprodukte als zu gering zeigte (vgl. Kapitel 3.1.4).

3.1.6 (Übergangs-)Metallkatalysierte Pyrrolsynthese mit Enaminonen



Schema 50: Isolierte Pyrrolregioisomere (**180a/181a**) bei der Reaktion von Modellisoxazol **34a** mit dem unsymmetrischen 1,3-Diketon **179** in der Arbeit von [redacted]^[59, 212]

Im Rahmen der mechanistischen Untersuchungen zur Dimerisierung zeigte sich die Möglichkeit, eine der Limitierungen der Vorarbeit von [REDACTED] zu überwinden.^[59] Bei der kobaltkatalysierten Pyrrolsynthese mit unsymmetrischen 1,3-Diketonen wurde die Bildung der beiden Pyrrolregioisomere **180** und **181** beobachtet, die sich im Fall der in Schema 50 verwendeten Substrate chromatographisch als nicht trennbar zeigten. In der Literatur konnte für das verwendete 1,3-Diketon **179** über ¹H-NMR-Daten gezeigt werden, dass dieses bei Raumtemperatur in deuteriertem Chloroform in einem Gleichgewicht (Verhältnis: 88:12) zwischen den beiden Konfigurationen **179'** und **179''** vorliegt,^[212] was evident mit dem beobachteten Regioisomerenverhältnis von 84:16 der Pyrrole **180a** und **181a** korreliert.^[59] Geht man von einem zur Dimerisierung vergleichbaren Mechanismus aus, so erfolgt die Differenzierung zwischen den Regioisomeren in dem in Schema 51 gezeigten Schlüsselschritt einer nukleophilen Addition in eines der metallaktivierten Ketone.

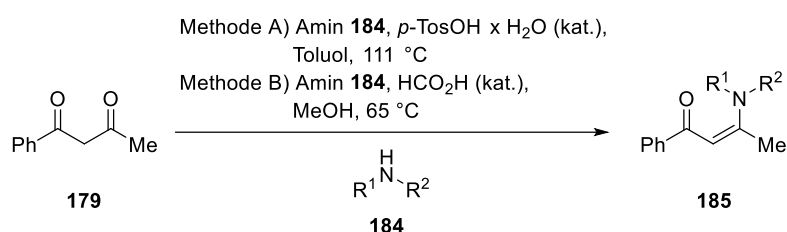


Schema 51: Vermuteter Schlüsselschritt für die Differenzierung zwischen den Regioisomeren **180a** und **181a**.

Das Schlüsselintermediat **183** wird dabei analog zu dem bei der Dimerisierung gezeigten Mechanismus (siehe Kapitel 3.1.4) nach Addition von Metallkomplex **182** in die Azirin C=N-Doppelbindung gebildet. Die Differenzierung erfolgt anhand eines nukleophilen Angriffs auf eine der beiden Ketogruppen im Rahmen einer 4-*exo-trig*-Cyclisierung. Anhand der Enolkonfigurationen von 1,3-Diketon **179** lässt sich ableiten, dass im Fall der Konfiguration **179'** eine geringere Elektronendichte am Methylketonkohlenstoff vorliegt und der nukleophile Angriff entsprechend an dieser Stelle erfolgt (Angriff a). Bei Konfiguration **179''** ist die elektronische Lage invertiert, weshalb der nukleophile Angriff auf den Phenylketonkohlenstoff (Angriff b) erfolgen muss. Über die im vorherigen Kapitel bereits ausführlich beschriebene Ringöffnung der [2.1.0]-Bicyclen werden unter Eliminierung von Wasser die 2,4-Diacylregioisomere **180** oder **181** gebildet. Auch wenn in der Literatur in den meisten Fällen durch die Wahl geeigneter Substrate eine hohe Selektivität zugunsten eines der beiden Regioisomere beschrieben wird, zeigen vergleichbare Cyclisierungen stets die Bildung der beiden möglichen Pyrrolregioisomere.^[59, 209, 213] In diesem Kontext könnte die Variation des Eliminierungsprodukts unter anderem durch die Verwendung von Enaminonen als Reaktionspartner einen interessanten Ansatzpunkt darstellen, da das Gleichgewicht der Enaminon-Iminenol-Tautomerie häufig stärker auf der Seite der

Enaminonstruktur liegt als dies bei den 1,3-Diketonen der Fall ist. Bei allen der später synthetisierten Enaminone **185** konnte zum Beispiel über NMR-Spektroskopie die Enaminonstruktur als einzige Resonanzstruktur festgestellt werden. Des Weiteren zeigen Vorarbeiten der Gruppe um Auricchio bereits, dass Enaminone unter Eisenkatalyse in pyrrolbildenden Cyclisierungen dieser Art erfolgreich eingesetzt werden können.^[206]

Tabelle 8: Darstellung der *N*-substituierten Enaminone **185** nach Singh^[214] oder Fahlman^[215].



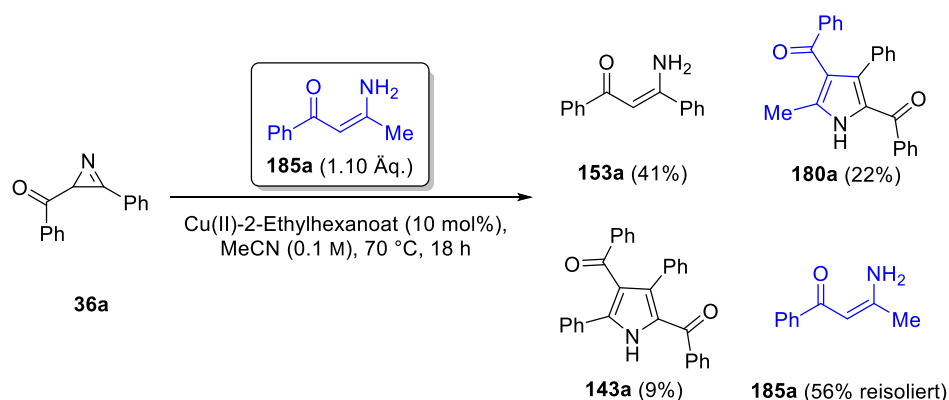
Eintrag	Methode	Enaminon	R ¹	R ²	Ausbeute ^a
1	A	185a	H	H	85%
2	A	185b	Cyclohexyl	H	92%
3	B	185c	Ph	H	81%
4	A	185d	Ph	Me	37%
5	B	185e	4-Me-C ₆ H ₄	H	63%
6	B	185f	4-CO ₂ Me-C ₆ H ₄	H	58%
7	B	185g	4-OMe-C ₆ H ₄	H	86% ^b
8	B	185h	3-OMe-C ₆ H ₄	H	95%
9	B	185i	2-OMe-C ₆ H ₄	H	89%
10	B	185j	3,4-OMe-C ₆ H ₃	H	95% ^b
11	B	185k	3,4,5-OMe-C ₆ H ₂	H	94% ^b
12	B	185l	4-F-C ₆ H ₄	H	74%
13	B	185m	2,6- ^{<i>i</i>} Pr-C ₆ H ₃	H	34%
14	A	185n	Acetyl	H	70%
15	A	185o	SO ₂ Tol	H	53%

^aisolierte Ausbeute, ^bvon ██████████ in seinem Forschungsmodul synthetisiert.

Aufbauend auf diesen Überlegungen und da die entsprechenden Enaminone vergleichsweise einfach aus den 1,3-Diketonen darstellbar sind, wurde zunächst eine kleine Bibliothek an verschiedenen *N*-substituierten Enaminonen über eine Adaption der Methoden der Gruppen um Singh^[214] und Fahlman^[215] synthetisiert. Als 1,3-Diketonvorläufer diente das kobaltkatalysiert bereits untersuchte 1-Phenylbutan-1,3-dion **179**, da über einen internen NMR-Standard ein direkter Vergleich zwischen 1,3-Diketon und Enaminon im Hinblick auf Ausbeute und Regioisomerenverhältnis möglich war.^[193] Die synthetisierten Enaminone **185** sind in Tabelle 8 aufgelistet, wobei die von ██████████ in seinem Forschungsmodul dargestellten Derivate entsprechend gekennzeichnet sind. Es wurden gängige Amins substituenten gewählt, um den Unterschied zwischen primären (Eintrag 1), sekundären (Einträge 2–3, 5–15) und tertiären (Eintrag 4) Enaminonen zu untersuchen. Des Weiteren wurden Alkyl-, Aryl- und elektronenziehenden Acetyl- bzw. Arylsulfonylsubstituenten (Einträge 14–15) angebracht, um den elektronischen Einfluss des Substituenten auf die Kondensation zu untersuchen. Innerhalb

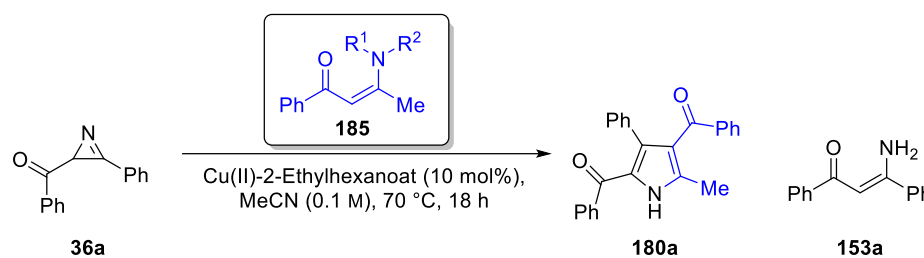
der Arylsubstituenten wurde zudem zwischen elektronenziehenden (Einträge 6+12), elektronenschiebenden (Einträge 7–11) sowie sterisch anspruchsvollen Substituenten (Eintrag 13) variiert.

Als erster Ansatz diente eine Testreaktion mit Modellenaminon **185a** unter den Standardbedingungen der Dimerisierung. Den zuvor getroffenen mechanistischen Überlegungen folgend konnte dabei unter vollständiger Regioselektivität ausschließlich die Bildung von 2,4-Diacetylpyrrol **180a** beobachtet werden. Gleichzeitig tauchten jedoch durch die Verwendung des hoch redoxaktiven Kupferkatalysators mehrere Probleme auf. Der Katalysator begünstigte als Nebenreaktionen nicht nur die zuvor untersuchte Dimerisierung, sondern zeigte sich auch für einen unter reduktiver Ringöffnung erfolgenden formalen HAT von zugesetztem Enaminon auf das 2*H*-Azirin (**36a**) verantwortlich. Dementsprechend wurde über NMR-Spektroskopie neben dem gewünschten Produkt auch in bedeutender Menge das ringgeöffnete Enaminon **153a** und das Pyrroldimer **143a** detektiert (Schema 52). Auch über eine in Tabelle 9 zusammengefasste Variation von Reaktionstemperatur (Einträge 1–2) oder Substitutionsmuster des Enaminons (Einträge 3–7) konnten die Dimerisierung und Azirinreduktion nicht vollständig unterdrückt werden: Eine verringerte Temperatur (40 °C) begrenzte zwar die Bildung des ringgeöffneten Enaminons von 41% auf 14%, was jedoch nicht mit einer höheren Ausbeute an Pyrrol **180** korrelierte. Die Verwendung eines disubstituierten Enaminons (Eintrag 3) lieferte erwartungsgemäß nur Spuren des Produkts, da sich der über H-Abstraktion gebildete Metallakomplex **182** bei dem tertiären Substrat erschwert ausbilden kann.



Schema 52: Über NMR-Spektroskopie bestimmte Produktverteilung der kupfervermittelten Testreaktion zwischen 2*H*-Azirin **36a** und Enaminon **185a**.

Während die Nutzung von aliphatisch substituierten Enaminonen (Eintrag 4) ebenfalls sehr geringe Ausbeuten lieferte, äußerte sich die Nutzung eines Arylsubstituenten (Einträge 5–7) in einer Ausbeutesteigerung. Im Rahmen der aromatischen Enaminone zeigte sich das elektronenreiche methoxysubstituierte Derivat mit 38% Ausbeute dabei am vielversprechendsten. Die Isolierung des Pyrrolprodukts erforderte bei der kupfervermittelten Kondensation jedoch aufgrund der beschriebenen Vielzahl an Nebenprodukten eine komplexe zweistufige chromatografische Reinigung, bei der die meisten Nebenprodukte wie das dimerisierte Pyrrol **143a** zunächst über die Normalphase entfernt wurden. Das darüber nicht abtrennbare Enaminonenebenprodukt **153a** machte aber einen zusätzlichen chromatografischen Reinigungsschritt an der Umkehrphase nötig.

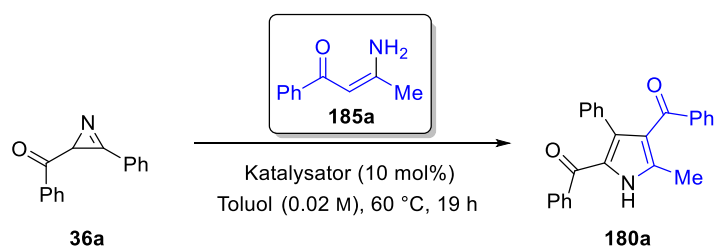
Tabelle 9: Testansätze zur kupfervermittelten Kondensation von 2*H*-Azirin **36a** mit Enaminonen der Struktur von **185**.

#	T	R ¹	R ²	Pyrrol 180a ^a	Enaminon 153a ^a
1	70 °C	H	H	22%	41%
2	40 °C	H	H	28%	14%
3	70 °C	Ph	Me	≤5%	12%
4	70 °C	^c Hex	H	≤5%	17%
5	70 °C	Ph	H	35%	18%
6	70 °C	4-OMe-Ph	H	38%	22%
7	70 °C	4-CO ₂ Me-Ph	H	19%	10%

^aAusbeute wurde über ¹H-NMR mit Phenanthren als internem Standard bestimmt.

Um die kupfervermittelten Nebenreaktionen wie Dimerisierung und reduktive Ringöffnung zu unterdrücken und damit sowohl eine Ausbeutesteigerung als auch eine erleichterte Aufarbeitung zu bewirken, wurde die Verwendung alternativer Metallkatalysatoren angedacht und von [REDACTED] in seinem Forschungsmodul näher untersucht. Aus Zeitgründen wurden hierfür hauptsächlich Metalle verwendet, welche für ihre katalytische Aktivität unter anderem auch bei der Umsetzung von 2*H*-Azirinen oder Enaminonen bekannt sind.^[59, 181, 206] Um ein breiteres Temperaturspektrum abzudecken und die Löslichkeit der teilweise hoch aromatischen Substrate zu gewährleisten, wurde als Lösungsmittel für die Testansätze Toluol gewählt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst und wurden über ¹H-NMR-Spektroskopie der Rohmischung mit einem internen Standard ausgewertet. Metallkatalysatoren basierend auf den Metallen Mangan, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, sowie Platin in verschiedenen Oxidationstufen (Einträge 1–2, 7–9 und 15–19) vermittelten bei der gewählten Substratkombination keine Pyrrolbildung zwischen den Reaktanden. Während auch mit [Fe(Cp)₂]PF₆ und Eisen(II)-chlorid keine Produktbildung beobachtet wurde, konnte mit Eisen(III)-chlorid und Kupfer(I)-trifluormethansulfonimid neben dem erwarteten Pyrrol **180a** auch dessen Regioisomer **181a** detektiert werden (siehe Einträge 11+14). Dieses Ergebnis stimmt mit den Arbeiten der Gruppe um Auricchio überein, die unter Eisenkatalyse bei der Verwendung von 2-Alkoxy-carbonylazirinen ebenfalls Regioisomere beschreiben. Wie bereits bei den 1,3-Diketonen zeigten auch kobaltbasierte Katalysatorsysteme im Rahmen der getesteten Kondensation katalytische Aktivität. Während Kobalt(II)-chlorid, Kobalt(II)-acetat und Kobalt(II)-thiocyanat jedoch nur Spuren am gewünschten Pyrrol lieferten, zeigte sich das ebenfalls für die 1,3-Diketone potenteste Kobalt(II)-isopropoxid mit einer Ausbeute von 10% als erfolgsversprechendster Kandidat unter den getesteten Katalysatorsystemen. Auch wenn die hier gezeigten Ausbeuten zunächst niedrig wirken und auch unter denen der Kupferkatalyse (Tabelle 9) zurückbleiben, so konnte als Hauptprodukt gerade unter Verwendung der Kobaltsalze stets Isoxazol **34a** beobachtet werden, welches im Rahmen der Eintopfreaktion über die Photoisomerisierung wieder in das 2-Acylazirin überführt werden sollte.

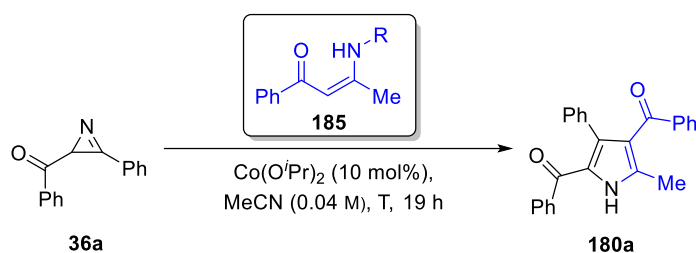
Tabelle 10: Von [REDACTED] durchgeführtes Katalysatorscreening für die Kondensation von Modellazirin **36a** mit Enaminon **185a**.



Eintrag	Katalysator	Ausbeute ^a	Eintrag	Katalysator	Ausbeute ^a
1	MnCl ₂	- ^b	11	FeCl ₃	8% ^c
2	Mn(OAc) ₃ ×2H ₂ O	- ^b	12	[Fe(Cp) ₂]PF ₆	- ^b
3	CoCl ₂	≤5%	13	Cu(OAc) ₂	≤5%
4	Co(SCN) ₂	≤5%	14	Cu[N(SO ₂ CF ₃)]	7% ^c
5	Co(O ⁱ Pr) ₂	10%	15	CuCl ₂	- ^b
6	Co(OAc) ₂	≤5%	16	RuCl ₃	- ^b
7	NiCl ₂ ×6H ₂ O	- ^b	17	RhCl ₃	- ^b
8	Ni(COD) ₂	- ^b	18	PdCl ₂	- ^b
9	NiBr ₂ (PPh ₃) ₂	- ^b	19	PtCl ₂	- ^b
10	FeCl ₂	- ^b			

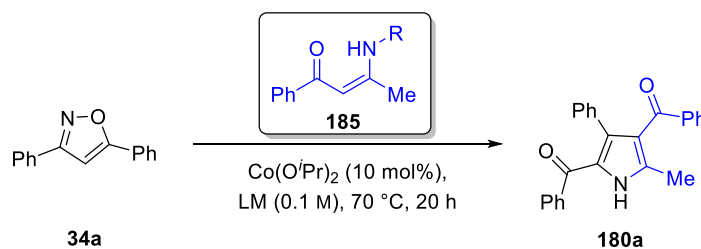
^aNMR-Ausbeute bestimmt über ¹H-NMR mit Phenanthren als internem Standard, ^bkeine Produktbildung beurteilt über HPLC/ESI-MS ^cHPLC/ESI-MS und ¹H-NMR zeigen die Bildung beider möglicher Regioisomere.

Ein direkter Übertrag der entwickelten Methode auf das Eintopfverfahren wurde jedoch zunächst verworfen, da die Betrachtung der kobaltvermittelten Kondensation vom apparativen Aufbau bessere Möglichkeiten eines parallelen Screenings mehrerer Parameter erlaubte und für den Rahmen eines Forschungsmoduls deshalb besser geeignet schien. Im weiteren Verlauf wurde von [REDACTED] dementsprechend zunächst der Einfluss von Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur und Enaminonsubstitutionsmuster auf die kobaltvermittelte Kondensation untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 11 aufgeführt und sollen im Folgenden kurz erläutert werden. Bereits der Wechsel des Lösungsmittels auf Acetonitril und die Steigerung der Konzentration auf 0.04 M ging mit einer Ausbeutezunahme auf 22% einher (Eintrag 1). Die Variation des *N*-Substitutionsmusters der Enaminone zeigte wie bereits bei der kupfervermittelten Kondensation die höchsten Ausbeuten für elektronenreiche aromatische Substituenten (Einträge 2–5). Eine Testreaktion bei Raumtemperatur zeigte zudem die Notwendigkeit einer erhöhten Temperatur für die kobaltkatalysierte Kondensation mit Enaminonen als Reaktionspartner (Eintrag 6). Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde nach Abschluss des Forschungsmoduls auf das Eintopfverfahren gewechselt, bei welchem die zuvor beschriebene metallvermittelte Isomerisierung des 2-Acylazirins zum Isoxazol durch die photochemische Generierung der 2*H*-Azirine ausgeglichen werden sollte und dadurch als ausbeutelimierende Nebenreaktion unterdrückt werden könnte.

Tabelle 11: Von XXXXXXXXXX durchgeführte Optimierungsversuche zur kobaltvermittelten Kondensation von Modellazirin **36a** mit Enaminon **185a**.

Eintrag	R	Temperatur	Pyrrol 180a ^a
1	H	70 °C	22%
2	Cyclohexyl	70 °C	≤5%
3	Ph	70 °C	30%
4	4-OMe-Ph	70 °C	36%
5	4-CO ₂ Me-Ph	70 °C	28%
6	4-OMe-Ph	RT	≤5%

^aAusbeute wurde über ¹H-NMR mit Phenanthren als internem Standard bestimmt.

Tabelle 12: Optimierungsversuche der kobaltvermittelten Pyrrolsynthese ausgehend von Isoxazol **34a**.

Eintrag	R	Lösungsmittel	Additiv	Pyrrol 180a ^a
1	Ph	MeCN	-	32%
2	4-F-Ph	MeCN	-	35%
3	4-OMe-Ph	MeCN	-	41% (36% ^b)
4	3-OMe-Ph	MeCN	-	35%
5	2-OMe-Ph	MeCN	-	43%
6	3,4-OMe-Ph	MeCN	-	28%
8	4-CO ₂ Me	MeCN	-	30%
9	Ac	MeCN	-	≤5%
10	4-OMe-Ph	MeOH	-	≤5%
11	4-OMe-Ph	DCE	-	33%
12	4-OMe-Ph	MeCN	DBU	≤5%
13	4-OMe-Ph	MeCN	K ₂ CO ₃	33%
14	4-OMe-Ph	MeCN	Na ₂ HPO ₄	36%

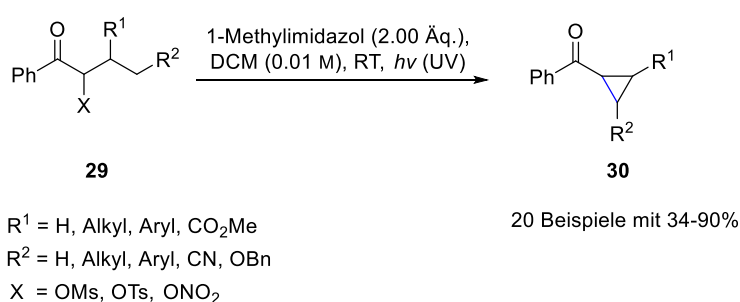
^aAusbeute wurde über ¹H-NMR mit Phenanthren als internem Standard bestimmt,

^bisolierte Ausbeute.

Aus diesem Grund wurden für die Eintopfreaktion deutlich höhere Ausbeuten als für die kobaltvermittelte Kondensation erwartet. Wie in Tabelle 12 abgebildet, konnte die Ausbeute durch den Wechsel auf das Eintopfverfahren jedoch nur auf 41% erhöht werden. Sowohl über HPLC/ESI-MS als auch $^1\text{H-NMR}$ konnten in diesem Zusammenhang jedoch keine definierbaren Nebenprodukte identifiziert werden. Nachdem auch eine Reoptimierung über die Variation des *N*-Substituenten (Einträge 1–9), Lösungsmittel (Einträge 10–11) sowie die Verwendung von Protonenfängeradditiven (Einträge 12–14) zur Unterstützung der Deprotonierung des Enaminons durch den Katalysator keine signifikante Erhöhung der Ausbeuten zeigte, wurde die Versuchsreihe an dieser Stelle zugunsten anderer Projekte nicht weitergeführt. Zusammenfassend konnte im Rahmen dieser Untersuchungen jedoch gezeigt werden, dass die Variation des Eliminierungsprodukts wie zu Beginn vermutet im Fall der kobaltkatalysierten Kondensation zu einer Verschiebung des Regioisomerenverhältnisses führt und für die 2-Acylazirine eine vollständige Regioselektivität zeigt. Aufbauend auf den experimentellen Daten scheint im Rahmen einer weiteren Optimierung eine Erhöhung der Elektronendichte am Stickstoff über die Variation des Ligandensystems, des Katalysators sowie durch die Verwendung von alternativen Enaminonen am vielversprechendsten.

3.2 Reaktionen von photogenerierten Cyclopropanen

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden neben den 2*H*-Azirinen weitere gespannte Photoprodukte hinsichtlich ihrer Möglichkeit zu ringspannungsmedierten Folgereaktionen untersucht. Da der Fokus mit dieser Arbeit zunächst auf die einfachen Ringsysteme gelegt werden sollte, bot sich die bereits in Kapitel 1.2.2 beschriebene Norrish-Yang-Cyclisierung mit *spin-center-shift* von Wessig als Ausgangspunkt an.^[45] Die photochemisch generierbaren Cyclopropane **30** enthalten nicht nur das für C-C-Bindungsaktivierungen am häufigsten verwendete Strukturmotiv des Cyclopropanes, sondern übernehmen über ihre α -Ketosubstituenten auch eine dirigierende Funktion für mögliche metallkatalytische Folgereaktionen (vgl. Kapitel 1.3.1). Wie bereits in Kapitel 1.2.3 angesprochen, ermöglicht diese Funktion zudem einen redoxmedierten Ansatz für reduktive Ringöffnungen.



Schema 53: Von Wessig vorgestellte photochemische Cyclopropan synthese ausgehend von substituierten α -Hydroxyketonen **29**.^[45]

Die vorgestellte Methode zeigte bei Wessig moderate bis hohe Ausbeuten bei einem breiten Substratspektrum. Hohe Ausbeuten lieferten dabei vor allem Mesyloxyketone ohne großen sterischen Anspruch, mit stabilisierenden Substituenten oder Substrate, die zu spiro-Verbindungen führten. Substrate mit starkem Elektronenzug (wie Ester oder Nitrile) oder starkem Elektronenschub (wie Benzylether) an der γ -Position erzielten dagegen nur geringe bis moderate Ausbeuten. Diese wurden von Wessig mit der Instabilität der Produkte gegenüber photochemischen oder thermischen Sekundärreaktionen sowie einer Zersetzung bei der chromatografischen Reinigung begründet. Im Kontext dieser Arbeit ergibt sich die Möglichkeit, die formulierten Nachteile durch die Entwicklung direkter Umsetzungen der gespannten Photoprodukte zu umgehen.

3.2.1 Synthese der Mesyloxyketonvorläufer

Die für die vorgestellte Reaktion verwendeten α -Mesyloxyketonvorläufer **29** wurden vornehmlich in einer zweistufigen Reaktionssequenz ausgehend von den entsprechenden Arylnitrilen **186** synthetisiert. Im Rahmen einer Grignard-Reaktion wurden in Adaption der Methode um van Aershot die Arylnitrile **186** dabei zunächst mit den substituierten Ethylmagnesiumbromiden **187** zu Arylalkylketonen **188** (Tabelle 13) umgesetzt.^[216] Im Rahmen der Arbeiten von Wessig wurde die Relevanz eines aromatischen R¹-Restes für hohe ISC-Raten und die resultierende

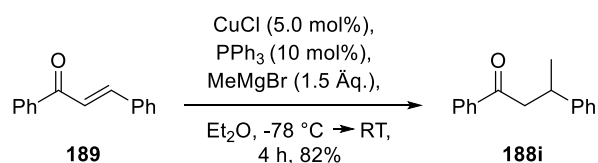
Unterdrückung der klassischen Norrish-Reaktionen betont,^[45] weshalb hierfür ausschließlich aromatische R¹-Substituenten gewählt wurden. In diesem Zusammenhang wurde der Aromat zur späteren Untersuchung von sterischen und elektronischen Einflüssen an verschiedenen Positionen mit Alkyl-, Halogen- und Trifluormethansubstituenten dekoriert (Tabelle 13, Einträge 2–5) sowie Derivate mit einem elektronenreichen Heteroaromaten (Eintrag 6) und einem Naphthylrest (Eintrag 7) synthetisiert. Auch eine Variation des R²-Rests über die Einführung eines Isopropyl- (Eintrag 7) sowie eines Cyclohexylrests (Eintrag 8) wurde in diesem Zusammenhang vorgenommen.

Tabelle 13: Synthese der Arylalkylketone **188** nach van Aershot.^[216]

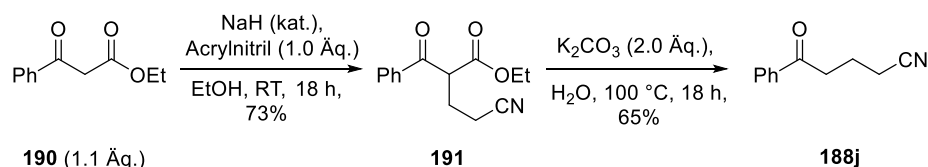
Eintrag	Keton	R ¹	R ²	Ausbeute ^a
1	188a	Ph	Bn	91%
2	188b	2-Me-Ph	Bn	47%
3	188c	3-Me-Ph	Bn	66%
4	188d	3-Cl-Ph	Bn	71%
5	188e	4-CF ₃ -Ph	Bn	53%
6	188f	2-Thienyl	Bn	37%
7	188g	2-Naphthyl	ⁱ Pr	74%
8	188h	Ph	^c Hex	57%

^aisolierte Ausbeute.

a) Synthese von Keton **188i** über eine 1,4-Addition mit einem *in-situ* gebildeten Normant-Cuprat



b) Synthese von Keton **188j** über Michael-Addition und baseninduzierte Decarboxylierung

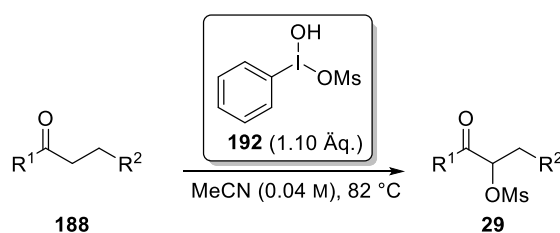


Schema 54: Synthese der Ketone **188i** und **188j** in Adaption der Methoden um Goldfuss^[217] und Streuff^[218].

Daneben wurden unter Adaption der Methoden um Goldfuss^[217] sowie Streuff^[218] zusätzlich noch das 3-Phenyl-Regioisomer **188i** von Modellsubstrat **188a** sowie das nitrilsubstituierte Derivat **188j** synthetisiert (Schema 54). Keton **188i** sollte dabei im späteren Verlauf mit Modellsubstrat **188a** im Rahmen einer regiokonvergenten Synthese untersucht werden, während der Nitrilsubstituent

in Keton **188j** als alternativer radikalstabilisierender Rest in photoredoxmedierten Folgereaktionen angedacht war. Die Ketone **188** wurden im Anschluss über die Adaption der Methode von Wessig mit [Hydroxy(mesyloxy)iod]benzol (HMIB), einer eng mit dem Kosers Reagenz (kurz HTIB) verwandten hypervalenten Iodverbindung, zu den α -Mesyloxyketonen überführt (Tabelle 14).^[45] Dabei kamen neben den im Rahmen dieser Promotion synthetisierten Ketonen (Tabelle 13) auch einige kommerziell erhältliche oder anderweitig im Arbeitskreis synthetisierte Vertreter zum Einsatz. Mechanistisch verläuft diese Reaktionen initial über eine nukleophile Substitution der Mesyloxyfunktion der Iod(III)-Spezies durch das enolisierbare Keton **188**. Protonentransfer und Wassereliminierung ermöglichen dem Methansulfonatanion schließlich den nukleophilen Angriff auf den iodaktivierten α -Carbonylkohlenstoff. Als Eliminierungsprodukt wird dabei Iodbenzol erhalten.^[219] Die verwendete hypervalente Iodverbindung **192** kann ohne Notwendigkeit einer aufwändigen Reinigung in großen Mengen aus Iodbenzol und Methansulfonsäure unter Verwendung von *meta*-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel dargestellt (bzw. regeneriert) werden. Dagegen konnte eine *in-situ*-Generierung des HMIB in der Reaktionslösung, die unter anderem durch die Gruppe um Togo beschrieben wurde, im Rahmen dieser Arbeit nicht reproduziert werden.^[220]

Tabelle 14: Synthese der α -Mesyloxyketone **29** nach Wessig unter Verwendung von HMIB **192**.^[45]

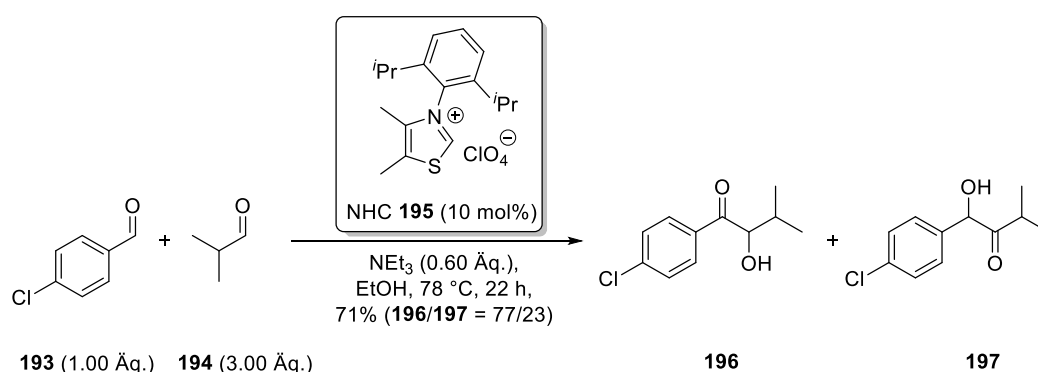


Eintrag	α -Mesyloxyketon	R ¹	R ²	Ausbeute ^a
1	29a	Ph	Bn	70%
2	29b	Ph	Et	67%
3	29c	Ph	Me	65%
4	29d	2-Me-Ph	Bn	72%
5	29e	3-Me-Ph	Bn	79%
6	29f	3-Cl-Ph	Bn	78%
7	29g	4-CF ₃ -Ph	Bn	75%
8	29h	2-Thienyl	Bn	66%
9	29i	2-Naphthyl	<i>i</i> Pr	71%
10	29j	Ph	^c Hex	68%
11	29k	Ph	CH(Ph)(CH ₃)	24%
12	29l	Ph	CH ₂ -CN	80%
13	29m	3,4-OMe-Ph	Me	-

^aisolierte Ausbeute.

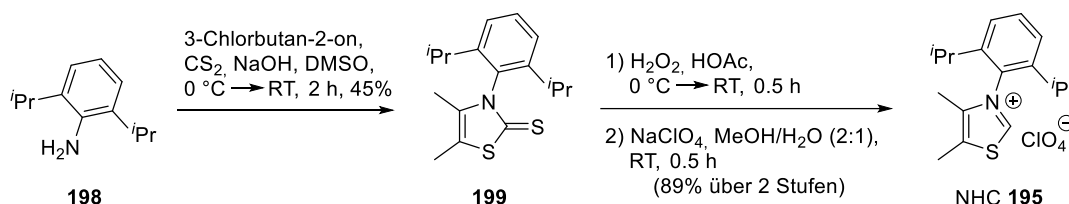
Im Vergleich zu den anderen aromatischen R¹-Substituenten (Einträge 1–12) ließ sich ein methoxysubstituiertes Arylalkylketon (Eintrag 13) über HMIB nicht in Mesyloxyketon **29m** überführen. Stattdessen konnte nur eine Zersetzung des Ketons beobachtet und die Produktmasse selbst in Spuren über HPLC/ESI-MS nicht detektiert werden. Diese Beobachtung

zeigt die Oxidationsempfindlichkeit solcher Aromaten, die beim verwandten Kosers Reagenz bereits im Rahmen der Promotion von Dr. Mario Geffe für elektronisch vergleichbare Substrate beschrieben wurde.^[221] Für die Darstellung komplexer Substrate wurde zudem eine Methode entwickelt, bei welcher durch eine Umpolungsreaktion zwischen einem aromatischen und einem aliphatischen Aldehyd zunächst gekreuzte α -Hydroxyketonderivate der Struktur von **196** gebildet werden. Diese werden im Rahmen eines Eintopfverfahrens direkt zu den Mesyloxyketonen **29** überführt. Diese Methode wurde auch im Hinblick auf die angedachte Totalsynthese von Naturstoff Isomyomontanon **217** (vgl. Kapitel 3.2.5) entwickelt, bei dem die Substratsynthese über die zuvor beschriebene Reaktionssequenz aufgrund der fehlenden kommerziellen Verfügbarkeit und der entsprechenden Vorläuferverbindungen nicht möglich ist. Ein Startpunkt für die Entwicklung stellte die auf Arbeiten der Gruppe um Stetter aufbauende Publikation der Mitarbeiter um Fröhlich und Glorius aus dem Jahr 2011 dar.^[222-223]



Schema 55: Darstellung der Ergebnisse zur selektiven Umpolungsreaktion zwischen einer aromatischen und einer aliphatischen Aldehydkomponente um Fröhlich und Glorius.^[223]

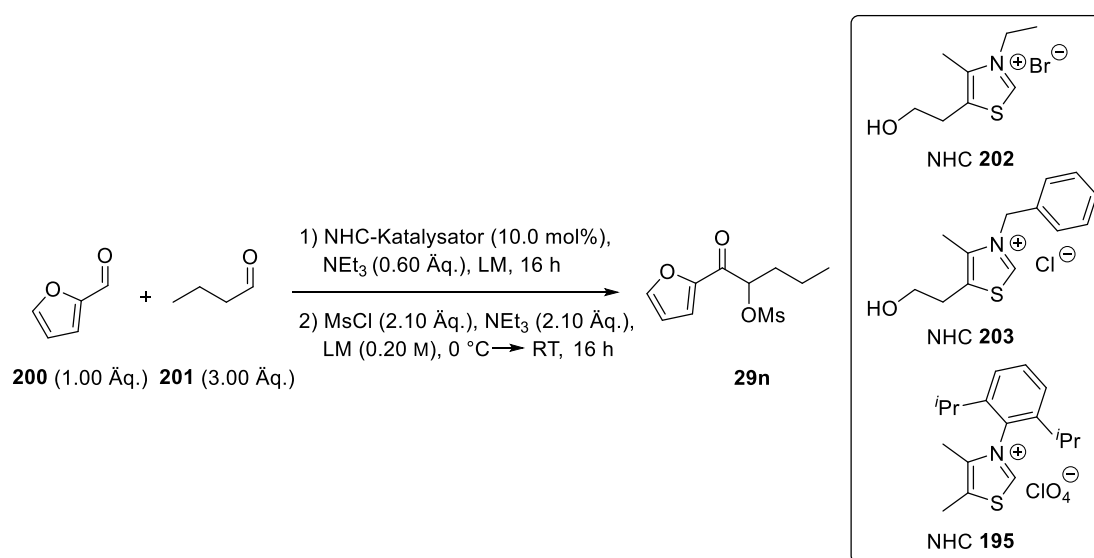
Darin konnten die Autoren über eine NHC-katalysierte Umpolungsreaktion aromatische **193** und aliphatische Aldehydsubstrate **194** in moderaten bis hohen Ausbeuten zu den gekreuzten α -Hydroxyketoisomeren **196** und **197** umsetzen (Schema 55).^[223] Die Optimierung erfolgte in der Veröffentlichung unter anderem über die Variation der NHC-Thiazoliumkatalysatoren. Die Mehrheit der getesteten Katalysatoren zeigte in diesem Zusammenhang nur eine geringe Selektivität oder lieferte das gekreuzte Umpolungsprodukt **197** als Hauptprodukt. Letztlich zeigte sich im Rahmen der Versuchsreihen der sterische Anspruch des 3-Substituenten des Thiazoliumsalszes entscheidend für einen Überschuss an gekreuztem Umpolungsprodukt **196**.



Schema 56: Synthese des NHC-Katalysators **195** in Adaption der Methode um Bach unter der Modifizierung um Fröhlich und Glorius.^[223-224]

Über den 2,6-diisopropylsubstituierten Thiazoliumkatalysator **195** konnten demnach die Heterokopplungsprodukte in einer Gesamtausbeute von 71% und einem Überschuss von 3.3:1 zugunsten des gewünschten Regioisomers **196** erhalten werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde im Rahmen dieser Arbeit unter Verwendung eines Eintopfverfahrens eine direkte Umsetzung des α -Hydroxyketons zum α -Mesyloxyketon **29** angedacht. Hierfür wurde ausgehend von 2,6-Diisopropylanilin **198** über eine Adaption der Methode um Fröhlich und Glorius in einer dreistufigen Reaktionssequenz zunächst Thiazoliumkatalysator **195** mit einer Gesamtausbeute von 40% synthetisiert (Schema 56).^[223-224] Anschließend wurde als Beispielreaktion mit Fufural als heteroaromatische und Butyraldehyd als aliphatische Aldehydkomponente versucht, die Methode um Fröhlich und Glorius zu reproduzieren und auf ein Eintopfverfahren mit anschließender Methansulfonierung zu übertragen (Tabelle 15).

Tabelle 15: Optimierung der Eintopfreaktion aus NHC-katalysierter gekreuzter Umpolung mit Methansulfonierung des gebildeten α -Hydroxyketons unter Bildung von Mesyloxyketon **29n**.



Eintrag	NHC-Katalysator	LM	c [M]	Ausbeute ^a
1	202	DCM	1.00	27%
2	203	DCM	1.00	36%
3	195	DCM	1.00	49%
4	195	THF	1.00	32%
5	195	Toluol	1.00	34%
6	195	EtOH ^b	1.00	45%
7	195	DCM	2.00	51% (50%) ^c
8	195	DCM	5.00	49%

^aAusbeute wurde über ¹H-NMR mit Phenanthren als internem Standard bestimmt,

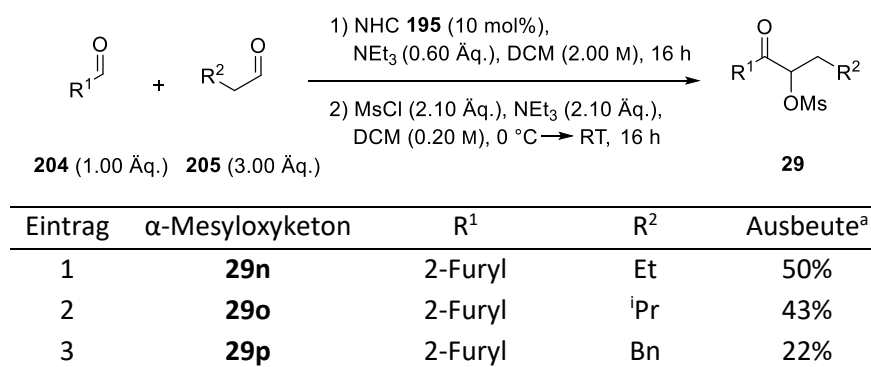
^bNach dem ersten Schritt wurde die Reaktionslösung extraktiv gereinigt (H₂O/DCM), die organische Phase getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Anschluss nach der Standardmethode in DCM weiter umgesetzt, ^cisolierte Ausbeute.

Da Ethanol als Lösungsmittel nicht kompatibel mit Methansulfonylchlorid als Reagenz der zweiten Stufe ist, erfolgte der erste Versuch in Dichlormethan. Als positiver Nebeneffekt des

Lösungsmittelwechsels zeigte die Reaktion bereits bei Raumtemperatur vergleichbare Ergebnisse wie in der Originalliteratur bei 78 °C.^[223] Im Rahmen der kurzen Optimierungsreihe wurde die Reaktionslösung jeweils für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und zur Methansulfonierung mit Triethylamin und tropfenweise mit Methansulfonsäurechlorid versetzt. Um eine Zersetzung des äußerst reaktiven Mesyloxyketons **29n** zu unterdrücken, wurde die Reaktionslösung der ersten Stufe zunächst auf 0.20 M verdünnt und auf 0 °C gekühlt, bevor das Methansulfonsäurechlorid zugetropft wurde. Auch das Entfernen des Lösungsmittels erfolgte aus diesem Grund bei einer maximalen Wasserbadtemperatur von 30 °C.

Zunächst wurde die Überlegenheit von NHC-Katalysator **195** gegenüber anderen in der Arbeitsgruppe vorhandenen Thiazoliumsalzen verifiziert (Einträge 1–3). Sowohl das Thiazoliumsalz mit Ethylrest (**202**) als auch mit Benzylrest (**203**) in der 3-Position blieben deutlich unter den Ausbeuten von Thiazoliumsalz **195**, sodass die Literaturergebnisse an dieser Stelle bestätigt werden konnten. Der Wechsel auf die im Rahmen des *green chemistry*-Gedankens unbedenklicheren Lösungsmittel Toluol oder Tetrahydrofuran äußerte sich in niedrigeren Ausbeuten (siehe Einträge 4+5). Einzig mit dem in der Originalliteratur für die Umpolung verwendeten Lösungsmittel Ethanol konnten vergleichbare Ausbeuten erzielt werden (Eintrag 6). Da in diesem Fall nach der Umpolung jedoch auf ein inertes Lösungsmittel wie Dichlormethan gewechselt werden musste, wurde auch diese Option verworfen. Eine abschließende Variation der Konzentration (Einträge 7+8) zeigte bei 2.00 M für die gewählte Substratkombination die optimale Ausbeute von 50% an isoliertem α -Mesyloxyketon **29n**. Mit den optimierten Reaktionsbedingungen wurden im Folgenden einige heteroaromatische Mesyloxyketone synthetisiert (Tabelle 16, Einträge 1–3). Der Übertrag auf entsprechende Dihydrozimtaldehydschubstrate zeigte sich jedoch aufgrund der geringen Flüchtigkeit der Homokupplungsprodukte in der Aufreinigung als komplex, was sich auch in verringerten Ausbeuten äußerte (Eintrag 3). Des Weiteren offenbarte die entwickelte Folgereaktion (vgl. Kapitel 3.2.7+3.2.8) Limitierungen bei der Photoisomerisierung von Mesyloxyketonen mit einem heteroaromatischen R¹-Rest. Eine Kombination der beschriebenen Limitierungen mit den mit der Corona-Pandemie einhergehenden Zeitproblemen begründet die geringe Zahl der auf diese Weise generierten Mesyloxyketone.

Tabelle 16: Isolierte Mesyloxyketone der Eintopfreaktion aus gekreuzter Umpolung und Methansulfonierung des gekreuzten Hydroxyketons.



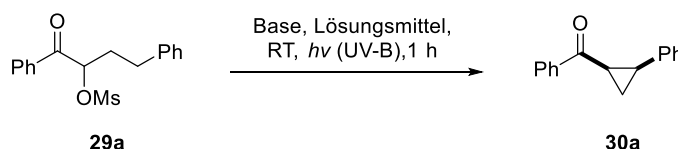
^aisolierte Ausbeute

Neben der Synthese komplexer Substrate auch im Rahmen möglicher *late-stage*-Modifizierungen mit leicht flüchtigen aliphatischen Aldehydkomponenten erscheint aufgrund der elektronischen Ähnlichkeit der heteroaromatischen Aldehydsubstrate mit den methoxysubstituierten Aromaten unter anderem auch die beobachtete Limitierung der HMIB-vermittelten oxidativen Oxomethansulfonierung solcher Substrate überwindbar.

3.2.2 Photoinduzierte Generierung von Cyclopropanen

Im Folgenden wurde die Methode von Wessig (auch im Rahmen der Bachelorarbeit von [REDACTED]) zur photochemischen Generierung der Cyclopropane **30** im Bestrahlungsaufbau des Rayonet-Photoreaktors nachvollzogen und im Folgenden in Hinblick auf nachhaltigere Reaktionsbedingungen reoptimiert. In diesem Zusammenhang sollte auch die Toleranz der Photoisomerisierung gegenüber Konzentrationsänderungen sowie alternativen Protonenfängern getestet werden, um etwaigen Problemen bei den angedachten Folgereaktionen vorzubeugen. Die Reoptimierung erfolgte unter Verwendung des diphenylsubstituierten Mesyloxyketons **29a**, da das daraus abgeleitete Cyclopropan **30a** aufgrund der ausgeprägten Donor-Akzeptor-Eigenschaften für die Folgereaktionen von besonderem Interesse schien. Die Ergebnisse der Optimierung sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Reoptimierung von Wessigs Norrish-Yang-Reaktion auf Methansulfonat **29a** auch im Hintergrund nachhaltiger Reaktionsbedingungen.



#	Lösungsmittel	c [M]	Protonenfänger (Äq.)	Ausbeute an 30a ^a (d.r.)
1	DCM ^{cd}	0.01	1-Methylimidazol (2.00)	79% (75% ^b) (2.0:1)
2	MeCN ^d	0.01	1-Methylimidazol (2.00)	68% (1.6:1)
3	MeOH ^d	0.01	1-Methylimidazol (2.00)	62% (2.0:1)
4	Toluol	0.01	1-Methylimidazol (2.00)	86% (82% ^b) (1.6:1)
5	Toluol	0.03 ^e	1-Methylimidazol (2.00)	75% (1.5:1)
6	Toluol	0.05 ^f	1-Methylimidazol (2.00)	63% (2.0:1)
7	Toluol	0.01	TMEDA (2.00)	44% (1.3:1)
8	Toluol	0.01	DIPEA (2.00)	33% (1.5:1)
9	Toluol	0.01	1-Methylimidazol (1.50)	72% (1.6:1)
10	Toluol	0.01	1-Methylimidazol (1.20)	71% (1.6:1)

^abestimmt über ¹H-NMR unter Verwendung von Phenathren oder 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol als internem Standard, ^bisolierte Ausbeute, ^cBedingungen der Originalliteratur^[45], ^dvon [REDACTED] im Rahmen seiner Bachelorarbeit erzieltetes Ergebnis, ^evoller Umsatz nach 1.75 Stunden, ^fvoller Umsatz nach 2 Stunden.

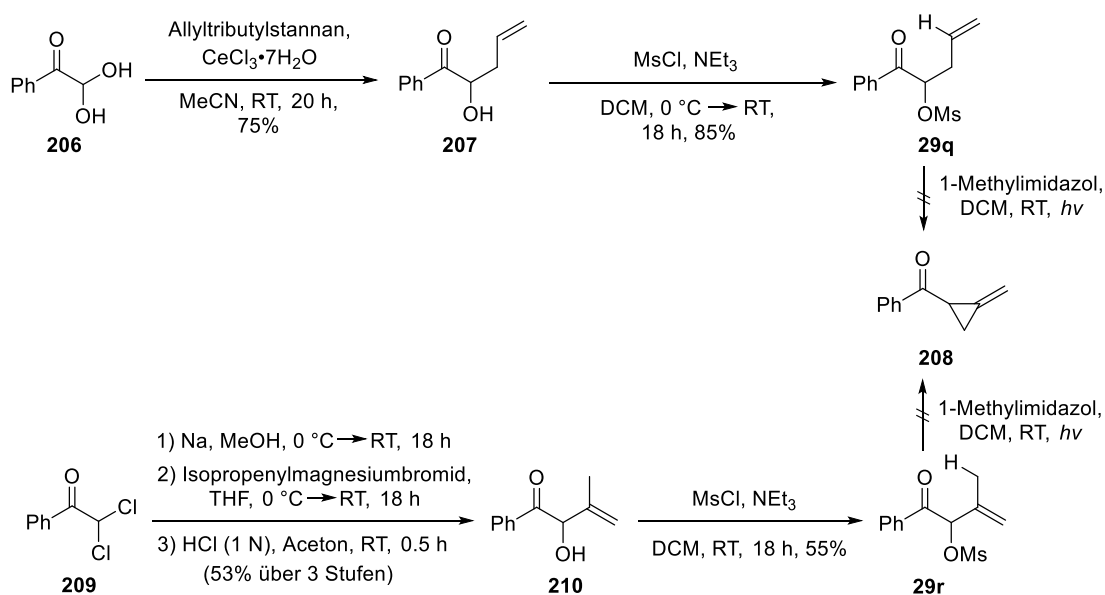
Das Diastereomerenverhältnis wurde im Rahmen der Testreihe über NMR-Spektroskopie durch einen Vergleich mit den diastereomerenreinen Proben bestimmt, bei welchen die relative

Konfiguration über NOESY-Korrelationen ermittelt wurde (vgl. Kapitel 7.6). In allen Fällen wurde dabei die auch von Wessig beschriebene moderate Diastereoselektivität zugunsten des (1,2-*cis*)-Diastereomers bestätigt.^[45] Zunächst wurde unter ansonsten zur Originalliteratur unveränderten Parametern das Lösungsmittel variiert (Tabelle 17, Einträge 1–4). Dabei konnten die Literaturergebnisse unter Verwendung von Dichlormethan im Bestrahlungsaufbau des Rayonet-Photoreaktors bestätigt werden (Eintrag 1).^[45] Der Wechsel des Lösungsmittels auf Acetonitril oder Methanol äußerte sich in geringeren Ausbeuten (Einträge 2+3), während das in Hinblick auf die grüne Chemie als deutlich unbedenklicher eingestufte Toluol mit 86% die höchste Ausbeute lieferte.^[225] Die höhere Ausbeute könnte sich unter anderem durch die vergleichsweise höhere *UV-Cutoff*-Wellenlänge von Toluol ($\lambda_{UV-Cutoff} = 285 \text{ nm}$)^[226] erklären, wodurch höherenergetisches (kurzwelliges) Licht aus dem Emissionsspektrum der UV-B-Lampen gefiltert und entsprechende Nebenreaktionen unterdrückt werden. Eine weitere Unterscheidung stellt die Löslichkeit des als Nebenprodukt gebildeten Methansulfonatsalzes des Protonenfängers dar. Während es sich in Acetonitril, Dichlormethan und Methanol vornehmlich löslich zeigte, konnte es in Toluol nach Ablauf der Reaktion durch Filtration aus der Suspension entfernt werden. Eine für die Skalierbarkeit und Vereinbarkeit mit den Folgereaktionen getestete Erhöhung der Konzentration äußerte sich neben der erwartbaren Reaktionszeitverlängerung auch in einer sinkenden Ausbeute (Einträge 5+6). Zuletzt wurde noch die Verwendung möglicher alternativer Brønsted-Basen getestet und deren Konzentration variiert. Die vornehmlich wegen der angedachten Folgereaktionen (vgl. Kapitel 3.2.5–3.2.9) untersuchten Amine *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (TMEDA, Eintrag 7) und Diisopropylethylamin (DIPEA, Eintrag 8) zeigten jedoch deutlich niedrigere Ausbeuten. Dieses Ergebnis ist nicht sonderlich überraschend, da diese Amine deutlich geringere Oxidationspotentiale als 1-Methylimidazol besitzen und dementsprechend als reduktive Quencher im Sinne einer PET-Reaktion Nebenprodukte generieren.^[45] Eine Verringerung des Überschusses an zugesetzter Imidazolbase äußerte sich in einer gleichzeitig sinkenden Ausbeute (Einträge 9–10). Zusammenfassend konnte die Optimierung von Wessig im Rahmen der Reoptimierung bestätigt werden. Einzig der Wechsel auf Toluol äußerte sich für das gewählte Substrat sowohl in Hinblick auf Nachhaltigkeit als auch auf Ausbeute als vorteilhaft.

3.2.3 Alkyldicyclopropane als mögliche Photoprodukte

Um die Limitationen der vorgestellten Reaktion zu ermitteln und die Reaktivität eines möglichen Cyclopropanintermediats für übergangsmetallkatalysierte Folgereaktionen zu erhöhen, wurde im Folgenden die Verwendung der Norrish-Yang-Cyclisierung für die Synthese von Alkyldicyclopropanen als Photoprodukte untersucht (vgl. Kapitel 1.3.1). Vorteile solcher Photoprodukte ergeben sich aus der deutlich höheren Ringspannung in Folge des endocyclischen sp^2 -Kohlenstoffs, weshalb sich für solche Substrate zahlreiche Beispiele für ringöffnende Synthesen von Heterocyclen unter katalysatorfreien sowie milden metallvermittelten Reaktionsbedingungen finden.^[227-229] Das entsprechende Modellcyclopropan **208** könnte sich dabei retrosynthetisch regiokonvergent aus den α -Mesyloxyketonen **29q** oder **29r** synthetisieren lassen. Da die Produktbildung bei dem linearen Vorläufer **29q** nach der elektronischen Anregung über einen erschwerten 1,5-HAT an einem sp^2 -Kohlenstoff ablaufen muss, wurde zusätzlich das verzweigte α -Mesyloxyketon **29r** synthetisiert, bei dem sich in γ -Position ein leichter abstrahierbarer C_{sp^3} -Wasserstoff befindet. Der lineare Vorläufer **29q** wurde dabei in zwei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 64% synthetisiert. Eine chemoselektive Allylierung von Phenylglyoxalhydrat **206** nach Yadav lieferte zunächst α -Hydroxyketon **207**, welches unter

Standardbedingungen zu **29q** methansulfonyliert wurde.^[230] Da das α,α -Dichloracetophenon **209** in größerem Maßstab im fortgeschrittenen-Praktikum synthetisiert wurde und eine zum linearen Vorläufer äquivalente Stannanverbindung nicht kommerziell verfügbar ist, erfolgte die Darstellung des verzweigten α -Mesyloxyketons **29r** dagegen angelehnt an eine Synthesesequenz nach Trost.^[231] Dafür wurde das α,α -Dichloracetophenon **209** zunächst über eine Natriummethanolat-Lösung zum entsprechendem α,α -Dimethoxyaldehyd umgesetzt. Eine Grignard-Reaktion mit Isopropenylmagnesiumbromid, gefolgt von der sauren Deblockierung des Acetals, lieferte α -Hydroxyketon **210**. Dieses wurde im Anschluss unter Standardbedingungen mit Methansulfonylchlorid zu **29r** überführt.



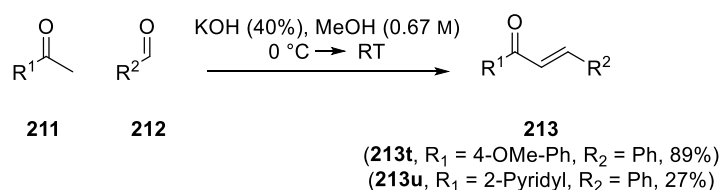
Schema 57: Versuche zur Darstellung von Alkylidencyclopropan **208** über die Norrish-Yang abgeleitete Methode von Wessig.^[45]

Die beiden Mesyloxyketone **29q** und **29r** wurden im Folgenden unter den Standardbedingungen von Wessig mit UV-B bestrahlt, zeigten jedoch beide selbst nach einer deutlich verlängerten Reaktionszeit von zehn Stunden keinen vollständigen Umsatz. Zudem wurde in beiden Fällen ein äußerst komplexes Produktgemisch ohne ersichtliches Hauptprodukt erhalten. Diese Ergebnisse könnten sich unter anderem über die folgenden Faktoren erklären lassen. Aufgrund der starren Doppelbindung könnte zum einen eine erschwerte Bildung der Vorzugskonformation für den 1,5-HAT im Rahmen der Norrish-Yang-Reaktion die Bildung von **208** erschweren. Des Weiteren könnten beim Mesyloxyketon **29r** auch die Delokalisierung des Radikals über die Doppelbindung sowie schnelle thermische oder photoinduzierte Folgereaktionen die Detektion des vermutlich hochreaktiven Alkylidencyclopropan **208** erschweren. Zusammenfassend zeigt sich die Verwendung von Wessigs Norrish-Yang-Cyclisierung zur Generierung von Alkylidencyclopropanen als ungeeignet und wurde daher verworfen. Die Photogenerierung möglicher Vinylcyclopropane wurde aufgrund von Überschneidungen mit anderen Arbeiten nicht untersucht.

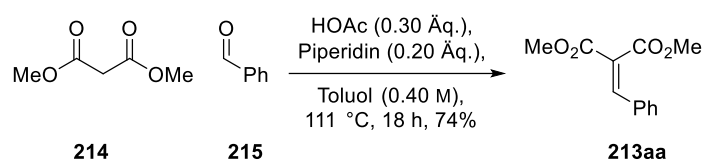
3.2.4 Synthese der Modellcyclopropane

Da die Norrish-Yang-Reaktion unter *spin-center-shift* vermutlich zur Unterdrückung von intermolekularen Nebenreaktionen eine sehr starke Verdünnung bedingt, zeigte sich die Skalierbarkeit der Reaktion auf größere Mengen an Modells substraten, welche für die Screeningreaktionen benötigt wurden, als problematisch. Dementsprechend wurde eine kleine Bibliothek an Cyclopropan substraten über die deutlich besser skalierbare Corey-Chaykowski-Reaktion synthetisiert.^[232]

a) Aldolkondensation

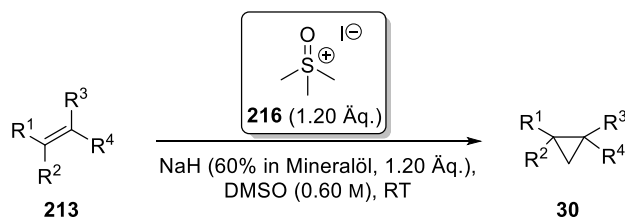


b) Knoevenagel Reaktion



Schema 58: Synthese der α,β -ungesättigten Alkoxy-carbonyle und Chalkone **213**.

Tabelle 18: Darstellung der Donor-Akzeptor-Cyclopropane **30** unter Corey-Chaykowski-Bedingungen.^[234]



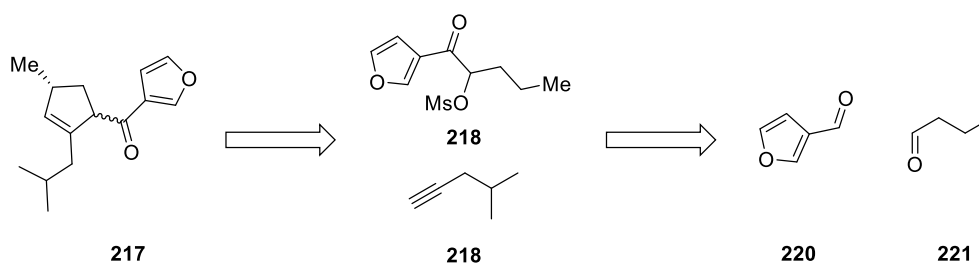
#	Cyclopropan	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeute an 30 ^a
1	30a	Ph-CO	H	Ph	H	72%
2	30s	4-Cl-Ph-CO	H	3-NO ₂ -Ph	H	71%
3	30t	4-OMe-Ph-CO	H	Ph	H	82%
4	30u	2-Pyridyl-CO	H	Ph	H	41%
5	30v	4-NO ₂ -Ph-CO	H	2-Naphtyl	H	52%
6	30w	<i>tert</i> -Butyl-CO	H	4-Cl-Ph	H	96%
7	30x	Ph-CO	H	4-CN-Ph	H	79%
8	30y	4-F-Ph-CO	H	4-OMe-Ph	H	84%
9	30z	4-F-Ph-CO	H	2-Cl-Ph	H	95%
10	30aa	Ph-CO	H	Me	Me	84%
11	30ab	CO ₂ Me	CO ₂ Me	Ph	H	57%

^aisolierte Ausbeute

Die meisten der verwendeten Chalkone dafür wurden in früheren Arbeiten im Arbeitskreis durch [REDACTED] und [REDACTED] synthetisiert und konnten ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.^[233] Ausgewählte zusätzliche Enone bzw. Chalkone wurden über bekannte Aldolkondensationsreaktionen dargestellt (Schema 58).^[233] Hierfür wurden Substrate gewählt, die das Spektrum an elektronischen Einflüssen der aromatischen Substituenten für die angedachten Folgereaktionen komplettieren. Neben der Synthese von Cyclopropanen mit elektronenreichen (**213t**) oder heteroaromatischen Arylmethanonsubstituenten (**213u**) wurde auch das 1,1-dialkoxy-carbonylsubstituierte Substrat **213ab** synthetisiert, welches aufgrund seines Substitutionsmusters die Ausbildung initialer sechsgliedriger Metallacyclen über die beiden Carbonylfunktionen der Estersubstituenten ermöglicht und daher häufig als Referenzsubstrat für metallkatalytische Ringöffnungen von Donor-Akzeptor-Cyclopropanen dient.^[235-236] Da jedem der zuvor synthetisierten Mesyloxyketone **29a-r** über die Norrish-Yang-Reaktion ein direktes Cyclopropanfolgeprodukt **30a-r** zugeordnet werden kann, erfolgt die Nummerierung der Cyclopropane und Vorläufer in diesem Kapitel fortlaufend beginnend mit **30s**. Die Enone und Chalkone wurden im Anschluss über eine Adaption der Methode um Taylor im Rahmen einer Corey-Chaykowski-Reaktion mit Trimethylsulfoxoniumiodid und Natriumhydrid in moderaten bis hohen Ausbeuten zu den in Tabelle 18 gezeigten Cyclopropanen **30s-ab** umgesetzt.^[234]

3.2.5 (Übergangs-)Metallkatalysierte formale Cycloaddition mit Alkinen

Die im Nachfolgenden beschriebene Entwicklung von ringerweiternden Folgereaktionen erfolgte mit dem Hintergrund eines möglichen totalsynthetischen Zugangs zum Naturstoff (*R*)-Isomyomontanon **217**. Dieser wurde 1983 durch die Gruppe von Sutherland^[237] aus dem Extrakt des australischen Boobiala-Strauchs (*Myoporum montanum*) isoliert und die Stereochemie 1987 durch die Gruppe um Bohlmann ohne Angabe der Gesamtausbeute totalsynthetisch ausgehend von *R*-(+)-Pulegon in sechs Stufen aufgeklärt.^[238]

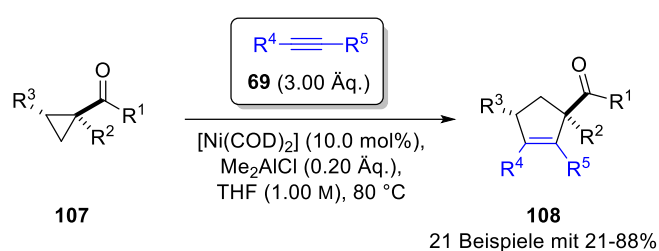


Schema 59: Retrosynthetische Schnitte des Furanosesquiterpens Isomyomontanon (**217**) unter Verwendung der angedachten formalen [3+2]-Cycloaddition als Schlüsselschritt.

Das (*R*)-Isomyomontanon gehört zur Familie der 25 Furanosesquiterpenketonnaturstoffe, die aus den indo-pazifischen Pflanzengattungen *Myoporum* und *Eremophila* isoliert werden konnten.^[239-240] Aufgrund ihrer hohen Hepatotoxizität wurden diese von verschiedenen Forschungsgruppen näher untersucht.^[238-240] Retrosynthetisch könnte der α -Mesyloxyketon-Vorläufer **218** über die zuvor entwickelte Eintopfreaktion aus gekreuzter Umpolungsreaktion von 3-Furancarbaldehyd **220** mit 1-Butanal **221** und angeschlossener Methansulfonylierung dargestellt werden (Schema

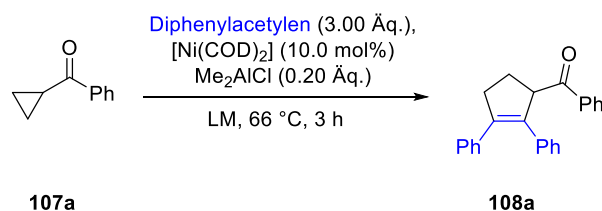
60). Das (*R*)-Isomyomontanon **217** könnte im Anschluss über die noch zu entwickelnde Eintopfreaktion aus photochemischer Cyclopropangenerierung und formaler [3+2]-Cycloaddition mit dem terminalen Alkin **219** gebildet werden.

Eine in diesem Zusammenhang mögliche metallkatalysierte Folgereaktion für die photogenerierten Cyclopropane **30** stellt die bereits in Kapitel 1.3.2 beschriebene nickelvermittelte Cyclopentensynthese der Gruppe um Ogoshi dar (Schema 60).^[166] Das dort verwendete Katalysatorsystem zeigte sich als äußerst sensibel gegenüber Spuren an Sauerstoff, weshalb die Reaktionen in der Literatur ausschließlich unter Glovebox-Bedingungen erfolgten. Aufgrund ihrer fehlenden Innentemperaturregelung musste die Verwendung der in der Arbeitsgruppe vorhandenen Glovebox verworfen werden. Entsprechend sollte zunächst verifiziert werden, ob die Methode der Gruppe um Ogoshi auch unter Schlenkbedingungen reproduzierbare Ergebnisse liefert.



Schema 60: Vorarbeiten zur formalen [3+2]-Cycloaddition von α -Ketocyclopropanen mit Alkinen um Ogoshi.^[166]

Tabelle 19: Versuche zur Reproduktion der Ergebnisse um Ogoshi unter Schlenkbedingungen.



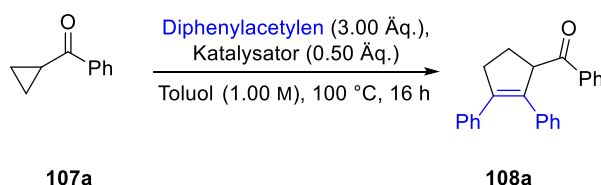
Eintrag	LM	c [M]	Ausbeute an 108a ^a
1	THF ^b	1.00	-
2	THF ^c	1.00	-
3	THF ^d	1.00	62% ^e
4	THF ^d	0.10	-
5	MeCN ^d	1.00	-

^aisolierte Ausbeute, ^bgetrocknetes nicht entgastes LM, ^cgetrocknetes im Ultraschallbad entgastes LM, ^dgetrocknetes über *freeze-pump-thaw* entgastes LM, ^eWurde nur in zwei von fünf Versuchen erreicht; in den anderen Versuchen mit gleichen Parametern wurde kein Umsatz des Cyclopropan selbst nach verlängerter Reaktionszeit beobachtet.

Hierfür wurde das kommerziell erhältliche Benzoylcyclopropan **107a** als Modellsubstrat verwendet, welches in der Originalliteratur mit Diphenylacetylen in einer Ausbeute von 59% zum Cyclopenten **108a** umgesetzt werden konnte.^[241] Die in Tabelle 19 zusammengefassten Ergebnisse zeigen noch einmal die starke Sensibilität des Katalysatorsystems gegenüber bereits minimalen Spuren an Sauerstoff. So konnte sowohl mit nicht entgastem als auch mit im Ultraschallbad entgastem Lösungsmittel kein Umsatz von Cyclopropan **107a** detektiert werden. Selbst mit

Lösungsmittel und Reagenzien, welche zuvor umfänglich über mehrere *freeze-pump-thaw*-Cyclen entgast wurden, konnte nur in zwei von fünf Versuchen mit den unveränderten Parametern der Originalliteratur ein Umsatz zum Cyclopenten **108a** beobachtet werden (Eintrag 3). Auch eine im Hinblick auf die deutlich geringer konzentrierte Photoisomerisierung angedachte Variation von Lösungsmittel und Konzentration (Einträge 4+5) zeigte keine Produktbildung. Zusammenfassend zeigte sich das Nickelkatalysatorsystem der Gruppe um Ogoshi als zu sensibel für die angedachte Kombination mit der photochemischen Cyclopropansynthese und wurde entsprechend verworfen. Die hohe Sensitivität von Nickelverbindungen ist zum Beispiel auch bei der Hydrovinylierung von Vinylarenen bekannt, weshalb entsprechende Reaktionen ebenfalls nur unter Gloveboxbedingungen durchgeführt werden können.^[242-244] Der Gruppe um Schmalz gelang es, über ein umfassendes Katalysatorscreening das nickelbasierte Katalysesystem mit einem deutlich robusterem Kobaltsystem zu ersetzen, wodurch auch eine Umsetzung außerhalb der Glovebox ermöglicht wurde.^[245] Ermutigt durch diese Berichte wurde auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Wechsel auf ein robusteres Katalysatorsystem angestrebt und im Hinblick auf die geringe Verträglichkeit der verwendeten Lewisäure mit dem für die Photoisomerisierung benötigten Protonenfänger eine unaktivierte Katalyse angedacht. Um der erschwerten oxidativen Addition des Metallkatalysators in die C-C-Bindung entgegen zu wirken, wurde dabei auf das höhersiedende Lösungsmittel Toluol gewechselt und eine Reaktionstemperatur von 100 °C gewählt.

Tabelle 20: Metallscreening für einen alternativen Katalysator für die [3+2]-Cycloaddition.



Eintrag	Katalysator	Resultat ^a	Eintrag	Katalysator	Resultat ^a
1	AuCl ₃	-	9	MnCl ₂ ×2H ₂ O	-
2	CeCl ₃	-	10	Pd(PPh ₃) ₄	-
3	CrCl ₂	-	11	PdCl ₂	-
4	Co(O ⁱ Pr) ₂	-	12	PtCl ₂	-
5	Co(SCN) ₂	-	13	RhCl ₃	-
6	Cu(acac) ₂	-	14	[Ru(C ₆ H ₆)Cl ₂] ₂	-
7	Fe(acac) ₃	-	15	Grubbs I	-
8	[Ir(Cp*)Cl ₂] ₂	-			

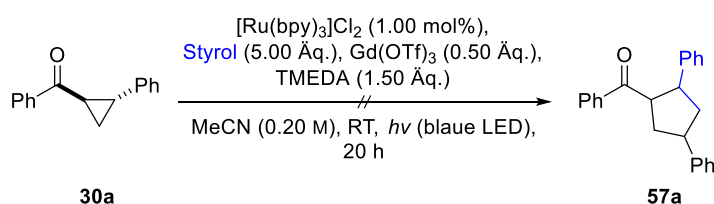
^anach HPLC/ESI-MS Messungen beurteilt.

Im Rahmen der in Tabelle 20 zusammengefassten Testreihe mit verschiedensten Metallsalzen unter anderem auf Gold(II)-, Chrom(II)-, Kupfer(II)-, Eisen(III)-, Iridium(III)-, Mangan(II)-, Palladium(0)-, Platin(II)-, Rhodium(III)- oder Ruthenium(II)-Basis konnte jedoch kein Umsatz des gewählten Modellcyclopropans **107a** beobachtet und das Cyclisierungsprodukt auch in Spuren nicht über HPLC/ESI-MS detektiert werden. Obwohl die hier beschriebene Screeningtabelle in keinsten Weise als umfassend charakterisiert werden kann, zeigten sich die Ergebnisse der Versuchsreihe für eine fortführende Testreihe aufgrund der Vielzahl an möglichen

Optimierungsparametern bei solchen Umsetzungen jedoch als nicht aussagekräftig genug. Neben der Wahl eines geeigneten zentralen Metallkatalysators zeigen sich vergleichbare Reaktionen auch äußerst sensibel gegenüber Veränderungen der Ligandensphäre, des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur und der Wahl des verwendeten Alkinreaktionspartners, weshalb eine äußerst komplexe Testreihe unter gleichzeitiger Variation diverser Reaktionsparameter angewendet werden müsste.^[147, 241] Da eine solche Testreihe nach Betrachtung der reinen Kombinatorik mit enormem Arbeitsaufwand verbunden wäre und unter der Bedingung einer hohen Erfolgswahrscheinlichkeit entsprechend ein automatisiertes Screeningsystem (vergleiche *high-throughput experimentation* (HTE)) voraussetzen würde, wurde der metallkatalysierte Ansatz im Folgenden zugunsten des photoredoxmedierten PET-Systems verworfen. Für weiterführende Informationen zur Verwendung automatisierter HTE-Screeningsysteme im Besonderen in Hinblick auf Katalysescreening und auch in Kombination mit maschinellem Lernen sei auf entsprechende Übersichtsartikel verwiesen.^[246-249]

3.2.6 Tandemkatalysierte photoredoxmedierte Cycloaddition mit Alkinen

Ein gerade für die angedachte Totalsynthese des Furanosquiterpen Isomyomontanon höchst interessanter regioselektiver Einbau eines Alkens in die polarisierte C-C-Bindung des Ketocyclopropan wurde bereits in Kapitel 1.2.3 beschrieben. Unter Verwendung eines lichtmedierten Tandemkatalysesystems gelang der Gruppe um Yoon eine enantioselektive intermolekulare formale [3+2]-Cycloaddition zwischen Cyclopropanen und aktivierten Alkenen. Unter Variation des chiralen Pybox-Liganden mit TMEDA konnte die Methode auch auf reaktionsträgere Alkene und die photogenerierbaren Donor-Akzeptor-Cyclopropane übertragen werden, wobei racemische Produkte gebildet wurden.^[113] Die von den Autoren beschriebenen Bedingungen zeigten sich mit der photochemischen Cyclopropanbildung nach Wessig gut kombinierbar, da beide Reaktionen eine aminbasierte Base als Additiv bedingen. Die Entwicklung einer direkten enantioselektiven Methode wurde aufgrund ihrer deutlich geringeren Robustheit zunächst verworfen und sollte nach erfolgreicher Entwicklung einer geeigneten racemischen Methode näher untersucht werden. Die im Vergleich zu den Alkenen vergleichsweise reaktionsträgeren Alkine waren zu diesem Zeitpunkt (Stand Juni 2017, Beginn dieser Arbeit) noch nicht im Kontext dieser formalen [3+2]-Cycloaddition eingesetzt und untersucht worden, weshalb [REDACTED] im Rahmen seiner Bachelorarbeit die von Mitarbeitern um Yoon entwickelte Methode auf entsprechende Alkine erweitern und auf ihre Vereinbarkeit mit der Photogenerierung der Cyclopropane untersuchen sollte. Als Modellsubstrat wurde hierfür das 1-Benzoyl-2-phenylcyclopropan **30a** gewählt, da dieses Substrat nach reduktiver Ringöffnung ein langlebiges benzylisches Radikal durchlaufen sollte.

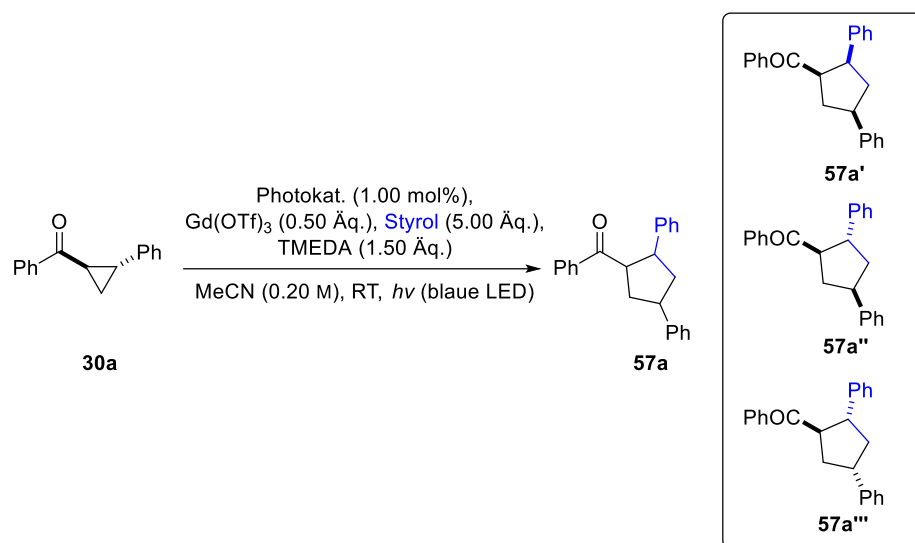


Schema 61: Testreaktion zur Übertragung der Ergebnisse um Yoon auf den arbeitskreisinternen Bestrahlungsaufbau unter Verwendung von Modellcyclopropan **30a**.^[88]

Zunächst sollte dabei unter Verwendung von Styrol als Reaktionspartner die Synthese von Cyclopentan **57a** auf den im Arbeitskreis vorhandenen Bestrahlungsaufbau einer blauen Kessil-LED (siehe Kapitel 5.1) übertragen werden. Nach 20 Stunden Bestrahlung wurde jedoch ausschließlich eine Polymerisation des Styrols beobachtet, während kein Umsatz von Cyclopropan **30a** detektiert werden konnte (siehe Schema 61). Aus der auch über Kernresonanz verifizierten unveränderten Struktur des reisolierten Cyclopropan **30a** konnte als Grund das Ausbleiben der initialen SET-Reduktion des Carbonyls identifiziert werden, da sich diese auch beim Ausbleiben der Folgereaktion in einer Racemisierung des zunächst rein *trans*-substituierten Ausgangsmaterials **30a** äußern würde. Diese Isomerisierung wurde bereits in den Publikationen der Gruppe um Yoon im Rahmen einer Gleichgewichtsreaktion zwischen ringgeöffneter und geschlossener Form beschrieben und auch in späteren Versuchsreihen beobachtet, wenn der Reaktionspartner sich nicht für eine formale [3+2]-Cycloaddition eignete.^[88, 113]

Verwundert von diesem Ergebnis wurde unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen zunächst die Verwendung alternativer übergangsmetallbasierter Photokatalysatoren untersucht und ein direkter Zusammenhang zwischen dem Reduktionspotential des angeregten Photokatalysators und dem Reaktionsverlauf beobachtet. Die Ergebnisse des kurzen Katalysatorscreenings (Einträge 2–4) sind in Tabelle 21 zusammengefasst und dem berichteten Ergebnis der Originalpublikation entgegengestellt (Eintrag 1).^[113]

Tabelle 21: Photokatalysatorscreening zur tandemkatalysierten Ringerweiterung von Ketocyclopropanen mit Alkinen.



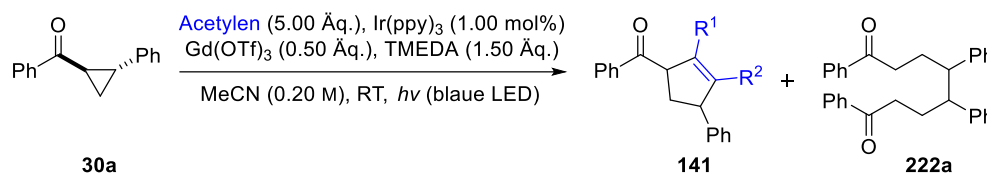
#	Photokatalysator	$E_{1/2}$ vs SCE ^[75] (PK ⁺⁺ /PK [*])	Ausbeute ^a	d.r. (57a' : 57a'' : 57a''')
1 ^b	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	– 1.33 V	71%	7:1 (nicht spezifiziert)
2 ^c	[Ru(bpy) ₃]Cl ₂	– 1.33 V	- ^d	-
3 ^c	[Ir(dF(CF ₃)ppy) ₂ (dtbbpy)]PF ₆	– 1.37 V	≤ 5% ^e	-
4 ^c	<i>fac</i> -Ir(ppy) ₃	– 1.73 V	28%	1.7:1.3:1

^aAusbeute wurde über ¹H-NMR mit Phenanthren als internem Standard bestimmt, ^bVergleichswert aus der Publikation der Gruppe um Yoon^[113], ^cvon ██████████ im Rahmen seiner Bachelorarbeit erzieltes Ergebnis
^dkein Umsatz von Cyclopropan **57a** über HPLC/ESI-MS detektiert, ^eProdukt **57a** nach 96 h über HPLC/ESI-MS in Spuren detektiert.

Während der Wechsel des Photokatalysators von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (Eintrag 2) zum leicht stärker reduzierenden $[4,4'\text{-bis}(1,1\text{-dimethylethyl})\text{-}2,2'\text{-bipyridine}]\text{bis}[3,5\text{-difluoro-}2\text{-}[\text{5-(trifluoromethyl)-}2\text{-pyridinyl}]\text{phenyl}]\text{iridium(III)-hexafluorophosphat}$ (kurz: $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$) (Eintrag 3) das Cyclopentan **57a** nach 96 Stunden Bestrahlung wenigstens in Spuren lieferte (HPLC/ESI-MS), zeigte der unter den untersuchten Komplexen vom Reduktionspotential potenteste Photokatalysator *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (Eintrag 4) nach 70 Stunden einen vollständigen Umsatz und lieferte **57a** mit einer Ausbeute von 28% als nahezu racemische Mischung dreier Diastereomere (1.7:1.3:1 d.r.). Die einzelnen Diastereomere konnten dabei über präparative HPLC getrennt und die Struktur über NOESY-Korrelationen verifiziert werden. Ein Vergleich mit den berichteten Ergebnissen der Gruppe um Yoon (Eintrag 1) zeigt dabei jedoch eine deutliche Differenz sowohl in Bezug auf Ausbeute als auch Diastereoselektivität.^[113] Die Diskrepanz konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht nachvollzogen werden, da vergleichbare Testansätze sowohl unter zusätzlicher destillativer Reinigung aller beteiligten Reaktionskomponenten, Glovebox-Bedingungen sowie die Verwendung verschiedenster Bestrahlungsapparaturen gleichbleibend deutlich schlechtere Ergebnisse als die Originalliteratur lieferten. Die Notwendigkeit eines stärker reduzierenden Photokatalysators spricht jedoch im betrachteten Fall für eine schwächer aktivierende Wirkung der Gadolinium(III)-Lewis-Säure, möglicherweise in Folge der Verwendung eines anderen Lieferanten mit unterscheidbarer Reinheit und Sättigung der Koordinationssphäre des Lanthanoids. Auch die geringe Diastereoselektivität spricht in diesem Zusammenhang für eine größere Bindungslänge zwischen Lewis-Säure und Carbonylfunktion, wodurch sich der sterische Einfluss dieser auf die relative Konformation der Substituenten während der Bindungsknüpfung verringert. Ein direkter Vergleich verschiedener Lieferanten wurde in diesem Zusammenhang aufgrund der geringen Verfügbarkeit und verbundenen hohen Kosten nicht vorgenommen.

Trotz der mäßigen Ausbeute der zunächst nur leicht modifizierten Methode wurde diese von [REDACTED] als Grundlage für die folgende Testreihe mit den reaktionsträgeren Alkinen herangezogen, um zunächst geeignete Reaktionspartner für die folgende Optimierung zu wählen.

Tabelle 22: Alkinsubstratscreening zur tandemkatalysierten Ringerweiterung von Ketocyclopropanen mit Alkinen.



#	R ¹	R ²	Ausbeute 141	Bemerkung ^a
1 ^b	Ph	H	17% ^c	(2.4:1 d.r.) ^c
2	ⁿ Butyl	H	-	222a über HPLC/ESI-MS detektiert
3	Ph	Ph	-	222a über HPLC/ESI-MS detektiert
4 ^b	ⁿ Propyl	ⁿ Propyl	-	222a über HPLC/ESI-MS detektiert
5	Ph	Me	-	222a über HPLC/ESI-MS detektiert
6 ^b	CO ₂ Me	CO ₂ Me	-	Katalysatorbleichung (direkt)
7 ^b	Ph	CO ₂ Et	-	Katalysatorbleichung (langsam)
8	CO ₂ Me	H	-	Katalysatorbleichung (langsam)

^aüber HPLC/ESI-MS und ¹H-NMR der rohen Reaktionslösung beurteilt, ^bvon [REDACTED] im Rahmen seiner Bachelorarbeit erzieltes Ergebnis, ^cüber ¹H-NMR mit Phenanthren als internem Standard bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefasst und sollen im Folgenden näher betrachtet werden. Die Verwendung von Phenylacetylen lieferte Cyclopenten **141a** mit einer Ausbeute von 17% und einem Diastereomerenverhältnis von 2.4:1 (Eintrag 1). Eine vollständige Trennung der beiden Diastereomere konnte in diesem Fall auch über die im Arbeitskreis vorhandenen präparativen HPLC-Säulen nicht erreicht werden, jedoch konnten analytische Proben so weit getrennt werden, dass die zuvor anhand von NOESY-Korrelationen der Mischung bestimmte relative Konfiguration der einzelnen Diastereomere verifiziert werden konnte (siehe Abbildung 15). Im Folgenden wurden die Diastereomere dementsprechend nur noch in Form ihrer Mischung untersucht und auf die in Abbildung 15 illustrierte Weise charakterisiert. Für eine ausreichende Auflösung der Signale wurde hierfür vor allem das 600 MHz Kernspinresonanz-Spektrometer der analytischen Abteilung im Department Chemie der Universität Mainz herangezogen. Die zur Bestimmung der relativen Konfiguration herangezogenen NOESY-Korrelationen sind in Kapitel 5.3.6 näher beschrieben.

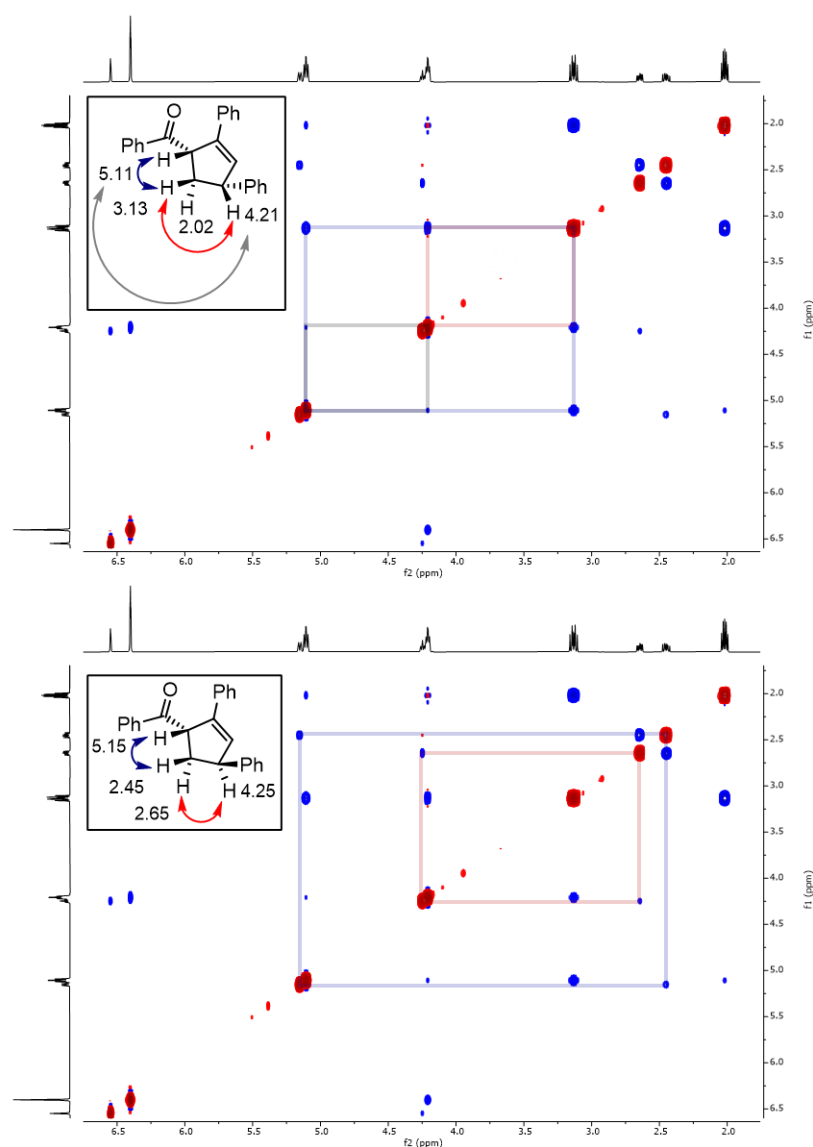
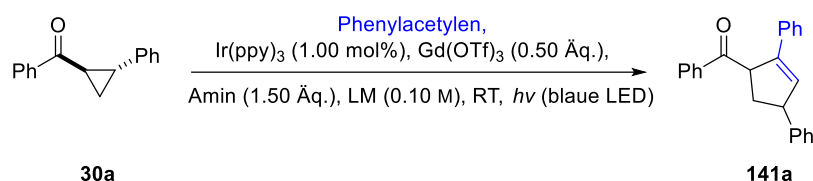


Abbildung 15: Darstellung der relevanten NOESY-Korrelationen (600 MHz, CDCl_3) der beiden Diastereomere von Cyclopenten **141a**, welche zur Bestimmung der relativen Konfigurationen herangezogenen wurden.

Die Variation des terminalen Acetylen zum alkylsubstituierten 1-Hexin zeigte kein Ringerweiterungsprodukt. Unabhängig von der Natur der Substituenten lieferten auch interne elektronenreiche (Eintrag 3–5), elektronenarme (Eintrag 6) und Push-Pull-Alkine (Eintrag 7) keine Cyclisierungsprodukte. Über HPLC/ESI-MS wurde in diesen Fällen neben der Racemisierung des Cyclopropanes ausschließlich das Dimerisierungsprodukt **222a** zweier reaktiv geöffneten Cyclopropane beobachtet. Die Verwendung von alkoxy-carbonylsubstituierten Alkinen führte zusätzlich zu einer bei dem symmetrischen internen Alkin am schnellsten ablaufenden Desaktivierung des Photokatalysators, was über die nachlassende Fluoreszenz des Chromophors verfolgt werden konnte (Einträge 6–8). Solche Desaktivierungen sind gerade für *fac*-Ir(ppy)₃ durch Reaktionen intermediär gebildeter Radikale am Phenylpyridin-Liganden bereits bekannt und beschrieben.^[250] Das Zusammenspiel der aktivierenden Lewis-Säure mit der (doppelt) konjugierten Esterfunktion und das daraus folgende niedrige Reduktionspotential könnte vergleichbare Desaktivierungswege ermöglichen. Zusammenfassend konnte das Ringerweiterungsprodukt im Rahmen der Testreihe ausschließlich mit Phenylacetylen beobachtet werden, bei welchem das nach Addition in die Dreifachbindung gebildete hochreaktive sp-Radikal über eine Delokalisierung im Aromaten stabilisiert werden kann (*vide infra*). Die Selektivität zugunsten von terminalen Reaktionspartnern wurde dagegen bereits in den Vorarbeiten der Gruppe um Yoon für die entsprechenden Alkene beobachtet.^[113] Im Anschluss an die Bachelorarbeit von [REDACTED] wurde zur Ausbeutesteigerung zunächst eine Variation der Reaktionsparameter durchgeführt (Tabelle 23).

Tabelle 23: Optimierungsversuche zur tandemkatalysierten Ringerweiterung von Ketocyclopropanen mit Alkinen.



Eintrag	Lösungsmittel	Äq. Acetylen	Amin	Additiv (Äq.)	Ausbeute ^a
1	MeCN	5.00	TMEDA	-	17%
2	MeCN/H ₂ O (9:1)	5.00	TMEDA	-	7%
3	DCE	5.00	TMEDA	-	21%
4	Toluol	5.00	TMEDA	-	27%
5	DMF	5.00	TMEDA	-	23%
6	DMSO	5.00	TMEDA	-	16%
7	MeOH	5.00	TMEDA	-	9%
8	THF	5.00	TMEDA	-	16%
9	Toluol	5.00	TMEDA	CuI (0.10)	25%
10	Toluol	5.00	TMEDA	PPh ₃ AuCl (0.10)	20%
11	Toluol	5.00	TMEDA	LiPF ₆ (1.00)	9%
12	Toluol	2.00	TMEDA	-	11%
13	Toluol	10.0	TMEDA	-	39%
14	Toluol	5.00	DIPEA	-	≤5%
15	Toluol	5.00	HE/DIPEA	-	28%

^aAusbeute wurde über ¹H-NMR mit Phenanthren als internem Standard bestimmt.

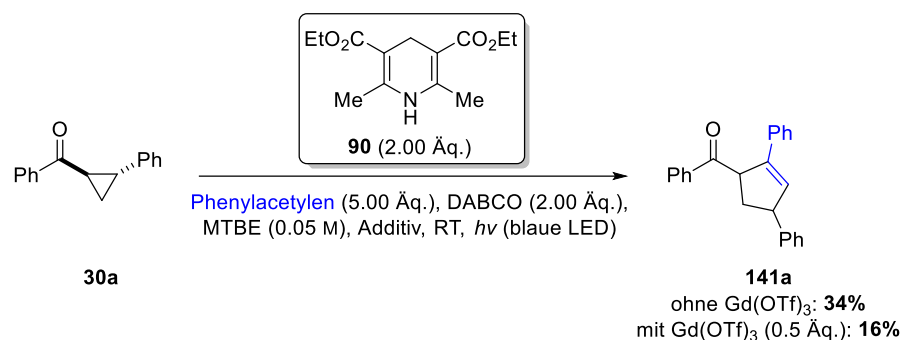
Aus Zeitgründen wurde im Rahmen dieser Optimierung auf eine Auswertung der Diastereoselektivität verzichtet. Unter den getesteten Lösungsmitteln zeigte sich Toluol mit 27% Ausbeute als überlegenes Lösungsmittel, während vor allem protische Lösungsmittel wie Methanol oder wässriges Acetonitril eine deutlich geringere Ausbeute an Cyclopenten **141a** lieferten (Einträge 1–8). Im Anschluss wurden mögliche alkinaktivierende (Einträge 9+10) oder enolatstabilisierende (Eintrag 11) Additive zugegeben. Entgegen der erhofften Wirkung äußerten sich diese jedoch ausschließlich in einer sinkenden Ausbeute. Dagegen zeigte sich die Cyclisierung äußerst sensibel und nahezu linear abhängig gegenüber Veränderungen der Alkinkonzentration. Eine Halbierung der Alkinäquivalente auf zwei Äquivalente lieferte mit 11% ungefähr die halbierte Ausbeute zu den initialen fünf Äquivalenten, während die Verdopplung auf zehn Äquivalente mit 39% auch nahezu die doppelte Ausbeute an Cyclopenten **141a** lieferte (Einträge 12–13). Die Variation des reduktiven Quenchers zeigte die bereits von der Gruppe von Yoon thematisierte Relevanz von TMEDA als Hilfsligand für die Lewis-Säure, was anhand der einbrechenden Ausbeute beim Wechsel auf DIPEA demonstriert werden konnte.^[113] Überraschenderweise konnten durch die Verwendung einer Kombination aus DIPEA und dem Hantzsch-Ester **90** (kurz: HE) wieder vergleichbare Mengen an **141a** detektiert werden (Eintrag 15). Dieses Ergebnis ist insofern verwunderlich, da sich in der Literatur keine Hinweise auf die Eignung der Dihydropyridine als Liganden für Lanthanoidkomplexe finden. Nachdem das Projekt an dieser Stelle eigentlich aufgrund der geringen Ausbeute kurz vor dem Abbruch stand, zeigte dieser Eintrag einen höchst interessanten Ausgangspunkt für weitere Testreihen. Der Hantzsch-Ester selber ist als sehr potentes Photoreduktionsmittel ($E_{1/2}(\mathbf{90}^{+}/\mathbf{90}^{*}) = -2.28 \text{ V vs. SCE}$) beschrieben und kann mit kurzwelligem Licht (blau bzw. UV-A; $\lambda_{\text{max}} = 357 \text{ nm}$) angeregt werden, sodass er als mögliche metallfreie Alternative zu dem tandemkatalysierten System fungieren könnte.^[138]

3.2.7 Metallfreie lichtvermittelte formale Cycloaddition mit Alkinen

Aufbauend auf den aus der tandemkatalysierten Versuchsreihe erhaltenen Erkenntnissen und der den verwendeten Metallkatalysatoren formal überlegenen photoreduzierenden Eigenschaften von Hantzsch-Ester **90** wurde dessen Eignung für die angestrebte formale Cycloaddition näher untersucht. Die Reaktivität der angeregten Dihydropyridine ist in der Literatur jedoch nicht als die klassischer Photoredoxkatalysatoren beschrieben, sondern folgt mechanistisch nach initialer SET-Oxidation vornehmlich HAT-Pfaden. Dementsprechend müsste die formale Cycloaddition unter Verwendung des Hantzsch-Esters über einen Kettenmechanismus oder über mögliche HAT-Folgeschritte ausgeglichen werden. Für eine umfassende Beschreibung der Reaktivität von Dihydropyridinen im Kontext photoredoxvermittelter Reaktionen sei dabei auf Kapitel 1.2.3 und die Übersichtsartikel von Mitarbeitern um Cheng^[140-141] verwiesen.

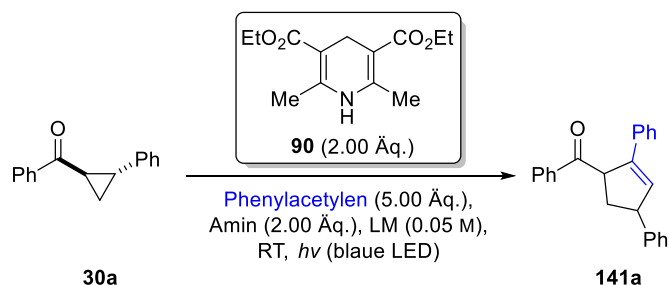
Für die folgenden Testansätze wurden modifizierte Bedingungen der Gruppe um Chu^[251] herangezogen und daher zunächst auf MTBE als Lösungsmittel und DABCO als Additiv gewechselt. In Schema 62 sind die Ergebnisse der vergleichenden Testreaktionen sowohl mit als auch ohne aktivierende Gadolinium(III)-Lewis-Säure veranschaulicht. Auffällig ist dabei nicht nur die ohne aktivierende Lewis-Säure bereits höhere unoptimierte Ausbeute im direkten Vergleich mit der tandemkatalysierten Methode (siehe Tabelle 23, Eintrag 4), sondern auch eine einbrechende Ausbeute im Testansatz mit der Lewis-Säure. Mögliche Gründe hierfür könnten unter anderem Lewis-Säure-Base-Komplexe zwischen dem Gadoliniumsalz und den Alkoxy-carbonylgruppen sowie der Aminfunktion des Hantzsch-Esters sein. Im Kontext dieser Arbeit kann der gezeigte

metallfreie Ansatz als grünere Alternative zu den Bedingungen der Gruppe um Yoon eingeordnet werden, da die Verwendung einer aus seltenen Erden aufgebauten Lewis-Säure sowie eines Übergangsmetallbasierten Photokatalysators für die Umsetzung entfällt.



Schema 62: Vergleichsreaktionen zur Untersuchung des Einflusses der Lanthanoid-Lewis-Säure auf die Ringerweiterung von Ketocyclopropanen mit Alkinen unter Verwendung des Hantzsch-Esters.

Tabelle 24: Optimierungstabelle der metallfreien Ringerweiterung in Hinblick auf Lösungsmittel und Additiv.



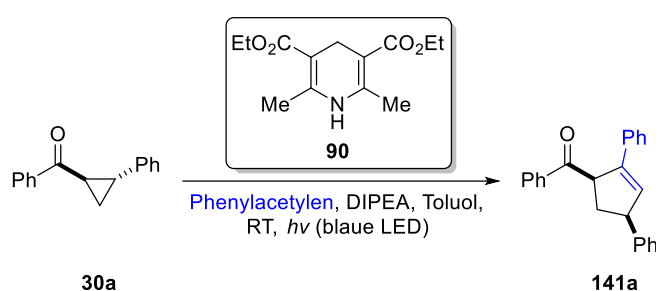
Eintrag	LM	Amin	Ausbeute ^a
1	MeCN	DABCO	21%
2	DCE	DABCO	30%
3	MTBE	DABCO	34%
4	Toluol	DABCO	42%
5	DMF	DABCO	17%
6	DMSO	DABCO	17%
7	DMA	DABCO	19%
8	MeOH	DABCO	8%
9	THF	DABCO	24%
10	Toluol	NEt ₃	35%
11	Toluol	DIPEA	49%
12	Toluol	1-Methylimidazol	39%

^aAusbeute wurde über ¹H-NMR mit Phenanthren als internem Standard bestimmt.

Aufbauend auf diesen Beobachtungen wurden die Reaktionsparameter im Anschluss auf die metallfreien Bedingungen reoptimiert und dabei vergleichbare Korrelationen zwischen der Ausbeute und der Wahl des Lösungsmittels und des Additivs (Tabelle 24) sowie der Konzentrationen der Einzelkomponenten (Tabelle 25) beobachtet. Analog zeigte sich zum Beispiel

Toluol (Tabelle 24, Eintrag 4) mit einer Ausbeute von 42% den anderen getesteten Lösungsmitteln überlegen. Dagegen brach auch hier die Ausbeute in polaren Lösungsmitteln wie DMSO, DMF und DMA (Einträge 5–7) sowie dem protischen Methanol (Eintrag 8) ein. Eine Variation des Aminadditivs zeigte nur geringen Einfluss auf die Ausbeute (Einträge 10–12), wobei mit DIPEA das beste Ergebnis erzielt wurde. Interessanterweise wurde auch mit dem schwer oxidierbaren 1-Methylimidazol (nicht tabelliert, $E_{1/2}(\text{Im}^{+}/\text{Im}) = +1.15 \text{ V vs. SCE}$ für das unsubstituierte 1*H*-Imidazol, kurz: Im)^[115] nur eine leicht verringerte Ausbeute an Cyclopenten **141a** erhalten. Folglich ist die Notwendigkeit des Aminadditivs im Rahmen dieser Umsetzungen vermutlich hauptsächlich auf die Regulierung des pH-Werts zurückzuführen (*vide infra*).

Tabelle 25: Fortführung der Optimierung zur metallfreien Ringerweiterung.



Eintrag	c [M]	Äq. Acetylen	Äq. 90	Äq. DIPEA	Ausbeute ^a
1	0.05	5.00	3.00	2.00	42%
2	0.05	5.00	2.00	2.00	49%
3	0.05	5.00	1.50	2.00	45%
4	0.05	5.00	1.10	2.00	47%
5	0.05	5.00	1.05	2.00	50%
6	0.05	5.00	0.80	2.00	37%
7	0.05	5.00	1.05	3.00	44%
8	0.05	5.00	1.05	1.50	53%
9	0.05	5.00	1.05	1.10	55%
10	0.10	5.00	1.05	1.10	62%
11	0.03	5.00	1.05	1.10	41%
12	0.05	2.00	1.05	1.10	40%
13	0.05	7.50	1.05	1.10	77%
14	0.05	10.0	1.05	1.10	88% (84% ^b)
15	0.05	20.0	1.05	1.10	90%
16	0.05	10.0	0.00	1.10	0%
17 ^c	0.05	10.0	1.05	1.10	0%
18 ^d	0.05	10.0	0.00	1.10	0%
19	0.05	10.0	1.05	0.00	48%

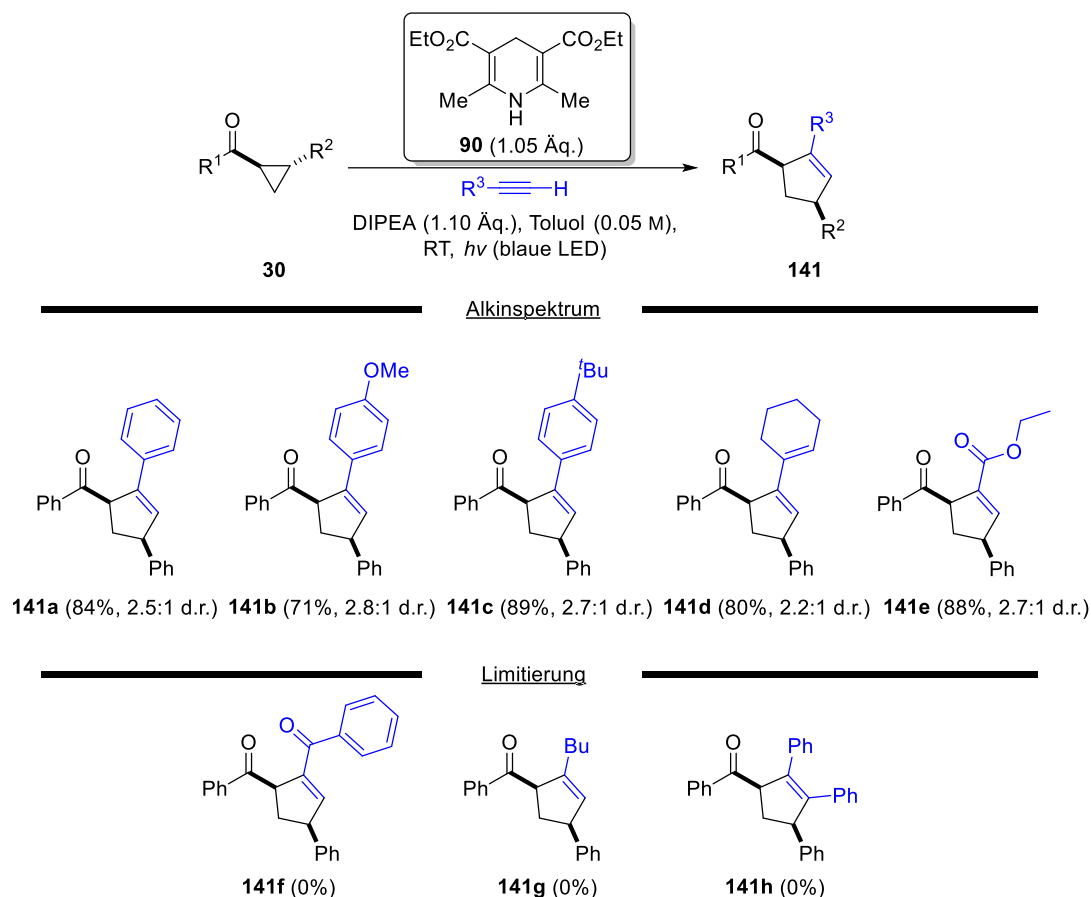
^aAusbeute wurde über ¹H-NMR mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol als internem Standard bestimmt, ^bisolierte Ausbeute, ^cKontrollreaktion unter Lichtausschluss, ^dKontrollreaktion unter UV-B-Bestrahlung ohne Hantzsch-Ester.

Im Folgenden wurde das Verhältnis der Einzelkomponenten variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 25 zusammengefasst und zeigen für eine Kombination aus 1.05 Äquivalenten Hantzsch-Ester und einem marginalen Überschuss von 1.10 Äquivalenten DIPEA mit 55% die höchste Ausbeute (Einträge 1–7). Eine weitere Erhöhung der Ausbeute konnte durch eine Verdünnung der Reaktionslösung auf 0.05 M erreicht werden, wobei eine weitere Verdünnung die Ausbeute wieder verringerte (Einträge 9+10). Der direkte proportionale Zusammenhang zwischen der Menge an zugesetztem Alkin und der Ausbeute an Cyclopenten konnte auch hier beobachtet werden (Einträge 13–16), sodass eine Erhöhung der Alkinkomponente auf 10.0 Äquivalente die Ausbeute auf 88% erhöhte. Nach chromatografischer Reinigung wurde unter diesen Bedingungen eine isolierte Ausbeute von 84% mit einem über Kernspinresonanz bestimmten Diastereomerenverhältnis von 2.5:1 zugunsten des (1,4-*cis*)-Isomers erhalten. Eine weitere Erhöhung auf 20.0 Äquivalente äußerte sich dagegen nur noch in einer marginalen Erhöhung der Ausbeute und wurde deshalb verworfen. Abschließend wurden über Kontrollreaktionen die Rolle der einzelnen Komponenten dieser Methode näher beleuchtet (Einträge 17–20): Sowohl unter Lichtausschluss (Eintrag 19) als auch ohne den Hantzsch-Ester (Eintrag 17) wurde kein Umsatz des Cyclopropans beobachtet, sodass der Mechanismus der vorgestellten Reaktion ausschließlich über eine lichtinduzierte, Hantzsch-Ester-vermittelte Reaktion ablaufen muss, die mit keiner thermischen oder photochemisch über die Substrate induzierten Hintergrundreaktion konkurriert. Eine im Rahmen der erwartbar geringen Populierung des Triplettzustands von **90** eher unwahrscheinliche Möglichkeit einer Sensibilisierung des Cyclopropans durch den angeregten Hantzsch-Ester konnte über die Bestrahlung der katalysatorfreien Reaktionslösung mit UV-B-Strahlung ausgeschlossen werden (Eintrag 19). Wie bereits beschrieben, scheint die Rolle von DIPEA von untergeordneter Rolle zu sein, da die Standardreaktion ohne DIPEA immer noch eine Ausbeute von 48% lieferte (Eintrag 20).

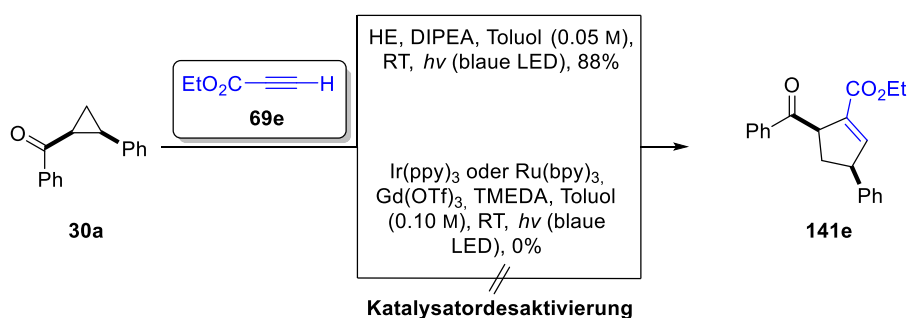
Substratspektrum und Limitierung der metallfreien formalen [3+2]-Cycloaddition

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen wurde im Anschluss zunächst die Robustheit der entwickelten Methode gegenüber einer Variation der Substituenten untersucht und dabei sowohl das Substitutionsmuster am Acetylen **69** als auch am Cyclopropan **30** variiert. Die Ergebnisse sind in Schema 63 (Alkinsubstratspektrum) und Schema 65 (Cyclopropansubstratspektrum) zusammengefasst und sollen im Folgenden noch einmal detaillierter diskutiert werden. Die Variation des Alkinsubstituenten erfolgte vornehmlich im Rahmen von kommerzieller Verfügbarkeit. Sowohl mit unsubstituierten (**69a**) sowie elektronenreichen (**69b**) und sterisch anspruchsvollen aromatischen Alkinen (**69c**) konnten die entsprechenden Cyclisierungsprodukte in hohen Ausbeuten (71–89%) mit vergleichbaren Diastereomerenverhältnissen zwischen 2:1–3:1 zugunsten des (1,4-*cis*)-Isomers erhalten werden. Auch eine Variation zu elektronisch deutlich differenzierbaren radikalstabilisierenden Substituenten wie einem α,β -ungesättigten Cyclohex-1-en-1-yl (**69d**) oder einem Alkoxy-carbonylrest (**69e**) lieferte die entsprechenden Cyclopentene in hohen Ausbeuten. Besonders interessant sind dabei die hohen Ausbeuten am alkoxy-carbonylsubstituierten Cyclopenten **141e**, da dieses aufgrund der bereits beschriebenen Desaktivierungsreaktion mit dem Metallkatalysator unter dem tandemkatalysierten System auch in Spuren nicht erhalten werden konnte (siehe Schema 64). Da solche Substrate aufgrund der 1,4-Dicarbonylsubstitution unter anderem für ringaufbauende Folgereaktionen von besonderem Interesse sind, zeigte dieser Eintrag einen weiteren Vorteil der entwickelten Methode gegenüber den bereits verfügbaren Varianten. Die Verwendung eines arylmethanonsubstituierten Alkins **69f** zeigte vermutlich aufgrund des niedrigeren Reduktionspotential der doppelt konjugierten

Carbonylfunktion und der daraus folgenden bevorzugten SET-Reduktion keinen Umsatz des Cyclopropan. Die angedachte Verwendung eines alkylmethanonsubstituierten Alkins, welches aufgrund der verringerten Konjugation dieses Problem umgehen könnte, konnte aus Zeitgründen nicht untersucht werden. Wie bereits beim tandemkatalysierten System zeigten sich sowohl terminale alkylsubstituierte (**69g**) als auch interne Alkine (**69h**) für die entwickelte Reaktion als ungeeignet.



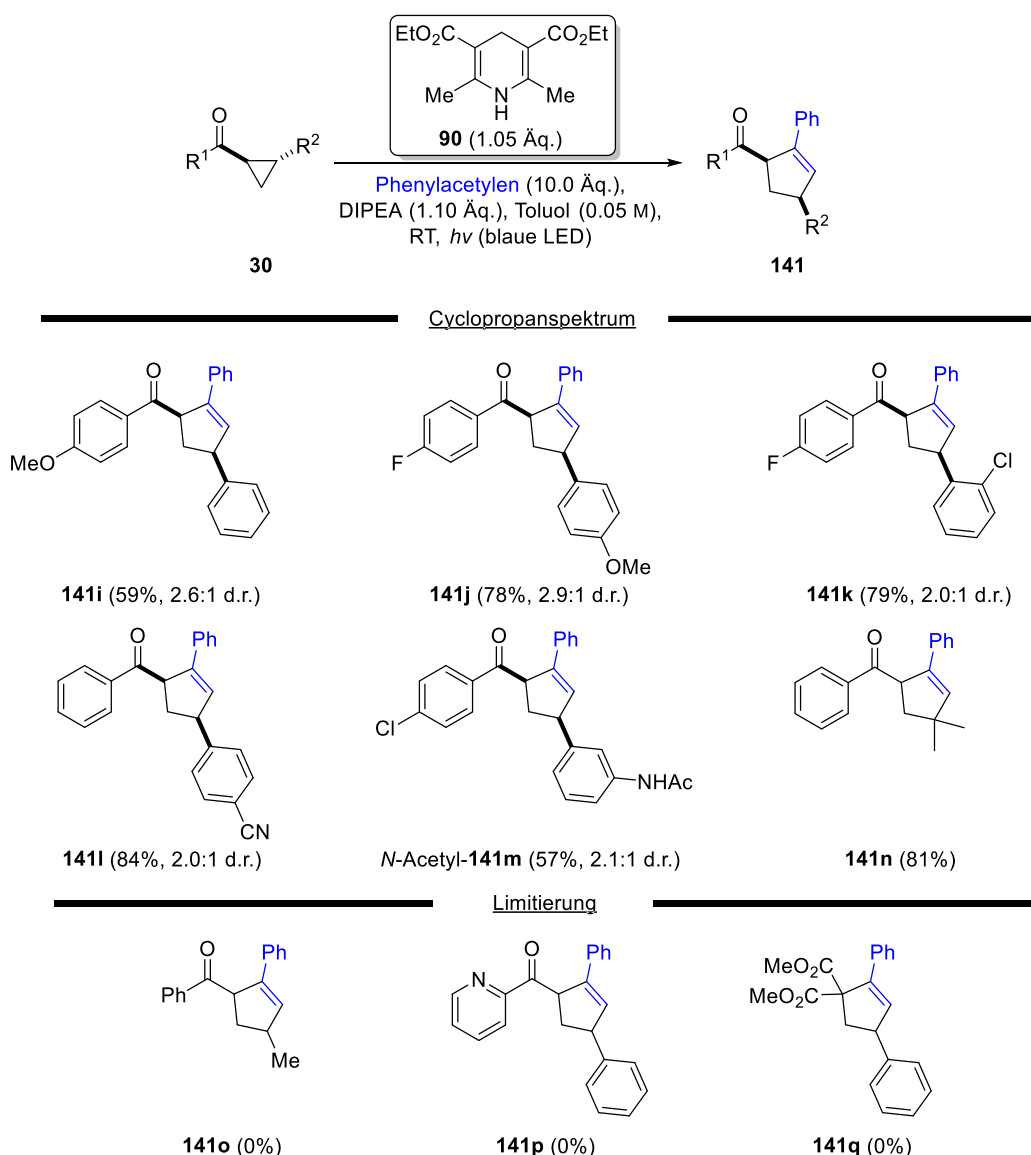
Schema 63: Alkinsubstratspektrum und Limitierung der Hantzsch-Ester-vermittelten formalen [3+2]-Cycloaddition.



Schema 64: Vergleich zwischen tandemkatalysierter und metallfreier Ringerweiterung im Bezug auf terminale alkoxy-carbonylsubstituierte Alkine.

Im Folgenden wurde das Substitutionsmuster der Cyclopropane variiert und dabei vornehmlich der elektronische Einfluss von R¹- sowie R²-Rest auf die Ringerweiterung untersucht. Im Rahmen

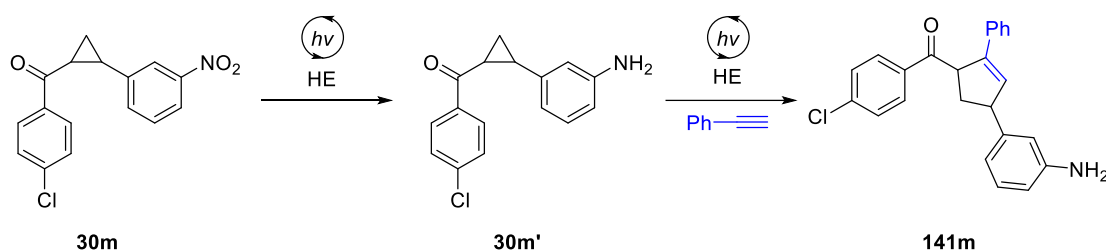
dieser Untersuchungen wurden sowohl elektronenschiebende Methoxyfunktionalitäten (**30i** und **30j**) als auch elektronenziehende Nitrilfunktionen (**30n**) und Halogensubstituenten (**30j**, **30k** und *N*-Acetyl-**30m**) an die beiden Aromaten angebracht. Die entsprechenden Ringerweiterungsprodukte **141i–n** wurden in moderaten bis hohen Ausbeuten (59–84%) erhalten. Dabei zeigte sich der Einfluss des Substituenten auf den R¹-Aromaten als erwartungsgemäß stärker, da die Elektronendichte und damit auch das Reduktionspotential der Carbonylfunktion über die Konjugation vom Substituenten im Sinne eines elektronischen Feintunings direkt beeinflusst wird. Folglich wurde mit dem methoxysubstituierten Aromaten als R¹ eine deutlich verlängerte Reaktionszeit beobachtet und mit 59% eine vergleichsweise niedrige Ausbeute erhalten.



Schema 65: Cyclopropansubstratspektrum und Limitierung im Rahmen der metallfreien Ringerweiterung.

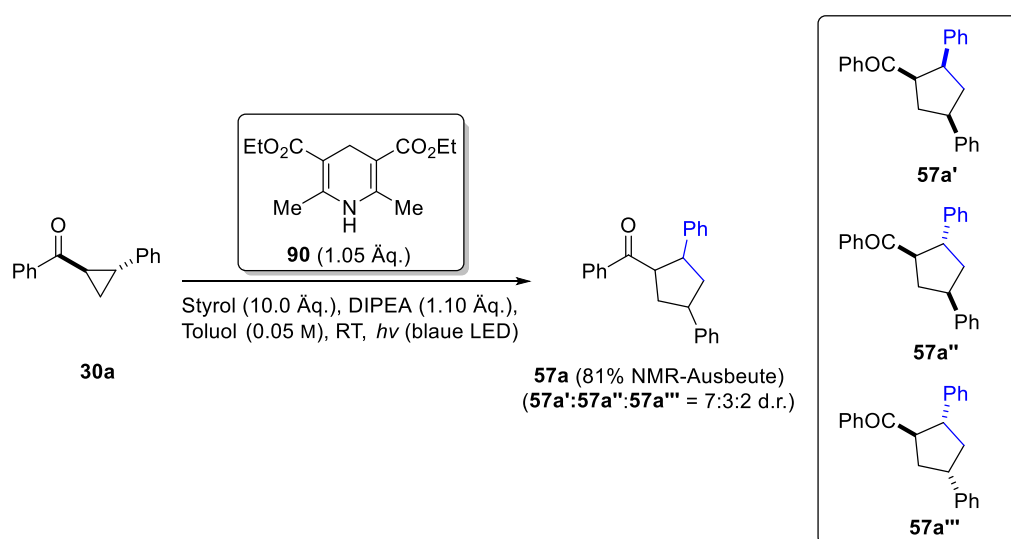
Eine Methoxysubstitution am R²-Aromaten (**30j**) zeigte dagegen keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute. Sowohl das Anbringen von Fluor- als auch Chlorsubstituenten an verschiedene

Positionen der beiden Aromaten lieferte die Cyclisierungsprodukte in vergleichbaren Ausbeuten und zeigte keine Dehalogenierungsprodukte. Die Verwendung eines nitrosubstituierten Aromaten als R² lieferte das deoxygenierte aminosubstituierte Cyclopropan **30m'** (Schema 66). Eine Erhöhung der Hantzsch-Ester sowie DIPEA Konzentration lieferte im Anschluss das Ringerweiterungsprodukt des aminierten Cyclopropan **141m**. Das aus Reinigungsgründen im Anschluss quantitativ mit Essigsäureanhydrid acetylierte Cyclopenten *N*-Acetyl-**141m** wurde somit über drei Stufen in einer Gesamtausbeute von 57% erhalten.



Schema 66: Über HPLC/ESI-MS verfolgter Reaktionsverlauf der metallfreien Ringerweiterung unter Verwendung von nitrosubstituierten Cyclopropan **30m**.

Die Variation des R²-Substituenten mit einem Alkylrest zeigte die Notwendigkeit einer ausreichenden Stabilisierung von β -Enolradikal **223** für die Produktbildung (siehe Schema 71). Die Stabilisierung in Form eines sekundären Alkylradikals **223o** ist auf Basis der experimentellen Beobachtungen nicht ausreichend, während das Cyclopenten **141n** als Folgeprodukt eines tertiären Alkylradikals trotz einer verlängerten Bestrahlungszeit mit 81% Ausbeute isoliert werden konnte. Sowohl die Verwendung eines 2-Pyridylsubstituenten (**30p**) als auch des Diesters (**30q**) als R¹ lieferten keine Cyclisierungsprodukte. Bei Cyclopropan **30p** wurden über HPLC/ESI-MS statt dem Ringerweiterungsprodukt ausschließlich Hydrierungsprodukte wie das ringgeöffnete Butanon und sogar das daraus abgeleitete doppelt hydrierte Butanol beobachtet.



Schema 67: Übertrag der Standardbedingungen der metallfreien Ringerweiterung auf Alkene als Reaktionspartner.

Das dialkoxycarbonylsubstituierte Cyclopropan **30q** zeigte dagegen unter den gewählten Reaktionsbedingungen keinen Umsatz. Abschließend wurde die Verwendung des metallfreien Photosystems für formale Cycloadditionen mit Alkenen als Reaktionspartner untersucht. Hierfür wurde das verwendete Alkin unter den entwickelten Standardbedingungen mit Styrol ersetzt. Wie in Schema 67 veranschaulicht, zeigte die Testreaktion eine mit der Modellreaktion der Alkine vergleichbare (NMR-)Ausbeute von 81%. Wie bereits im Rahmen der tandemkatalysierten Reaktionen mit Alkenen (Kapitel 3.2.7) zeigte die Reaktion jedoch auch in diesem Fall ein komplexes Diastereomergemisch bestehend aus drei der vier möglichen Diastereomere in einem Verhältnis von 7:3:2 (**57a'**:**57a''**:**57a'''**). Dieser Ansatz wurde aufgrund der komplexen Trennung der Diastereomere der Cyclopentane entsprechend nicht weiterverfolgt, zeigt jedoch das hohe Substratspektrum der entwickelten Methode. Im Anschluss sollten die in den vorherigen Versuchsreihen erhaltenen Erkenntnisse auf die Verwendung photogenerierter Cyclopropane übertragen werden. Zunächst wurde hierfür eine Reaktionssequenz angedacht, in der die Reaktionskomponenten für die formale [3+2]-Cycloaddition nach vollständiger Photoisomerisierung in das Reaktionsgefäß zugegeben werden und die Cyclopropanintermediate **30** im Anschluss über einen Lampenwechsel (Abbildung 16) in einem Eintopfverfahren direkt zum Cyclisierungsprodukt **141** weiter umgesetzt werden.

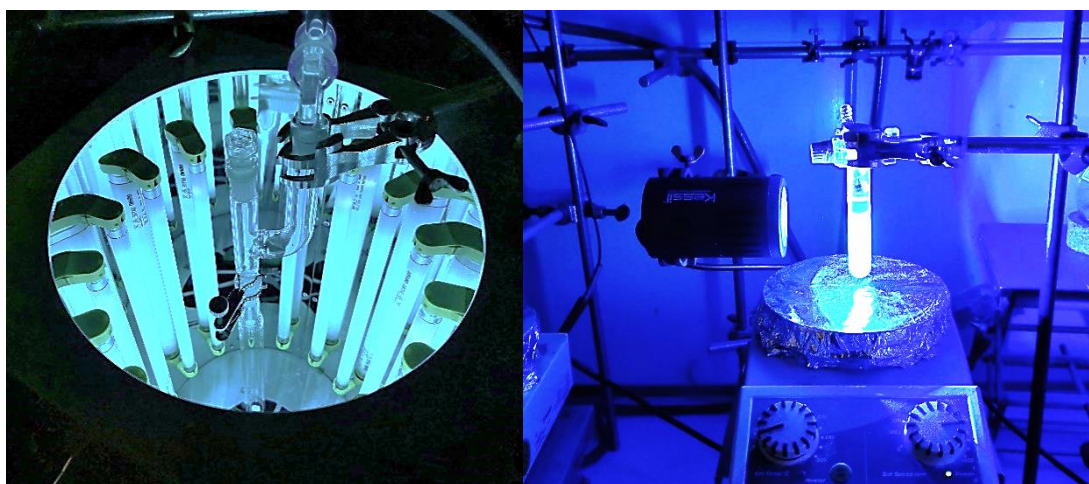
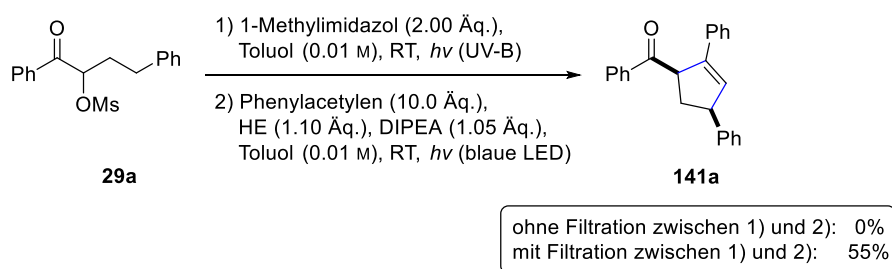


Abbildung 16: Bestrahlungsaufbauten für die UV-mediierte Cyclopropansynthese (links) und für die über blaues Licht induzierte metallfreie Ringerweiterung der Ketocyclopropane (rechts).

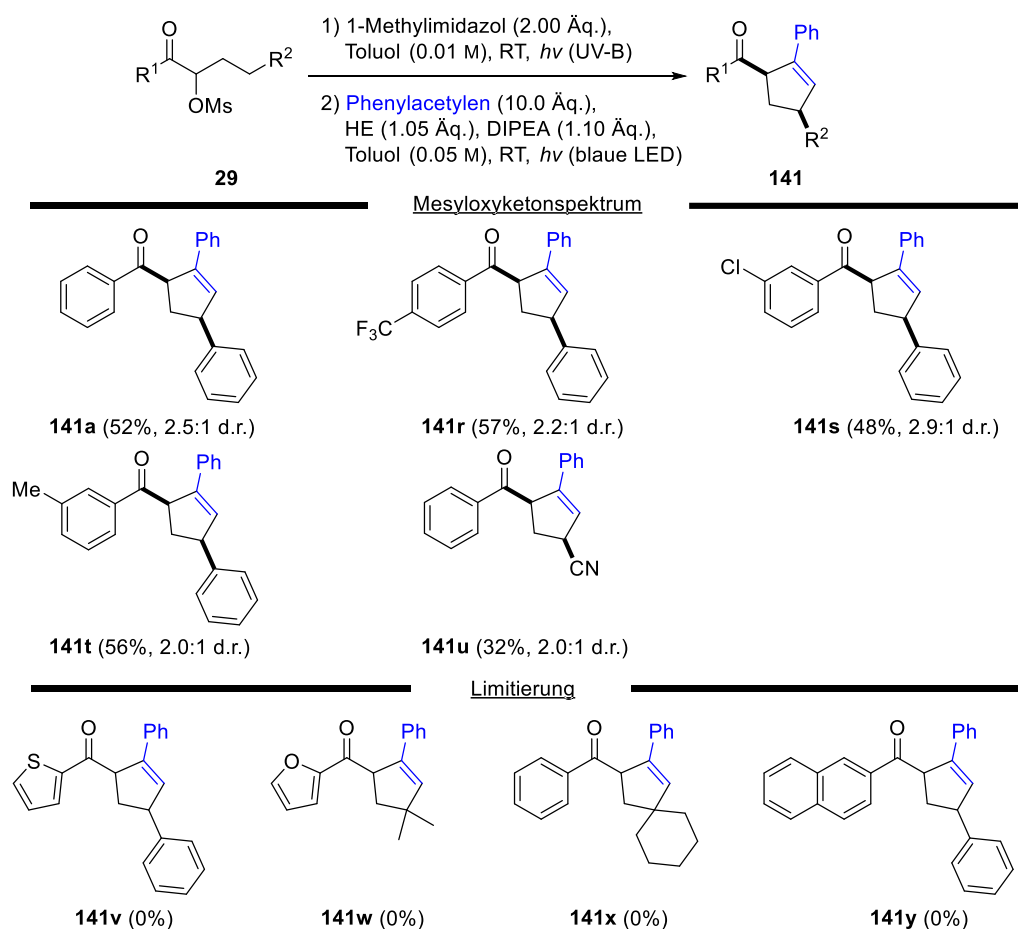
Der entsprechende Testansatz zeigte jedoch auch nach verlängerter Bestrahlungszeit keinen Umsatz des Cyclopropanintermediats (Schema 68). Nach Abbruch der Reaktion und chromatografischer Reinigung konnte mit dem Cyclopropan **30a** das entsprechende Ringerweiterungsprodukt jedoch wieder in vergleichbarer Ausbeute wie in den vorangegangenen Versuchsreihen erhalten werden. Als Ursache für die ausbleibende Ringerweiterung konnte nach einigen Testreaktionen das im Rahmen der Photoisomerisierung als Nebenprodukt anfallende Methansulfonatsalz des Protonenfängers identifiziert werden. Nachdem auch eine Variation des Protonenfängers in der Photoisomerisierung keine Verbesserung zeigte, wurde der in Kapitel 3.2.2 angesprochene Vorteil der vollständigen Unlöslichkeit des Salzes in Toluol genutzt und dieses über Filtration nach abgeschlossener Cyclopropansynthese aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Ein zusätzlicher Vorteil ergibt sich über die Möglichkeit eine höhere Konzentration für die

Folgereaktion zu wählen, welche im Rahmen der Optimierungsversuchsreihe höhere Ausbeuten lieferte.



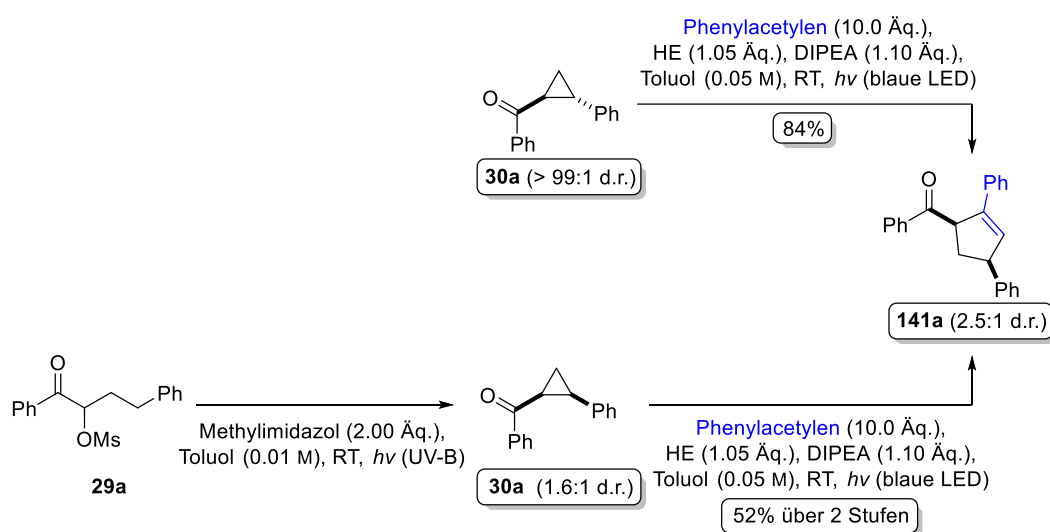
Schema 68: Versuche zur Übertragung der metallfreien Ringerweiterung auf photochemisch generierte Cyclopropane.

Mit dieser Modifizierung wurde im Anschluss der Einfluss verschiedener Substituenten sowohl auf den Photoisomerisierungs- als auch auf den Ringerweiterungsschritt in der teleskopierten Sequenz untersucht (siehe Schema 69).



Schema 69: Mesyloxyketonsubstratspektrum und Limitierung im Rahmen der metallfreien Ringerweiterung.

Die Beurteilung der Effizienz der Photoisomerisierung erfolgte dabei ausschließlich über HPLC/ESI-MS. In diesem Zusammenhang wurde auch ein direkter Zusammenhang zwischen Reaktionszeit und Resultat festgestellt: Betrug die Reaktionszeit für die Norrish-Yang-Reaktion länger als eine Stunde, so wurden über HPLC/ESI-MS qualitativ auch eine komplexere Reaktionsmischung beobachtet und nach der Ringerweiterung schlechtere Ausbeuten erhalten. Die Dekoration des R¹-Aromaten mit Trifluormethyl-(**141r**), Chlor- (**141s**) oder Methylsubstituenten (**141t**) an verschiedenen Positionen lieferte über zwei Stufen vergleichbare moderate Ausbeuten wie der unsubstituierte Aromat **141a** (48–57%). In diesem Zusammenhang konnte der zuvor beschriebene stereokonvergente Effekt der Photoredoxreaktionen inhärenten Radikalzwischenstufen anhand eines direkten Vergleichs zwischen einstufiger und zweistufiger Methode in der Darstellung von Cyclopenten **141a** demonstriert werden (siehe Schema 70).



Schema 70: Gegenüberstellung von Ausbeute und Diastereoselektivität der Cyclopentensynthese ausgehend von Cyclopropan **30a** und Mesyloxyketon **29a**.

Obwohl im Rahmen der in Kapitel 3.2.2 angesprochenen Optimierungsversuche demonstriert wurde, dass die Photoisomerisierung unter den gewählten Bedingungen nur einen geringen Diastereomerenüberschuss aufweist und dieser sogar zugunsten des (1,2-*cis*)-Isomers ausfällt, konnte im Rahmen der Ringerweiterung über beide Methoden ein identisches Diastereomerenverhältnis von 2.5:1 zugunsten des (1,4-*cis*)-Diastereomers von Cyclisierungsprodukt **141a** bestimmt werden. In diesem Zusammenhang sei noch einmal erwähnt, dass die Gruppe um Yoon in den Publikationen zur tandemkatalysierten formalen [3+2]-Cycloaddition bereits die Racemisierung von Cyclopropan **30** vor der Ringerweiterung beobachteten, dessen Diastereomere im Verlauf der Cyclisierung aber beide produktbildend verbraucht wurden.^[88, 113]

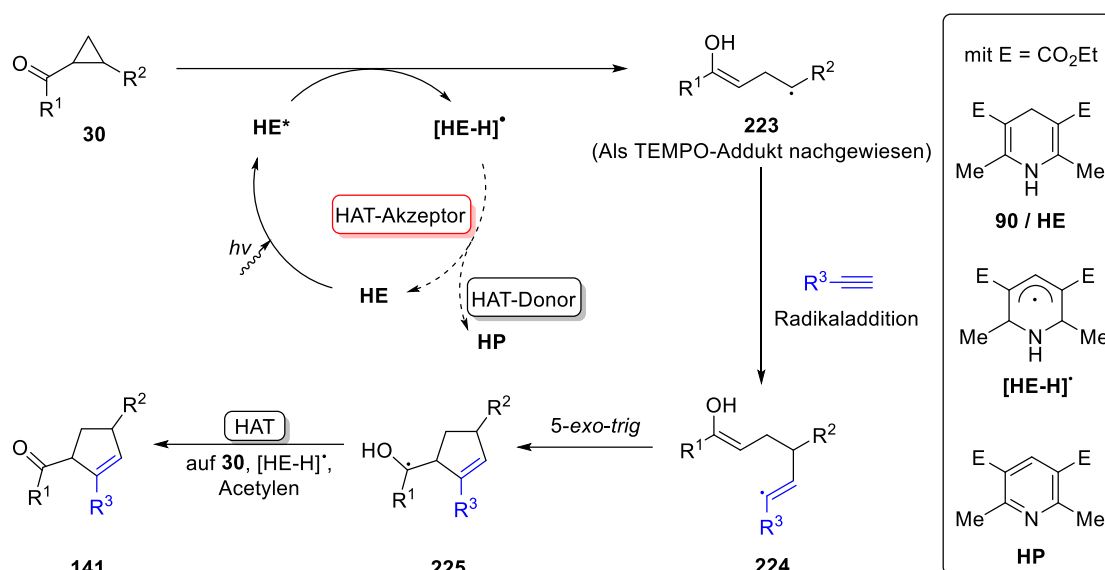
Die Reaktionssequenz ließ sich im Folgenden auch auf Mesyloxyketone übertragen bei welchen das β -Enolradikal **223** keine Benzylstabilisierung erfährt. Das Nitrilsubstituierte Mesyloxyketon **29i** lieferte das Cyclisierungsprodukt **141u** zwar in einer vergleichsweise geringen Ausbeute von 32%, was über HPLC/ESI-MS jedoch über die erhöhte Bildung von Hydrierungsprodukten im Rahmen von HAT-Reaktionen des Hantzsch-Ester mit dem α -Nitrilradikal verstanden werden kann. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass solche Produkte in der Untersuchung des Substratspektrums ansonsten stets nur in Spuren detektiert werden konnten. In der Literatur

finden sich zudem zahlreiche Beispiele für Hantzsch-Ester vermittelte Hydrierungen von elektronisch vergleichbaren α -Keto-radikalen (siehe auch Kapitel 3.2.9). Eine umfangreiche Variation des R^1 - und vor allem des R^2 -Substituenten konnte aufgrund der mit der Corona-Pandemie einhergehenden Einschränkungen im Laboralltag nicht vorgenommen werden, jedoch zeigte sich im Folgenden vor allem die Photoisomerisierung als weniger robust als zunächst angenommen. Sowohl die Verwendung von heteroaromatischen als auch polycyclischen R^1 -Substituenten am Mesyloxyketon äußerte sich in einer ineffizienten Photoisomerisierung. Während die Einführung eines 2-Thienyl- und eines 2-Furylrests sehr komplexe Gemische lieferte, die im Rahmen der angeschlossenen Ringerweiterung entsprechend nur Spuren der Cyclisierungsprodukte **141v** und **141w** generierten, zeigte das Naphthylderivat **141y** auch nach verlängerter Reaktionszeit und Variation der Anregungswellenlänge keinen Umsatz. Auch die Bildung von Spiro-Cyclopenten **141x** wurde über die entwickelte Reaktionssequenz nicht beobachtet. In diesem Fall fällt die Begründung jedoch schwerer: Über HPLC/ESI-MS konnte, wenn auch qualitativ in geringeren Mengen, die Zielmasse des entsprechenden Cyclopropans nach der Photoisomerisierung detektiert werden, welche sich im weiteren Verlauf jedoch nicht in das Cyclisierungsprodukt umsetzen ließ. Da das Substratspektrum der Cyclopropane auch für eine Eignung teritärer Radikalzwischenstufen spricht, ist das Ausbleiben der Cycloaddition in diesem Fall also vermutlich auf den sterischen Einfluss der starrereren Cyclohexylgruppe zurückzuführen.

Die angedachte Totalsynthese von Isomyomontanon **217** (vergleiche Kapitel 3.2.5), welche als Motivation für die Entwicklung der beschriebenen Methode diente, erwies sich aufgrund der beobachteten Limitierungen aus mehreren Gründen als nicht realisierbar. Erstens zeigte die Photoisomerisierung für heteroaromatische R^1 -Substituenten sehr geringe Ausbeuten (Schema 69). Selbst unter der unwahrscheinlichen Annahme, dass der Wechsel auf den 3-Furylsubstituenten die beobachteten Probleme umgeht, zeigte sich die Ringerweiterung zusätzlich nicht auf monoalkylierte Cyclopropane übertragbar. Aus einer Kombination dieser Gründe wurde dieses Projekt an dieser Stelle nicht weiterverfolgt.

Mechanistische Untersuchungen der metallfreien Ringerweiterung

Auf den in den vorherigen Abschnitten gesammelten Beobachtungen aufbauend wurde im Anschluss der Mechanismus der metallfreien Ringerweiterung untersucht. Der von der Gruppe um Yoon für den Übergangsmetallbasierten Katalysator $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{PF}_6$ formulierte und in Kapitel 1.2.2 beschriebene redoxneutrale Mechanismus lässt sich in dieser Form nicht auf die Dihydropyridine übertragen, da diese ausschließlich als Photoreduktionsmittel bekannt sind und nach SET-Oxidation meist als potente HAT-Donoren in entsprechenden Folgereaktionen auftreten.^[140-141] In Schema 71 ist der für die metallfreie Ringerweiterung vermutete Mechanismus unter Verwendung des Hantzsch-Esters gezeigt, welcher im Folgenden anhand von diversen Kontrollexperimenten verifiziert wurde. Beginnend wurde die Eignung des Hantzsch-Esters für die Generierung von ringgeöffneten Radikal **223** unter Verwendung von TEMPO als Radikalfänger untersucht. Eine vergleichbare Struktur wie **223** wurde in der Literatur auch als Schlüsselintermediat in den tandemkatalysierten Arbeiten formuliert.^[88, 113] Der Einsatz von TEMPO inhibierte die Ringerweiterung vollständig und lieferte zusätzlich das TEMPO-Addukt von β -Enolradikal **223**. Dieses konnte über HR/ESI-MS verifiziert und auch in seiner Regiochemie über den Vergleich der Retentionszeiten (HPLC/ESI-MS) von Reaktionsmischung und Reinstoff (vergleiche Kapitel 3.2.9) bestätigt werden.



Schema 71: Vorgeschlagener Mechanismus der Hantzsch-Ester vermittelten Ringerweiterung von Ketocyclopropanen.

Weitergehend wurde die für solche Reaktionen häufig beschriebene Bildung eines EDA-Komplexes zwischen Hantzsch-Ester **90** und DIPEA beziehungsweise Cyclopropan **30a** über UV-Vis-Titrationsexperimente nicht beobachtet (Abbildung 17, Mitte). Des Weiteren zeigt der Vergleich der Potentiale die Eignung des Hantzsch-Esters (berechnet: $E_{1/2}(\mathbf{90}^{•+}/\mathbf{90}^*) = -2.28$ V vs. SCE)^[138] für einen Eielektronenübertrag auf Modellcyclopropan **30a** (gemessen: $E_{1/2}(\mathbf{30a}/\mathbf{30a}^{•-}) = -2.01$ V vs. SCE in MeCN, siehe Kapitel 7.5), was auch im Rahmen von Fluoreszenzquenching-Studien mit allen Reaktionsteilnehmern nachverfolgt werden konnte, wo sich **30a** als potentester Fluoreszenzlöcher des Hantzsch-Esters zeigte (Abbildung 17, oben). Demzufolge kann das Durchlaufen von Zwischenstufe **223** nach SET-Reduktion und Protonentransfer (kurz PT) durch den angeregten Hantzsch-Ester als gesichert angenommen werden. Mechanistisch sind hierbei sowohl eine sequenzielle Abfolge von SET und PT wie auch ein konzertierter Mechanismus (HAT oder PCET, kurz für *proton coupled electron transfer*) denkbar.^[140-141, 252-253] Der essenzielle Unterschied zwischen PCET- und HAT-Reaktionen liegt in der Umgebung des übertragenden Protons und Elektrons. Beim HAT stammen Elektron und Proton aus dem gleichen Orbital, während der Übertrag beim PCET aus verschiedenen Orbitalen erfolgt. Beide Varianten sind für Hantzsch-Ester-medierte Reaktionen beschrieben.^[252-253] Eine Radikaladdition an die Dreifachbindung des Alkins liefert das stabilisiertere Regioisomer von sp-Radikal **224**, welches nach Baldwin im Rahmen einer 5-*exo-trig*-Cyclisierung zum Ketylradikal **225** überführt wird. Diese Cyclisierung wurde von [REDACTED] vor allem in Hinblick auf die beobachtete Diastereoselektivität über DFT-Rechnungen auf dem uM06-2X-D3/6-31+G(d,p)/SMD(toluene) Niveau näher untersucht. Die Ergebnisse werden auf Seite 103 noch einmal im Detail aufgegriffen, zeigen aber hohe Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten und festigen so den postulierten Reaktionsmechanismus. Die Reaktion von Ketylradikal **225** zum Cyclopenten **141** ist aufgrund der beschränkten Fähigkeit der Dihydropyridine für eine Regeneration des „Photokatalysators“ über eine SET-Oxidation im Rahmen eines oxidativen Quenching-Cyclus nicht zu verstehen und erfordert einen alternativen Mechanismus zu dem Vorschlag aus den Arbeiten um Yoon.^[113] Ein deutlich wahrscheinlicherer Mechanismus für den vorliegenden Fall ergibt sich, wenn das Ketylradikal **225** als HAT-Donor fungiert und so den redoxneutralen Charakter der Ringerweiterung erfüllt.

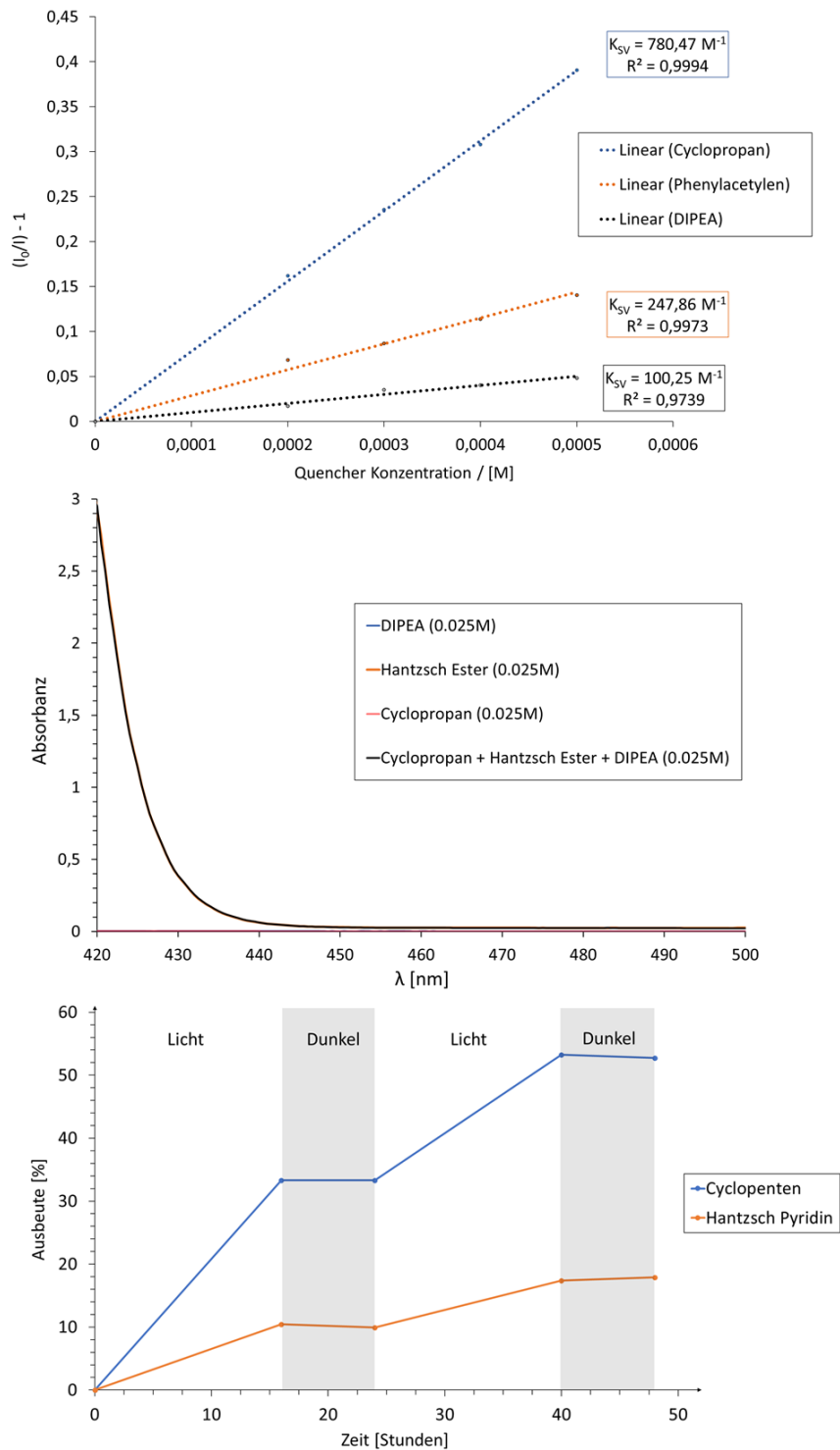


Abbildung 17: Mechanismusrelevante Kontrollreaktionen zur metallfreien Ringerweiterung von Ketocyclopropanen: a) Darstellung der Fluoreszenzlöschung des HE ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$ in Chloroform) durch die beteiligten Reaktionskomponenten (Stern-Volmer Diagramm), b) Vergleich der Absorptionsspektren der einzelnen Reaktionskomponenten mit der Mischung im für EDA Komplexe relevanten Wellenlängenbereich ($\lambda = 420\text{--}500 \text{ nm}$), c) Licht-Dunkel Experiment im Rahmen der metallfreien Ringerweiterung.

Mögliche HAT-Akzeptoren sind noch unumgesetztes Cyclopropan **30**, das im Rahmen der Generierung des γ -Ketylradikals anfallende **[HE-H] \cdot** Radikal oder das terminale Acetylen **69**. Im Rahmen des Licht-Dunkel-Experiments konnte ein substöchiometrischer Verbrauch des Hantzsch-Esters festgestellt werden, sodass zumindest teilweise katalytische Reaktionspfade innerhalb der Reaktion präsent sein müssen. Für den untersuchten Fall ist besonders ein HAT zu Cyclopropan **30** und **[HE-H] \cdot** Radikal relevant, da die Produktbildung in diesen Fällen nach Initiation entkoppelt von einem Verbrauch an Hantzsch-Ester abläuft und dieser somit katalytisch wirkt. Ein HAT auf **30** entspricht einem Radikalkettenmechanismus, welcher auch in den Publikationen der Arbeitsgruppe um Yoon zur Tandemkatalyse diskutiert wurde.^[88, 113] Das unten in Abbildung 17 veranschaulichte Ergebnis des Licht-Dunkel-Experiments zeigte jedoch keine Produktbildung in den Dunkelphasen, was gegen einen ausgeprägten Radikalkettenmechanismus spricht. In diesem Zusammenhang findet sich aber auch eine interessante Veröffentlichung der Gruppe um Yoon, welche die Bewertung von Radikalkettenmechanismen über Licht-Dunkel-Experimente in Zweifel zieht.^[254] Gerade sehr kurze Radikalketten können aufgrund der zeitlichen Auflösung der verwendeten Untersuchungsmethoden letztlich nicht detektiert werden, was im Rahmen der Veröffentlichung unter anderem am Beispiel einiger der in Kapitel 1.2.3 beschriebenen Reaktionen demonstriert werden konnte.^[254] Alternativ könnte die Regeneration von Dihydropyridin **90** auch über einen Rücktransfer des H-Atoms auf das **[HE-H] \cdot** Radikal erfolgen. Die im Rahmen des Licht-Dunkel-Experiment über $^1\text{H-NMR}$ ermittelte Bildung von ungefähr drei Molekülen Cyclopenten **141** auf ein Molekül Hantzsch Pyridin (**HP**) spricht letztlich für eine Konkurrenz der diskutierten katalytischen Mechanismen mit HAT-Übertragungsreaktionen von Ketylradikal **225** und **[HE-H] \cdot** Radikal auf das terminale Alkin mit anschließender Oligo- oder Polymerisation. Obwohl solche Produkte über die gängigen Methoden nicht nachgewiesen werden konnten, zeigte die Reisolation des nicht flüchtigen terminalen Acetylens bei der Synthese von Cyclopenten **141x** einen Verbrauch von etwa 3.50 Äquivalenten bezogen auf das Cyclopropan und festigte damit die getroffene Annahme.

Untersuchung der Diastereoselektivität im Rahmen der metallfreien Ringerweiterung

Wie bereits beschrieben, wurden im Rahmen der Substrattabelle der Ringerweiterung stets die bevorzugte Bildung des (1,4-*cis*)-Diastereomers von **141** mit Verhältnissen zwischen 3:1 und 2:1 beobachtet. Im Rahmen einer DFT-Methode wurde dieser Zusammenhang von XXXXXXXXXX über die Energien der beteiligten Zwischenstrukturen und Übergangszustände der möglichen Diastereomere von Cyclopenten **141a** auf dem uM06-2X-D3/6-31+G(d,p)/SMD(toluene) Niveau für eine Reaktionstemperatur von 25 °C (298 K) näher untersucht. Die optimierten Vorläuferstrukturen **224a**, die zu den beiden Diastereomeren führen, weisen dabei erwartungsgemäß die gleiche Energie auf. Für die Cyclisierungsketylradikale (1,4-*cis*)-**225a** und (1,4-*trans*)-**225a** zeigten die Rechnungen nur eine marginale Energiedifferenz, die sogar zugunsten des (1,4-*trans*)-Radikals ausfällt und somit eine thermodynamische Äquilibrierung im Rahmen einer Gleichgewichtsreaktion als unwahrscheinlich erscheinen lässt. Die hohe Energiebarriere im Rahmen der Rückreaktion mit einhergehendem C-C-Bindungsbruch und Bildung eines sp-Radikals spricht ebenfalls gegen diese Möglichkeit. Natürlich entsprechen die Energien der Ketylradikale **225a** nicht denen der finalen Cyclisierungsprodukte **141a**, jedoch zeigen sie aufgrund der zu diesem Zeitpunkt bereits festgelegten Stereozentren eine signifikante Tendenz. Dagegen zeigte sich die Differenz zwischen den Energien der Übergangszustände als sehr gut mit den experimentellen Daten vereinbar.

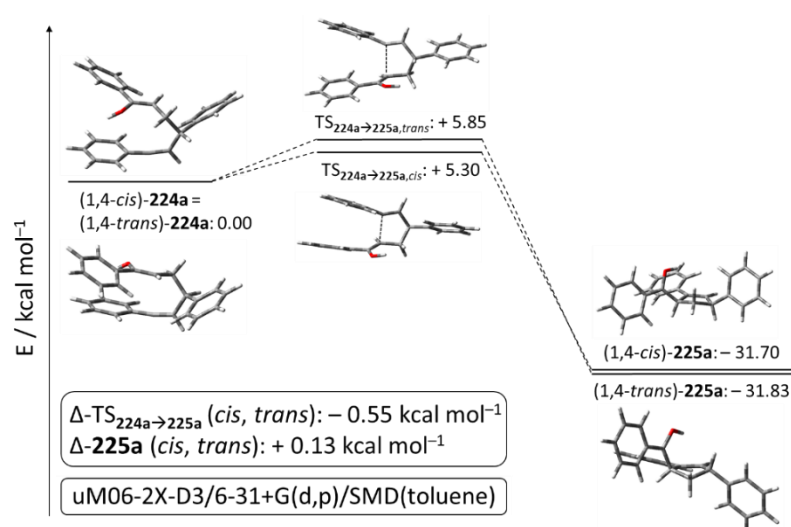


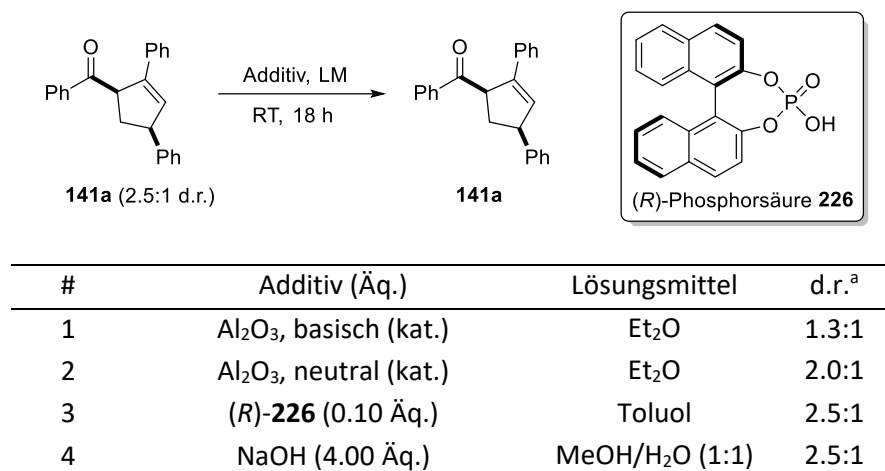
Abbildung 18: Darstellung der von [REDACTED] berechneten Energien der beteiligten Zwischenstufen und Intermediate im Rahmen der 5-*exo-trig*-Cyclisierung auf dem uM06-2X-D3/6-31+G(d,p)/SMD(toluene) Niveau.

Im Fall einer bekannten Energiedifferenz zwischen den Übergangszuständen der möglichen Produkte einer kinetisch kontrollierten Reaktion kann das Verhältnis zwischen den Produkten über die folgende Formel abgeschätzt werden, welche sich von der freien (Gibbs-)Enthalpie ableitet.^[255]

$$\text{d.r. (berechnet)} = \frac{k_A}{k_B} = \frac{[A]}{[B]} = e^{-\Delta\Delta G^\ddagger/RT} = e^{-(\Delta G_A^\ddagger - \Delta G_B^\ddagger)/RT} \quad (1)$$

Diese wird unter anderem zur Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen von stereoselektiven Reaktionen verwendet und kann auch auf die Bestimmung von Diastereoselektivitäten angewendet werden. Bei Raumtemperatur (25 °C bzw. 298 K) ergibt sich aus der Energiedifferenz von 0.55 kcal mol⁻¹ dabei über Formel 1 ein kalkulierter Diastereomerenüberschuss von 2.5:1, was exakt den experimentellen Daten (siehe Schema 63) entspricht. Die DFT-gestützten Rechnungen sprechen entsprechend eindeutig für eine kinetische Kontrolle im Rahmen der 5-*exo-trig*-Cyclisierung.

Um die theoretischen Daten mit experimentellen Ergebnissen zu stützen, wurde im Folgenden eine Isomerisierung des α -Ketostereozentrums über eine Aktivierung der Carbonylfunktion untersucht. In diesem Zusammenhang sollte zudem untersucht werden, ob die Position der Doppelbindung durch die Aktivierung an die konjugierte 1-Position im Cyclopenten isomerisiert. Die Aktivierung der Carbonylfunktion ist dabei sowohl über (chirale) Brønsted-Säuren oder -Basen sowie Lewis-Säuren denkbar und verläuft mechanistisch über stabilisierte Enol oder Enolat Zwischenstufen. Eine solche Aktivierung zur Equilibrierung von α -Ketostereozentren wurde unter anderem bereits im Arbeitskreis unter Aluminiumoxid-Katalyse demonstriert.^[256] Die für diese Versuchsreihe getesteten Bedingungen sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

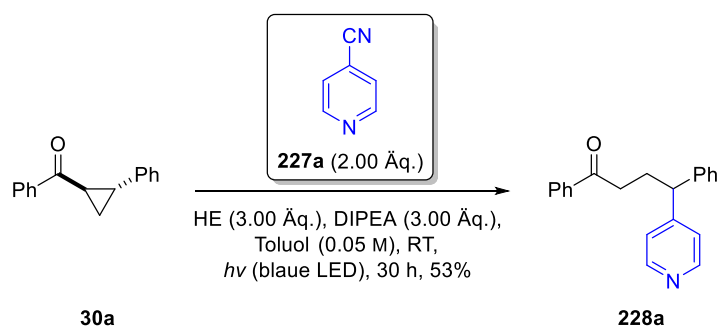
Tabelle 26: Testansätze zur Isomerisierung des α -Keto-Stereozentrums von Cyclopenten **141a**.

^adas Diastereomerenverhältnis wurde über ¹H-NMR bestimmt.

Während sowohl die Verwendung der chiralen Phosphorsäure (R)-(-)-1,1'-Binaphthalen-2,2'-diylhydrogenphosphat **226** (Eintrag 3) als auch von Natriumhydroxid (Eintrag 4) keinen Einfluss auf das Diastereomerenverhältnis zeigte, konnte sowohl mit basischem als auch mit neutralem Aluminiumoxid eine Verschiebung beim Diastereomerenverhältnis beobachtet werden (Einträge 1+2). Wie über die theoretischen Daten vorhergesagt, führte die thermodynamische Equilibrierung dabei jedoch ausschließlich zu einem Verlust an Diastereoselektivität.

3.2.8 Metallfreie lichtvermittelte Radikal-Radikal-Kupplung mit Cyanopyridinen

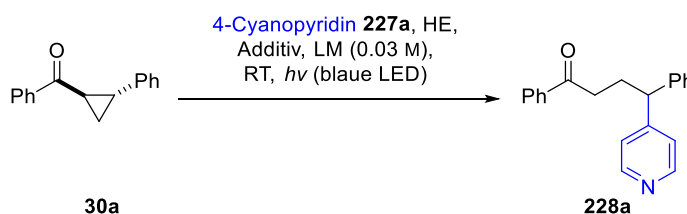
Aufbauend auf dem Mechanismus der metallfreien Ringerweiterung der Donor-Akzeptor-Cyclopropane **30** mit dem ringgeöffnetem Radikal **223** als Schlüsselintermediat (vgl. Kapitel 3.2.8) wurde im Folgenden die Verwendung alternativer Reaktionspartner angedacht. In diesem Zusammenhang wurden aus Zeitgründen vornehmlich Reaktionspartner getestet, die von Mitgliedern des Arbeitskreises in anderen photoredoxmedierten Arbeiten bereits untersucht wurden.



Schema 72: Testansätze zur HE-medierten Synthese von γ -heteroalkylierten Keton **228a** unter Verwendung von 4-Cyanopyridin **227a** und Ketocyclopropan **30a** als Radikalquellen.

Testansätze mit Vinylsulfonen^[257-259] oder Ethinylsulfonen^[260] als Radikalakzeptoren, bei welchen die Produktbildung über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus erfolgen sollte, zeigten in diesem Zusammenhang keine Produktbildung. Dagegen konnte bereits in ersten Versuchen mit 4-Cyanopyridin **227a** das γ -pyridinylierte Keton **228a** erhalten werden (Schema 72). Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Additions-Eliminierungs-Mechanismus wirkt der angeregte Hantzsch-Ester in diesem Fall sowohl als SET-Donor für Cyclopropan **30** als auch für Cyanopyridin **227**, dessen Radikalanion aufgrund von Coulombrepulsionskräften eine hohe Lebenszeit und geringe Dimerisierungstendenz aufweist (*persistent radical effect*).^[261] Entsprechend wurde zunächst ein deutlich höherer Überschuss an Hantzsch Ester als in der Ringerweiterung verwendet. Die Produktbildung erfolgt über eine Radikal-Radikal-Kupplung gefolgt von einer mit Cyanideliminierung begleiteten Aromatisierung (*vide infra*). Die in Tabelle 27 abgebildete kurze Optimierung der Reaktionsbedingungen im Rahmen einer Variation von Lösungsmittel, Additiv, sowie Äquivalenten der beteiligten Reaktionskomponenten zeigte die höchste Ausbeute für MTBE als Lösungsmittel (Tabelle 27, Einträge 1–3). In diesem Fall zeigte sich gerade für Acetonitril das C-C-Kopplungsprodukt von **227a** und $[\text{HE-H}]^{\bullet}$ Radikal als ausbeutemindernd, welches in Toluol in verringerter Menge und in MTBE fast gar nicht auftrat. Des Weiteren konnte für diese Reaktion kein Einfluss des Aminadditivs auf die Ausbeute beobachtet werden (Eintrag 4). Die Variation der Äquivalente von sowohl Hantzsch-Ester als auch **227a** (Einträge 49) ermöglichte bei vergleichbarer Ausbeute die Verringerung der Reaktionspartner auf 1.30 Äquivalente Cyanopyridin und 2.30 Äquivalente Hantzsch-Ester. Eine weitere Verringerung sowie die Verwendung von im Bezug auf beide Radikalquellen substöchiometrischen Mengen an Hantzsch-Ester äußerte sich dagegen in einer verringerten Ausbeute (Eintrag 9).

Tabelle 27: Optimierung der HE medierte Radikal-Radikal Kupplung ausgehend von Cyclopropan **30a** und 4-Cyanopyridin **227a**.

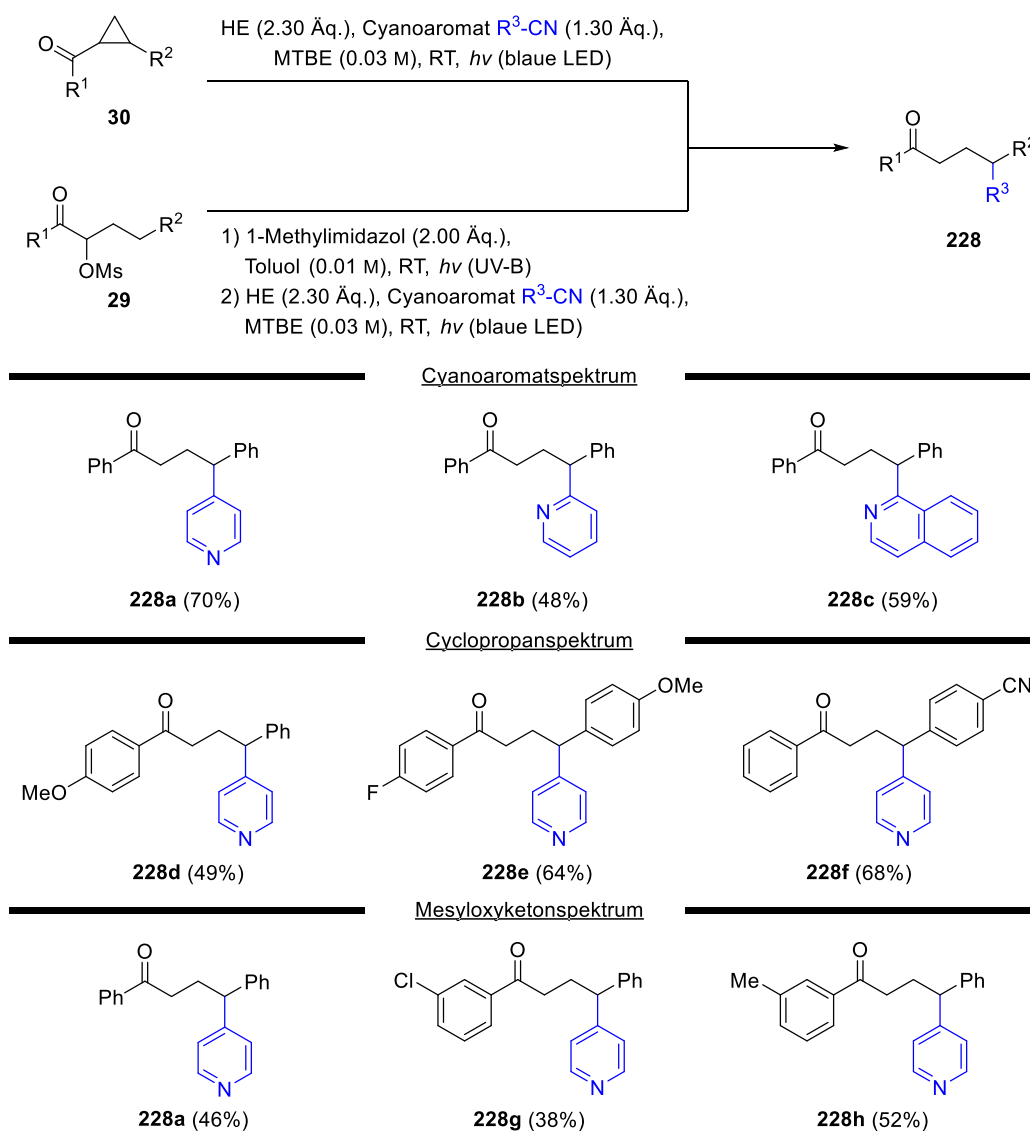


#	Lösungsmittel	Äq. HE	Äq. 227a	Additiv (Äq.)	Ausbeute ^a
1	Toluol	3.00	2.00	DIPEA (3.00)	53%
2	MeCN	3.00	2.00	DIPEA (3.00)	53%
3	MTBE	3.00	2.00	DIPEA (3.00)	59%
4	MTBE	3.00	2.00	-	60%
5	MTBE	2.00	1.50	-	61%
6	MTBE	2.50	1.50	-	68%
7	MTBE	2.40	1.40	-	66%
8	MTBE	2.30	1.30	-	71%
9	MTBE	2.20	1.20	-	58%
10	MTBE	-	1.20	-	0%
11 ^b	MTBE	2.20	1.20	-	0%

^aberechnet über ¹H-NMR mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol als internem Standard,

^bKontrollreaktion unter Lichtausschluss.

Auch hier zeigten die Kontrollexperimente ohne Photoreduktionsmittel (Eintrag 10) und ohne Licht (Eintrag 11) keine Produktbildung und verifizierten die Relevanz des Hantzsch-Esters als Photoreduktionsmittel für die entwickelte Reaktion. Im Folgenden wurde die Robustheit der Reaktion in der einstufigen Methode sowie eine mögliche Übertragung auf die photogenerierten Cyclopropane im Rahmen der in Kapitel 3.2.8 beschriebenen teleskopierten zweistufigen Sequenz unter Verwendung von ausgewählten Beispielen an Cyanoaromaten **227**, Cyclopropanen **30** und Mesyloxyketonen **29** untersucht (Schema 73).



Schema 73: Substratspektrum der Hantzsch-Ester medierten Radikal-Radikal-Kupplung ausgehend von (photogenerierten) Ketocyclopropanen und Cyanoaromaten.

Die Methode konnte dabei auf die gängigen cyanoaromatischen Grundkörper übertragen werden. Sowohl 4-Cyanopyridin **227a** als auch 2-Cyanopyridin **227b** lieferten die entsprechenden γ -pyridinylierten Ketone (70% für **228a**, 48% für **228b**). Die deutlich geringere Ausbeute des 2-Analogs **228b** lässt sich dabei leicht über die arbeitskreisinternen Vorarbeiten verstehen. In einer seiner Publikationen konnte XXXXXXXXXX auch durch DFT-gestützte Untersuchungen

von [REDACTED] und [REDACTED] die Elektronendichteverteilung der reaktiv gebildeten Radikalanionen von 4-Cyanopyridin und 2-Cyanopyridin in einen direkten Zusammenhang mit den variierenden Ausbeuten bringen. Die Untersuchungen zeigten im Gegensatz zum 4-substituierten Derivat beim Radikalanion von **227b** neben der erwarteten Elektronendichte am *ipso*-Kohlenstoff auch eine signifikante Elektronendichte an der 5-Position.^[258] Über diese Untersuchungen konnten die um bis zu 50% niedrigeren Ausbeuten der unsubstituierten 2-Analoga in den relevanten Publikationen von [REDACTED] mit theoretischen Daten untermauert werden.^[258, 262-263] Erwartungsgemäß zeigte die Verwendung des benzoanellierten 1-Cyanoisochinolins **227c** mit blockierter 5-Position eine höhere Ausbeute am gekuppelten Produkt **228c** (59%). Die Variation von R¹- und R²-Aromaten zeigten vergleichbare Tendenzen wie bei der Ringerweiterung: Sowohl elektronenschiebende wie auch elektronenziehende Substituenten am R²-Aromaten zeigten nur marginalen Einfluss auf die Ausbeute (64% für **228e** und 68% für **228f**), während ein Methoxysubstituent an R¹ wieder zu einer verlängerten Reaktionszeit und verringerter Ausbeute an **228d** (49%) führte. Auch die zweistufige Sequenz zeigte vergleichbare Ergebnisse wie bei der Ringerweiterung und lieferte die γ -pyridinylierten Ketone **228a** sowie **228g–h** in 38–52%.

Mechanistisch folgt die vorgestellte Reaktion dabei den bereits beschriebenen Wegen. Der Hantzsch-Ester mit seinem sehr hohen Photoreduktionspotential von berechneten -2.28 V vs. SCE^[138] fungiert sowohl als potenter SET-Donor für das Cyclopropan **30a** ($E_{1/2}(\mathbf{30a}/\mathbf{30a}^{\cdot-}) = -2.01$ V vs. SCE) als auch für das Cyanopyridin **227a** ($E_{1/2}(\mathbf{227a}/\mathbf{227a}^{\cdot-}) = -1.87$ V vs. SCE^[264]). Auch die in Abbildung 19 über ein Stern-Volmer-Diagramm veranschaulichten Fluoreszenzlöschungsraten der beiden oxidativen Quencher liegen in einem vergleichbaren Rahmen, wobei die Stern-Volmer-Konstante von **227a** durch die Potentialdifferenz der beiden Substrate erwartungsgemäß leicht höher ausfällt. Weitere Evidenz für die Fähigkeit des Hantzsch-Esters in der Generierung der persistenten Radikalanionen **229** findet sich in Arbeiten der Gruppe um Chu, die bereits die Generierung solcher persistenter Radikale über den Hantzsch-Ester demonstrieren konnten.^[251]

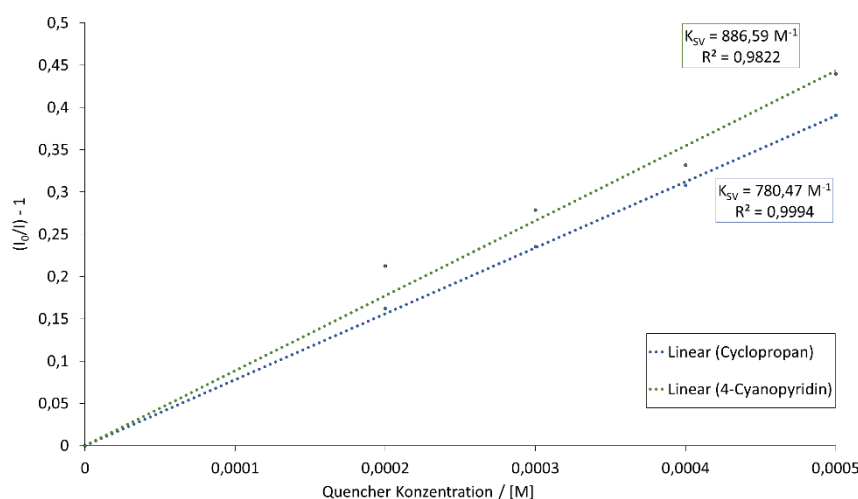
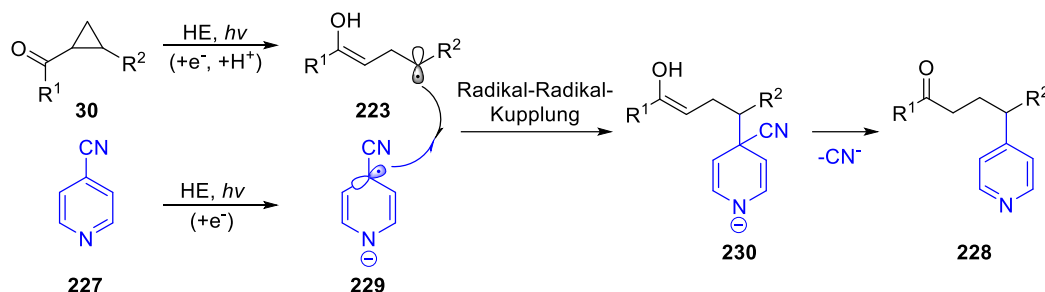


Abbildung 19: Darstellung der Fluoreszenzlöschung des HE (5×10^{-4} M in Chloroform) durch die beteiligten Reaktionskomponenten im Rahmen eines Stern-Volmer-Diagramms.

Über einen SET werden also zunächst bevorzugt die Radikalanionen des Cyanoaromats in der Reaktionslösung kumuliert, die schließlich über eine Radikal-Radikal-Kupplung mit den über PET und PT gebildeten β -Enolradikalen **223** rekombinieren.



Schema 74: Vorgeschlagener Mechanismus der HE-vermittelten Radikal-Radikal-Kupplung ausgehend von Cyclopropanen und Cyanoaromaten.

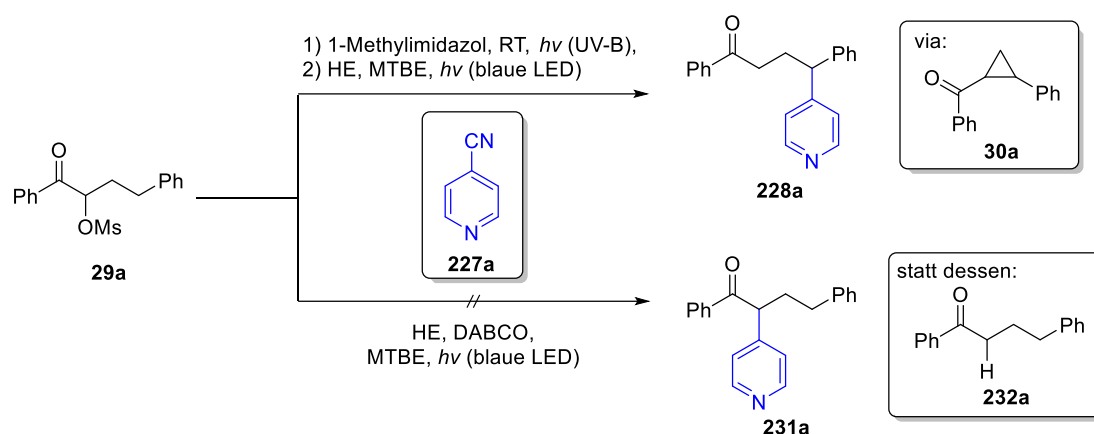
Der bereits beschriebene und in Folge der Coulomb-Repulsion auftretende *persistent radical effect* verringert dabei mögliche Nebenreaktionen wie die Dimerisierung von Radikalanionen **229**. In diesem Zusammenhang zeigte sich auch die Wahl des Lösungsmittels entscheidend, um eine gerade für Acetonitril beobachtete Rekombination zwischen $[\text{HE-H}]^{\bullet}$ Radikal und dem Radikalanion **229** zu unterdrücken. Die unterscheidbare Reaktivität basiert dabei vermutlich auf Löslichkeitseffekten, da der Hantzsch-Ester sowohl in Toluol als auch in MTBE eine deutlich geringere Löslichkeit als in Acetonitril aufweist. Die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst dadurch vermutlich entscheidend das Verhältnis zwischen nebenprodukt- und produktbildenden Stoß (vgl. Stoßtheorie). Die Radikal-Radikal-Kupplung zwischen den Radikalen **223** und **229** liefert Anion **230**, welches unter Eliminierung des Cyanidians und Keto-Enol-Tautomerie zum finalen Produkt **228** aromatisiert.

Versuche zu weiteren Folgereaktionen aufbauend auf der entwickelten photomedierte C-C-Radikalkupplung

Im Folgenden wurde durch Zugabe von Styrol zu den Standardbedingungen eine mögliche Dreikomponentenreaktion untersucht, bei der sich eines der Radikale zunächst in die Doppelbindung des Alkens addiert und im Folgenden über eine Rekombination mit dem anderen Reaktionspartner letztlich ein um zwei Kohlenstoffe verlängertes ϵ -hetaryliertes Keton liefern sollte. Solche Reaktionen wurden in den vergangenen Jahren aufgrund der hohen Variabilität und Komplexität im Produktspektrum verstärkt untersucht und auch in arbeitskreisinternen Arbeiten mit anderen Substraten bereits beschrieben.^[258-259] In der Literatur finden sich solche Methoden auch unter Verwendung des Hantzsch-Esters als Photoreduktionsmittel.^[251] Die entsprechenden Testreaktionen zeigten jedoch nicht das gewünschte, um zwei Kohlenstoffe verlängerte, Produkt, sodass dieser Ansatz verworfen wurde.

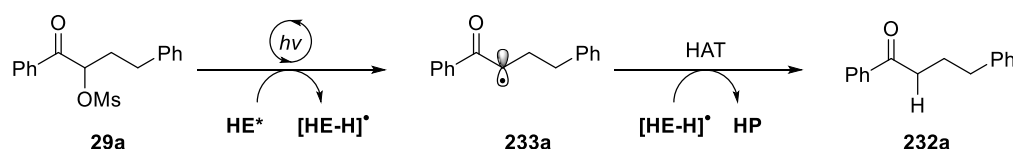
Abschließend wurde die Möglichkeit zur wellenlängenselektiven Adressierung verschiedener Positionen für die Hetarylierungen untersucht (Schema 75). Das Reduktionspotential von α -Mesyloxyketon **29a** sollte mit dem von Cyclopropan **30a** vergleichbar und die SET-Reduktion dieser Verbindung über das metallfreie Photoreduktionssystem dementsprechend ebenfalls

realisierbar sein. Die Bildung solcher α -Ketaradikale über tandemkatalysierte Methoden mit einem Übergangsmetallphotokatalysator und einer Lanthanoid-Lewis-Säure ist unter anderem durch die Gruppe um Zeitler für α -Acetoxyketone beschrieben und liefert nach *spin-center-shift* und Acetateliminierung das entsprechende α -Ketaradikal, welches von der Gruppe mit Styrolderivaten abgefangen werden konnte.^[265] Darauf aufbauend wurde die Übertragung der entwickelten Methode zur Synthese der γ -hetarylierten Ketone auf die Mesyloxyketone **29** zur Synthese entsprechender α -hetarylierter Ketone **231** angestrebt.



Schema 75: Gegenüberstellung der Versuche zur schaltbaren α - und γ -Arylierung von α -Mesyloxyketon **29a**.

Vergleichbar mit dem zuvor beschriebenen Mechanismus könnten die Ketone **231** über eine Radikal-Radikal-Kupplung zwischen den reaktiv generierten α -Ketaradikalen und den Radikalanionen des Cyanopyridins **229** realisiert werden. In Kombination mit der zuvor entwickelten Sequenz zur Generierung der γ -hetarylierten Ketone **228** würde somit eine wellenlängenselektive Adressierung der beiden Positionen ermöglicht werden. Im Rahmen der Testreaktionen wurde in diesem Zusammenhang auch nach Variation der Reaktionsparameter wie Lösungsmittel und Aminadditiv jedoch ausschließlich das Defunktionalisierungsprodukt **232a** erhalten.



Schema 76: Vermutlicher Mechanismus der Defunktionalisierung von Mesyloxyketon **29a**.

Eine solche Defunktionalisierung α -funktionalisierter Ketone wurde bereits in Kapitel 1.2.3 im Rahmen der Dehalogenierung entsprechender α -Haloketone gezeigt und auch für substituierte α -Hydroxyketone über eine Kombination von Übergangsmetallkatalysator und Hantzsch-Ester als reduktiven Quencher beschrieben.^[138, 265-266] Weitere Evidenz für die hervorragenden HAT-Akzeptor-Eigenschaften solcher Radikale wurde im Rahmen des Substratspektrums der metallfreien Ringerweiterung für den zu den Carbonylen isoelektronischen Nitrilrest beobachtet,

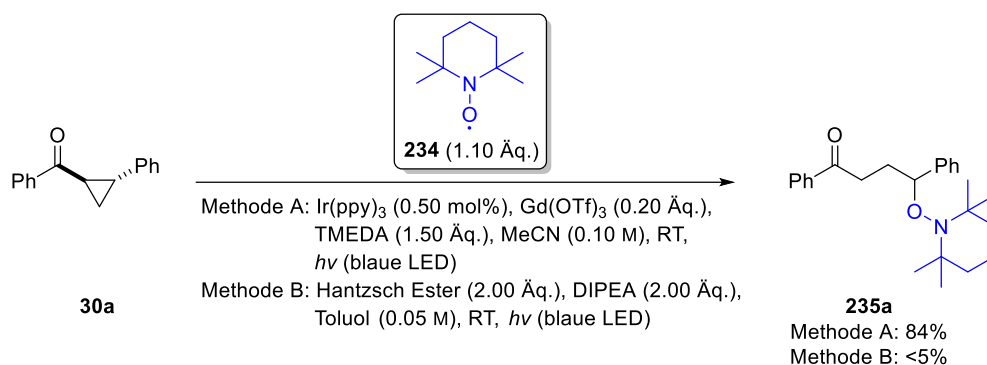
bei welchem entsprechende Hydrierungsprodukte in höherem Maße registriert wurden als bei den benzylstämmigen Derivaten (Kapitel 3.2.7). Aufgrund der Notwendigkeit einer Entwicklung eines neuen Katalysatorsystems wurde dieser Ansatz im Folgenden nicht weiterverfolgt, könnte unter Verwendung der tandemkatalysierten Methoden mit einem reduktiven Quencher ohne Möglichkeit eines HAT (z.B. DABCO) Produkte dieser Art jedoch trotzdem zugänglich machen. Über die Entwicklung einer solchen Methode wären ausgehend von α -Mesyloxyketon **29** durch die Wahl geeigneter Methoden Funktionalisierungen der α -, β - und γ -Position des Ketons möglich.

3.2.9 Weitere Folgereaktionen

Aus Zeitgründen wurden weitere Folgereaktionen der photogenerierbaren Ketocyclopropane nur angetestet. Diese sollen entsprechend im Folgenden lediglich kurz zusammengefasst werden.

Reaktionen reduktiv geöffneter Donor-Akzeptor-Cyclopropane mit persistenten Radikalen

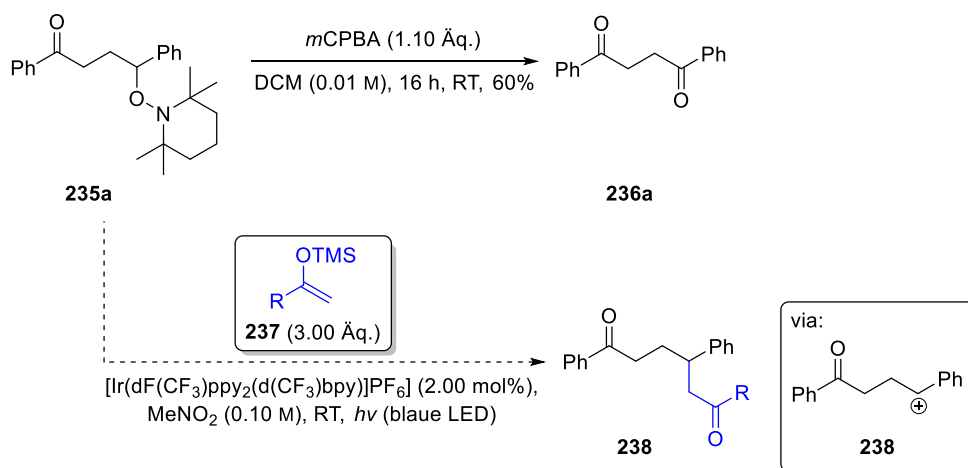
Im Rahmen der Untersuchung alternativer Reaktionspartner für die Cyclopropane **30** wurde im Rahmen der angedachten Rekombination der β -Enolradikale **223** mit persistenten Radikalen (Kapitel 3.2.8) auch die Generierung entsprechender TEMPO-Addukte getestet. Dementsprechend wurde das Modellcyclopropan **30a** sowohl unter den Standardbedingungen der Ringerweiterung als auch unter dem Tandemkatalysesystem aus $\text{Gd}(\text{OTf})_3$ und $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ mit dem persistenten TEMPO-Radikal **234** umgesetzt. Während über die Tandemkatalyse (Methode A) Verbindung **235a** in hohen Ausbeuten isoliert werden konnte, zeigte das zugesetzte TEMPO im Rahmen der metallfreien Bedingungen (Methode B) schnell eine Inhibierung der reduktiven Ringöffnung und lieferte **235a** nur in Spuren (Schema 77).



Schema 77: Testansätze zur Rekombination von reduktiv geöffneten Ketocyclopropanen mit TEMPO unter tandemkatalysierten oder metallfreien Bedingungen.

Die illustrierten Bedingungen und Ausbeuten stellen unoptimierte Ergebnisse dar und lieferten als Nebenprodukt ausschließlich das Dimerisierungsprodukt von Cyclopropan **30a**. Im Rahmen einer weiteren Optimierung erscheint eine Senkung der Katalysatorbeladung sowie eine Steigerung der Ausbeute entsprechend als leicht realisierbar. TEMPO-Addukte der Struktur von **235** sind unter anderem als Vorläufer für photoredoxmedierte Folgereaktionen beschrieben,^[267] dienen nach

Oxidation zum 1,4-Diketon im Sinne einer Paal-Knorr-Reaktion aber auch als Vorläufer für eine Vielzahl an Heterocyclen.^[268-269] In Adaption der Methode um Studer wurde dementsprechend zunächst die Möglichkeit zur Generierung der 1,4-Diketone durch eine Oxidation von TEMPO-Derivat **235a** zum 1,4-Diketon **236a** unter Verwendung von *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) als Oxidationsmittel verifiziert.^[270] Die mögliche Verwendung der TEMPO-Addukte **235a** im Sinne der photoredoxinduzierten und an die Mukaiyama-Reaktion angelehnten Methode um Knowles konnte aus Zeitgründen nicht untersucht werden, sollte jedoch ausgehend von **235** die effiziente Synthese einer Vielzahl komplexer Strukturen ermöglichen.^[267]



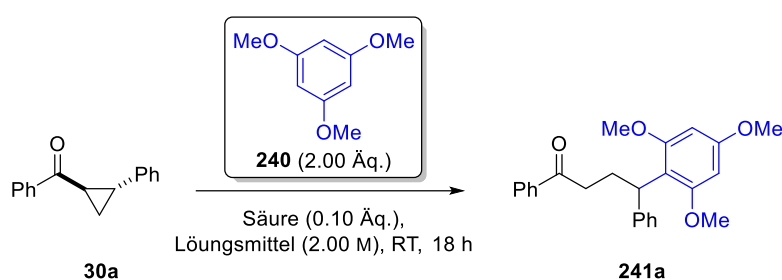
Schema 78: Mögliche Folgereaktionen für die TEMPO-Derivate **235** (oben: Oxidation zum 1,4-Diketon mit *m*CPBA; unten: Photoredoxmedierte Folgereaktion mit Enolethern der Gruppe um Knowles^[267]).

Säurekatalysierte Ringöffnung von Ketocyclopropanen

Neben der photochemischen Umsetzung der photogenerierten Cyclopropane **30** wurde auch eine säurekatalysierte Ringöffnung mit Elektrophilen untersucht, die für vergleichbare Substrate bereits durch Mitarbeiter von Moran mit Trifluormethansulfonsäure (TfOH) und Hexafluorisopropanol (HFIP) demonstriert wurde.^[271] Die beiden hochflorierten Substanzen stellen gerade im Kontext der grünen Chemie keine praktikablen Optionen dar, weshalb im Folgenden zunächst die Eignung der im Rahmen der Photoisomerisierung als Abfallprodukt anfallenden Methansulfonsäure für eine solche Umsetzung untersucht wurde. Trotz der deutlich geringeren Säurestärke von Methansulfonsäure ($\text{p}K_{\text{a}}(\text{MsOH}) = 10.0$ in MeCN^[272]) gegenüber der in der Literatur verwendeten Trifluormethansulfonsäure ($\text{p}K_{\text{a}}(\text{TfOH}) = 2.60$ in MeCN^[272]) lieferten Testreaktionen mit TfOH und MsOH ausgehend von Modellcyclopropan **30a** und 1,3,5-Trimethoxybenzol **240** vergleichbare, exzellente Ausbeuten (Tabelle 28, Einträge 1+2).^[271] Im Folgenden wurde durch Variation des Lösungsmittels eine zusätzliche Vermeidung des hochflorierten HFIP untersucht und hierfür sowohl Mischungen aus Acetonitril und HFIP, sowie reines Acetonitril, Dichlormethan und Methanol verwendet. Keines der Surrogate konnte das γ -arylierte Keton **241a** dabei jedoch in verlässlichen Ausbeuten generieren. Während die Bildung von **241a** in Methanol (Eintrag 6) nicht beobachtet wurde, zeigten die anderen Lösungsmittel keine verlässliche Reproduzierbarkeit nach initial hervorragender Ausbeute (Einträge 3–5). Entsprechend konnte im Rahmen dieser Versuchsreihe das hochflorierte Lösungsmittel nicht adäquat ersetzt werden. Nichtsdestotrotz wurde die Folgereaktion im Anschluss auch im Rahmen

einer Reaktionssequenz aus Photogenerierung des gespannten Intermediats mit angeschlossener spannungsinduzierter Ringöffnung untersucht. Die Verwendung von HFIP als protisches Lösungsmittel sowie die notwendige geringe Verdünnung der Folgereaktion machten die Anwendung einer teleskopierten Reaktionsführung nötig, sodass das Lösungsmittel nach der Photoisomerisierung für die zweite Stufe auf HFIP gewechselt wurde.

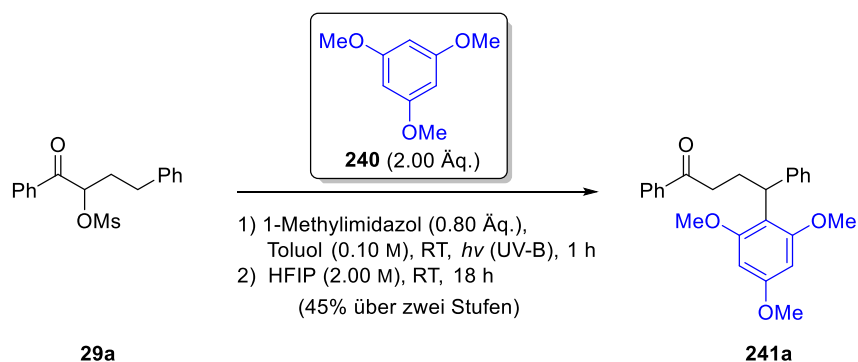
Tabelle 28: Reoptimierung der säurekatalysierten Ringöffnung der Ketocyclopropane durch Moran.^[271]



Eintrag	Säure	LM	Ausbeute an 241a ^a
1	TfOH	HFIP	91% ^b
2	MsOH	HFIP	90% (83% ^c)
3	MsOH	MeCN/HFIP	89% ^d
4	MsOH	MeCN	87% ^d
5	MsOH	DCM	90% ^d
6	MsOH	MeOH	- ^e

^aAusbeute wurde über ¹H-NMR mit 1,4-Bistrimethylsilylbenzol als internem Standard bestimmt, ^bStandardbedingungen um Moran^[271], ^cisolierte Ausbeute, ^ddie Ergebnisse zeigten sich als nicht reproduzierbar ^eüber HPLC/ESI-MS wurde kein Umsatz beobachtet.

Durch die sub-stöchiometrische Verwendung der Imidazolbase (0.80 Äquivalente) im Rahmen der Photoisomerisierung verblieb dabei eine katalytische Menge an freier Methansulfonsäure in der Reaktionslösung. Die folgende säurekatalysierte Ringöffnung erfolgte entsprechend substratinduziert und lieferte das γ -arylierte Butanon **241a** nach chromatografischer Reinigung an Kieselgel mit einer Ausbeute von 45% (Schema 79).



Schema 79: Testansatz zur teleskopierten substratinduzierten Kupplung von photogenerierten Ketocyclopropanen mit 1,3,5-Trimethoxybenzol **240**.

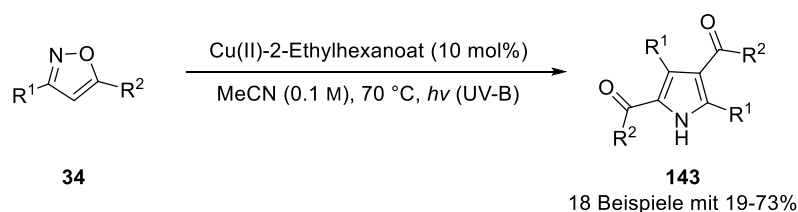
Die im Vergleich zu den Einzelreaktionen geringere Ausbeute lässt sich über die in Kapitel 1.2.2 näher erläuterten säurevermittelten Nebenreaktionen im Rahmen der Norrish-Yang-Cyclisierung verstehen und wurde im Rahmen der Reoptimierung auch in Kapitel 3.2.1 beobachtet. Gerade im Hinblick auf die grüne Chemie wurde diese Sequenz jedoch aufgrund des fehlenden grünen Äquivalents für das hochfluorierte Lösungsmittel nicht weiterverfolgt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Verwendung von photogenerierter Ringspannung als Triebkraft für spannungsinduzierte Folgereaktionen im Kontext vielfältiger Sequenzen aufgezeigt werden. Die entwickelten Methoden zeigen dabei Möglichkeiten zur lichtvermittelten Synthese von komplexen Strukturen aus leicht verfügbaren und stabilen Startmaterialien auf und ermöglichen durch die hohe Ringspannung der Intermediate zudem die Anwendung von milden Reaktionsbedingungen. Die Optimierung der Synthesen erfolgte zur Unterstreichung des grünen Hintergrunds über die Fokussierung auf nachhaltige Katalysatoren, Reagenzien und Lösungsmitteln. Die entwickelten Sequenzen werden im Folgenden auch im Kontext vergleichbarer Vorarbeiten noch einmal zusammengefasst.

4.1 Reaktionen photogenerierter 2-Acylazirine

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde im Rahmen des umfassenden Metallscreenings zur formalen Cycloaddition von 2-Acylazirinen mit Alkinen eine Dimerisierung der gespannten Intermediate unter Bildung von 2,4-Diacylpyrrolen beobachtet. Die darauf aufbauende Eintopfreaktion aus kupferkatalysierter Dimerisierung von *in-situ* gebildeten 2-Acylazirinen ermöglicht die Darstellung vielfach arylsubstituierter Pyrrole der Struktur von **143** in Ausbeuten von 19–73% (Schema 80). Als Vorläufer dienen die thermisch stabilen Isoxazole **34**, die über eine photochemische Isomerisierung in die gespannten Intermediate überführt werden. Gemäß den Prinzipien der grünen Chemie erfolgt die Pyrrol Darstellung unter Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel und mit katalytischen Mengen eines leicht verfügbaren Kupferkatalysators. Da die Folgereaktion erhöhte Temperaturen bedingt, wurde im Rahmen dieser Arbeit zudem eine universell einsetzbare Methode zur exakten Temperierung von Photoreaktionen entwickelt, die in diesem Beispiel auf den Bestrahlungsaufbau des Rayonet-Photoreaktors übertragen wurde.

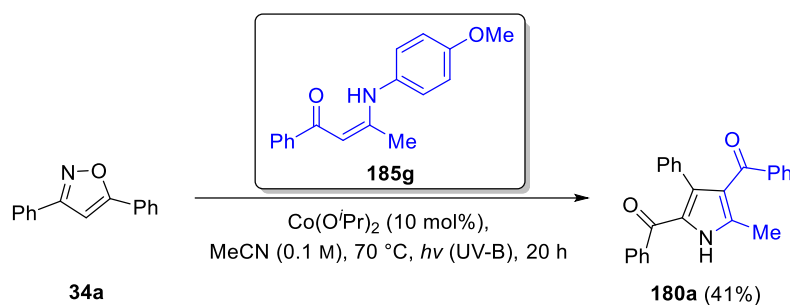


Schema 80: Synthese von 2,4-Diacylpyrrolen im Rahmen eines Eintopfverfahrens aus spannungsinduzierender Photoisomerisierung von 3,5-disubstituierten Isoxazolen und kupferkatalysierter Dimerisierung als Folgereaktion.

Mechanistische Untersuchungen unter anderem im Rahmen von ^{15}N -Markierungsexperimenten weisen auf die Existenz eines bisher nicht literaturbeschriebenen oxidativen Additionskomplexes hin, welcher über Addition in die C=N-Doppelbindung eines weiteren Azirinmoleküls, 4-*exo-trig*-Cyclisierung, spannungsinduzierte Ringöffnung und Eliminierung eines Kupfer-Nitren-Komplexes das 2,4-Diacylpyrrol **143** liefert. Der formulierte Additionskomplex ermöglicht somit

ein besseres Verständnis der mechanistischen Aspekte dieser für andere Azirinderivate bereits beschriebenen Dimerisierungsreaktion und erklärt zudem die Bildung der als Nebenprodukt detektierten 2,5-Diacylpyrazine und ringgeöffneten Enaminone. Zudem konnte über weitere Kontrollreaktionen die Natur des stickstoffhaltigen Eliminierungsprodukts näher eingegrenzt werden. Diese legen die Eliminierung von elementarem Stickstoff unter Bildung einer Kupfer(0)-Spezies nahe, welche über Sekundärreaktionen zum aktiven Kupfer(I)-Katalysator regeneriert wird.

Aufbauend auf dem untersuchten Mechanismus der Dimerisierungsreaktion wurde zudem eine kobaltkatalysierte Kondensation der photochemisch gebildeten 2-Acylazirine mit Enaminonen entwickelt, welche im Gegensatz zu den Vorarbeiten mit 1,3-Diketonen bei dem untersuchten unsymmetrischen Enaminonderivat **185** eine vollständige Regioselektivität zeigt. Aus Zeitmangel und aufgrund der geringen Ausbeute von 41% an Pyrrol **180a** wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt, könnte jedoch nach einer weiteren Optimierung gerade im Kontext von aktivierenden Liganden für den Kobaltkatalysator eine Komplementierung der bekannten Methoden darstellen.

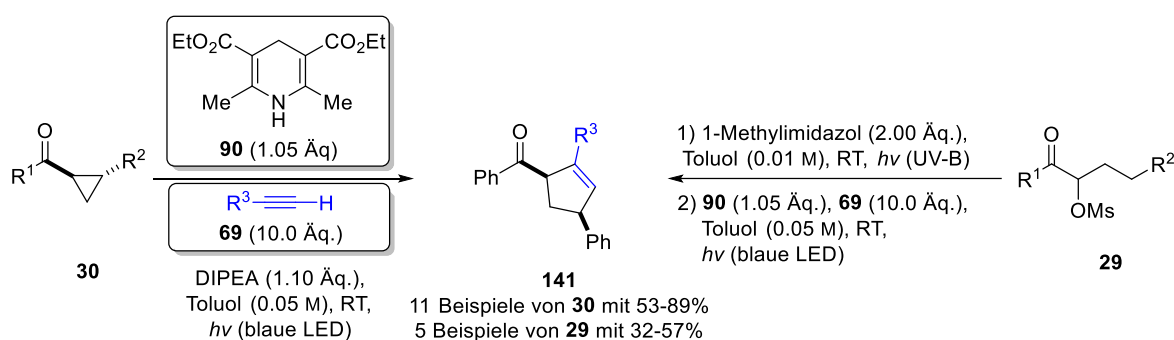


Schema 81: Regioselektive Synthese von 2,4-Diacylpyrrol **180a** unter Kobalt(II)-vermittelter Kondensation zwischen photogenerierten 2-Acylazirinen und *N*-Arylenaminonen.

4.2 Reaktionen photogenerierter Cyclopropane

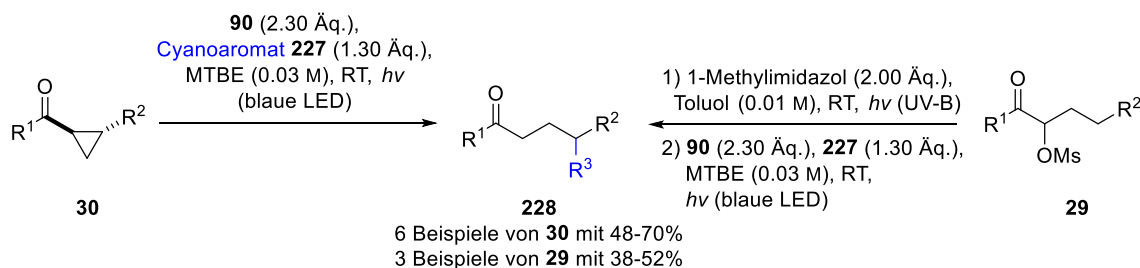
Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die von Wessig beschriebene Photogenerierung der Ketocyclopropane über eine Norrish-Yang-Cyclisierung mit *spin-center-shift* zunächst im Kontext der grünen Chemie auf entsprechende Donor-Akzeptor-Systeme reoptimiert. Der Wechsel auf Toluol ermöglichte in diesem Zusammenhang neben einer Erhöhung der Ausbeute auch die Verwendung eines nachhaltigeren Lösungsmittelsurrogats. Neben der bereits literaturbeschriebenen Synthese der α -Mesyloxyketonvorläufer über die hypervalente Iodverbindung HMIB konnte im Rahmen dieser Arbeit auch eine Eintopfreaktion entwickelt werden, welche eine gekreuzte Umpolungsreaktion mit der direkten Methansulfonierung der α -Hydroxyketone kombiniert und damit unter anderem einen Zugang zu solchen Vorläufern aus nachhaltigen Xylochemikalien ermöglicht. Für die Folgereaktion wurde im Verlauf dieser Arbeit mit der Verwendung des Hantzsch-Esters als Photoreduktionsmittel eine bis dahin unbekannte metallfreie Alternative zu den für entsprechende Cyclopentananaloga beschriebenen tandemkatalysierten Methoden entwickelt. Unter Verwendung des metallfreien Systems gelingt die anspruchsvolle SET-Reduktion der Carbonylfunktion der Ketocyclopropane auch ohne

Lewis-Säure-Aktivierung und liefert nach formaler [3+2]-Cycloaddition unter Verwendung der optimierten Bedingungen die Ketocyclopentene **141** in hohen Ausbeuten von 53–89%. Zusätzlich konnte die entwickelte Methode in einer teleskopierten Reaktionssequenz ausgehend von den Mesyloxyketonen **29** auch auf photogenerierte Ketocyclopropane mit Ausbeuten von 32–57% übertragen werden (Schema 82). Im Rahmen entsprechender Kontrollreaktionen, wie Fluoreszenzquenching- oder *radical trapping*-Experimenten, zeigte sich der Hantzsch-Ester dabei sowohl als SET- als auch als Protonen-Donor und liefert nach homolytischer Bindungsspaltung der proximalen C-C-Bindung zunächst das entsprechende β -Enolradikal, welches über Radikaladdition in die Dreifachbindung, 5-*exo-trig*-Cyclisierung und abschließendem HAT das Ketocyclopenten **141** bildet. Im Rahmen einer Kooperation mit [REDACTED] konnte die Diastereoselektivität zugunsten der (1,4-*cis*)-Diastereomere jener Produkte über DFT-Rechnungen als kinetisch kontrolliert identifiziert werden. Die entsprechenden Rechnungen zeigen dabei eine sehr hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und festigen so den postulierten Mechanismus.



Schema 82: Entwickelte Methode zur Synthese von 1,2,4-trisubstituierten Cyclopenten im Rahmen einer metallfreien photoredoxkatalysierten Ringerweiterung von (photogenerierten) Ketocyclopropanen mit terminalen Alkinen.

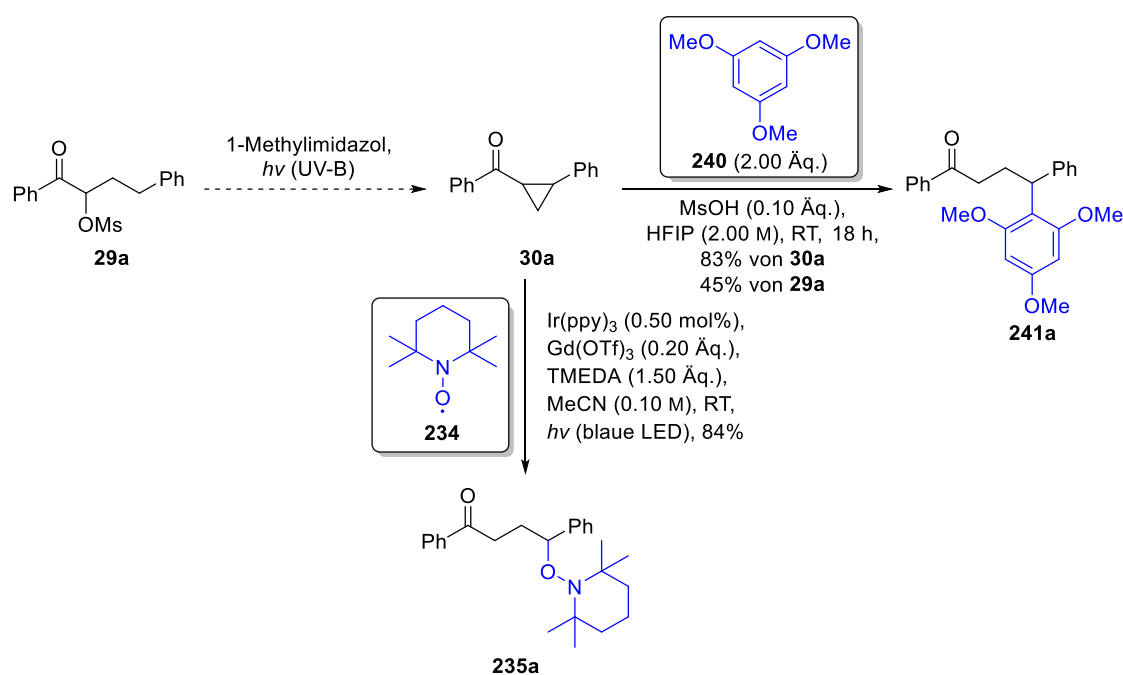
Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde im Folgenden unter Verwendung des identischen Photoreduktionssystems zudem eine Radikal-Radikal-Kupplung zwischen (photogenerierten) Ketocyclopropanen und Cyanoaromaten als Radikalquellen unter Bildung entsprechender γ -hetarylierter Ketone **228** entwickelt.



Schema 83: Entwickelte Methode zur Synthese von γ -substituierten Ketonen im Rahmen einer metallfreien photoredoxkatalysierten C-C-Radikalkupplung ausgehend von (photogenerierten) Ketocyclopropanen und Cyanoaromaten.

Im Rahmen der einstufigen Methode konnten die Ketone **228** dabei ausgehend von den entsprechenden Ketocyclopropanen **30** in 48–70% Ausbeute und über die zweistufige teleskopierte Sequenz ausgehend von den Mesyloxyketonen **29** in 38–52% erhalten werden (Schema 83). Mechanistisch bildet der Hantzsch-Ester in diesem Fall über SET (und PT) sowohl das β -Enolradikal von Cyclopropan **30** als auch das Radikalanion von Cyanoaromat **227**. Radikal-Radikal-Kupplung und Cyanideliminierung liefern im weiteren Verlauf das γ -hetarylierte Keton **228**.

Im Weiteren wurden zusätzliche Folgereaktionen für die photogenerierten Ketocyclopropane **30** untersucht und verifiziert. So konnte das Modellketocyclopropan **30a** über eine Modifizierung der Methode um Moran unter Methansulfonsäurekatalyse erfolgreich mit dem elektronenreichen Aromaten 1,3,5-Trimethoxybenzol zum γ -arylierten Keton **241a** umgesetzt werden. Die Verwendung der entwickelten Folgereaktion in einer teleskopierten Sequenz ohne Zusatz von externer Säure konnte über die während der Photoisomerisierung gebildete Methansulfonsäure realisiert werden.^[271] Im Kontext der Tandemkatalyse konnte zudem eine Rekombination des reduktiv geöffneten Ketocyclopropan **30a** mit dem persistenten TEMPO-Radikal **234** unter Bildung des γ -substituierten Ketons **235a** beobachtet werden (Schema 84).



Schema 84: Im Kontext dieser Arbeit identifizierte mögliche weitere Folgereaktionen der (photogenerierten) Ketocyclopropane.

4.3 Ausblick

Abschließend sollen für die im Verlauf dieser Arbeit entwickelten Methoden mögliche Folgeprojekte diskutiert und vorgeschlagen werden.

4.3.1 2-Acylazirine

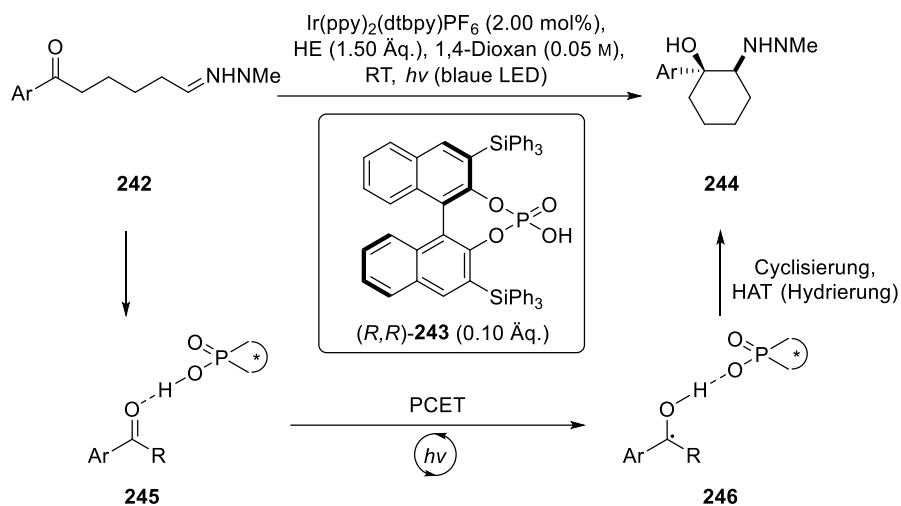
Im Rahmen dieser Arbeit konnte veranschaulicht werden, dass eine C-N-Bindungsaktivierung von 2-Acylazirinen zwar durch Übergangsmetallkatalysatoren auf Ruthenium und Iridiumbasis gelingt, die angedachte intermolekulare Insertion der Alkine jedoch nicht mit der intramolekularen Azirin-Isoxazol-Isomerisierung konkurrieren kann. Sowohl die in dieser Arbeit entwickelte kupferkatalysierte Dimerisierung als auch die Vorarbeiten von [REDACTED] adressieren folgerichtig über den (metall)aktivierten Reaktionspartner die C=N-Doppelbindung der Azirine. Der Fokus der weiteren Forschung sollte entsprechend wieder auf Reaktionen gelegt werden, bei welchen die Ringöffnung über sekundäre Fragmentierungen von solchen Additionsprodukten erfolgt. Mögliche Folgereaktionen stellen dabei unter anderem (formale) Cycloadditionen mit photostabilen Dipolen sowie eine chemoselektive asymmetrische Hydrierung der endocyclischen Iminfunktion unter Bildung von 2-Acyl-3-arylaziridinen dar. Solche Hydrierungen sind unter Verwendung von Natriumborhydrid in der Literatur für andere 2*H*-Azirine bereits vielfältig angewendet und zeigen bei 2,3-disubstituierten 2*H*-Azirinen eine hohe Diastereoselektivität zugunsten der (1,2-*cis*)-Produkte.^[273-275] Die Verwendung asymmetrischer Katalysatoren könnte in diesem Kontext möglicherweise eine dynamische kinetische Racemattrennung erlauben, da die 2-Acylazirine laut der Literatur mit den Isoxazolen im Photoequilibrium stehen.^[57] Eine asymmetrische Transferreduktion einer endocyclischen Iminfunktion bei 2*H*-Azirinen konnte von Mitarbeitern um Roth an 3-Arylazirinen unter Verwendung eines von Noyori abgeleiteten Katalysatorsystems demonstriert werden.^[276]

4.3.2 Ketocyclopropane

Im Kontext der Ketocyclopropane sollte aufgrund der geringen Stereoselektivität der Photoisomerisierung auch in folgenden Arbeiten bevorzugt auf stereokonvergente Methoden wie die Photoredoxchemie zurückgegriffen werden. In diesem Zusammenhang wäre neben der Untersuchung weiterer Reaktionspartner für das β -Enolradikalschlüsselintermediat **223** vor allem die Entwicklung enantioselektiver Methoden für die Folgereaktion von entscheidender Bedeutung. Für das tandemkatalysierte System gelang der Gruppe um Yoon durch die Verwendung des chiralen Pybox-Liganden für die Lanthanoid-Lewis-Säure im Rahmen der 5-*exo-trig*-Cyclisierung eine effektive Stereoinduktion in das α -Stereozentrum. Eine vergleichbare metallfreie Methode könnte sich über die Entwicklung einer über eine chirale Brønsted-Säure vermittelte Generierung des β -Enolradikals im Rahmen eines PCET-Mechanismuses ermöglichen. Hierbei könnte die Stereoinformation über die korrespondierende Base nach dem PCET in der Koordinationssphäre des β -Enolradikals verbleiben und am Beispiel der Cyclopentene **141** eine Stereoinduktion während der 5-*exo-trig*-Cyclisierung ermöglichen. Gerade im Bereich der Ketylradikale und deren Azaanaloge werden solche Methoden vielfältig verwendet^[277] und sind für Arylalkylketone bereits von der Gruppe um Knowles für eine intramolekulare Cyclisierung von den ϵ -Iminoketonen **242** zu den substituierten Cyclohexanen **244** beschrieben (Schema 85).^[130]

Interessant an der vorgestellten Methode sind nicht nur die Verwendung einer zu den Ketocyclopropanen vergleichbaren Arylalkylketonstruktur, sondern auch die für mögliche auf dieser Arbeit aufbauende Systeme relevante Tolerierung des Hantzsch-Esters. Anstelle der in dieser Veröffentlichung postulierten HAT-induzierten Hydrierung des Radikals müsste für die angesprochene Anwendung jedoch ein Übertragungsmechanismus von H-Atom und koordinierender chiraler korrespondierender Base entwickelt werden.

Knowles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**



Schema 85: Enantioselektive intramolekulare Cyclisierung von ϵ -Iminoketonen **242** unter Ausnutzung eines PCET-Mechanismus zwischen Photokatalysator als SET-Donor und chiraler Brønsted-Säure als Protonendonator.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines und Messgeräte

Allgemeine Arbeitsweise

Alle luft- oder wasserempfindlichen Reaktionen wurden in ausgeheizten Glasgeräten mittels Standard-Schlenk-Techniken unter einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Besonders wasser- oder luftempfindliche Chemikalien wurden in einer Glovebox (MBraun) unter einer Stickstoffatmosphäre (H_2O und O_2 jeweils < 0.1 ppm) abgewogen. Schwerflüchtige Reinstoffe wurden im Feinvakuum mit einer Ölpumpe getrocknet. Leichtflüchtige Lösungsmittel wurden unter Verwendung eines Rotationsverdampfers mit Membranvakuum bei einer Wasserbadtemperatur von $40\text{ }^\circ\text{C}$ (sofern nicht anders angegeben) entfernt.

Lösungsmittel und Chemikalien

Acetonitril, Dichlormethan und Toluol wurden unter Stickstoffatmosphäre über Calciumhydrid getrocknet und im Anschluss destilliert. Diethylether und Tetrahydrofuran (THF) wurden über Natrium unter Anwesenheit von Benzophenon als Indikator absolutiert. Ab Oktober 2019 wurden trockenes Acetonitril, Dichlormethan, Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol aus einem Lösungsmittelrocknungssystem (SPS 5) der Firma MBraun verwendet. Wasserfreies Methanol (99.8%, *Acros Seal*[®]), Dichlorethan (99.8%, *Acros Seal*[®]), *N,N*-Dimethylformamid (DMF, 99.8%, *Acros Seal*[®]) und Dimethylsulfoxid (DMSO, 99.7%, *Acros Seal*[®]) wurde kommerziell von der Firma *ACROS ORGANICS* bezogen. Die als Eluent in der Säulenchromatographie verwendeten Lösungsmittel Essigsäureethylester und Cyclohexan wurden in technischer Qualität erworben und vor Gebrauch destillativ gereinigt. Alle weiteren Chemikalien und Lösungsmittel wurden, sofern nicht anders angegeben, von kommerziellen Anbietern erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

Photoreaktionen unter Verwendung von UV-Licht

Photochemische Reaktionen unter UV-Bestrahlung wurden mit einem Rayonet-Photoreaktor (*RPR 100*, SOUTHERN NEW ENGLAND ULTRAVIOLET COMPANY) und einem von der departmentinternen Werkstatt angefertigten baugleichen Nachbau unter Verwendung von Quarzgefäßen durchgeführt. Die Durchmischung wurde mit einem nachträglich eingebauten Magnetrührer gewährleistet. Die Kühlung erfolgte durch einen eingebauten Ventilator, sodass die Innentemperatur der bestrahlten Lösungen (sofern nicht anders angegeben) zwischen $25\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$ lag. Als Lichtquelle wurden 16 zylindrisch angeordneten Lampen des Typs Philips *TUV-8W* (8 W, UV-C, $\lambda_{\text{max}} = 254\text{ nm}$), Ushio *G8T5E* (7.2 W, UV-B, $\lambda_{\text{max}} = 306\text{ nm}$) und Philips *TL 8W BLB* (8W, UV-A, $\lambda_{\text{max}} = 375\text{ nm}$) verwendet. Photochemische Reaktionen bei erhöhten Temperaturen wurden während der Reaktion mit einem Umwälzthermostat (*Kiss K6*, Firma HUBER) mit angeschlossenem Kühlfinger temperiert (Thermofluid: mit Na_2CO_3 neutralisiertes entionisiertes Wasser mit $\text{pH} = 7$). Die Reaktionstemperaturen wurden anhand einer kalibrierten

Ausgleichsgeraden zwischen am Umwältzthermostaten eingestellter und im Reaktionsgefäß gemessener Temperatur für das entsprechende Lösungsmittel korrigiert.

Photoreaktionen unter Verwendung von sichtbarem Licht

Die Photoreaktionen mit sichtbarem Licht wurden (falls nicht anders angegeben) mit Hilfe eines blauen Breitband-LED Spot-Lichts des Typs *A150W Deep Ocean Blue* (34 W, $\lambda_{\text{max}} \approx 460$ nm) der Firma KESSIL durchgeführt. Die Reaktionen wurden (falls nicht anders angegeben) in 10 mL-Schlenkrohren in trockenen und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt und aus einem Abstand von 5 cm bestrahlt, sodass die Reaktionstemperatur ca. 30–40 °C betrug. Das Emissionsspektrum der verwendeten Lampen ist in Abbildung 20 gezeigt.

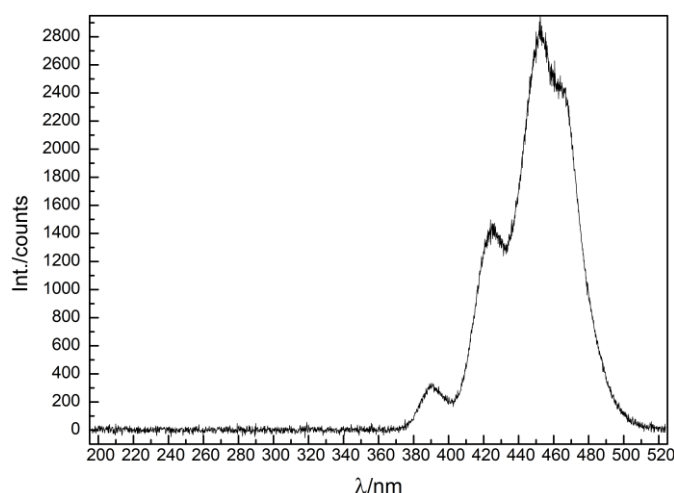


Abbildung 20: Emissionsspektrum des *Kessil A150W Deep Ocean Blue* Spot-Lichts.

Mikrowellengestützte Reaktionen

Mikrowellengestützte Reaktionen wurden in einem *Discover SP*-Mikrowellenreaktor der Firma CEM durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten die vom Hersteller verfügbaren Mikrowellengefäße (10 mL) mit druckbeständigen teflonbeschichteten Septen.

Chromatographie

Für die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (DC) wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfertigplatten der Firma MERCK (Typ 60 F₂₅₄) verwendet. Die Laufmittelgemische sind in Volumenverhältnissen angegeben. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht der Wellenlängen $\lambda = 254$ nm oder $\lambda = 365$ nm. Des Weiteren kamen folgende Anfärbereagenzien zum Einsatz:

- Kaliumpermanganat Lösung: 3.0 g Kaliumpermanganat, 20 g Kaliumcarbonat, 5.0 mL 5%ige Natronlauge, 300 mL Wasser;
- Seebach-Reagenz: 1.0 g Cer(IV)-sulfat und 2.5 g Molybdätophosphorsäure, 6.0 mL konz. Schwefelsäure, 94 mL Wasser;
- 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Reagenz: 1.0 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 5.0 mL konz. Schwefelsäure, 8.0 mL Wasser, 25 mL Ethanol;
- Vanillin-Reagenz: 1.0 g Vanillin, 12 mL konz. Essigsäure, 4.0 mL konz. Schwefelsäure, 100 mL Methanol;

- Dragendorff-Reagenz: 0.85 g Bismut(III)-nitrat, 8.0 g Kaliumiodid, 10 mL konz. Essigsäure, 60 mL Wasser;
- Ninhydrin Lösung: 0.3 g Ninhydrin, 3.0 mL konz. Essigsäure, 100 mL *n*-Butanol.

Die DC-Platten wurden in die Lösung getaucht und anschließend mit einem Heißluftföhn entwickelt. Alternativ wurde eine Iodkammer verwendet. Die Mischungsverhältnisse der Laufmittel sind als entsprechende Volumenanteile angegeben. Zur Charakterisierung der Substanzen werden die R_f -Werte (*ratio of fronts*) als Verhältnis der Laufstrecke der Substanz zur Laufstrecke des Laufmittels angegeben.

Säulenchromatographische Reinigungen an der Normalphase wurden mittels Flashchromatographie bei einem angelegten Stickstoffüberdruck von bis zu 0.5 bar durchgeführt. Als stationäre Phase wurde Kieselgel der Firma ACROS ORGANICS (Korngröße: 35–70 μm) oder MACHEREY-NAGEL (Korngröße: 25–40 μm) verwendet. Für automatische flashchromatographische Reinigungen wurde über ein *Isolera*TM One System der Firma BIOTAGE durchgeführt. Die Detektion erfolgte über einen UV-Diodenarraydetektor. Es wurden selbst befüllte Kartuschen (KP-Sil (Korngröße: 35–70 μm) und SNAP Ultra (Korngröße: 25–40 μm)) in den Größen 10 g/ 25 g/ 50 g/ 100 g verwendet. Reinigungen über *Reverse Phase* Chromatographie erfolgten ebenfalls über ein *Isolera*TM One System mit vom Hersteller befüllten Kartuschen (KP-C₁₈ HS) in den Größen 12 g/ 30 g/ 60 g und Mischungen von Reinstwasser und Acetonitril (*HPLC grade*) als Eluent. Die verwendeten Laufmittelmischungen sind in Form von Volumenanteilen angegeben.

NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden die Proben in deuterierten Lösungsmitteln der Firma DEUTERO gelöst und unter Verwendung von Standardpulssequenzen mit 5-mm-Probenköpfen an folgenden Geräten der Firma BRUKER bei 23 °C aufgenommen:

- *Avance III HD 300* (300 MHz, 5 mm BBFO-Kopf mit z-Gradient und ATM, B-ACS 60 Probenwechsler) für ¹H-NMR (300 MHz), ¹³C-NMR (75.5 MHz), ¹H-¹H-COSY, ¹H-¹³C-HSQC und ¹H-¹³C-HMBC
- *Avance II 400* (400 MHz, 5 mm BBFO-Kopf mit z-Gradient und ATM, SampleXPress 60 Probenwechsler) für ¹H-NMR (400 MHz), ¹³C-NMR (100.6 MHz), ¹H-¹H-COSY, ¹H-¹³C-HSQC und ¹H-¹³C-HMBC;
- *Avance III HD 400* (400 MHz, 5 mm BBFO-SmartProbe mit z-Gradient und ATM, SampleXPress 60 Probenwechsler) für ¹H-NMR (400 MHz), ¹³C-NMR (100.6 MHz), ¹H-¹H-COSY, ¹H-¹H-TOCSY, ¹H-¹H-NOESY, ¹H-¹³C-HSQC, ¹H-¹³C-HMBC, ¹H-¹⁵N-HSQC und ¹H-¹⁵N-HMBC.
- *Avance III 600* (600 MHz, 5 mm TCI-CryoProbe mit z-Gradient und ATM, SampleXPress Lite 16 Probenwechsler) für ¹H-NMR (600 MHz), ¹³C-NMR (151 MHz), ¹H-¹H-COSY, ¹H-¹H-TOCSY, ¹H-¹H-NOESY, ¹H-¹³C-HSQC und ¹H-¹³C-HMBC, ¹H-¹⁵N-HSQC und ¹H-¹⁵N-HMBC.

Die chemische Verschiebung, angegeben in ppm, bezieht sich auf das Signal des jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittels, relativ zu Tetramethylsilan als interner Standard. Die Referenzsignale der deuterierten Lösungsmittel wurden mithilfe von Literaturdaten wie in Tabelle 29 definiert:^[278-279]

Tabelle 29: Signale der für die Referenzierung verwendeten chemischen Verschiebung in den verwendeten Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Kern	δ [ppm]	Multiplizität
CDCl ₃	¹ H	7.26	s
	¹³ C	77.16	t
DMSO-d ₆	¹ H	2.50	quint
	¹³ C	36.52	sept
MeCN-d ₃	¹ H	1.94	quin
	¹³ C	1.32	sept
Toluol-d ₈	¹ H	2.08	m
	¹³ C	20.43	sept

Bei den ¹⁵N-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren wurde die Lockfrequenz zuvor auf die Verschiebung von einem externen Standard referenziert und anschließend als absolute Referenz verwendet (siehe Tabelle 30).^[280-281]

Tabelle 30: Chemische Verschiebung der externen Standards für die Heteroatom-NMR-Spektroskopie.

Kern	Externer Standard	δ [ppm]
¹⁵ N	Nitromethan in DMSO-d ₆	7.26
¹⁹ F	α,α,α -Trifluortoluol in CDCl ₃	77.16
³¹ P	H ₃ PO ₄ in D ₂ O	0.00

Zur Auswertung der gemessenen Spektren wurde die Software *MestReNova* der Firma MESTRELAB RESEARCH verwendet. Kopplungskonstanten (*J*) wurden in Hertz (Hz) und die Multiplizitäten mit den folgenden und daraus abgeleiteten Abkürzungen angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), m (Multipllett), dd (Dublett vom Dublett). Protonen und Kohlenstoffe wurden durch 2D-Spektren (COSY, TOCSY, HSQC, HMBC, NOESY) mit Hilfe der IUPAC-Nomenklatur der entsprechenden Probe zugeordnet. Die relative Konfiguration cyclischer Substrate wurde über NOESY-Korrelationen der entsprechenden Proben bestimmt. Hierfür relevante NOESY-Spektren sind in Kapitel 7.6 angehängt.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem *TENSOR 27*-Spektrometer der Firma BRUKER OPTICS mit eingebauter Diamant-ATR-Einheit im Wellenzahlenbereich zwischen 4500 cm⁻¹ und 600 cm⁻¹ aufgenommen. Zur Auswertung wurde die Software *OPUS* der Firma BRUKER OPTICS verwendet. Es werden jeweils die acht bis zwölf intensivsten beziehungsweise die charakteristischen Banden angegeben.

UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Absorptionsspektren wurden an einem *Evolution 201*-Spektrometer der Firma THERMO FISHER SCIENTIFIC aufgenommen. Hierfür wurde eine Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet.

Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen wurden an einem *FP-8300*-Spectrofluorometer der Firma *Jasco* durchgeführt. Dabei wurde eine Quarzküvette von *Starna* mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet, welche mit einer Schraubkappe mit Septum verschlossen werden konnte. Zur Aufnahme von Stern-Volmer-Plots wurde direkt vor Vermessung über eine Kanüle für zehn Minuten ein schwacher Argonstrom durch die jeweilige Probe in der Küvette geleitet.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Analytische HPLC

Die Methodenentwicklung für die präparative HPLC erfolgte über ein *1260 Infinity II* HPLC-System der Firma AGILENT TECHNOLOGIES mit eingebauter binärer Pumpe und integriertem Diodenarraydetektor. Die Trennung wurde über eine *ACE3-C₁₈PFP*-Säule (Partikelgröße 3 µm, Länge 15 cm, Durchmesser 4.6 mm) der Firma AVANCED CHROMATOGRAPHY TECHNOLOGIES mit Mischungen von Reinstwasser (entnommen aus einer *Omnia-Pure*-Anlage der Firma STAKPURE, teilweise mit 0.1% Ameisensäure als Additiv) und Acetonitril (*LC-MS grade*) als Eluent durchgeführt. Die Flussrate betrug 1 mL min⁻¹ und die Säule wurde auf 40 °C temperiert.

Präparative HPLC

Präparative HPLC-Reinigungen erfolgten über ein *Smartline*-System der Firma KNAUER mit zwei *K-1800*-Pumpen und einem *S-2600*-Diodenarraydetektor. Als stationäre Phase wurde, sofern nicht anders gekennzeichnet, eine *ACE5-C₁₈PFP*-Säule (Partikelgröße 5 µm, Länge 15 cm, Durchmesser 30 mm, Firma AVANCED CHROMATOGRAPHY TECHNOLOGIES) verwendet. Als Eluent dienten bei einer Flussrate von 37.5 mL min⁻¹ Mischungen aus Acetonitril (*HPLC grade*) und Reinstwasser (entnommen aus einer *Omnia-Pure*-Anlage der Firma STAKPURE). Die zu trennende Probe wurde als Lösung in Methanol oder DMSO manuell über eine Probenschleife mit einem Fassungsvermögen von 5 mL injiziert. Alternativ wurde ein präparatives *1290 Infinity II*-System der Firma AGILENT TECHNOLOGIES (bestehend aus *1290 Infinity II*-Pumpen-, einem *1260 Infinity II*-Diodenarraydetektor und einem *1290 Infinity II*-Fraktionssammler) verwendet. Als Eluent dienten unter Verwendung der identischen stationären Phase hierbei Mischungen von Acetonitril (*HPLC grade*) und Reinstwasser (entnommen aus einer *Omnia-Pure*-Anlage der Firma STAKPURE) mit 0.1% Ameisensäure (*LC-MS grade*) bei einer Flussrate von 42.5 mL min⁻¹. Im Fall der Cyanopyridine **228** erfolgte die Reinigung ohne das Säureadditiv.

Chirale HPLC

Zur Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen von chiralen Verbindungen kam eine analytische HPLC der Firma WATERS (*2695 Separation Modul* gekoppelt mit einem *996 Photodiode Array Detector*) zur Anwendung. Als stationäre Phase wurden chirale Säulen der Firma DAICEL (*Chiralpak IA-3, IB-3 oder IF-3*, Partikelgröße 3 µm, Länge 25 cm, Durchmesser 4.6 mm) bei einer Säulentemperatur von 40 °C verwendet. Als Eluent dienten Mischungen von *n*-Hexan und Ethanol sowie *n*-Hexan und Isopropanol bei einer Flussrate von 1 mL min⁻¹.

Massenspektrometrie

HPLC/ESI-MS

Für massenspektrometrische Untersuchungen von Reaktionsmischungen sowie Reinsubstanzen wurden eine 1200- oder 1260-Series-HPLC der Firma AGILENT TECHNOLOGIES mit eingebauter binärer Pumpe, integriertem Diodenarraydetektor und gekoppeltem LC/MSD Trap XCT-Massenspektrometer (BRUKER) oder LC/MSD Infinitylab-Massenspektrometer (AGILENT TECHNOLOGIES) verwendet. Als stationäre Phase diente jeweils eine *Ascentis Express C₁₈*-Säule (Partikelgröße: 2.7 µm, Länge: 3.0 cm, Durchmesser: 2.1 mm) der Firma SUPELCO. Die Trennung erfolgte über einen Gradienten (10:90 → 90:10) mit Mischungen aus Acetonitril und Wasser (Additiv: 0.1% Ameisensäure) als Eluent (alle Lösungsmittel und Additive in *LC-MS grade*) bei einer Flussrate von 1 mL min⁻¹ und einer Säulentemperatur von 40 °C. Die Proben wurden als Lösungen in Acetonitril (*LC-MS grade*) in einer Konzentration von ≤ 1 mg mL⁻¹ angesetzt.

GC/EI-MS

Gaschromatographische Untersuchungen wurden mit einem Gaschromatographen des Typs 8890 GC der Firma AGILENT TECHNOLOGIES, gekoppelt an einem 5977 GC/MS Detektor (AGILENT TECHNOLOGIES) durchgeführt. Als stationäre Phase wurde eine *Agilent Technologies HP 5MS UI* GC-Säule (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) und Helium als Trägergas mit einer Flussrate von 1.2 mL min⁻¹ verwendet. Die Säulofentemperatur wurde im Rahmen eines Gradienten von 40 °C auf 320 °C erhöht. Die Proben wurden als Lösungen in Acetonitril (*LC-MS grade*) in einer Konzentration von ≤ 0.1 mg mL⁻¹ angesetzt.

HR-ESI/HR-APCI/ HR-APPI-MS

Hochaufgelöste Massenspektren (HR-ESI-, HR-APCI- oder HR-APPI-MS) von Reinsubstanzen wurden durch Mitarbeiter der Abteilung für Massenspektrometrie des Departments Chemie an einem Micromass *Q-TOF-Ultima-3*-Instrument der Firma WATERS mit LockSpray-Interface oder einem Agilent *6545 QTOF-MS*-Gerät der Firma AGILENT aufgenommen. Die Proben wurden als Lösungen in Acetonitril (*LC-MS grade*) in einer Konzentration von ≤ 0.1 mg mL⁻¹ angesetzt.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzbereiche der jeweiligen Proben wurden an einem *KSP / N*-Messgerät der Firma A. KRÜSS OPTRONIC bestimmt.

Cyclovoltammetrie

Redoxpotentiale wurden über cyclovoltammetrische Analysen mit einem Autolab *PGSTAT204* Potentiostaten/Galvanostaten der Firma METROHM AUTOLAB B.V. bestimmt. Dabei kam eine Pt-Arbeits Elektrode (d = 2 mm), ein Pt-Draht als Gegenelektrode und eine Ag/AgCl, KCl(3.0 M) Referenzelektrode zum Einsatz. Die Proben wurden bei einer Konzentration von 10⁻³ mg mL⁻¹ im angegebenen Lösungsmittel mit *n*-Bu₄NPF₆ (0.1 mg mL⁻¹) als Leitsalz und einer Scanrate von 100 mV s⁻¹ gemessen. Zur Vergleichbarkeit erfolgte die Umrechnung auf die Kalomelektrode (engl. *saturated calomel electrode*) über $E_{1/2}(\text{SCE}) = E_{1/2}(\text{Ag/AgCl, KCl (3.0 M)}) - 0.0032 \text{ V}$.^[282]

Kristallstrukturanalysen

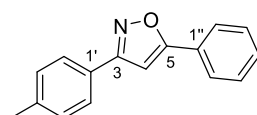
Die Kristallstrukturen wurde auf einem *IPDS 2T* Diffraktometer der Firma STOE aufgenommen. Die Auswertung erfolgte über die zentrale Einrichtung für Kristallstrukturanalysen im Department Chemie unter Verwendung der Programme SIR-2004^[283] und SHELXL-2018^[284]. Zur Visualisierung der Struktur wurde das Programm *Mercury* der Organisation CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE (CCDC) verwendet. Die bei der Messung erhaltenen Daten und Parameter sind in Kapitel 7.4 aufgelistet.

5.2 Produkte und Vorläufer der photogenerierten 2-Acylazirine

5.2.1 Isoxazole

Die Isoxazole **34a** und **34j-l** wurden bereits zuvor im Arbeitskreis synthetisiert und ohne weitere Reinigung verwendet.^[59] Die Isoxazole **34b-i** und **34m-q** wurden nach einer modifizierten Vorschrift von Fokin und Mitarbeitern dargestellt:^[200] Zu einer Lösung des entsprechenden Aldehyds (1.00 Äq.) und Hydroxylamin-Hydrochlorid (1.05 Äq.) in *tert*-Butanol/Wasser (1:1, *c* = 0.25 M) wurde Natriumhydroxid (1.05 Äq.) zugefügt und die Mischung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Chloramin-T-Trihydrat (1.05 Äq.) wurde über einen Zeitraum von fünf bis zehn Minuten langsam zugegeben. Das terminale Alkin **155** (1.05 Äq.), Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat (0.03 Äq.) und Kupferdraht (0.04 Äq.) wurden zugesetzt und der pH-Wert unter Verwendung von Natronlauge (1 N) auf etwa 6 eingestellt. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und in Wasser (150 mL) gegeben. Verdünnte Natronlauge (1 N, 10.0 mL) wurde zugesetzt und die Mischung mit Dichlormethan (3 × 50.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde über automatische Flashchromatographie (SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat) gereinigt. Einige Isoxazole wurden zur weiteren Reinigung aus Mischungen von Acetonitril und Wasser kristallisiert.

3-(4-Methylphenyl)-5-phenylisoxazol (**34b**)



Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 126) aus 4-Methylbenzaldehyd (8.32 mmol, 0.98 mL, 1.00 Äq.) und Phenylacetylen (8.74 mmol, 0.96 mL, 1.05 Äq.) dargestellt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (5 CV) → 85:15 (5 CV)) wurde die Titelverbindung (921 mg, 3.90 mmol, 47%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.44 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.88–7.82 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.79–7.73 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.54–7.42 (m, 3H, H-3''-5''), 7.32–7.27 (m, 2H, H-3' + H-5'), 6.81 (s, 1H, H-4), 2.42 (s, 3H, C-4'-CH₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 170.2 (C-5), 162.9 (C-3), 140.2 (C-4'), 130.2 (C-4''), 129.6 (C-3' + C-5'), 129.0 (C-3'' + C-5''), 127.5 (C-1''), 126.7 (C-2' + C-6'), 126.3 (C-1'), 125.8 (C-2'' + C-6''), 97.4 (C-4), 21.5 (C-4'-CH₃) ppm.

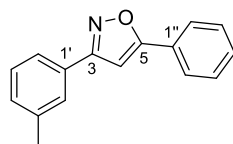
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2916, 1612, 1569, 1494, 1448, 949, 829, 763, 686 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 236.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 123–124 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[285] 125–128 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[285]

3-(3-Methylphenyl)-5-phenylisoxazol (**34c**)



Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 126) aus 3-Methylbenzaldehyd (8.32 mmol, 0.98 mL, 1.00 Äq.) und Phenylacetylen (8.74 mmol, 0.96 mL, 1.05 Äq.) dargestellt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (5 CV) → 85:15 (5 CV)) wurde die Titelverbindung (882 mg, 3.75 mmol, 45%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.42 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.87–7.82 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.73–7.70 (m, 1H, H-2'), 7.68–7.64 (m, 1H, H-6'), 7.54–7.44 (m, 3H, H-3''-5''), 7.38 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H-5'), 7.30–7.25 (m, 1H, H-4'), 6.83 (s, 1H, H-4), 2.44 (s, 3H, C-3'-CH₃) ppm.

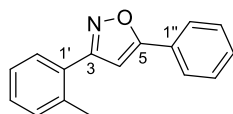
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 170.3 (C-5), 163.1 (C-3), 138.7 (C-3'), 130.8 (C-4'), 130.2 (C-4''), 129.0 (C-3'' + C-5''), 128.8 (C-5'), 127.5 (C-1'), 127.4 (C-1'' + C-2'), 125.8 (C-2'' + C-6''), 124.0 (C-6'), 97.5 (C-4), 21.4 (C-3'-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920, 1573, 1469, 1450, 1416, 835, 787, 763, 690 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 236.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 131–132 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[286] 128 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[286]

3-(2-Methylphenyl)-5-phenylisoxazol (**34d**)

Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 126) aus 2-Methylbenzaldehyd (8.32 mmol, 0.97 mL, 1.00 Äq.) und Phenylacetylen (8.74 mmol, 0.96 mL, 1.05 Äq.) dargestellt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (5 CV) → 85:15 (5 CV)) wurde die Titelverbindung (1.02 g, 4.34 mmol, 52%) als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.50 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

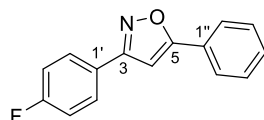
¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.89–7.82 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.60–7.54 (m, 1H, H-6'), 7.54–7.42 (m, 3H, H-3''-5''), 7.41–7.27 (m, 3H, H-3'-5'), 6.71 (s, 1H, H-4), 2.54 (s, 3H, C-2'-CH₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 169.5 (C-5), 163.7 (C-3), 136.9 (C-2'), 131.1 (C-3'), 130.2 (C-4''), 129.5 (C-4'), 129.5 (C-6'), 129.0 (C-3'' + C-5''), 128.9 (C-1'), 127.5 (C-1''), 126.0 (C-5'), 125.9 (C-2'' + C-6''), 100.2 (C-4), 21.1 (C-2'-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3059, 1572, 1450, 1396, 950, 761, 725, 690 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 236.1 (100) [M + H]⁺.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[287]

3-(4-Fluorophenyl)-5-phenylisoxazol (**34e**)

Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 126) aus 4-Fluorobenzaldehyd (8.32 mmol, 0.89 mL, 1.00 Äq.) und Phenylacetylen (8.74 mmol, 0.96 mL, 1.05 Äq.) dargestellt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (5 CV) → 80:20 (5 CV)) wurde die Titelverbindung (893 mg, 3.74 mmol, 45%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.42 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.91–7.78 (m, 4H, H-2' + H-6' + H-2'' + H-6''), 7.56–7.40 (m, 3H, H-3''-5''), 7.24–7.10 (m, 2H, H-3' + H-5'), 6.80 (s, 1H, H-4) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ = –(111.51–111.90) (m) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 170.6 (C-5), 163.8 (d, *J* = 249.8 Hz, C-4'), 162.1 (C-3), 130.3 (C-4''), 129.0 (C-3'' + C-5''), 128.7 (d, *J* = 8.5 Hz, C-2' + C-6'), 127.3 (C-1''), 125.8 (C-2'' + C-6''), 125.4 (d, *J* = 3.3 Hz, C-1'), 116.1 (d, *J* = 22.0 Hz, C-3' + C-5'), 97.3 (C-4) ppm.

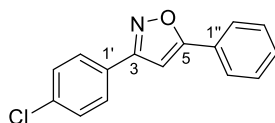
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3054, 1605, 1526, 1448, 916, 845, 816, 766, 693, 534 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / *m/z* in %): 240.0 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 165–166 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[59] 167–168 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[59]

3-(4-Chlorophenyl)-5-phenylisoxazol (**34f**)



Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 126) aus 4-Chlorobenzaldehyd (8.32 mmol, 1.17 g, 1.00 Äq.) und Phenylacetylen (8.74 mmol, 0.96 mL, 1.05 Äq.) dargestellt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (4 CV) → 80:20 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (869 mg, 3.41 mmol, 41 %) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.42 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.88–7.77 (m, 4H, H-2' + H-6' + H-2''+6''), 7.55–7.43 (m, 5H, H-3' + H-5' + H-3''-5''), 6.80 (s, 1H, H-4) ppm.

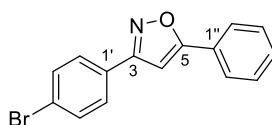
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 170.8 (C-5), 162.0 (C-3), 136.0 (C-4'), 130.4 (C-4''), 129.2 (C-3'+5'), 129.1 (C-3''+5''), 128.1 (C-2'+6'), 127.6 (C-1'), 127.3 (C-1''), 125.9 (C-2''+6''), 97.3 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3112, 1489, 1447, 1095, 950, 840, 815, 767, 693 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / *m/z* in %): 256.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 169–170 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[287] 173–174 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[287]

3-(4-Bromophenyl)-5-phenylisoxazol (**34g**)

Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 126) aus 4-Brombenzaldehyd (8.32 mmol, 1.54 g, 1.00 Äq.) und Phenylacetylen (8.74 mmol, 0.96 mL, 1.05 Äq.) dargestellt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (4 CV) → 80:20 (10 CV)) und anschließende Kristallisation (MeCN/H₂O = 1:1, 200 mL) wurde die Titelverbindung (949 mg, 3.18 mmol, 38%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.40 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.88–7.80 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.79–7.71 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.66–7.59 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.54–7.43 (m, 3H, H-3''-5''), 6.81 (s, 1H, H-4) ppm.

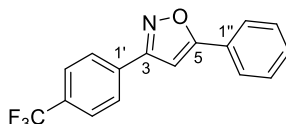
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 170.8 (C-5), 162.1 (C-3), 132.2 (C-3' + C-5'), 130.4 (C-4''), 129.1 (C-3'' + C-5''), 128.3 (C-2' + C-6'), 128.1 (C-1'), 127.3 (C-1''), 125.9 (C-2''+C-6''), 124.3 (C-4'), 97.3 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3113, 1597, 1488, 1426, 918, 815, 767, 692, 507 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 300.1 (100) [M(⁷⁹Br) + H]⁺, 302.0 (99.5) [M(⁸¹Br) + H]⁺.

Schmelzbereich: 182–183 °C (MeCN/H₂O)(Lit.:^[288] 178–179 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[288]

3-(4-(Trifluoromethyl)phenyl)-5-phenylisoxazol (**34h**)

Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 126) aus 4-(Trifluoromethyl)benzaldehyd (8.32 mmol, 1.54 g, 1.00 Äq.) und Phenylacetylen (8.74 mmol, 0.96 mL, 1.05 Äq.) dargestellt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (4 CV) → 80:20 (10 CV)) und anschließende Kristallisation

(MeCN/H₂O = 4:1, 200 mL) wurde die Titelverbindung (644 mg, 2.22 mmol, 27%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.41 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.03–7.97 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.89–7.81 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.80–7.70 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.50 (m, 3H, H-3''-5''), 6.87 (s, 1H, H-4) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ = –63.99 (s) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 171.2 (C-5), 162.0 (C-3), 132.7 (C-1'), 131.8 (mittlere Signale eines q, ²J_{CF} = 32.5 Hz, C-4', 130.7 C-4''), 129.3 (C-3'' + C-5''), 127.3 (C-2' + C-6'), 126.2 (C-1''), 126.1 (mittlere Signale eines q, ³J_{CF} = 3.8 Hz, C-3' + C-5'), 126.0 (C-2'' + C-6''), 124.0 (mittlere Signale eines q, ¹J_{CF} = 272 Hz, C4'-CF₃), 97.6 (C-4) ppm.

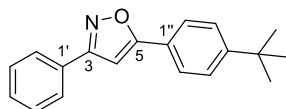
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924, 1450, 1390, 1158, 950, 818, 768, 693 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 290.2 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 186–187 °C (MeCN/H₂O)(Lit.:^[59] 184–185 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[59]

3-Phenyl-5-(4-(*tert*-butyl)phenyl)isoxazol (**34o**)



Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 126) aus Benzaldehyd (8.32 mmol, 0.78 mL, 1.00 Äq.) und 4-(*tert*-Butyl)phenylacetylen (8.74 mmol, 1.58 mL, 1.05 Äq.) dargestellt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (5 CV) → 60:40 (10 CV)) und wurde die Titelverbindung (837 mg, 3.02 mmol, 36%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.52 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.92–7.88 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.85–7.76 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.60–7.46 (m, 5H, H-3'-5' + H-3'' + H-5''), 6.82 (s, 1H, H-4), 1.39 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 170.7 (C-5), 163.1 (C-3), 153.8 (C-4''), 130.1 (C-4'), 129.4 (C-1'), 129.0 (C-3' + C-5'), 127.0 (C-2' + C-6'), 126.1 (C-3'' + C-5''), 125.8 (C-2'' + C-6''), 124.9 (C-1''), 97.1 (C-4), 35.1 (C(CH₃)₃), 31.3 (C(CH₃)₃) ppm.

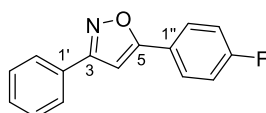
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963, 1618, 2499, 1464, 1399, 950, 840, 765, 691 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 278.2 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 278.1539 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₉H₁₉NO + H]⁺: m/z = 278.1539).

Schmelzbereich: 95–96 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

3-Phenyl-5-(4-fluorophenyl)isoxazol (**34p**)



Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 126) aus Benzaldehyd (7.00 mmol, 0.66 mL, 1.00 Äq.) und 4-Fluorophenylacetylen (7.35 mmol, 0.98 g, 1.05 Äq.) dargestellt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (5 CV) → 60:40 (10 CV)) und anschließende Kristallisation (MeCN/H₂O = 2:1, 200 mL) wurde die Titelverbindung (670 mg, 2.80 mmol, 40%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.43 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.92–7.77 (m, 4H, H-2' + H-6' + H-2'' + H-6''), 7.53–7.44 (m, 3H, H-3'-5'), 7.24–7.14 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 6.78 (s, 1H, H-4) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ = –110.60 (tt, *J* = 8.6, 5.1 Hz) ppm.

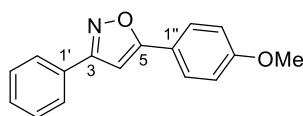
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 169.4 (C-5), 163.8 (d, ¹*J* = 251.2 Hz, C-4''), 163.1 (C-3), 130.1 (C-4'), 129.0 (C-1' + C-3' + C-5'), 127.9 (d, ³*J* = 8.7 Hz, C-2'' + C-6''), 126.8 (C-2' + C-6'), 123.8 (d, ⁴*J* = 3.3 Hz, C-1''), 116.25 (d, *J* = 22.2 Hz, C-3'' + C-5''), 97.3 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3115, 1616, 1518, 1500, 1235, 844, 814, 768, 697 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 240.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 126–128 °C (MeCN/H₂O)(Lit.:^[288] 130–132 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[288]

3-Phenyl-5-(4-methoxyphenyl)isoxazol (**34q**)

Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 126) aus Benzaldehyd (8.32 mmol, 0.78 mL, 1.00 Äq.) und 4-Methoxyphenylacetylen (8.74 mmol, 1.13 mL, 1.05 Äq.) dargestellt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (5 CV) → 80:20 (10 CV)) und anschließende Kristallisation (MeCN/H₂O = 1:1, 100 mL) wurde die Titelverbindung (860 mg, 3.42 mmol, 41%) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.50$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.90\text{--}7.83$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.82–7.75 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.54–7.42 (m, 3H, H-3'-5'), 7.05–6.97 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 6.71 (s, 1H, H-4), 3.87 (s, 3H, OCH₃) ppm.

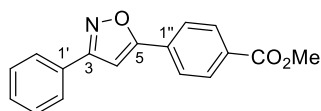
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 170.5$ (C-5), 163.1 (C-3), 161.3 (C-4''), 130.1 (C-4'), 129.4 (C-1'), 129.0 (C-3' + C-5'), 127.6 (C-2'' + C-6''), 127.0 (C-2' + C-6'), 120.5 (C-1''), 114.6 (C-3'' + C-5''), 96.3 (C-4), 55.6 (OCH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1616, 1519, 1467, 1402, 1262, 1179, 1034, 769, 691$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 252.2 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 128–129 °C (MeCN/H₂O)(Lit.:^[289] 124–126 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[289]

3-Phenyl-5-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)isoxazol (**34r**)

Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 126) aus Benzaldehyd (5.50 mmol, 0.52 mL, 1.00 Äq.) und 4-(Methoxycarbonyl)phenylacetylen (5.78 mmol, 1.08 mL, 1.05 Äq.) dargestellt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent:

Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (5 CV) → 60:40 (10 CV)) und anschließende Kristallisation (MeCN/H₂O = 1:1, 200 mL) wurde die Titelverbindung (472 mg, 1.69 mmol, 31%) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.23$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.20\text{--}8.11$ (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.94–7.90 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.90–7.85 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.55–7.45 (m, 3H, H-3'-5'), 6.94 (s, 1H, H-4), 3.96 (s, 3H, C-4''-COCH₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 169.2$ (C-5), 166.3 (C-4''-COCH₃), 163.2 (C-3), 131.4 (C-4''), 131.2 (C-1''), 130.3 (C-3'' + C-5''), 130.2 (C-4'), 129.0 (C-3' + C-5'), 128.8 (C-1'), 126.8 (C-2' + C-6'), 125.7 (C-2'' + C-6''), 99.0 (C-4), 52.41 (C-4''-COCH₃) ppm.

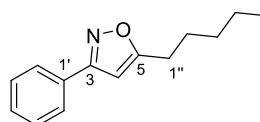
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1712, 1441, 1415, 1279, 1112, 825, 771, 706, 697$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 280.2 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 280.0968 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₇H₁₃NO₃ + H]⁺: m/z = 280.0968).

Schmelzbereich: 200–202 °C (MeCN/H₂O).

3-Phenyl-5-pentylisoxazol (**34s**)



Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 126) aus Benzaldehyd (8.32 mmol, 0.78 mL, 1.00 Äq.) und 1-Heptin (8.74 mmol, 1.15 mL, 1.05 Äq.) dargestellt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (4 CV) → 85:15 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (706 mg, 3.28 mmol, 40%) als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.54$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.92\text{--}7.72$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.53–7.41 (m, 3H, H-3'-5'), 6.29 (s, 1H, H-4), 2.91–2.70 (m, 2H, H-1''), 1.89–1.67 (m, 2H, H-2''), 1.38 (m, 4H, H-3''-4''), 1.02–0.83 (m, 3H, H-5'') ppm.

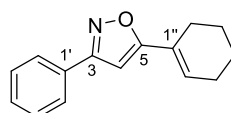
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 174.3$ (C-5), 162.3 (C-3), 129.8 (C-4'), 129.4 (C-1'), 128.8 (C-3' + C-5'), 126.7 (C-2' + C-6'), 98.8 (C-4), 31.2 (C-4''), 27.2 (C-2''), 26.8 (C-1''), 22.3 (C-3''), 13.9 (C-5'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956, 1602, 1580, 1471, 1443, 1408, 950, 767, 693 cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 236.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 216.1388 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₄H₁₇NO + H]⁺: m/z = 216.1383).

3-Phenyl-5-(1-cyclohex-1-enyl)isoxazol (**34t**)



Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 126) aus Benzaldehyd (8.32 mmol, 0.78 mL, 1.00 Äq.) und 1-Ethynylcyclohex-1-en (8.74 mmol, 1.03 mL, 1.05 Äq.) dargestellt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (4 CV) → 85:15 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (701 mg, 3.11 mmol, 37%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.50 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.85–7.78 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.48–7.41 (m, 3H, H-3'-5'), 6.66 (m, 1H, H-2''), 6.38 (s, 1H, H-4), 2.44–2.35 (m, 2H, H-6''), 2.27 (m, 2H, H-3''), 1.86–1.74 (m, 2H, H-5''), 1.74–1.64 (m, 2H, H-4'') ppm.

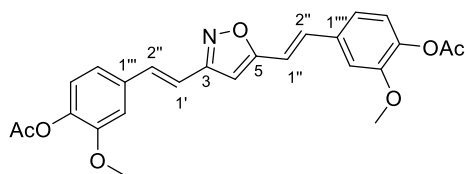
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 171.6 (C-5), 162.4 (C-3), 130.2 (C-2''), 129.8 (C-4'), 129.4 (C-1'), 128.8 (C-3' + C-5'), 126.7 (C-2' + C-6'), 125.3 (C-1''), 96.2 (C-4), 25.4 (C-3''), 25.2 (C-6''), 22.1 (C-5''), 21.7 (C-4'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2933, 1650, 1562, 1468, 1433, 1404, 918, 766, 688 cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 226.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 86–88 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[203] 87–88 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[203]

1,2-Oxazol-3,5-diylbis[(*E*)ethen-2,1-diyl-2-methoxybenzol-4,1-diyl]diacetat (**34u**)

Die Titelverbindung wurde nach einer optimierten Vorschrift von Suksamrarn und Mitarbeitern dargestellt.^[201]

Teil A: Eine Lösung von Curcumin (2.71 mmol, 1.00 g, 1.00 Äq.), Hydroxylamin-Hydrochlorid (13.6 mmol, 0.94 g, 5.00 Äq.) und Pyridin (13.6 mmol, 1.10 mL, 5.00 Äq.) in Ethanol (20.0 mL, $c = 0.14$ M) wurde 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan (50.0 mL) und verdünnter Salzsäure (2 N, 20.0 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 50.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

Teil B (Mit der Annahme eines vollen Umsatzes aus Teil A): Zu einer Lösung des Isoxazols aus Teil A (6.79 mmol, 1.90 g, 1.00 Äq.) und Triethylamin (17.7 mmol, 2.45 mL, 2.60 Äq.) in Dichlormethan (34.0 mL, $c = 0.20$ M) wurde tropfenweise Essigsäureanhydrid (16.7 mmol, 1.60 mL, 2.50 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde Wasser (50.0 mL) zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 50.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 90:10 (2 CV) → 0:100 (15 CV)) gereinigt. Die Titelverbindung (1.96 g, 4.36 mmol, 64% über zwei Stufen) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.43$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 1:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.30$ (d, $^3J_{HH} = 16.4$ Hz, 1H, H-2'''), 7.17–7.00 (m, 8H, H-1' + H-2' + H-2'' + H-5''-6'' + H-2'''' + H-5'''' + H-6''''), 6.88 (d, $^3J_{HH} = 16.4$ Hz, 1H, H-3'''), 6.46 (s, 1H, H-4), 3.87 + 3.86 (2 × s, 2 × 3H, 2 × OCH₃), 2.32 (s, 6H, 2 × COCH₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 168.9$ (2 × s, 2 × COCH₃), 168.1 (C-5), 161.9 (C-3), 151.4 (2 × s, C-3'' + C-3'''), 140.5 + 140.3 (C-4'' + C-4'''), 135.1 (C-2'), 134.8 (C-1''), 134.5 (C-1'''), 134.2 (C-2'''), 123.2 + 123.1 (C-5'' + C-5'''), 120.1 (C-2''), 120.0 (C-2'''), 116.3 (C-1'), 113.2 (C-2'''), 110.6 (C-6'''), 110.1 (C-6''), 98.7 (C-4), 55.9 (2 × s, 2 × OCH₃), 20.7 (2 × COCH₃) ppm.

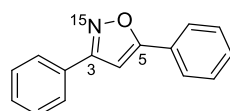
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1760, 1600, 1507, 1268, 1191, 1156, 1121, 905, 728, 649$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 450.2 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 188–190 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[201] 188–189 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[201]

¹⁵N-3,5-Diphenylisoxazol (**34v**)



Das ¹⁵N-markierte Isoxazol wurde nach einer modifizierten Methode von Griesbeck und Mitarbeitern^[57] synthetisiert. Eine Mischung aus Dibenzoylmethan (6.81 mmol, 1.53 g, 1.00 Äq.), ¹⁵N-Hydroxylamin-Hydrochlorid (7.15 mmol, 0.50 g, 1.05 Äq.), Wasser (12.0 mL) und Ethanol (6.00 mL) wurde für 18 Stunden auf 90 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser (50.0 mL) gegeben und mit Dichlormethan (3 × 50.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Titelverbindung (1.24 g, 5.58 mmol, 82%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.44$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.98\text{--}7.83$ (m, 4H, H-2' + H-6' + H-2'' + H-6''), 7.61–7.44 (m, 6H, H-3'-5' + H-3'''-5'''), 6.87 (d, ³J_{NH} = 1.3 Hz, 1H, H-4) ppm.

¹⁵N-NMR (41 MHz, CDCl₃) $\delta = + 366.93$.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 170.4$ (d, ²J_{CN} = 1.1 Hz), 163.0 (d, ¹J_{CN} = 2.1 Hz), 130.3 (C-4''), 130.1 (C-4'), 129.2 (d, ²J_{CN} = 7.3 Hz, C-1'), 129.0 (C-3' + C-5' + C-3'' + C-5''), 127.5 (C-1'') 126.8 (d, ³J_{CN} = 2.3 Hz, C-2' + C-6'), 125.9 (C-2'' + C-6''), 97.5 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3114, 1593, 1459, 1398, 820, 762, 691$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 223.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 223.0884 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₅H₁₁¹⁵NO + H]⁺: m/z = 223.0886).

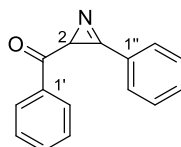
Schmelzbereich: 141–142 °C (Dichlormethan).

5.2.2 2-Acylazirine

Die Darstellung der Azirine **36** erfolgte nach der Methode von Singh und Ullman^[52] unter Verwendung der Modifikation von Griesbeck und Mitarbeitern^[57]: In einem ausgeheizten

Quarzrohr wurde das Isoxazol **34** (1.00 Äq.) in trockenem Acetonitril ($c = 0.10 \text{ M}$) gelöst. Nach Zugabe von frisch destilliertem Propanal (10.0 Äq.) wurde die Reaktionslösung entgast und für sechs Stunden im Rayonet-Photoreaktor ($\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$, $16 \times 8 \text{ W}$) bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (SiO_2 , Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat) gereinigt.

Phenyl(3-phenyl-2*H*-aziren-2-yl)methanon (**36a**)



Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 137) aus 3,5-Diphenylisoxazol (4.00 mmol, 885 mg, 1.00 Äq.) synthetisiert. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO_2 , Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (3 CV) \rightarrow 65:35 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (430 mg, 1.94 mmol, 48%) als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.37$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.33\text{--}8.06$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 8.00–7.78 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.67–7.60 (m, 2H, H-4' + H-4''), 7,58–7.52 (m, 4H, H-3' + H-5' + H-3'' + H-5''), 3.86 (s, 1H, H-2) ppm.

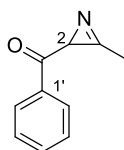
$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 197.8$ (CO), 157.4 (C-3), 137.6 (C-1''), 134.3 (C-4''), 133.9 (C-4'), 131.0 (C-2'' + C-6''), 129.8 (C-3'' + C-5''), 129.2 (C-3' + C-5'), 128.8 (C-2' + C-6'), 122.8 (C-1'), 34.0 (C-2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1775, 1672, 1449, 1352, 1230, 1024, 762, 721, 688, 653 \text{ cm}^{-1}$.

ESI-MS (+ / m/z in %): 222.0 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[57]

Phenyl(3-methyl-2*H*-aziren-2-yl)methanon (**36n**)



Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 137) aus 3-Methyl-5-phenylisoxazol (5.00 mmol, 796 mg, 1.00 Äq.) synthetisiert. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (3 CV) → 70:30 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (241 mg, 1.51 mmol, 30%) als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.23$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.14\text{--}7.94$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.64–7.56 (m, 1H, H-4'), 7.53–7.46 (m, 2H, H-3' + H-5'), 3.47 (s, 1H, H-2), 2.54 (s, 3H, CH₃) ppm.

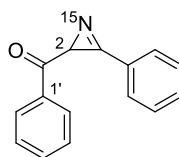
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 198.1$ (CO), 157.2 (C-3), 137.3 (C-1'), 133.4 (C-4'), 128.8 (C-3' + C-5'), 128.3 (C-2' + C-6'), 32.6 (C-2), 12.7 (CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3064, 1699, 1449, 1355, 1231, 1211, 720, 689$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 160.1 (100) [M + H]⁺.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[290]

¹⁵N-Phenyl(3-phenyl-2H-aziren-2-yl)methanon (**36v**)



Die Titelverbindung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 137) aus ¹⁵N-3,5-Diphenylisoxazol (2.50 mmol, 555 mg, 1.00 Äq.) synthetisiert. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (3 CV) → 65:35 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (178 mg, 0.80 mmol, 33%) als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.37$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.18\text{--}8.10$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.92–7.85 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.68–7.60 (m, 2H, H-4' + H-4'''), 7.60–7.51 (m, 4H, H-3' + H-5' + H-3''' + H-5'''), 3.86 (d, ²J_{NH} = 3.0 Hz, 1H) ppm.

¹⁵N-NMR (41 MHz, CDCl₃) $\delta = +261.58$ ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 197.5$ (CO), 157.0 (d, ¹J_{CN} = 6.6 Hz, C-3''), 137.3 (C-1'), 134.0 (C-4'''), 133.5 (C-4'), 130.7 (C-2' + C-6'), 129.5 (C-3''' + C-5'''), 128.9 (C-3' + C-5'), 128.5 (C-2' + C-6'), 122.5 (C-1'''), 33.6 (d, ¹J_{CN} = 10.4 Hz, C-2'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3062, 1671, 1597, 1449, 1230, 971, 761, 721, 688, 649$ cm⁻¹.

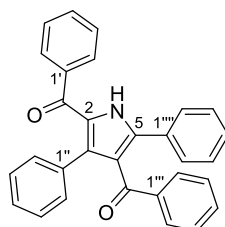
ESI-MS (+ / m/z in %): 223.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 223.0889 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₅H₁₁¹⁵NO + H]⁺: m/z = 223.0886).

5.2.3 Kupfergenerierte 2,4-Diacylpyrrole

Die Pyrrole **143** wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift dargestellt: In einem ausgeheizten Quarzrohr wurde das entsprechende Isoxazol **34** (1.00 mmol, 1.00 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre mit Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) vorgelegt und in trockenem Acetonitril (10.0 mL, c = 0.10 M (Methode **A**) oder 20 mL, c = 0.05 M (Methode **B**)) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde entgast und mit einem „Kühlfinger“ mit angeschlossenem Umwälzthermostat auf 70 °C vorgeheizt. Die Reaktionslösung wurde bei dieser Temperatur bestrahlt (λ_{\max} = 300 nm, 16 × 8 W), bis DC- oder HPLC/ESI-MS-Reaktionskontrolle einen vollständigen Umsatz zeigte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat) gereinigt. Einige der Pyrrole wurden im Anschluss über präparative HPLC (Eluent: Acetonitril/Wasser) weiter gereinigt.

(3,5-Diphenyl-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143a**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **A**) wurde 3,5-Diphenylisoxazol (1.00 mmol, 221 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 20 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 94:6 (3 CV) → 80:20 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (119 mg, 0.28 mmol, 56%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.16 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) δ = 10.53 (s, 1H, NH), 7.68–7.62 (m, 2H, H-2'''' + H-6'''), 7.56 (m, 2H, H-2'''' + H-6'''), 7.44–7.37 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.33–7.24 (m, 4H, H-3'''' + H-5'''), 7.20 (m, 1H, H-4'), 7.12 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 7.00 (m, 2H, H-3' + H-5'), 6.95–6.91 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 6.84 (m, 3H, H-3''-5'') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3) δ = 194.2 (C-4-CO), 187.8 (C-2-CO), 138.1 (C-5), 138.0 (C-1'''), 137.3 (C-1'), 133.9 (C-3), 133.2 (C-1''), 132.7 (C-4'''), 131.4 (C-4'), 130.7 (C-2'' + C-6''), 130.3 (C-1'''''), 129.8 (C-2''' + C-6'''), 129.3 (C-2' + C-6'), 128.9 (C-4'''''), 128.8 (C-3'''' + C-5'''''), 128.0 (C-2 + C-2'''' + C-6'''''), 127.9 (C-3''' + C-5'''), 127.4 (C-3' + C-5' + C-3'' + C-5''), 126.9 (C-4''), 123.2 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3265, 1653, 1599, 1575, 1493, 1463, 1417, 1260, 914, 736, 695 cm^{-1} .

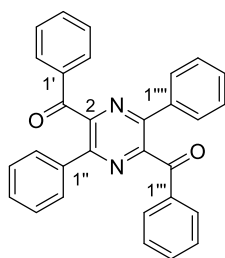
ESI-MS (+ / m/z in %): 428.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 220–222 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[59] 223–224 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[59]

In einem größeren Ansatz (Seite 140, Methode **A**) wurde 3,5-Diphenylisoxazol (3.16 mmol, 700 mg, 1.00 Äq.) für 20 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO_2 , Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 94:6 (3 CV) → 80:20 (10 CV)) und *reversed phase* Chromatographie ($\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$ 30g Eluent: Acetonitril/Wasser, 50:50 → 90:10) wurde neben Pyrrol **143a** (373 mg, 0.87 mmol, 56%) das Pyrazin **151a** (42.0 mg, 0.10 mmol, 6%) als farbloser Feststoff, Pyrimidin **152a** (65.0 mg, 0.19 mmol, 12%) als farbloser Feststoff und Enaminon **153a** (29.0 mg, 0.13 mmol, 4%) als gelbes Öl erhalten.

(3,6-Diphenylpyrazin-2,5-diyl)bis(phenylmethanon) (**151a**)



R_f = 0.20 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.20–8.13 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.68–7.60 (m, 7H, H-4' + H-2'' + H-6'' + H-2''' + H-6''' + H-2'''' + H-6'''''), 7.56–7.49 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.48–7.41 (m, 1H, H-4'''), 7.37–7.22 (m, 8H, H-3''–5'' + H-3''' + H-5''' + H-3''''–5''''') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl_3) δ = 196.1 (C-2-CO), 191.2 (C-5-CO), 165.1 (C-3 + C-6), 162.5 (C-2 + C-5), 136.7 (2C, C_{Ar}), 134.9 (C-1'), 134.0 (C_{Ar}), 133.9 (C-4'), 131.0 (C-2' + C-6'), 130.8 (C_{Ar}), 130.3 (C_{Ar}), 129.3 (C_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 128.6 (C_{Ar}), 128.5 (C-3' + C-5') ppm.

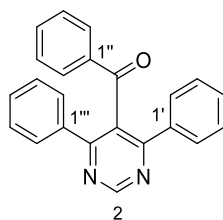
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3060, 1669, 1526, 1492, 1218, 924, 768, 732, 694, 647 cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 441.2 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 160–162 °C (MeCN/H₂O)(Lit.:^[194] 157–159 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[194]

3,5-Diphenyl-4-benzoylpyrimidin (**152a**)



R_f = 0.13 (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.44 (s, 1H, H-2), 7.61–7.57 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.57–7.54 (m, 4H, H-2' + H-6' + H-2''' + H-6'''), 7.43–7.38 (m, 1H, H-4''), 7.36–7.23 (m, 9H, H-3'-5' + H-3'' + H-5'' + H-3'''-5''') ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 196.1 (C-5-CO), 164.6 (C-4 + C-6), 158.4 (C-2), 137.2 (C-1' + C-1'''), 137.0 (C-1''), 133.8 (C-4''), 130.5 (C-5), 130.0 (C-4' + C-4'''), 129.3 (C-2'' + C-6''), 129.0 (C-2' + C-6' + C-2''' + C-6'''), 128.6 (C-3'' + C-5''), 128.5 (C-3' + C-5' + C-3''' + C-5''') ppm.

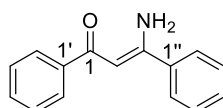
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3059, 1667, 1536, 1518, 1430, 1226, 926, 755, 696 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 337.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 337.1335 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₃H₁₆N₂O + H]⁺: m/z = 337.1335).

Schmelzbereich: 149–150 °C (MeCN/H₂O).

3-Amino-1,3-diphenylprop-2-en-1-on (**153a**)



R_f = 0.47 (Cyclohexan/Ethylacetat = 1:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 10.43 (s, 1H, NH), 8.00–7.92 (m, 2H, C-2', C-6'), 7.68–7.61 (m, 2H, C-2'', C-6''), 7.53–7.40 (m, 6H, C-3'-5', C-3''-5''), 6.16 (s, 1H, C-2), 5.45 (s, 1H, NH) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 190.3 (C-1), 163.0 (C-3), 140.5 (C-1'), 137.8 (C-1''), 131.2 (C-4'), 130.9 (C-4''), 129.2 (C-3', C-5'), 128.4 (C-3'', C-5''), 127.4 (C-2', C-6'), 126.5 (C-2'', C-6''), 92.1 (C-2) ppm.

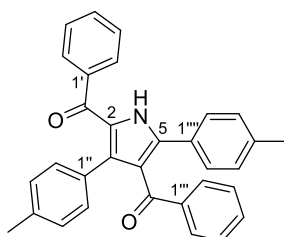
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3352, 3167, 1599, 1565, 1525, 1484, 1307, 1226, 740, 694 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 224.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 77–78 °C (MeCN/H₂O)(Lit.:^[291] 76–78 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[291]

(3,5-Di-(4-methylphenyl)-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143b**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **A**) wurde 3-(4-Methylphenyl)-5-phenylisoxazol (1.00 mmol, 235 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 20 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 94:6 (3 CV) → 80:20 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (116 mg, 0.26 mmol, 51%) als leicht gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0.13 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃) δ = 10.32 (s, 1H, NH), 7.68–7.63 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.44–7.37 (m, 4H, H-2' + H-6' + H-2'''' + H-6''''), 7.32–7.24 (m, 1H, H-4'''), 7.23–7.17 (m, 1H, H-4'), 7.16–7.11 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 7.11–7.07 (m, 2H, H-3'''' + H-5''''), 7.03–6.97 (m, 2H, H-3' + H-5'), 6.84–6.78 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 6.63 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 2.30 (s, 3H, C-4''''-CH₃), 2.07 (s, 3H, C-4''-CH₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 194.5 (C-2-CO), 187.7 (C-4-CO), 138.9 (C-4''''), 138.1 (C-5), 138.0 (C-1'''), 137.5 (C-1'), 136.5 (C-4'''), 134.1 (C-3), 132.6 (C-4'''), 131.1 (C-4'), 130.6 (C-2'' + C-6''), 130.2 (C-1''), 129.9 (C-2''' + C-6'''), 129.5 (C-3'''' + C-5''''), 129.3 (C-2' + C-6'), 128.1 (C-3'' + C-5''), 127.9 (C-3''' + C-5'''), 127.8 (C-2 + C-2'''' + C-6''''), 127.5 (C-1''''), 127.4 (C-3' + C-5'), 122.9 (C-4), 21.3 (C-4''''-CH₃), 21.0 (C-4''-CH₃) ppm.

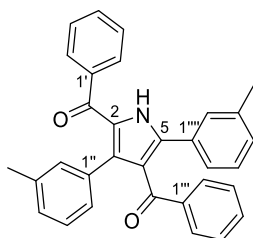
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3263, 1597, 1535, 1448, 1296, 904, 819, 727, 693 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 456.3 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 478.1773 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₃₂H₂₅NO₂ + Na]⁺: m/z = 478.1778).

Schmelzbereich: 230–233 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

(3,5-Di-(3-methylphenyl)-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143c**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **A**) wurde 3-(3-Methylphenyl)-5-phenylisoxazol (1.00 mmol, 235 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 20 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 94:6 (5 CV) → 80:20 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (105 mg, 0.23 mmol, 46%) als leicht gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0.25 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, TOCSY (600 MHz, CDCl₃) δ = 10.16 (s, 1H, NH), 7.66–7.62 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.41–7.37 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.34–7.29 (m, 2H, H-4'' + H-6''), 7.30–7.25 (m, 1H, H-4'), 7.22–7.16 (m, 2H, H-5'' + H-4'''), 7.16–7.08 (m, 3H, H-2' + H-3' + H-5'), 7.00 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 6.80–6.73 (m, 2H, H-5'''' + H-6'''), 6.68–6.64 (m, 2H, H-2'''' + H-4''''), 2.29 (s, 3H, C-3''-CH₃), 1.92 (s, 3H, C-3''''-CH₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HSQC-TOCSY, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 194.3 (C-4-CO), 187.8 (C-2-CO), 138.5 (C-3'''), 138.3 (C-4), 138.2 (C-1'''), 137.5 (C-1'), 136.8 (C-3''), 134.2 (C-3), 132.9 (C-1''), 132.6 (C-4'''), 131.8 (C-4''), 131.3 (C-4'), 130.2 (C-1''''), 129.7 (C-2''' + C-6''' + C-2''''), 129.0 (C-2' + C-6'), 128.7 (C-5'''), 128.6 (C-4''''), 127.9 (C-2 + C-3''' + C-5'''), 127.6 (C-2''), 127.4 (C-5'' + C-6''), 127.3 (C-3' + C-5'), 125.2 (C-6''''), 123.0 (C-4), 21.4 (C-3''''-CH₃), 20.9 (C-3''-CH₃) ppm.

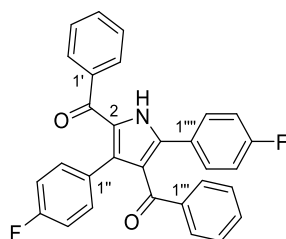
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3261, 1599, 1449, 1402, 1210, 944, 914, 751, 695 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 456.3 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 478.1775 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₃₂H₂₅NO₂ + Na]⁺: m/z = 478.1778).

Schmelzbereich: 195–197 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

(3,5-Di-(4-fluorphenyl)-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143e**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **A**) wurde 3-(4-Fluorphenyl)-5-phenylisoxazol (1.00 mmol, 239 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 20 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 94:6 (5 CV) → 80:20 (10 CV)) und präparative HPLC (C₁₈PFP, Eluent: Acetonitril/Wasser 60:40, *t_r* = 11.5–13.5 Min) wurde die Titelverbindung (110 mg, 0.24 mmol, 47%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.17 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 10.63 (s, 1H, NH), 7.63–7.59 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.57–7.51 (m, 2H, H-2'''' + H-6'''), 7.36–7.33 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.33–7.29 (m, 1H, H-4'), 7.29–7.23 (m, 1H, H-4'''), 7.15 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 7.04 (m, 2H, H-3' + H-5'), 6.96 (m, 2H, H-3'''' + H-5'''), 6.92–6.86 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 6.53 (m, 2H, H-3'' + H-5'') ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ = –112.65 (tt, *J* = 8.6, 5.3 Hz), –116.04 (tt, *J* = 8.6, 5.3 Hz) ppm.

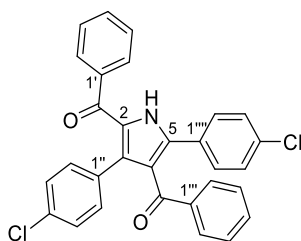
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 194.0 (C-4-CO), 187.8 (C-2-CO), 163.00 (d, ²*J*_{CF} = 248.6 Hz, C-4''''), 161.8 (d, ²*J*_{CF} = 248.6 Hz, C-4''), 137.8 (C-1'''), 137.5 (C-1'), 137.2 (C-5), 133.0 (C-4'), 132.9 (C-3), 132.3 (d, ⁴*J*_{CF} = 8.4 Hz, C-2'' + C-6''), 131.7 (C-4'''), 130.1 (d, ⁴*J*_{CF} = 8.4 Hz, C-2'''' + C-6'''), 129.7 (C-2''' + C-6'''), 129.2 (C-1'' + C-2' + C-6'), 128.1 (C-2), 128.0 (C-3''' + C-5'''), 127.6 (C-3' + C-5'), 126.4 (d, ⁵*J*_{CF} = 3.4 Hz, C-1''''), 123.2 (C-4), 115.9 (d, ³*J*_{CF} = 21.8 Hz, C-3'''' + C-5'''), 114.4 (d, ³*J*_{CF} = 21.8 Hz, C-3'' + C-5'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3259, 1597, 1595, 1504, 1420, 1258, 1234, 912, 838, 734 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / *m/z* in %): 464.2 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / *m/z*): 464.1455 [M + H]⁺ (berechnet für [C₃₀H₁₉F₂NO₂ + H]⁺: *m/z* = 464.1457).

Schmelzbereich: 223–225 °C (MeCN/H₂O).

(3,5-Di-(4-chlorphenyl)-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143f**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **A**) wurde 3-(4-Chlorphenyl)-5-phenylisoxazol (1.00 mmol, 255 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 20 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (8 CV) → 80:20 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (110 mg, 0.22 mmol, 45%) als leicht gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.50$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) $\delta = 10.72$ (s, 1H, NH), 7.64–7.58 (m, 2H, C-2''' + C-6'''), 7.50–7.45 (m, 2H, C-2'''' + C-6'''), 7.36–7.32 (m, 3H, C-2' + C-6' + C-4'''), 7.29 (m, 1H, C-4'), 7.23 (m, 2H, C-3'''' + C-5'''), 7.19–7.14 (m, 2H, C-3''' + C-5'''), 7.05 (m, 2H, C-3' + C-5'), 6.82 (m, 4H, C-2''-3'' + C-5''-6'') ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) $\delta = 193.9$ (C-4-CO), 187.8 (C-2-CO), 137.6 (C-1'''), 137.1 (C-5), 137.0 (C-1'), 135.1 (C-4''''), 133.1 (C-4'' + C-4'''), 132.6 (C-3), 131.8 (C-2'' + C-6'' + C-4'), 131.6 (C-1''), 129.7 (C-2''' + C-6'''), 129.4 (C-2'''' + C-6'''), 129.2 (C-2' + C-6'), 129.0 (C-3'''' + C-5'''), 128.5 (C-1'''), 128.3 (C-2), 128.2 (C-3''' + C-5'''), 127.6 (C-3' + C-5' + C-3'' + C-5''), 123.3 (C-4) ppm.

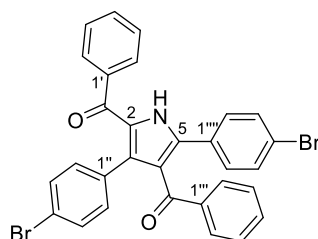
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3259, 1599, 1490, 1419, 1277, 1255, 1094, 911, 833, 731$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 496.3 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 496.0863 [M + H]⁺ (berechnet für [C₃₀H₁₉Cl₂NO₂ + H]⁺: m/z = 496.0863).

Schmelzbereich: 233–235 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

(3,5-Di-(4-bromphenyl)-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143g**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **A**) wurde 3-(4-Bromphenyl)-5-phenylisoxazol (1.00 mmol, 298 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 20 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 96:4 (5 CV) → 80:20 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (102 mg, 0.18 mmol, 35 %) als leicht gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.25$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) $\delta = 10.80$ (s, 1H, NH), 7.65–7.59 (m, 2H, H-2'''' + H-6'''), 7.44–7.36 (m, 4H, H-2'''' + H-3'''' + H-5'''' + H-6'''), 7.36–7.28 (m, 4H, H-2' + H-4' + H-6' + H-4'''), 7.16 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 7.06 (m, 2H, H-3' + H-5'), 6.96 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 6.77 (m, 2H, H-3'' + H-5'') ppm.

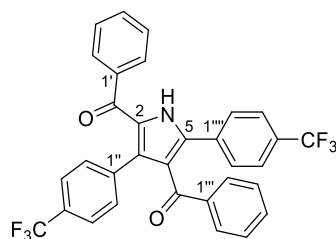
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) $\delta = 193.8$ (C-4-CO), 187.8 (C-2-CO), 137.6 (C-1'''), 137.1 (C-5), 137.0 (C-1'), 133.2 (C-4'''), 132.7 (C-1''), 132.1 (C-3'' + C-5''), 132.0 (C-3 + C-3'''' + C-5'''), 131.8 (C-4'), 130.6 (C-2'' + C-6''), 129.7 (C-2''' + C-6'''), 129.6 (C-2'''' + C-6''''), 129.2 (C-2' + C-6'), 129.0 (C-1''''), 128.3 (C-2), 128.2 (C-3''' + C-5'''), 127.7 (C-3' + C-5'), 123.4 (C-4''''), 123.2 (C-4), 121.4 (C-4'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3257, 1598, 1450, 1253, 1042, 1009, 907, 828, 730, 696$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 584.3 (47) [M(2×⁷⁹Br) + H]⁺, 586.1 (100) [M(⁷⁹Br+⁸¹Br) + H]⁺, 588.0 (48) [M(2×⁸¹Br) + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 583.9850 [M(2×⁷⁹Br) + H]⁺ (berechnet für [C₃₀H₁₉⁷⁹Br₂NO₂ + H]⁺: m/z = 583.9855).

Schmelzbereich: 244–245 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

(3,5-Di-(4-trifluormethylphenyl)-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143h**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **A**) wurde 3-(4-Trifluormethylphenyl)-5-phenylisoxazol (1.0 mmol, 289 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 20 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 96:4 (5 CV) → 80:20 (10 CV)) und präparative HPLC (C₁₈PFP, Eluent: Acetonitril/Wasser 70:30, *t_r* = 11.0–13.0 Min) wurde die Titelverbindung (109 mg, 0.19 mmol, 39%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.22 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 11.10 (s, 1H, NH), 7.68 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 2H, H-2'''' + H-6'''), 7.63–7.60 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.50 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 2H, H-3'''' + H-5'''), 7.32 (m, 1H, H-4'''), 7.29–7.27 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.24 (m, 1H, H-4'), 7.18–7.13 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 7.09 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 2H, H-3'' + H-6''), 7.03 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 2H, H-2'' + H-6''), 7.00 (m, 2H, H-3' + H-5')

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ = –64.01 (s), –64.19 (s) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 193.5 (C-4-CO), 187.9 (C-2-CO), 137.5 (C-1'''), 136.9 (C-5 + C-1'), 136.8 (C-1''), 133.4 (C-1'''), 133.3 (C-4'''), 132.5 (C-3), 132.0 (C-4'), 130.9 (C-2'' + C-6''), 130.7 (q, ²*J*_{CF} = 32.7 Hz, C-4''''), 129.7 (C-2''' + C-6'''), 129.0 (C-2' + C-6'), 129.0 (q, ²*J*_{CF} = 33.7 Hz, C-4''), 128.0 (C-2) 128.6 (C-2'''' + C-6'''), 128.2 (C-3''' + C-5'''), 127.6 (C-3' + C-5'), 125.7 (q, ³*J*_{CF} = 3.7 Hz, C-3'''' + C-5'''), 124.29 (q, ³*J*_{CF} = 3.7 Hz, C-3'' + C-5''), 123.8 (2 × q, ¹*J*_{CF} = 272.1 Hz, C-4''-CF₃ + C-4''''-CF₃) ppm.

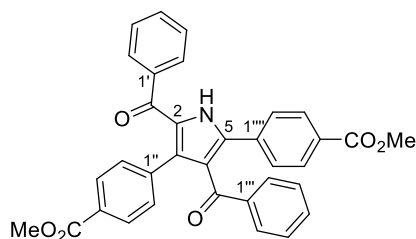
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3256, 1652, 1607, 1321, 1166, 1123, 1067, 905, 731, 697 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / *m/z* in %): 564.2 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / *m/z*): 564.1394 [M + H]⁺ (berechnet für [C₃₂H₁₉F₆NO₂ + H]⁺: *m/z* = 564.1393).

Schmelzbereich: 213–215 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

(3,5-Di-(4-methoxycarbonylphenyl)-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143i**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **A**) wurde 3-(4-Methoxycarbonylphenyl)-5-phenylisoxazol (1.00 mmol, 279 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 30 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 85:15 (5 CV) → 60:40 (10 CV)) und präparative HPLC (C₁₈PFP, Eluent: Acetonitril/Wasser 55:45, *t_r* = 12.0–14.0 Min) wurde die Titelverbindung (90.0 mg, 0.17 mmol, 33%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.17 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 10.80 (s, 1H, NH), 7.96–7.92 (m, 2H, H-3'''' + H-5''''), 7.62 (m, 4H, H-2'''' + H-6''''), 7.53–7.49 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 7.39–7.35 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.29 (m, 1H, H-4'''), 7.21 (m, 1H, H-4'), 7.14 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 7.03–6.96 (m, 4H, H-2'' + H-6'' + H-3' + H-5'), 3.90 (s, 3H, C-4''''-CO₂CH₃), 3.80 (s, 3H, C-4'''-CO₂CH₃) ppm.

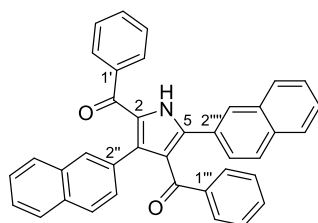
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 193.7 (C-4-CO), 187.8 (C-2-CO), 166.7 (C-4''-CO₂CH₃), 166.4 (C-2''-CO₂CH₃), 137.9 (C-1''), 137.5 (C-1'''), 136.9 (C-1'), 136.7 (C-5), 134.2 (C-1''''), 133.3 (C-4'''), 132.5 (C-3), 132.1 (C-4'), 130.6 (C-2'' + C-6''), 130.2 (C-4''''), 130.0 (C-3'''' + C-5''''), 129.7 (C-2''' + C-5'''), 129.2 (C-2' + C-6'), 128.7 (C-2, C-3''' + C-5'''), 128.3 (C-4''), 128.2 (C-3''' + C-5'''), 127.9 (C-2'''' + C-6''''), 127.7 (C-3' + C-5'), 123.9 (C-4), 52.3 (C-4''''-CO₂CH₃), 52.1 (C-4'''-CO₂CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3327, 3000, 1718, 1609, 1400, 1275, 1190, 1106, 732, 697 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 544.3 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 544.1764 [M + H]⁺ (berechnet für [C₃₄H₂₅NO₆ + H]⁺: m/z = 544.1755).

Schmelzbereich: 250–253 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

(3,5-Di-(2-naphthyl)-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143j**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **A**) wurde 3-(2-Naphthyl)-5-phenylisoxazol (1.00 mmol, 251 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 48 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 94:6 (5 CV) → 70:30 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (55 mg, 0.11 mmol, 21%) als farbloser Feststoff erhalten.

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **B**) wurde 3-(2-Naphthyl)-5-phenylisoxazol (1.00 mmol, 251 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 48 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 94:6 (5 CV) → 70:30 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (128 mg, 0.24 mmol, 48%) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.17$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) $\delta = 10.41$ (s, 1H, NH), 8.09 (d, $^4J_{HH} = 1.8$ Hz, 1H, H-1'''), 7.83–7.78 (m, 2H, H-5'''' + H-8'''), 7.77 (d, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, 1H, H-4'''), 7.72–7.68 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.61 (dd, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.8$ Hz, 1H, H-3'''), 7.57–7.54 (m, 1H, H-C-3-Naph), 7.52–7.46 (m, 2H, H-6'''' + H-7'''), 7.45–7.42 (m, 2H, H-1'' + H-C-3-Naph), 7.41–7.37 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.34–7.27 (m, 4H, H-4'' + 3 × H-C-3-Naph), 7.18–7.12 (m, 1H, H-4'''), 7.05 (m, 3H, H-3''' + H-5''' + H-3''''), 6.95–6.90 (m, 1H, H-4'), 6.78 (m, 2H, H-3' + H-5') ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) $\delta = 194.4$ (C-4-CO), 187.8 (C-2-CO), 138.0 (C-1'''), 137.9 (C-5), 137.3 (C-1'), 133.8 (C-3), 133.1 (C-4a'''' + C-8a''''), 132.8 (C-4'''), 132.5 (C-C-3-Naph), 131.9 (C-4a''), 131.3 (C-4'), 130.6 (C-2''), 130.3 (C-1''), 129.7 (C-2''' + C-6'''), 129.0 (C-2' + C-6'), 128.7 (C-4''''), 128.4 (C-2, C-8''''), 128.3 (C-3'''), 128.0 (C-3''' + C-5'''), 127.7 (C-5'''' + C-C-3-Naph), 127.6 (C-2''''), 127.4 (C-1''''), 127.3 (C-3' + C-5'), 127.2 (C-C-3-Naph), 127.0 + 126.7 (C-6'''' + C-7''''), 126.9 (C-C-3-Naph), 125.8 (C-C-3-Naph), 125.6 (C-C-3-Naph), 125.6 (C-C-3-Naph), 123.7 (C-4) ppm.

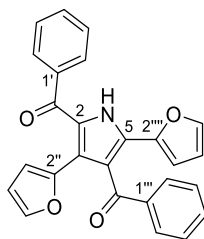
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3263, 1608, 1574, 1505, 1420, 1248, 1177, 913, 834, 697$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 528.3 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 528.1952 [M + H]⁺ (berechnet für [C₃₈H₂₅NO₂ + H]⁺: m/z = 528.1958).

Schmelzbereich: 203–206 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

(3,5-Di-(2-furyl)-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143k**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **B**) wurde 3-(2-Furyl)-5-phenylisoxazol (1.00 mmol, 211 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 40 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 92:8 (5 CV) → 80:20 (10 CV)) und präparative HPLC (C₁₈PFP, Eluent: Acetonitril/Wasser 55:45, *t_r* = 11.0–13.0 Min) wurde die Titelverbindung (88.0 mg, 0.22 mmol, 43%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.22 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 10.15 (s, 1H, NH), 7.69 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.58 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.44 (m, 1H, H-5''''), 7.37 (m, 2H, H-4' + H-4'''), 7.23 (m, 4H, H-3' + H-5' + H-3''' + H-5'''), 6.84 (m, 1H, H-3''''), 6.73 (m, 1H, H-5''), 6.41 (m, 1H, H-4''''), 6.00 (m, 1H, H-3''), 5.90 (m, 1H, H-4'') ppm.

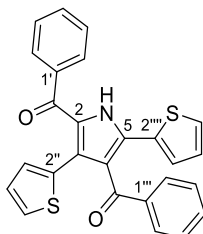
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 193.0 (C-4-CO), 186.8 (C-2-CO), 145.3 (C-2''), 144.3 (C-2'''), 143.1 (C-5''''), 142.2 (C-5''), 137.9 + 137.8 (C-1' + C-1'''), 132.7 (C-4'''), 131.7 (C-4'), 129.3 (C-2''' + C-6'''), 128.6 (C-5), 128.5 (C-2' + C-5'), 128.1 + 128.0 (C-3' + C-5' + C-3''' + C-5'''), 127.2 (C-2), 121.9 (C-3), 120.3 (C-4), 112.3 (C-4''''), 111.9 (C-3''), 111.1 (C-3''''), 111.0 (C-4'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3247, 3061, 1611, 1598, 1494, 1431, 1267, 943, 920, 729, 697 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 408.2 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 408.1238 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₆H₁₇NO₄ + H]⁺: m/z = 408.1230).

Schmelzbereich: 188–191 °C (MeCN/H₂O).

(3,5-Di-(2-thienyl)-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143I**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **B**) wurde 3-(2-Thienyl)-5-phenylisoxazol (1.00 mmol, 227 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 40 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 94:6 (5 CV) → 70:30 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (56.0 mg, 0.13 mmol, 26%) als leicht gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.22$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 10.15$ (s, 1H, NH), 7.69 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.58 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.44 (m, 1H, H-5'''), 7.37 (m, 2H, H-4' + H-4'''), 7.23 (m, 4H, H-3' + H-5' + H-3''' + H-5'''), 6.84 (m, 1H, H-3'''), 6.73 (m, 1H, H-5''), 6.41 (m, 1H, H-4'''), 6.00 (m, 1H, H-3''), 5.90 (m, 1H, H-4'') ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 193.0$ (C-4-CO), 186.8 (C-2-CO), 145.3 (C-2''), 144.3 (C-2'''), 143.1 (C-5'''), 142.2 (C-5''), 137.9 + 137.8 (C-1' + C-1'''), 132.7 (C-4'''), 131.7 (C-4'), 129.3 (C-2''' + C-6'''), 128.6 (C-5), 128.5 (C-2' + C-5'), 128.1 + 128.0 (C-3' + C-5' + C-3''' + C-5'''), 127.2 (C-2), 121.9 (C-3), 120.3 (C-4), 112.3 (C-4'''), 111.9 (C-3''), 111.1 (C-3'''), 111.0 (C-4'') ppm.

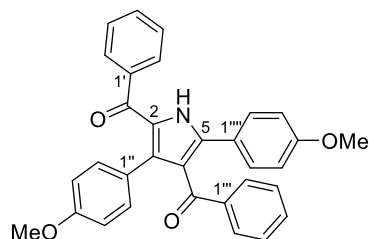
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3247, 3061, 1611, 1598, 1494, 1431, 1267, 943, 920, 729, 697$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 408.2 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 408.1238 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₆H₁₇NO₂S₂ + H]⁺: m/z = 408.1230).

Schmelzbereich: 188–191 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

(3,5-Di-(4-methoxyphenyl)-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143m**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **B**) wurde 3-(4-Methoxyphenyl)-5-phenylisoxazol (1.00 mmol, 251 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 40 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 90:10 (5 CV) → 75:25 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (100 mg, 0.20 mmol, 41%) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.17$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) $\delta = 10.15$ (s, 1H, NH), 7.67–7.61 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.48–7.45 (m, 2H, H-2'''' + H-6''''), 7.41–7.39 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.30–7.26 (m, 1H, H-4'''), 7.21 (m, 1H, H-4'), 7.16–7.11 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 7.05–6.99 (m, 2H, H-3' + H-5'), 6.86–6.83 (m, 2H, H-2'' + H-4''), 6.82–6.79 (m, 2H, H-2'''' + H-6''''), 6.39–6.35 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 3.77 (s, 3H, C-4''''-OCH₃), 3.59 (s, 3H, C-4''-OCH₃) ppm.

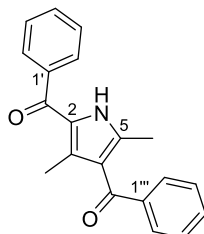
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) $\delta = 194.5$ (C-4-CO), 187.6 (C-2-CO), 160.1 (C-4''''), 158.5 (C-4''), 138.1 (C-5), 138.0 (C-1'''), 137.5 (C-1'), 133.9 (C-3), 132.7 (C-4'''), 131.9 (C-2'' + C-6''), 131.2 (C-4'), 129.8 (C-2''' + C-6'''), 129.3 (C-2'''' + C-6''''), 129.2 (C-2' + C-6'), 127.9 (C-3''' + C-5'''), 127.6 (C-2), 127.4 (C-3' + C-5'), 125.6 (C-1''), 122.8 (C-1'''), 122.6 (C-4), 114.2 (C-3'''' + C-5''''), 112.9 (C-3'' + C-5''), 55.3 (C-4''''-OCH₃), 55.1 (C-4''-OCH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3263, 1608, 1574, 1505, 1420, 1248, 1177, 913, 834, 697$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 488.3 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 488.1855 [M + H]⁺ (berechnet für [C₃₂H₂₅NO₄ + H]⁺: m/z = 488.1856).

Schmelzbereich: 207–209 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

(3,5-Dimethyl-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143n**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **A**) wurde 3-Methyl-5-phenylisoxazol (1.00 mmol, 159 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 20 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 94:6 (5 CV) → 70:30 (10 CV)) und präparative HPLC (C₁₈PFP, Eluent: Acetonitril/Wasser 50:50, *t_r* = 9.0–10.0 Min) wurde die Titelverbindung (29.0 mg, 0.10 mmol, 19%) als farbloser Feststoff erhalten. Des Weiteren wurde Pyrazin **141n** (57.0 mg, 0.18 mmol, 36%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.13 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 9.69 (s, 1H, NH), 7.79–7.72 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.72–7.65 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.58–7.51 (m, 2H, H-4' + H-4'''), 7.50–7.42 (m, 4H, H-3' + H-5' H-3''' + H-5'''), 2.25 (s, 3H, C-5-CH₃), 1.90 (s, 3H, C-3-CH₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 194.1 (C-4-CO), 187.2 (C-2-CO), 140.3 (C-1'), 139.5 (C-1'''), 139.0 (C-5), 132.5 (C-4'''), 131.9 (C-4'), 130.3 (C-2), 129.3 (C-2''' + C-6'''), 128.6 (C-2' + C-3' + C-5' + C-6' + C-3''' + C-5'''), 128.1 (C-3), 124.2 (C-4), 13.9 (C-5-CH₃), 13.7 (C-3-CH₃) ppm.

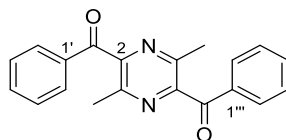
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3269, 1597, 1550, 1500, 1420, 1284, 952, 911, 734, 700 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 304.2 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 193–195 °C (MeCN/H₂O)(Lit.:^[292] 199 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[292]

(3,6-Dimethylpyrazin-2,5-diyl)bis(phenylmethanon) (**151n**)



$R_f = 0.22$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.07$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, H-2' + H-6'), 7.82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.69 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H, H-4'''), 7.63 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H, H-4'), 7.52 (m, 4H, H-3' + H-5' + H-3''' + H-5'''), 2.42 (s, 6H, C-2- CH_3 + C-5- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 196.1$ (C-5-CO), 191.5 (C-2-CO), 164.0 (C-2 + C-5), 162.1 (C-3 + C-6), 135.8 (C-1'''), 135.1 (C-4'''), 135.0 (C-1'), 133.9 (C-4'), 131.1 (C-2' + C-6'), 129.5 (C-3''' + C-5'''), 129.4 (C-2''' + C-6'''), 128.5 (C-3' + C-5'), 22.8 (C-2- CH_3 + C-5- CH_3) ppm.

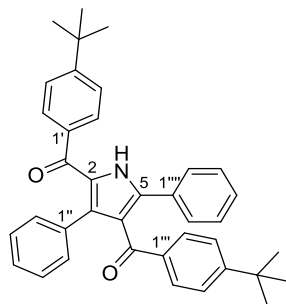
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2978, 1670, 1596, 1548, 1449, 1220, 921, 697$ cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 317.2 (100) [M + H] $^+$.

Schmelzbereich: 170–172 $^{\circ}\text{C}$ (MeCN/ H_2O)(Lit.:^[293] 167–169 $^{\circ}\text{C}$).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[293]

(3,5-Diphenyl-1H-pyrazol-2,4-diyl)bis(4-(tert-butyl)phenylmethanon) (**143o**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode A) wurde 3-Phenyl-5-(4-(tert-butyl)phenyl)isoxazol (1.00 mmol, 277 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 20 Stunden bei 70 $^{\circ}\text{C}$ bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO_2 , Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (5 CV) \rightarrow 85:15 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (146 mg, 0.28 mmol, 57%) als leicht gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.34$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 10.33$ (s, 1H, NH), , 7.56–7.55 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.55–7.53 (m, 2H, H-2'''' + H-6''''), 7.31 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.30–7.27 (m, 3H, H-3''''-5''''), 7.14–

7.11 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 7.00–6.96 (m, 2H, H-3' + H-5'), 6.90–6.87 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 6.83–6.77 (m, 3H, H-3''-5''), 1.18 (s, 9H, C-4'-C(CH₃)₃), 1.17 (s, 9H, C-4'''-C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 194.1 (C-4-CO), 187.7 (C-2-CO), 156.3 (C-4'''), 154.7 (C-4'), 137.5 (C-5), 135.4 (C-1'''), 134.5 (C-1'), 133.9 (C-3), 133.8 (C-1''), 130.7 (C-2'' + C-6''), 130.4 (C-1'''), 129.8 (C-2''' + C-6'''), 129.0 (C-2' + C-6'), 128.8 (C-3'''' + C-5'''), 128.7 (C-4'''), 128.2 (C-2), 127.9 (C-2'''' + C-6'''), 127.2 (C-3'' + C-5''), 126.5 (C-4''), 124.8 (C-3''' + C-5'''), 124.3 (C-3' + C-5'), 123.4 (C-4), 34.9 (C-4'''-C(CH₃)₃), 34.8 (C-4'-C(CH₃)₃), 30.9 ((C-4'-C(CH₃)₃ + C-4'''-C(CH₃)₃) ppm.

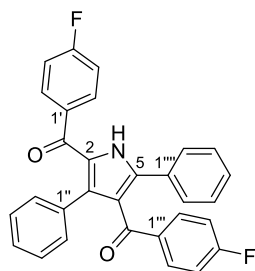
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3258, 2963, 1601, 1445, 1419, 1262, 1108, 907, 732, 696 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 540.4 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 540.2896 [M + H]⁺ (berechnet für [C₃₈H₃₇NO₂ + H]⁺: m/z = 540.2897).

Schmelzbereich: 224–227 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

(3,5-Diphenyl-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(4-fluorphenylmethanon) (**143p**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **A**) wurde 3-Phenyl-5-(4-fluorphenyl)isoxazol (1.00 mmol, 239 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 25 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (7 CV) → 80:20 (10 CV)) und präparative HPLC (C₁₈PFP, Eluent: Acetonitril/Wasser 60:40, *t_r* = 10.5–13.5 Min) wurde die Titelverbindung (126 mg, 0.27 mmol, 54%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.22 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 10.38 (s, 1H, NH), 7.68–7.63 (m, 2H, H-2'''' + H-6'''), 7.56–7.50 (m, 2H, H-2'''' + H-6'''), 7.42–7.38 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.35–7.31 (m, 3H, H-3''''-5'''), 6.97–6.93 (m, 1H, H-4''), 6.93–6.87 (m, 4H, H-2''-3'' + H-5''-6''), 6.79 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 6.70–6.64 (m, 2H, H-3' + H-5')

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ = 106.49 (tt, *J* = 8.4, 5.5 Hz), 108.14 (tt, *J* = 8.4, 5.5 Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl_3) δ = 192.6 (C-4-CO), 186.3 (C-2-CO), 165.47 (d, $^1J_{\text{CF}} = 254.0$ Hz, C-4'''), 164.7 (d, $^1J_{\text{CF}} = 254.0$ Hz, C-4'), 138.2 (C-5), 134.3 (d, $^4J_{\text{CF}} = 2.9$ Hz, C-1'''), 133.6 (C-3), 133.4 (d, $^4J_{\text{CF}} = 2.9$ Hz, C-1'), 132.9 (C-1''), 132.4 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.3$ Hz, C-2''' + C-6'''), 131.7 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.3$ Hz, C-2' + C-6'), 130.7 (C-2'' + C-6''), 130.1 (C-1'''), 129.1 (C-4'''), 128.9 (C-3'''' + C-5'''), 128.0 (C-2'''' + C-6'''), 127.8 (C-2), 127.6 (C-3''' + C-5'''), 127.3 (C-4''), 122.9 (C-4), 115.1 (d, $^2J_{\text{CF}} = 22.0$ Hz, C-3''' + C-5'''), 114.6 (d, $^2J_{\text{CF}} = 22.0$ Hz, C-3' + C-5') ppm.

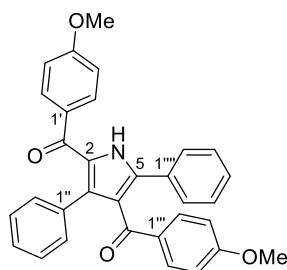
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3262, 3066, 1597, 1420, 1260, 1230, 1186, 905, 731, 697 cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 464.2 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 464.1455 [M + H]⁺ (berechnet für [C₃₀H₁₉F₂NO₂ + H]⁺: m/z = 464.1457).

Schmelzbereich: 204–208 °C (MeCN/H₂O).

(3,5-Diphenyl-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(4-methoxyphenylmethanon) (**143q**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **A**) wurde 3-Phenyl-5-(4-methoxyphenyl)isoxazol (1.00 mmol, 251 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 30 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 85:15 (7 CV) → 70:30 (10 CV)) und präparative HPLC (C₁₈PPF, Eluent: Acetonitril/Wasser 55:45, t_r = 10.5–13.5 Min) wurde die Titelverbindung (179 mg, 0.37 mmol, 73%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.16 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl_3) δ = 10.71 (s, 1H, NH), 7.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 2H, H-2'''' + H-6'''), 7.57–7.52 (m, 2H, H-2'''' + H-6'''), 7.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H, H-2' + H-6'), 7.32–7.27 (m, 3H, H-3''''-5'''), 6.96–6.91 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 6.91–6.85 (m, 3H, H-3''-5''), 6.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 2H, H-3''' + H-5'''), 6.49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H, H-3' + H-5'), 3.68 + 3.69 (2 × s, 6H, C-4'-OCH₃ + C-4'''-OCH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl_3) δ = 193.3 (C-4-CO), 186.7 (C-2-CO), 163.2 (C-4'''), 162.4 (C-4'), 136.7 (C-5), 133.5 (C-1'''), 132.7 (C-3), 132.2 (C-2''' + C-6'''), 131.9 (C-2' + C-6'), 131.1 (C-1'''), 130.7 (C-2'' + C-6''), 130.5 (C-1''), 129.8 (C-1'), 128.8 (C-3'''' + C-5'''), 128.6 (C-4'''), 128.1 (C-2),

127.7 (C-2'''' + C-6'''), 127.5 (C-3'' + C-5''), 126.7 (C-4'''), 123.1 (C-4), 113.2 (C-3'''' + C-5'''), 112.8 (C-3' + C-5'), 55.3 (C-4'-OCH₃ + C-4''''-OCH₃) ppm.

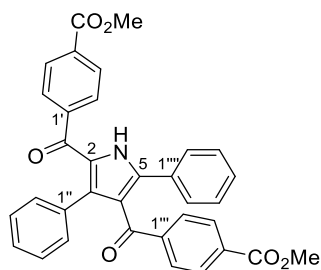
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3251, 1592, 1572, 1422, 1249, 1112, 1024, 842, 726, 697 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 488.3 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 488.1860 [M + H]⁺ (berechnet für [C₃₂H₂₅NO₄ + H]⁺: m/z = 488.1856).

Schmelzbereich: 223–225 °C (MeCN/H₂O).

(3,5-Diphenyl-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(4-methoxycarbonylphenylmethanon) (**143r**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **A**) wurde 3-Phenyl-5-(4-methoxycarbonylphenyl)isoxazol (1.00 mmol, 279 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 20 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 90:10 (7 CV) → 75:25 (10 CV)) und präparative HPLC (Eluent: Acetonitril/Wasser 55:45, *t_r* = 14.0–16.5 Min) wurde die Titelverbindung (126 mg, 0.23 mmol, 46%) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.23 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 10.31 (s, 1H, NH), 7.79–7.74 (m, 2H, H-3'''' + H-5'''), 7.68–7.63 (m, 4H, H-3' + H-5' + H-2'''' + H-6'''), 7.55–7.50 (m, 2H, H-2'''' + H-6'''), 7.43–7.37 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.32 (m, 3H, H-3''''-5'''), 6.91–6.88 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 6.87–6.85 (m, 1H, H-4''), 6.81 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 3.87 (s, 3H, C-4'-CO₂CH₃), 3.84 (s, 3H, C-4''''-CO₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 193.1 (C-4-CO), 186.8 (C-2-CO), 166.2 (C-4'-COOCH₃), 166.2 (C-4''''-COOCH₃), 141.3 (C-1'''), 141.1 (C-1'), 139.2 (C-5), 134.5 (C-3), 133.2 (C-4'''), 132.5 (C-1''), 132.1 (C-4'), 130.6 (C-2'' + C-6'''), 129.9 (C-1''''), 129.5 (C-2'''' + C-6'''), 129.4 (C-4''''), 129.1 (C-3'''' + C-5'''), 128.9 (C-3' + C-5'), 128.6 (C-2' + C-6' + C-3'''' + C-5'''), 128.2 (C-2'''' + C-6'''), 127.9 (C-2), 127.6 (C-3'' + C-5''), 127.5 (C-4''), 122.9 (C-4), 52.4 + 52.3 (C-4'-CO₂CH₃, C-4''''-CO₂CH₃) ppm.

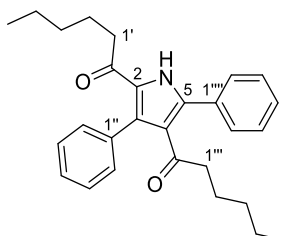
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3273, 2952, 1723, 1604, 1421, 1278, 1107, 917, 743, 650 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 544.3 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 566.1561 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₃₄H₂₅NO₆ + Na]⁺: m/z = 566.1574).

Schmelzbereich: 253–256 °C (MeCN/H₂O).

(3,5-Diphenyl-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(pentylmethanon) (**143s**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 140, Methode **A**) wurde 3-Phenyl-5-pentylisoxazol (1.00 mmol, 215 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.10 mmol, 35.0 mg, 0.10 Äq.) für 96 Stunden bei 70 °C bestrahlt. Über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 96:4 (6 CV) → 75:25 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (57.0 mg, 0.14 mmol, 28%) als gelbes Öl erhalten. Zusätzlich wurde 3-Phenyl-5-pentylisoxazol (75.0 mg, 0.35 mmol, 35%) wiedergewonnen.

R_f = 0.54 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 9.60 (s, 1H, NH), 7.55–7.51 (m, 2H, H-2'''' + H-6''''), 7.48–7.40 (m, 6H, H-3''-5'' + H-3''''-5''''), 7.39 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 2.16–2.07 (m, 4H, H-2' + H-2'''), 1.46–1.31 (m, 4H, H-3' + H-5'), 1.15–1.03 (m, 4H, H-4' + H-4'''), 1.01–0.90 (m, 4H, H-3' + H-3'''), 0.81–0.72 (m, 6H, H-5' + H-5''') ppm.

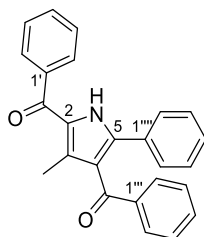
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 200.4 (C-4-CO), 192.5 (C-2-CO), 137.8 (C-5), 134.9 + 131.1 (C-1'' + C-1'''), 131.2 (C-3), 130.1 (C-2'' + C-6''), 129.2 (C-4''''), 128.9 (C-2), 128.7 (C-2'''' + C-6'''), 128.6 + 128.3 (C-3'' + C-5'' + C-3'''' + C-5''''), 128.2 (C-4''), 125.2 (C-4), 43.3 (C-1'''), 39.4 (C-1'), 31.3 (C-3'), 31.1 (C-3'''), 24.4 (C-2'), 24.0 (C-2'''), 22.2 (C-4' + C-4'''), 13.9 (C-5' + C-5''') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3270, 1597, 1576, 1550, 1420, 1284, 952, 911, 734, 700 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 416.4 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 416.2594 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₈H₃₃NO₂ + H]⁺: m/z = 416.2584).

(3-Methyl-5-phenyl-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**168**)



Eine Mischung aus Phenyl(3-methyl-2*H*-aziren-2-yl)methanon (0.60 mmol, 96.0 mg, 2.00 Äq.), ¹⁵N-Phenyl(3-phenyl-2*H*-aziren-2-yl)methanon (0.30 mmol, 67.0 mg, 1.00 Äq.) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (0.09 mmol, 31.0 mg, 0.10 Äq.) wurde in Acetonitril (9.00 mL, *c* = 0.10 M) gelöst und für 18 Stunden auf 70 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 96:4 (3 CV) → 75:25 (10 CV)) und präparative HPLC (Eluent: Acetonitril/Wasser 45:55, *t_r* = 27–28 min) gereinigt. Die Titelverbindung (8.90 mg, 0.02 mmol, 3%) wurde als farbloses Lyophilisat erhalten. Als weitere Fraktion wurde über präparative HPLC (*t_r* = 20–22 min) ¹⁵N-(3-phenyl-5-methyl-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) **169** (8.90 mg, 0.02 mmol, 3%) als farbloses Lyophilisat erhalten, dessen Struktur über 2D-NMR aufgeklärt aber aufgrund der fehlenden Reinheit (über Normalphase, Umkehrphase und im Arbeitskreis vorhandenen stationären HPLC-Materialien nicht weiter reinigbar) analytisch nicht volluntersucht wurde.

R_f = 0.33 (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.47 (s, 1H, NH), 7.77–7.73 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.73–7.69 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.60–7.54 (m, 1H, H-4'), 7.53–7.47 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.40–7.34 (m, 1H, H-4'''), 7.33–7.28 (m, 2H, H-2'''' + H-6''''), 7.26–7.22 (m, 2H, H-3'''' + H-5''''), 7.22–7.19 (m, 3H, H-3''''-5'''), 2.04 (s, 3H, C-4-CH₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 194.0 (C-4-CO), 187.3 (C-2-CO), 139.2 (C-2 + C-1'), 138.5 (C-1'''), 132.6 (C-4'''), 131.9 (C-4'), 130.5 (C-1''''), 130.3 (C-4), 129.8 (C-2'''' + C-6'''), 129.3 (C-5), 128.8 (C-4''''), 128.6 (C-3'''' + C-5''''), 128.5 (C-2' + C-6' + C-2'''' + C-6''''), 128.1 (C-3'''' + C-5'''' + C-3'''' + C-5''''), 123.6 (C-3), 13.0 (C-3-CH₃) ppm.

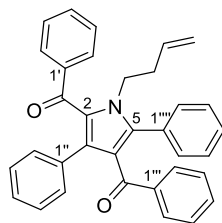
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3258, 3061, 1597, 1471, 1420, 1293, 1259, 909, 732, 695 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / *m/z* in %): 366.2 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / *m/z*): 366.1491 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₅H₁₉NO₂ + H]⁺: *m/z* = 366.1489).

5.2.4 N-Butenyl-2,4-diacetylpyrrol

[1-(But-3-en-1-yl)-3,5-diphenyl-1*H*-pyrrol-2,4-diyl]bis(phenylmethanon) (**176**)



Nach einer modifizierten Vorschrift der Gruppe um Booker-Milburn^[183] wurde das tetrastituierte Pyrrol **143a** (1.17 mmol, 500 mg, 1.00 Äq.) in einem Mikrowellengefäß mit trockenem DMF (4.70 mL, $c = 0.25$ M) vorgelegt. Nach Zugabe von NaH (60% in Mineralöl, 1.76 mmol, 70.2 mg, 1.50 Äq.) wurde die Suspension bis zur Beendigung der Blasenbildung gerührt, 1-Brom-but-4-en (2.93 mmol, 297 μ L, 2.50 Äq.) zugegeben, das Gefäß verschlossen und in der Mikrowelle für sechs Stunden auf 150 °C erhitzt. Die Lösung wurde auf Wasser (50.0 mL) gegeben und das Gemisch mit Diethylether (3 \times 50.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (2 CV) \rightarrow 60:40 (10 CV)) gereinigt. Die Titelverbindung (369 mg, 0.77 mmol, 66%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.46$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.62\text{--}7.59$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.51–7.47 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.45–7.41 (m, 2H, H-2'''' + H-6''''), 7.37–7.30 (m, 3H, H-3''''-5''''), 7.24–7.16 (m, 2H, H-4' + H-4'''), 7.10–7.02 (m, 4H, H-3' + H-5' + H-3''' + H-5'''), 7.00–6.96 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 6.82–6.74 (m, 3H, H-3''-5''), 5.56–5.47 (m, 1H, H-3'''''), 4.93–4.87 (m, 2H, H-4'''''), 4.41–4.36 (m, 2H, H-1'''''), 2.28 (q, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 2H, H-2''''') ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) $\delta = 193.8$ (C-4-CO), 189.7 (C-2-CO), 140.9 (C-5), 138.29 (C-1'''), 138.27 (C-1'), 134.0 (C-3'''''), 133.5 (C-1''), 132.7 (C-3), 132.2 (C-4'), 132.1 (C-4'''), 130.8 (C-2'''' + C-6''''), 130.7 (C-2'' + C-6''), 130.3 (C-1'''''), 130.0 (C-2' + C-6'), 129.6 (C-2''' + C-6'''), 128.9 (C-4'''''), 128.3 (C-3'''' + C-5'''''), 128.0 (C-2), 127.7 (C-3' + C-5'), 127.6 (C-3''' + C-5'''), 127.2 (C-3'' + C-5''), 126.5 (C-4''), 122.9 (C-4), 117.7 (C-4'''''), 45.0 (C-1'''''), 35.8 (C-2''''') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3062, 1630, 1449, 1419, 1399, 1254, 849, 907, 731, 696$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 482.3 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 504.1936 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₃₄H₂₇NO₂ + Na]⁺: m/z = 504.1934).

Schmelzbereich: 149–152 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

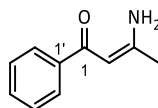
5.2.5 Enaminone

Die Enaminone **185a-z** wurden nach den folgenden allgemeinen Vorschriften synthetisiert:

Methode **A**: Nach einer modifizierten Methode von Singh und Kollegen^[214] wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion **179** (1.00 Äq.) und das entsprechende Amin **184** (1.10 Äq.) bzw. Ammoniumacetat (2.50 Äq.) in Toluol ($c = 1.00$ M) gelöst und katalytische Mengen an *para*-Toluolsulfonsäure Hydrat (0.01 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde an einem Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis DC- oder HPLC/ESI-MS-Reaktionskontrolle einen vollständigen Umsatz zeigte. Sofern die Enaminone nach Abschluss der Reaktion kristallisierten, wurden sie über Filtration und Reinigung des Filterkuchens mit kaltem Toluol isoliert. In allen anderen Fällen wurden sie nach Entfernung des Lösungsmittels über automatische Flashchromatographie (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat) gereinigt. Einige der Enaminone wurden über Kristallisation weiter gereinigt.

Methode **B**: Nach einer Methode von Fahlman und Kollegen^[215] wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion **179** (1.00 Äq.) und das entsprechende Amin **184** (1.00 Äq.) in Methanol ($c = 0.25$ M) gelöst und einige katalytische Tropfen Ameisensäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss erhitzt, bis DC- oder HPLC/ESI-MS-Reaktionskontrolle einen vollständigen Umsatz zeigte. Sofern die Enaminone nach Abschluss der Reaktion kristallisierten, wurden sie über Filtration und Reinigung des Filterkuchens mit kaltem Methanol isoliert. In allen anderen Fällen wurden sie nach Entfernung des Lösungsmittels über automatische Flashchromatographie (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat) gereinigt. Einige der Enaminone wurden über Kristallisation weiter gereinigt.

3-Amino-1-phenylbut-2-en-1-on (**185a**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 161, Methode **A**) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (50.0 mmol, 8.10 g, 1.00 Äq.) und Ammoniumacetat (125 mmol, 9.60 g, 2.50 Äq.) für 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (6.84 g, 42.5 mmol, 85%) wurde nach Filtration als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.30$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 1:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 10.22$ (s, 1H, NH), 7.91–7.85 (m, 2H, H-2', H-6'), 7.48–7.37 (m, 3H, H-3'-5'), 5.74 (s, 1H, H-2), 5.19 (s, 1H, NH), 2.06 (s, 3H, H-4) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 189.7$ (C-1), 163.0 (C-3), 140.3 (C-1'), 131.0 (C-4'), 128.4 (C-3' + C-5'), 127.2 (C-2', C-6'), 92.5 (C-2), 23.1 (C-4) ppm.

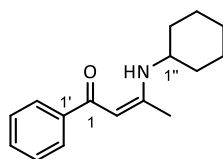
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3311, 3166, 1595, 1530, 1324, 1291, 848, 744, 708$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z): 162.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 140–141 °C (Toluol)(Lit.:^[294] 142–143 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[294]

3-(Cyclohexylamino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185b**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 162, Methode **B**) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (15.0 mmol, 2.43 g, 1.00 Äq.) und Cyclohexylamin (16.5 mmol, 1.89 mL, 1.10 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (3.34 g, 13.7 mmol, 92%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 90:10 (5 CV) → 70:30 (10 CV)) als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.67$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 1:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 11.58$ (s, 1H, NH), 7.91–7.80 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.44–7.33 (m, 3H, H-3'–H-5'), 5.62 (s, 1H, H-2), 3.46 (m, 1H, H-1''), 2.09 (s, 3H, H-4), 2.01–1.89 (m, 2H, H-2''_a + H-5''_a), 1.86–1.75 (m, 2H, H-3''_a + H-5''_a), 1.66–1.56 (m, 1H, H-6''_a), 1.50–1.23 (m, 5H, H-2''_b–H-6''_b) ppm.

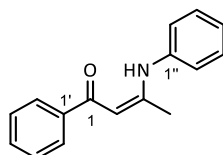
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 187.3$ (C-1), 163.6 (C-3), 140.5 (C-1'), 130.3 (C-4'), 128.1 (C-3' + C-5'), 126.8 (C-2' + C-4'), 91.8 (C-2), 51.9 (C-1''), 33.8 (C-2'' + C-5''), 25.3 (C-4''), 24.5 (C-3'' + C-5''), 19.2 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2930, 2854, 1598, 1584, 1551, 1322, 1296, 1105, 735$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z): 244.1 (100) [M + H]⁺.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[295]

3-(Phenylamino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185c**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 162, Methode **B**) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (20.0 mmol, 3.24 g, 1.00 Äq.) und Anilin (20.0 mmol, 1.83 mL, 1.00 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (3.82 g, 16.1 mmol, 81%) wurde nach Kristallisation aus Methanol/Diethylether (2:1, 60 mL) als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.35$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 13.10$ (s, 1H, NH), 7.96–7.89 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.51–7.41 (m, 3H, H-3'-5'), 7.41–7.34 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.26–7.21 (m, 1H, H-4''), 7.21–7.16 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 5.90 (s, 1H), 2.15 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 188.7$ (C-1), 162.2 (C-3), 140.0 (C-1'), 138.6 (C-1''), 130.9 (C-4'), 129.2 (C-2'' + C-6''), 128.3 (C-3' + C-5'), 127.1 (C-2' + C-6'), 125.8 (C-4''), 124.8 (C-3'' + C-5''), 94.2 (C-3), 20.5 (C-4) ppm.

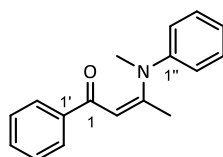
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3059, 1621, 1588, 1547, 1520, 1433, 1326, 751, 709 \text{ cm}^{-1}$.

ESI-MS (+ / m/z): 238.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 109–110 °C (MeOH/Et₂O)(Lit.:^[215] 108–110 °C (MeOH/Et₂O)).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[215]

3-(*N*-Methyl-*N*-phenylamino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185d**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 161, Methode **A**) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (18.5 mmol, 3.00 g, 1.00 Äq.) und *N*-Methylanilin (19.4 mmol, 2.10 mL, 1.10 Äq.) mit katalytischen Mengen an Ameisensäure für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (1.72 g, 6.80 mmol, 37%, 89% brsm) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (4 CV) → 70:30 (10 CV)) als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.48$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 1:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.89–7.83 (m, 2H, H-2, H-2' + H-6'), 7.46–7.39 (m, 6H, H-3'-5'), 7.36–7.30 (m, 1H, H-4''), 7.19–7.13 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 5.93 (s, 1H, H-2), 3.36 (s, 3H, N-CH₃), 2.45 (s, 3H, H-4) ppm.

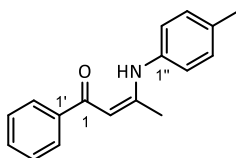
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 189.1 (C-1), 163.1 (C-3), 146.1 (C-1''), 142.7 (C-1'), 130.7 (C-4'), 129.9 (C-3'' + C-5''), 128.2 (C-3' + C-5'), 127.5 (C-2' + C-6' + C-4''), 127.3 (C-2'' + C-6''), 95.0 (C-2), 41.5 (N-CH₃), 18.9 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1627, 1526, 1493, 1422, 1215, 1094, 772, 701 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z): 252.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 252.1384 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₇H₁₇NO + H]⁺: m/z = 252.1383).

3-((4-Methylphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185e**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 162, Methode **B**) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (10.0 mmol, 1.62 g, 1.00 Äq.) und *p*-Toluidin (10.0 mmol, 1.07 g, 1.00 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (1.59 g, 6.30 mmol, 63%) wurde nach Filtration als gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0.65 (Cyclohexan/Ethylacetat = 1:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 13.03 (s, 1H, NH), 7.98–7.88 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.50–7.38 (m, 3H, H-3'–H-5'), 7.21–7.14 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.12–7.04 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 5.87 (s, 1H, H-2), 2.36 (s, 3H, Ph-CH₃), 2.12 (s, 3H, H-4) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 188.5 (C-1), 162.6 (C-3), 140.1 (C-1'), 136.0 (C-1''), 135.7 (C-4''), 130.8 (C-4'), 129.7 (C-3'' + C-5''), 128.3 (C-3' + C-5'), 127.0 (C-2' + C-4'), 124.9 (C-2'' + C-4''), 93.9 (C-2), 21.0 (C-4''-CH₃), 20.4 (C-4) ppm.

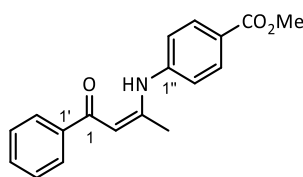
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921, 1596, 1574, 1548, 1319, 1282, 1199, 743 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z): 252.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 85–87 °C (MeOH)(Lit.:^[215] 88–89 °C)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[215]

3-((4-Methoxycarbonylphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185f**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 162, Methode **B**) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (10.0 mmol, 1.62 g, 1.00 Äq.) und 4-Aminobenzoesäuremethylester (10.0 mmol, 1.51 g, 1.00 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (1.72 g, 5.80 mmol, 58%) wurde nach Filtration als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.57$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 1:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 13.29$ (s, 1H, NH), 8.07–8.01 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.95–7.89 (m, H-2' + H-6'), 7.50–7.40 (m, 3H, H-3'–H-5'), 7.25–7.19 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 5.96 (s, 1H, H-2), 3.92 (s, 3H, CO_2CH_3), 2.26 (s, 3H, H-4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 189.3$ (C-1), 166.5 (CO_2CH_3), 160.5 (C-3), 143.1 (C-1''), 139.6 (C-1'), 131.3 (C-4'), 130.9 (C-3'' + C-5''), 128.4 (C-3' + C-5'), 127.2 (C-2' + C-6'), 126.4 (C-4''), 122.9 (C-2'' + C-6''), 96.0 (C-2), 52.1 (CO_2CH_3), 20.9 (C-4) ppm.

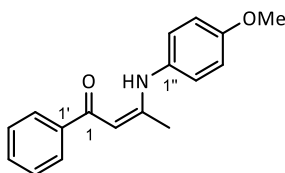
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1716, 1594, 1414, 1318, 1275, 1178, 1111, 856, 765 \text{ cm}^{-1}$.

ESI-MS (+ / m/z): 296.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 122–123 °C (MeOH)(Lit.:^[296] 125–126 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[296]

3-((4-Methoxyphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185g**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 162, Methode **B**) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (125 mmol, 20.3 g, 1.00 Äq.) und *p*-Anisidin (125 mmol, 15.4 g, 1.00 Äq.) für 17 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (28.7 g, 107 mmol, 86%) wurde nach Filtration als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.31$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 12.92 (s, 1H, NH), 7.95–7.88 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.47–7.38 (m, 3H, H-3' - H-5'), 7.14–7.07 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 6.93–6.86 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 5.86 (s, 1H, H-2), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 2.07 (s, 3H, H-4) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 188.4 (C-1), 163.1 (C-3), 157.8 (C-4''), 140.1 (C-1'), 131.4 (C-1''), 130.8 (C-4'), 128.3 (C-3' + C-5'), 127.0 (C-2' + C-6'), 126.6 (C-2'' + C-6''), 114.3 (C-3'' + C-5''), 93.5 (C-2), 55.5 (OCH₃), 20.3 (C-4) ppm.

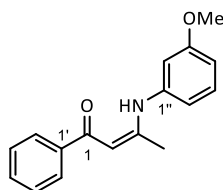
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960, 1607, 1546, 1508, 1441, 1311, 1248, 1037, 840, 754 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z): 268.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 108–109 °C (MeOH)(Lit.:^[297] 103–105 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[297]

3-((3-Methoxyphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185h**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 162, Methode **B**) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (10.0 mmol, 1.62 g, 1.00 Äq.) und *m*-Anisidin (10.0 mmol, 1.12 mL, 1.00 Äq.) für 40 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (2.54 g, 9.50 mmol, 95%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (4 CV) → 70:30 (10 CV)) als gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0.40 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃) δ = 13.14 (s, 1H, NH), 8.00–7.88 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.50–7.37 (m, 3H, H-3'-5'), 7.25 (t, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H, H-5''), 6.79–6.73 (m, 2H, H-4'' + H-6''), 6.72 (m, 1H, H-2''), 5.89 (s, 1H, H-2), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 2.15 (s, 3H, H-4) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 188.6 (C-1), 162.2 (C-3), 160.2 (C-3''), 140.0 (C-1'), 139.8 (C-1''), 131.0 (C-4'), 129.9 (C-5''), 128.3 (C-3' + C-5'), 127.1 (C-2' + C-6'), 116.9 (C-6''), 111.4 (C-4''), 110.3 (C-2''), 94.4 (C-3), 55.3 (OCH₃), 20.5 (C-4) ppm.

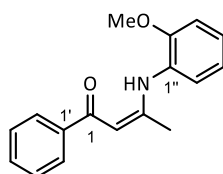
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960, 1593, 1578, 1319, 1285, 1156, 745 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z): 268.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 95–96 °C (MeOH)(Lit.:^[298] 98 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[298]

3-((2-Methoxyphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185i**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 162, Methode **B**) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (10.0 mmol, 1.62 g, 1.00 Äq.) und *o*-Anisidin (10.5 mmol, 1.19 mL, 1.05 Äq.) für zwei Tage unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (2.39 g, 8.90 mmol, 89%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (4 CV) → 80:20 (10 CV)) als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.37$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 12.87$ (s, 1H, NH), 8.01–7.86 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.48–7.38 (m, 3H, H-3'-5'), 7.23–7.16 (m, 2H, H-4'' + H-6''), 6.98–6.92 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 5.91 (s, 1H, H-2), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 2.14 (s, 3H, H-4) ppm.

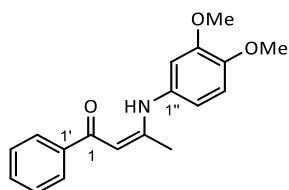
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 188.6$ (C-1), 162.4 (C-3), 153.0 (C-2''), 140.2 (C-1'), 130.7 (C-4'), 128.2 (C-3' + C-5'), 127.9 (C-1''), 127.1 (C-2' + C-6'), 126.6 (C-4''), 125.3 (C-6''), 120.4 (C-5''), 111.3 (C-3''), 94.5 (C-2), 55.8 (OCH₃), 20.5 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1595, 1576, 1494, 1318, 1280, 1250, 1027, 744$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z): 268.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 100–101 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[298] 98 °C)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[298]

3-((3,4-Dimethoxyphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185j**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 162, Methode **B**) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (12.5 mmol, 2.03 g, 1.00 Äq.) und 3,4-Dimethoxyanilin (12.5 mmol, 1.91 g, 1.00 Äq.) für 21 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (3.54 g, 11.8 mmol, 95%) wurde nach Kristallisation aus Methanol/Diethylether (1:1, 40.0 mL) als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.24$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 12.97$ (s, 1H, NH), 7.94–7.89 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.47–7.39 (m, 3H, H-3' - H-5'), 6.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1H, H-5''), 6.77–6.72 (m, 1H, H-6''), 6.72–6.69 (m, 1H, H-2'') 5.87 (s, 1H, H-2), 3.88 (2 \times s, 6H, 2 \times OCH₃), 2.10 (s, 3H, H-4) ppm.

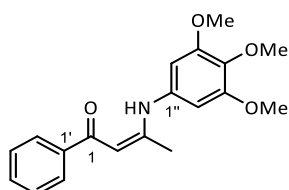
$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 188.6$ (C-1), 163.1 (C-3), 149.3 (C-3''), 147.5 (C-4''), 140.2 (C-1'), 131.8 (C-1''), 130.9 (C-4'), 128.4 (C-3' + C-5'), 127.1 (C-2' + C-6'), 117.5 (C-6''), 111.2 (C-5''), 109.3 (C-2''), 93.8 (C-2), 56.2 (C-4''-OCH₃), 56.2 (C-3''-OCH₃), 20.3 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2999, 2834, 1577, 1510, 1318, 1233, 1001, 742$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z): 298.2 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 99–100 °C (MeOH/Et₂O)(Lit.:^[297] 100 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[297]

3-((3,4,5-Trimethoxyphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185k**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 162, Methode **B**) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (12.5 mmol, 2.03 g, 1.00 Äq.) und 3,4,5-Trimethoxyanilin (12.5 mmol, 2.92 g, 1.00 Äq.) für 16

Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (3.83 g, 11.7 mmol, 94%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (2 CV) → 70:30 (10 CV)) als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.39$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 13.02$ (s, 1H, NH), 7.99–7.83 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.51–7.38 (m, 3H, H-3' - H-5'), 6.40 (s, 2H, H-2'' + H-6''), 5.89 (s, 1H, H-2), 3.85 (s, 3H, C-4''-OCH₃), 3.84 (s, 6H, C-3''-OCH₃ + C-5''-OCH₃), 2.19–2.11 (m, 3H, H-4) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 188.7$ (C-1), 162.4 (C-3), 153.4 (C-3'' + C-5''), 139.9 (C-1'), 136.2 (C-4''), 134.4 (C-1''), 130.9 (C-4'), 128.3 (C-3' + C-5'), 127.0 (C-2' + C-6'), 102.7 (C-2'' + C-6''), 94.0 (C-2), 61.0 (C-4''-OCH₃), 56.2 (C-3''-OCH₃ + C-5''OCH₃), 20.3 (C-4) ppm.

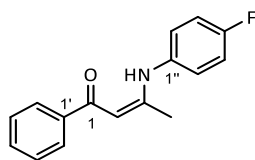
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2938, 2838, 1575, 1503, 1318, 1231, 1126, 1015, 743$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z): 328.2 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 231.0838 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₉H₂₁NO₄ + H]⁺: m/z = 231.0838).

Schmelzbereich: 86–88 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

3-((4-Fluorophenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185I**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 162, Methode B) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (10.0 mmol, 1.62 g, 1.00 Äq.) und *p*-Fluoranilin (10.0 mmol, 0.95 mL, 1.00 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (1.89 g, 7.40 mmol, 74%) wurde nach Filtration als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.37$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 12.98$ (s, 1H, NH), 7.95–7.88 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.50–7.39 (m, 3H, H-3'-5'), 7.19–7.12 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.11–7.02 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 5.90 (s, 1H, H-2), 2.09 (s, 3H, H-4) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) = -116.06 (s) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 188.9$ (C-1), 162.4 (C-3), 160.8 (d, ¹J_{CF} = 245.8 Hz, C-4''), 139.9 (C-1'), 134.6 (d, ⁴J_{CF} = 3.1 Hz, C-1''), 131.0 (C-4'), 128.3 (C-3' + C-5'), 127.1 (C-2'' + C-6''), 126.9 (d, ³J_{CF} = 8.5 Hz, H-2' + H-6'), 116.0 (d, ²J_{CF} = 22.6 Hz, H-3' + H-5'), 94.1 (C-2), 20.3 (C-4) ppm.

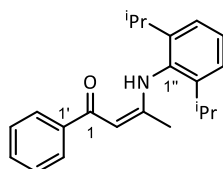
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3062, 1617, 1549, 1506, 1325, 1198, 1159, 826, 757 cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z): 256.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 139–140 °C (MeOH)(Lit.:^[299] 125 °C (EtOH)).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[299]

3-((2,6-Di(propan-2-yl)phenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185m**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 162, Methode **B**) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (10.0 mmol, 1.62 g, 1.00 Äq.) und 2,6-Diisopropylanilin (10.5 mmol, 1.93 mL, 1.05 Äq.) für 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (1.09 g, 3.40 mmol, 34%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 99:1 (2 CV) → 90:10 (10 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.51 (Cyclohexan/Ethylacetat = 1:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 12.64 (s, 1H, NH), 8.01–7.92 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.48–7.40 (m, 3H, H-3'-5'), 7.33 (m, 1H, H-4''), 7.24–7.18 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 5.94 (s, 1H, H-2), 3.10 (hept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.79 (s, 3H, H-4), 1.24 + 1.18 (2 × d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2 × 6H, CH(CH₃)₂) ppm.

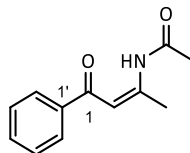
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 188.4 (C-1), 165.2 (C-3), 146.2 (C-2'' + C-6''), 140.0 (C-1'), 133.5 (C-1''), 130.8 (C-4'), 128.4 (C-4''), 128.2 (C-3' + C-5'), 127.1 (C-2' + C-6'), 123.6 (C-3'' + C-6''), 92.2 (C-2), 28.5 (CH(CH₃)₂), 24.6 + 22.7 (CH(CH₃)₂), 19.8 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963, 1599, 1578, 1551, 1317, 1292, 1180, 740 cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 322.3 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 113–116 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[300] 132–133 °C (*n*-Hexan)).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[300]

3-(Acetylamino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185n**)

Gemäß der modifizierten allgemeinen Vorschrift (Seite 161, Methode **A**) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (10.0 mmol, 1.62 g, 1.00 Äq.) und Acetamid (50.0 mmol, 2.95 g, 5.00 Äq.) für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (1.42 g, 7.00 mmol, 70%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (3 CV) → 85:15 (10 CV)) als oranger Feststoff erhalten.

$R_f = 0.16$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ 12.81 (s, 1H, NH), 7.96–7.85 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.57–7.50 (m, 1H, H-4'), 7.50–7.42 (m, 2H, H-3' + H-5'), 6.04 (q, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 2.52 (d, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 3H), 2.23 (s, 3H, COCH₃) ppm.

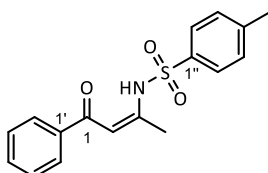
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 191.5 (C-1), 169.9 (COCH₃), 157.6 (C-3), 138.7 (C-1'), 132.4 (C-4'), 128.6 (C-3' + C-5'), 127.6 (C-2' + C-6'), 101.6 (C-2), 25.5 (COCH₃), 22.5 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1709, 1616, 1586, 1562, 1472, 1264, 1199, 1002, 775, 682 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z): 226.2 (100) [M + Na]⁺.

Schmelzbereich: 98–99 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[301] 98–99 °C (EtOH/H₂O)).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[301]

4-Methyl-N-(4-oxo-4-phenylbut-2-en-2-yl)benzensulfonamid (**185o**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 161, Methode **A**) wurden 1-Phenylbutan-1,3-dion (15.0 mmol, 2.43 g, 1.00 Äq.) und *p*-Toluolsulfonamid (16.5 mmol, 2.83 g, 1.10 Äq.) für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (2.52 g, 8.00 mmol, 53%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 90:10 (3 CV) → 50:50 (15 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.45$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 13.35$ (s, 1H, NH), 7.90–7.85 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.84–7.80 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.55–7.49 (m, 1H, H-4'), 7.47–7.41 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.35–7.30 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 6.04 (q, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, 1H, H-2), 2.42 (s, 3H, C-4''-CH₃), 2.19 (d, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, 3H, H-4) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 190.7$ (C-1), 155.7 (C-3), 143.9 (C-4''), 137.4 (C-1'), 137.0 (C-1''), 132.1 (C-4'), 129.5 (C-3'' + C-5''), 128.1 (C-3' + C-5'), 127.2 (C-2' + C-6'), 126.7 (C-2'' + C-6''), 100.1 (C-2), 21.1 (C-4''-CH₃), 19.7 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1612, 1582, 1560, 1263, 1158, 1088, 956, 673, 601, 545$ cm⁻¹.

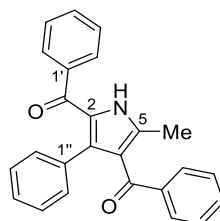
ESI-MS (+ / m/z): 316.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 129–130 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

Die Kernspinresonanzdaten stimmen mit der Literatur überein.^[302]

5.2.6 Kobaltgeneriertes 2,4-Diacylpyrrol

(5-Methyl-3-phenyl-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**180a**)



In einem ausgeheizten Quarzrohr wurden 3,5-Diphenylisoxazol **34a** (0.50 mmol, 111 mg, 1.00 Äq.), 3-((4-Methoxyphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on **185g** (0.55 mmol, 147 mg, 1.10 Äq.) und Kobalt(II)-isopropoxid (0.05 mmol, 8.91 mg, 0.10 Äq.) in trockenem Acetonitril (5.00 mL, *c* = 0.10 M) unter Stickstoffatmosphäre suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde entgast und mit einem „Kühlfinger“ mit angeschlossenem Umwälzthermostat auf 70 °C vorgeheizt. Die Reaktionslösung wurde bei dieser Temperatur für 20 Stunden bestrahlt ($\lambda_{\max} = 300$ nm, 16 × 8 W). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand über automatische

Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (5 CV) → 60:40 (15 CV)) sowie präparative HPLC (C₁₈PFP, Eluent: Acetonitril/Wasser, 55:45, *t_r* = 11.5–13.0 Min) gereinigt. Die Titelverbindung (66.0 mg, 0.18 mmol, 36%) wurde als farbloses Lyophilisat erhalten.

R_f = 0.33 (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.47 (s, 1H, NH), 7.77–7.73 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.73–7.69 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.60–7.54 (m, 1H, H-4'), 7.53–7.47 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.40–7.34 (m, 1H, H-4'''), 7.33–7.28 (m, 2H, H-2'''' + H-6''''), 7.26–7.22 (m, 2H, H-3'''' + H-5''''), 7.22–7.19 (m, 3H, H-3''''-5''''), 2.04 (s, 3H, C-4-CH₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 194.0 (C-4-CO), 187.3 (C-2-CO), 139.2 (C-2 + C-1'), 138.5 (C-1'''), 132.6 (C-4'''), 131.9 (C-4'), 130.5 (C-1''''), 130.3 (C-4), 129.8 (C-2'''' + C-6'''), 129.3 (C-5), 128.8 (C-4''''), 128.6 (C-3'''' + C-5''''), 128.5 (C-2' + C-6' + C-2'''' + C-6''''), 128.1 (C-3'''' + C-5'''' + C-3'''' + C-5''''), 123.6 (C-3), 13.0 (C-3-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3258, 3061, 1597, 1471, 1420, 1293, 1259, 909, 732, 695 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 366.2 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 366.1491 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₅H₁₉NO₂ + H]⁺: m/z = 366.1489).

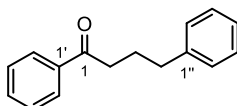
5.3 Produkte und Vorläufer der photogenerierten Cyclopropane

5.3.1 Arylketone

Die Ketone **188a–h** wurden nach der folgenden an die Arbeit der Gruppe um van Aershot^[216] angelehnten allgemeinen Vorschrift dargestellt:

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde das substituierte Ethylbromid (1.40 Äq.) langsam zu einer Suspension von Magnesiumspänen (1.40 Äq.) in THF ($c = 1.40 \text{ M}$) getropft. Im Fall von einer nicht selbstständigen Initiation der Reaktion erfolgte die Aktivierung über katalytische Mengen an Iod. Nach Abklingen der Reaktion wurde das aromatische Nitril **186** (1.00 Äq.) in THF ($c = 2.00 \text{ M}$) zugegetropft. Die Reaktionslösung wurde unter Rückfluss erhitzt, bis über DC oder HPLC/ESI-MS ein vollständiger Umsatz detektiert wurde. Die Reaktionsmischung wurde auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und das überschüssige Grignard-Reagenz vorsichtig mit NH_4Cl -Lösung (gesättigt, 100 mL) neutralisiert. Das Gemisch wurde mit Ethylacetat ($3 \times 50.0 \text{ mL}$) extrahiert, die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (Eluent: Ethylacetat/Cyclohexan) gereinigt.

1,4-Diphenylbutan-1-on (**188a**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 175) wurde die Titelverbindung unter Verwendung von Benzonnitril (30.0 mmol, 3.06 mL, 1.00 Äq.), 3-Phenylpropylbromid (42.0 mmol, 6.38 mL, 1.40 Äq.) und Magnesium (42.0 mmol, 1.02 g, 1.40 Äq.) nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO_2 , Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (2CV) \rightarrow 80:20 (10 CV)) als farbloser Feststoff (6.10 g, 27.2 mmol, 91%) erhalten.

$R_f = 0.51$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.95\text{--}7.90$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.58–7.52 (m, 1H, H-4'), 7.48–7.41 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.36–7.24 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.24–7.17 (m, 3H, H-3'' + H-5''), 2.99 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, 1H, H-2), 2.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, H-4), 2.15–2.03 (m, 2H, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 200.1$ (C=O), 141.7 (C-1''), 137.0 (C-1'), 132.9 (C-4'), 128.6 (C-3' + C-5'), 128.5 (C-2'' + C-6''), 128.4 (C-3'' + C-5''), 128.0 (C-2' + C-6'), 125.9 (C-4''), 37.7 (C-2), 35.2 (C-4), 25.7 (C-3) ppm.

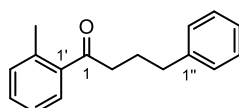
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3061, 2936, 3026, 1684, 1597, 1496, 1407, 1226, 744, 691 \text{ cm}^{-1}$.

ESI-MS (+ / m/z in %): 225.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 54–55 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit..^[303] 54–56 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[303]

1-(2-Methylphenyl)-4-phenyl-butan-1-on (**188b**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 175) wurde die Titelverbindung unter Verwendung von 2-Methylbenzonnitril (20.0 mmol, 2.37 mL, 1.00 Äq.), 3-Phenylpropylbromid (28.0 mmol, 4.26 mL, 1.40 Äq.) und Magnesium (28.0 mmol, 0.68 g, 1.40 Äq.) nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (2 CV) → 85:15 (10 CV)) als gelbes Öl (2.24 g, 9.39 mmol, 47%) erhalten.

R_f = 0.50 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.61–7.51 (m, 1H, H-6'), 7.41–7.32 (m, 1H, H-4'), 7.32–7.26 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.26–7.15 (m, 5H, H-3' + H-5' + H-2'' + H-4'' + H-6''), 2.90 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, H-2), 2.71 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, H-4), 2.48 (s, 3H, C-2'-CH₃), 2.13–1.97 (m, 2H, H-3) ppm.

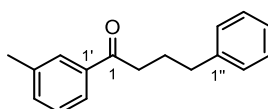
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 204.4 (C-1), 141.7 (C-1''), 138.2 (C-1'), 137.8 (C-2'), 131.9 (C-5'), 131.1 (C-4'), 128.5 (C-2'' + C-6''), 128.4 (C-3'' + C-5''), 128.3 (C-6'), 125.9 (C-3'), 125.6 (C-4''), 40.8 (C-2), 35.2 (C-4), 25.8 (C-3), 21.2 (C-2'-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3025, 1685, 1601, 1496, 1454, 1226, 972, 744, 700 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 239.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 238.1430 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₇H₁₈O + H]⁺: m/z = 239.1431).

1-(3-Methylphenyl)-4-phenyl-butan-1-on (**188c**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 175) wurde die Titelverbindung unter Verwendung von 3-Methylbenzonitril (20.0 mmol, 2.40 mL, 1.00 Äq.), 3-Phenylpropylbromid (28.0 mmol, 4.26 mL, 1.40 Äq.) und Magnesium (28.0 mmol, 0.68 g, 1.40 Äq.) nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (5 CV) → 85:15 (10 CV)) als gelbes Öl (4.38 g, 18.4 mmol, 66%) erhalten.

$R_f = 0.60$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.75\text{--}7.69$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.38–7.32 (m, 2H, H-4'-5'), 7.32–7.27 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.24–7.17 (m, 3H, H-3''-5''), 2.97 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H-2), 2.73 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H-4), 2.40 (s, 3H, C-3'-CH₃), 2.09 (p, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H-3) ppm.

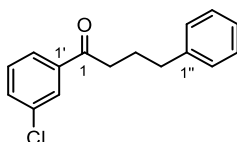
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 200.4$ (C-1), 141.7 (C-1''), 138.3 (C-3'), 137.0 (C-1'), 133.7 (C-4'), 128.6 + 128.5 + 128.42, 128.39 (5C, C-2' + C-2''-3'' + C-5''-6''), 125.9 (C-4''), 125.3 (C-6''), 37.7 (C-2), 35.2 (C-4), 25.8 (C-3), 21.4 (C-3'-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2924, 1683, 1604, 1454, 1270, 745, 699$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 239.1 (100) [M + H]⁺.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[304]

1-(3-Chlorphenyl)-4-phenyl-butan-1-on (**188d**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 175) wurde die Titelverbindung unter Verwendung von 3-Chlorbenzonitril (20.0 mmol, 2.41 mL, 1.00 Äq.), 3-Phenylpropylbromid (28.0 mmol, 4.26 mL, 1.40 Äq.) und Magnesium (28.0 mmol, 0.68 g, 1.40 Äq.) nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (2 CV) → 80:20 (10 CV)) als gelbes Öl (3.65 g, 14.1 mmol, 71%) erhalten.

$R_f = 0.47$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.88$ (t, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, H-2'), 7.78 (dt, ³J_{HH} = 7.8, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H, H-6'), 7.55–7.49 (m, 1H, H-4'), 7.39 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H-5'), 7.34–7.27 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.24–7.16 (m, 3H, H-2'' + H-4'' + H-6''), 2.95 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, H-2), 2.72 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H-4), 2.08 (p, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H-3) ppm.

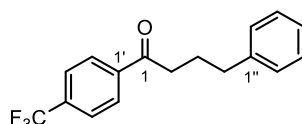
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 198.8$ (C-1), 141.5 (C-1''), 138.5 (C-1'), 134.9 (C-3'), 132.9 (C-4'), 129.9 (C-5'), 128.5 (C-3'' + C-5''), 128.5 (C-2'' + C-6''), 128.2 (C-2'), 126.1 (C-6'), 126.0 (C-4''), 37.7 (C-2), 35.1 (C-4), 25.5 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3026, 1688, 1571, 1241, 1222, 1196, 786, 752, 700, 680 cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 259.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 259.0883 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₆H₁₅ClO + H]⁺: m/z = 259.0884).

1-(4-Trifluormethylphenyl)-4-phenylbutan-1-on (**188e**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 175) wurde die Titelverbindung unter Verwendung von 4-Trifluormethylbenzonnitril (20.0 mmol, 2.68 mL, 1.00 Äq.), 3-Phenylpropylbromid (28.0 mmol, 4.26 mL, 1.40 Äq.) und Magnesium (28.0 mmol, 0.68 g, 1.40 Äq.) nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (2 CV) → 80:20 (10 CV)) als farbloser Feststoff (3.09 g, 10.6 mmol, 53%) erhalten.

R_f = 0.41 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.04–7.98 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.75–7.68 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.35–7.27 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.25–7.18 (m, 3H, H-2'' + H-4'' + H-6''), 3.00 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, H-2), 2.74 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H-4), 2.19–2.03 (m, 2H, H-3) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ = –63.11 (s, CF₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 199.0 (C-1), 141.4 (C-1''), 139.6 (C-1'), 134.3 (q, ²J_{CF} = 32.7 Hz, C-4''), 128.51 (C-2'' + C-6''), 128.47 (C-3'' + C-5''), 128.3 (C-2' + C-6'), 126.1 (C-4'), 125.7 (q, ³J_{CF} = 3.8 Hz, C-3' + C-5'), 123.6 (q, ¹J_{CF} = 272.7 Hz), 37.9 (C-2), 35.0 (C-4), 25.4 (C-3) ppm.

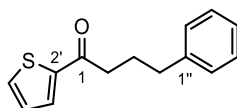
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2942, 1686, 1410, 1328, 1161, 1115, 1069, 827, 748, 703 cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 293.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 69–71 °C (Cyclohexan/Ethylacetat). (Lit.:^[305] 74–75 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[305]

1-(2-Thienyl)-4-phenylbutan-1-on (**188f**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 175) wurde die Titelverbindung unter Verwendung von 2-Cyanothiophen (20.0 mmol, 1.86 mL, 1.00 Äq.), 3-Phenylpropylbromid (28.0 mmol, 4.26 mL, 1.40 Äq.) und Magnesium (28.0 mmol, 0.68 g, 1.40 Äq.) nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (2 CV) → 80:20 (10 CV)) als gelbes Öl (1.69 g, 7.30 mmol, 37%) erhalten.

R_f = 0.38 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.65 (dd, ³ J_{HH} = 3.8 Hz, ⁴ J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, H-3'), 7.62 (dd, ³ J_{HH} = 5.0 Hz, ⁴ J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, H-5'), 7.33–7.26 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.24–7.16 (m, 3H, H-2'' + H-4'' + H-6''), 7.11 (dd, ³ J_{HH} = 5.0 Hz, ³ J_{HH} = 3.8 Hz, 1H, H-4'), 2.92 (t, ³ J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H-2), 2.72 (t, ³ J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H-4), 2.16–2.03 (m, 2H, H-3) ppm.

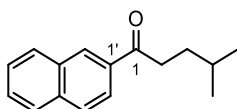
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 193.1 (C-1), 144.4 (C-2'), 141.5 (C-1''), 133.4 (C-5'), 131.7 (C-3'), 128.5 (C-2'' + C-6''), 128.4 (C-3'' + C-5''), 128.0 (C-4'), 126.0 (C-4''), 38.5 (C-2), 35.2 (C-4), 26.1 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2937, 1660, 1416, 1236, 857, 725, 700 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 231.0 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 231.0838 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₄H₁₄OS + H]⁺: m/z = 231.0838).

4-Methyl-1-(2-naphthyl)-pentan-1-on (**188g**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 175) wurde die Titelverbindung unter Verwendung von 2-Naphthonitril (15.0 mmol, 2.30 g, 1.00 Äq.), 1-Brom-3-methylbutan (12.0 mmol, 1.88 mL, 1.40 Äq.) und Magnesium (12.0 mmol, 0.51 g, 1.40 Äq.) nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (4 CV) → 90:10 (10 CV)) als farbloser Feststoff (2.49 g, 11.1 mmol, 74%) erhalten.

R_f = 0.54 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.51–8.48 (m, 1H, H-1'), 8.06 (dd, J = 8.6, 1.8 Hz, 1H, H-3'), 8.02–7.97 (m, 1H, H-8'), 7.94–7.91 (m, 1H, H-4'), 7.91–7.88 (m, 1H, H-5'), 7.66–7.54 (m, 2H, H-6'-

7'), 3.16–3.09 (m, 2H, H-2), 1.77–1.68 (m, 3H, H-3 + H-4), 1.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 6H, H-5 + C-4-CH₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 200.8$ (C-1), 135.6 (C-4a'), 134.4 (C-2'), 132.6 (C-8a'), 129.60 + 129.56 (C-1' + C-8'), 128.42 + 128.35 (C-4' + C-6'), 127.8 (C-5'), 126.7 (C-7'), 124.0 (C-3'), 36.7 (C-2), 33.4 (C-3), 27.9 (C-4), 22.5 (C-5 + C-4-CH₃) ppm.

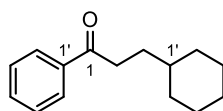
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2955, 1681, 1468, 1367, 1279, 1184, 823, 747$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 217.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 46–48 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.^[306]: 45–46 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[306-307]

3-Cyclohexyl-1-phenylpropan-1-on (**188h**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 175) wurde die Titelverbindung unter Verwendung von Benzonitril (10.0 mmol, 1.03 mL, 1.00 Äq.), 2-Cyclohexylethylbromid (12.0 mmol, 1.88 mL, 1.20 Äq.) und Magnesium (12.0 mmol, 0.29 g, 1.20 Äq.) nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (2 CV) → 90:10 (10 CV)) als farbloser Feststoff (1.78 g, 6.80 mmol, 57%) erhalten.

$R_f = 0.60$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.99$ –7.93 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.58–7.51 (m, 1H, H-4'), 7.49–7.41 (m, 2H, H-3' + H-5'), 3.01–2.93 (m, 2H, H-2), 1.81–1.56 (m, 6H, H-3 + H-2''_a-6''_a), 1.38–1.07 (m, 4H, H-1'' + H-3''_b-5''_b), 1.01–0.87 (m, 2H, H-2''_b + H-6''_b) ppm.

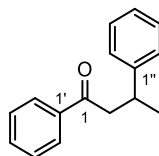
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 200.9$ (C-1), 137.1 (C-1'), 132.8 (C-4'), 128.5 (C-3' + C-5'), 128.1 (C-2' + C-6'), 37.4 (C-1''), 36.2 (C-2), 33.2 (C-2'' + C-6''), 31.8 (C-3), 26.6 (C-4''), 26.3 (C-3'' + C-5'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2921, 2850, 1685, 1597, 1448, 1276, 1180, 738, 690$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 217.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 39–40 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.^[308]: 36–37 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[308]

1,3-Diphenylbutan-1-on (**188i**)

Gemäß einer modifizierten Vorschrift der Gruppe um Goldfuss^[217] wurden in einem ausgeheizten Schlenkolben Kupfer(I)-chlorid (0.75 mmol, 70.0 mg, 0.05 Äq.) und Triphenylphosphin (1.50 mmol, 390 mg, 0.10 Äq.) in trockenem Diethylether (45.0 mL, $c = 0.33$ M) suspendiert. Die Suspension wurde auf -78 °C gekühlt und MeMgBr (3.00 M in Et₂O, 22.5 mmol, 7.50 mL, 1.50 Äq.) langsam zugetropft. Die Mischung wurde für 30 Minuten bei -78 °C gerührt, 1,3-Diphenyl-2-propen-1-on (15.0 mmol, 3.12 g, 1.00 Äq.) portionsweise zugegeben und für eine weitere Stunde bei -78 °C gerührt. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere drei Stunden gerührt. Die Reaktion wurde tropfenweise mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (50 mL) neutralisiert und das Gemisch mit Ethylacetat (3 x 50.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (5 CV) → 80:20 (10 CV)) gereinigt. Die Titelverbindung (2.76 g, 12.3 mmol, 82%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.50$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.99$ – 7.88 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.61–7.52 (m, 1H, H-4'), 7.49–7.40 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.35–7.26 (m, 4H, H-2''-3'' + H-5''-6''), 7.23–7.16 (m, 1H, H-4''), 3.59–3.45 (m, 1H, H-3), 3.31 (dd, $J = 16.5, 5.7$ Hz, 1H, H-2_a), 3.19 (dd, $J = 16.5, 8.3$ Hz, 1H, H-2_b), 1.35 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 3H, H-4) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 199.1$ (C-1), 146.6 (C-1''), 137.2 (C-1'), 133.0 (C-4'), 128.57 + 128.54 (C-3' + C-5' + C-3'' + C-5''), 128.1 (C-2' + C-6'), 126.9 (C-2'' + C-6''), 126.3 (C-4''), 47.0 (C-2), 35.6 (C-3), 21.9 (C-4) ppm.

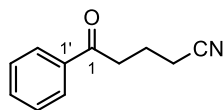
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2964, 1685, 1598, 1494, 1449, 1271, 1203, 991, 755, 699$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 225.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 68–70 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.^[309]: 74–76 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[309]

4-Cyano-1-phenylbutan-1-on (**188j**)



Gemäß einer leicht modifizierten Adaption der Gruppe um Streuff^[218] wurde Benzoylessigsäureethylester (30.0 mmol, 5.77 mL, 1.11 Äq.) in Ethanol (30.0 mL, $c = 1.00$ M) vorgelegt. Katalytische Mengen an Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 0.90 mmol, 0.04 g, 0.03 Äq.) wurden zugegeben und die Lösung auf 60 °C erwärmt. Acrylnitril (27.0 mmol, 1.79 mL, 1.00 Äq.) wurde zugetropft und die Reaktion für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zwischen Wasser (50.0 mL) und Ethylacetat (50.0 mL) aufgeteilt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3 x 50.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 90:10 → 50:50 (15 CV)) gereinigt. Der cyanoethylierte β -Ketoester (4.81 g, 19.6 mmol, 73%) wurde als farbloses Öl erhalten und direkt in der nächsten Stufe weiter umgesetzt. 2.45 g des cyanoethylierten β -Ketoesters (10.0 mmol, 1.00 Äq.) wurden in einer Natriumcarbonat-Lösung ($c = 3.33$ M, 6.00 mL) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde mit Wasser (50.0 mL) versetzt und mit Diethylether (3 x 50.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Die Titelverbindung (1.12 g, 6.40 mmol, 65%., 47% über zwei Stufen) wurde als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.34$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.01$ – 7.91 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.63 – 7.56 (m, 1H, H-4'), 7.53 – 7.43 (m, 2H, H-3' + H-5'), 3.18 (t, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2H, H-2), 2.53 (t, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2H, H-4), 2.12 (p, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2H, H-3) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 198.3$ (C-1), 136.5 (C-1'), 133.6 (C-4'), 128.8 (C-3' + C-5'), 128.1 (C-2' + C-6'), 119.5 (CN), 36.4 (C-2), 19.8 (C-3), 16.8 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2943, 2246, 1683, 1597, 1449, 1233, 982, 756, 740, 691$ cm⁻¹.

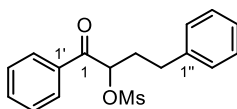
ESI-MS (+ / m/z in %): 174.1 (100) [M + H]⁺.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[218]

5.3.2 α -Mesyloxyketone

Die α -Mesyloxyketone **29a–m** wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift in Anlehnung an die Vorarbeiten von Wessig^[45] dargestellt: In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben wurde eine Lösung des Ketons (1.00 Äq.) in Acetonitril ($c = 0.40 \text{ M}$) vorgelegt, mit [Hydroxy(mesyloxy)iodo]benzol (HMIB, 1.10 Äq.) versetzt und unter Rückfluss erhitzt, bis DC- oder HPLC/ESI-MS-Reaktionskontrolle einen vollständigen Umsatz zeigte. Die Reaktionslösung wurde auf Dichlormethan (100 mL) und Wasser (50.0 mL) aufgeteilt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan ($2 \times 50.0 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat) gereinigt.

1,4-Diphenyl-2-mesyloxybutan-1-on (**29a**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 183) wurde 1,4-Diphenylbutan-1-on (10.0 mmol, 2.24 mL, 1.00 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (2.23 g, 7.00 mmol, 70%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (2 CV) \rightarrow 60:40 (10CV)) als leicht gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.21$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.75\text{--}7.67$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.65–7.55 (m, 1H, H-4'), 7.48–7.38 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.39–7.29 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.31–7.17 (m, 3H, H-2'' + H-4'' + H-6''), 5.92–5.85 (m, 1H, H-2), 3.17 (s, 3H, SO₂CH₃), 2.97–2.77 (m, 2H, H-4), 2.28–2.15 (m, 2H, H-3) ppm.

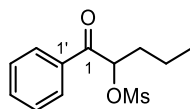
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 195.2$ (C-1), 139.7 (C-1''), 134.3 (C-4'), 133.9 (C-1'), 129.1 (C-3' + C-5'), 128.9 (C-2''-3'' + C-5''-6''), 128.6 (C-2' + C-6'), 126.8 (C-4''), 80.2 (C-2), 39.6 (SO₂CH₃), 34.3 (C-4), 31.3 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3028, 2938, 1699, 1597, 1450, 1352, 1173, 883, 697, 525 \text{ cm}^{-1}$.

ESI-MS (+ / m/z in %): 341.1 (100) [M + Na]⁺.

Schmelzbereich: 40–42 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[45] 52–57 °C)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[45]

1-Phenyl-2-mesyloxybutan-1-on (**29b**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 183) wurde 1-Phenylbutan-1-on (5.00 mmol, 0.82 mL, 1.00 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (0.86 g, 3.35 mmol, 67%) wurde nach Flashchromatographie (SiO₂, KP-Sil 50g, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (3 CV) → 60:40 (10 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.24 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.00–7.89 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.71–7.59 (m, 1H, H-4'), 7.59–7.46 (m, 2H, H-3' + H-5'), 6.01–5.90 (m, 1H, H-2), 3.14 (s, 3H, SO₂CH₃), 1.99–1.84 (m, 2H, H-3), 1.66–1.47 (m, 2H, H-4), 0.98 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H) ppm.

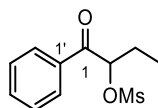
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 195.3 (C-1), 134.14 (C-4'), 134.07 (C-1'), 129.0 (C-3' + C-5'), 128.5 (C-2' + C-6'), 81.0 (C-2), 39.3 (SO₂CH₃), 34.5 (C-3), 18.5 (C-4), 13.4 (C-5) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2964, 1699, 1597, 1449, 1351, 1174, 939, 698, 527 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 279.2 (100) [M + Na]⁺.

Schmelzbereich: 60–61 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[45] 59–61 °C)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[45]

1-Phenyl-2-mesyloxybutan-1-on (**29c**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 183) wurde 1-Phenylbutan-1-on (5.00 mmol, 0.85 mL, 1.00 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (0.83 g, 3.32 mmol, 65%) wurde nach Flashchromatographie (SiO₂, KP-Sil 50g, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (3 CV) → 60:40 (10 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.18 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.98–7.87 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.70–7.57 (m, 1H, H-4'), 7.57–7.45 (m, 2H, H-3' + H-5'), 5.88 (dd, *J* = 7.9, 4.2 Hz, 1H, H-2), 3.14 (s, 3H, SO₂CH₃), 2.07 (m, 1H, H-3_a), 2.01–1.84 (m, 1H, H-3_b), 1.07 (t, ³*J*_{HH} = 7.4 Hz, 3H, H-4) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 195.3 (C-1), 134.3 (C-1' + C-4'), 129.2 (C-3' + C-5'), 128.6 (C-2' + C-6'), 82.4 (C-2), 39.5 (SO₂CH₃), 26.2 (C-3), 9.7 (C-4) ppm.

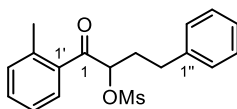
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2977, 1699, 1450, 1356, 1222, 1175, 951, 910, 698, 526 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / *m/z* in %): 265.0 (100) [M + Na]⁺.

Schmelzbereich: 58–60 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[45] 59–60 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[45]

1-(2-Methylphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (**29d**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 183) wurde 1-(2-Methylphenyl)-4-phenylbutan-1-on (2.50 mmol, 0.60 g, 1.00 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (600 mg, 1.80 mmol, 72%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (2 CV) → 70:30 (10 CV)) als leicht gelbes Öl erhalten.

R_f = 0.23 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

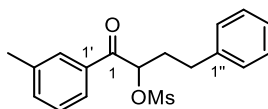
¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.44–7.37 (m, 2H, H-4' + H-6'), 7.35–7.23 (m, 3H, H-3' + H-3'' + H-5''), 7.25–7.18 (m, 2H, H-5' + H-4''), 7.17–7.12 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 5.80–5.74 (m, 1H, H-2), 3.17 (s, 3H, SO₂CH₃), 2.96–2.71 (m, 2H, H-4), 2.44 (s, 3H, C-2'-CH₃), 2.16–2.06 (m, 2H, H-3) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 198.7 (C-1), 139.6 (C-1''), 138.9 (C-2'), 134.5 (C-1'), 132.2 (C-4'), 132.2 (C-3'), 128.7 (C-3'' + C-5''), 128.6 (C-2'' + C-6''), 128.3 (C-6'), 126.5 (C-4''), 125.9 (C-5'), 81.7 (C-2), 39.5 (SO₂CH₃), 33.3 (C-3), 31.3 (C-4), 20.7 (C-2'-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3028, 1702, 1350, 1172, 1041, 931, 773, 702, 525 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / *m/z* in %): 332.2 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / *m/z*): 355.0975 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₁₈H₂₀O₄S + Na]⁺: *m/z* = 355.0974).

1-(3-Methylphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (**29e**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 183) wurde 1-(3-Methylphenyl)-4-phenylbutan-1-on (3.00 mmol, 0.71 g, 1.00 Äq.) für 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (789 mg, 2.38 mmol, 79%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 92:8 (4 CV) → 60:40 (10 CV)) als gelbes Öl erhalten.

R_f = 0.22 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

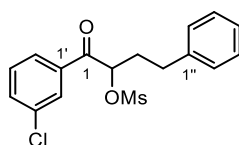
¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.55–7.49 (m, 1H, H-6'), 7.46–7.43 (m, 1H, H-2'), 7.42–7.36 (m, 1H, H-4'), 7.36–7.28 (m, 3H, H-5' + H-2'' + H-6''), 7.27–7.20 (m, 3H, H-3''-5''), 5.94–5.85 (m, 1H, H-2), 3.17 (s, 3H, SO₂CH₃), 2.97–2.77 (m, 2H, H-3), 2.39–2.32 (m, 3H, C-3'-CH₃), 2.28–2.14 (m, 2H, H-4) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 195.3 (C-1), 139.8 (C-1''), 139.0 (C-3'), 135.1 (C-4'), 133.8 (C-1'), 129.1–128.9 (6C, C-2' + C-5' + C-2''-3'' + C-5''-6''), 126.7 (C-4''), 125.7 (C-6''), 80.1 (C-2), 39.6 (SO₂CH₃), 34.3 (C-4), 31.2 (C-3), 21.4 (C-3'-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2937, 1696, 1348, 1260, 1170, 937, 846, 681, 525 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 333.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 355.0971 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₈H₂₀O₄S + Na]⁺: m/z = 355.0974).

1-(3-Chlorphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (**29f**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 183) wurde 1-(3-Chlorphenyl)-4-phenylbutan-1-on (5.00 mmol, 1.29 g, 1.00 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (1.38 g, 3.90 mmol, 78%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (3 CV) → 70:30 (10 CV)) als leicht gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0.25 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.67 (t, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, H-2'), 7.58–7.51 (m, 2H, H-4' + H-6'), 7.39–7.28 (m, 4H, H-5' + H-3''-5''), 7.28–7.19 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 5.79 (t, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1H, H-2), 3.17 (s, 3H, SO₂CH₃), 2.97–2.76 (m, 2H, H-4), 2.25–2.15 (m, 2H, H-3) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 194.0 (C-1), 139.3 (C-1''), 135.4 + 135.2 (C-1' + C-3'), 134.1 (C-4'), 130.3 (C-5'), 128.9 (C-3'' + C-5''), 128.8 (C-2'' + C-6''), 128.5 (C-2'), 126.8 (C-4''), 126.4 (C-6''), 79.6 (C-2), 39.5 (SO₂CH₃), 33.9 (C-3), 31.1 (C-4) ppm.

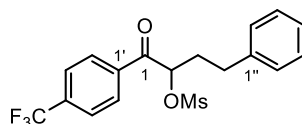
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3065, 1703, 1351, 1240, 1172, 938, 753, 701, 525 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 375.0 (100) [M + Na]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 353.0606 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₇H₁₇ClO₄S + H]⁺: m/z = 353.0609).

Schmelzbereich: 107–108 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

1-(4-Trifluormethylphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (**29g**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 183) wurde 1-(4-Trifluormethylphenyl)-4-phenylbutan-1-on (5.00 mmol, 1.46 g, 1.00 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (1.45 g, 3.70 mmol, 75%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (3 CV) → 70:30 (10 CV)) als leicht gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0.13 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.80–7.76 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.70–7.66 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.38–7.32 (m, 2H, H-3' + H-5''), 7.30–7.25 (m, 1H, H-4''), 7.24–7.20 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 5.87–5.80 (m, 1H, H-2), 3.18 (s, 3H, SO₂CH₃), 2.97–2.78 (m, 2H, H-4), 2.25–2.15 (m, 2H, H-3) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ = –63.34 (s, CF₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 194.4 (C-1), 139.31 (C-1''), 136.5 (C-1'), 135.3 (q, ²J_{CF} = 33.0 Hz, C-4'), 128.9 + 128.2 (C-2' + C-6' + C-3'' + C-5''), 128.8 (C-2'' + C-6''), 126.8 (C-4''), 126.0 (q, ³J_{CF} = 3.7 Hz, C-3' + C-5'), 123.30 (q, ¹J_{CF} = 273.0 Hz, C-4'-CF₃), 79.6 (C-2), 39.4 (SO₂CH₃), 33.8 (C-3), 31.1 (C-4) ppm.

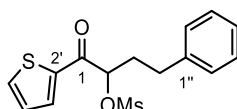
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1706, 1323, 1168, 1128, 1067, 932, 820, 701, 524 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 409.1 (100) [M + Na]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 409.0692 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₁₈H₁₇F₃O₄S + Na]⁺: m/z = 409.0692).

Schmelzbereich: 108–110 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

1-(2-Thienyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (**29h**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 183) wurde 1-(2-Thienyl)-4-phenylbutan-1-on (3.00 mmol, 0.69 g, 1.00 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (640 mg, 2.00 mmol, 66%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (3 CV) → 70:30 (10 CV)) als leicht gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0.15 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.72 (dd, ³J_{HH} = 5.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, H-5'), 7.48 (dd, ³J_{HH} = 3.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, H-3'), 7.37–7.30 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.28–7.20 (m, 3H, H-2'' + H-4'' + H-6''), 7.11 (dd, ³J_{HH} = 5.0, ³J_{HH} = 3.9 Hz, 1H, H-4'), 5.66–5.60 (m, 1H, H-2), 3.14 (s, 3H, SO₂CH₃), 3.00–2.76 (m, 2H, H-4), 2.35–2.23 (m, 2H, H-3) ppm.

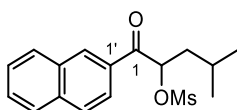
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 187.8 (C-1), 140.0 (C-2'), 139.6 (C-1''), 135.5 (C-5'), 133.2 (C-3'), 128.8 (C-3'' + C-5''), 128.7 (C-2'' + C-6''), 128.6 (C-4'), 126.6 (C-4''), 80.3 (C-2), 39.4 (SO₂CH₃), 34.8 (C-4), 31.1 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3028, 1673, 1413, 1353, 1251, 1173, 969, 922, 854, 731, 525 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 325.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 347.0382 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₁₅H₁₆O₄S₂ + Na]⁺: m/z = 347.0382).

4-Methyl-2-mesyloxy-1-(2-naphthyl)-pentan-1-on (**29i**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 183) wurde 4-Methyl-1-(2-naphthyl)-pentan-1-on (2.75 mmol, 0.62 g, 1.00 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (627 mg, 1.96 mmol, 71%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (4 CV) → 60:40 (10 CV)) als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.18$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.44$ (s, 1H, H-1'), 8.01–7.96 (m, 1H, H-8'), 7.96–7.94 (m, 2H, H-3'-4'), 7.92–7.87 (m, 1H, H-5'), 7.71–7.52 (m, 2H, H-6'-7'), 6.18–6.10 (m, 1H, H-2), 3.15 (s, 3H, SO₂CH₃), 2.07–1.94 (m, 1H, H-4), 1.94–1.66 (m, 2H, H-3), 1.12 + 0.97 (2 x d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2 x 3H, H-5 + H-1'') ppm.

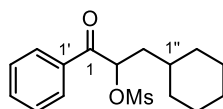
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 195.6$ (C-1), 135.9 (C-4a'), 132.4 (C-8a'), 131.3 (C-2'), 130.5 (C-1'), 129.7 (C-8'), 129.2 (C-6'), 129.1 (C-4'), 127.9 (C-5'), 127.2 (C-7'), 123.8 (C-3'), 79.9 (C-2), 41.2 (C-3), 39.4 (SO₂CH₃), 24.8 (C-4), 23.1 + 21.2 (2 x s, C-5 + C-1'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2960, 1695, 1469, 1352, 1175, 958, 934, 795, 526$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 321.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 343.0968 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₁₇H₂₀O₄S + Na]⁺: m/z = 343.0974).

3-Cyclohexyl-2-mesyloxy-1-phenylbutan-1-on (**29j**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 183) wurde 3-Cyclohexyl-1-phenylpropan-1-on (4.00 mmol, 0.86 g, 1.00 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (844 mg, 0.27 mmol, 68%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 92:8 (5 CV) → 75:25 (10 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.23$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.99$ –7.90 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.71–7.61 (m, 1H, H-4'), 7.57–7.49 (m, 2H, H-3' + H-5'), 6.09–5.98 (m, 1H, H-2), 3.15 (s, 3H, SO₂CH₃), 2.12–1.99 (m, 1H, H-2''_a), 1.90–1.60 (m, 7H, H-3 + H-4 + H-3''_a–6''_a), 1.41–1.12 (m, 3H, H-3''_b–5''_b), 1.08–0.91 (m, 2H, H-2''_b + H-6''_b) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 195.7$ (C-1), 134.1 (C-4'), 134.0 (C-1'), 129.1 (C-3' + C-5'), 128.5 (C-2' + C-6'), 79.4 (C-2), 39.7 (C-3), 39.4 (SO₂CH₃), 33.84 (C-1''), 33.75 (C-2''), 31.9 (C-6''), 26.3 + 26.0 + 25.9 (3C, C-3''–5'') ppm.

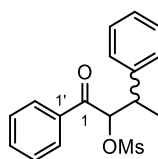
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2925, 1697, 1450, 1349, 1259, 1171, 940, 799, 700, 525$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 311.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 355.0971 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₁₈H₂₀O₄S + Na]⁺: m/z = 355.0974).

Schmelzbereich: 85–87 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

1,3-Diphenyl-2-mesyloxybutan-1-on (**29k**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 183) wurde 1,3-Diphenylbutan-1-on (4.50 mmol, 1.01 g, 1.00 Äq.) für 17 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (341 mg, 1.07 mmol, 24%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (2 CV) → 90:10 (15 CV)) als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.21 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.97–7.91 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.56–7.49 (m, 1H, H-4'), 7.45–7.32 (m, 6H, H-3' + H-5' + H-2''-3'' + H-5''-6''), 7.32–7.26 (m, 1H, H-4''), 5.51 + 5.34 (2 x dq, ³J_{HH} = 9.7, 6.3 Hz, 2 x 0.5H), 5.34 (dq, J = 9.7, 6.0 Hz, 1H), 4.78 + 4.75 (2 x d, ³J_{HH} = 9.7 Hz, 2 x 0.5H, H-3), 3.05 + 2.15 (2 x s, 2 x 1.5H), 1.59 + 1.34 (2 x d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2 x 1.5H) ppm.

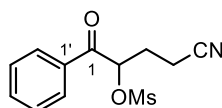
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 197.2 + 196.9 (C-1), 136.1 + 136.0 (C-1'), 135.6 + 133.8 (C-1''), 133.7 + 133.6 (C-4'), 129.5 + 129.24 + 129.16 + 128.9 + 128.77 + 128.75 + 128.71 + 128.65 (C-2'-3' + C-5'-6' + C-2''-3'' + C-5''-6''), 128.4 + 128.3 (C-4''), 82.6 + 80.9 (C-2), 59.1 + 58.8 (C-3), 38.1 + 36.9 (SO₂CH₃), 21.5 + 19.9 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1680, 1352, 1217, 1173, 901, 756, 700, 530, 512 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 336.1 [M + NH₄]⁺, 341.0 [M + Na]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 341.0821 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₁₇H₁₈O₄S + Na]⁺: m/z = 341.0818).

4-Cyano-2-mesyloxy-1-phenylbutan-1-on (**29l**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 183) wurde 4-Cyano-1-phenylbutan-1-on (4.00 mmol, 0.69 g, 1.00 Äq.) für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (850 mg, 3.20 mmol, 80%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 92:8 (4 CV) → 50:50 (10 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.17$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.99\text{--}7.89$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.72–7.62 (m, 1H, H-4'), 7.59–7.48 (m, 2H, H-3' + H-5'), 6.11–6.00 (m, 1H, H-2), 3.18 (s, 3H, SO₂CH₃), 2.71–2.52 (m, 2H, H-4), 2.43–2.34 (m, 1H, H-3a), 2.27–2.17 (m, 1H, H-3b) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 193.5$ (C-1), 134.8 (C-4'), 133.3 (C-1'), 129.3 (C-3' + C-5'), 128.6 (C-2' + C-6'), 118.0 (CN), 77.9 (C-2), 39.4 (SO₂CH₃), 28.3 (C-3), 13.4 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2940, 1699, 1354, 1174, 1056, 1001, 930, 698, 524$ cm⁻¹.

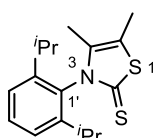
ESI-MS (+ / m/z in %): 268.0 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 57–58 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.^[45]: 60–62 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[45]

5.3.3 Umpolungskatalysatoren und -produkte

3-(2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-dimethylthiazol-2-(3H)-thion (**199**)



Die Titelverbindung wurde nach einer Vorschrift der Gruppe um Bach^[224] mit der Modifikation der Gruppen um Fröhlich und Glorius^[223] synthetisiert. Zu einer Lösung aus 2,6-Diisopropylanilin (50.0 mmol, 9.43 mL, 1.00 Äq.) in Dimethylsulfoxid (25.0 mL, c = 2.00 M) wurde langsam Natriumhydroxidlösung (20 N, 50.0 mmol, 2.15 mL, 1.00 Äq.) zugetropft. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt, Kohlenstoffdisulfid (50.0 mmol, 2.50 mL, 1.00 Äq.) zugetropft und die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde wieder auf 0 °C abgekühlt, 3-Chlorbutan-2-on (50.0 mmol, 5.05 mL, 1.00 Äq.) langsam zugetropft und für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Mischung wurde bei 0 °C Wasser (50.0 mL) gegeben, die Suspension für zehn Minuten bei dieser Temperatur gerührt und der Überstand vorsichtig dekantiert. Diese Prozedur wurde zwei Mal wiederholt, der Rückstand wurde im Anschluss in Ethanol (50.0 mL) aufgenommen, mit konzentrierter Salzsäure (2.50 mL) versetzt und für eine

Stunde unter Rückfluss erhitzt. Über Nacht kristallisierte im Kühlschrank ($-28\text{ }^{\circ}\text{C}$) ein farbloser Feststoff aus, welcher filtriert und aus Ethanol (60.0 mL) kristallisiert wurde. Die Titelverbindung (6.92 g, 22.7 mmol, 45%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.48$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.52\text{--}7.44$ (m, 1H, H-4'), 7.33–7.29 (m, 2H, H-3' + H-5'), 2.48 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.23 + 1.78 (2 \times q, $^3J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 6H, (C-4- CH_3 + C-5- CH_3)), 1.28 + 1.16 (2 \times d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 187.6$ (C-2), 146.20 (C-2' + C-6'), 135.0 (C-4), 133.9 (C-1'), 130.5 (C-4'), 124.8 (C-3' + C-5'), 118.0 (C-5), 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 + 23.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 13.4 + 12.1 (C-4- CH_3 + C-5- CH_3) ppm.

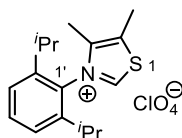
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2962, 1459, 1363, 1307, 1251, 1228, 1034, 802, 695\text{ cm}^{-1}$.

ESI-MS (+ / m/z in %): 306.4 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Schmelzbereich: 177–178 $^{\circ}\text{C}$ (EtOH).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[223]

3-(2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-dimethylthiazol-3-iumperchlorat (**195**)



Die Titelverbindung wurde nach einer Vorschrift der Gruppe um Bach^[224] mit der Modifikation der Gruppen um Fröhlich und Glorius^[223] synthetisiert: Unter Wasserbadkühlung wurde zu einer Lösung von Thioketon **199** (20.0 mmol, 6.10 g, 1.00 Äq.) in Eisessig (83.0 mL, $c = 0.24\text{ M}$) langsam Wasserstoffperoxid (35%, 66.0 mmol, 6.40 mL, 3.30 Äq.) zugetropft und die Lösung im Anschluss für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Methanol (14.0 mL) aufgenommen. Die Mischung wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, und eine Lösung von Natriumperchlorat Hydrat (82.4 mmol, 11.6 g, 4.10 Äq.) in MeOH/ H_2O (2:1, 70.0 mL) zugetropft. Die entstehende Suspension wurde eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und der Feststoff im Anschluss filtriert. Der Filterkuchen wurde mit kaltem Wasser (100 mL) gewaschen und der Rückstand aus Methanol (20.0 mL) kristallisiert. Die Titelverbindung (6.68 g, 17.9 mmol, 89%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.04$ (Ethylacetat/Methanol = 1:3).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 10.49 (s, 1H, H-2), 7.78–7.63 (m, 1H, H-4'), 7.55 (d, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 2.64 (s, 3H) + 2.07 (s, 3H) (C-4-CH₃ + C-5-CH₃), 2.08–1.95 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.17 (d, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, 6H) + 1.11 (d, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, 6H) (CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 157.2 (C-2), 144.1 (C-2' + C-6'), 142.2 (C-5), 134.9 (C-4), 132.2 (C-1'), 132.1 (C-4'), 125.1 (C-3' + C.5'), 28.1 (CH(CH₃)₂), 24.5 + 22.6 (CH(CH₃)₂), 12.3 + 11.2 (C-4-CH₃ + C-5-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3069, 2968, 1468, 1086, 809, 762, 623 cm⁻¹.

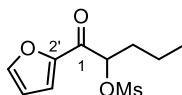
ESI-MS (+ / m/z in %): 274.2 (100) [M – (ClO₄⁻)]⁺.

Schmelzbereich: 199–201 °C (MeOH) (Kein Schmelzpunkt in der Literatur angegeben^[223]).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[223]

Die Methansulfonate **29n–p** wurden über die folgende allgemeine Vorschrift synthetisiert: In einem ausgeheiztem Schlenkolben wurde die aromatische Aldehydkomponente (1.00 Äq.) und die aliphatische Aldehydkomponente (3.00 Äq.) sowie 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-dimethylthiazol-3-iumperchlorat (0.10 Äq.) in trockenem Dichlormethan (c = 2.00 M) vorgelegt. Die Suspension wurde mit Triethylamin (0.60 Äq.) versetzt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Dichlormethan auf 0.20 M verdünnt, mit Triethylamin (2.10 Äq.) versetzt und bei 0 °C wurde Methansulfonsäurechlorid (2.10 Äq.) vorsichtig zugetropft. Die Reaktion wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (Eluent: Ethylacetat/Cyclohexan) gereinigt. Die Wasserbadtemperatur des Rotationsverdampfers betrug dabei 30 °C, um eine Zersetzung der Mesyloxyketone **29** zu vermeiden.

1-Furan-2-yl-2-mesyloxy-pentan-1-on (**29n**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 193) wurden Furfural (10.0 mmol, 0.83 mL, 1.00 Äq.) als aromatische Aldehydkomponente und Butyraldehyd (30.0 mmol, 2.70 mL, 3.00 Äq.) als aliphatische Aldehydkomponente miteinander umgesetzt. Die Titelverbindung (1.24 g, 5.00 mmol, 50%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 90:10 (5 CV) → 60:40 (10 CV)) und Kristallisation aus Cyclohexan (50 mL) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.09 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.66 (dd, ³J_{HH} = 1.7 Hz, ⁴J_{HH} = 0.7 Hz, 1H, H-5'), 7.36 (dd, ³J_{HH} = 3.7 Hz, ⁴J_{HH} = 0.7 Hz, 1H, H-3'), 6.61 (dd, ³J_{HH} = 3.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, H-4'), 5.73–5.66 (m, 1H, H-2), 3.12 (s, 3H, SO₂CH₃), 1.99–1.86 (m, 2H, H-3), 1.63–1.47 (m, 2H, H-4), 0.98 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, H-5) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 183.8 (C-1), 150.1 (C-2'), 147.5 (C-5'), 119.6 (C-3'), 112.8 (C-4'), 80.8 (C-2), 39.2 (SO₂CH₃), 34.2 (C-3), 18.4 (C-4), 13.4 (C-5) ppm.

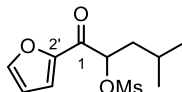
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2965, 1681, 1466, 1357, 1176, 948, 894, 771, 525 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 269.1 (100) [M + Na]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 269.0460 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₁₀H₁₄O₅S + Na]⁺: m/z = 269.0454).

Schmelzbereich: 105–108 °C (Cyclohexan).

1-(2-Furyl)-2-mesyloxy-4-methylpentan-1-on (**29o**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 193) wurden Furfural (20.0 mmol, 1.66 mL, 1.00 Äq.) als aromatische Aldehydkomponente und Isovaleraldehyd (30.0 mmol, 6.46 mL, 3.00 Äq.) als aliphatische Aldehydkomponente miteinander umgesetzt. Die Titelverbindung (1.79 g, 8.70 mmol, 43%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (2 x KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 90:10 (3 CV) → 60:40 (10 CV)) und Kristallisation aus Cyclohexan (50 mL) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.18 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.65 (dd, J = 1.7, 0.7 Hz, 1H, H-5'), 7.35 (dd, J = 3.7, 0.8 Hz, 1H, H-3'), 6.61 (dd, J = 3.7, 1.7 Hz, 1H, H-4'), 5.74 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz, 1H, H-2), 3.12 (s, 3H, SO₂CH₃), 2.00–1.89 (m, 1H, H-4), 1.88–1.62 (m, 2H, H-3), 1.06 + 0.98 (2 x d, 2 x J = 6.6 Hz, 2 x 3H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 184.1 (C-1), 150.0 (C-2'), 147.5 (C-5'), 119.5 (C-3'), 112.8 (C-4'), 79.6 (C-2), 40.8 (C-3), 39.3 (SO₂CH₃), 24.6 (C-4), 23.07 + 21.12 (CH(CH₃)₂) ppm.

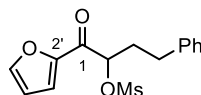
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961, 1687, 1466, 1351, 1177, 950, 894, 796, 527 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 261.0 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 283.0613 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₁₁H₁₆O₅S + Na]⁺: = 283.0610).

Schmelzbereich: 115–117 °C (Cyclohexan).

1-(2-Furyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (**29p**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 193) wurden Furfural (10.0 mmol, 0.83 mL, 1.00 Äq.) als aromatische Aldehydkomponente und Butyraldehyd (30.0 mmol, 3.99 mL, 3.00 Äq.) als aliphatische Aldehydkomponente miteinander umgesetzt. Die Titelverbindung (699 mg, 2.20 mmol, 22%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (2 x KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 84:16 (6 CV) → 60:40 (10 CV)) und Kristallisation aus Cyclohexan (50.0 mL) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.11 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.62–7.61 (m, 1H, H-5'), 7.35–7.28 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.25–7.18 (m, 4H, H-4' + H-2'' + H-4'' + H-6''), 6.57 (dd, ³ J_{HH} = 3.7 Hz, ⁴ J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, H-3'), 5.69–5.64 (m, 1H, H-2), 3.15 (s, 3H, SO₂CH₃), 2.95–2.76 (m, 2H, H-3), 2.36–2.16 (m, 2H, H-4) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 183.5 (C-1), 149.8 (C-2'), 147.6 (C-5'), 139.7 (C-1''), 128.7 (C-3'' + C-5''), 128.6 (C-2'' + C-6''), 126.5 (C-4''), 119.7 (C-3'), 112.8 (C-4'), 80.0 (C-2), 39.3 (SO₂CH₃), 33.9 (C-3), 31.1 (C-4) ppm.

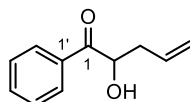
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3028, 1937, 1686, 1497, 1353, 1173, 941, 768, 525 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 331.2 (100) [M + Na]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 309.0793 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₅H₁₆O₅S + H]⁺: m/z = 309.0791).

Schmelzbereich: 95–97 °C (Cyclohexan).

5.3.4 Substrate der möglichen Alkyldicyclopropane

2-Hydroxy-1-phenyl-pent-4-en-1-on (**207**)

Die Titelverbindung wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Yadav und Mitarbeitern^[230] dargestellt: In einem ausgeheiztem 50 mL Schlenkcolben wurde Phenylglyoxal Monohydrat (10.0 mmol, 1.56 g, 1.00 Äq.) in Acetonitril (15.0 mL, $c = 0.20$ M) vorgelegt. Cer(III)-chlorid Heptahydrat (10.5 mmol, 3.91 g, 1.05 Äq.) und Allyltributylstannan (10.5 mmol, 3.26 mL, 1.05 Äq.) wurden zugegeben und die Reaktionslösung für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit Wasser (50.0 mL) aufgenommen und das Gemisch mit Ethylacetat (3×50.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (3 CV) → 80:20 (10 CV)) sowie *reversed phase* (RP) Chromatographie (SiO₂-C₁₈ 30g, Eluent: Acetonitril/Wasser, 20:80 (5 CV) → 80:20 (20 CV)) gereinigt. Die Titelverbindung (1.32 g, 7.49 mmol, 75%) wurde als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.33$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

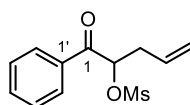
¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.94\text{--}7.87$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.66–7.58 (m, 1H, H-4'), 7.54–7.46 (m, 2H, H-3' + H-5'), 5.88–5.71 (m, 1H, H-4), 5.20–5.13 (m, 1H, H-2), 5.10–5.05 (m, 1H, H-5_a), 5.05–4.97 (m, 1H, H-5_b), 3.76 (s, 1H, OH), 2.72–2.61 (m, 1H, H-3_a), 2.41–2.29 (m, 1H, H-3_b) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 201.3$ (C-1), 134.0 (C-4'), 133.7 (C-1'), 132.4 (C-4), 128.9 (C-3' + C-5'), 128.6 (C-2' + C-6'), 118.4 (C-5), 72.7 (C-2), 40.0 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3470, 3076, 1680, 1449, 1287, 1262, 1073, 962, 929, 690$ cm⁻¹.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 199.0729 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₁₁H₁₂O₂ + Na]⁺: m/z = 199.0729).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[230]

2-Mesyloxy-1-phenyl-pent-4-en-1-on (**29q**)

Die Titelverbindung wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Wessig und Mitarbeitern^[45] dargestellt: In einem ausgeheiztem 50 mL Schlenkcolben wurde 2-Hydroxy-1-phenyl-pent-4-en-1-on (1.00 mmol, 180 mg, 1.00 Äq.) und Triethylamin (1.20 mmol, 0.17 mL, 1.20 Äq.) in Dichlormethan (10.0 mL) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde bei 0 °C Methansulfonylchlorid (1.20 mmol, 0.09 mL, 1.20 Äq.) zugetropft und die Reaktion für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Sulfonsäurechlorid wurde bei 0 °C vorsichtig mit Wasser (20.0 mL) neutralisiert und das zweiphasige Gemisch mit Dichlormethan (3 × 50.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 25g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (2 CV) → 50:50 (10 CV)) gereinigt. Die Titelverbindung (222 mg, 0.85 mmol, 85%) wurde nach Kristallisation aus Diethylether/Petrolether (10 mL, 1:2) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.39$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.94\text{--}7.87$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.66–7.58 (m, 1H, H-4'), 7.54–7.46 (m, 2H, H-3' + H-5'), 5.88–5.71 (m, 1H, H-4), 5.20–5.13 (m, 1H, H-2), 5.10–5.05 (m, 1H, H-5_a), 5.05–4.97 (m, 1H, H-5_b), 3.76 (s, 1H, OH), 2.72–2.61 (m, 1H, H-3_a), 2.41–2.29 (m, 1H, H-3_b) ppm.

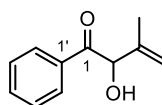
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 194.7$ (C-1), 134.3 (C-4'), 134.2 (C-1'), 130.9 (C-4), 129.2 (C-3' + C-5'), 128.7 (C-2' + C-6'), 119.9 (C-5), 80.2 (C-2), 39.5 (SO₂CH₃), 36.8 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3028, 1698, 1352, 1173, 942, 917, 841, 743, 525$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 277.0 (100) [M + Na]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z in %): 277.0503 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₁₂H₁₄O₄S + Na]⁺: m/z = 277.0505).

Schmelzbereich: 69–70 °C (Et₂O/Petrolether).

2-Hydroxy-3-methyl-1-phenylbut-3-en-1-on (**210**)

Das α -Hydroxyketon **210** wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Trost und Mitarbeitern dargestellt.^[310]

Teil A: In einem ausgeheiztem 100 mL Schlenkkolben wurde trockenes Methanol (30.0 mL) mit Natriumstücken (42.0 mmol, 0.90 g, 2.10 Äq.) versetzt und bis zur vollständigen Auflösung gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C abgekühlt und 2,2-Dichloracetophenon (20.0 mmol, 2.80 mL, 1.00 Äq.) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde noch zehn Minuten bei dieser Temperatur gerührt, die Kühlung im Anschluss beendet und weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde vorsichtig mit Wasser (10.0 mL) neutralisiert und Dichlormethan (50.0 mL) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 10.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde über eine Kugelrohrdestillation gereinigt. Das Dimethoxy(phenyl)acetaldehyd (2.30 g, 12.8 mmol, 64%) wurde als farblose Flüssigkeit ($Sdp_{1.4\text{mbar}} = 82 \text{ °C}$) erhalten, die ohne weitere Reinigung weiterverwendet wurde.

Teil B: In einem ausgeheiztem 50 mL Schlenkkolben wurde 2-Brompropen (40.0 mmol, 3.60 mL, 4.00 Äq.) und Magnesiumspäne (45.0 mmol, 1.10 g, 4.50 Äq.) in Tetrahydrofuran (10.0 mL) für eine Stunde auf 65 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde abgekühlt und die graue Suspension mit einer Spritze langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus Dimethoxy(phenyl)acetaldehyd (Teil A, 10.0 mmol, 1.80 g, 1.00 Äq.) in Tetrahydrofuran (10.0 mL) transferiert. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis über DC ein vollständiger Umsatz des Acetals detektiert wurde (drei Stunden). Die Reaktion wurde vorsichtig mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (10.0 mL) neutralisiert und das Gemisch mit Ethylacetat (3 × 50.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wurde in Aceton (20.0 mL) gelöst, mit HCl (1 N, 20.0 mL) versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Aceton wurde mittels Wasserstrahlvakuum am Rotationsverdampfer entfernt und die wässrige Phase mit EtOAc (3 × 50.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 90:10 (5 CV) → 75:25 (10 CV)) gereinigt. Die Titelverbindung (1.46 g, 8.29 mmol, 53% über drei Stufen) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.60$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 1:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.04\text{--}7.99$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.64–7.57 (m, 1H, H-4'), 7.50–7.43 (m, 2H, H-3' + H-5'), 5.45 (d, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, 1H, H-2), 5.25 (s, 1H, H-4a), 5.09 (p, $^4J_{HH} = 1.5$ Hz, 1H, H-4b), 4.20 (d, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, 1H, OH), 1.62–1.55 (m, 3H, C-3-CH₃) ppm.

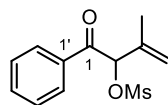
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 199.7$ (C-1), 143.4 (C-3), 134.1 (C-4'), 133.6 (C-1'), 128.9 (C-2' + C-6'), 128.6 (C-3' + C-5'), 117.6 (C-4), 78.2 (C-2), 17.0 (C-3-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3458$ (br), 1677, 1597, 1448, 1242, 1072, 1002, 954, 763, 689, 567 cm⁻¹.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 177.0908 (100) [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₁H₁₂O₂ + H]⁺: m/z = 177.0910).

Schmelzbereich: 55–56 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[311]

2-Mesyloxy-3-methyl-1-phenylbut-3-en-1-on (**29r**)

Das α -Mesyloxyketon **29r** wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Wessig und Mitarbeitern^[45] dargestellt: In einem ausgeheizten 50 mL Schlenkcolben wurde 2-Hydroxy-3-methyl-1-phenylbut-3-en-1-on (2.84 mmol, 500 mg, 1.00 Äq.) und Triethylamin (4.26 mmol, 0.59 mL, 1.50 Äq.) in Dichlormethan (14.0 mL, $c = 0.20$ M) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde langsam bei 0 °C Methansulfonylchlorid (4.26 mmol, 0.33 mL, 1.50 Äq.) getropft und die Reaktion für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser (10.0 mL) neutralisiert und das Gemisch mit Dichlormethan (3 \times 50.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 90:10 (4 CV) \rightarrow 25:75 (10 CV)) gereinigt. Die Titelverbindung (400 mg, 1.57 mmol, 55%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.09$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.98\text{--}7.92$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.65–7.58 (m, 1H, H-4'), 7.51–7.44 (m, 2H, H-3' + H-5'), 6.30 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H, H-2), 5.32 (m, 1H, H-4a), 5.28–5.24 (m, 1H, H-4b), 3.15 (s, 3H, SO₂CH₃), 1.80 (m, 3H, C-3-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 192.8$ (C-1), 137.9 (C-3), 134.1 (C-1' + C-4'), 128.8 (C-2'-3' + C-5'-6'), 120.7 (C-4), 84.2 (C-2), 39.5 (SO₂CH₃), 18.3 (C-3-CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1699, 1352, 1174, 1014, 938, 757, 690, 525$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 277.3 (100) [M + Na]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 277.0508 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₁₂H₁₄O₄S + Na]⁺: $m/z = 277.0505$).

Schmelzbereich: 92–93 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

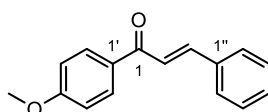
5.3.5 Chalkone/Enone und Cyclopropane

Die Chalkone **213a+b** sowie **213v–aa** wurden bereits zuvor von [REDACTED] bzw. von [REDACTED] nach Standardmethoden synthetisiert^[233] und konnten ohne weitere Reinigung verwendet werden. Die restlichen Chalkone wurden nach den folgenden allgemeinen Vorschriften dargestellt:

Methode A: Nach einer Methode der Gruppe um Bowen^[312] wurde zu einer Lösung des aromatischen Aldehyds (1.00 Äq) und des substituierten Acetophenons (1.00 Äq.) in Methanol ($c = 0.67 \text{ M}$) bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ langsam eine wässrige KOH-Lösung (40%, 1.00 mL/mmol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere zehn Minuten bei dieser Temperatur und anschließend bei Raumtemperatur gerührt, bis DC- oder HPLC/ESI-MS-Reaktionskontrolle einen vollständigen Umsatz zeigte. Die Reaktionslösung wurde mit Salzsäure (2 N) neutralisiert und mit Ethylacetat ($3 \times 50.0 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Methanol kristallisiert beziehungsweise über automatische Flashchromatographie (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat) gereinigt.

Methode B: Nach einer modifizierten Methode von der Gruppe um Stoltz^[232] wurde der entsprechende Aldehyd **215** (1.15 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre in Toluol ($c = 0.40 \text{ M}$) gelöst und nacheinander langsam der entsprechende Malonester (1.00 Äq.), Piperidin (0.20 Äq.) und Essigsäure (0.30 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde an einem Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis DC- oder HPLC/ESI-MS-Reaktionskontrolle einen vollständigen Umsatz zeigte. Die Chalkonderivate wurden nach Entfernung des Lösungsmittels über automatische Flashchromatographie (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat) gereinigt.

(*E*)-1-(4-Methoxyphenyl)-3-phenylprop-2-en-1-on (**213t**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 200, Methode **A**) wurden 4-Methoxyacetophenon (50.0 mmol, 7.51 g, 1.00 Äq.) und Benzaldehyd (50.0 mmol, 5.05 mL, 1.00 Äq.) mit Kaliumhydroxid-Lösung (40% in Wasser, 50.0 mL) für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (10.6 g, 44.4 mmol, 89%) wurde nach Kristallisation aus Methanol (150 mL) als hellgelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.29$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.08–8.01 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.81 (d, ³J_{HH} = 15.7 Hz, 1H, H-3), 7.68–7.61 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.55 (d, ³J_{HH} = 15.7 Hz, 1H, H-2), 7.46–7.38 (m, 3H, H-3''-5''), 7.03–6.96 (m, 2H, H-3' + H-5'), 3.90 (s, 3H, C-4'-OCH₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 188.8 (C-1), 163.4 (C-4'), 144.0 (C-3), 135.1 (C-1''), 131.1 (C-1'), 130.8 (C-2' + C-6'), 130.3 (C-4''), 128.9 (C-3'' + C-5''), 128.4 (C-2'' + C-6''), 121.9 (C-2), 113.9 (C-3' + C-5'), 55.5 (C-4'-OCH₃) ppm.

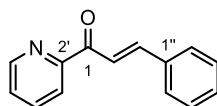
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1656, 1598, 1336, 1259, 1219, 1169, 1018, 832, 764, 525 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 239.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 105–106 °C (MeOH)(Lit.:^[313] 108–110 °C (MeOH)).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[313]

(2*E*)-1-(2-Pyridyl)-3-phenylprop-2-en-1-on (**213u**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 200, Methode **A**) wurden 2-Acetylpyridin (50.0 mmol, 5.61 mL, 1.00 Äq.) und Benzaldehyd (50.0 mmol, 5.05 mL, 1.00 Äq.) mit Kaliumhydroxid-Lösung (40% in Wasser, 50.0 mL) für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (3.34 g, 13.7 mmol, 27%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 96:4 (6 CV) → 80:20 (10 CV)) als gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0.34 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.75 (ddd, ³J_{HH} = 4.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1H, H-6'), 8.31 (d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, 1H, H-2), 8.20 (dt, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, H-3'), 7.95 (d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, 1H, H-3), 7.88 (td, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1.8 Hz, 1H, H-4'), 7.76–7.71 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.49 (ddd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 4.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, H-5'), 7.44–7.39 (m, 3H, H-3''-5'') ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 189.5 (C-1), 154.2 (C-2'), 148.8 (C-6'), 144.8 (C-3), 137.1 (C-4'), 135.1 (C-1''), 130.6 (C-4''), 128.9 (C-2'' + C-3'' + C-5'' + C-6''), 126.9 (C-5'), 123.0 (C-3'), 120.8 (C-2) ppm.

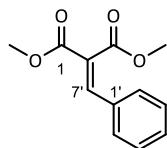
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1671, 1607, 1582, 1336, 1176, 1032, 995, 752, 690 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 210.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 73–74 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[314] 80 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[314]

2-Benzylidenmalonsäuredimethylester (**213ab**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 199, Methode **B**) wurde Malonsäuredimethylester (20.0 mmol, 2.30 mL, 1.00 Äq.) und Benzaldehyd (23.0 mmol, 2.32 mL, 1.15 Äq.) für 18 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Die Titelverbindung (3.25 g, 14.8 mmol, 74%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (6 CV) → 75:25 (10 CV)) als leicht gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.28$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.77$ (s, 1H, H-7'), 7.45–7.34 (m, 5H, H-2'-6'), 3.85 + 3.84 (2 × s, 2 × 3H, CO₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 167.1 + 164.5$ (2 × CO₂CH₃), 143.0 (C-7'), 132.8 (C-1'), 130.7 (C-4'), 129.4 + 128.9 (C-2'-3' + C-5'-6'), 125.5 (C-2), 52.7 (2 × CO₂CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1724, 1626, 1435, 1260, 1217, 1200, 1063, 769, 718$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 221.1 (100) [M + H]⁺.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[315]

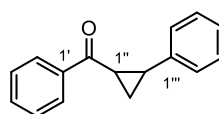
Die Cyclopropane **30a–ab** wurden nach den folgenden allgemeinen Vorschriften dargestellt:

Methode A: Nach einer modifizierten Methode um Wessig^[45] wurde in einem ausgeheizten Quarzrohr das entsprechende α -Mesyloxyketon **29** (1.00 Äq.) in trockenem Toluol ($c = 0.01$ M) vorgelegt und 1-Methylimidazol (2.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde entgast und im Rayonet-Photoreaktor bestrahlt ($\lambda_{\max} = 306$ nm, 16×8 W), bis DC- oder HPLC/ESI-MS-Reaktionskontrolle einen vollständigen Umsatz zeigte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (SiO₂, Eluent: Ethylacetat/Cyclohexan) gereinigt.

Methode B: Nach einer modifizierten Methode der Gruppe um Taylor^[234] wurde in einem ausgeheizten Schlenkcolben NaH (60% in Mineralöl, 1.20 Äq.) und Trimethylsulfoxoniumiodid (1.20 Äq.) vorgelegt und Dimethylsulfoxid ($c = 0.60$ M) vorsichtig zugetropft. Nach dem Abklingen der Wasserstoffentwicklung wurde die α,β -ungesättigte Carbonylverbindung (1.00 Äq.) bei 0 °C langsam zugegeben. Bei flüssigen Carbonylverbindungen wurde dagegen eine Lösung der

Substanz in Dimehtylsulfoxid ($c = 2.00 \text{ M}$) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur gerührt, bis über DC oder HPLC/ESI-MS ein vollständiger Umsatz beobachtet wurde (2–24 Stunden). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde langsam Wasser (50.0 mL) zugegeben und die Suspension mit Diethylether ($3 \times 50.0 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (Eluent: Ethylacetat/Cyclohexan) gereinigt.

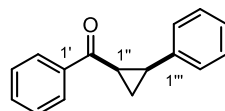
(Phenyl)-(2-phenylcyclopropyl)methanon (**30a**)



Methode **A**: Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 202) wurde 1,4-Diphenyl-2-Mesyloxybutan-1-on (0.50 mmol, 159 mg, 1.00 Äq.) für eine Stunde im Rayonet-Photoreaktor bestrahlt. Die Titelverbindung (91.1 mg, 0.41 mmol, 82%) wurde als Mischung zweier Diastereomere (*cis/trans*, 1.6:1 d.r.) nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 25g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (2 CV) → 70:30 (10 CV)) als farbloses Öl erhalten. Die Regioisomere konnten über eine lange Säule chromatografisch (SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2) getrennt und untersucht werden.

Methode **B**: Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 202) wurde nach Zugabe von (*2E*)-1,3-Diphenyl-2-propen-1-on (36.0 mmol, 7.50 g, 1.00 Äq.) zum vorgebildeten Ylid für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (5.78 g, 26.0 mmol, 72%) wurde in Form des *trans*-Diastereomers *trans*-**30a** nach automatischer Flashchromatographie (SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 → 80:20) als farbloser Feststoff erhalten.

Diastereomer 1: (1,2-*cis*)-(Phenyl)-[2-phenylcyclopropyl]methanon (*cis*-**30a**)



$R_f = 0.20$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 50:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.94\text{--}7.90$ (m, 2H, H-3' + H-7'), 7.53–7.49 (m, 1H, H-5'), 7.44–7.40 (m, 2H, H-4' + H-6'), 7.23–7.18 (m, 4H, H-2''' + H-3''' + H-5''' + H-6'''), 7.14–7.11 (m, 1H, H-4'''), 3.11 (m, 1H, H-1''), 2.90 (m, 1H, H-2''), 2.13 (m, 1H, H-3''_a), 1.47 (m, 1H, H-3''_b) ppm.

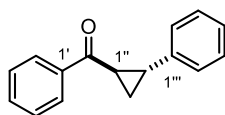
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 196.2 (CO), 138.6 (C-2'), 135.9 (C-1'''), 132.5 (C-5'), 129.1 (C-2''' + C-6'''), 128.4 (C-4' + C-6'), 128.0 (C-3' + C-7'), 127.9 (C-3''' + C-5'''), 126.7 (C-4'''), 29.5 (C-2''), 27.0 (C-1''), 11.7 (C-3'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1667, 1449, 1398, 1343, 1223, 987, 925, 697 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 223.1 (100) [M + H]⁺.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[45]

Diastereomer 2: (1,2-*trans*)(Phenyl)-[2-phenylcyclopropyl]methanon (*trans*-**30a**)



R_f = 0.30 (Cyclohexan/Ethylacetat = 50:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.02–7.99 (m, 2H, H-3' + H-7'), 7.57 (m, 1H, H-5'), 7.49–7.45 (m, 2H, H-4' + H-6'), 7.35–7.30 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 7.26–7.22 (m, 1H, H-4'''), 7.20–7.18 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 2.92 (m, 1H, H-1''), 2.71 (m, 1H, H-2''), 1.94 (m, 1H, H-3''_a), 1.57 (m, 1H, H-3''_b) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 198.6 (CO), 140.5 (C-1'''), 137.7 (C-2'), 133.0 (C-5'), 128.6 (C-4' + C-6' + C-3''' + C-5'''), 128.1 (C-3' + C-7'), 126.6 (C-4'''), 126.2 (C-2''' + C-6'''), 30.1 (C-2'), 29.4 (C-1'), 19.3 (C-3') ppm.

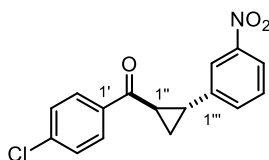
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1667, 1449, 1398, 1343, 1223, 987, 925, 697 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 223.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 44–46 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[45] 45–47 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[45]

trans-(4-Chlorphenyl)-[2-(3-nitrophenyl)cyclopropyl]methanon (**30s**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 202, Methode **B**) wurde nach Zugabe von (2*E*)-3-(3-Nitrophenyl)-1-(4-Chlorphenyl)prop-2-en-1-on (3.50 mmol, 1.01 g, 1.00 Äq.) zum vorgebildeten Ylid für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (0.75 g, 2.48 mmol, 71%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (7 CV) → 90:10 (10 CV)) als hellgelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.28$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.12\text{--}8.05$ (m, 1H, H-4'''), 7.98 (t, ⁴ $J_{HH} = 2.0$ Hz, 1H, H-2'''), 7.96–7.91 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.56–7.52 (m, 1H, H-6'''), 7.49 (d, ³ $J_{HH} = 7.9$ Hz, 1H, H-5'''), 7.47–7.43 (m, 2H, H-3' + H-6'), 2.94–2.88 (m, 1H, H-1''), 2.85–2.78 (m, 1H, H-2''), 2.02–1.92 (m, 1H, H-3''_a), 1.68–1.59 (m, 1H, H-3''_b) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 196.5$ (CO), 148.6 (C-3'''), 142.6 (C-1'''), 139.8 (C-4'), 135.6 (C-1'), 133.0 (C-6'''), 129.6 (C-2' + C-6'), 129.5 (C-5'''), 129.0 (C-3' + C-5'), 121.7 (C-4'''), 120.5 (C-2'''), 29.2 (C-1''), 28.7 (C-2''), 19.7 (C-3'') ppm.

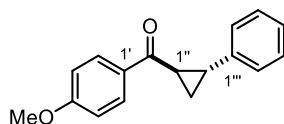
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1668, 1572, 1407, 1349, 1221, 1092, 1004, 734, 680$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 302.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 302.0587 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₆H₁₂ClNO₃ + H]⁺: m/z = 302.0579).

Schmelzbereich: 102–103 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

trans-(4-Methoxyphenyl)-[2-phenylcyclopropyl]methanon (**30t**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 202, Methode **B**) wurde nach Zugabe von (2*E*)-3-Phenyl-1-(4-Methoxyphenyl)prop-2-en-1-on (10.0 mmol, 2.38 g, 1.00 Äq.) zum vorgebildeten Ylid für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (2.07 g, 8.20 mmol, 82%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (2 CV) → 80:20 (10 CV)) als leicht gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.47$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.03\text{--}7.96$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.33–7.28 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 7.25–7.20 (m, 1H, H-4'''), 7.20–7.16 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 6.97–6.91 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 3.87 (s, 3H, C-4'-OCH₃), 2.90–2.82 (m, 1H, H-1''), 2.71–2.63 (m, 1H, H-2''), 1.94–1.84 (m, 1H, H-3''_a), 1.55–1.48 (m, 1H, H-3''_b) ppm.

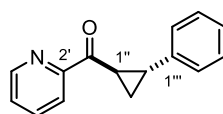
$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3) δ = 196.9 (CO), 163.4 (C-4'), 140.7 (C-1'''), 130.7 (C-1'), 130.4 (C-2' + C-6'), 128.5 (C-3''' + C-5'''), 126.5 (C-4'''), 126.2 (C-2''' + C-6'''), 113.7 (C-3' + C-5'), 55.5 (C-4'-CH₃), 29.5 (C-2''), 28.9 (C-1''), 18.9 (C-3'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3006, 1656, 1599, 1260, 1228, 1168, 1027, 986, 742, 697 cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 253.1 (100) [M + H]⁺.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[305]

trans-(2-Pyridyl)-[2-phenylcyclopropyl]methanon (**30u**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 202, Methode B) wurde nach Zugabe von (2*E*)-3-(2-pyridyl)-1-phenylprop-2-en-1-on (7.50 mmol, 1.57 g, 1.00 Äq.) zum vorgebildeten Ylid für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (0.69 g, 3.10 mmol, 41%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (7 CV) → 90:10 (10 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.36 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.70 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, H-6'), 8.07 (dt, $J = 7.7, 1.0$ Hz, 1H, H-3'), 7.84 (td, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 1H, H-4'), 7.47 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, H-5'), 7.32–7.27 (m, 2H, H, H-3''' + H-5'''), 7.24–7.17 (m, 3H, H-2''' + H-4''' + H-6'''), 3.88–3.82 (m, 1H, H-1''), 2.79–2.71 (m, 1H, H-2''), 1.93–1.85 (m, 1H, H-3''_a), 1.64–1.57 (m, 1H, H-3''_b) ppm.

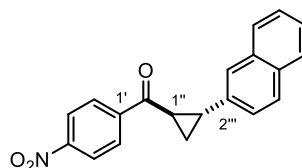
$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3) δ = 199.5 (CO), 153.4 (C-2'), 149.0 (C-6'), 140.6 (C-1'''), 136.9 (C-4'), 128.4 (C-3''' + C-5'''), 127.0 (C-5'), 126.4 (C-4'''), 126.3 (C-2''' + C-6'''), 121.9 (C-3'), 30.8 (C-2''), 27.5 (C-1''), 21.0 (C-3'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1678, 1583, 1438, 1396, 1342, 1220, 1030, 995, 749, 696 cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 224.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 79–80 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[314] 80 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[314]

trans-(4-Nitrophenyl)-[2-(2-naphthyl)cyclopropyl]methanon (**30v**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 202, Methode **B**) wurde nach Zugabe von (2*E*)-1-naphth-2-yl-3-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-on (7.50 mmol, 2.27 g, 1.00 Äq.) zum vorgebildeten Ylid für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (1.23 g, 3.90 mmol, 52%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (5 CV) → 90:10 (10 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.35$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.33$ – 8.28 (m, 2H, H-3' + H-5'), 8.16 – 8.11 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.85 – 7.77 (m, 3H, H-4''' + H-5''' + H-8'''), 7.65 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, H-1'''), 7.52 – 7.43 (m, 2H, H-6'''–7'''), 7.28 (dd, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H), 3.01 – 2.89 (m, 2H, H-1''–2''), 2.12 – 2.05 (m, 1H, H-3''_a), 1.86 – 1.78 (m, 1H, H-3''_b) ppm.

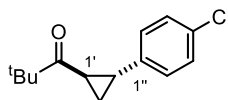
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 197.0$ (CO), 150.2 (C-4'), 142.2 (C-1'), 137.1 (C-2'''), 133.4 (C-8a'''), 132.5 (C-4a'''), 129.1 (C-2' + C-6'), 128.5 + 127.7 (C-4''' + C-5'''), 127.5 (C-8'''), 126.5 (C-7'''), 125.8 (C-6'''), 124.8 (C-1'''), 124.3 (C-3'''), 123.8 (C-3''' + C-5'''), 31.5 (C-1''), 30.2 (C-2''), 19.8 (C-3'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1672, 1632, 1523, 1217, 1003, 811, 694$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 318.1 (100) [M + H]⁺.

HR-APCI-MS (+ / m/z): 318.1126 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₀H₁₅NO₃ + H]⁺: m/z = 318.1125).

Schmelzbereich: 107–109 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

trans-(*tert*-Butyl)-[2-(4-chlorophenyl)cyclopropyl]methanon (**30w**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 202, Methode **B**) wurde nach Zugabe von (3*E*)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethylpent-1-en-3-on (7.50 mmol, 1.67 g, 1.00 Äq.) zum vorgebildeten Ylid für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (1.70 g, 7.20 mmol, 96%) wurde

nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 99:1 (5 CV) → 95:5 (10 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.72$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.30\text{--}7.23$ (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.09–7.04 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 2.45–2.36 (m, 1H, H-2'), 2.37–2.31 (m, 1H, H-1'), 1.68–1.63 (m, 1H, H-3'_a), 1.36–1.30 (m, 1H, H-3'_b), 1.22 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 213.2$ (CO), 139.1 (C-1''), 132.1 (C-4''), 128.6 (C-3'' + C-5''), 127.6 (C-2'' + C-6''), 44.0 (C(CH₃)₃), 28.4 (C-2'), 27.8 (C-1'), 26.2 (C(CH₃)₃), 18.5 (C-3')

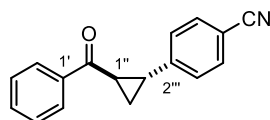
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2969, 1670, 1496, 1477, 1393, 1074, 1013, 813, 524$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 237.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 237.1043 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₄H₁₇CNO + H]⁺: m/z = 237.1041).

Schmelzbereich: 36–38 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

trans-(Phenyl)-[2-(4-cyanophenyl)cyclopropyl]methanon (**30x**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 202, Methode **B**) wurde nach Zugabe von (2*E*)-3-(4-Cyanophenyl)-1-phenylprop-2-en-1-on (3.50 mmol, 820 mg, 1.00 Äq.) zum vorgebildeten Ylid für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (685 mg, 2.80 mmol, 79%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (3 CV) → 90:10 (10 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.25$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.01\text{--}7.96$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.62–7.56 (m, 3H, H-4' + H-3''' + H-5'''), 7.51–7.45 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.30–7.23 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 2.97–2.92 (m, 1H, H-1''), 2.77–2.70 (m, 1H, H-2''), 2.01–1.93 (m, 1H, H-2''_a), 1.61–1.55 (m, 1H, H-2''_b) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 197.8$ (CO), 146.4 (C-1'''), 137.5 (C-1'), 133.4 (C-2''' + C-6'''), 132.5 (C-3''' + C-5'''), 128.8 (C-3' + C-5'), 128.3 (C-2' + C-6'), 127.0 (C-2''' + C-6'''), 119.0 (CN), 110.4 (C-4'''), 29.7 (C-1''), 29.3 (C-2''), 19.9 (C-3'') ppm.

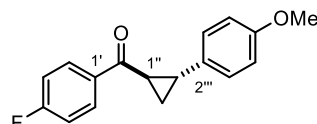
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3058, 2227, 1667, 1608, 1450, 1396, 1340, 1224, 988, 821, 713, 559$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 248.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 85–86 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[316]

trans-(4-Fluorphenyl)-[2-(4-methoxyphenyl)cyclopropyl]methanon (**30y**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 202, Methode **B**) wurde nach Zugabe von (*2E*)-4-(4-Methoxyphenyl)-1-(4-fluorphenyl)prop-2-en-1-on (8.20 mmol, 2.10 g, 1.00 Äq.) zum vorgebildeten Ylid für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (1.87 g, 6.90 mmol, 84%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 96:4 (5 CV) → 90:10 (10 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.36 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.05–7.98 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.16–7.08 (m, 4H, H-3' + H-5' + H-2''' + H-6'''), 6.88–6.83 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 2.80–2.74 (m, 1H, H-2''), 2.69–2.62 (m, 1H, H-1''), 1.92–1.86 (m, 1H, H-3''_a), 1.55–1.49 (m, 1H, H-3''_b) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ = –(105.93–107.61) (m) ppm.

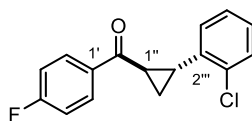
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 197.0 (CO), 165.7 (d, ¹J_{CF} = 254.4 Hz, C-4'), 158.5 (C-4'''), 134.2 (d, ⁴J_{CF} = 3.2 Hz, C-1'), 132.3 (C-1'''), 130.7 (d, ³J_{CF} = 9.3 Hz, C-2' + C-6'), 127.4 (C-2''' + C-6'''), 115.6 (d, ²J_{CF} = 21.8 Hz, C-3' + C-5'), 114.0 (C-3''' + C-5'''), 55.3 (OCH₃), 29.7 (C-2''), 29.1 (C-1''), 19.0 (C-3'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1666, 1598, 1516, 1250, 1223, 1156, 1033, 834, 596 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 271.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 74–75 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[317] 74–75 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[317]

trans-(4-Fluorphenyl)-[2-(2-chlorophenyl)cyclopropyl]methanon (**30z**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 202, Methode **B**) wurde nach Zugabe von (2*E*)-3-(2-Chlorophenyl)-1-(4-fluorphenyl)prop-2-en-1-on (7.50 mmol, 1.95 g, 1.00 Äq.) zum vorgebildeten Ylid für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (1.96 g, 7.20 mmol, 95%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (5 CV) → 80:20 (10 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.52$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.10\text{--}8.02$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.41–7.35 (m, 1H, H-3'''), 7.28–7.09 (m, 5H, H-3' + H-5' + H-4'''-6'''), 2.98–2.85 (m, 1H, H-2''), 2.79–2.67 (m, 1H, H-1''), 1.96–1.87 (m, 1H, H-3''_a), 1.68–1.53 (m, 1H, H-3''_b) ppm.

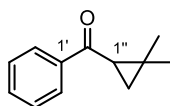
¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) $\delta = -106.78$ (tt, $J = 8.6, 5.4$ Hz) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 197.2$ (CO), 165.85 (d, $^1J_{CF} = 254.4$ Hz), 137.9 (C-1'''), 136.0 (C-2'''), 134.2 (d, $^4J_{CF} = 3.0$ Hz, C-1'), 130.9 (d, $^3J_{CF} = 9.3$ Hz, C-2' + C-6'), 129.6 (C-3'''), 128.2 (C-4'''), 127.6 (C-6'''), 127.0 (C-5'''), 115.8 (d, $^2J_{CF} = 21.9$ Hz, C-3' + C-5'), 28.3 (C-2''), 27.5 (C-1''), 17.7 (C-3'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2925, 1669, 1599, 1509, 1224, 1156, 1031, 754$. cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 275.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 275.0636 [M + H]⁺ (berechnet für [C₁₆H₁₃ClFO + H]⁺: m/z = 275.0634).

(2,2-Dimethylcyclopropyl)(phenyl)methanon (**30aa**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 202, Methode **B**) wurde nach Zugabe von 3,3-Dimethyl-1-phenyl-prop-2-en-1-on (10.0 mmol, 1.60 g, 1.00 Äq.) zum vorgebildeten Ylid für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (1.46 g, 8.40 mmol, 84%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 99:1 (2 CV) → 90:10 (10 CV)) als leicht gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.45$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, **COSY** (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.97\text{--}7.92$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.58–7.51 (m, 1H, H-4'), 7.50–7.43 (m, 2H, H-3' + H-5'), 2.51–2.45 (m, 1H, H-1''), 1.55–1.50 (m, 1H, H-3''_a), 1.36 + 1.09 (2 × s, 2 × 3H, C-2''-(CH_3)₂), 0.98–0.93 (m, 1H, H-3''_b) ppm.

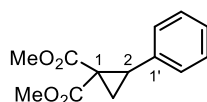
$^{13}\text{C-NMR}$, **HSQC**, **HMBC** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 198.6$ (CO), 139.1 (C-1'), 132.4 (C-4'), 128.5 (C-3' + C-5'), 128.0 (C-2' + C-6'), 32.9 (C-1''), 27.1 + 18.5 (2 × CH_3), 27.0 (C-2''), 22.0 (C-3'') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2948, 1668, 1449, 1392, 1217, 997, 718, 690$ cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 175.1 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[88]

2-Phenyl-1,1-dimethoxycarbonylcyclopropan (**30ab**)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 202, Methode **B**) wurde nach Zugabe von Dimethylbenzylidenmalonat (7.50 mmol, 1.65 g, 1.00 Äq.) zum vorgebildeten Ylid für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (1.00 g, 4.30 mmol, 57%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO_2 , Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 99:1 (3 CV) → 80:20 (10 CV)) als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.35$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, **COSY** (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.37\text{--}7.13$ (m, 5H, H-2'-6'), 3.79 (s, 3H, $\text{CO}_2\text{CH}_3\text{a}$), 3.36 (s, 3H, $\text{CO}_2\text{CH}_3\text{b}$), 3.28–3.18 (m, 1H, H-2), 2.24–2.17 (m, 1H, H-3a), 1.79–1.70 (m, 1H, H-3b) ppm.

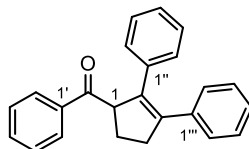
$^{13}\text{C-NMR}$, **HSQC**, **HMBC** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 170.3$ ($\text{CO}_2\text{CH}_3\text{a}$), 167.1 ($\text{CO}_2\text{CH}_3\text{b}$), 134.6 (C-1'), 128.4 (C-2' + C-6'), 128.2 (C-3' + C-5'), 127.4 (C-4'), 52.8 ($\text{CO}_2\text{CH}_3\text{a}$), 52.2 ($\text{CO}_2\text{CH}_3\text{b}$), 37.2 (C-1), 32.6 (C-2), 19.1 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2953, 1725, 1436, 1332, 1276, 1217, 1129, 698$ cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 235.1 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[231]

5.3.6 Alkine und Ringerweiterungsprodukte

(2,3-Diphenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**108a**)

Gemäß der Vorschrift der Gruppe um Ogoshi^[166] wurde (Cyclopropyl)(phenyl)methanon (1.09 mmol, 150 μ L, 1.00 Äq.) und Diphenylacetylen (3.28 mmol, 585 mg, 3.00 Äq.) in Tetrahydrofuran (1.00 mL, $c = 1.00$ M) gelöst und die Mischung über fünf *freeze-pump-thaw*-Cyclen entgast. Zu dieser Lösung wurde tropfenweise Dimethylaluminiumchlorid-Lösung (0.9 M in Heptan, 0.22 mmol, 244 μ L, 0.20 Äq.) und in einer Glovebox abgewogenes Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel (0.11 mmol, 30.1 mg, 0.10 Äq.) zugefügt. Die schwarze Reaktionslösung wurde für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt (DC-Reaktionskontrolle). Die Reaktion wurde vorsichtig mit Salzsäure (1 N, 50.0 mL) neutralisiert, das Gemisch mit Ethylacetat (3 \times 50.0 mL) extrahiert und die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Die Titelverbindung (219 mg, 0.67 mmol, 62%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 100g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 97:3 (5 CV) \rightarrow 90:10 (10 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.19$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.99$ – 7.91 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.58–7.48 (m, 1H, H-4'), 7.48–7.38 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.25–7.15 (m, 5H, H_{Ar}), 7.16–7.07 (m, 5H, H_{Ar}), 5.13–5.03 (m, 1H, H-1), 3.25–3.12 (m, 1H, H-4_a), 2.95–2.83 (m, 1H, H-4_b), 2.63–2.48 (m, 1H, H-3_a), 2.30–2.17 (m, 1H, H-3_b) ppm.

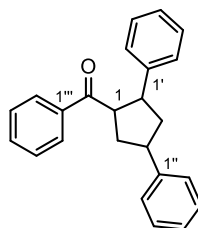
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 201.4$ (CO), 141.4 + 136.5 (C-2 + C-3), 137.5 + 137.4 (C-1'' + C-1'''), 136.8 (C-1'), 132.9 (C-4'), 128.6 + 128.3 + 128.2 + 128.0 (12C, C_{Ar}), 127.0 + 126.7 (C-4'' + C-4'''), 58.5 (C-1), 37.5 (C-4), 28.3 (C-5) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3080, 2846, 1680, 1597, 1446, 1210, 972, 761, 696$ cm⁻¹.

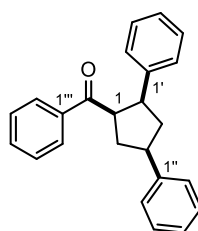
ESI-MS (+ / m/z in %): 325.2 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 121–122 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[241]

(2,4-Diphenylcyclopentan-1-yl)(phenyl)methanon (**57a**)

Gemäß einer modifizierten Vorschrift der Gruppe um Yoon^[113] wurde in einem ausgeheiztem 10 mL Schlenkrohr (Phenyl)-(2-phenylcyclopropyl)methanon (0.90 mmol, 200 mg, 1.00 Äq.), *fac*-Ir(ppy)₃ (0.01 mmol, 5.89 mg, 0.01 Äq.), *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (1.35 mmol, 201 µL, 1.50 Äq.) und Styrol (4.50 mmol, 515 µL, 5.00 Äq.) in Acetonitril (4.50 mL, *c* = 0.20 M) gelöst. Die Reaktionslösung wurde über fünf *freeze-pump-thaw*-Cyclen entgast, Gadolinium(III)-triflat (0.45 mmol, 272 mg, 0.50 Äq.) unter Schutzgasgegenstrom zugegeben und die Reaktionslösung mit der Kessil-LED für 70 Stunden aus einem Abstand von 8 cm bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand über Flashchromatographie (SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 99:1 → 90:10) gereinigt. Die Titelverbindung (82.3 mg, 0.25 mmol, 28%) wurde als Mischung dreier Diastereomere in Form eines farblosen Öls erhalten. Die Diastereomere konnten qualitativ über präparative HPLC (C₁₈PPF, Eluent: Wasser/Acetonitril, 65:35, *t_R* (*cis,cis*-**57a**) = 15.0 Minuten; *t_R* (*trans,cis*-**57a**) = 19.0 Minuten; *t_R* (*trans,trans*-**57a**) = 20.5 Minuten) getrennt und untersucht werden.

(1,2-*cis*)(1,4-*cis*)(2,4-Diphenylcyclopentan-1-yl)(phenyl)methanon (*cis,cis*-**57a**)

R_f = 0.34 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.62–7.57 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.52–7.47 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.42–7.34 (m, 3H, H-3''' + H-5''' + H-4'''), 7.30–7.22 (m, 2H, H-4'' + H-3''' + H-5'''), 7.06–6.92 (m, 5H, H-2'-6'), 4.45–4.34 (m, 1H, H-1), 3.84–3.73 (m, 1H, H-2), 3.37–3.29 (m, 1H, H-4), 2.67–2.55 (m, 1H, H-5_a), 2.55–2.48 (m, 1H, H-3_a), 2.48–2.40 (m, 1H, H-5_b), 2.39–2.30 (m, 1H, H-3_b) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 202.5 (CO), 144.2 (C-1''), 141.4 (C-1'), 138.1 (C-1'''), 132.2 (C-4'''), 128.5 + 128.43 + 127.8 (C-2'-3' + C-5'-6' + C-3'' + C-5''), 128.02 (C-3''' + C-5'''), 128.98

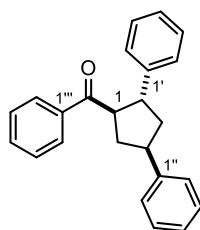
(C-2''' + C-6'''), 127.8, 127.4 (C-2'' + C-6''), 126.3 (C-4''), 126.2 (C-4'), 50.7 (C-1), 49.6 (C-2), 45.0 (C-4), 42.2 (C-3), 36.9 (C-5) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3060, 2951, 1676, 1598, 1494, 1447, 1249, 1220, 697 cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 327.3 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 327.1744 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₄H₂₂O + H]⁺: m/z = 327.1744).

(1,2-*trans*)(1,4-*cis*)(2,4-Diphenylcyclopentan-1-yl)(phenyl)methanon (*trans,cis*-**57a**)



R_f = 0.34 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.87–7.83 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.53–7.48 (m, 1H, H-4'''), 7.41–7.36 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 7.35–7.33 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.33–7.30 (m, 4H, H-2' + H-6' + H-2'' + H-6''), 7.30–7.27 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.24–7.16 (m, 2H, H-4' + H-4''), 4.11–4.03 (m, 1H, H-1), 4.00–3.91 (m, 1H, H-2), 3.64–3.53 (m, 1H, H-4), 2.67–2.57 (m, 1H, H-5_a), 2.42–2.35 (m, 2H, H-3), 2.24–2.12 (m, 1H, H-5_b) ppm.

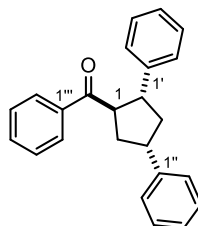
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 201.5 (CO), 145.3 (C-1'''), 144.7 (C-1'), 137.0 (C-1'''), 133.0 (C-4'''), 128.6 (C-3' + C-5'), 128.49 (C-3''' + C-5'''), 128.47 (C-2''' + C-6'''), 128.4 (C-3'' + C-5''), 127.3 (C-2'' + C-6''), 127.1 (C-2' + C-6'), 126.29 (C-4''), 126.26 (C-4'), 55.6 (C-1), 47.4 (C-2), 45.5 (C-4), 42.3 (C-3), 40.6 (C-5) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3027, 2951, 1678, 1598, 1493, 1448, 1262, 908, 698 cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 327.3 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 327.1744 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₄H₂₂O + H]⁺: m/z = 327.1744).

(1,2-*trans*)(1,4-*trans*)(2,4-Diphenylcyclopentan-1-yl)(phenyl)methanon (*trans,trans*-**57a**)



$R_f = 0.34$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.86\text{--}7.82$ (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.52–7.49 (m, 1H, H-4'''), 7.40–7.37 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 7.35–7.32 (m, 4H, H-2''-3'' + H-5''-6''), 7.31–7.26 (m, 4H, H-2'-3' + H-5'-6'), 7.24–7.21 (m, 1H, H-4''), 7.20–7.17 (m, 1H, H-4'), 4.06–4.00 (m, 1H, H-1), 3.92–3.86 (m, 1H, H-2), 3.43–3.35 (m, 1H, H-4), 2.61–2.55 (m, 1H, H-3_a), 2.45–2.39 (m, 1H, H-5_a), 2.39–2.33 (m, 1H, H-5_b), 2.20–2.11 (m, 1H, H-3_b) ppm.

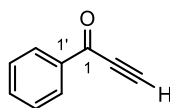
$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl_3) $\delta = 201.7$ (CO), 144.1 (C-1'), 144.0 (C-1''), 136.5 (C-1'''), 133.0 (C-4'''), 128.63 (C-2''' + C-6'''), 128.55 (C-2'' + C-6''), 128.49 (C-3''' + C-5'''), 128.47 (C-2' + C-6'), 127.4 (C-3' + C-5'), 127.0 (C-3'' + C-5''), 126.4 (C-4'), 126.3 (C-4''), 53.9 (C-1), 47.7 (C-2), 45.0 (C-4), 43.3 (C-3), 39.5 (C-5) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3028, 2939, 1679, 1599, 1494, 1447, 1218, 908, 731, 699$ cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 327.3 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 327.1743 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O} + \text{H}]^+$: m/z = 327.1744).

1-Phenyl-prop-2-in-1-on (**69f**)



Gemäß einer modifizierten Vorschrift der Gruppe um Arndt^[318] wurde bei 0 °C eine Lösung von 1-Phenyl-2-propin-1-ol (5.00 mmol, 0.61 mL, 1.00 Äq.) in Tetrahydrofuran (12.5 mL, c = 0.4 M) zu einer Suspension von 2-Iodoxybenzoesäure (IBX, 6.00 mmol, 1.62 g, 1.20 Äq.) in Dimethylsulfoxid (11.1 mL, c = 0.45 M) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für zwei Stunden bei 0 °C, für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss mit Wasser (50.0 mL) und Diethylether (100 mL) versetzt. Die Suspension wurde über Hyflo[®] filtriert, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Die Titelverbindung (0.58 g, 4.44 mmol, 89%) wurde als leicht gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.33$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.20\text{--}8.14$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.67–7.61 (m, 1H, H-4'), 7.53–7.48 (m, 2H, H-3' + H-5'), 3.44 (s, 1H, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 177.4$ (C-1), 136.1 (C-1'), 134.5 (C-4'), 129.7 (C-2' + C-6'), 128.7 (C-3' + C-5'), 80.8 (C-3), 80.3 (C-2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2095, 1643, 1596, 1580, 1242, 1005, 699$ cm^{-1} .

GC-MS (EI / m/z in %): 130.0 (100) [M] $^{*+}$.

Schmelzbereich: 48–49 °C (Et_2O)(Lit.^[319]: 49–50 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[319]

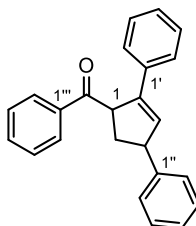
Die Synthese der Cyclopentene **141** erfolgte über die im Folgenden beschriebenen allgemeinen Methoden:

Methode A: In einem ausgeheizten Schlenkrohr (10 mL) wurden das Cyclopropan **30** (0.40 mmol, 1.00 Äq.) und Hantzsch-Ester (0.42 mmol, 106 mg, 1.05 Äq.) unter Inertgasatmosphäre in trockenem Toluol (8.00 mL, $c = 0.05$ M) suspendiert. Diisopropylethylamin (DIPEA, 0.44 mmol, 75.0 μL , 1.10 Äq.) und das entsprechende Alkin (4.00 mmol, 10.0 Äq.) wurden zugegeben, die Suspension entgast und im Anschluss vor eine blaue LED mit einer Entfernung von 5 cm plaziert. Die Suspension wurde bestrahlt, bis HPLC/ESI-MS oder DC- vollen Umsatz des Cyclopropan zeigte (58–144 Stunden). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels automatischer Flashchromatographie (SiO_2 , Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat) gereinigt. Einige der Produkte wurden mittels präparativer HPLC unter Verwendung von Mischungen aus Wasser und Acetonitril als Eluent weiter gereinigt. Das Diastereomerenverhältnis (d.r.) wurde über den Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Daten der Mischungen anhand der H-3 Protonen bestimmt. Die relative Konfiguration wurde über NOESY-Korrelationen aufgeklärt. Die zur Zuordnung verwendeten Korrelationen sind im Folgenden den jeweiligen Strukturen zugeordnet. Die zugehörigen NOESY-Spektren sind in Kapitel 7.2 aufgeführt.

Methode B: In einem ausgeheizten Quarzrohr wurden Mesyloxyketon **29** (0.40 mmol, 1.00 Äq.) und 1-Methylimidazol (0.80 mmol, 64.0 μL , 2.00 Äq.) unter Inertgasatmosphäre in trockenem Toluol (40.0 mL, $c = 0.01$ M) gelöst. Das Reaktionsgefäß wurde entgast, in einen Rayonet-Photoreaktor plaziert und bei Raumtemperatur bestrahlt ($\lambda_{\text{max}} = 308$ nm, 16 x 8 W) bis HPLC/ESI-MS- oder DC-Reaktionskontrolle vollen Umsatz des Startmaterials zeigten (0.5–2.0 Stunden). Das ausgefallene Imidazoliummethansulfonatsalz wurde über Filtration aus der Suspension entfernt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in trockenem Toluol (8.00 mL, $c = 0.05$ M) gelöst. Diese Lösung wurde unter Inertgas in ein ausgeheiztes und mit Hantzsch-Ester (0.42 mmol, 106 mg, 1.05 Äq.), DIPEA (0.44 mmol, 75.0 μL , 1.10 Äq.) und Phenylacetylen (4.00 mmol, 439 μL , 10.0 Äq.) gefülltes 10 mL Schlenkrohr transferiert. Die Suspension wurde entgast und vor eine blaue LED mit einer Entfernung von 5 cm plaziert. Die Suspension wurde bestrahlt, bis HPLC/ESI-MS- oder DC-Reaktionskontrolle einen vollen Umsatz des Cyclopropan zeigte (48–89 Stunden). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels automatischer Flashchromatographie (SiO_2 , Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat) gereinigt. Einige der Produkte wurden mittels präparativer HPLC unter Verwendung von Mischungen aus

Wasser und Acetonitril als Eluent weiter gereinigt. Das Diastereomerenverhältnis (d.r.) wurde über den Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Daten der Mischungen anhand der H-3 Protonen bestimmt. Die relative Konfiguration wurde über NOESY-Korrelationen aufgeklärt. Die zur Zuordnung verwendeten Korrelationen sind im Folgenden den jeweiligen Strukturen zugeordnet. Die zugehörigen NOESY-Spektren sind in Kapitel 7.2 aufgeführt.

(2,4-Diphenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141a**)



Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 216) wurde eine Mischung aus Phenyl(phenylcyclopropyl)methanon (0.40 mmol, 88.8 mg, 1.00 Äq.) und Phenylacetylen (4.00 mmol, 439 μL , 10.0 Äq.) für 86 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO_2 , Eluent: Cyclohexane/Ethylacetat, 98:2 (2 CV) \rightarrow 75:25 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (108 mg, 0.34 mmol, 84%, 2.5:1 d.r.) als farbloser Feststoff erhalten.

Gemäß der allgemeinen Methode **B** (Seite 216) wurde 1,4-Diphenyl-2-mesyloxybutan-1-on (0.40 mmol, 127 mg, 1.00 Äq.) für eine Stunde im Rayonet-Photoreaktor mittels UV-B und nach Filtration für 72 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO_2 , Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 96:4 (2 CV) \rightarrow 70:30 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (67.4 mg, 0.21 mmol, 52%, 2.5:1 d.r.) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.35$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY, TOCSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.10\text{--}8.07$ (m, 0.8H, H-2''' + H-6''', *trans*), 8.06–8.04 (m, 2.0H, H-2''' + H-6''', *cis*), 7.63–7.60 (m, 0.4H, H-4''', *trans*), 7.60–7.57 (m, 1.0H, H-4''', *cis*), 7.54–7.50 (m, 1.0H, H-3''' + H-5''', *trans*), 7.50–7.46 (m, 2.0H, H-3''' + H-5''', *cis*), 7.40–7.17 (m, 13.0H, H-2'-6' + H-2''-6'', *cis* + *trans*), 6.56–6.53 (m, 0.4H, H-3, *trans*), 6.40 (t, $J = 2.1$ Hz, 1.0H, H-3, *cis*), 5.17–5.13 (m, 0.4H, H-1, *trans*), 5.13–5.08 (m, 1.0H, H-1, *cis*), 4.27–4.23 (m, 0.4H, H-4, *trans*), 4.23–4.19 (m, 1.0H, H-4, *cis*), 3.16–3.10 (m, 1.0H, H-5_a, *cis*), 2.67–2.62 (m, 0.4H, H-5_a, *trans*), 2.48–2.42 (m, 0.4H, H-5_b, *trans*), 2.05–2.00 (m, 1.0H, H-5_b, *cis*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 201.2$ (CO, *cis*), 200.6 (CO, *trans*), 145.0 (C-1'', *trans*), 144.9 (C-1'', *cis*), 142.8 (C-2, *cis*), 142.6 (C-2, *trans*), 136.5 (C-1''', *cis*), 136.3 (C-1''', *trans*), 135.4 (C-1', *cis*), 135.0 (C-1', *trans*), 133.33 + 133.31 (C-3 + C-4''', *trans*), 133.2 (C-4''', *cis*), 133.1 (C-3, *cis*), 128.8 (C-3''' + C-5''', *trans*), 128.72 (C-3''' + C-5''', *cis*), 128.70 (C-2''' + C-6''', *trans*), 128.66 (C-2''' + C-6''', *cis*; , C-3'' + C-5'', *trans*), 128.6 (C-3'' + C-5'', *cis*), 128.52 (C-3' + C-5', *trans*), 128.46 (C-3' + C-5', *cis*), 127.7 (C-2'' + C-6'', *cis*), 127.6 (C-4', *trans*), 127.4 (C-4', *cis*; C-2'' + C-6'', *trans*), 126.6 (C-4'',

trans), 126.5 (C-4'', *cis*), 126.02 (C-2' + C-6', *cis*), 125.96 (C-2' + C-6', *trans*), 53.5 (C-1, *cis*), 53.4 (C-1, *trans*), 51.4 (C-4, *cis*), 50.8 (C-4, *trans*), 40.4 (C-5, *trans*), 39.7 (C-5, *cis*) ppm.

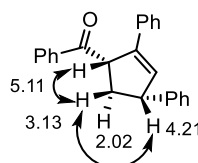
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3058, 3026, 1681, 1597, 1493, 1447, 1210, 757, 697 cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 347.3 (100) [M + Na]⁺.

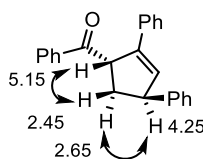
HR-ESI-MS (+ / m/z): 325.1583 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₄H₂₀O + H]⁺: m/z = 325.1587).

Bestimmung der Relativkonfiguration über NOESY Korrelationen:

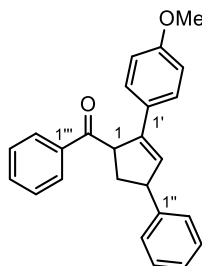
1,4-*cis* (Hauptdiastereomer)



1,4-*trans* (Minderdiastereomer)



(2-(4-Methoxyphenyl)-4-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141b**)



Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 216) wurde eine Mischung aus Phenyl(phenylcyclopropyl)methanon (0.40 mmol, 88.8 mg, 1.00 Äq.) und 4-Methoxyphenylacetylen (4.00 mmol, 519 μL , 10.0 Äq.) für 96 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (2 CV) \rightarrow 75:25 (10 CV)) wurde die Titelverbindung (100 mg, 0.28 mmol, 71%, 2.8:1 d.r.) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.35 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, TOCSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.09–8.06 (m, 0.6H, H-2''' + H-6''', *trans*), 8.06–8.03 (m, 2.0H, H-2''' + H-6''', *cis*), 7.63–7.59 (m, 0.3H, H-4''', *trans*), 7.59–7.56 (m, 1H, H-4''', *cis*), 7.52 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 0.8H, H-3''' + H-5''', *trans*), 7.48 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2.0H, H-3''' + H-5''', *cis*), 7.35–7.23 (m, 8.8H, H-2' + H-6' + H-2''-3'' + H-5''-6'', *cis*; H-2' + H-6' + H-2''-6'', *trans*), 7.22–7.18 (m, 1.0H, H-4'', *cis*), 6.81 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 0.6H, H-3' + H-5', *trans*), 6.80–6.78 (m, 2.0H, H-3' + H-5', *cis*), 6.416.40 (m, 0.3H, H-3, *trans*), 6.29–6.26 (m, 1.0H, H-3, *cis*), 5.13–5.09 (m, 0.3H, H-1, *trans*), 5.08–5.03 (m, 1.0H, H-1, *cis*), 4.25–4.21 (m, 0.3H, H-4, *trans*), 4.21–4.17 (m, 1.0H, H-4, *cis*), 3.77

(s, 1.0H, OCH₃, *trans*), 3.76 (s, 3.0H, OCH₃, *cis*), 3.19–3.05 (m, 1.0H, H-5_a, *cis*), 2.68–2.59 (m, 0.3H, H-5_a, *trans*), 2.48–2.38 (m, 0.3H, H-5_b), 2.06–1.94 (m, 1.0H, H-5_b, *cis*) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 201.4 (CO, *cis*), 200.8 (CO, *trans*), 159.1 (C-4', *trans*), 158.9 (C-4', *cis*), 145.3 (C-1'', *trans*), 145.2 (C-1'', *cis*), 142.2 (C-2, *cis*), 142.0 (C-2, *trans*), 136.6 (C-1''', *cis*), 136.3 (C-1''', *trans*), 133.3 (C-4''', *trans*), 133.2 (C-4''', *cis*), 131.3 (C-3, *trans*), 131.1 (C-3, *cis*), 128.8 (C-3''' + C-5''', *trans*), 128.73 (C-3''' + C-5''', *cis*), 128.70 (C-2''' + C-6''', *trans*), 128.68 (C-2''' + C-6''', *cis*), 128.64 (C-3'' + C-5'', *trans*), 128.57 (C-3'' + C-5'', *cis*), 128.2 (C-1', *cis*), 127.8 (C-1', *trans*), 127.7 (C-2'' + C-6'', *cis*), 127.4 (C-2'' + C-6'', *trans*), 127.3 (C-2' + C-6', *cis*), 127.2 (C-2' + C-6', *trans*), 126.6 (C-4'', *trans*), 126.5 (C-4'', *cis*), 113.92 (C-3' + C-5', *trans*), 113.88 (C-3' + C-5', *cis*), 55.29 (OCH₃, *trans*), 55.26 (OCH₃, *cis*), 53.7 (C-1, *cis*), 53.6 (C-1, *trans*), 51.4 (C-4, *cis*), 50.8 (C-4, *trans*), 40.4 (C-5, *trans*), 39.7 (C-5, *cis*) ppm.

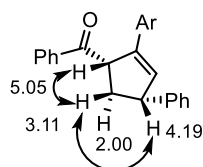
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3025, 1671, 1509, 1493, 1315, 1261, 1214, 1169, 1028, 842, 756, 699 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 355.1 (100) [M + H]⁺.

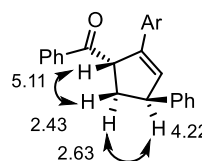
HR-ESI-MS (+ / m/z): 355.1694 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₅H₂₂O₂ + H]⁺: m/z = 355.1693).

Bestimmung der Relativkonfiguration über NOESY Korrelationen:

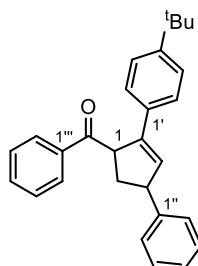
1,4-*cis* (Hauptdiastereomer)



1,4-*trans* (Minderdiastereomer)



(2-(4-*tert*-Butylphenyl)-4-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141c**)



Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 216) wurde eine Mischung aus Phenyl(phenylcyclopropyl)methanon (0.40 mmol, 88.8 mg, 1.00 Äq.) und 4-(*tert*-Butyl)phenylacetylen (4.00 mmol, 722 μ L, 10.0 Äq.) für 58 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (2 CV) \rightarrow 75:25 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (126 mg,

0.36 mmol, 89%, 2.7:1 d.r.) als farbloser Feststoff erhalten. Zusätzlich konnten 457 mg (2.89 mmol, 72%) des terminalen Acetylens als farbloses Öl wiedergewonnen werden.

$R_f = 0.47$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY, TOCSY, NOESY (600 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.09\text{--}8.07$ (m, 0.8H, H-2''' + H-6''', *trans*), 8.07–8.04 (m, 2.0H, H-2''' + H-6''', *cis*), 7.63–7.60 (m, 0.4H, H-4''', *trans*), 7.60–7.57 (m, 1.1H, H-4''', *cis*), 7.53–7.51 (m, 0.8H, H-3''' + H-5''', *trans*), 7.49 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2.1H, H-3''' + H-5''', *cis*), 7.34–7.27 (m, 10.4H, H-2'-3' + H-5'-6' + H-2''-3'' + H-5''-6'', *cis* + *trans*), 7.25–7.22 (m, 0.7H, H-4'', *trans*), 7.22–7.18 (m, 1.1H, H-4'', *cis*), 6.51 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$, 1.1 Hz, 0.4H, H-3, *trans*), 6.37 (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1.1H, H-3, *cis*), 5.16–5.11 (m, 0.5H, H-1, *trans*), 5.10–5.05 (m, 1.1H, H-1, *cis*), 4.26–4.21 (m, 0.5H, H-4, *trans*), 4.21–4.17 (m, 1.1H, H-4, *cis*), 3.16–3.08 (m, 1.2H, H-5_a, *cis*), 2.66–2.60 (m, 0.5H, H-5_a, *trans*), 2.46–2.39 (m, 0.5H, H-5_b, *trans*), 2.03–1.96 (m, 1.2H, H-5_b, *cis*), 1.28 (s, 3.2H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *trans*), 1.27 (s, 9.0H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *cis*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl_3) $\delta = 201.4$ (CO, *cis*), 200.8 (CO, *trans*), 150.5 (C-4', *trans*), 150.3 (C-4', *cis*), 145.2 (C-1'', *trans*), 145.1 (C-1'', *cis*), 142.5 (C-2, *cis*), 142.3 (C-2, *trans*), 136.6 (C-1''', *cis*), 136.3 (C-1''', *trans*), 133.3 (C-4''', *trans*), 133.1 (C-4''', *cis*), 132.5 (C-3, *trans*), 132.4 (C-1', *cis*), 132.2 (C-3, *cis*), 132.1 (C-1', *trans*), 128.8 (C-3''' + C-5''', *trans*), 128.71 (C-3''' + C-5''', *cis*), 128.69 (C-3''' + C-5''', *trans*), 128.67 (C-2''' + C-6''', *cis*), 128.63 (C-2''' + C-5''', *trans*), 128.55 (C-3''' + C-5''', *cis*), 127.8 (C-2'' + C-6'', *cis*), 127.4 (C-2'' + C-6'', *trans*), 126.6 (C-4'', *trans*), 126.5 (C-4'', *cis*), 125.7 + 125.4 (C-2'-3' + C-5'-6', *cis*), 125.6 + 125.5 (C-2'-3' + C-5'-6', *trans*), 53.38 (C-1, *cis*), 53.4 (C-1, *trans*), 51.4 (C-4, *cis*), 50.8 (C-4, *trans*), 40.4 (C-5, *trans*), 39.6 (C-5, *cis*), 34.53 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *trans*), 34.50 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *cis*), 31.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *cis* + *trans*) ppm.

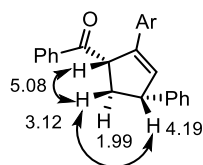
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3027, 2962, 1682, 1492, 1448, 1269, 1209, 1006, 830, 701$ cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 381.2 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

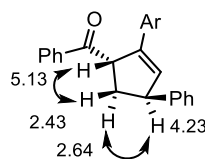
HR-ESI-MS (+ / m/z): 381.2219 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O} + \text{H}]^+$: $m/z = 381.2213$).

Bestimmung der Relativkonfiguration über NOESY Korrelationen:

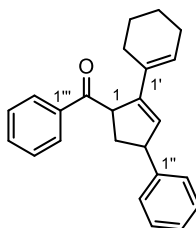
1,4-*cis* (Hauptdiastereomer)



1,4-*trans* (Minderdiastereomer)



(2-(Cyclohex-1-en-1-yl)-4-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141d**)



Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 216) wurde eine Mischung aus Phenyl(phenylcyclopropyl)methanon (0.40 mmol, 88.8 mg, 1.00 Äq.) und 1-Ethynylcyclohexen (4.00 mmol, 470 μ L, 10.0 Äq.) für 82 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (2 CV) \rightarrow 75:25 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (105 mg, 0.32 mmol, 80%, 2.2:1 d.r.) als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.42 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, TOCSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.09–7.98 (m, 2.8H, H-2''' + H-6''', *cis* + *trans*), 7.62–7.53 (m, 1.5H, H-4''', *cis* + *trans*), 7.52–7.44 (m, 3.1H, H-3''' + H-5''', *cis* + *trans*), 7.35–7.24 (m, 6.5H, H-2'-3' + H-5'-6', *cis*; H-2' + H-6', *trans*), 7.24–7.15 (m, 2.5H, H-4'', *cis*; H-3''-5'', *trans*), 6.02 (s, 0.5H, H-3, *trans*), 5.94–5.92 (m, 1.0H, H-3, *cis*), 5.46–5.39 (m, 1.5H, H-2', *cis* + *trans*), 4.90–4.85 (m, 0.5H, H-1, *trans*), 4.82–4.76 (m, 1.0H, H-1, *cis*), 4.16–4.11 (m, 0.5H, H-4, *trans*), 4.11–4.05 (m, 1.0H, H-4, *cis*), 3.02–2.92 (m, 1.1H, H-5_a, *cis*), 2.52–2.44 (m, 0.6H, H-5_a, *trans*), 2.42–2.28 (m, 3.4H, H-3', *cis* + *trans*), 2.26–2.21 (m, 0.6H, H-5_b, *trans*), 2.06–1.97 (m, 3.4H, H-6', *cis* + *trans*), 1.91–1.83 (m, 1.1H, H-5_b, *cis*), 1.76–1.41 (m, 6.8H, H-4'-5', *cis* + *trans*) ppm.

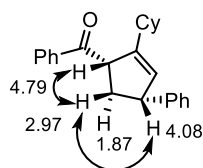
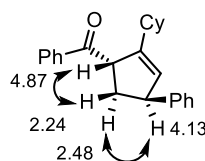
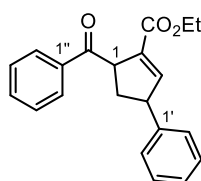
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 201.8 (CO, *cis*), 201.0 (CO, *trans*), 145.4 (C-1'', *cis* + *trans*), 144.72 (C-2, *trans*), 144.67 (C-2, *cis*), 136.8 (C-1''', *cis*), 136.5 (C-1''', *trans*), 133.1 (C-4''', *trans*), 132.9 (C-4''', *cis*), 132.5 (C-1', *trans*), 132.2 (C-1', *cis*), 131.0 (C-3, *trans*), 130.5 (C-3, *cis*), 128.7 (C-3''' + C-5''', *trans*), 128.6 (C-3''' + C-5''', *cis*), 128.54 (C-3'' + C-5'', *trans*), 128.52 (C-2''' + C-6''', *cis* + *trans*), 128.4 (C-3'' + C-5'', *cis*), 127.7 (C-2'' + C-6'', *cis*), 127.4 (C-2'' + C-6'', *trans*), 126.40 (C-2', *trans*), 126.37 (C-2', *cis*), 126.3 (C-4'', *cis*), 126.2 (C-4'', *trans*), 52.7 (C-1, *cis*), 52.4 (C-1, *trans*), 51.3 (C-4, *cis*), 50.5 (C-4, *trans*), 40.2 (C-5, *trans*), 39.1 (C-5, *cis*), 26.4 (C-6', *cis*), 26.2 (C-6', *trans*), 25.8 (C-3', *trans*), 25.7 (C-3', *cis*), 22.59 (C-5', *cis*), 22.56 (C-5', *trans*), 22.2 (C-4', *cis* + *trans*) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2929, 1682, 1597, 1493, 1447, 1338, 1209, 759, 701 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 329.2 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 329.1905 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₄H₂₄O + H]⁺: m/z = 329.1900).

Bestimmung der Relativkonfiguration über NOESY Korrelationen:

1,4-*cis* (Hauptdiastereomer):1,4-*trans* (Minderdiastereomer):(2-Ethoxycarbonyl-4-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141e**)

Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 216) wurde eine Mischung aus Phenyl(phenylcyclopropyl)methanon (0.40 mmol, 88.8 mg, 1.00 Äq.) und 1-Ethoxycarbonyl-ethin (4.00 mmol, 405 μ L, 10.0 Äq.) für 58 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (2 CV) \rightarrow 75:25 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (113 mg, 0.35 mmol, 88%, 2.7:1 d.r.) als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.30 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, TOCSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.08–8.02 (m, 2.9H, H-2'' H-6'', *cis* + *trans*), 7.62–7.57 (m, 1.5H, H-4'', *cis* + *trans*), 7.53–7.47 (m, 2.9H, H-3'' + H-5'', *cis* + *trans*), 7.38–7.35 (m, 0.7H, H-3' + H-5', *trans*), 7.35–7.31 (m, 2.3H, H-3' + H-5', *cis*), 7.30–7.27 (m, 2.9H, H-2' + H-6', *cis* + *trans*), 7.26–7.21 (m, 1.8H, H-4', *cis* + *trans*), 7.09–7.06 (m, 0.3H, H-3, *trans*), 6.99–6.95 (m, 1.0H, H-3, *cis*), 5.05–4.99 (m, 0.4H, H-1, *trans*), 4.94–4.88 (m, 1.1H, H-1, *cis*), 4.31–4.26 (m, 0.4H, H-4, *trans*), 4.25–4.13 (m, 4.1H, H-4, *cis*; OCH₂CH₃, *cis* + *trans*), 3.07–3.00 (m, 1.2H, H-5_a, *cis*), 2.62–2.57 (m, 0.4H, H-5_a, *trans*), 2.44–2.37 (m, 0.4H, H-5_b, *trans*), 2.01–1.95 (m, 1.2H, H-5_b, *cis*), 1.24 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 0.9H, OCH₂CH₃, *trans*), 1.21 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 3.2H, OCH₂CH₃, *cis*) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 201.0 (CO, *cis*), 200.7 (CO, *trans*), 164.39 (CO₂Et, *cis*), 164.35 (CO₂Et, *trans*), 148.4 (C-3, *trans*), 147.5 (C-3, *cis*), 143.2 (C-1', *trans*), 143.0 (C-1', *cis*), 137.0 (C-2, *cis*), 136.8 (C-2, *trans*), 136.5 (C-1'', *cis*), 136.3 (C-1'', *trans*), 133.3 (C-4'', *trans*), 133.2 (C-4'', *cis*), 128.84 + 128.76 + 128.69 (C-2''-3'' + C-5''-6'' + C-3' + C-5', *trans*), 128.74 + 128.65 + 128.63 (C-2''-3'' + C-5''-6'' + C-3' + C-5', *cis*), 127.7 (C-2' + C-6', *cis*), 127.34 (C-2' + C-6', *trans*), 127.0 (C-4', *trans*), 126.9 (C-4', *cis*), 60.7 (CO₂CH₂CH₃, *trans*), 60.6 (CO₂CH₂CH₃, *cis*), 51.6 + 51.5 (C-1 + C-4, *cis*; C-1, *trans*), 51.2 (C-4, *trans*), 39.4 (C-5, *trans*), 39.1 (C-5, *cis*), 14.14 (CO₂CH₂CH₃, *trans*), 14.11 (CO₂CH₂CH₃, *cis*) ppm.

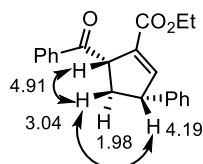
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2980, 1713, 1681, 1448, 1257, 1214, 1100, 1024, 757, 701 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 321.0 (100) [M + H]⁺.

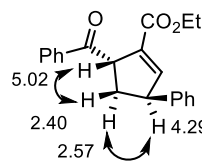
HR-ESI-MS (+ / m/z): 343.1307 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₂₁H₂₀O₃ + Na]⁺: m/z = 343.1304).

Bestimmung der Relativkonfiguration über NOESY Korrelationen:

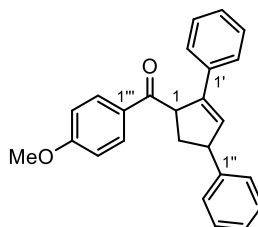
1,4-*cis* (Hauptdiastereomer):



1,4-*trans* (Minderdiastereomer):



(2,4-Diphenylcyclopent-2-en-1-yl)(4-methoxyphenyl)methanon (**141i**)



Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 216) wurde eine Mischung aus 4-Methoxyphenyl-(phenylcyclopropyl)methanon (0.40 mmol, 101 mg, 1.00 Äq.) und Phenylacetylen (4.00 mmol, 439 µL, 10.0 Äq.) für 144 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (2 CV) → 75:25 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (84.0 mg, 0.24 mmol, 59%, 2.6:1 d.r.) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.33 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, TOCSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.11–8.09 (m, 0.8H, H-2''' + H-6''', *trans*), 8.09–8.06 (m, 2.0H, H-2''' + H-6''', *cis*), 7.42–7.20 (m, 14.7H, H-2'-6' + H-2''-6'', *cis* + *trans*), 7.03–7.00 (m, 0.8H, H-3''' + H-5''', *trans*), 7.00–6.97 (m, 2.0H, H-3''' + H-5''', *cis*), 6.57–6.56 (m, 0.4H, H-3, *trans*), 6.42–6.40 (m, 1.0H, H-3, *cis*), 5.16–5.12 (m, 0.4H, H-1, *trans*), 5.11–5.06 (m, 1.0H, H-1, *cis*), 4.30–4.26 (m, 0.4H, H-4, *trans*), 4.24–4.20 (m, 1.0H, H-4, *cis*), 3.92 (s, 1.2H, OCH₃, *trans*), 3.90 (s, 3.0H, OCH₃, *cis*), 3.18–3.07 (m, 1.0H, H-5_a, *cis*), 2.69–2.62 (m, 0.4H, H-5_a, *trans*), 2.51–2.41 (m, 0.4H, H-5_b, *trans*), 2.10–1.99 (m, 1.0H, H-5_b, *cis*) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 199.8 (CO, *cis*), 199.3 (CO, *trans*), 163.7 (C-4''', *trans*), 163.6 (C-4''', *cis*), 145.2 (C-1'', *trans*), 145.0 (C-1'', *cis*), 143.1 (C-2, *cis*), 142.8 (C-2, *trans*), 135.6 (C-1', *cis*), 135.2 (C-1', *trans*), 133.2 (C-3, *trans*), 133.0 (C-3, *cis*), 131.03 (C-2''' + C-6''', *trans*), 130.98 (C-2''' + C-6''', *cis*), 129.6 (C-1''', *cis*), 129.3 (C-1''', *trans*), 128.7 (C-3''' + C-5''', *trans*), 128.6 (C-3''' + C-5''', *cis*), 128.52 (C-3' + C-5', *trans*), 128.46 (C-3' + C-5', *cis*), 127.8 (C-2'' + C-6'', *cis*), 127.5 (C-4', *trans*), 127.43 (C-2'' + C-6'', *trans*), 127.37 (C-4', *cis*), 126.6 (C-4'', *trans*), 126.5 (C-4'', *cis*), 126.03

(C-2' + C-6', *cis*), 125.98 (C-2' + C-6', *trans*), 114.0 (C-3''' + C-5''', *trans*), 113.9 (C-3''' + C-5''', *cis*), 55.57 (OCH₃, *trans*), 55.54 (OCH₃, *cis*), 53.2 (C-1, *cis*), 53.1 (C-1, *trans*), 51.4 (C-4, *cis*), 50.9 (C-4, *trans*), 40.6 (C-5, *trans*), 39.9 (C-5, *cis*) ppm.

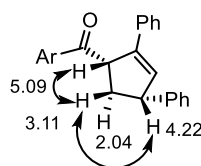
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2934, 1672, 1598, 1509, 1262, 1215, 1170, 1028, 843, 756, 699 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 377.1 (100) [M + Na]⁺.

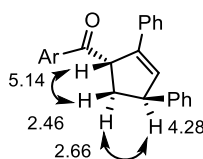
HR-ESI-MS (+ / m/z): 355.1693 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₅H₂₂O₂ + H]⁺: m/z = 355.1693).

Bestimmung der Relativkonfiguration über NOESY Korrelationen:

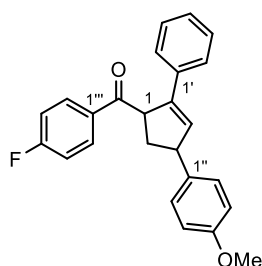
1,4-*cis* (Hauptdiastereomer):



1,4-*trans* (Minderdiastereomer):



(2-Phenyl-4-(4-methoxyphenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(4-fluorophenyl)methanon (**141j**)



Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 216) wurde eine Mischung aus 4-Fluorophenyl-((4-methoxyphenyl)cyclopropyl)methanon (0.40 mmol, 108 mg, 1.00 Äq.) und Phenylacetylen (4.00 mmol, 439 μ L, 10.0 Äq.) für 64 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 99:1 (2 CV) \rightarrow 80:20 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (115 mg, 0.32 mmol, 78%, 2.9:1 d.r.) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.41 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, TOCSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.13–8.09 (m, 0.6H, H-2''' + H-6''', *trans*), 8.09–8.06 (m, 2.0H, H-2''' + H-6''', *cis*), 7.37–7.35 (m, 0.8H, H-2' + H-6', *trans*), 7.35–7.33 (m, 2.0H, H-2' + H-6', *cis*), 7.30–7.26 (m, 2.5H, H-3' + H-5', *trans* + *cis*), 7.25 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2.2H, H-2'' + H-6'', *cis*), 7.23–7.20 (m, 1.2H, H-4', *cis*), 7.20–7.17 (m, 1.5H, H-2'' + H-6'' + H-3''' + H-5''', *trans*), 7.15 (t, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2.2H, H-3''' + H-5'''), 6.88 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 0.8H, H-3'' + H-5'', *trans*), 6.86 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0H, H-3'' + H-5'', *cis*), 6.53–6.51 (m, 0.3H, H-3, *trans*), 6.39–6.37 (m, H-3, *cis*), 5.11–5.08 (m, 0.4H, H-1, *trans*), 5.06–5.00 (m, 1.0H, *cis*), 4.23–4.19 (m, 0.4H, H-4, *trans*), 4.19–

4.14 (m, 1.0H, H-4, *cis*), 3.81 (s, 1.1H, OCH₃, *trans*), 3.79 (s, 3.0H, OCH₃, *cis*), 3.13–3.06 (m, 1.0H, H-5_a, *cis*), 2.63–2.57 (m, 0.4H, H-5_a, *trans*), 2.43–2.37 (m, 0.4H, H-5_b, *trans*), 2.00–1.93 (m, 1.0H, H-5_b, *cis*) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ = –106.04 (tt, *J* = 8.2, 5.3 Hz, *trans*), –106.21 (tt, *J* = 8.2, 5.3 Hz, *cis*) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 199.8 (CO, *cis*), 199.3 (CO, *trans*), 165.95 (d, ¹J_{CF} = 255.1 Hz, C-4''', *trans*), 165.87 (d, ¹J_{CF} = 255.1 Hz, C-4''', *cis*), 158.5 (OCH₃, *trans*), 158.4 (OCH₃, *cis*), 142.4 (C-2, *cis*), 142.2 (C-2, *trans*), 137.1 (C-1'', *cis*), 137.0 (C-1'', *trans*), 135.5 (C-1', *cis*), 135.1 (C-1', *trans*), 133.9 (C-3, *trans*), 133.6 (C-3, *cis*), 133.0 (d, ⁴J_{CF} = 2.9 Hz, C-1''', *cis*), 132.8 (d, ⁴J_{CF} = 2.9 Hz, C-1''', *trans*), 131.43 (d, ³J_{CF} = 9.2 Hz, C-3''' + C-5''', *trans*), 131.39 (d, ³J_{CF} = 9.2 Hz, C-3''' + C-5''', *cis*), 128.8 (C-2'' + C-6'', *cis*), 128.64 (C-3' + C-5', *trans*), 128.59 (C-3' + C-5', *cis*), 128.4 (C-2'' + C-6'', *trans*), 127.7 (C-4', *trans*), 127.5 (C-4', *cis*), 126.1 (C-2' + C-6', *cis*), 126.0 (C-2' + C-6', *trans*), 116.00 (d, ²J_{CF} = 21.8 Hz, C-3''' + C-5''', *trans*), 115.92 (d, ²J_{CF} = 21.8 Hz, C-3''' + C-5''', *cis*), 114.13 (C-3'' + C-5'', *trans*), 114.05 (C-3'' + C-5'', *cis*), 55.42 (OCH₃, *trans*), 55.39 (OCH₃, *cis*), 53.53 (C-1, *cis*), 53.46 (C-1, *trans*), 50.7 (C-4, *cis*), 50.1 (C-4, *trans*), 40.6 (C-5, *trans*), 39.8 (C-5, *cis*) ppm.

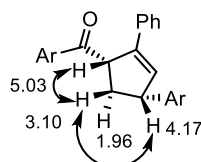
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921, 2851, 1682, 1511, 1245, 1208, 1034, 831, 759, 695 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 395.1 (100) [M + H]⁺.

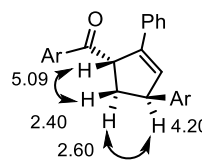
HR-ESI-MS (+ / m/z): 411.1161 [M + K]⁺ (berechnet für [C₂₅H₂₁FO₂ + K]⁺: m/z = 411.1163).

Bestimmung der Relativkonfiguration über NOESY Korrelationen:

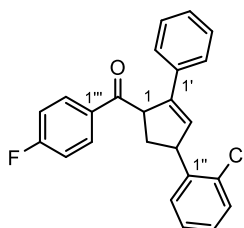
1,4-*cis* (Hauptdiastereomer):



1,4-*trans* (Minderdiastereomer):



(2-Phenyl-4-(2-chlorophenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(4-fluorophenyl)methanon (**141k**)



Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 216) wurde eine Mischung aus 4-Fluorophenyl-((2-chlorophenyl)cyclopropyl)methanon (0.40 mmol, 110 mg, 1.00 Äq.) und Phenylacetylen (4.00 mmol, 439 μ L, 10.0 Äq.) für 64 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer

Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 99:1 (2 CV) → 80:20 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (119 mg, 0.32 mmol, 79%, 2.0:1 d.r.) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.46$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, TOCSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.10\text{--}8.07$ (m, 1.0H, H-2''' + H-6''', *trans*), 8.06–8.02 (m, 2.0H, H-2''' + H-6''', *cis*), 7.48–7.45 (m, 1.0H, H-6'', *cis*), 7.39–7.35 (m, 3.6H, H-2' + H-6', *cis*; H-3' + H-6' + H-3'', *trans*), 7.34–7.32 (m, 1.0H, H-3'', *cis*), 7.31–7.27 (m, 3.5H, H-3' + H-5', *cis*; H-2' + H-6' + H-6'', *trans*), 7.25–7.21 (m, 2.8H, H-4' + H-5'', *cis* + *trans*), 7.20–7.17 (m, 1.3H, H-4'' + H-3''' + H-5''', *trans*), 7.16–7.12 (m, 3.3H, H-4'' + H-3''' + H-5''', *cis*), 6.52–6.50 (m, 0.5H, H-3, *trans*), 6.43–6.40 (m, 1.0H, H-3, *cis*), 5.10–5.07 (m, 0.5H, H-1, *trans*), 5.07–5.02 (m, 1.0H, H-1, *cis*), 4.72–4.69 (m, 0.5H, H-4, *trans*), 4.69–4.65 (m, 1.0H, H-4, *cis*), 3.28–3.19 (m, 1.0H, H-5_a, *cis*), 2.79–2.72 (m, 0.5H, H-5_a, *trans*), 2.36–2.30 (m, 0.5H, H-5_b, *trans*), 1.90–1.83 (m, 1.0H, H-5_b, *cis*).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) $\delta = -105.95$ (tt, $J = 8.3, 5.3$ Hz, *trans*), -106.07 (tt, $J = 8.3, 5.3$ Hz, *cis*) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) $\delta = 199.3$ (CO, *cis*), 199.0 (CO, *trans*), 165.9 (d, $^1J_{CF} = 255$ Hz, C-4''', *trans*), 165.8 (d, $^1J_{CF} = 255$ Hz, C-4''', *cis*), 143.7 (C-2, *cis*), 143.4 (C-2, *trans*), 142.4 (C-1'', *trans*), 142.2 (C-1'', *cis*), 135.2 (C-1', *cis*), 134.9 (C-1', *trans*), 133.7 (C-2'', *trans*), 133.3 (C-2'', *cis*), 132.7 (d, $^4J_{CF} = 3.0$ Hz, C-1''', *cis*), 132.6 (d, $^4J_{CF} = 3.0$ Hz, C-1''', *trans*), 131.8 (C-3, *trans*), 131.4 (d, $^4J_{CF} = 8.8$ Hz, C-2''' + C-6''', *trans*), 131.3 (d, $^4J_{CF} = 8.7$ Hz, C-2''' + C-6''', *cis*), 129.6 (C-3'', *trans*), 129.2 (C-3'', *cis*), 129.0 (C-6'', *cis*), 128.6 (C-3' + C-5', *trans*), 128.5 (C-3' + C-5', *cis*), 128.0 (C-6'', *trans*), 127.9 (C-4'', *trans*), 127.8 (C-4'', *cis*), 127.7 (C-4', *trans*), 127.6 (C-4', *cis*), 127.2 (C-5', *cis*), 127.1 (C-5', *trans*), 126.0 (C-2' + C-6', *cis*), 125.9 (C-2' + C-6', *trans*), 115.92 (d, $^2J_{CF} = 21.9$ Hz, C-3''' + C-5''', *trans*), 115.86 (d, $^2J_{CF} = 21.9$ Hz, C-3''' + C-5''', *cis*), 53.2 (C-1, *cis*), 53.1 (C-1, *trans*), 47.43 (C-4, *trans*), 47.35 (C-4, *cis*), 38.4 (C-5, *trans*), 37.9 (C-5, *cis*) ppm.

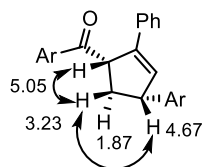
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3060, 1682, 1597, 1505, 1229, 1208, 1156, 1046, 848, 753, 693$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 377.1 (100) [M + H]⁺.

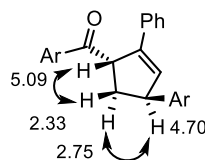
HR-ESI-MS (+ / m/z): 377.1104 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₄H₁₈ClFO + H]⁺: m/z = 377.1103).

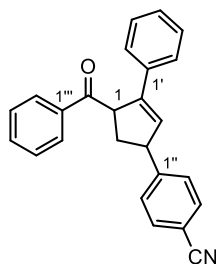
Bestimmung der Relativkonfiguration über NOESY Korrelationen:

1,4-*cis* (Hauptdiastereomer):



1,4-*trans* (Minderdiastereomer):



(2-Phenyl-4-(4-cyanophenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141l**)

Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 216) wurde eine Mischung aus Phenyl-((4-cyanophenyl)cyclopropyl)methanon (0.40 mmol, 98.8 mg, 1.00 Äq.) und Phenylacetylen (4.00 mmol, 439 μ L, 10.0 Äq.) für 96 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (2 CV) \rightarrow 75:25 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (117 mg, 0.34 mmol, 84%, 2.0:1 d.r.) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.28 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, TOCSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.10–8.07 (m, 1.0H, H-2''' + H-6''', *trans*), 8.07–8.04 (m, 2.1H, H-2''' + H-6''', *cis*), 7.66–7.59 (m, 4.8H, H-3'' + H-5'' + H-4''', *cis* + *trans*), 7.57–7.50 (m, 3.2H, H-3''' + H-5''', *cis* + *trans*), 7.49–7.44 (m, 2.1H, H-2'' + H-6'', *cis*), 7.41–7.35 (m, 4.2H, H-2' + H-6', *cis* + *trans*; H-2'' + H-6'', *trans*), 7.33–7.22 (m, 5.3H, H-3'-5', *cis* + *trans*), 6.52–6.47 (m, 0.5H, H-3, *trans*), 6.39–6.35 (m, 1.0H, H-3, *cis*), 5.21–5.18 (m, 0.5H, H-1, *trans*), 5.17–5.13 (m, 1.0H, H-1, *cis*), 4.34–4.30 (m, 0.5H, H-4, *trans*), 4.30–4.25 (m, 1.1H, H-4, *cis*), 3.23–3.15 (m, 1.1H, H-5_a, *cis*), 2.71–2.66 (m, 0.5H, H-5_a, *trans*), 2.45–2.37 (m, 0.5H, H-5_b, *trans*), 2.02–1.95 (m, 1.1H, H-5_b, *cis*) ppm.

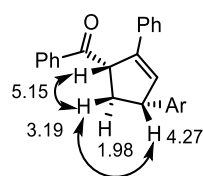
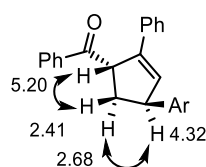
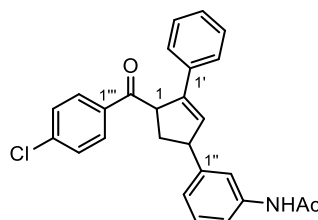
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 201.1 (CO, *cis*), 200.2 (CO, *trans*), 150.60 (C-1'', *trans*), 150.56 (C-1'', *cis*), 144.2 (C-2, *cis*), 144.1 (C-2, *trans*), 136.3 (C-1''', *cis*), 136.1 (C-1''', *trans*), 134.8 (C-1', *cis*), 134.6 (C-1', *trans*), 133.54 (C-4''', *trans*), 133.49 (C-4''', *cis*), 132.6 (C-3'' + C-5'', *trans*), 132.5 (C-3'' + C-5'', *cis*), 131.5 (C-3, *trans*), 131.2 (C-3, *cis*), 128.91 (C-3''' + C-5''', *trans*), 128.87 (C-3''' + C-5''', *cis*), 128.70 (C-2''' + C-6''', *trans*), 128.67 (C-2'' + C-6'', *cis*), 128.64 (C-2''' + C-6''', *cis*; C-3' + C-5', *trans*), 128.58 (C-3' + C-5', *cis*), 128.2 (C-2'' + C-6'', *trans*), 128.0 (C-4', *trans*), 127.8 (C-4', *cis*), 126.1 (C-2' + C-6', *cis*), 126.0 (C-2' + C-6', *trans*), 119.1 (CN, *cis*), 119.0 (CN, *trans*), 110.5 (C-4'', *trans*), 110.3 (C-4'', *cis*), 53.2 (C-1, *trans*), 53.0 (C-1, *cis*), 51.3 (C-4, *cis*), 50.8 (C-4, *trans*), 40.1 (C-5, *trans*), 38.9 (C-5, *cis*) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2930, 2227, 1682, 1607, 1496, 1448, 1211, 1003, 843, 758, 693 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 372.1 (100) [M + Na]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 350.1543 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₅H₁₉NO + H]⁺: m/z = 350.1540).

Bestimmung der Relativkonfiguration über NOESY Korrelationen:

1,4-*cis* (Hauptdiastereomer):1,4-*trans* (Minderdiastereomer):***N*-Acetyl-(2-phenyl-4-(3-aminophenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(4-chlorophenyl)methanon (*N*-Acetyl-141m)**

Gemäß einer modifizierten Version von Methode **A** (Seite 216) wurde eine Mischung aus 4-Chlorophenyl-((3-nitrophenyl)cyclopropyl)methanon (0.40 mmol, 121 mg, 1.00 Äq.), Hantzsch-Ester (1.00 mmol, 253 mg, 2.50 Äq.) und Phenylacetylen (4.00 mmol, 439 μ L, 10.0 Äq.) für 120 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie an der Umkehrphase (SiO₂-C₁₈ 30g, Eluent: Wasser/Acetonitril, 99:1 (5 CV) \rightarrow 80:20 (20 CV)) wurden 88.2 mg des Amin-Rohprodukts erhalten. Dieses wurde in Acetonitril (5.00 mL) gelöst, mit Triethylamin (0.29 mmol, 40.0 μ L, 1.20 Äq.) und Acetanhydrid (0.29 mmol, 27.0 μ L, 1.20 Äq.) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Ethylacetat (25.0 mL) und Wasser (25.0 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3 x 25.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand über präparative HPLC (C₁₈PPF, Eluent: Wasser/Acetonitril, 45:55, t_R = 13.6 Minuten) gereinigt. Die Titelverbindung (94.0 mg, 0.23 mmol, 57%, 2.1:1 d.r.) wurde als farbloses Lyophilisat erhalten.

R_f = 0.13 (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

¹H-NMR, COSY, TOCSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.00–7.98 (m, 0.8H, H-2''' + H-6''', *trans*), 7.98–7.95 (m, 2.0H, H-2''' + H-6''', *cis*), 7.58–7.54 (m, 1.0H, H-4'', *cis*), 7.49–7.47 (m, 0.7H, H-3''' + H-5''', *trans*), 7.47–7.44 (m, 2.0H, H-3''' + H-5''', *cis*), 7.43–7.40 (m, 0.4H, H-4'', *trans*), 7.35–7.33 (m, 1.4H, H-2'' + H-2' + H-6', *trans*), 7.33–7.30 (m, 2.0H, H-2' + H-6', *cis*), 7.30–7.23 (m, 5.4H, H-3' + H-5' + H-2'' + H-5'', *cis*; H-3' + H-5' + H-5'', *trans*), 7.24–7.18 (m, 2.0H, H-4', *trans* + *cis*), 7.03 (dt, $^3J_{HH}$ = 7.6, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1.0H, H-6'', *cis*), 6.99 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.4H, H-6'', *trans*), 6.50–6.48 (m, 0.4H, H-3, *trans*), 6.39–6.36 (m, 1.0H, H-3, *cis*), 5.09–5.05 (m, 0.4H, H-1, *trans*), 5.04–5.00 (m, 1.0H, H-1, *cis*), 4.24–4.15 (m, 1.4H, H-4, *trans* + *cis*), 3.14–3.07 (m, 1.0H, H-5_a, *cis*), 2.62–2.56 (m,

0.4H, H-5_a, *trans*), 2.44–2.38 (m, 0.4H, H-5_b, *trans*), 2.16 (s, 3.9H, COCH₃, *trans* + *cis*), 1.97–1.91 (m, 1.0H, H-5_b, *cis*) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 200.4 (CO, *cis*), 199.6 (CO, *trans*), 168.31 (COCH₃, *cis*), 168.29 (COCH₃, *trans*), 145.9 (C-1'', *trans*), 145.8 (C-1'', *cis*), 142.72 (C-2, *cis*), 142.65 (C-2, *trans*), 139.8 (C-4''', *trans* + *cis*), 138.20 (C-3'', *cis*), 138.16 (C-3'', *trans*), 135.0 (C-1', *cis*), 134.8 (C-1', *trans*), 134.6 (C-1''', *cis*), 134.5 (C-1''', *trans*), 133.0 (C-3, *trans*), 132.8 (C-3, *cis*), 130.08 (C-2''' + C-6''', *trans*), 130.06 (C-2''' + C-6''', *cis*), 129.33 (C-5'', *trans*), 129.28 (C-5'', *cis*), 129.12 (C-3''' + C-5''', *trans*), 129.10 (C-3''' + C-5''', *cis*), 128.6 (C-3' + C-5', *trans* + *cis*), 127.7 (C-4', *trans*), 127.6 (C-4', *cis*), 125.96 (C-2' + C-6', *cis*), 125.93 (C-2' + C-6', *trans*), 123.7 (C-6'', *cis*), 123.4 (C-6'', *trans*), 118.70 (C-2'', *cis*), 118.68 (C-2'', *trans*), 118.3 (C-4'', *trans*), 118.2 (C-4'', *cis*), 53.4 (C-1, *trans* + *cis*), 51.2 (C-4, *cis*), 50.7 (C-4, *trans*), 40.0 (C-5, *trans*), 39.3 (C-5, *cis*), 24.68 (COCH₃, *cis*), 24.66 (COCH₃, *trans*) ppm.

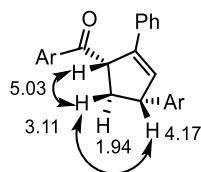
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3308 (br), 2935, 1672, 1589, 1552, 1488, 1210, 1092, 760, 731, 696 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 416.1 (100) [M + H]⁺.

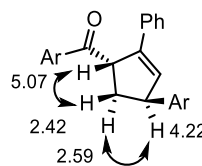
HR-ESI-MS (+ / m/z): 438.1233 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₂₆H₂₂ClNO₂ + Na]⁺: m/z = 438.1231).

Bestimmung der Relativkonfiguration über NOESY Korrelationen:

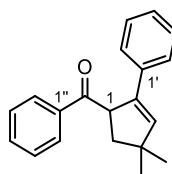
1,4-*cis* (Hauptdiastereomer):



1,4-*trans* (Minderdiastereomer):



(2-Phenyl-4,4-dimethylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141n**)



Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 216) wurde eine Mischung aus (2,2-Dimethylcyclopropyl)(phenyl)methanon (0.40 mmol, 69.6 mg, 1.00 Äq.) und Phenylacetylen (4.00 mmol, 439 µL, 10.0 Äq.) für 120 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 99:1 (2 CV) → 80:20 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (89.0 mg, 0.32 mmol, 81%) als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.53 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, TOCSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.07–8.03 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.61–7.57 (m, 1H, H-4''), 7.53–7.48 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.30–7.27 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.25–7.21 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.19–7.15 (m, 1H, H-4'), 6.25 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, H-3), 5.03 (ddd, ³J_{HH} = 10.2, 5.4, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, H-1), 2.41 (dd, ³J_{HH} = 13.0, 10.2 Hz, 1H, H-5_a), 1.96 (dd, ³J_{HH} = 13.0, 5.4 Hz, 1H, H-5_b), 1.22 + 1.19 (2 × s, 2 × 3H, 2 × CH₃) ppm.

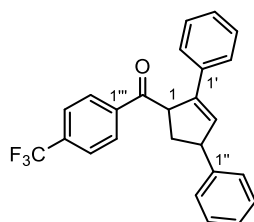
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 201.5 (CO), 140.1 (C-3), 138.3 (C-2), 136.5 (C-1''), 135.6 (C-1'), 133.1 (C-4''), 128.7 (C-2''-3'' + C-5''-6''), 128.4 (C-3' + C-5'), 127.1 (C-4'), 125.8 (C-2' + C-6'), 53.4 (C-1), 45.7 (C-4), 44.7 (C-5), 29.4 + 28.9 (2 × CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953, 2863, 1682, 1445, 1237, 1206, 1012, 751, 706, 691 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 277.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 277.1587 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₀H₂₀O + H]⁺: m/z = 277.1587).

(2,4-Diphenyl-cyclopent-2-en-1-yl)(4-trifluormethylphenyl)methanon (**141r**)



Gemäß der allgemeinen Methode **B** (Seite 216) wurde 1-(4-Trifluoromethylphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (0.40 mmol, 154 mg, 1.00 Äq.) für eine Stunde mit UV-B und nach Filtration für 48 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (2 CV) → 70:30 (10 CV)) und präparativer HPLC (C₁₈PFP, Eluent: Wasser/Acetonitril, 35:65, t_R = 22.3 Minuten) wurde die obige Verbindung (89.4 mg, 0.23 mmol, 57%, 2.2:1 d.r.) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.41 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, TOCSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.16 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 0.9H, H-2''' + H-6''', *trans*), 8.13 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2.0H, H-2''' + H-6''', *cis*), 7.77 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1.0H, H-3''' + H-5''', *trans*), 7.74 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2.0H, H-3''' + H-5''', *cis*), 7.38–7.18 (m, 13.9H, H-2'-6' + H-2''-6'', *cis* + *trans*), 6.55–6.53 (m, 0.4H, H-3, *trans*), 6.42–6.40 (m, 1.0H, H-3, *cis*), 5.15–5.11 (m, 0.4H, H-1, *trans*), 5.09–5.05 (m, 1.0H, H-1, *cis*), 4.29–4.19 (m, 1.3H, H-4, *cis* + *trans*), 3.17–3.10 (m, 1.0H, H-5_a, *cis*), 2.66–2.60 (m, 0.4H, H-5_a, *trans*), 2.49–2.43 (m, 0.4H, H-5_b, *trans*), 2.04–1.97 (m, 1.0H, H-5_b, *cis*) ppm.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ = –64.28 (s, CF₃, *trans*), –64.29 (s, CF₃, *cis*) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 200.3 (CO, *cis*), 199.8 (CO, *trans*), 144.7 (C-1'', *trans*), 144.6 (C-1', *cis*), 142.5 (C-2, *cis*), 142.2 (C-2, *trans*), 139.2 (C-1''', *cis*), 139.0 (C-1''', *trans*), 135.2 (C-

1', *cis*), 134.8 (C-1', *trans*), 134.4 (q, $^2J_{CF} = 32.7$ Hz, C-4''', *cis* + *trans*), 133.6 (C-3, *trans*), 133.3 (C-3, *cis*), 129.00 (C-3''' + C-5''', *trans*), 128.97 (C-3''' + C-5''', *cis*), 128.73 (C-2' + C-6', *trans*), 128.67 (C-2' + C-6', *cis*), 128.62 (C-3' + C-5', *trans*), 128.57 (C-3' + C-5', *cis*), 127.8 (C-4', *trans*), 127.7 (C-2'' + C-6'', *cis*), 127.6 (C-4', *cis*), 127.4 (C-2'' + C-6'', *trans*), 126.8 (C-4'', *trans*), 126.7 (C-4'', *cis*), 126.0 (C-3'' + C-5'', *cis*), 125.9 (C-3'' + C-5'', *trans*), 125.88 (q, $^4J_{CF} = 3.7$ Hz, C-2''' + C-6''', *trans*), 125.8 (q, $^4J_{CF} = 3.7$ Hz, C-2''' + C-6''', *cis*), 123.6 (C q, $^1J_{CF} = 272.9$ Hz, CF₃, *cis* + *trans*), 54.0 (C-1, *cis*), 53.8 (C-1, *trans*), 51.4 (C-4, *cis*), 50.8 (C-4, *trans*), 40.0 (C-5, *trans*), 39.4 (C-5, *cis*) ppm.

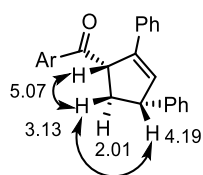
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1686, 1494, 1409, 1321, 1168, 1128, 1066, 757, 699$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 393.1 (100) [M + H]⁺.

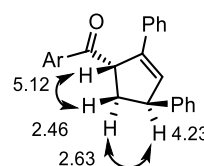
HR-ESI-MS (+ / m/z): 393.1454 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₅H₁₉F₃O + H]⁺: m/z = 393.1461).

Bestimmung der Relativkonfiguration über NOESY Korrelationen:

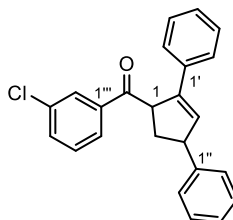
1,4-*cis* (Hauptdiastereomer):



1,4-*trans* (Nebendiastereomer):



(2,4-Diphenyl-cyclopent-2-en-1-yl)(3-chlorophenyl)methanon (**141s**)



Gemäß der allgemeinen Methode **B** (Seite 216) wurde 1-(3-Chlorophenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (0.40 mmol, 141 mg, 1.00 Äq.) für eine Stunde mit UV-B bestrahlt und nach Filtration für 48 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (2 CV) → 70:30 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (68.8 mg, 0.19 mmol, 48%, 2.9:1 d.r.) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.48$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, TOCSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.97$ (t, $^4J_{HH} = 1.9$ Hz, 0.3H, H-2''', *trans*), 7.96 (t, $^4J_{HH} = 1.9$ Hz, 1.0H, H-2''', *cis*), 7.90–7.88 (m, 0.3H, H-6''', *trans*), 7.87–7.84 (m, 1.0H, H-3''', *cis*), 7.53–7.51 (m, 0.3H, H-4''', *trans*), 7.51–7.47 (m, 1.0H, H-4''', *cis*), 7.41–7.38 (m, 0.3H, H-5''', *trans*), 7.38–7.35 (m, 1.0H, H-5''', *cis*), 7.31–7.14 (m, 13.2H, H-2'-6' + H-2''-6'', *trans* + *cis*), 6.50–6.48 (m,

0.3H, H-3, *trans*), 6.36–6.33 (m, 1.0H, H-3, *cis*), 5.05–5.01 (m, 0.3H, H-1, *trans*), 5.00–4.95 (m, 1.0H, H-1, *cis*), 4.20–4.14 (m, 1.2H, H-4, *trans* + *cis*), 3.12–3.03 (m, 1.0H, H-5_a, *cis*), 2.61–2.54 (m, 0.3H, H-5_a, *trans*), 2.43–2.36 (m, 0.3H, H-5_b, *trans*), 1.98–1.91 (m, 1.0H, H-5_b, *cis*) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 199.9 (CO, *cis*), 199.4 (CO, *trans*), 144.70 (C-1'', *trans*) 144.66 (C-1'', *cis*), 142.5 (C-2, *cis*), 142.2 (C-2, *trans*), 137.9 (C-1''', *cis*), 137.8 (C-1''', *trans*), 135.2 (C-1', *cis*), 135.1 (C-1', *trans*), 135.0 (C-3''', *cis*), 134.8 (C-3''', *trans*), 133.5 (C-3, *trans*), 133.19 (C-4''', *trans*), 133.18 (C-3, *cis*), 133.1 (C-4''', *cis*), 130.1 (C-5''', *trans*), 130.0 (C-5''', *cis*), 128.72 (C-2''', *trans* + *cis*), 128.65 (C-3'' + C-5'', *trans*), 128.6 (C-3'' + C-5'', *cis*), 128.53 (C-3' + C-5', *trans*), 128.48 (C-3' + C-5', *cis*), 127.64 (C-2'' + C-6'', *cis*), 127.63 (C-4', *trans*), 127.5 (C-4', *cis*), 127.3 (C-2'' + C-6'', *trans*), 126.68 (C-6''', *trans*), 126.67 (C-4'', *cis*; C-6''', *trans*), 126.6 (C-4'', *cis*), 125.94 (C-2' + C-6', *cis*), 125.88 (C-2' + C-6', *trans*), 53.7 (C-1, *cis*), 53.5 (C-1, *trans*), 51.3 (C-4, *cis*), 50.8 (C-4, *trans*), 40.1 (C-5, *trans*), 39.5 (C-5, *cis*) ppm.

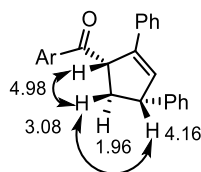
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3026, 1686, 1571, 1493, 1204, 759, 735, 699 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 359.1 (100) [M + H]⁺.

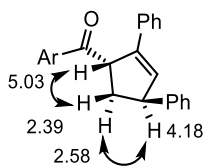
HR-ESI-MS (+ / m/z): 359.1197 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₄H₁₉ClO + H]⁺: m/z = 359.1200).

Bestimmung der Relativkonfiguration über NOESY Korrelationen:

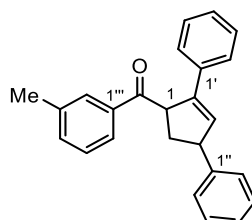
1,4-*cis* (Hauptdiastereomer):



1,4-*trans* (Nebendiastereomer):



(2,4-Diphenyl-cyclopent-2-en-1-yl)(3-methylphenyl)methanon (**141t**)



Gemäß der allgemeinen Methode **B** (Seite 216) wurde 1-(3-Methylphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (0.40 mmol, 133 mg, 1.00 Äq.) für eine Stunde mit UV-B bestrahlt und nach Filtration für 89 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer

Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (2 CV) → 70:30 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (75.8 mg, 0.22 mmol, 56%, 2.0:1 d.r.) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.48$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, TOCSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.89\text{--}7.86$ (m, 1.0H, H-2''' + H-6''', *trans*), 7.86–7.83 (m, 2.0H, H-2''' + H-6''', *cis*), 7.44–7.28 (m, 11.6H, H-2' + H-6' + H-2''-3'' + H-5''-6'' + H-4'''-5''', *cis*; H-2'-3' + H-5'-6' + H-3'' + H-5'' + H-4'''-5''', *trans*), 7.27–7.22 (m, 3.8H, H-3' + H-5', *cis*; H-4' + H-2'' + H-6'', *trans*), 7.23–7.18 (m, 2.3H, H-4' + H-4'', *cis*; H-4'', *trans*), 6.55–6.53 (m, 0.5H, H-3, *trans*), 6.40–6.38 (m, 1.0H, H-3, *cis*), 5.16–5.12 (m, 0.5H, H-1, *trans*), 5.11–5.06 (m, 1.0H, H-1, *cis*), 4.25–4.22 (m, 0.5H, H-4, *trans*), 4.22–4.18 (m, 1.0H, H-4, *cis*), 3.16–3.08 (m, 1.0H, H-5_a, *cis*), 2.66–2.60 (m, 0.5H, H-5_a, *trans*), 2.47–2.42 (m, 0.5H, H-5_b, *cis*), 2.44 (s, 1.4H, C-3'''-CH₃, *trans*), 2.42 (s, 2.9H, C-3'''-CH₃, *cis*), 2.03–1.97 (m, 1.0H, H-5_b, *trans*) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) $\delta = 201.4$ (CO, *cis*), 200.8 (CO, *trans*), 145.04 (C-1'', *trans*), 144.95 (C-1'', *cis*), 142.9 (C-2, *cis*), 142.7 (C-2, *trans*), 138.6 (C-3''', *trans*), 138.5 (C-3''', *cis*), 136.5 (C-1''', *cis*), 136.3 (C-1''', *trans*), 135.4 (C-1', *cis*), 135.0 (C-1', *trans*), 134.1 (C-4''', *trans*), 134.0 (C-4''', *cis*), 133.3 (C-3, *trans*), 133.0 (C-3, *cis*), 129.21 (C-2''', *trans*), 129.18 (C-2''', *cis*), 128.64 (C-3'' + C-5'' + C-5''', *trans*), 128.57 (C-3'' + C-5'' + C-5''', *cis*), 128.49 (C-3' + C-5', *trans*), 128.4 (C-3' + C-5', *cis*), 127.7 (C-2'' + C-6'', *cis*), 127.5 (C-4'', *trans*), 127.40 (C-2'' + C-6'', *trans*), 127.36 (C-4'', *cis*), 126.6 (C-4', *trans*), 126.5 (C-4', *cis*), 126.02 (C-2' + C-6', *cis*), 125.96 (C-2' + C-6', *trans*), 125.89 (C-6''', *trans*), 125.86 (C-6''', *cis*), 53.5 (C-1, *cis*), 53.4 (C-1, *trans*), 51.4 (C-4, *cis*), 50.8 (C-4, *trans*), 40.5 (C-5, *trans*), 39.7 (C-5, *cis*), 21.45 (C-3'''-CH₃, *trans*), 21.42 (C-3'''-CH₃, *cis*) ppm.

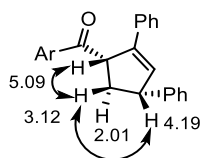
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3058, 1680, 1601, 1494, 1447, 1244, 1160, 757, 699$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 361.1 (100) [M + Na]⁺.

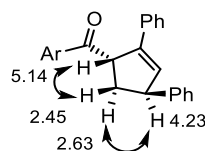
HR-ESI-MS (+ / m/z): 339.1748 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₅H₂₂O + H]⁺: m/z = 339.1744).

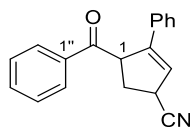
Bestimmung der Relativkonfiguration über NOESY Korrelationen:

1,4-*cis* (Hauptdiastereomer):

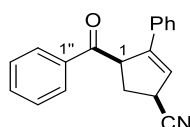


1,4-*trans* (Nebendiastereomer):



(2-Phenyl-4-cyanocyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141u**)

Gemäß der allgemeinen Methode **B** (Seite 216) wurde 4-Cyano-2-mesyloxy-1-phenylbutan-1-on (0.40 mmol, 107 mg, 1.00 Äq.) für 1.5 Stunden mit UV-B und nach Filtration für 24 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 98:2 (2 CV) → 70:30 (10 CV)) und präparativer HPLC (H-Tec, Eluent: Wasser/Acetonitril, 45:55) wurden die beiden Diastereomere (gesamt: 35.0 mg, 0.13 mmol, 32%, 2.0:1 d.r.) als farblose Öle isoliert.

(1,4-*cis*)(2-Phenyl-4-cyanocyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (*cis*-**141u**)

Das (1,4-*cis*)-Diastereomer *cis*-**141u** (23.0 mg, 0.09 mmol, 22%) wurde als farbloses Öl isoliert.

$R_f = 0.31$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

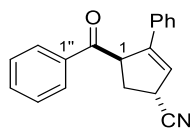
¹H-NMR, COSY, TOCSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.04\text{--}7.99$ (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.65–7.60 (m, 1H, H-4''), 7.54–7.48 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.33–7.21 (m, 5H, H-2'-6'), 6.25–6.22 (m, 1H, H-3), 5.08–5.01 (m, 1H, H-1), 3.94–3.87 (m, 1H, H-4), 3.02–2.92 (m, 1H, H-5_a), 2.53–2.41 (m, 1H, H-5_b) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 198.8$ (C-1), 147.1 (C-2), 135.9 (C-1'''), 133.73 (C-1'), 133.67 (C-4'''), 128.9 (C-3''' + C-5'''), 128.7 (C-2' + C-6' + C-2''' + C-6'''), 128.6 (C-4'), 126.3 (C-3' + C-5'), 122.8 (C-3), 119.9 (CN), 52.7 (C-1), 34.1 + 34.0 (C-4 + C-5) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3059, 2238, 1681, 1596, 1447, 1329, 1212, 1002, 761, 693$ cm⁻¹.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 296.1051 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₁₉H₁₅NO + Na]⁺: m/z = 296.1046).

(1,4-*trans*)(2-Phenyl-4-cyanocyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (*trans*-**141u**)



Das (1,4-*trans*)-Diastereomer *trans*-**141u** (12.0 mg, 0.04 mmol, 10%) wurde als farbloses Öl isoliert.

$R_f = 0.49$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.05\text{--}7.98$ (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.68–7.61 (m, 1H, H-4''), 7.57–7.49 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.31–7.23 (m, 5H, H-2'-6'), 6.34–6.27 (m, 1H, H-3), 5.20–5.06 (m, 1H, H-1), 4.00–3.90 (m, 1H, H-4), 2.85–2.73 (m, 1H, H-5_a), 2.65–2.52 (m, 1H, H-5_b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 199.3$ (CO), 146.5 (C-2), 135.7 (C-1''), 133.9 (C-4''), 133.5 (C-1'), 129.0 (C-3'' + C-5''), 128.7 + 128.6 (C-2' + C-4' + C-6' + C-2'' + C-6''), 126.2 (C-3' + C-5'), 123.6 (C-3), 120.6 (CN), 52.0 (C-1), 34.8 (C-5), 34.3 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3059, 2238, 1681, 1595, 1447, 1212, 989, 946, 757, 691$ cm^{-1} .

HR-ESI-MS (+ / m/z): 296.1051 [M + Na]⁺ (berechnet für [C₁₉H₁₅NO + Na]⁺: m/z = 296.1046).

5.3.7 γ -Hetarylierte Ketone

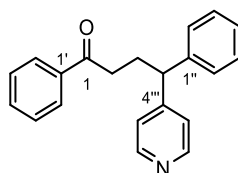
Die Synthese der γ -hetarylierten Ketone **228** erfolgte über die im Folgenden beschriebenen allgemeinen Methoden:

Methode A: In einem ausgeheizten Schlenkrohr (10 mL) wurden das Cyclopropan **30** (0.30 mmol, 1.00 Äq.), das entsprechende Cyanopyridin (0.39 mmol, 1.30 Äq.) und Hantzsch-Ester (0.69 mmol, 175 mg, 2.30 Äq.) unter Inertgasatmosphäre in trockenem MTBE (10.0 mL, $c = 0.03$ M) suspendiert. Die Suspension wurde entgast und vor eine blaue LED mit einer Entfernung von 5 cm plaziert. Die Suspension wurde bestrahlt, bis HPLC/ESI-MS- oder DC-Reaktionskontrolle vollen Umsatz des Cyclopropans zeigte (24–72 Stunden). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels automatischer Flashchromatographie (SiO_2 , Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat) gereinigt. Einige der Produkte wurden über präparativer HPLC unter Verwendung von Mischungen aus Wasser und Acetonitril als Eluent weiter gereinigt.

Methode B: In einem ausgeheizten Quarzrohr wurden Mesyloxyketon **29** (0.30 mmol, 1.00 Äq.) und 1-Methylimidazol (0.60 mmol, 64.0 μL , 2.00 Äq.) unter Inertgasatmosphäre in trockenem Toluol (30.0 mL, $c = 0.01$ M) gelöst. Das Reaktionsgefäß wurde entgast, in einen Rayonet-Photoreaktor plaziert und bei Raumtemperatur bestrahlt ($\lambda_{\text{max}} = 308$ nm, 16 x 8 W) bis HPLC/ESI-MS- oder DC-Reaktionskontrolle vollen Umsatz des Startmaterials zeigte (eine Stunde). Das ausgefallene Imidazoliummethansulfonatsalz wurde über Filtration aus der Suspension

entfernt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in trockenem MTBE (10.0 mL, $c = 0.05\text{M}$) gelöst und unter Inertgas in ein ausgeheiztes und mit Hantzsch-Ester (0.69 mmol, 2.30 Äq.) und Cyanoaromat (0.39 mmol, 1.30 Äq.) gefülltes 10 mL Schlenkrohr transferiert. Die Suspension wurde entgast und vor eine blaue LED mit einer Entfernung von 5 cm platziert. Die Suspension wurde bestrahlt, bis HPLC/ESI-MS- oder DC-Reaktionskontrolle vollen Umsatz des Cyclopropans zeigte (24–48 Stunden). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels automatischer Flashchromatographie (SiO_2 , Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat) gereinigt. Einige der Produkte wurden mittels präparativer HPLC unter Verwendung von Mischungen aus Wasser und Acetonitril als Eluent weiter gereinigt.

1,4-Diphenyl-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228a**)



Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 235) wurde eine Mischung aus Phenyl(phenylcyclopropyl)methanon (0.30 mmol, 66.6 mg, 1.00 Äq.) und 4-Cyanopyridin (0.39 mmol, 40.6 mg, 1.30 Äq.) für 48 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO_2 , Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 90:10 (2 CV) \rightarrow 0:100 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (63.0 mg, 0.21 mmol, 70%) als gelbes Öl erhalten.

Gemäß der allgemeinen Methode **B** (Seite 235) wurde 1,4-Diphenyl-2-mesyloxybutan-1-on (0.30 mmol, 95.4 mg, 1.00 Äq.) für eine Stunde im Rayonet-Photoreaktor mittels UV-B und nach Filtration für 48 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO_2 , Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 90:10 (2 CV) \rightarrow 0:100 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (42.0 mg, 0.14 mmol, 46%) als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.33$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.53$ (s, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.92–7.84 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.60–7.53 (m, 1H, H-4'), 7.49–7.40 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.38–7.31 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.29–7.20 (m, 5H, H-2'' + H-4'' + H-6'' + H-3''' + H-5'''), 4.04 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, H-4), 3.00–2.91 (m, 2H, H-2), 2.61–2.45 (m, 2H, H-3) ppm.

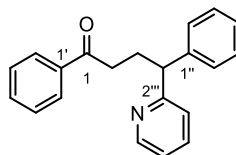
$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 199.5$ (C-1), 153.5 (C-1'''), 150.1 (C-2''' + C-6'''), 142.5 (C-1''), 136.9 (C-1'), 133.3 (C-4'), 129.0 (C-3''' + C-5'''), 128.7 (C-3' + C-5'), 128.1 (C-2' + C-6' + C-2'' + C-6''), 127.1 (C-4''), 123.3 (C-3''' + C-5'''), 49.9 (C-4), 36.5 (C-2), 29.1 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3027, 1682, 1596, 1449, 1413, 1181, 992, 752, 701$ cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 302.2 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[320]

1,4-Diphenyl-4-(pyridin-2-yl)butan-1-on (**228b**)



Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 235) wurde eine Mischung aus Phenyl(phenylcyclopropyl)methanon (0.30 mmol, 66.6 mg, 1.00 Äq.) und 2-Cyanopyridin (0.39 mmol, 37.6 μ L, 1.30 Äq.) für 48 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexane/Ethylacetat, 90:10 (2 CV) \rightarrow 0:100 (10 CV)) und präparativer HPLC (C₁₈PFP, Eluent: Wasser/Acetonitril, 50:50, t_R = 11.8 Minuten) wurde die obige Verbindung (43.0 mg, 0.14 mmol, 48%) als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.49 (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.60–8.56 (m, 1H, H-6'''), 7.91–7.83 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.62–7.56 (m, 1H, H-4'''), 7.54–7.51 (m, 1H, H-4'), 7.44–7.39 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.38–7.35 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.32–7.28 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.23–7.19 (m, 2H, H-4'' + H-3'''), 7.15–7.10 (m, 1H, H-5'''), 4.22 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, H-4), 2.98–2.93 (m, 2H, H-2), 2.73–2.65 (m, 1H, H-3_a), 2.58–2.49 (m, 1H, H-3_b) ppm.

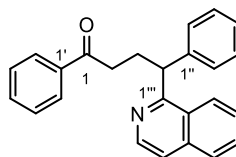
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃) δ = 200.0 (C-1), 163.1 (C-2'''), 149.0 (C-6'''), 143.0 (C-1'''), 136.8 (C-1' + C-4'''), 133.0 (C-4'), 128.7 (C-3''' + C-5'''), 128.5 (C-3' + C-5'), 128.1 (C-2' + C-6' + C-2'' + C-6''), 126.7 (C-4''), 123.0 (C-3'''), 121.6 (C-5'''), 52.6 (C-4), 36.8 (C-2), 29.4 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3060, 2931, 1682, 1589, 1449, 1433, 749, 701, 523 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 302.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 302.1540 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₁H₁₉NO + H]⁺: m/z = 302.1547).

1,4-Diphenyl-4-(isochinolin-1-yl)butan-1-on (**228c**)



Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 235) wurde eine Mischung aus Phenyl(phenylcyclopropyl)methanon (0.30 mmol, 66.6 mg, 1.00 Äq.) und 1-Cyanoisochinolin

(0.39 mmol, 60.1 mg, 1.30 Äq.) für 48 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexane/Ethylacetat, 90:10 (2 CV) → 50:50 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (62.0 mg, 0.18 mmol, 59%) als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.54$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.59$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 1H, H-8'''), 8.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1H, H-3'''), 7.92–7.86 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1H, H-6'''), 7.63–7.58 (m, 1H, H-4'''), 7.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 1H, H-7'''), 7.53–7.47 (m, 2H, H-4' + H-4'''), 7.45–7.34 (m, 4H, H-3' + H-5' + H-2'' + H-6''), 7.29–7.20 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.18–7.12 (m, 1H, H-4''), 5.08 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, H-4), 3.13–3.04 (m, 1H, H-2_a), 3.01–2.96 (m, 1H, H-2_b), 2.95–2.89 (m, 1H, H-3_a), 2.71–2.56 (m, 1H, H-3_b) ppm.

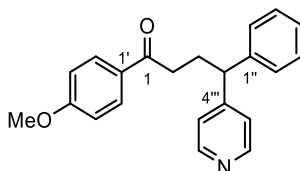
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 200.5$ (C-1), 161.4 (C-2'''), 143.6 (C-1), 141.5 (C-8'''), 136.9 (C-1'), 136.6 (C-6a'''), 132.9 (C-4'), 129.8 (C-5'''), 128.6 + 128.5 (C-3' + C-5'), 128.1 (C-2' + C-6' + C-2'' + C-6''), 127.4 (C-6'''), 127.3 (C-2a'''), 126.5 (C-4''), 125.2 (C-3'''), 119.8 (C-7'''), 47.7 (C-4), 36.9 (C-2), 30.4 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2930, 1681, 1598, 1561, 1493, 1232, 825, 746, 701$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 352.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 352.1704 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₅H₂₁NO + H]⁺: m/z = 352.1696).

1-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228d**)



Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 235) wurde eine Mischung aus (4-Methoxyphenyl)-(2-phenylcyclopropyl)methanon (0.30 mmol, 75.6 mg, 1.00 Äq.) und 4-Cyanopyridin (0.39 mmol, 40.6 mg, 1.30 Äq.) für 48 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexane/Ethylacetat, 90:10 (2 CV) → 0:100 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (49.0 mg, 0.15 mmol, 49%) als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.23$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 1:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.54$ –8.47 (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.87–7.77 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.35–7.28 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.25–7.19 (m, 5H, H-2'' + H-4'' + H-6'' + H-3''' + H-5'''), 6.91–6.86 (m, 2H, H-3' + H-5'), 4.07–3.97 (m, 1H, H-4), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 2.93–2.83 (m, 2H, H-2), 2.55–2.43 (m, 2H, H-3) ppm.

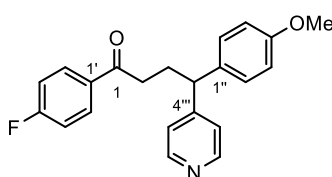
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 198.1 (C-1), 163.6 (C-4'), 154.1 (C-4'''), 149.6 (C-2''' + C-6'''), 142.4 (C-1''), 130.3 (C-2' + C-6'), 129.9 (C-1'), 129.0 (C-3'' + C-5''), 128.1 (C-2'' + C-6''), 127.1 (C-4''), 123.4 (C-3''' + C-5'''), 113.8 (C-3' + C-5'), 55.6 (OCH₃), 49.9 (C-4), 36.1 (C-2), 29.2 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1673, 1598, 1415, 1257, 1171, 1029, 984, 702 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 332.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 332.1650 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₂H₂₁NO₂ + H]⁺: m/z = 332.1645).

1-(4-Fluorophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228e**)



Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 235) wurde eine Mischung aus (4-Fluorophenyl)-(2-(4-methoxyphenyl)cyclopropyl)methanon (0.30 mmol, 81.1 mg, 1.00 Äq.) und 4-Cyanopyridin (0.39 mmol, 40.6 mg, 1.30 Äq.) für 48 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexane/Ethylacetat, 90:10 (2 CV) → 0:100 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (67.0 mg, 0.19 mmol, 64%) als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.35 (Cyclohexan/Ethylacetat = 1:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.50 (s, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.92–7.81 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.21–7.16 (m, 2H, H-3''' + H-5'''), 7.16–7.12 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.12–7.05 (m, 2H, H-3' + H-5'), 6.90–6.81 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 3.95 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, H-4), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 2.89 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, H-2), 2.56–2.35 (m, 2H, H-3) ppm.

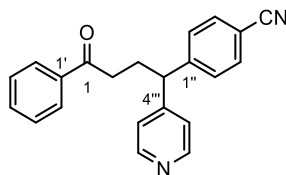
¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ = –105.10 (tt, *J* = 8.5, 5.3 Hz) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) δ = 197.8 (C-1), 165.74 (d, ¹J_{CF} = 255.0 Hz, C-4'), 158.5 (C-4''), 153.9 (C-4'''), 149.8 (C-2''' + C-6'''), 134.2 (C-1''), 133.18 (d, ⁴J_{CF} = 3.0 Hz, C-1'), 130.6 (d, ³J_{CF} = 9.4 Hz, C-2' + C-6'), 128.9 (C-2'' + C-6''), 123.1 (C-3'' + C-5''), 115.68 (d, ²J_{CF} = 21.8 Hz, C-3' + C-5'), 114.2 (C-3'' + C-5''), 55.3 (OCH₃), 48.9 (C-4), 36.3 (C-2), 29.1 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2935, 1682, 1596, 1509, 1247, 1229, 1156, 809, 560 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 350.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 350.1558 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₂H₂₀FNO₂ + H]⁺: m/z = 350.1551).

1-Phenyl-4-(4-cyanophenyl)-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228f**)

Gemäß der allgemeinen Methode **A** (Seite 235) wurde eine Mischung aus (Phenyl)-(2-(4-cyanophenyl)cyclopropyl)methanon (0.30 mmol, 74.1 mg, 1.00 Äq.) und 4-Cyanopyridin (0.39 mmol, 40.6 mg, 1.30 Äq.) für 48 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexane/Ethylacetat, 90:10 (2 CV) → 0:100 (10 CV)) wurde die obige Verbindung (67.0 mg, 0.20 mmol, 68%) als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.21$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 1:1).

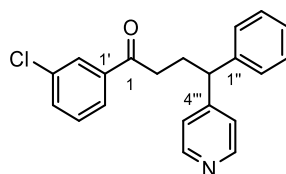
¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.60\text{--}8.48$ (m, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.88–7.80 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.64–7.58 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.58–7.52 (m, 1H, H-4'), 7.46–7.39 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.38–7.33 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.22–7.15 (m, 2H, H-3''' + H-6'''), 4.12 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, H-4), 2.92 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, H-2), 2.57–2.45 (m, 2H, H-3) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 198.8$ (C-1), 152.1 (C-4'''), 149.9 (C-2''' + C-6'''), 147.9 (C-1''), 136.5 (C-1'), 133.4 (C-4'), 132.7 (C-3'' + C-5''), 128.8 (C-2'' + C-6''), 128.7 (C-3' + C-5'), 127.9 (C-2' + C-6'), 123.3 (C-3''' + C-5'''), 118.5 (CN), 111.1 (C-4''), 49.6 (C-4), 35.9 (C-2), 28.5 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2927, 2228, 1721, 1683, 1596, 1448, 1253, 747, 691, 598$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 327.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 327.1498 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₂H₁₈N₂O + H]⁺: m/z = 327.1492).

1-(3-Chlorophenyl)-4-phenyl-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228g**)

Gemäß der allgemeinen Methode **B** (Seite 235) wurde 1-(3-Chlorophenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (0.30 mmol, 106 mg, 1.00 Äq.) für eine Stunde im Rayonet-Photoreaktor mittels UV-B und nach Filtration für 48 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 90:10 (2 CV) → 0:100 (10 CV)) und präparativer HPLC (C₁₈PFP, Eluent: Wasser/Acetonitril, 45:55, t_R = 18.0 Minuten) wurde die obige Verbindung (38.0 mg, 0.11 mmol, 38%) als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.33 (Cyclohexan/Ethylacetat = 1:1).

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.52 (s, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.82 (t, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, H-2'), 7.71 (dt, ³J_{HH} = 7.9, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H, H-6'), 7.51 (ddd, ³J_{HH} = 7.9, ⁴J_{HH} = 1.9, 1.4 Hz, 1H, H-4'), 7.40–7.35 (m, 1H, H-5'), 7.35–7.30 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.25–7.19 (m, 5H, H-2'' + H-4'' + H-6'' + H-3''' + H-5'''), 4.01 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, H-4), 2.94–2.86 (m, 2H, H-2), 2.57–2.44 (m, 2H, H-3) ppm.

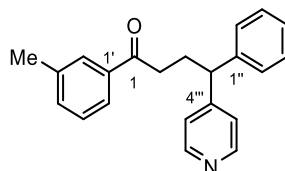
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 198.1 (C-1), 153.6 (C-4'''), 149.8 (C-2''' + C-6'''), 142.1 (C-1''), 138.3 (C-1'), 135.0 (C-3'), 133.1 (C-4'), 130.0 (C-5'), 129.0 (C-3'' + C-5''), 128.1 (C-2'), 128.0 (C-2'' + C-6''), 127.1 (C-4''), 126.0 (C-6'), 123.2 (C-3''' + C-5'''), 49.7 (C-4), 36.5 (C-2), 28.8 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3026, 1686, 1595, 1414, 1224, 1202, 995, 768, 744, 701, 558 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 336.1 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 336.1553 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₁H₁₈ClNO + H]⁺: m/z = 336.1550).

1-(3-Methylphenyl)-4-phenyl-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228h**)



Gemäß der allgemeinen Methode **B** (Seite 235) wurde 1-(3-Methylphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (0.30 mmol, 99.6 mg, 1.00 Äq.) für eine Stunde im Rayonet-Photoreaktor mittels UV-B und nach Filtration für 48 Stunden mit einer Kessil-LED bestrahlt. Nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 90:10 (2 CV) → 0:100 (10 CV)) und präparativer HPLC (C₁₈PFP, Eluent: Wasser/Acetonitril, 90:10 → 10:90, t_R = 15.3 Minuten) wurde die obige Verbindung (49.0 mg, 0.16 mmol, 52%) als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.14 (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.53 (s, 2H, H-2''' + H-6'''), 7.70–7.63 (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.41–7.31 (m, 4H, H-4'-5', H-3'' + H-5''), 7.30–7.20 (m, 5H, H-2'' + H-4'' + H-6'' + H-3''' + H-5'''), 4.04 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, H-4), 2.94 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, H-2), 2.57–2.46 (m, 2H, H-3), 2.40 (s, 3H, C-3'-CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl_3) δ = 199.7 (C-1), 153.6 (C-4'''), 149.9 (C-2''' + C-6'''), 142.4 (C-1''), 138.4 (C-3'), 136.8 (C-1'), 133.9 (C-2'), 128.9 (C-3'' + C-5''), 128.5 (C-4' + C-6'), 128.0 (C-2'' + C-6''), 127.0 (C-4''), 125.2 (C-5'), 123.3 (C-3''' + C-5'''), 49.8 (C-4), 36.5 (C-2), 29.1 (C-3), 21.4 (C-3'- CH_3) ppm.

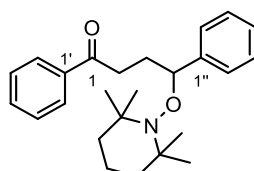
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3026, 1681, 1595, 1414, 1257, 1178, 993, 770, 701, 558 cm^{-1} .

ESI-MS (+ / m/z in %): 316.1 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 316.1702 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (berechnet für $[\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO} + \text{H}]^+$: m/z = 316.1696).

5.3.8 Weitere Folgeprodukte

1,4-Diphenyl-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)butan-1-on (**235a**)



Zu einer Lösung von (Phenyl)-(2-phenylcyclopropyl)methanon (0.90 mmol, 200 mg, 1.00 Äq.), *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (0.01 mmol, 2.95 mg, 0.50 mol%) und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO, 0.99 mmol, 155 mg, 1.10 Äq.) in Acetonitril (9.00 mL, c = 0.10 M) in einem ausgeheiztem 10 mL Schlenkrohr wurden *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (TMEDA, 1.35 mmol, 204 μL , 1.50 Äq.) und Gadolinium(III)-trifluormethansulfonat (0.09 mmol, 54.4 mg, 0.10 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung entgast. Die Reaktion wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur mit einem Abstand von 5 cm mit einer Kessil-LED bestrahlt. Die Titelverbindung (1.46 g, 8.40 mmol, 84%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 50g, SiO_2 , Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, isokratisch, 95:5) als leicht gelbes Öl erhalten.

R_f = 0.50 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$, COSY (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.84–7.76 (m, 2H, H-2' + H-6), 7.54–7.46 (m, 1H, H-4'), 7.43–7.36 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.37–7.20 (m, 5H, H-2''-6''), 4.86–4.68 (m, 1H, H-4), 2.82–2.66 (m, 2H, H-2), 2.60–2.43 (m, 1H, H-3_a), 2.32–2.15 (m, 1H, H-3_b), 1.61–0.48 (m, 18H, H-3'''-5''' + C-2'''- CH_3 + C-6'''- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3) δ = 200.0 (C-1), 143.2 (C-1''), 137.0 (C-1'), 133.0 (C-4'), 128.6 (C-3' + C-5'), 128.2 (C-2'' + C-6''), 128.1 (C-2' + C-6'), 127.8 (C-3'' + C-5''), 127.4 (C-4''), 86.6 (C-4), 60.1 + 59.7 (C-2''' + C-6'''), 40.6 (C_{TEMPO}), 34.6 (C-2), 34.1 (C_{TEMPO}), 30.5 (C-3), 20.5 (C_{TEMPO}), 17.3 (C_{TEMPO}) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2971, 2932, 1687, 1493, 1375, 1260, 1003, 754, 701 cm^{-1} .

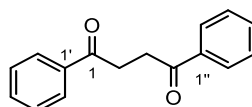
ESI-MS (+ / m/z in %): 380.3 (100) [M + H]⁺.

HR-ESI-MS (+ / m/z): 380.2581 [M + H]⁺ (berechnet für [C₂₅H₃₃NO₂ + H]⁺: m/z = 380.2584).

Schmelzbereich: 45–49 °C (Cyclohexan/Ethylacetat).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[321]

1,4-Diphenylbutan-1,4-dion (**236a**)



Gemäß einer modifizierten Vorschrift der Gruppe um Studer^[270] wurde 1,4-Diphenyl-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)butan-1-on (0.14 mmol, 51.1 mg, 1.00 Äq.) in Dichlormethan (1.40 mL, c = 0.10 M) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde unter Schutzgas *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA, 70%, 0.15 mmol, 38.0 mg, 1.10 Äq.) gegeben und die Suspension für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssige Perbenzoesäure wurde unter Kühlung vorsichtig mit Natriumthiosulfatlösung (gesättigt, 20.0 mL) neutralisiert und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 25.0 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand über automatische Flashchromatographie (KP-Sil 25g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 95:5 (5 CV) → 80:20 (10 CV)) gereinigt. Die Titelverbindung (20.0 mg, 0.08 mmol, 60%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.25 (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.12–8.01 (m, 4H, H-2' + H-6' + H-2'' + H-6''), 7.62–7.54 (m, 2H, H-4' + H-4''), 7.52–7.44 (m, 4H, H-3' + H-5' + H-3'' + H-5''), 3.47 (s, 4H, H-2 + H-3) ppm.

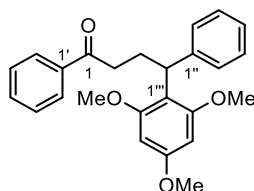
¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃) δ = 198.8 (C-1 + C-4), 136.9 (C-1' + C-1''), 133.3 (C-4' + C-4''), 128.7 (C-3' + C-5' + C-3'' + C-5''), 128.2 (C-2' + C-6' + C-2'' + C-6''), 32.7 (C-2 + C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1677, 1594, 1447, 1355, 1223, 991, 738, 694 cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 239.1 (100) [M + H]⁺.

Schmelzbereich: 145–146 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[322] 150–152 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[322]

1,4-Diphenyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)butan-1-on (**241a**)

Methode A: Nach einer modifizierten Methode der Gruppe um Moran^[271] wurde Methansulfonsäure (0.02 mmol, 1.30 μ L, 0.10 Äq.) zu einer Lösung von (Phenyl)-(2-phenylcyclopropyl)methanon (0.20 mmol, 44.4 mg, 1.00 Äq.) und 1,3,5-Trimethoxybenzol (0.40 mmol, 67.0 mg, 2.00 Äq.) in Hexafluorisopropanol (0.10 mL, $c = 2.00$ M) gegeben und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die Titelverbindung (64.7 mg, 0.17 mmol, 83%) nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 25g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 93:7 (2 CV) \rightarrow 50:50 (10 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

Methode B: Eine Lösung von 1,4-Diphenyl-2-mesyloxybutan-1-on (0.30 mmol, 95.4 mg, 1.00 Äq.), 1,3,5-Trimethoxybenzol (0.60 mmol, 101 mg, 2.00 Äq.) und 1-Methylimidazol (0.24 mmol, 19.3 μ L, 0.80 Äq.) in Toluol (30.0 mL, $c = 0.01$ M) wurde für eine Stunde im Rayonet-Photoreaktor ($\lambda_{\text{max}} = 308$ nm, 16 x 8 W) bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Hexafluorisopropanol (0.20 mL, $c = 2.00$ M) gelöst und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (52.7 mg, 0.14 mmol, 45%) wurde nach automatischer Flashchromatographie (KP-Sil 25g, SiO₂, Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat, 93:7 (2 CV) \rightarrow 50:50 (10 CV)) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_f = 0.34$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.90\text{--}7.81$ (m, 2H, H-2' + H-6'), 7.57–7.45 (m, 1H, H-4'), 7.46–7.34 (m, 2H, H-3' + H-5'), 7.38–7.28 (m, 2H, H-2'' + H-6''), 7.27–7.16 (m, 2H, H-3'' + H-5''), 7.16–7.04 (m, 1H, H-4''), 6.09 (s, 2H, H-3''' + H-5'''), 4.72–4.60 (m, 1H, H-4), 3.78 (s, 3H, *p*-OCH₃), 3.66 (s, 6H, *o*-OCH₃), 3.04–2.73 (m, 2H, H-2), 2.74–2.49 (m, 2H, H-3) ppm.

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 200.9$ (C-1), 159.7 (C-4'''), 159.3 (C-2''' + C-6'''), 145.2 (C-1''), 137.2 (C-1'), 132.6 (C-4'), 128.4 (C-3' + C-5'), 128.1 (C-2' + C-6'), 127.9 (C-2'' + C-6''), 127.6 (C-3'' + C-5''), 125.2 (C-4''), 112.8 (C-1'''), 91.1 (C-3''' + C-5'''), 55.6 (*o*-OCH₃), 55.2 (*p*-OCH₃), 38.7 (C-4), 37.5 (C-2), 26.6 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2937, 1682, 1600, 1451, 1204, 1149, 1116, 741, 698$ cm⁻¹.

ESI-MS (+ / m/z in %): 413.2 (100) [M + Na]⁺.

Schmelzbereich: 93–94 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)(Lit.:^[271] 96–97 °C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[271]

6. Literaturverzeichnis

- [1] R. J. Nicholls, R. S. J. Tol, *Philos. Trans. R. Soc. A* **2006**, *364*, 1073-1095.
- [2] R. Pachauri, A. Reisinger, *Cambridge University Press*, **2008**.
- [3] R. K. Pachauri, Allen, M. R., Barros, V. R., Broome, J., Cramer, W., Christ, R., Church, J. A., Clarke, L., Dahe, Q., Dasgupta, P., Dubash, N. K., Edenhofer, O., Elgizouli, I., Field, C. B., Forster, P., Friedlingstein, P., Fuglestvedt, J., Gomez-Echeverri, L., Hallegatte, S., Hegerl, G., Howden, M., Jiang, K., Jimenez Cisneroz, B., Kattsov, V., Lee, H., Mach, K. J., Marotzke, J., Mastrandrea, M. D., Meyer, L., Minx, J., Muluetta, Y., O'Brien, K., Oppenheimer, M., Pereira, J. J., Pichs-Madruga, R., Plattner, G. K., Pörtner, H. O., Power, S. B., Preston, B., Ravindranath, N. H., Reisinger, A., Riahi, K., Rusticucci, M., Scholes, R., Seyboth, K., Sokona, Y., Stavins, R., Stocker, T. F., Tschakert, P., van Vuuren, D. and van Ypserle, J. P., *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* IPCC, Geneva, Switzerland, **2014**.
- [4] C. Kemfert, B. Praetorius, *Vierteljahrshefte zur Wirtschaftsforschung* **2005**, *74*, 133-136.
- [5] H. Hausner, *WiSt - Wirtschaftswissenschaftliches Studium* **2019**, *48*, 51-54.
- [6] T. Kompas, V. H. Pham, T. N. Che, *Earth's Future* **2018**, *6*, 1153-1173.
- [7] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**.
- [8] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301-312.
- [9] A. Albini, M. Fagnoni, *Green Chemistry* **2004**, *6*, 1-6.
- [10] S. Protti, S. Manzini, M. Fagnoni, A. Albini, in *Eco-Friendly Synthesis of Fine Chemicals* (Ed.: R. Ballini), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2009**, pp. 80-111.
- [11] C. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York, **2010**.
- [12] M. A. Matthews, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1305-1308.
- [13] G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385-394.
- [14] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 132-148.
- [15] M. K. E. L. Planck, *Verhandl. Dtsc. Phys. Ges.* **1900**, *2*, 237.
- [16] A. Jablonski, *Nature* **1933**, *131*, 839-840.
- [17] J. Franck, E. G. Dymond, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1926**, *21*, 536-542.
- [18] E. Condon, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182-1201.
- [19] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [20] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14-19.
- [21] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*, University Science Books, Sausalito, CA, **2009**.
- [22] J. C. Koziar, D. O. Cowan, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 334-341.
- [23] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, Springer, **2007**, pp. 117-214.
- [24] M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834-2838.
- [25] J. Mattay, A. G. Griesbeck, in *Photochemical Key Steps in Organic Synthesis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1994**, pp. 11-118.
- [26] N. J. Turro, in *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, **1991**.
- [27] J. A. Dantas, J. T. M. Correia, M. W. Paixão, A. G. Corrêa, *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 506-520.
- [28] G. Quinkert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, *14*, 790-800.

- [29] G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401-449.
- [30] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55-75.
- [31] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850.
- [32] A. Terenin, V. Ermolaev, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1956**, *52*, 1042-1052.
- [33] J. Zhao, W. Wu, J. Sun, S. Guo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5323-5351.
- [34] H. Trommsdorff, *Ann. Pharm.* **1834**, *11*, 190-207.
- [35] H. D. Roth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 1193-1207.
- [36] E. E. van Tamelen, S. H. Levin, G. Brenner, J. Wolinsky, P. E. Aldrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1666-1678.
- [37] T. Matsuura, Y. Sata, K. Ogura, M. Mori, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 4627-4630.
- [38] D. Arigoni, H. Bosshard, H. Bruderer, G. Büchi, O. Jeger, L. J. Krebaum, *Helv. Chim. Acta* **1957**, *40*, 1732-1749.
- [39] A. Natarajan, C. K. Tsai, S. I. Khan, P. McCarren, K. N. Houk, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9846-9847.
- [40] A. Natarajan, C. Tsai, S. I. Khan, P. McCarren, K. Houk, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9846-9847.
- [41] G. Wald, *Nature* **1968**, *219*, 800-807.
- [42] C. Redwood, M. Bayda, J. Saltiel, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 716-721.
- [43] R. G. W. Norrish, F. W. Kirkbride, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1518-1530.
- [44] N. Yang, D.-D. H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2913-2914.
- [45] P. Wessig, O. Mühlhng, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 865-893.
- [46] P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 83-91.
- [47] T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2738-2739.
- [48] W. Fuß, C. Kosmidis, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4178-4182.
- [49] H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 183-184.
- [50] J. Anderson, C. Reese, *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 217.
- [51] D. H. R. Barton, J. M. Beaton, L. E. Geller, M. M. Pechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2640-2641.
- [52] B. Singh, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6911-6916.
- [53] B. Singh, A. Zweig, J. Gallivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1199-1206.
- [54] C. u. M. Nunes, I. Reva, R. Fausto, *J. Org. Chem* **2013**, *78*, 10657-10665.
- [55] C. M. Nunes, I. Reva, T. M. V. D. Pinho e Melo, R. Fausto, T. Šolomek, T. Bally, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18911-18923.
- [56] S. Rajam, R. S. Murthy, A. V. Jadhav, Q. Li, C. Keller, C. Carra, T. C. Pace, C. Bohne, B. S. Ault, A. D. Gudmundsdottir, *J. Org. Chem* **2011**, *76*, 9934-9945.
- [57] A. G. Griesbeck, M. Franke, J. Neudörfel, H. Kotaka, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 127-134.
- [58] S. Pusch, T. Opatz, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5430-5433.
- [59] S. Pusch, D. Kowalczyk, T. Opatz, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4170-4178.
- [60] R. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395-397.
- [61] R. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797-869.
- [62] E. C. Friedberg, *Nature* **2003**, *421*, 436-440.
- [63] E. Paterno, G. Chieffi, *Gazz. Chim. Ital.* **1909**, *39*, 341-361.
- [64] G. Büchi, C. G. Inman, E. Lipinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4327-4331.
- [65] P. DeMayo, H. Takeshita, and A. B. M. A. Sattar., *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 97-132.
- [66] S. C. Freilich, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3819-3822.
- [67] S. C. Freilich, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6255-6257.
- [68] A. Ledwith, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 133-139.
- [69] T. Asanuma, M. Yamamoto, Y. Nishijima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 608-609.

- [70] T. Asanuma, T. Gotoh, A. Tsuchida, M. Yamamoto, Y. Nishijima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 485-486.
- [71] T. Van Bergen, D. M. Hedstrand, W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4953-4962.
- [72] D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, *322*, 77.
- [73] M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12886-12887.
- [74] J. M. Narayanam, J. W. Tucker, C. R. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8756-8757.
- [75] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322-5363.
- [76] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075-10166.
- [77] I. R. Gould, J. E. Moser, B. Armitage, S. Farid, *Res. Chem. Intermed.* **1995**, *21*, 793-806.
- [78] S. L. Mattes, S. Farid, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 80-86.
- [79] Y. Yoshimi, *J. Photochem. Photobiol., A* **2017**, *342*, 116-130.
- [80] K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035-10074.
- [81] H. Saito, T. Kanetake, K. Osaka, K. Maeda, T. Morita, Y. Yoshimi, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1645-1648.
- [82] B. J. Shields, B. Kudisch, G. D. Scholes, A. G. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3035-3039.
- [83] J. W. Tucker, C. R. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617-1622.
- [84] B. Lipp, T. Opatz, in *Photochemistry, Vol. 46*, The Royal Society of Chemistry, Croydon, UK, **2019**, pp. 370-394.
- [85] G. Bergonzini, C. S. Schindler, C.-J. Wallentin, E. N. Jacobsen, C. R. J. Stephenson, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 112-116.
- [86] D. Uraguchi, N. Kinoshita, T. Kizu, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13768-13771.
- [87] L. Ruiz Espelt, I. S. McPherson, E. M. Wiensch, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2452-2455.
- [88] A. G. Amador, E. M. Sherbrook, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4722-4725.
- [89] H. Huo, K. Harms, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6936-6939.
- [90] H. Huo, C. Wang, K. Harms, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9551-9554.
- [91] X. Shen, Y. Li, Z. Wen, S. Cao, X. Hou, L. Gong, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4562-4568.
- [92] M. Rueping, C. Vila, A. Szadkowska, R. M. Koenigs, J. Fronert, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2810-2815.
- [93] D. C. Fabry, M. Rueping, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1969-1979.
- [94] M. Rueping, S. Zhu, R. M. Koenigs, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12709-12711.
- [95] G. Zhao, C. Yang, L. Guo, H. Sun, C. Chen, W. Xia, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2337-2339.
- [96] M. Rueping, S. Zhu, R. M. Koenigs, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8679-8681.
- [97] D. B. Freeman, L. Furst, A. G. Condie, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 94-97.
- [98] S. Otto, A. M. Nauth, E. Ermilov, N. Scholz, A. Friedrich, U. Resch-Genger, S. Lochbrunner, T. Opatz, K. Heinze, *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 344-349.
- [99] A. M. Nauth, J. C. Orejarena Pacheco, S. Pusch, T. Opatz, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 6966-6974.
- [100] A. M. Nauth, E. Schechtel, R. Dören, W. Tremel, T. Opatz, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14169-14177.
- [101] J. Brecht, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1924**, *437*, 1-13.
- [102] J. L. Jeffrey, J. A. Terrett, D. W. MacMillan, *Science* **2015**, *349*, 1532-1536.
- [103] S. B. Nagode, R. Kant, N. Rastogi, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6249-6254.
- [104] S. Protti, M. Fagnoni, D. Ravelli, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1516-1523.
- [105] A. Banerjee, Z. Lei, M.-Y. Ngai, *Synthesis* **2019**, *51*, 303-333.
- [106] H. Rinderhagen, P. A. Waske, J. Mattay, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6589-6593.
- [107] S. Maity, M. Zhu, R. S. Shinabery, N. Zheng, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 222-226.
- [108] L. Feng, H. Yan, C. Yang, D. Chen, W. Xia, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7008-7022.

- [109] J. Luis-Barrera, V. Laina-Martín, T. Rigotti, F. Peccati, X. Solans-Monfort, M. Sodupe, R. Mas-Ballesté, M. Liras, J. Alemán, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 7826-7830.
- [110] J. Xuan, X.-K. He, W.-J. Xiao, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2546-2556.
- [111] Z. Lu, J. D. Parrish, T. P. Yoon, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 4270-4278.
- [112] Z. Lu, M. Shen, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1162-1164.
- [113] A. G. Amador, E. M. Sherbrook, Z. Lu, T. P. Yoon, *Synthesis* **2018**, *50*, 539-547.
- [114] X. Huang, J. Lin, T. Shen, K. Harms, M. Marchini, P. Ceroni, E. Meggers, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 5454-5458.
- [115] H. G. Roth, N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Synlett* **2016**, *27*, 714-723.
- [116] G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29-68.
- [117] J. Collin, N. Giuseppone, P. Van de Weghe, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 117-144.
- [118] U. Ladziata, *Arkivoc* **2014**, *2014*, 307-336.
- [119] J. Xuan, X.-D. Xia, T.-T. Zeng, Z.-J. Feng, J.-R. Chen, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5653-5656.
- [120] S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1600-1601.
- [121] T.-T. Zeng, J. Xuan, W. Ding, K. Wang, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4070-4073.
- [122] B.-G. Cai, Z.-L. Chen, G.-Y. Xu, J. Xuan, W.-J. Xiao, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4234-4238.
- [123] B. S. Karki, L. Devi, A. Pokhriyal, R. Kant, N. Rastogi, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 4793-4797.
- [124] L. Chen, H. Li, P. Li, L. Wang, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3646-3649.
- [125] H. Wang, Y. Ren, K. Wang, Y. Man, Y. Xiang, N. Li, B. Tang, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9644-9647.
- [126] C. Zheng, S.-L. You, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2498-2518.
- [127] Z.-L. Xia, Q.-F. Xu-Xu, C. Zheng, S.-L. You, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 286-300.
- [128] E. Speckmeier, C. Padié, K. Zeitler, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4818-4821.
- [129] M. Neumann, S. Földner, B. König, K. Zeitler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 951-954.
- [130] L. J. Rono, H. G. Yayla, D. Y. Wang, M. F. Armstrong, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17735-17738.
- [131] Á. Gutiérrez-Bonet, J. C. Tellis, J. K. Matsui, B. A. Vara, G. A. Molander, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8004-8008.
- [132] H. Chen, D. Anand, L. Zhou, *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 661-664.
- [133] L. Buzzetti, A. Prieto, S. R. Roy, P. Melchiorre, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 15039-15043.
- [134] W. Chen, Z. Liu, J. Tian, J. Li, J. Ma, X. Cheng, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12312-12315.
- [135] J. Zhang, M.-Z. Jin, W. Zhang, L. Yang, Z.-L. Liu, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9687-9689.
- [136] H.-H. Zhang, Q. Liu, K. Feng, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Langmuir* **2012**, *28*, 8224-8229.
- [137] M.-Z. Jin, L. Yang, L.-M. Wu, Y.-C. Liu, Z.-L. Liu, *Chem. Commun.* **1998**, 2451-2452.
- [138] J. Jung, J. Kim, G. Park, Y. You, E. J. Cho, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 74-80.
- [139] H.-Y. Tu, S. Zhu, F.-L. Qing, L. Chu, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12710-12713.
- [140] W. Huang, X. Cheng, *Synlett* **2017**, *28*, 148-158.
- [141] P.-Z. Wang, J.-R. Chen, W.-J. Xiao, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 6936-6951.
- [142] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2269-2281.
- [143] U. Wille, E. Juaristi, *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry, 6 Volume Set, Vol. 1*, John Wiley & Sons, **2017**.
- [144] O. Ermer, J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* **1968**, *72*, 896 - 901.
- [145] A. Padwa, in *Adv. Heterocycl. Chem., Vol. 99* (Ed.: A. R. Katritzky), Academic Press, **2010**, pp. 1-31.
- [146] T. Dudev, C. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4450-4458.
- [147] L. Soullart, N. Cramer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9410-9464.
- [148] P. Tang, Y. Qin, *Synthesis* **2012**, *44*, 2969-2984.

- [149] S. J. Gharpure, L. N. Nanda, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 711-720.
- [150] M. Ichikawa, S. Aoyagi, C. Kibayashi, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2327-2329.
- [151] R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc., Trans.* **1915**, *107*, 1080-1106.
- [152] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, **2012**.
- [153] R. Shang, L. Ilies, E. Nakamura, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9086-9139.
- [154] D.-S. Kim, W.-J. Park, C.-H. Jun, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8977-9015.
- [155] J. A. Labinger, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8483-8496.
- [156] P. Gandeepan, T. Müller, D. Zell, G. Cera, S. Warratz, L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2192-2452.
- [157] Q. Zhao, G. Meng, S. P. Nolan, M. Szostak, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1981-2048.
- [158] J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 238-244.
- [159] G. Fumagalli, S. Stanton, J. F. Bower, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9404-9432.
- [160] A. D. Walsh, *Nature* **1947**, *159*, 165-165.
- [161] W. A. Bennett, *J. Chem. Educ.* **1967**, *44*, 17.
- [162] C. D. Lawrence, C. F. H. Tipper, *J. Chem. Soc.* **1955**, 713-716.
- [163] L. Saya, G. Bhargava, M. A. Navarro, M. Gulías, F. López, I. Fernández, L. Castedo, J. L. Mascareñas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9886-9890.
- [164] R. Tombe, T. Kurahashi, S. Matsubara, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1791-1793.
- [165] L. Liu, J. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5348-5349.
- [166] T. Tamaki, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12273-12276.
- [167] S. Ogoshi, M. Nagata, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5350-5351.
- [168] T. Tamaki, M. Nagata, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10083-10091.
- [169] W. Hao, J. H. Harenberg, X. Wu, S. N. MacMillan, S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3514-3517.
- [170] T. M. P. e Melo, C. S. Lopes, A. M. A. R. Gonsalves, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7217-7220.
- [171] F. Palacios, A. M. Ochoa de Retana, J. I. Gil, J. M. Ezpeleta, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3213-3217.
- [172] F. Palacios, A. M. O. de Retana, J. I. Gil, J. M. Alonso, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 8937-8947.
- [173] V. Nair, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 4831-4833.
- [174] M. José Alves, T. L. Gilchrist, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 299-304.
- [175] L. S. Hegedus, A. Kramer, C. Yijun, *Organometallics* **1985**, *4*, 1747-1750.
- [176] A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, A. A. Amer, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6003-6006.
- [177] A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3363-3401.
- [178] A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, N. V. Rostovskii, *Tetrahedron* **2019**.
- [179] F. Palacios, Ana María O. de Retana, Eduardo M. de Marigorta, Jesús M. de los Santos, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 2401-2414.
- [180] T. Li, X. Xin, C. Wang, D. Wang, F. Wu, X. Li, B. Wan, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4806-4809.
- [181] T. Li, H. Yan, X. Li, C. Wang, B. Wan, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 12031-12037.
- [182] L. Zhu, Y. Yu, Z. Mao, X. Huang, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 30-33.
- [183] K. G. Maskill, J. P. Knowles, L. D. Elliott, R. W. Alder, K. I. Booker-Milburn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 1499-1502.
- [184] E. E. Blackham, J. P. Knowles, J. Burgess, K. I. Booker-Milburn, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2302-2307.
- [185] A. Luque, J. Paternoga, T. Opatz, *Chem. Eur. J.*, *accepted manuscript*.
<https://doi.org/10.1002/chem.202004178>
- [186] F. Chen, T. Shen, Y. Cui, N. Jiao, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4926-4929.
- [187] A. V. Galenko, A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, M. S. Avdontceva, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 1940-1951.
- [188] N. V. Rostovskii, J. O. Ruvinskaya, M. S. Novikov, A. F. Khlebnikov, I. A. Smetanin, A. V. Agafonova, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 256-268.

- [189] Y. F. Wang, K. K. Toh, J. Y. Lee, S. Chiba, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5927-5931.
- [190] D. A. Candito, M. Lautens, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3312-3315.
- [191] H. Alper, T. Sakakibara, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 1541-1543.
- [192] A. Padwa, T. Stengel, *Arkivoc* **2005**, *21*, 32.
- [193] S. Pusch, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2018**.
- [194] S. Auricchio, A. Bini, E. Pastormerlo, A. M. Truscello, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10911-10920.
- [195] M. I. Komendantov, R. R. Bekmukhametov, *ChemInform* **1978**, *9*.
- [196] M. I. Komendantov, R. R. Bekmukhametov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1977**, *11*, 1570-1571.
- [197] Z.-W. Chen, L. Zheng, J. Liu, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 3051-3060.
- [198] S. Ngwerume, J. E. Camp, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1857-1859.
- [199] J. Paternoga, T. Opatz, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 7067-7078.
- [200] T. V. Hansen, P. Wu, V. V. Fokin, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7761-7764.
- [201] C. Changtam, P. Hongmanee, A. Suksamrarn, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 4446-4457.
- [202] W. M. Haynes, *CRC Handb. Chem. Phys.*, 95th ed., CRC press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, **2014**.
- [203] S. Pusch, D. Schollmeyer, T. Opatz, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3043-3045.
- [204] S. Pusch, A. Tröster, D. Lefrancois, P. Farahani, A. Dreuw, T. Bach, T. Opatz, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 964-972.
- [205] S. Auricchio, S. Grassi, L. Malpezzi, A. Sarzi Sartori, A. M. Truscello, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 1183-1187.
- [206] S. Auricchio, A. M. Truscello, M. Lauria, S. V. Meille, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7441-7449.
- [207] P. Vanysek, in *CRC Handb. Chem. Phys.*, 94th ed., CRC press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, **2014**.
- [208] F. Palacios, A. M. Ochoa de Retana, J. I. Gil, R. López de Munain, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2405-2408.
- [209] E. E. Galenko, A. V. Galenko, A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 18172-18176.
- [210] E. W. Garbisch Jr, S. M. Schildcrout, D. B. Patterson, C. M. Sprecher, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2932-2944.
- [211] E. J. Corey, W. L. Mock, D. J. Pasto, *Tetrahedron Lett.* **1961**, *2*, 347-352.
- [212] T. Y. Ko, S. W. Youn, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 1934-1941.
- [213] S. Sato, H. Kato, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 1014-1014.
- [214] B. Singh, G. Y. Leshner, *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 2085-2091.
- [215] S. A. Patil, P. A. Medina, D. Gonzalez-Flores, J. K. Vohs, S. Dever, L. W. Pineda, M. L. Montero, B. D. Fahlman, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2349-2364.
- [216] I. Lagoja, C. Pannecouque, G. Griffioen, S. Wera, V. M. Rojasdelaparra, A. Van Aerschot, *Eur. J. Pharm. Sci.* **2011**, *43*, 386-392.
- [217] E. Brüllingen, J.-M. Neudörfl, B. Goldfuss, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 4787-4799.
- [218] J. Streuff, M. Feurer, P. Bichovski, G. Frey, U. Gellrich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 8661-8664.
- [219] G. F. Koser, A. G. Releniyi, A. N. Kalos, L. Rebrovic, R. H. Wettach, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2487-2489.
- [220] A. Tanaka, K. Moriyama, H. Togo, *Synlett* **2011**, *2011*, 1853-1858.
- [221] M. Geffe, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2016**.
- [222] H. Stetter, G. Dämbkes, *Synthesis* **1977**, *1977*, 403-404.
- [223] I. Piel, M. D. Pawelczyk, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5475-5484.
- [224] J. Pesch, K. Harms, T. Bach, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 2025-2035.
- [225] D. Prat, O. Pardigon, H.-W. Flemming, S. Letestu, V. r. Ducandas, P. Isnard, E. Guntrum, T. Senac, S. p. Ruisseau, P. Cruciani, *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 1517-1525.

- [226] G. P. Nilles, R. D. Schuetz, *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 267.
- [227] S. Ma, L. Lu, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9645-9660.
- [228] L. Lu, G. Chen, S. Ma, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 835-838.
- [229] M. E. Scott, Y. Bethuel, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1482-1483.
- [230] J. Yadav, B. Reddy, G. Kondaji, J. S. S. Reddy, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 879-882.
- [231] C. R. Johnson, J. P. Lockard, E. R. Kennedy, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 264-271.
- [232] A. F. G. Goldberg, N. R. O'Connor, R. A. Craig, B. M. Stoltz, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5314-5317.
- [233] N. Netz, C. Díez-Poza, A. Barbero, T. Opatz, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 4580-4599.
- [234] R. J. Paxton, R. J. K. Taylor, *Synlett* **2007**, *2007*, 0633-0637.
- [235] T. F. Schneider, J. Kaschel, D. B. Werz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5504-5523.
- [236] H. K. Grover, M. R. Emmett, M. A. Kerr, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 655-671.
- [237] P. L. Métra, M. D. Sutherland, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1749-1752.
- [238] T. Heß, C. Zdero, F. Bohlmann, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5643-5646.
- [239] A. Seawright, J. Hrdlicka, J. Lee, E. Ogunsan, *J. Appl. Toxicol.* **1982**, *2*, 75-82.
- [240] E. L. Ghisalberty, *Phytochemistry* **1993**, *35*, 7-33.
- [241] T. Tamaki, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12067-12070.
- [242] G. Jiang, B. List, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10022-10024.
- [243] H. Park, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 734-735.
- [244] N. Nomura, J. Jin, H. Park, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 459-460.
- [245] S. Movahhed, J. Westphal, M. Dindaroğlu, A. Falk, H.-G. Schmalz, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7381-7384.
- [246] M. Renom-Carrasco, L. Lefort, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5038-5060.
- [247] N. Carson, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3194-3196.
- [248] E. S. Isbrandt, R. J. Sullivan, S. G. Newman, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7180-7191.
- [249] T. Williams, K. McCullough, J. A. Lauterbach, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 157-165.
- [250] J. J. Devery Iii, J. J. Douglas, J. D. Nguyen, K. P. Cole, R. A. Flowers Ii, C. R. J. Stephenson, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 537-541.
- [251] D. Chen, L. Xu, T. Long, S. Zhu, J. Yang, L. Chu, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 9012-9017.
- [252] K. N. Lee, M.-Y. Ngai, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 13093-13112.
- [253] N. Hoffmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 1982-1992.
- [254] M. A. Cismesia, T. P. Yoon, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5426-5434.
- [255] Q. Peng, F. Duarte, R. S. Paton, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6093-6107.
- [256] A. Sevenich, P. S. Mark, T. Behrendt, J. Groß, T. Opatz, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1505-1514.
- [257] L. M. Kammer, B. Lipp, T. Opatz, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 2379-2392.
- [258] B. Lipp, L. M. Kammer, M. Küçükdisli, A. Luque, J. Kühlbörn, S. Pusch, G. Matulevičiūtė, D. Schollmeyer, A. Šačkus, T. Opatz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8965-8969.
- [259] L. M. Kammer, M. Krumb, B. Spitzbarth, B. Lipp, J. Kühlbörn, J. Busold, O. M. Mulina, A. O. Terentev, T. Opatz, *Org. Lett.* **2020**.
- [260] C. Gao, J. Li, J. Yu, H. Yang, H. Fu, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7292-7294.
- [261] D. Leifert, A. Studer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 74-108.
- [262] B. Lipp, A. M. Nauth, T. Opatz, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6875-6882.
- [263] B. Lipp, A. Lipp, H. Detert, T. Opatz, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2054-2057.
- [264] P. Mcdevitt, B. M. Vittimberga, *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 1903-1908.
- [265] E. Speckmeier, P. J. Fuchs, K. Zeitler, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7096-7103.
- [266] E. Speckmeier, C. Padie, K. Zeitler, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4818-4821.
- [267] Q. Zhu, E. C. Gentry, R. R. Knowles, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 9969-9973.
- [268] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 299-311.
- [269] C. Paal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 367-371.
- [270] B. Zhang, A. Studer, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4548-4551.
- [271] E. Richmond, V. D. Vuković, J. Moran, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 574-577.

- [272] F. Eckert, I. Leito, I. Kaljurand, A. Kütt, A. Klamt, M. Diedenhofen, *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 799-810.
- [273] F. Palacios, A. M. Ochoa de Retana, J. I. Gil, J. M. Ezpeleta, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3213-3217.
- [274] F. Palacios, D. Aparicio, A. M. a. Ochoa de Retana, J. M. de los Santos, J. I. Gil, R. López de Munain, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 689-700.
- [275] S. Sakamoto, T. Inokuma, Y. Takemoto, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6374-6377.
- [276] P. Roth, P. G. Andersson, P. Somfai, *Chem. Commun.* **2002**, 1752-1753.
- [277] Q. Xia, J. Dong, H. Song, Q. Wang, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2949-2961.
- [278] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [279] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [280] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Vol. 4*, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1994**.
- [281] H. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *NMR-Spektroskopie Von Nichtmetallen, Vol. 2*, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1992**.
- [282] E. P. Friis, J. E. T. Andersen, L. L. Madsen, N. Bonander, P. Møller, J. Ulstrup, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1114-1122.
- [283] M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 381-388.
- [284] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [285] E. Kobayashi, H. Togo, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 4226-4235.
- [286] K. Kuwajima, K. Nitta, S. Sugai, *J. Biochem.* **1975**, *78*, 205-211.
- [287] R. Harris, J. Huppertz, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 2225-2240.
- [288] T. Imai, H. Togo, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 1377-1383.
- [289] V. G. Desai, S. R. Naik, K. L. Dhumaskar, *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 1453-1460.
- [290] X. Li, Y. Du, Z. Liang, X. Li, Y. Pan, K. Zhao, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2643-2646.
- [291] S. K. Mahato, J. Vinayagam, S. Dey, A. K. Timiri, S. Chatterjee, P. Jaisankar, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 241-251.
- [292] A. Treibs, K. Jacob, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *733*, 27-36.
- [293] K. Yamada, K. Katsuura, H. Kasimura, H. Iida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 2805-2810.
- [294] E. V. Koroleva, F. A. Lakhvich, T. V. Yankova, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1987**, *23*, 1267-1267.
- [295] Y. Li, D. Wang, L. Zhang, S. Luo, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 12071-12090.
- [296] M. Kirpichenok, N. Zefirov, *J. Org. Chem. USSR* **1987**, *23*, 607-623.
- [297] H. Eshghi, S. M. Seyedi, E. Safaei, M. Vakili, A. Farhadipour, M. Bayat-Mokhtari, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *363*, 430-436.
- [298] R. A. Laskar, N. A. Begum, M. H. Mir, S. Ali, A. T. Khan, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 436-440.
- [299] P. Dixit, J. P. Tandon, *J. Prakt. Chem.* **1989**, *331*, 659-664.
- [300] N. B. M. Elmkacher, M. B. Amara, F. Bouachir, *Polyhedron* **2010**, *29*, 1692-1696.
- [301] M. Sugiura, M. Kumahara, M. Nakajima, *Chem. Commun.* **2009**, 3585-3587.
- [302] D. Lee, S. M. Kim, H. Hirao, S. H. Hong, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4734-4737.
- [303] H. F. Motiwala, B. Gülgeze, J. Aubé, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7005-7022.
- [304] L. J. Goossen, P. Mamone, C. Opperl, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 57-63.
- [305] W. Sun, L. Wang, C. Xia, C. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 5501-5505.
- [306] R. D. Garrett, H. R. Henze, *J. Med. Chem.* **1966**, *9*, 634-635.
- [307] E. M. Dauncey, S. P. Morcillo, J. J. Douglas, N. S. Sheikh, D. Leonori, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 752-756.
- [308] A. Chatupheeraphat, H.-H. Liao, W. Srimontree, L. Guo, Y. Minenkov, A. Poater, L. Cavallo, M. Rueping, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3724-3735.

- [309] X.-N. Cao, X.-M. Wan, F.-L. Yang, K. Li, X.-Q. Hao, T. Shao, X. Zhu, M.-P. Song, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3657-3668.
- [310] B. M. Trost, E. Keinan, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2741-2746.
- [311] A. Cosp, C. Dresen, M. Pohl, L. Walter, C. Röhr, M. Müller, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 759-771.
- [312] T. P. Robinson, R. B. Hubbard, T. J. Ehlers, J. L. Arbiser, D. J. Goldsmith, J. P. Bowen, *Biorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 4007-4013.
- [313] S. Syam, S. I. Abdelwahab, M. A. Al-Mamary, S. Mohan, *Molecules* **2012**, *17*, 6179-6195.
- [314] B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 578-594.
- [315] Y. Guan, J. W. Attard, M. D. Visco, T. J. Fisher, A. E. Mattson, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7123-7127.
- [316] D. S. Allgäuer, H. Jangra, H. Asahara, Z. Li, Q. Chen, H. Zipse, A. R. Ofial, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13318-13329.
- [317] M. Sato, F. Uchamaru, *Chem. Pharm. Bull.* **1981**, *29*, 3134-3144.
- [318] J.-Y. Lu, H.-D. Arndt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4205-4212.
- [319] K. Oshimoto, H. Tsuji, M. Kawatsura, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 4225-4229.
- [320] R. Bernardi, T. Caronna, S. Morrocchi, M. Ursini, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 1137-1142.
- [321] R. O. Torres-Ochoa, A. Leclair, Q. Wang, J. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9477-9484.
- [322] J. Xuan, Z. J. Feng, J. R. Chen, L. Q. Lu, W. J. Xiao, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3045-3049.

7. Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

A	(Elektronen-)Akzeptor
acac	Acetylaceton
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>
APPI	<i>atmospheric pressure photoionization</i>
Äq.	Äquivalente
BDE	Bindungsdissoziationsenthalpie
BET	<i>back electron transfer</i> (Elektronenrücktransfer)
bpy	2,2'-Bipyridin
b.r.s.m.	<i>based on recovered starting material</i>
CFL	Kompaktleuchtstofflampe
Chloramin-T	Natrium- <i>N</i> -chlor-(4-methylbenzol)sulfonamid
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
Cp	Cyclopentadien
Cp*	Pentamethylcyclopentadien
CT	<i>charge transfer</i> (Ladungstransfer)
D	(Elektronen-)Donor
d	Dublett
δ	Chemische Verschiebung
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCE	1,2-Dichlorethan
d.r.	<i>diastereomeric ratio</i> (Diastereomerenverhältnis)
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

dF(CF ₃)ppy	2-(2,4-Difluorophenyl)-5-trifluormethylpyridin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
dtbbpy	4,4'-Di-(<i>tert</i> -butyl)-2,2'-bipyridin
EDA	<i>electron donor acceptor</i> (Elektron-Donor-Akzeptor)
EDG	<i>eletron donating group</i> (elektronschiebende Gruppe)
ee	<i>enantiomeric excess</i> (Enantiomerenüberschuss)
EIC	<i>extracted ion count</i>
EPA	<i>US Environmental Protection Agency</i>
ESI	Elektrosprayionisation
EI	Elektronstoßionisation
EWG	<i>electron withdrawing group</i> (elektronenziehende Gruppe)
F	Fluoreszenz
<i>fac</i>	facial
Fukuzumi-Acrinium	9-Mesityl-10-methylacridiniumperchlorat
φ	Quantenausbeute
G	Gibbs-Energie (freie Enthalpie)
Grubbs I	Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlororuthenium
Grubbs II	Benzyliden[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dichloro(tricyclohexylphosphin)ruthenium
HAT	H-Atom-Transfer
HE	Hantzsch-Ester
HFIP	Hexafluorisopropanol
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMIB	[Hydroxy(mesyloxy)iod]benzol
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
<i>hν</i>	Licht (oder unter Lichteinwirkung)
HTE	<i>high-throughput experimentation</i>
HTIP	[Hydroxy(tosyloxy)iod]benzol

IC	<i>internal conversion</i> (Innere Umwandlung)
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
ISC	<i>intersystem crossing</i> (Interkombination)
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator oder katalytisch
K_{sv}	Stern-Volmer-Konstante
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
λ	Wellenlänge
m	Multipllett
Mes	Mesitylen
MLCT	<i>metal-to-ligand charge transfer</i>
MS	Massenspektroskopie
Ms	Methansulfonyl
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
μW	Mikrowellenreaktion
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanz)
NOESY	<i>nuclear overhauser effect Spectroscopy</i>
Nu	Nukleophil
ORTEP	<i>Oak Ridge thermal ellipsoid plot program</i>
P	Phosphoreszenz
PCET	<i>proton coupled electron transfer</i>
PET	<i>photoinduced electron transfer</i>
PK	Photokatalysator
ppm	parts per million
ppy	2-Phenylpyridin
PyBOX	2,6-Bis(4,5-dihydrooxazol-2-yl)pyridin
Q	Quencher
q	Quartett
R_f	<i>Ratio of fronts, retardation factor</i>

RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SCE	<i>saturated calomel electrode</i>
SET	<i>single electron transfer</i>
SOMO	<i>single occupied molecular orbital</i>
SR	Schwingungsrelaxation
t	Triplett
TBADT	Tetrabutylammoniumdecawolframat
TBAI	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumiodid
TEMPO	(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxyl
Tf	Trifluormethansulfonyl
TFE	2,2,2-Trifluorethanol
TIC	<i>total ion count</i>
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin
TOCSY	<i>total correlated spectroscopy</i>
TS	<i>transition state</i> (Übergangszustand)
Ts	<i>para</i> -Toluolsulfonyl
UV	Ultraviolettstrahlung
<i>vide infra</i>	lat. siehe unten
<i>vide supra</i>	lat. siehe oben

7.2 Danksagung

—— Aus datenschutzrechtlichen Gründen entfernt ——

— Aus datenschutzrechtlichen Gründen entfernt —

7.3 Lebenslauf

— Aus datenschutzrechtlichen Gründen entfernt —

— Aus datenschutzrechtlichen Gründen entfernt —

7.4 Kristallstrukturanalysen

Im Folgenden sind Abbildungen der Kristallstrukturen und Tabellen mit den Kristallstrukturen zugeordneten Kristalldaten, Datensammlungen sowie Strukturauflösung aufgeführt. Des Weiteren sind Tabellen mit den Endkoordinaten und Auslenkungsparametern der einzelnen Atome gelistet.

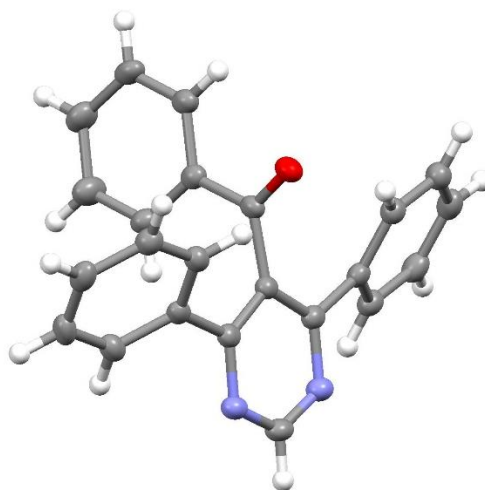


Abbildung 21: Molekülstruktur von Pyrimidin **152a** im Festkörper bei 193 K (ORTEP-Ellipsoide dargestellt mit 50% Wahrscheinlichkeit, C: grau, H: weiß, N: blau, O: rot).

Kristalldaten:

Summenformel	$C_{23}H_{16}N_2O$
Molare Masse	$336.38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Absorptionskoeffizient (μ)	0.08 mm^{-1}
Habitus	farblose Säule
Kristallgröße	$0.09 \times 0.20 \times 0.68 \text{ mm}^3$
Gitterkonstanten (aus 18810 Reflexen mit $2.4^\circ < \theta < 28.4^\circ$)	$a = 13.6486(6) \text{ \AA}$ $b = 27.9570(9) \text{ \AA}$ $c = 8.9468(4) \text{ \AA}$ $\beta = 92.815(4)^\circ$ $V = 3409.7(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 8$ $F(000) = 1408$
Temperatur	$-80 \text{ }^\circ\text{C}$
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.311 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Datensammlung:

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Mo- K_α (Graphitmonochromator)
Scan-Typ	ω scans
Scan-Breite	1°
Messbereich	$2^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$ $-17 \leq h \leq 18$ $-36 \leq k \leq 36$ $-11 \leq l \leq 10$

gemessene Reflexe	19572
unabhängige Reflexe	8100 ($R_{\text{int}} = 0.0363$)
beobachtete Reflexe	5936 ($ F /\sigma(F) > 4.0$)
Datenkorrektur, Strukturauflösung und –verfeinerung:	
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur.
Lösung	Programm: SIR-2004 ^[283] (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-2018 ^[284] (Vollmatrixverfahren); 469 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.082 \cdot P)^2 + 0.29 \cdot P]^{-1}$ mit $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$; Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
Diskrepanzfaktoren	$wR_2 = 0.1361$ $R_1 = 0.0483$ (beobachtete Reflexe) $R_1 = 0.0705$ (alle Reflexe)
Fitgüte (S)	1.03
Maximale Änderung der Parameter	$0.001 \cdot esd$
Maximale Peakhöhe in differentieller Fourier-Synthese	$0.25 e \text{ \AA}^{-3}$, $-0.27 e \text{ \AA}^{-3}$
Bemerkung	Kristall enthält zwei unabhängige Moleküle A und B , deren Geometrie sich leicht voneinander unterscheidet.

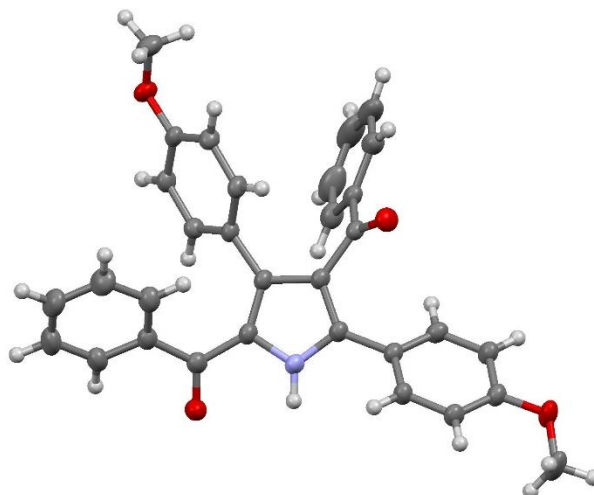


Abbildung 22: Molekülstruktur von Pyrrol **143m** im Festkörper bei 193 K (ORTEP-Ellipsoide dargestellt mit 40 % Wahrscheinlichkeit, C: grau, H: weiß, N: blau, O: rot).

Kristalldaten:

Summenformel	$C_{32}H_{25}NO_4$
Molare Masse	$487.55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Absorptionskoeffizient (μ)	0.09 mm^{-1}
Habitus	farbloser Block
Kristallgröße	$0.16 \times 0.18 \times 0.45 \text{ mm}^3$
Gitterkonstanten (aus 10397 Reflexen mit $2.5^\circ < \theta < 28.8^\circ$)	$a = 9.2544(4) \text{ \AA}$ $b = 10.7611(4) \text{ \AA}$ $c = 24.9047(10) \text{ \AA}$ $\beta = 93.608(3)^\circ$ $V = 2475.28(17) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $F(000) = 1024$
Temperatur	$-80 \text{ }^\circ\text{C}$
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.308 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Datensammlung:

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator)
Scan-Typ	ω scans
Scan-Breite	1°
Messbereich	$2^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$ $-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 14$ $-32 \leq l \leq 27$

gemessene Reflexe	12777
unabhängige Reflexe	5856 ($R_{\text{int}} = 0.0481$)
beobachtete Reflexe	4002 ($ F /\sigma(F) > 4.0$)
Datenkorrektur, Strukturauflösung und –verfeinerung:	
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur.
Lösung	Programm: SIR-2004 ^[283] (Direkte Methoden).
Verfeinerung	Programm: SHELXL-2018 ^[284] (Vollmatrixverfahren); 469 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.082 \cdot P)^2 + 0.29 \cdot P]^{-1}$ mit $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$; Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
Diskrepanzfaktoren	$wR_2 = 0.187$ $R_1 = 0.0589$ (beobachtete Reflexe) $R_1 = 0.0894$ (alle Reflexe)
Fitgüte (S)	1.041
Maximale Änderung der Parameter	$0.001 \cdot esd$
Maximale Peakhöhe in differentieller Fourier-Synthese	$0.25 e \text{ \AA}^{-3}, -0.23 e \text{ \AA}^{-3}$

Tabelle 31: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von **152a**. (Kristall enthält zwei kristallografisch nicht identische Moleküle **A** und **B** der gleichen Struktur).

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}/\text{\AA}^2$
N1A	-0.03850(9)	-0.02997(4)	0.6982(1)	0.0267(4)
C2A	-0.1153(1)	-0.01108(5)	0.6221(2)	0.0267(4)
N3A	-0.12959(9)	0.03466(4)	0.5848(1)	0.0254(4)
C4A	-0.0571(1)	0.06511(5)	0.6262(2)	0.0226(4)
C5A	0.0254(1)	0.04976(5)	0.7131(2)	0.0223(4)
C6A	0.0316(1)	0.00079(5)	0.7470(2)	0.0236(4)
C7A	-0.0675(1)	0.11429(5)	0.5648(2)	0.0223(4)
C8A	-0.1600(1)	0.13547(5)	0.5488(2)	0.0265(4)
C9A	-0.1707(1)	0.18012(5)	0.4825(2)	0.0296(5)
C10A	-0.0897(1)	0.20396(5)	0.4317(2)	0.0302(5)
C11A	0.0020(1)	0.18274(5)	0.4446(2)	0.0288(4)
C12A	0.0126(1)	0.13794(5)	0.5094(2)	0.0259(4)
C13A	0.1080(1)	0.08336(5)	0.7576(2)	0.0232(4)
C14A	0.0875(1)	0.12380(5)	0.8594(2)	0.0234(4)
C15A	0.1496(1)	0.16356(5)	0.8611(2)	0.0285(4)
C16A	0.1343(1)	0.20118(5)	0.9571(2)	0.0326(5)
C17A	0.0585(1)	0.19872(6)	1.0546(2)	0.0338(5)
C18A	-0.0027(1)	0.15931(6)	1.0549(2)	0.0315(5)
C19A	0.0106(1)	0.12215(5)	0.9554(2)	0.0263(4)
C20A	0.1154(1)	-0.01989(5)	0.8373(2)	0.0251(4)
C21A	0.1473(1)	-0.00053(5)	0.9742(2)	0.0270(4)
C22A	0.2256(1)	-0.02084(6)	1.0558(2)	0.0311(5)
C23A	0.2745(1)	-0.05998(6)	1.0003(2)	0.0336(5)
C24A	0.2434(1)	-0.07927(6)	0.8634(2)	0.0360(5)
C25A	0.1635(1)	-0.05989(5)	0.7834(2)	0.0318(5)
O26A	0.18903(7)	0.07740(4)	0.7090(1)	0.0294(3)
N1B	0.41688(9)	0.23222(4)	0.7631(2)	0.0273(4)
C2B	0.3372(1)	0.23552(5)	0.6723(2)	0.0284(4)
N3B	0.31627(9)	0.21067(4)	0.5479(2)	0.0267(4)
C4B	0.3837(1)	0.17804(5)	0.5106(2)	0.0238(4)
C5B	0.4686(1)	0.17003(5)	0.6014(2)	0.0228(4)
C6B	0.4836(1)	0.19885(5)	0.7292(2)	0.0237(4)
C7B	0.3590(1)	0.15088(5)	0.3711(2)	0.0237(4)
C8B	0.2629(1)	0.13469(5)	0.3449(2)	0.0289(4)
C9B	0.2354(1)	0.11061(5)	0.2139(2)	0.0319(5)
C10B	0.3037(1)	0.10291(5)	0.1071(2)	0.0315(5)
C11B	0.3990(1)	0.11931(5)	0.1312(2)	0.0297(5)
C12B	0.4271(1)	0.14305(5)	0.2628(2)	0.0262(4)
C13B	0.5372(1)	0.12912(5)	0.5673(2)	0.0236(4)
C14B	0.5167(1)	0.08174(5)	0.6332(2)	0.0252(4)
C15B	0.5853(1)	0.04489(5)	0.6192(2)	0.0294(4)
C16B	0.5665(1)	0.00007(6)	0.6760(2)	0.0350(5)
C17B	0.4799(1)	-0.00858(6)	0.7459(2)	0.0397(6)
C18B	0.4112(1)	0.02731(6)	0.7587(2)	0.0409(6)
C19B	0.4301(1)	0.07272(5)	0.7036(2)	0.0321(5)
C20B	0.5698(1)	0.19628(5)	0.8369(2)	0.0239(4)
C21B	0.6648(1)	0.18806(5)	0.7919(2)	0.0268(4)
C22B	0.7437(1)	0.18904(5)	0.8956(2)	0.0304(5)
C23B	0.7285(1)	0.19821(5)	1.0447(2)	0.0320(5)
C24B	0.6347(1)	0.20589(5)	1.0908(2)	0.0308(5)
C25B	0.5557(1)	0.20534(5)	0.9877(2)	0.0275(4)
O26B	0.60608(7)	0.13577(4)	0.4882(1)	0.0296(3)

Tabelle 32: Anisotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von **152a**. (Kristall enthält zwei kristallografisch nicht identische Moleküle **A** und **B** der gleichen Struktur).

Atom	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$	$U_{12}/\text{Å}^2$	$U_{13}/\text{Å}^2$	$U_{23}/\text{Å}^2$
N1A	0.0307(7)	0.0223(6)	0.0274(7)	-0.0054(5)	0.0033(5)	-0.0024(5)
C2A	0.0279(7)	0.0258(7)	0.0268(8)	-0.0077(6)	0.0039(6)	-0.0027(6)
N3A	0.0249(6)	0.0263(6)	0.0251(6)	-0.0044(5)	0.0034(5)	-0.0023(5)
C4A	0.0222(7)	0.0228(7)	0.0232(7)	-0.0021(6)	0.0054(6)	-0.0031(5)
C5A	0.0234(7)	0.0211(7)	0.0228(7)	-0.0019(5)	0.0057(5)	-0.0042(5)
C6A	0.0271(7)	0.0225(7)	0.0216(7)	-0.0020(6)	0.0051(6)	-0.0037(6)
C7A	0.0227(7)	0.0219(7)	0.0224(7)	-0.0002(5)	0.0009(5)	-0.0025(5)
C8A	0.0231(7)	0.0270(7)	0.0296(8)	-0.0012(6)	0.0041(6)	-0.0032(6)
C9A	0.0265(7)	0.0277(8)	0.0346(8)	0.0048(6)	0.0021(6)	-0.0015(6)
C10A	0.0351(8)	0.0238(7)	0.0318(8)	0.0015(6)	0.0026(7)	0.0021(6)
C11A	0.0284(8)	0.0269(7)	0.0314(8)	-0.0036(6)	0.0039(6)	0.0025(6)
C12A	0.0234(7)	0.0257(7)	0.0288(8)	0.0002(6)	0.0028(6)	0.0002(6)
C13A	0.0236(7)	0.0212(7)	0.0248(7)	-0.0002(5)	0.0003(6)	0.0033(6)
C14A	0.0239(7)	0.0200(7)	0.0258(7)	0.0006(5)	-0.0036(6)	0.0000(5)
C15A	0.0270(7)	0.0251(7)	0.0328(8)	-0.0029(6)	-0.0032(6)	0.0029(6)
C16A	0.0385(9)	0.0216(7)	0.0368(9)	-0.0057(7)	-0.0078(7)	0.0004(6)
C17A	0.0456(9)	0.0230(7)	0.0318(8)	0.0047(7)	-0.0064(7)	-0.0046(6)
C18A	0.0317(8)	0.0305(8)	0.0322(8)	0.0037(6)	0.0002(7)	-0.0044(6)
C19A	0.0257(7)	0.0225(7)	0.0303(8)	-0.0022(6)	-0.0022(6)	-0.0009(6)
C20A	0.0311(8)	0.0201(7)	0.0244(7)	-0.0026(6)	0.0031(6)	0.0021(6)
C21A	0.0306(8)	0.0240(7)	0.0267(8)	-0.0021(6)	0.0027(6)	-0.0012(6)
C22A	0.0348(8)	0.0306(8)	0.0276(8)	-0.0056(7)	-0.0007(7)	0.0006(6)
C23A	0.0365(9)	0.0300(8)	0.0337(9)	0.0025(7)	-0.0030(7)	0.0070(7)
C24A	0.0469(10)	0.0247(8)	0.0363(9)	0.0076(7)	0.0001(8)	0.0021(7)
C25A	0.0447(9)	0.0225(7)	0.0278(8)	0.0028(7)	-0.0024(7)	-0.0011(6)
O26A	0.0238(5)	0.0283(6)	0.0366(6)	-0.0005(4)	0.0054(5)	0.0001(5)
N1B	0.0264(6)	0.0237(6)	0.0322(7)	0.0029(5)	0.0053(5)	-0.0006(5)
C2B	0.0265(7)	0.0243(7)	0.0349(9)	0.0048(6)	0.0075(6)	0.0000(6)
N3B	0.0228(6)	0.0238(6)	0.0339(7)	0.0027(5)	0.0053(5)	0.0022(5)
C4B	0.0210(7)	0.0211(7)	0.0297(8)	-0.0011(5)	0.0061(6)	0.0032(6)
C5B	0.0201(6)	0.0200(6)	0.0285(7)	-0.0004(5)	0.0039(6)	0.0009(6)
C6B	0.0233(7)	0.0201(6)	0.0282(8)	-0.0007(5)	0.0057(6)	0.0013(6)
C7B	0.0219(7)	0.0185(6)	0.0304(8)	0.0013(5)	0.0001(6)	0.0047(6)
C8B	0.0232(7)	0.0286(8)	0.0349(8)	-0.0010(6)	0.0007(6)	0.0060(6)
C9B	0.0268(8)	0.0275(8)	0.0405(9)	-0.0059(6)	-0.0070(7)	0.0061(7)
C10B	0.0366(8)	0.0239(7)	0.0330(8)	-0.0014(6)	-0.0090(7)	0.0014(6)
C11B	0.0318(8)	0.0258(8)	0.0312(8)	0.0016(6)	0.0006(7)	0.0012(6)
C12B	0.0232(7)	0.0240(7)	0.0313(8)	-0.0003(6)	0.0007(6)	0.0027(6)
C13B	0.0183(6)	0.0259(7)	0.0265(7)	0.0014(6)	-0.0014(6)	-0.0033(6)
C14B	0.0253(7)	0.0234(7)	0.0266(7)	0.0019(6)	-0.0031(6)	-0.0022(6)
C15B	0.0243(7)	0.0274(8)	0.0358(9)	0.0033(6)	-0.0041(6)	-0.0050(6)
C16B	0.0328(8)	0.0252(8)	0.046(1)	0.0087(7)	-0.0091(7)	-0.0045(7)
C17B	0.046(1)	0.0241(8)	0.049(1)	0.0033(7)	0.0007(8)	0.0061(7)
C18B	0.0426(10)	0.0288(8)	0.053(1)	0.0043(7)	0.0140(9)	0.0094(8)
C19B	0.0330(8)	0.0243(7)	0.0394(9)	0.0049(6)	0.0060(7)	0.0026(7)
C20B	0.0265(7)	0.0174(6)	0.0281(7)	-0.0009(5)	0.0026(6)	-0.0002(6)
C21B	0.0277(7)	0.0235(7)	0.0294(8)	-0.0011(6)	0.0032(6)	-0.0008(6)
C22B	0.0274(8)	0.0267(8)	0.0370(9)	-0.0015(6)	0.0003(7)	-0.0008(6)
C23B	0.0351(8)	0.0251(7)	0.0348(9)	-0.0026(6)	-0.0072(7)	0.0001(6)
C24B	0.0413(9)	0.0235(7)	0.0275(8)	-0.0019(7)	0.0015(7)	-0.0021(6)
C25B	0.0308(8)	0.0226(7)	0.0296(8)	-0.0002(6)	0.0047(6)	-0.0014(6)
O26B	0.0217(5)	0.0326(6)	0.0348(6)	0.0011(4)	0.0045(5)	-0.0027(5)

Tabelle 33: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der H-Atome von **152a**. (Kristall enthält zwei kristallografisch nicht identische Moleküle **A** und **B** der gleichen Struktur).

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
H2A	-0.16581	-0.03272	0.59054	0.0321
H8A	-0.21569	0.11926	0.58329	0.0317
H9A	-0.23382	0.19443	0.47187	0.0355
H10A	-0.09714	0.23480	0.38801	0.0362
H11A	0.05746	0.19889	0.40910	0.0346
H12A	0.07537	0.12320	0.51612	0.0311
H15A	0.20244	0.16470	0.79592	0.0342
H16A	0.17550	0.22858	0.95650	0.0392
H17A	0.04849	0.22437	1.12178	0.0405
H18A	-0.05368	0.15771	1.12321	0.0378
H19A	-0.03292	0.09560	0.95275	0.0315
H21A	0.11518	0.02675	1.01209	0.0325
H22A	0.24601	-0.00783	1.15034	0.0373
H23A	0.32880	-0.07349	1.05571	0.0403
H24A	0.27696	-0.10589	0.82426	0.0432
H25A	0.14133	-0.07393	0.69110	0.0382
H2B	0.28953	0.25830	0.69926	0.0341
H8B	0.21581	0.14023	0.41770	0.0347
H9B	0.16999	0.09946	0.19761	0.0383
H10B	0.28522	0.08639	0.01726	0.0379
H11B	0.44546	0.11427	0.05716	0.0356
H12B	0.49265	0.15395	0.27887	0.0314
H15B	0.64454	0.05074	0.57084	0.0352
H16B	0.61312	-0.02489	0.66706	0.0420
H17B	0.46767	-0.03944	0.78528	0.0476
H18B	0.35137	0.02099	0.80489	0.0491
H19B	0.38371	0.09766	0.71419	0.0385
H21B	0.67546	0.18175	0.68962	0.0322
H22B	0.80820	0.18342	0.86426	0.0365
H23B	0.78268	0.19922	1.11547	0.0383
H24B	0.62442	0.21158	1.19347	0.0369
H25B	0.49144	0.21116	1.01984	0.0331

Tabelle 34: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von **143m**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}/\text{\AA}^2$
N1	0.0299(9)	0.046(1)	0.0423(9)	0.0082(8)
C2	0.0277(9)	0.044(1)	0.042(1)	0.0057(8)
C3	0.0250(9)	0.039(1)	0.040(1)	0.0025(8)
C4	0.0257(9)	0.039(1)	0.0388(10)	0.0020(8)
C5	0.0281(9)	0.042(1)	0.0373(10)	0.0039(8)
C6	0.0301(10)	0.050(1)	0.040(1)	0.0027(9)
C7	0.0306(10)	0.053(1)	0.0360(10)	0.0037(9)
C8	0.041(1)	0.058(1)	0.045(1)	0.002(1)
C9	0.066(2)	0.056(2)	0.059(2)	0.008(1)
C10	0.069(2)	0.071(2)	0.056(1)	0.025(2)
C11	0.052(2)	0.089(2)	0.048(1)	0.017(1)
C12	0.040(1)	0.065(2)	0.040(1)	0.005(1)
C13	0.0258(9)	0.040(1)	0.0373(10)	0.0034(8)
C14	0.0239(9)	0.041(1)	0.051(1)	0.0008(8)
C15	0.035(1)	0.036(1)	0.048(1)	0.0000(8)
C16	0.0300(9)	0.043(1)	0.0348(10)	0.0097(8)

C17	0.0238(9)	0.049(1)	0.041(1)	-0.0010(8)
C18	0.0297(10)	0.039(1)	0.041(1)	-0.0016(8)
O19	0.0353(8)	0.0505(9)	0.0520(9)	0.0086(7)
C20	0.052(1)	0.046(1)	0.065(2)	0.010(1)
C21	0.0269(9)	0.034(1)	0.043(1)	0.0043(8)
C22	0.035(1)	0.045(1)	0.039(1)	0.0115(9)
C23	0.057(2)	0.066(2)	0.045(1)	0.021(1)
C24	0.087(2)	0.117(3)	0.040(1)	0.058(2)
C25	0.072(2)	0.128(3)	0.060(2)	0.049(2)
C26	0.051(2)	0.092(2)	0.083(2)	0.014(2)
C27	0.040(1)	0.055(1)	0.054(1)	0.003(1)
C28	0.0291(9)	0.038(1)	0.040(1)	0.0034(8)
C29	0.039(1)	0.044(1)	0.041(1)	0.0069(9)
C30	0.043(1)	0.051(1)	0.038(1)	0.014(1)
C31	0.0319(10)	0.045(1)	0.045(1)	0.0068(9)
C32	0.0305(10)	0.054(1)	0.038(1)	0.0051(9)
C33	0.033(1)	0.052(1)	0.037(1)	0.0075(9)
O34	0.0366(8)	0.078(1)	0.0502(9)	0.0220(8)
C35	0.045(1)	0.095(2)	0.057(1)	0.034(1)
O36	0.0466(9)	0.056(1)	0.0526(9)	0.0097(8)
O37	0.0308(8)	0.056(1)	0.0583(10)	-0.0055(7)

Tabelle 35: Anisotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von **143m**.

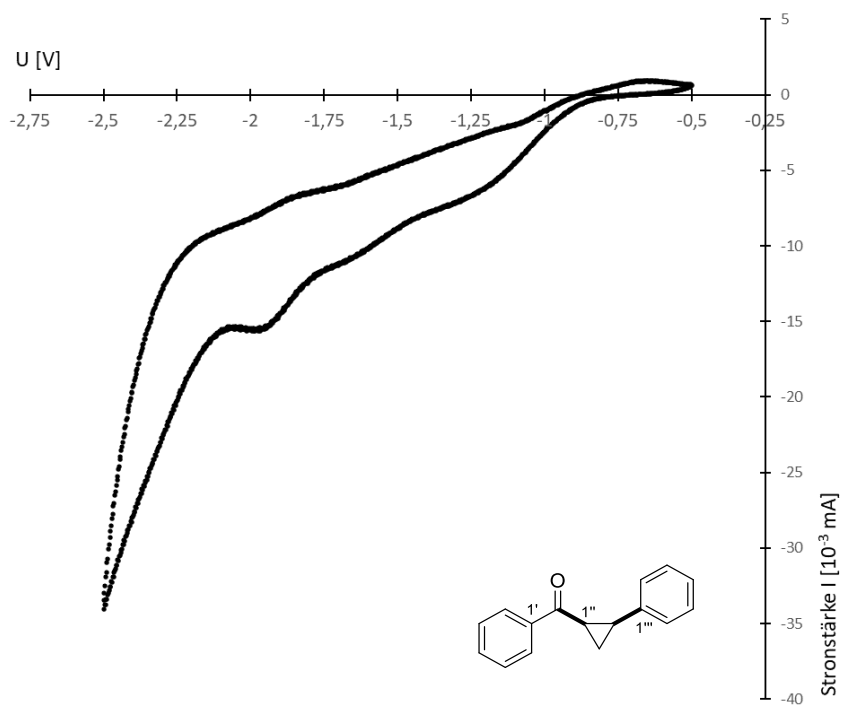
Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$
N1	0.0299(9)	0.046(1)	0.0423(9)	0.0082(8)	0.0024(7)	0.0079(8)
C2	0.0277(9)	0.044(1)	0.042(1)	0.0057(8)	0.0026(8)	0.0019(9)
C3	0.0250(9)	0.039(1)	0.040(1)	0.0025(8)	0.0007(7)	0.0015(8)
C4	0.0257(9)	0.039(1)	0.0388(10)	0.0020(8)	-0.0011(7)	0.0004(8)
C5	0.0281(9)	0.042(1)	0.0373(10)	0.0039(8)	0.0002(7)	0.0016(8)
C6	0.0301(10)	0.050(1)	0.040(1)	0.0027(9)	0.0000(8)	0.0046(9)
C7	0.0306(10)	0.053(1)	0.0360(10)	0.0037(9)	-0.0005(8)	-0.0003(9)
C8	0.041(1)	0.058(1)	0.045(1)	0.002(1)	0.0014(9)	-0.007(1)
C9	0.066(2)	0.056(2)	0.059(2)	0.008(1)	0.004(1)	-0.012(1)
C10	0.069(2)	0.071(2)	0.056(1)	0.025(2)	0.009(1)	-0.011(1)
C11	0.052(2)	0.089(2)	0.048(1)	0.017(1)	0.013(1)	-0.003(1)
C12	0.040(1)	0.065(2)	0.040(1)	0.005(1)	0.0052(9)	0.003(1)
C13	0.0258(9)	0.040(1)	0.0373(10)	0.0034(8)	0.0019(7)	0.0002(8)
C14	0.0239(9)	0.041(1)	0.051(1)	0.0008(8)	0.0031(8)	0.0011(9)
C15	0.035(1)	0.036(1)	0.048(1)	0.0000(8)	0.0045(8)	0.0036(9)
C16	0.0300(9)	0.043(1)	0.0348(10)	0.0097(8)	0.0020(7)	0.0003(8)
C17	0.0238(9)	0.049(1)	0.041(1)	-0.0010(8)	0.0006(8)	0.0011(9)
C18	0.0297(10)	0.039(1)	0.041(1)	-0.0016(8)	0.0019(8)	0.0038(9)
O19	0.0353(8)	0.0505(9)	0.0520(9)	0.0086(7)	-0.0045(7)	0.0112(7)
C20	0.052(1)	0.046(1)	0.065(2)	0.010(1)	-0.005(1)	0.010(1)
C21	0.0269(9)	0.034(1)	0.043(1)	0.0043(8)	0.0030(8)	0.0031(8)
C22	0.035(1)	0.045(1)	0.039(1)	0.0115(9)	0.0010(8)	-0.0018(9)
C23	0.057(2)	0.066(2)	0.045(1)	0.021(1)	0.007(1)	0.007(1)
C24	0.087(2)	0.117(3)	0.040(1)	0.058(2)	-0.002(1)	0.004(2)
C25	0.072(2)	0.128(3)	0.060(2)	0.049(2)	-0.029(2)	-0.032(2)
C26	0.051(2)	0.092(2)	0.083(2)	0.014(2)	-0.023(1)	-0.039(2)
C27	0.040(1)	0.055(1)	0.054(1)	0.003(1)	-0.0046(10)	-0.011(1)
C28	0.0291(9)	0.038(1)	0.040(1)	0.0034(8)	0.0014(8)	0.0023(8)
C29	0.039(1)	0.044(1)	0.041(1)	0.0069(9)	-0.0050(9)	0.0014(9)
C30	0.043(1)	0.051(1)	0.038(1)	0.014(1)	0.0017(9)	-0.0034(10)
C31	0.0319(10)	0.045(1)	0.045(1)	0.0068(9)	0.0033(8)	-0.0003(9)

C32	0.0305(10)	0.054(1)	0.038(1)	0.0051(9)	-0.0016(8)	0.0011(9)
C33	0.033(1)	0.052(1)	0.037(1)	0.0075(9)	0.0030(8)	0.0007(9)
O34	0.0366(8)	0.078(1)	0.0502(9)	0.0220(8)	0.0028(7)	-0.0050(9)
C35	0.045(1)	0.095(2)	0.057(1)	0.034(1)	-0.007(1)	-0.011(1)
O36	0.0466(9)	0.056(1)	0.0526(9)	0.0097(8)	0.0131(7)	0.0149(8)
O37	0.0308(8)	0.056(1)	0.0583(10)	-0.0055(7)	0.0043(7)	0.0090(8)

Tabelle 36: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der H-Atome von **143m**.

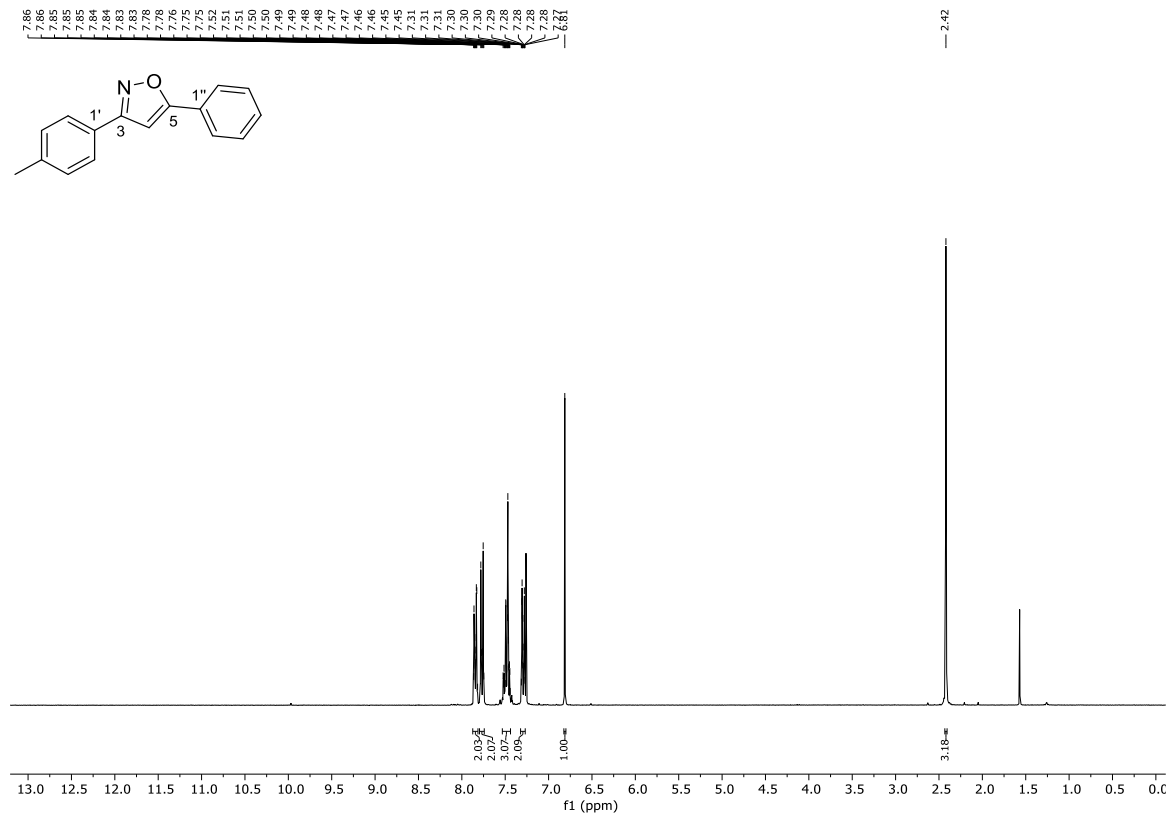
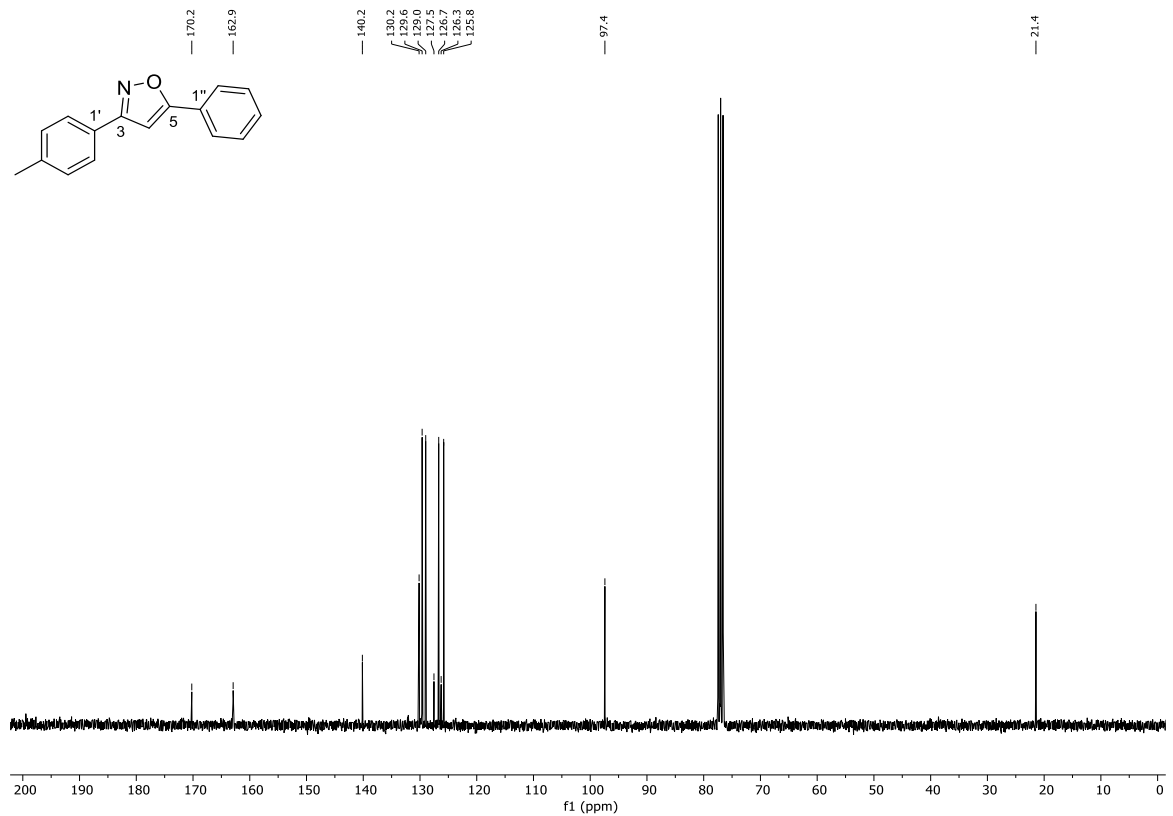
Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
H1	0.096(3)	0.579(3)	0.468(1)	0.071(9)
H8	-0.10109	0.94563	0.47607	0.0574
H9	-0.21969	1.10994	0.51582	0.0724
H10	-0.41394	1.06867	0.56825	0.078
H11	-0.49086	0.86608	0.58080	0.0750
H12	-0.36854	0.70049	0.54313	0.0581
H14	-0.02446	1.01181	0.35922	0.0461
H15	-0.19762	1.14431	0.31768	0.0473
H17	-0.50561	0.88265	0.33638	0.0455
H18	-0.33289	0.75356	0.37926	0.0440
H20A	-0.37339	1.21168	0.25364	0.0819
H20B	-0.40315	1.26345	0.31216	0.0819
H20C	-0.53257	1.25611	0.26653	0.0819
H23	0.10815	0.91888	0.22227	0.0671
H24	-0.05271	0.88945	0.14702	0.098
H25	-0.22317	0.73143	0.14608	0.106
H26	-0.24364	0.60799	0.22052	0.091
H27	-0.09692	0.64347	0.29885	0.0598
H29	0.26798	0.57674	0.31138	0.0499
H30	0.49160	0.48612	0.29995	0.0529
H32	0.59953	0.52722	0.45880	0.0493
H33	0.37785	0.62448	0.46931	0.0487
H35A	0.84969	0.33119	0.40013	0.099
H35B	0.70940	0.33503	0.43453	0.099
H35C	0.81751	0.45118	0.43542	0.099

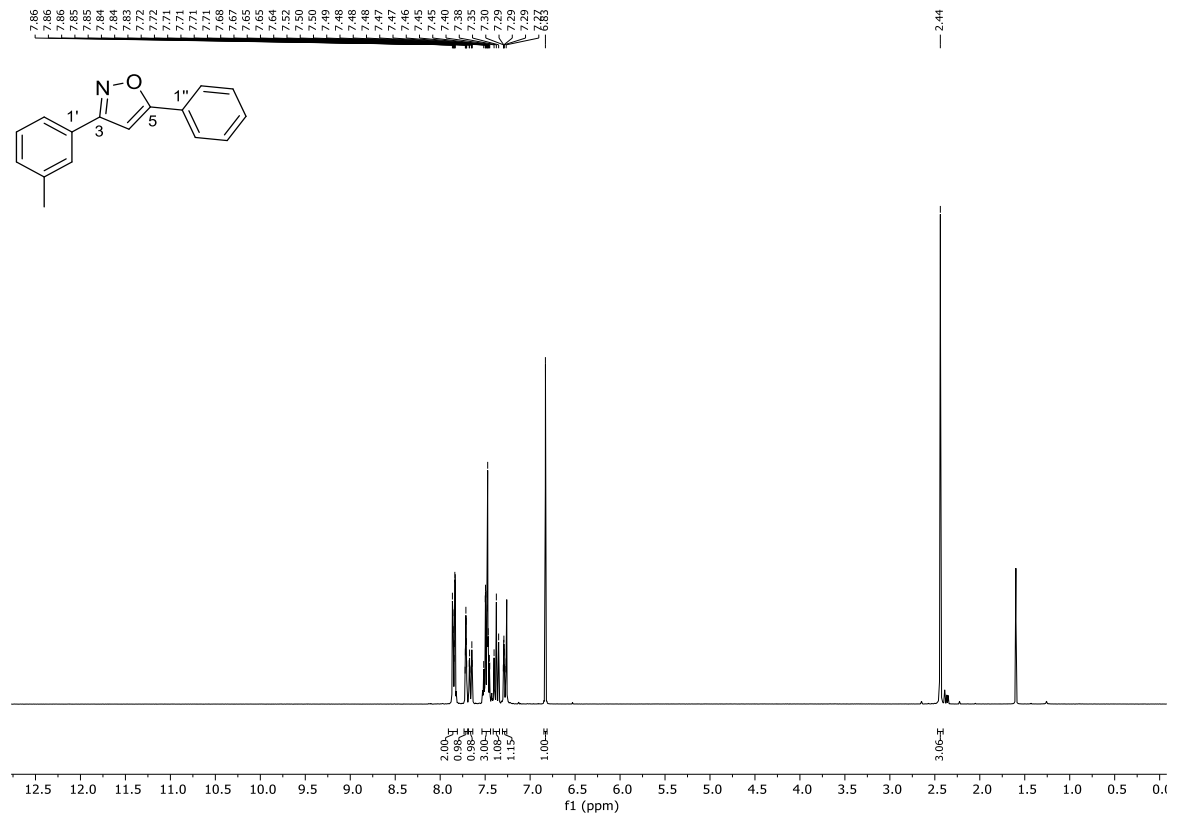
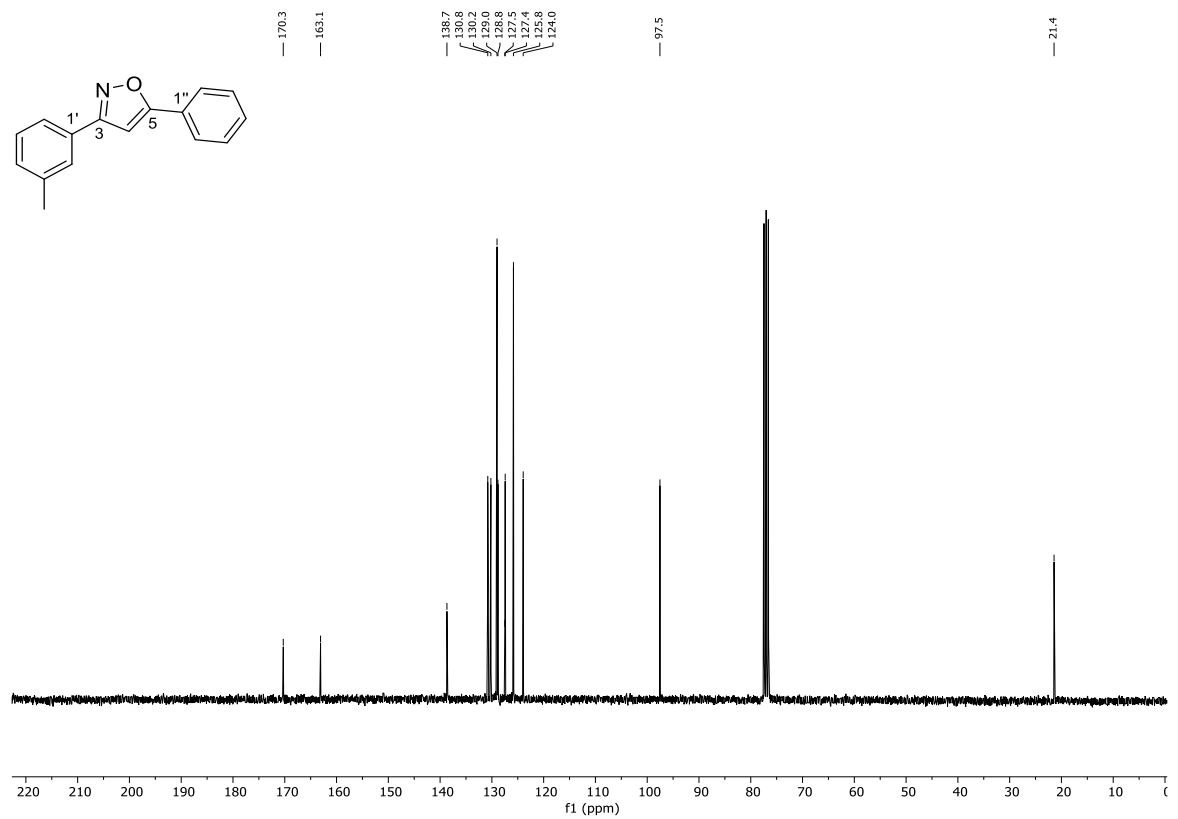
7.5 Cyclovoltammetrie

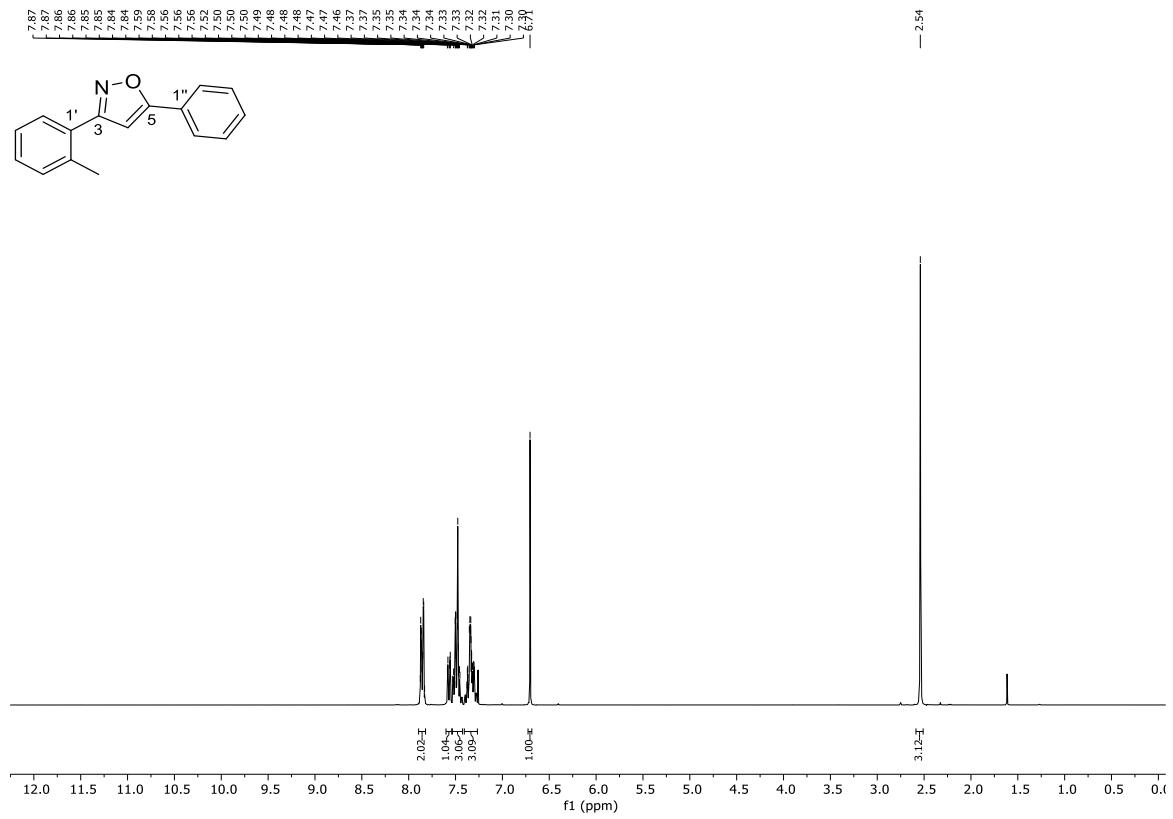
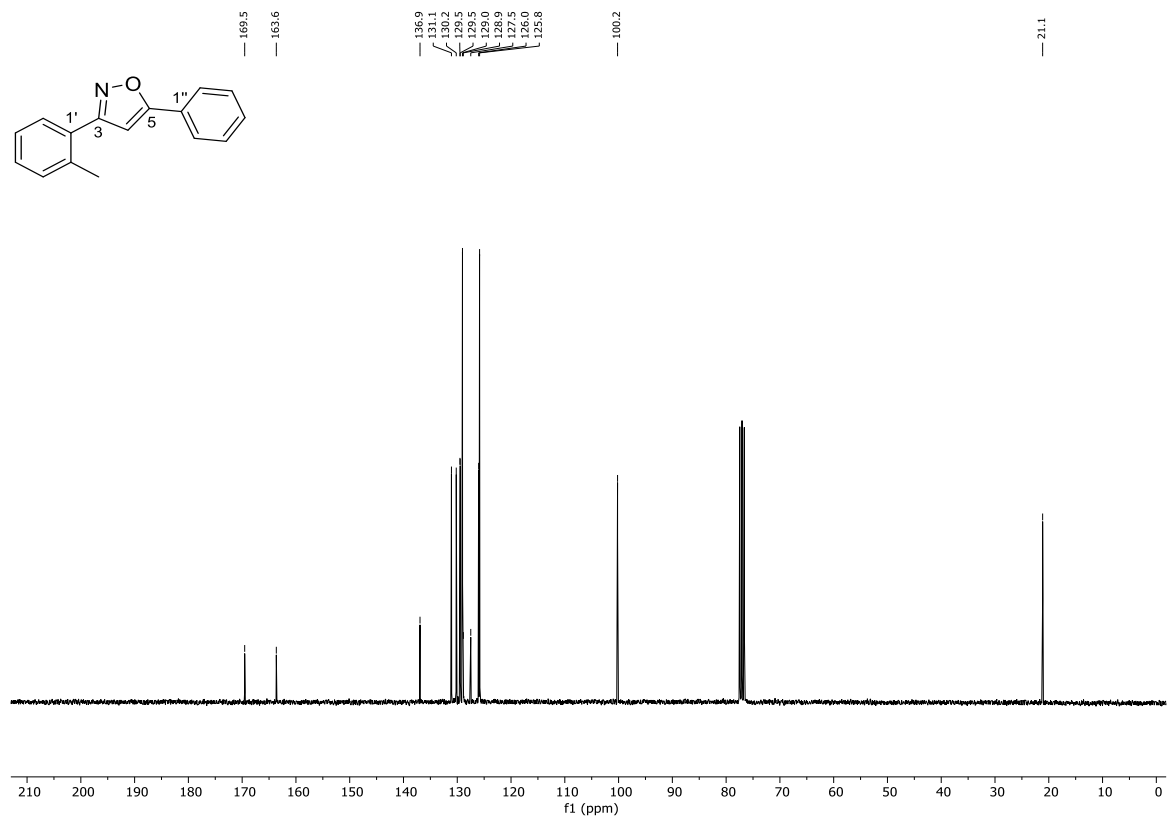
Abbildung 23: Cyclovoltammogramm von Cyclopropan **30a** in MeCN.

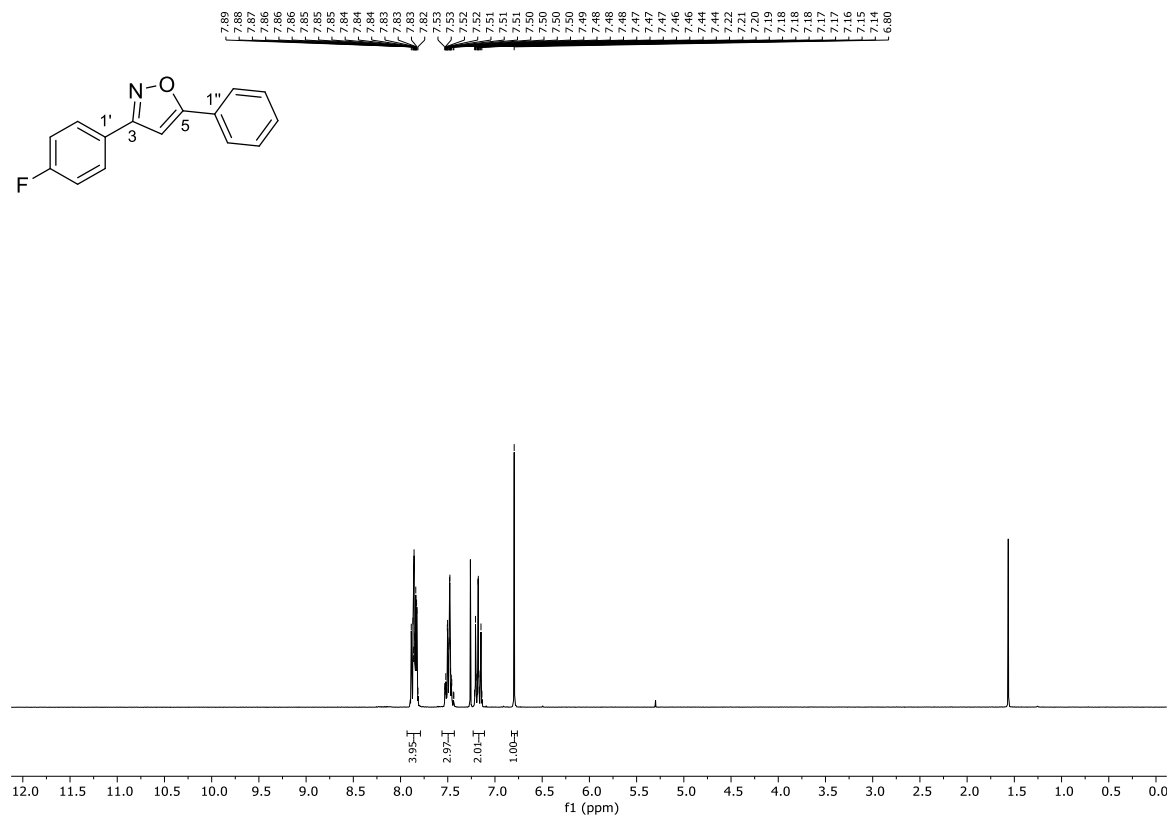
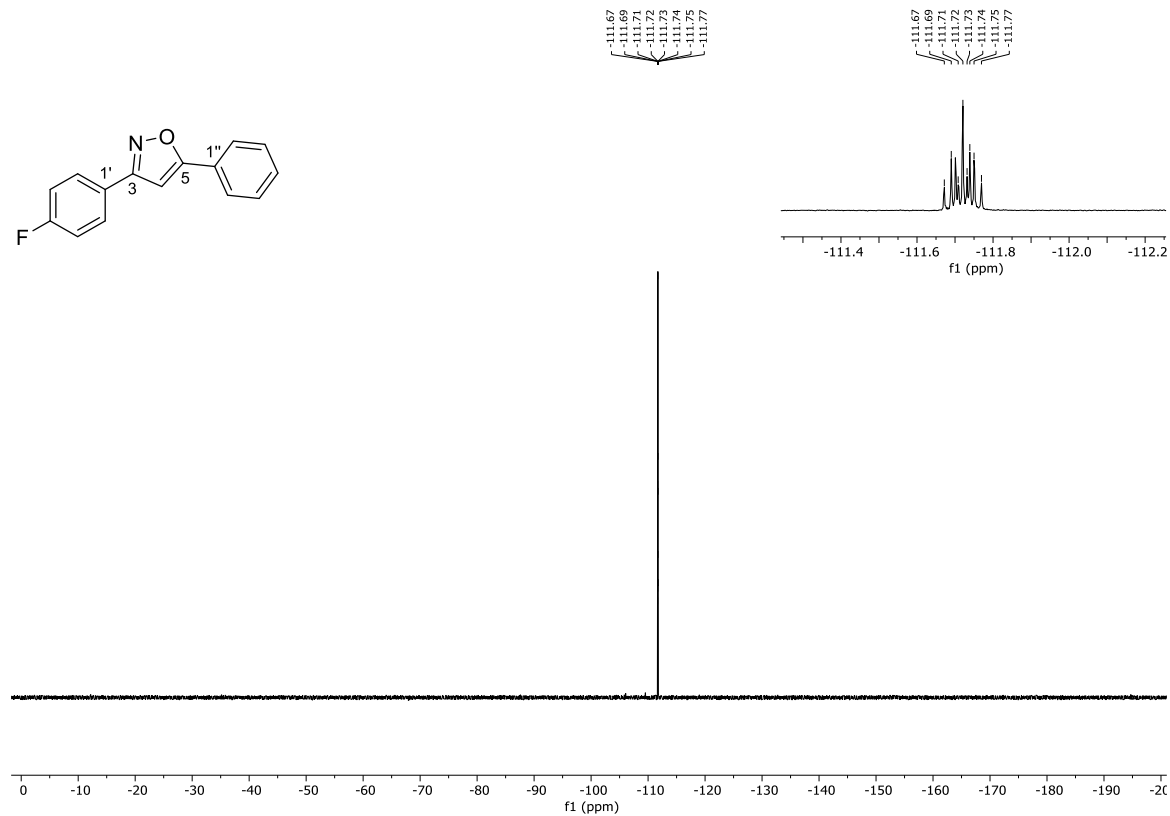
7.6 NMR-Spektren

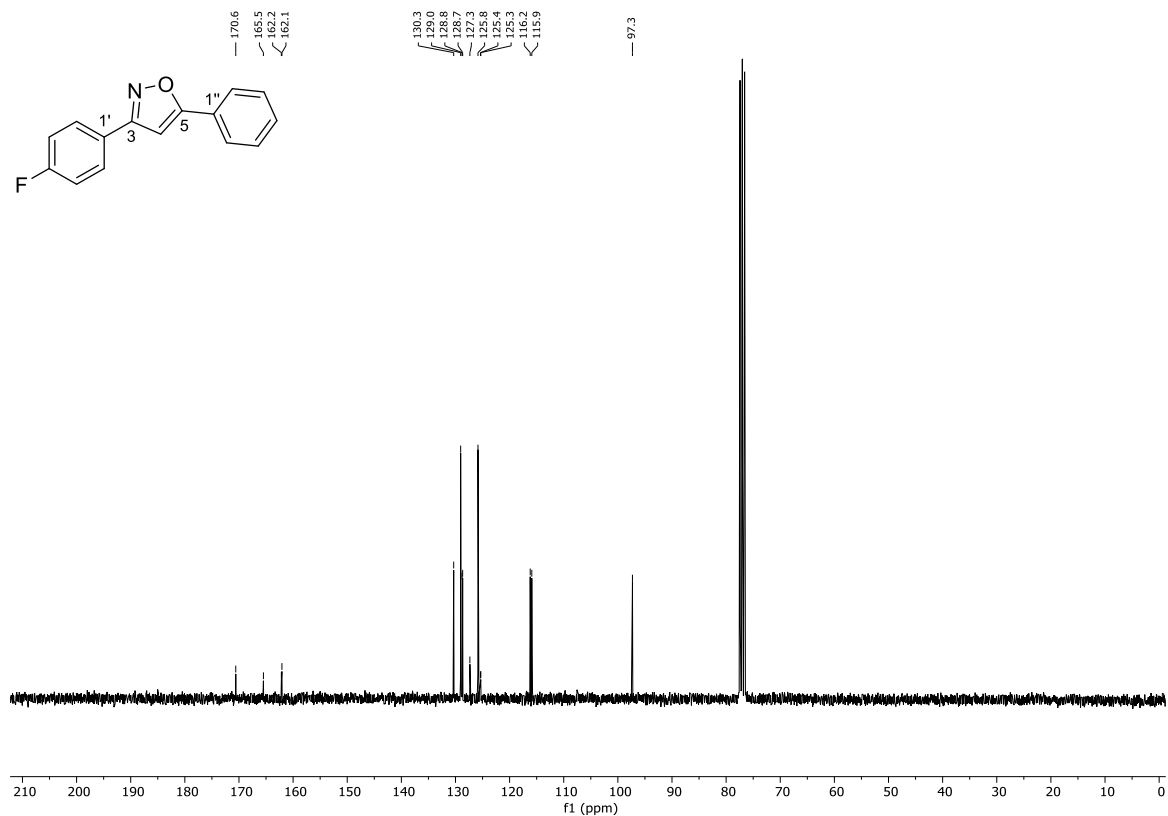
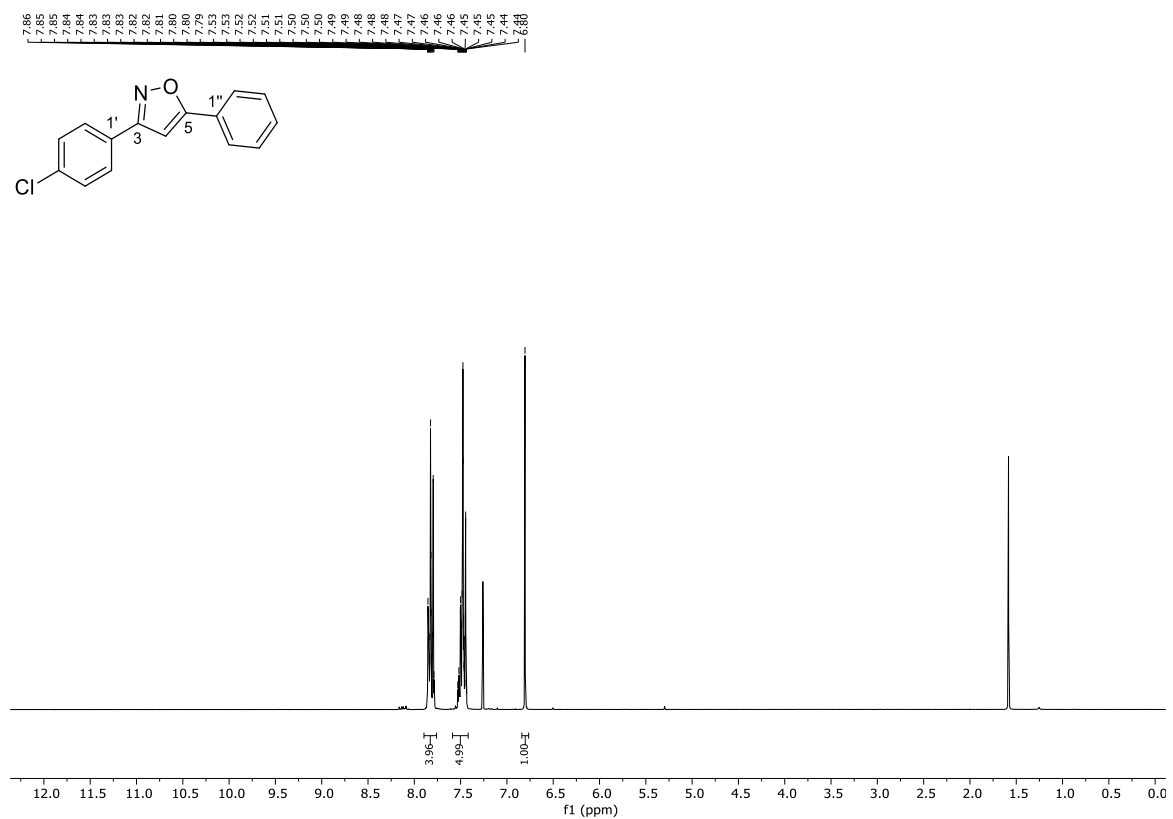
Im Folgenden sind die ^1H - und ^{13}C -NMR sowie für die Auswertung von Regioselektivität oder relativer Konfiguration zu Rate gezogenen ^1H - ^1H -NOESY- und ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen aufgeführt.

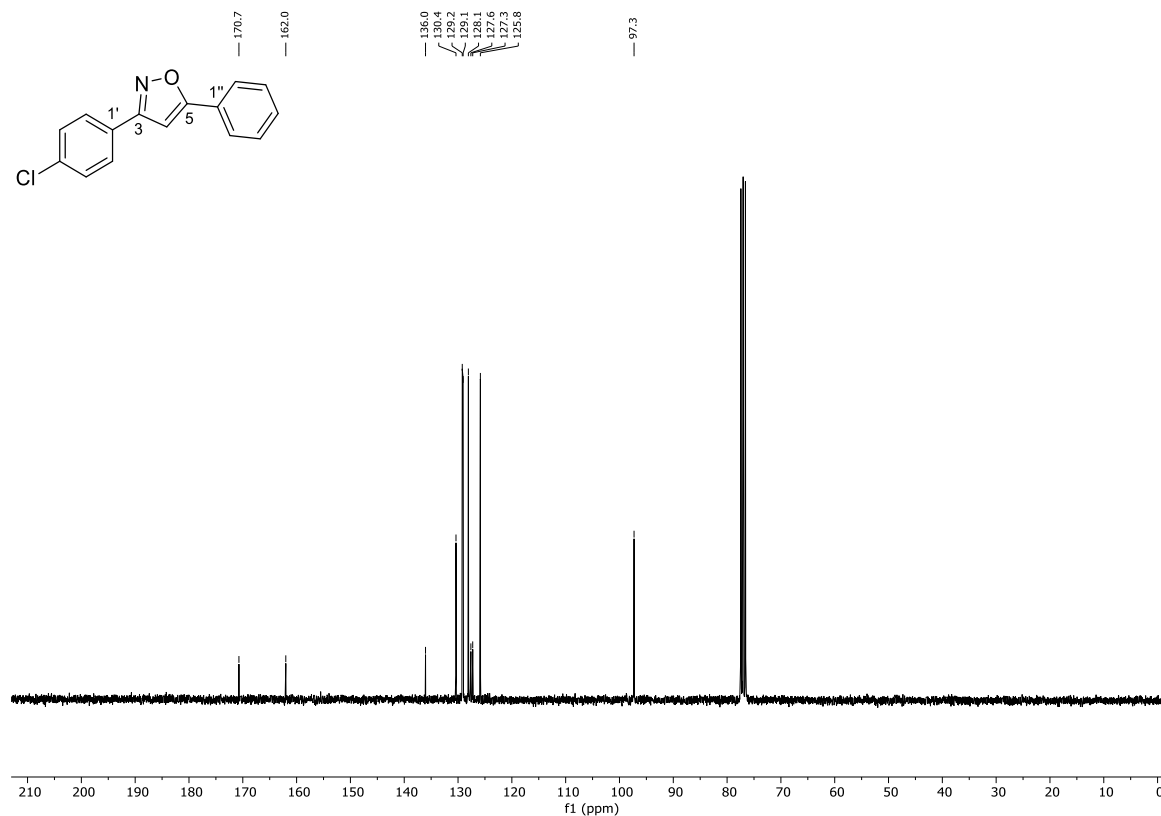
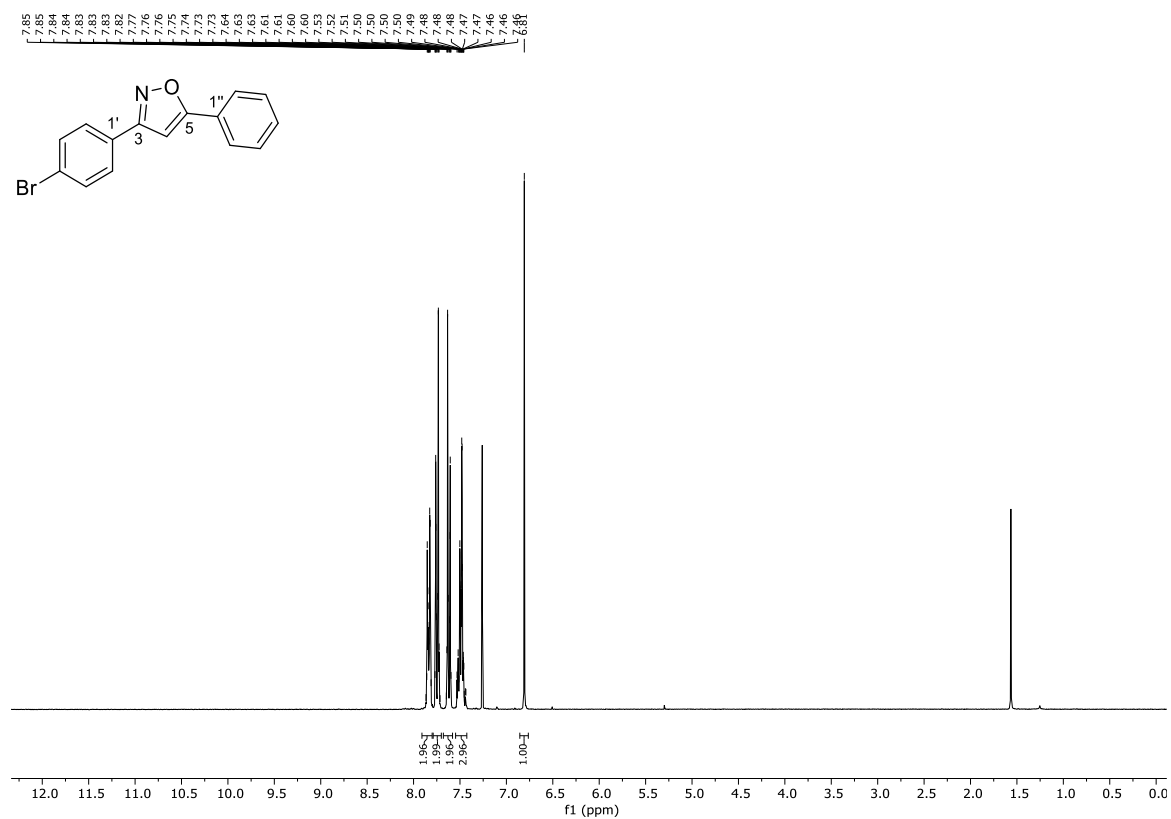
Abbildung 24: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 3-(4-Methylphenyl)-5-phenylisoxazol (**34b**).Abbildung 25: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 3-(4-Methylphenyl)-5-phenylisoxazol (**34b**).

Abbildung 26: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 3-(3-Methylphenyl)-5-phenylisoxazol (**34c**).Abbildung 27: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 3-(3-Methylphenyl)-5-phenylisoxazol (**34c**).

Abbildung 28: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 3-(2-Methylphenyl)-5-phenylisoxazol (**34d**).Abbildung 29: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 3-(2-Methylphenyl)-5-phenylisoxazol (**34d**).

Abbildung 30: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 3-(4-Fluorophenyl)-5-phenylisoxazol (**34e**).Abbildung 31: ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) von 3-(4-Fluorophenyl)-5-phenylisoxazol (**34e**).

Abbildung 32: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 3-(4-Fluorophenyl)-5-phenylisoxazol (**34e**).Abbildung 33: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 3-(4-Chlorophenyl)-5-phenylisoxazol (**34f**).

Abbildung 34: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 3-(4-Chlorophenyl)-5-phenylisoxazol (**34f**).Abbildung 35: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 3-(4-Bromophenyl)-5-phenylisoxazol (**34g**).

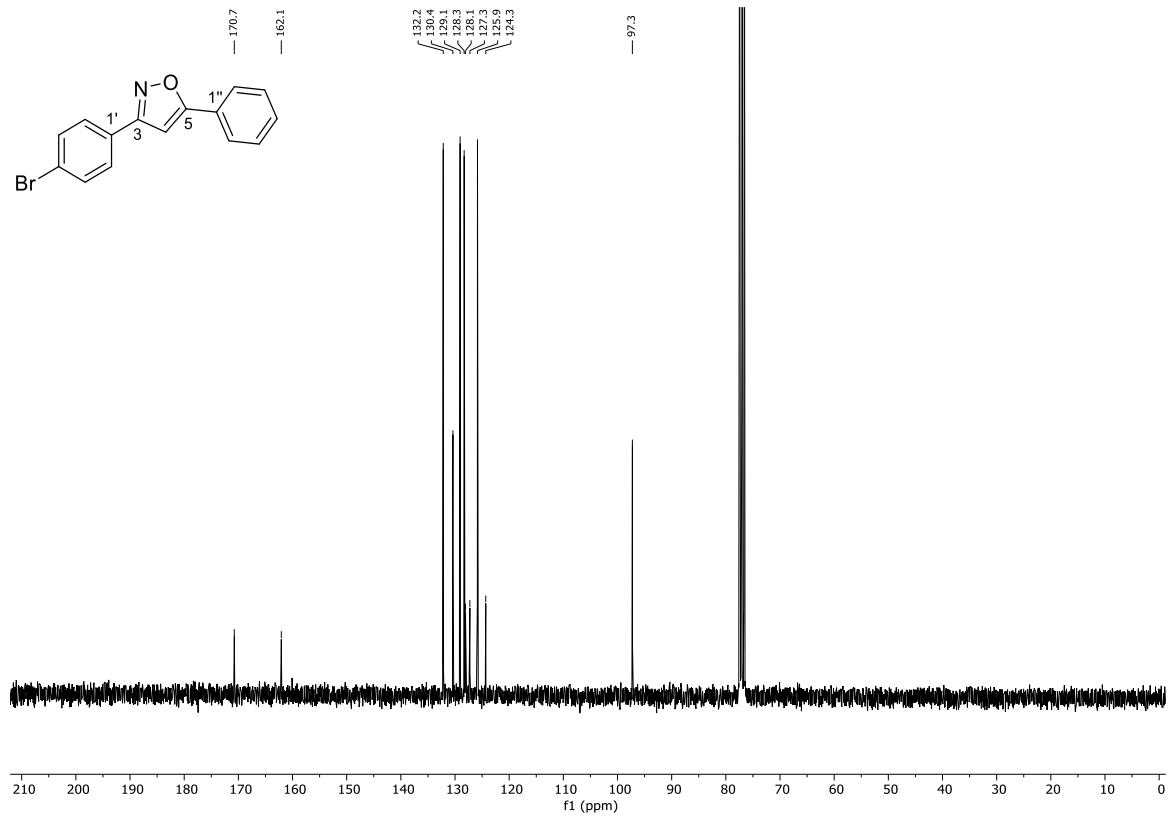
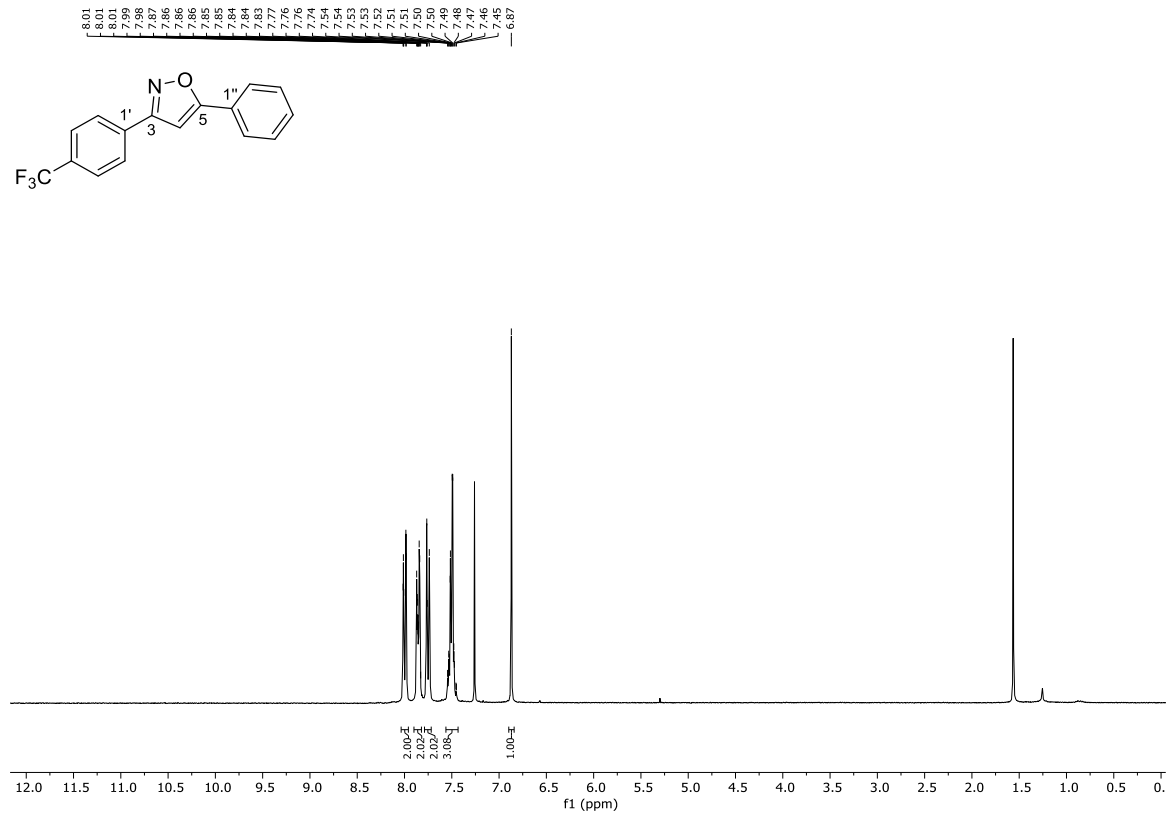
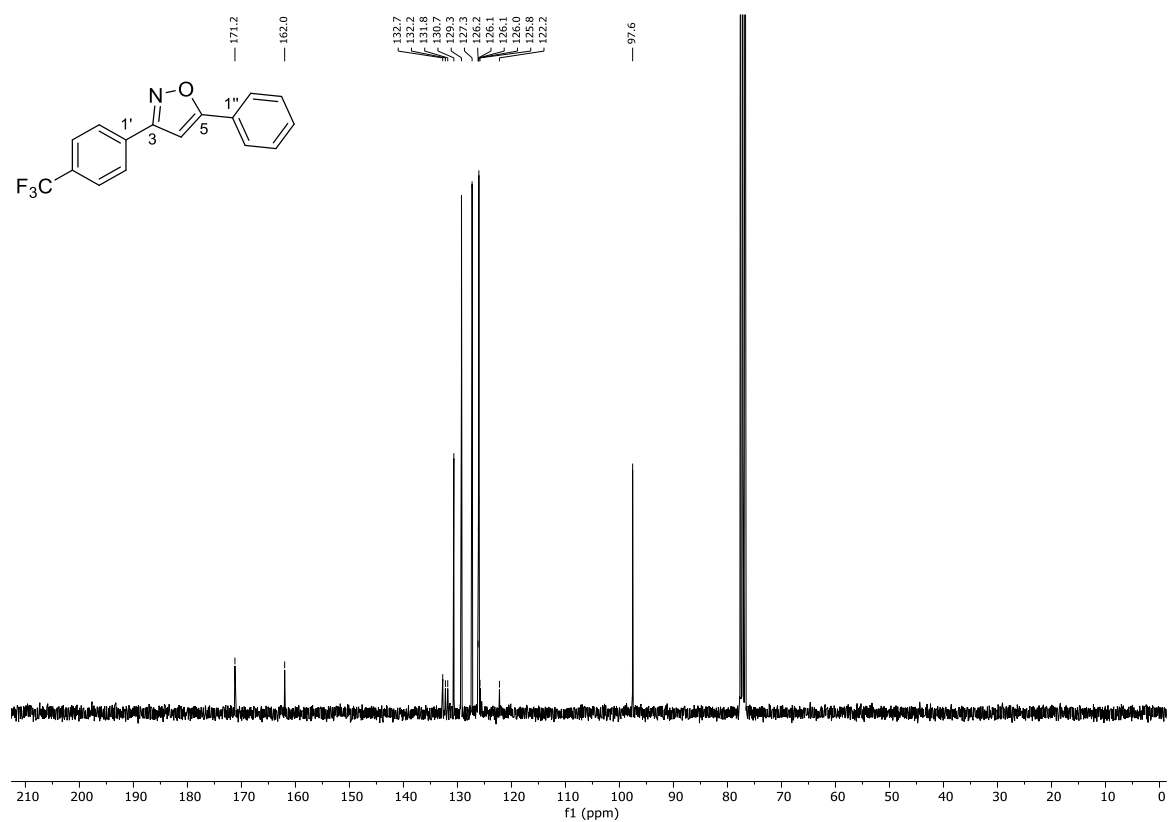
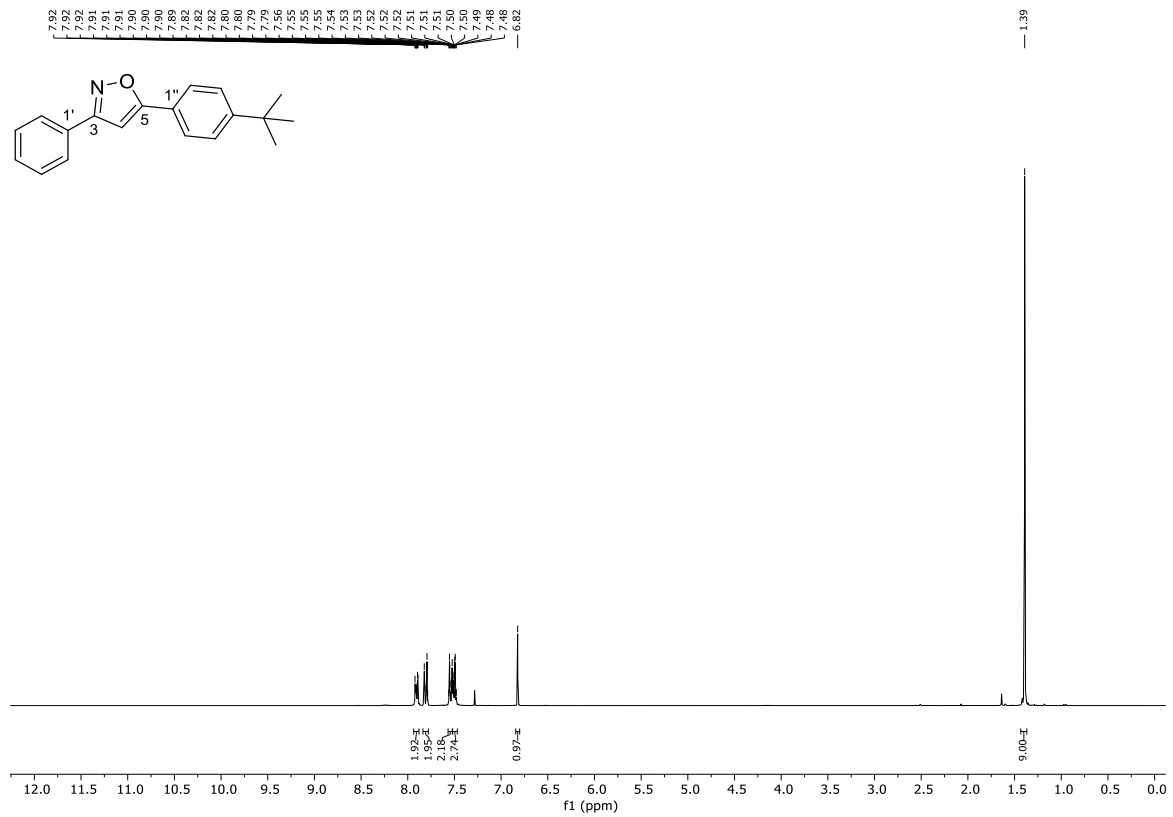
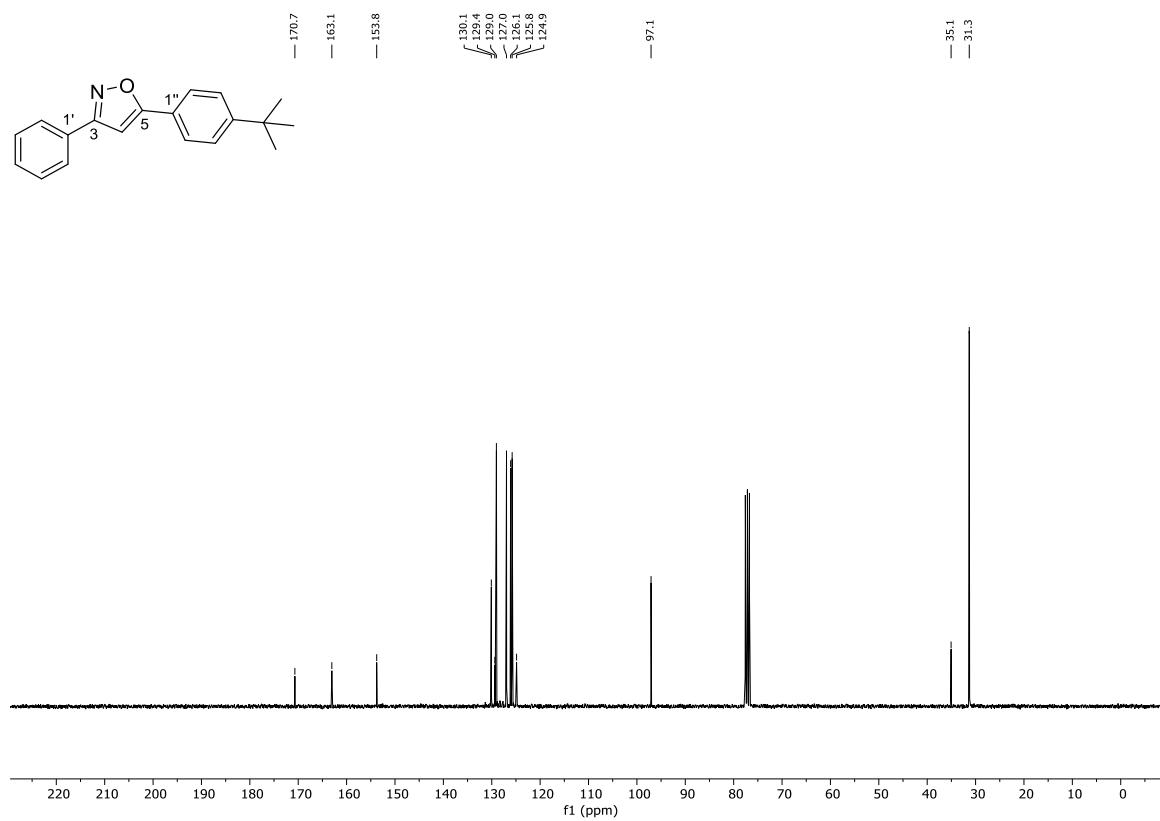
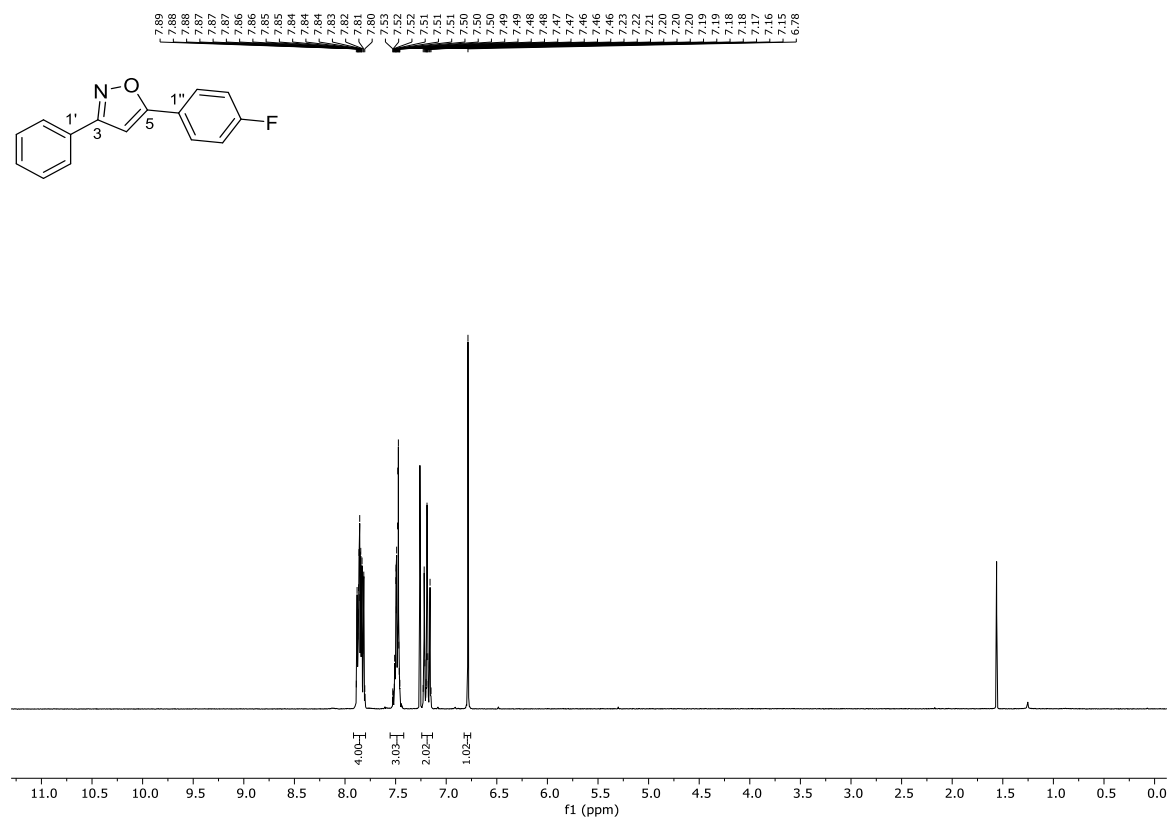
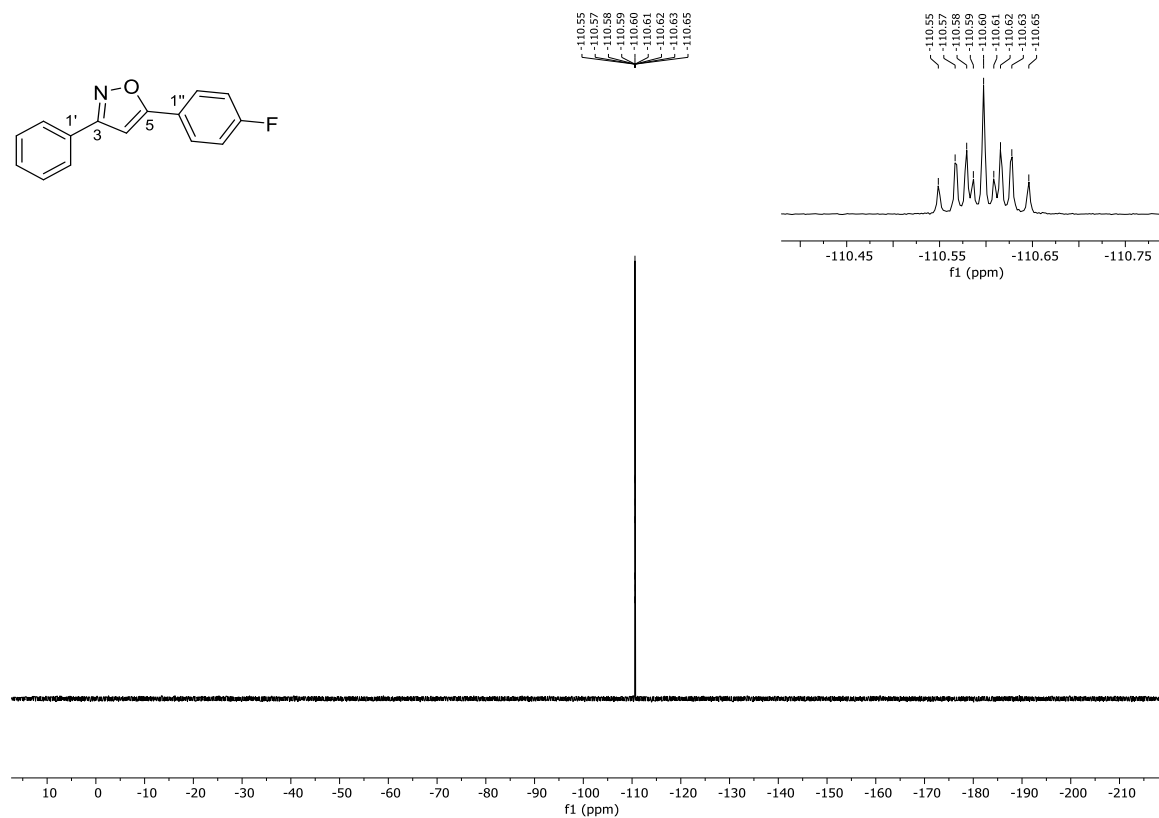
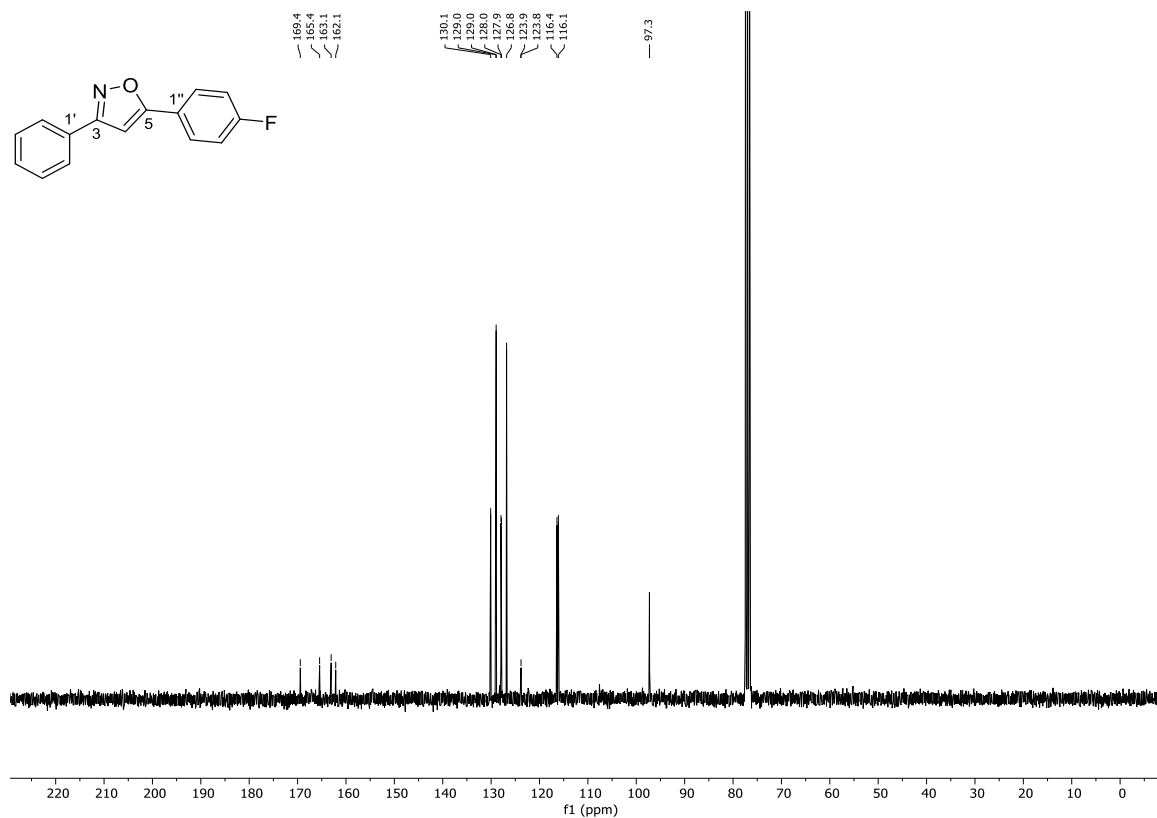
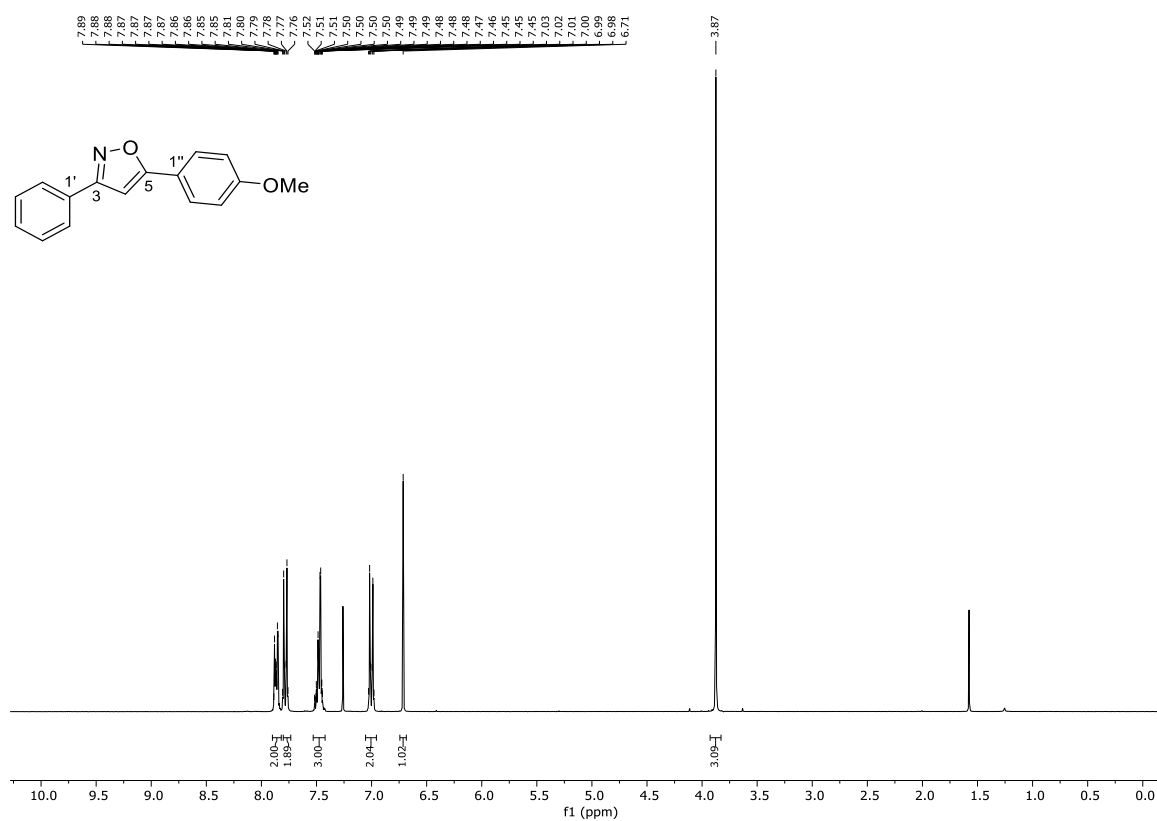
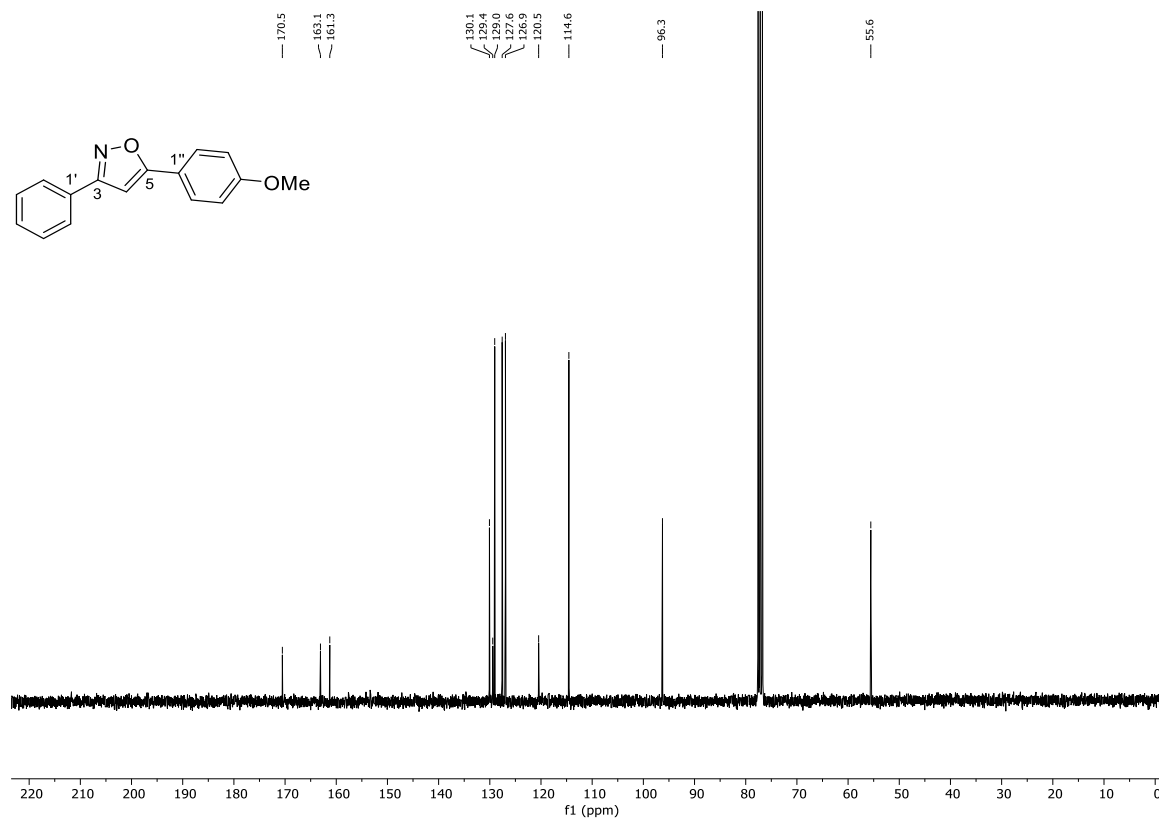
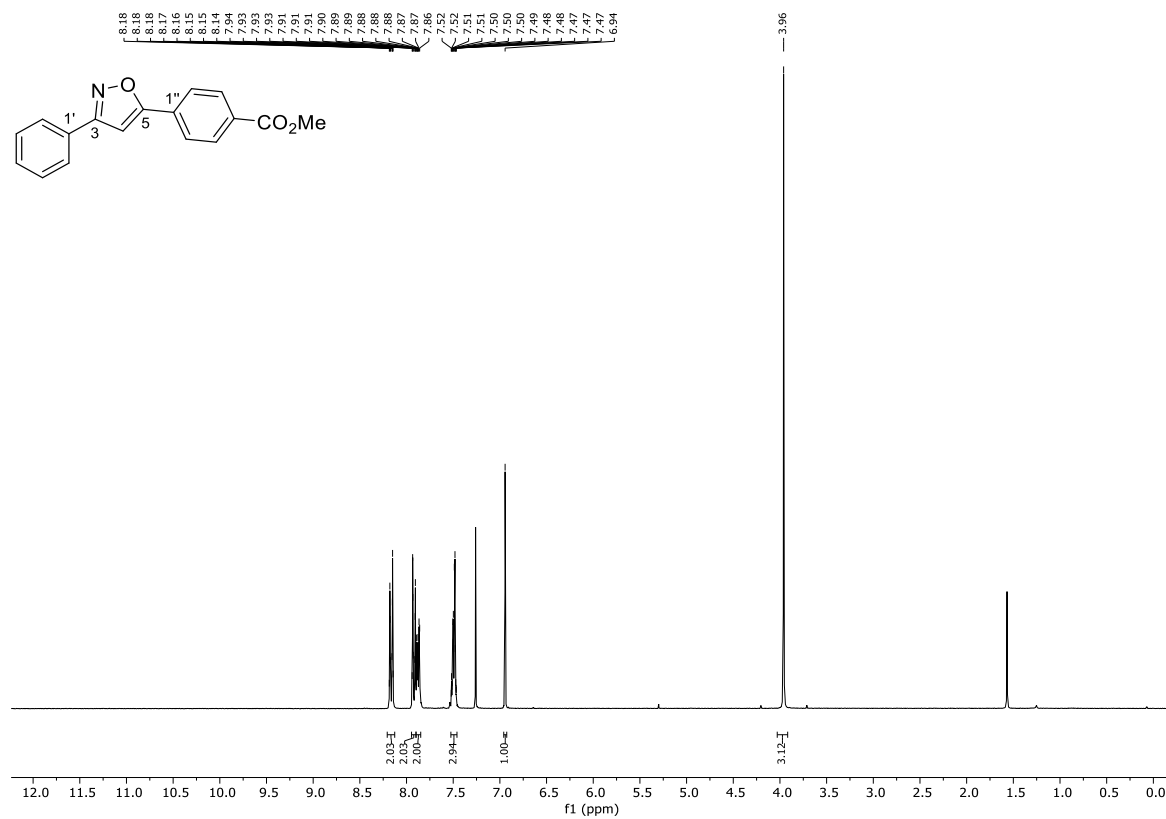
Abbildung 36: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 3-(4-Bromophenyl)-5-phenylisoxazol (**34g**).Abbildung 37: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von 3-(4-(Trifluoromethyl)phenyl)-5-phenylisoxazol (**34h**).

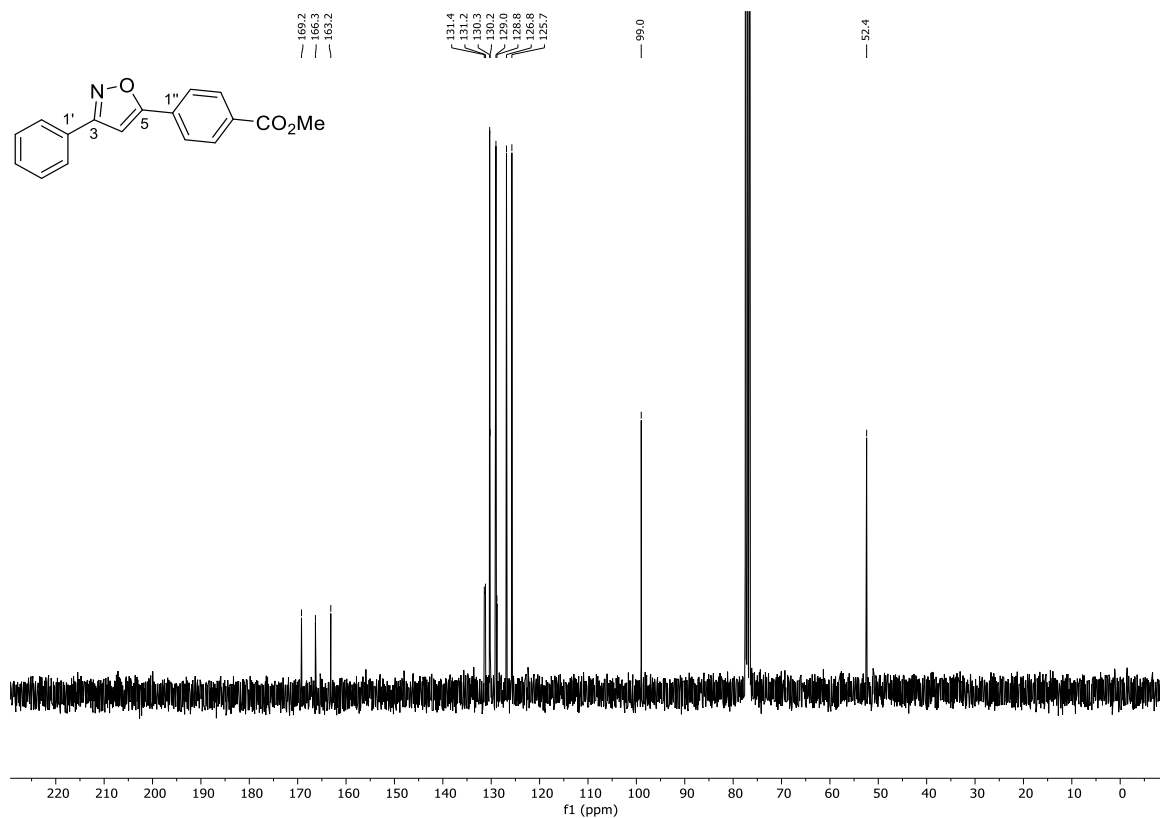
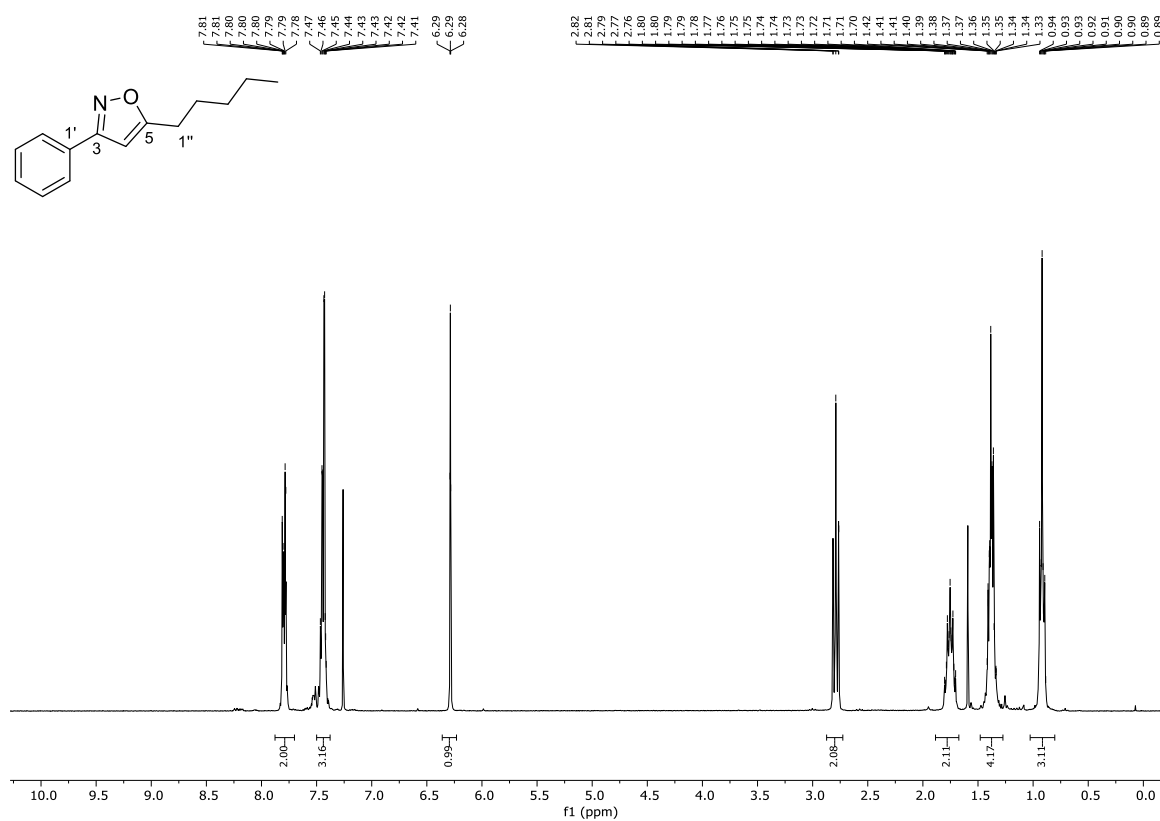
Abbildung 38: ^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3) von 3-(4-(Trifluoromethyl)phenyl)-5-phenylisoxazol (**34h**).Abbildung 39: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 3-(4-(Trifluoromethyl)phenyl)-5-phenylisoxazol (**34h**).

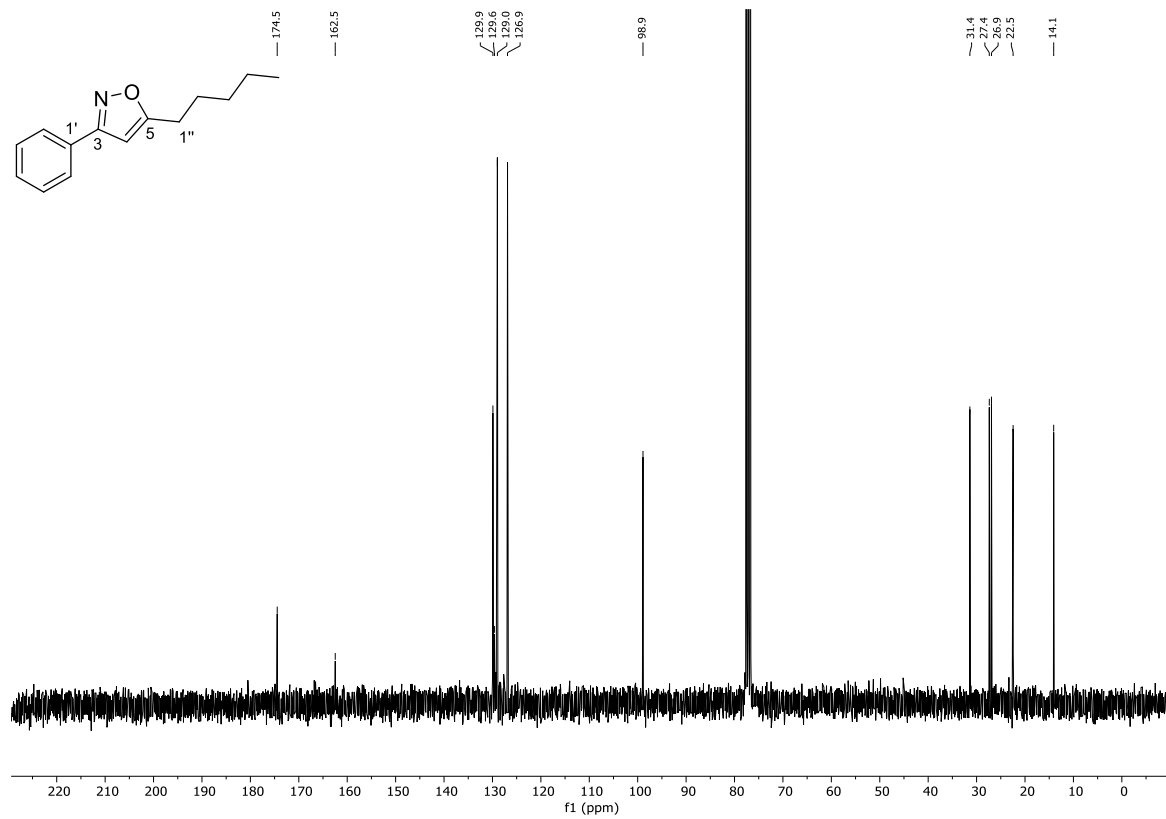
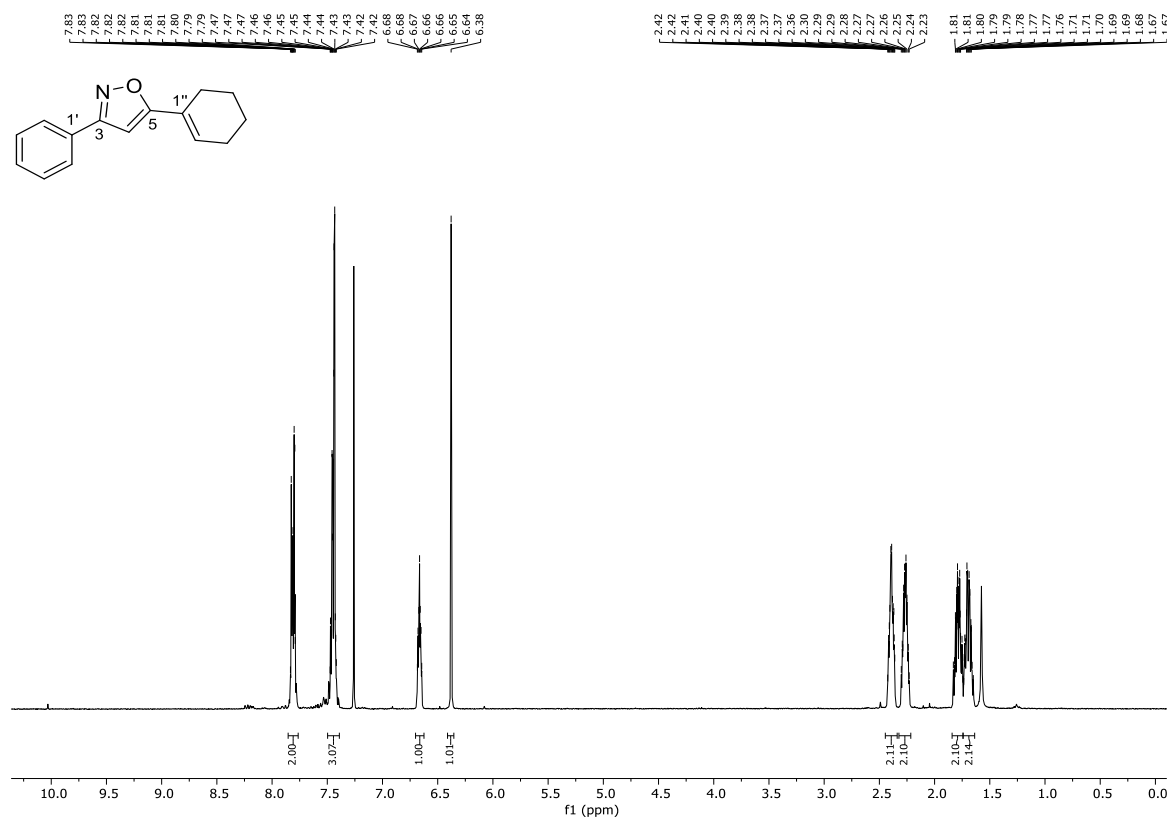
Abbildung 40: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 3-Phenyl-5-(4-(*tert*-butyl)phenyl)isoxazol (**34o**).Abbildung 41: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 3-Phenyl-5-(4-(*tert*-butyl)phenyl)isoxazol (**34o**).

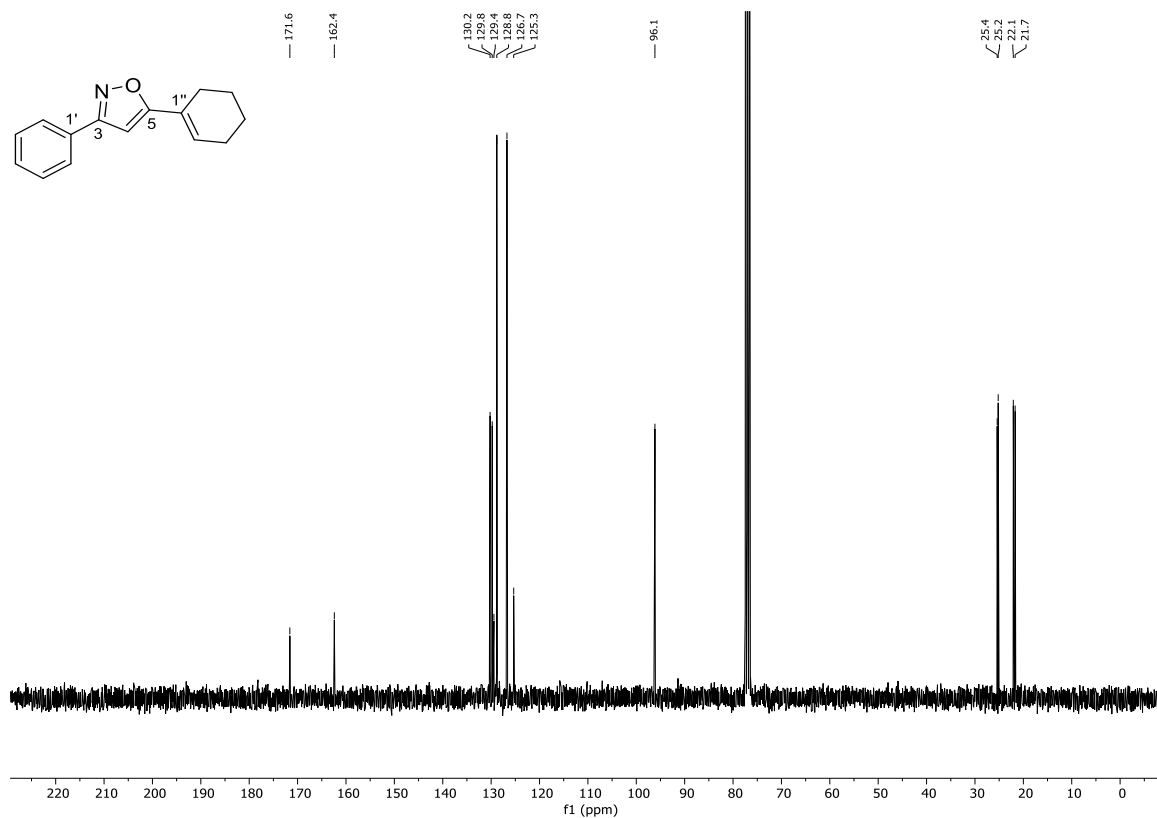
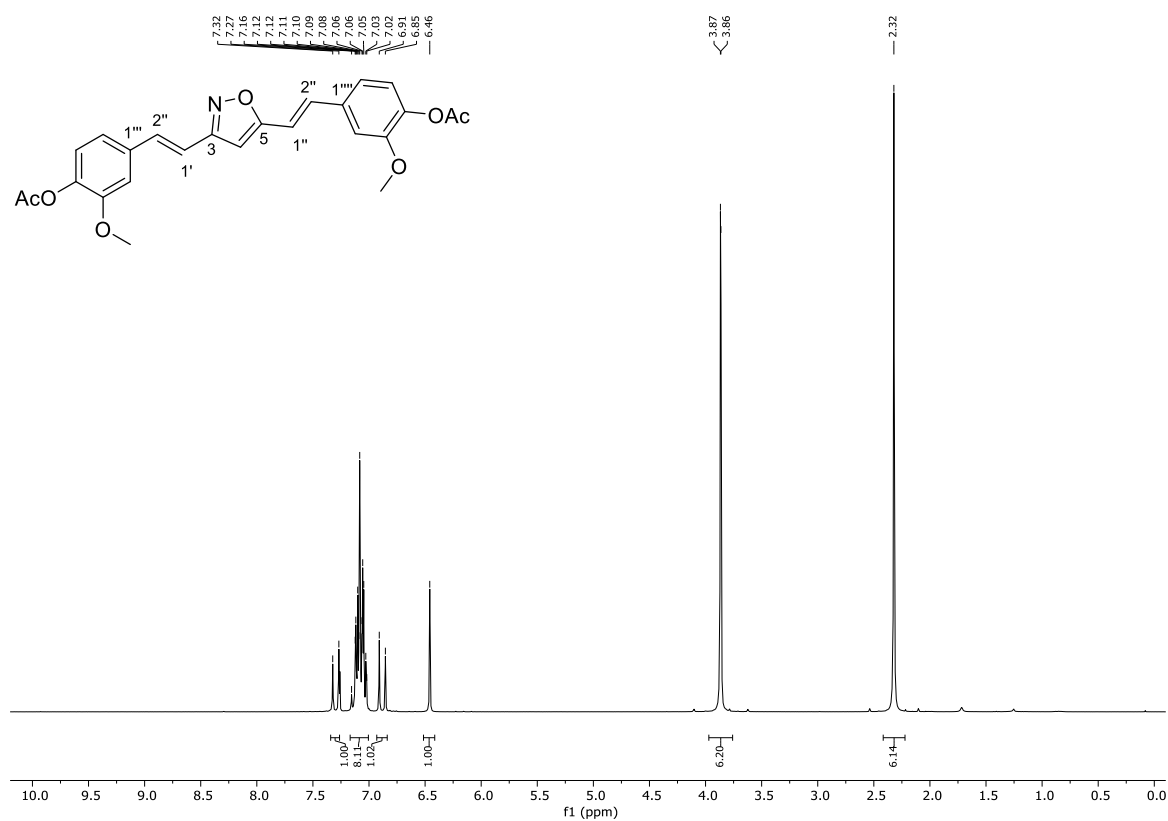
Abbildung 42: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 3-Phenyl-5-(4-fluorophenyl)isoxazol (**34p**).Abbildung 43: ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) von 3-Phenyl-5-(4-fluorophenyl)isoxazol (**34p**).

Abbildung 44: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 3-Phenyl-5-(4-fluorophenyl)isoxazol (**34p**).Abbildung 45: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 3-Phenyl-5-(4-methoxyphenyl)isoxazol (**34q**).

Abbildung 46: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 3-Phenyl-5-(4-methoxyphenyl)isoxazol (**34q**).Abbildung 47: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 3-Phenyl-5-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)isoxazol (**34r**).

Abbildung 48: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 3-Phenyl-5-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)isoxazol (**34r**).Abbildung 49: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 3-Phenyl-5-pentylisoxazol (**34s**).

Abbildung 50: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 3-Phenyl-5-pentylisoxazol (**34s**).Abbildung 51: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 3-Phenyl-5-(1-cyclohex-1-enyl)isoxazol (**34t**).

Abbildung 52: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 3-Phenyl-5-(1-cyclohex-1-enyl)isoxazol (**34t**).Abbildung 53: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von 1,2-Oxazol-3,5-diylbis[(*E*)ethen-2,1-diyl-2-methoxybenzol-4,1-diyl]diacetat (**34u**).

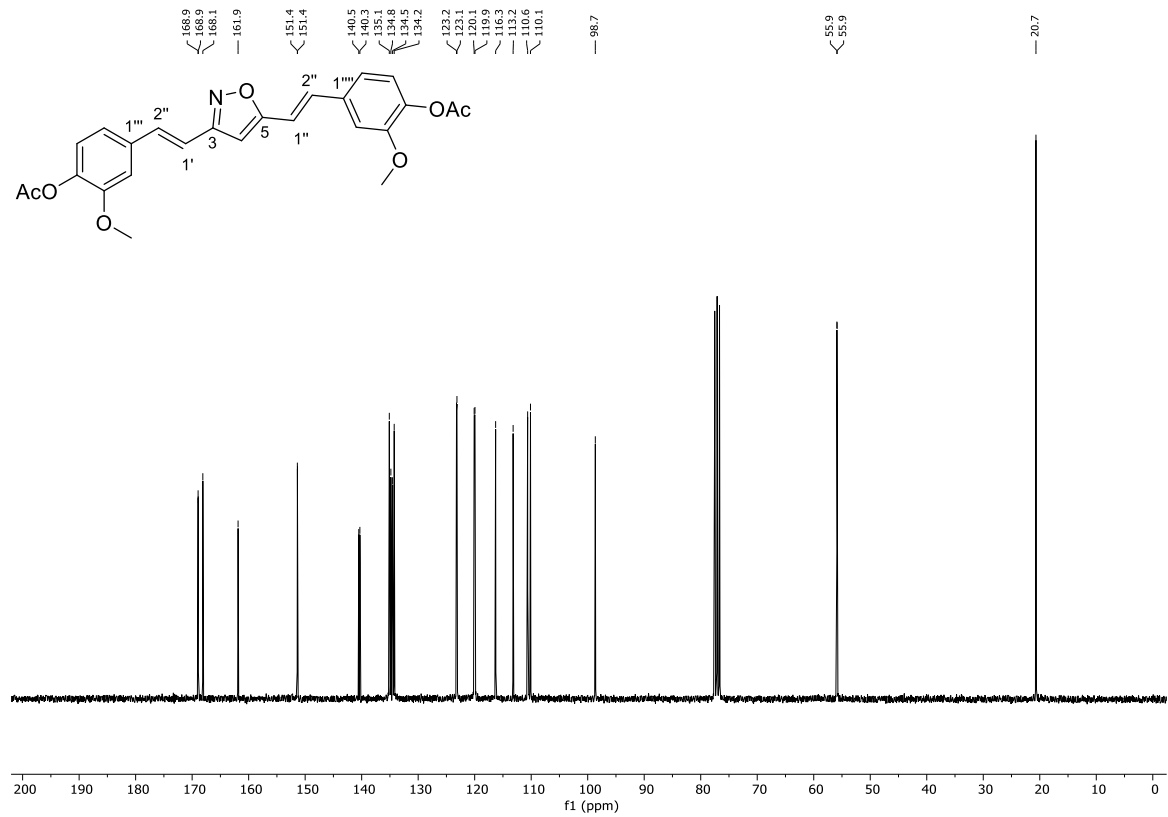


Abbildung 54: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 1,2-Oxazol-3,5-diylbis[(E)ethen-2,1-diyl-2-methoxybenzol-4,1-diyl]diacetat (**34u**).

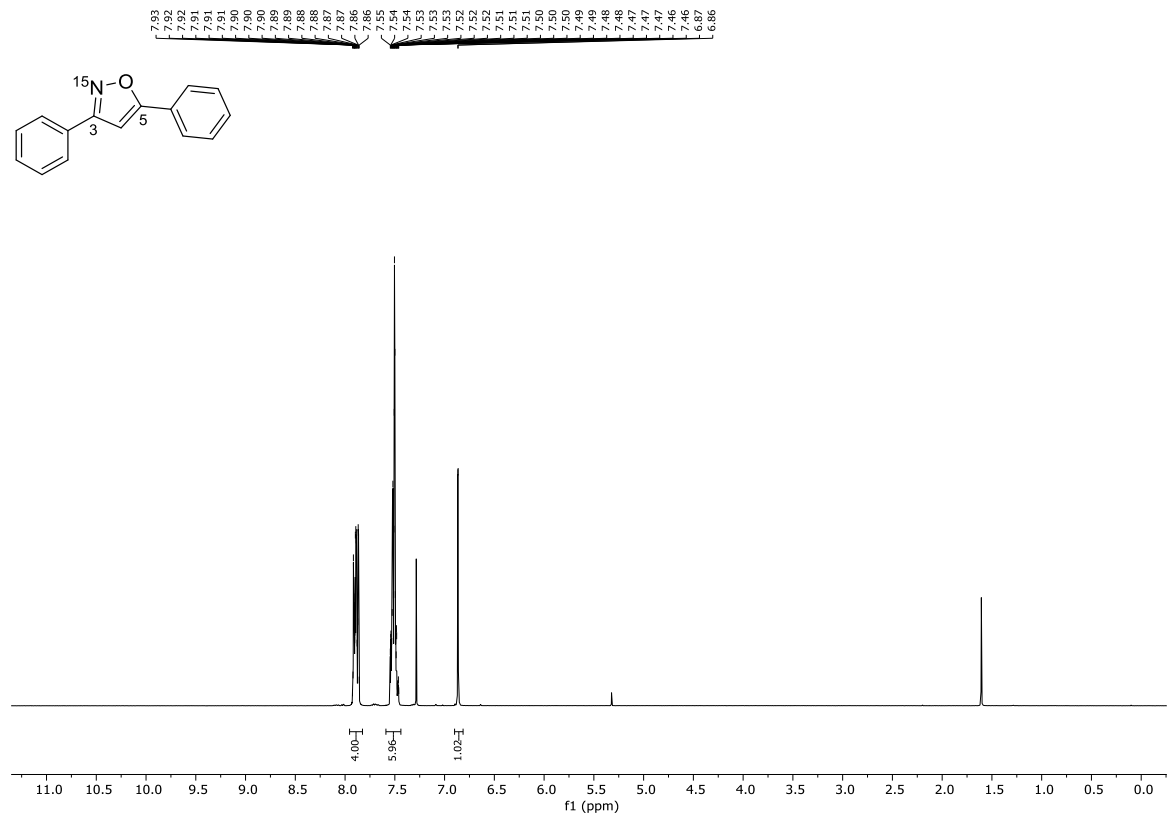
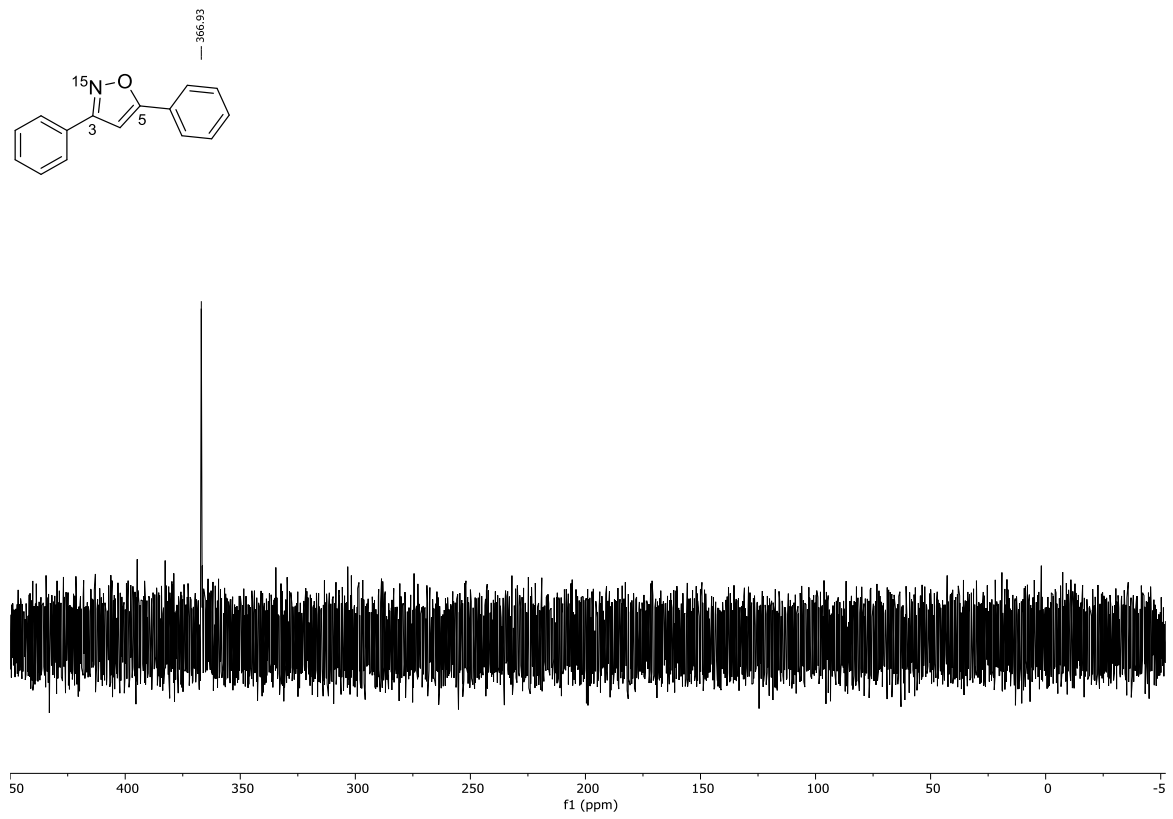
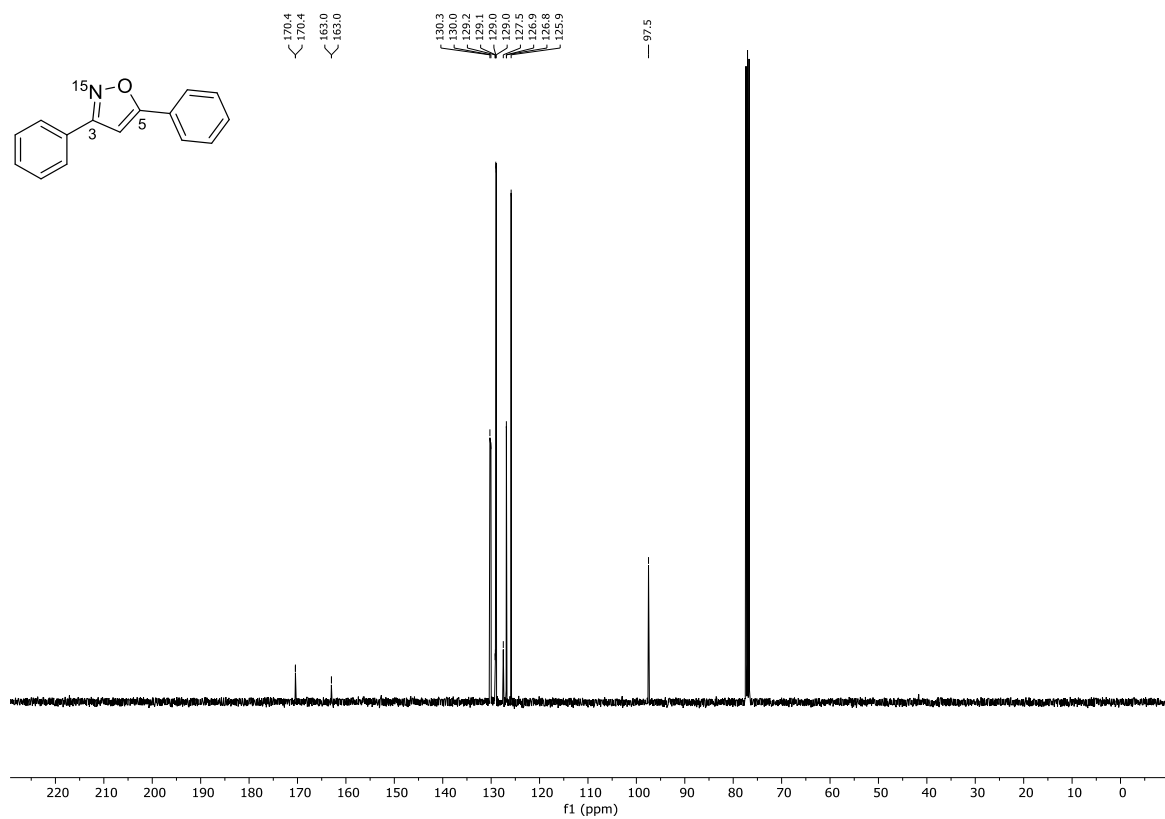
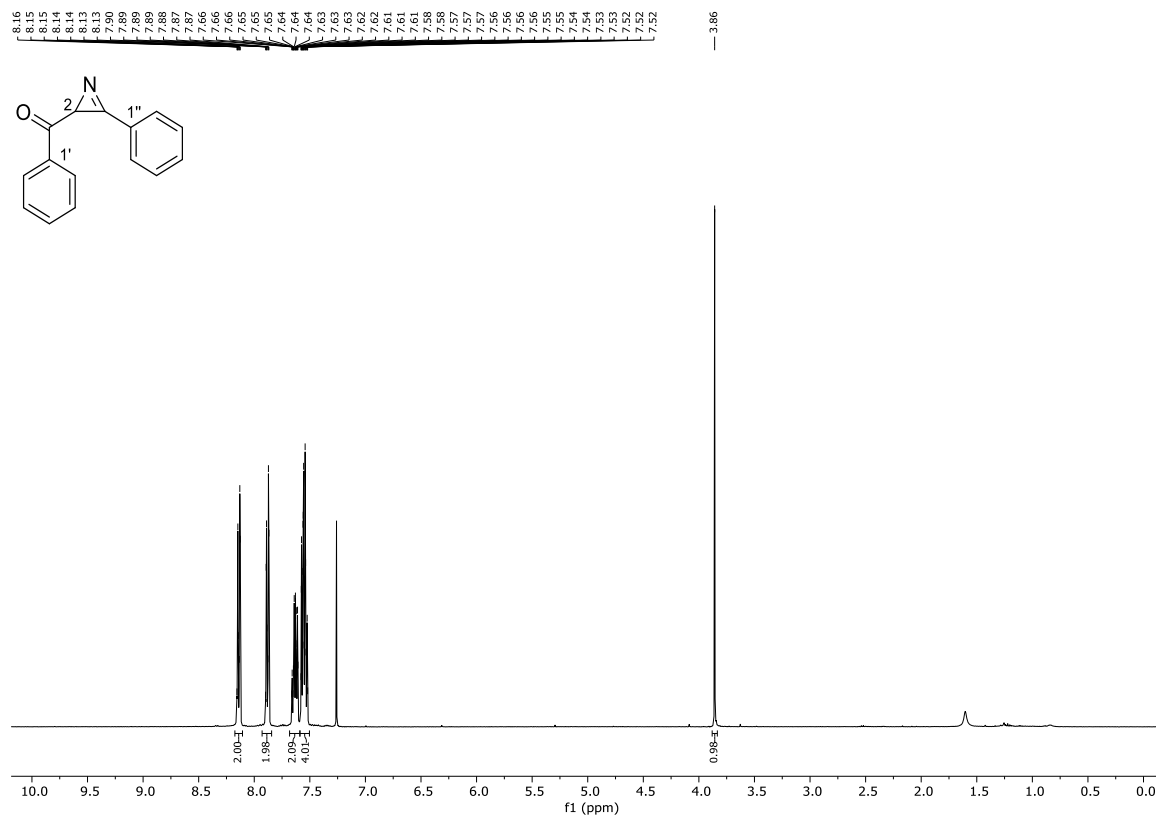
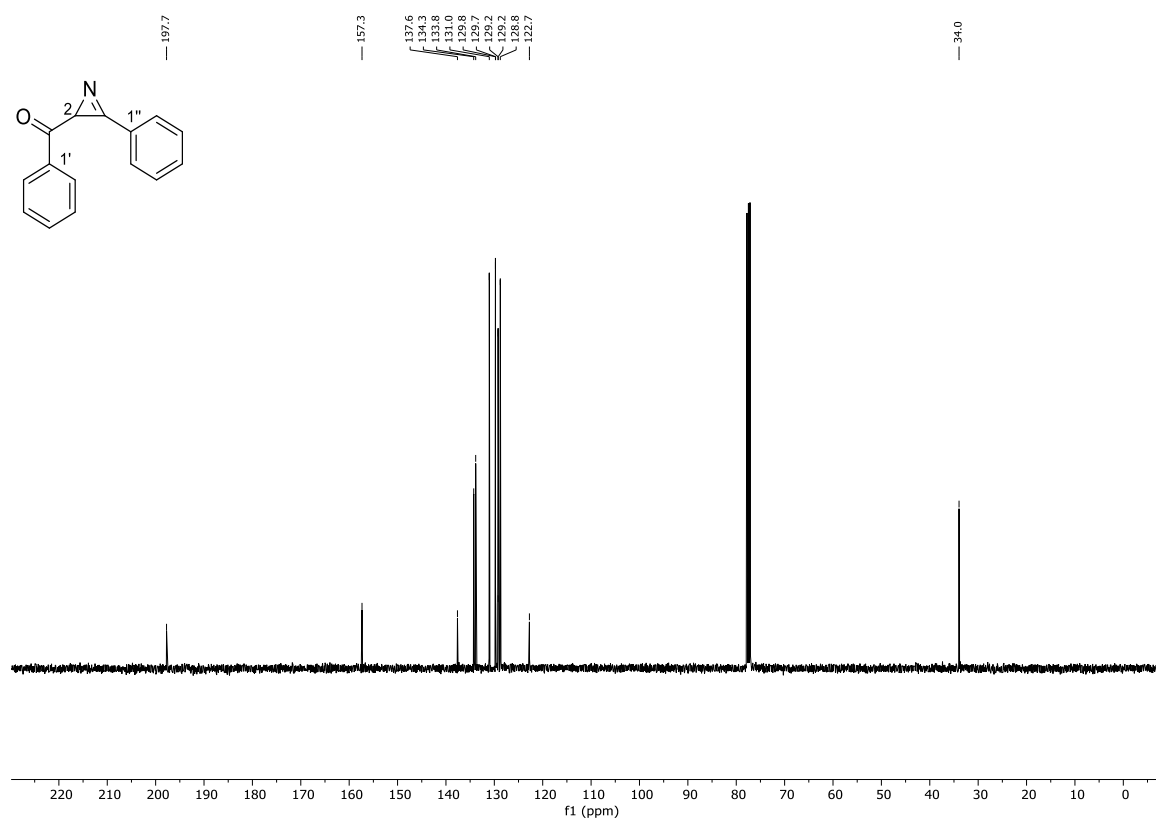
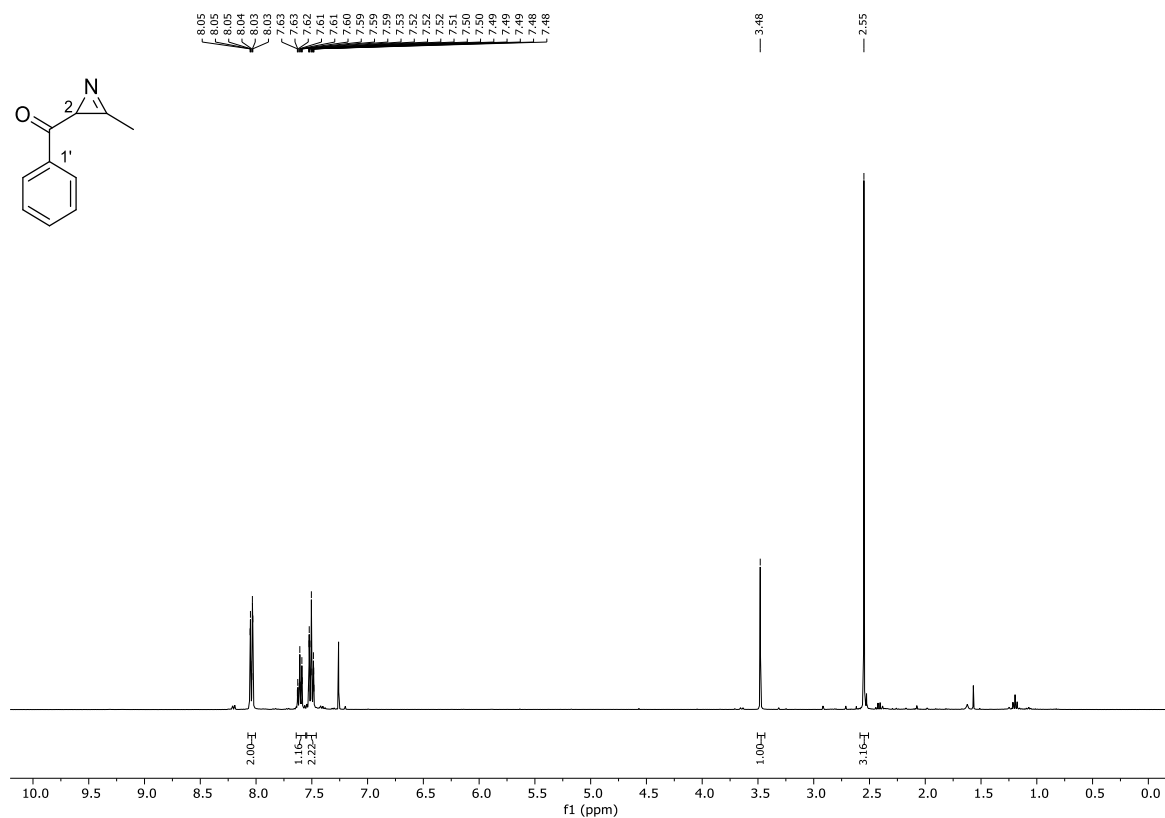
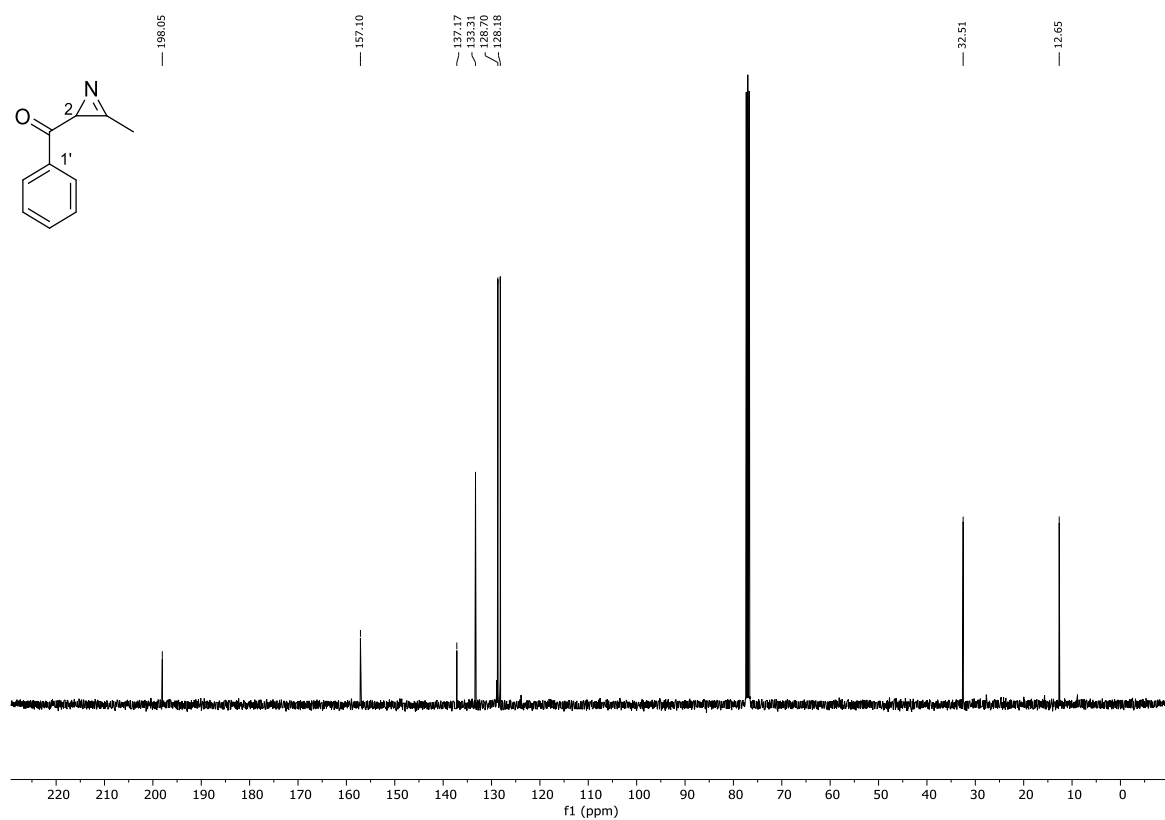
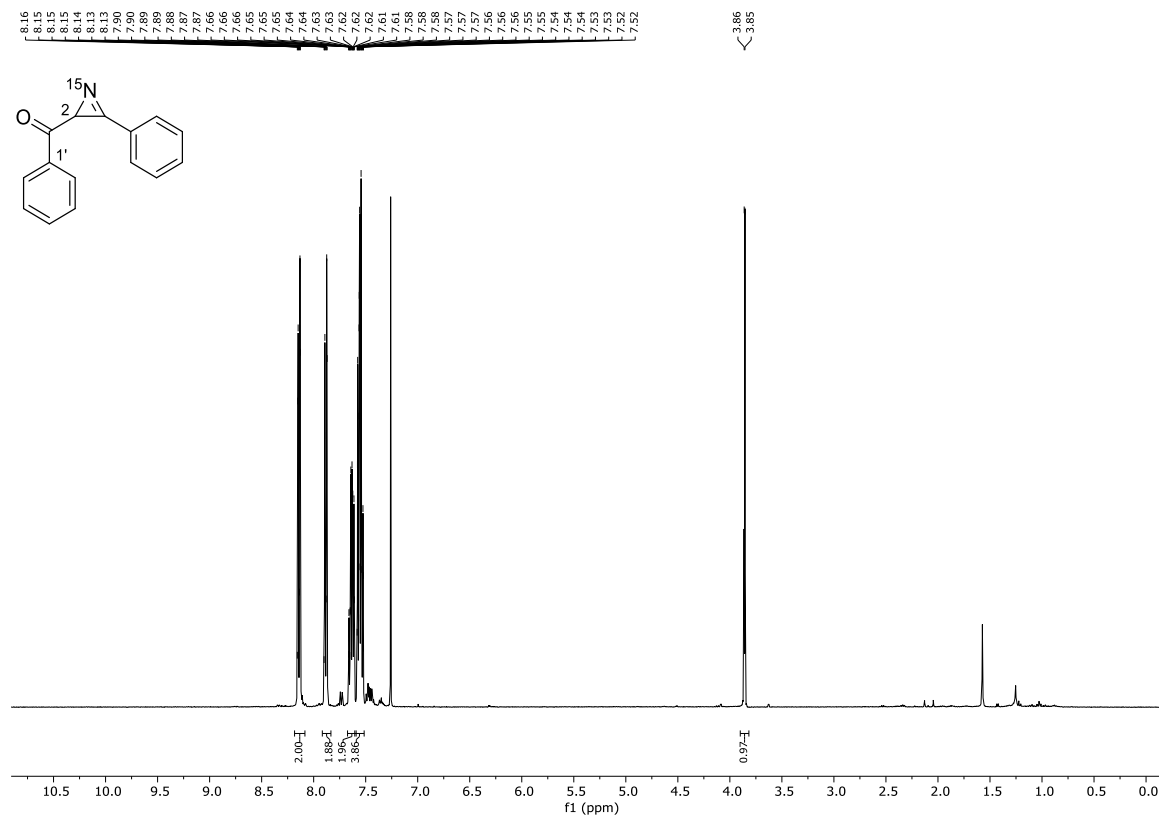
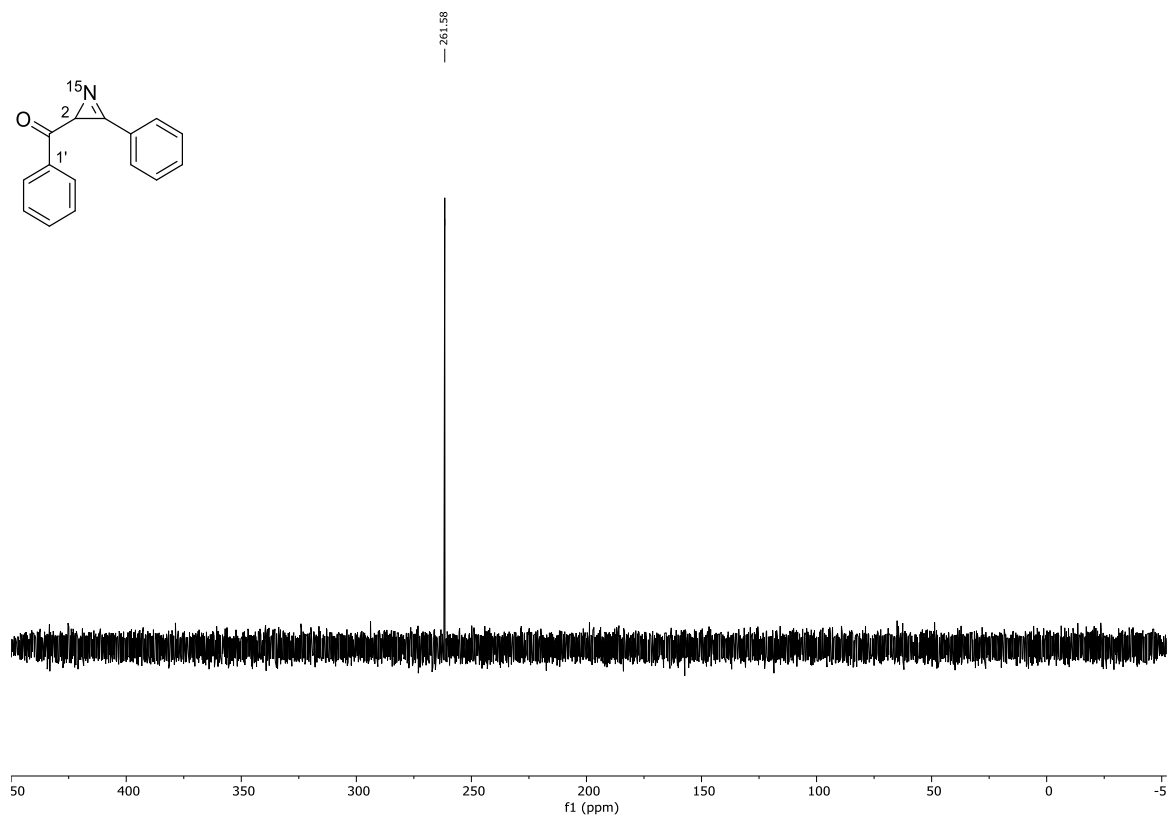


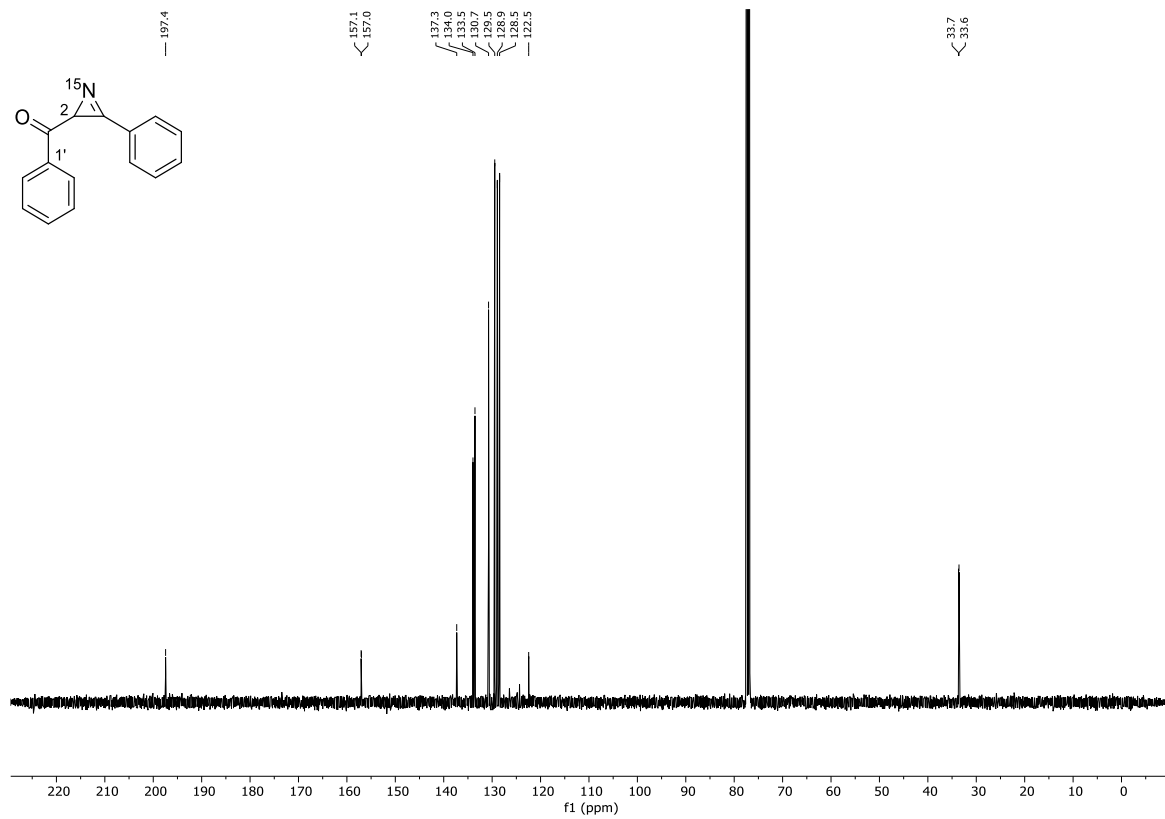
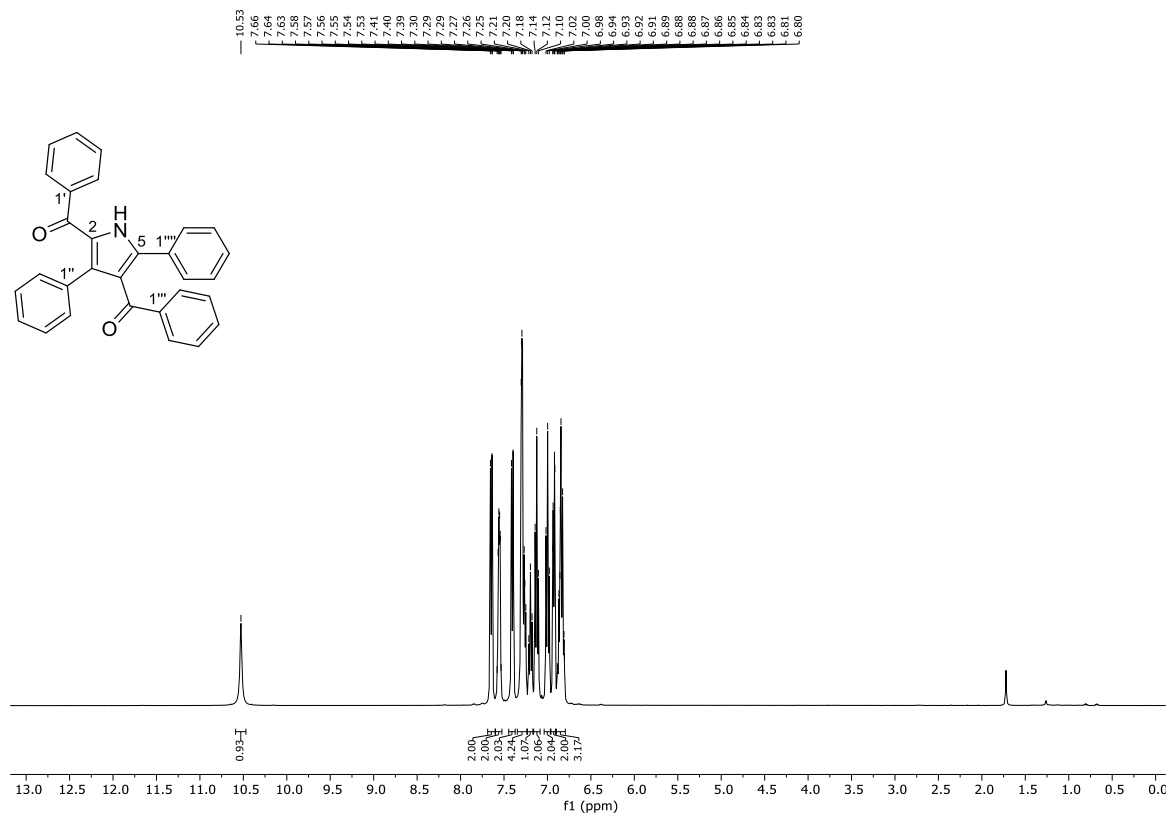
Abbildung 55: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von ^{15}N -3,5-Diphenylisoxazol (**34v**).

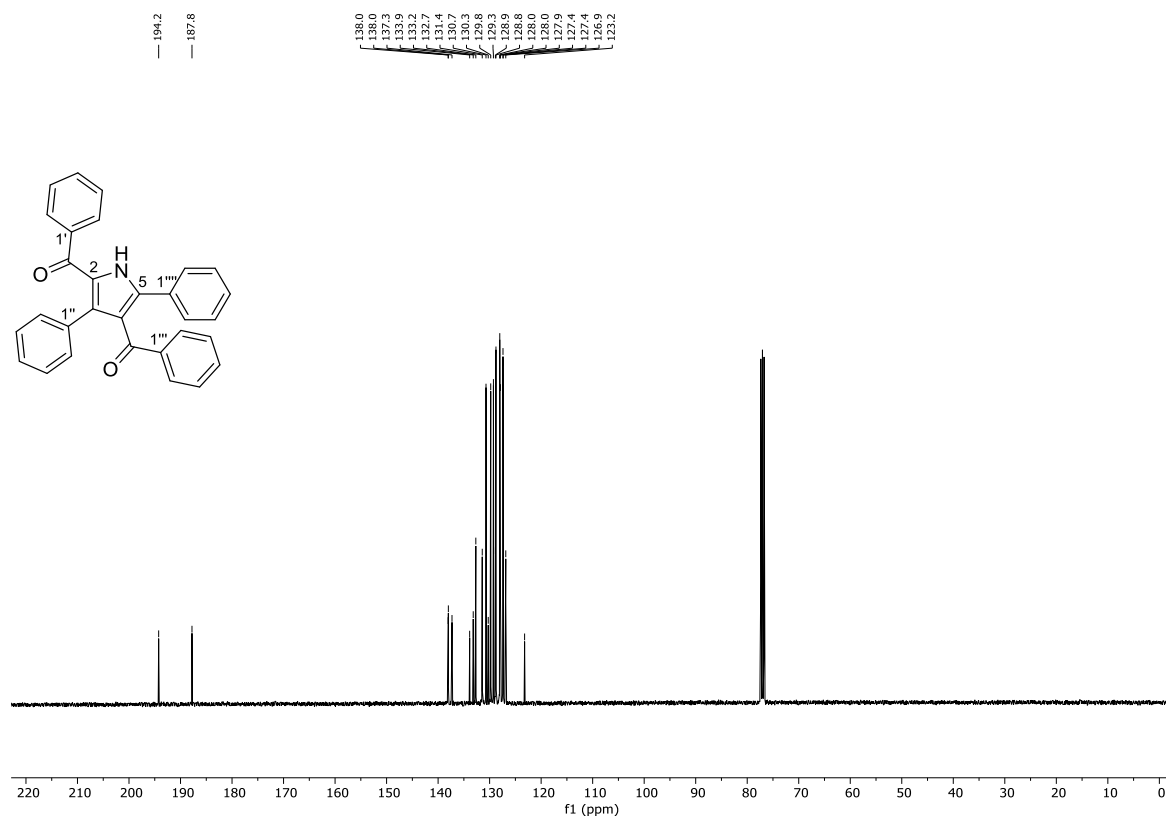
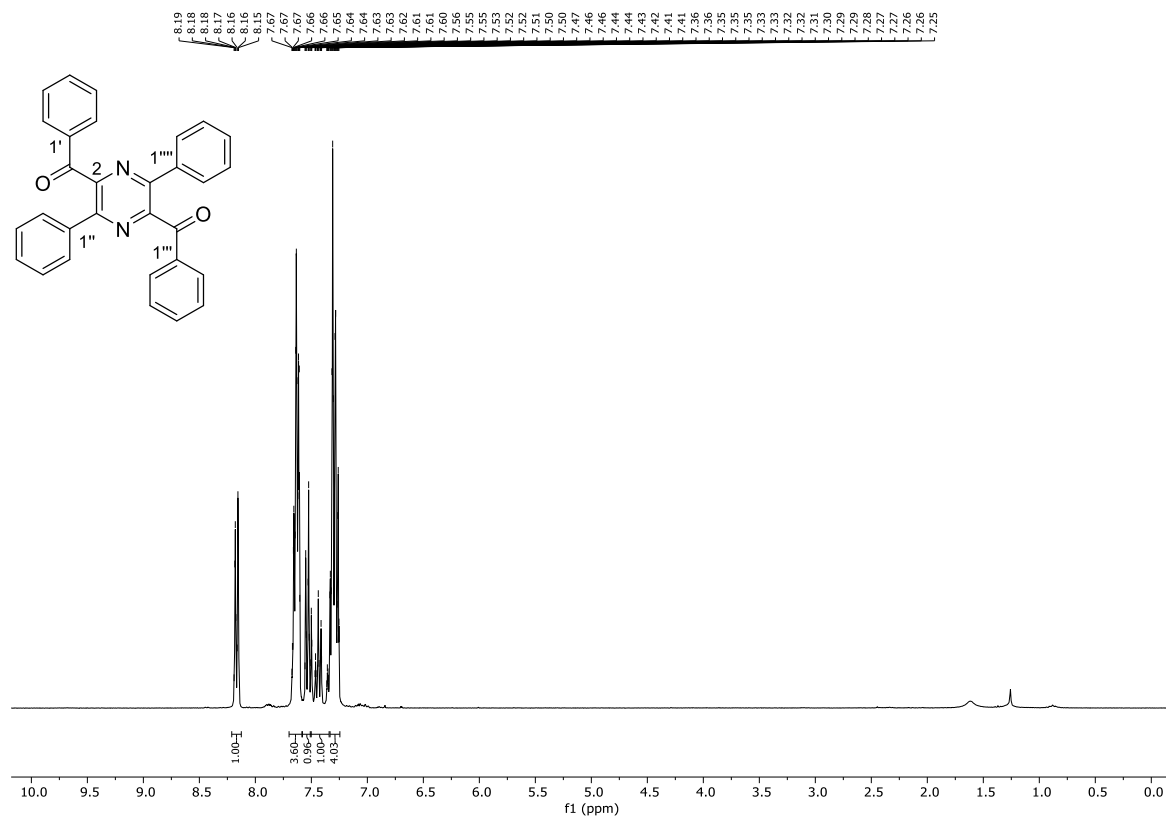
Abbildung 56: ^{15}N -NMR (41 MHz, CDCl_3) von ^{15}N -3,5-Diphenylisoxazol (**34v**).Abbildung 57: ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3) von ^{15}N -3,5-Diphenylisoxazol (**34v**).

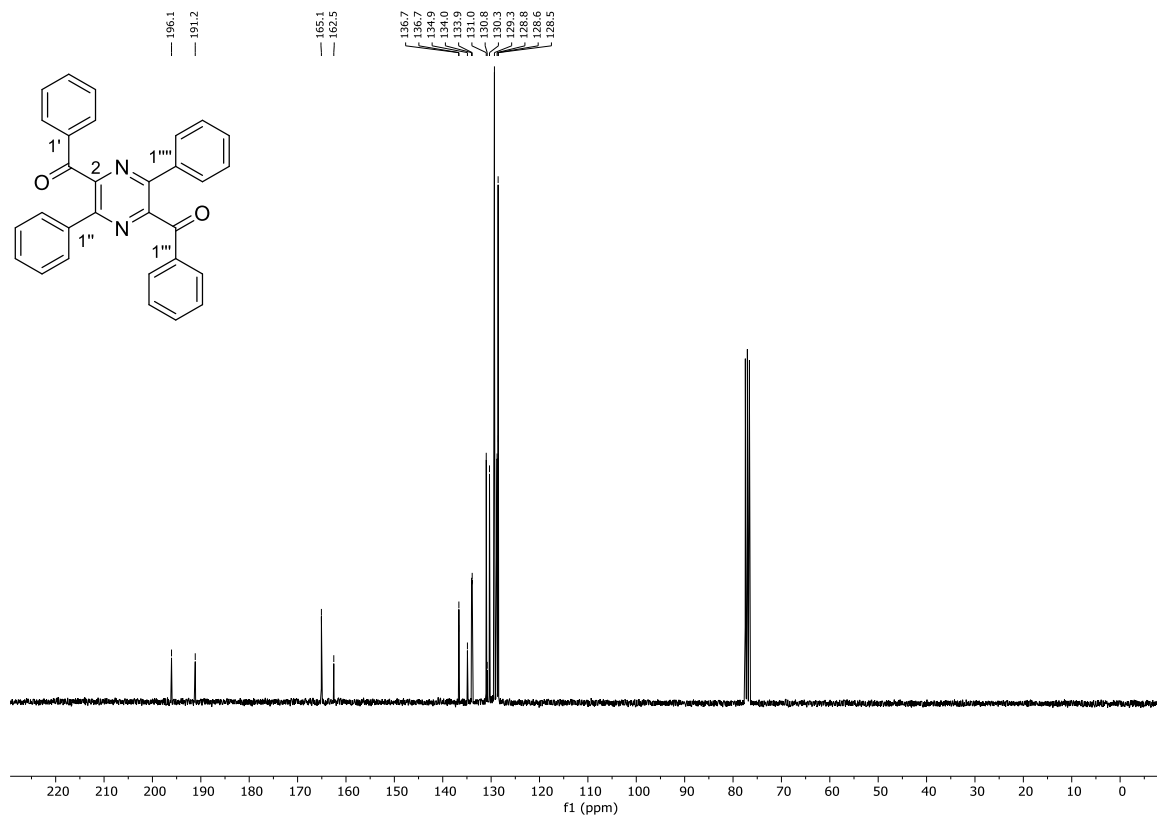
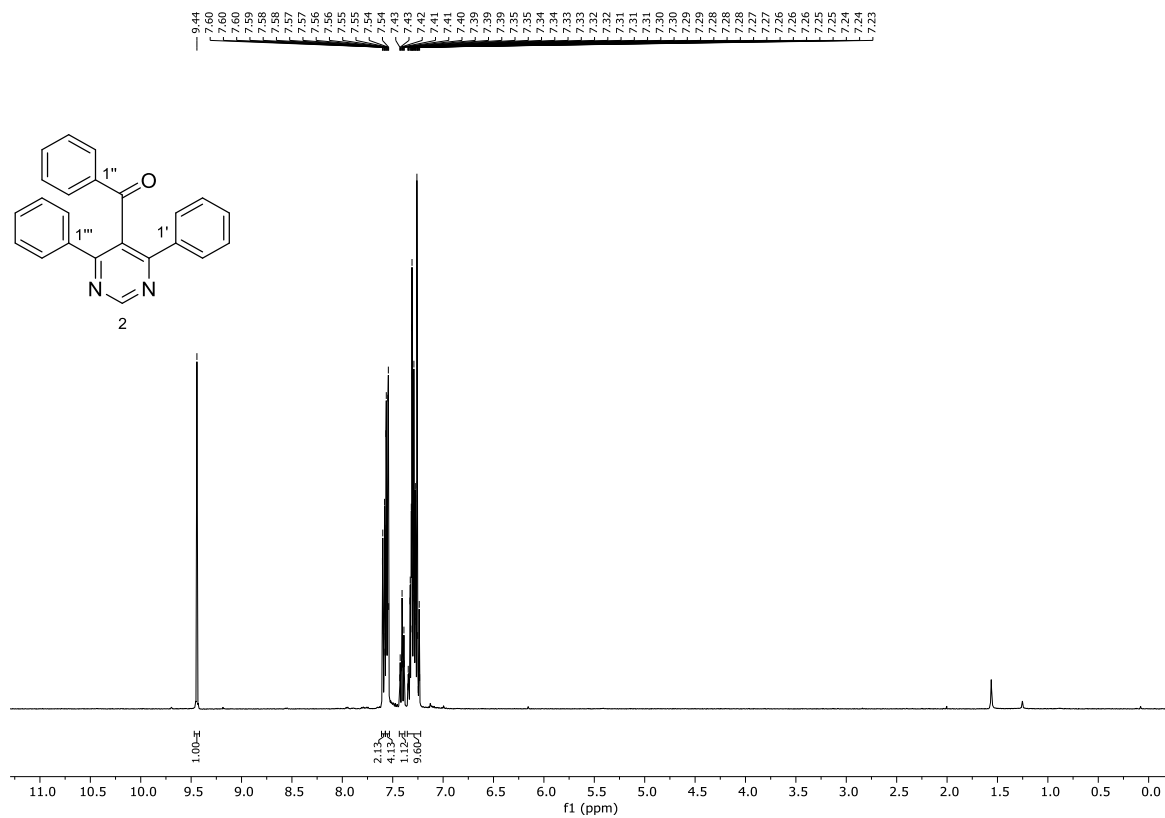
Abbildung 58: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von Phenyl(3-phenyl-2H-aziren-2-yl)methanon (**36a**).Abbildung 59: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von Phenyl(3-phenyl-2H-aziren-2-yl)methanon (**36a**).

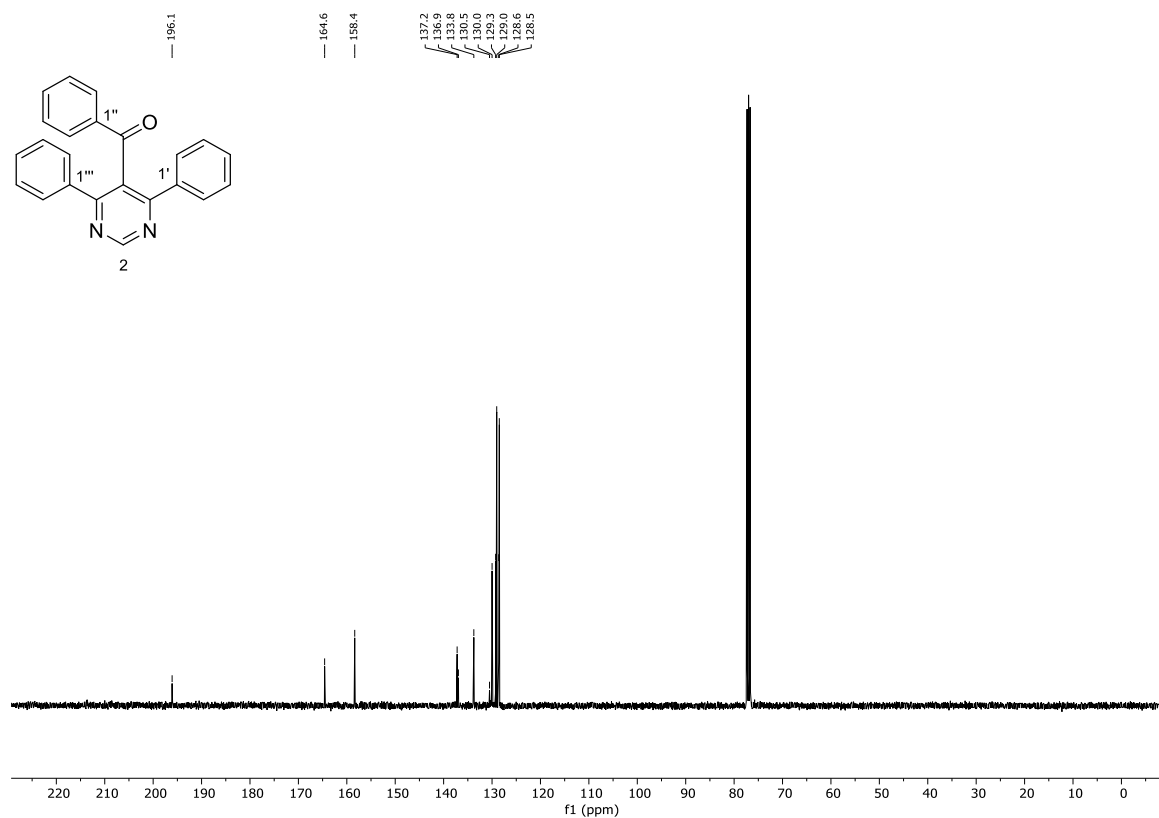
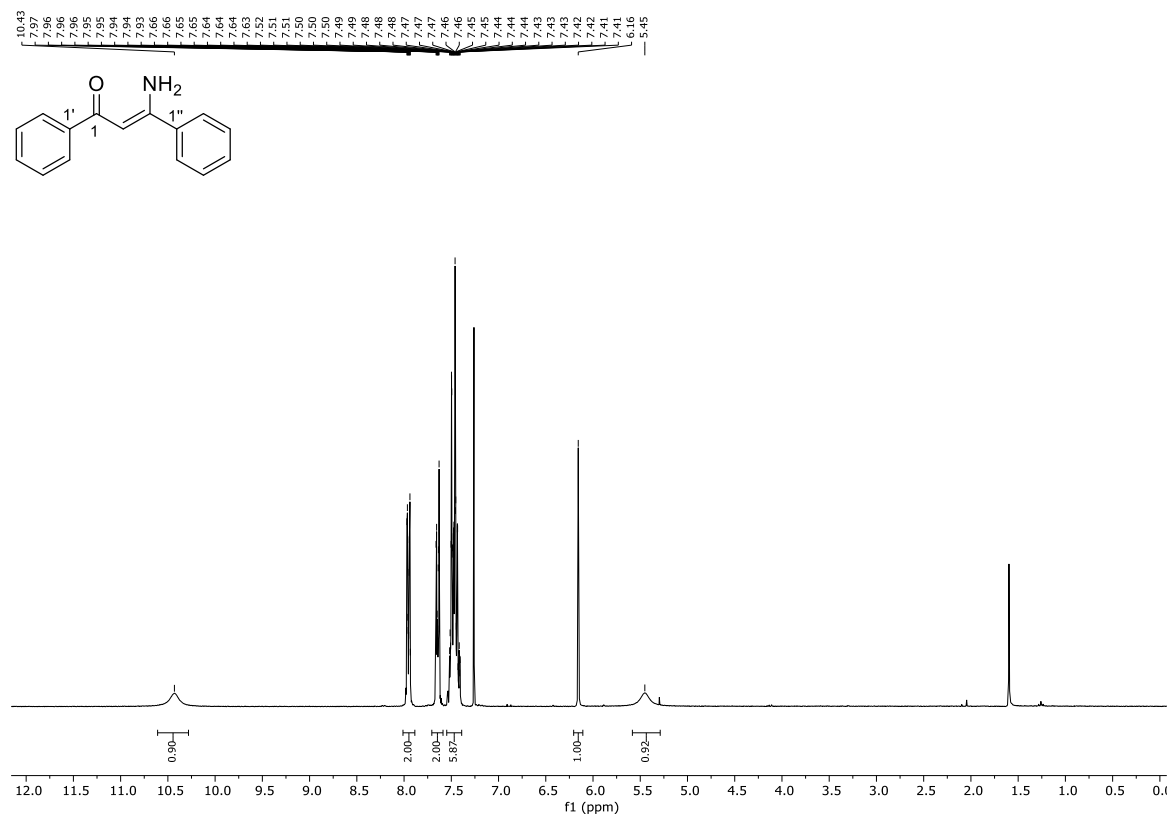
Abbildung 60: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von Phenyl(3-methyl-2H-aziren-2-yl)methanon (**36n**).Abbildung 61: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von Phenyl(3-methyl-2H-aziren-2-yl)methanon (**36n**).

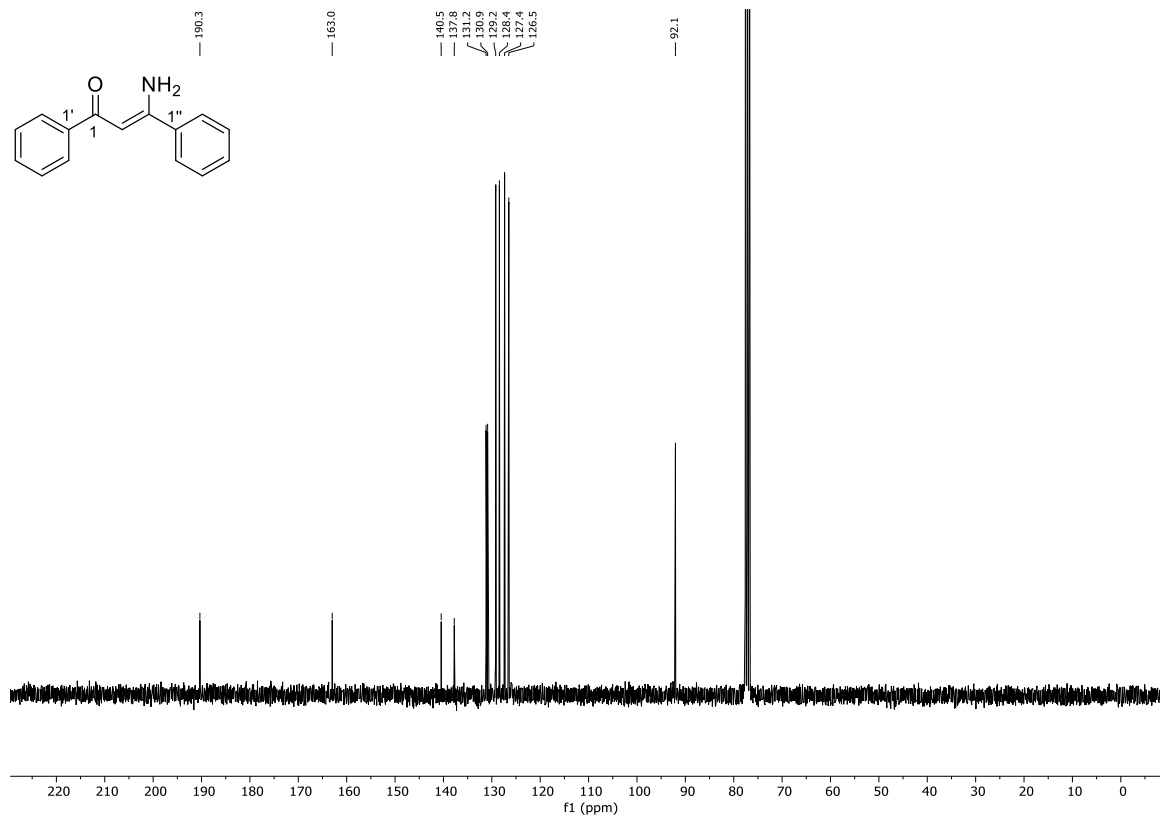
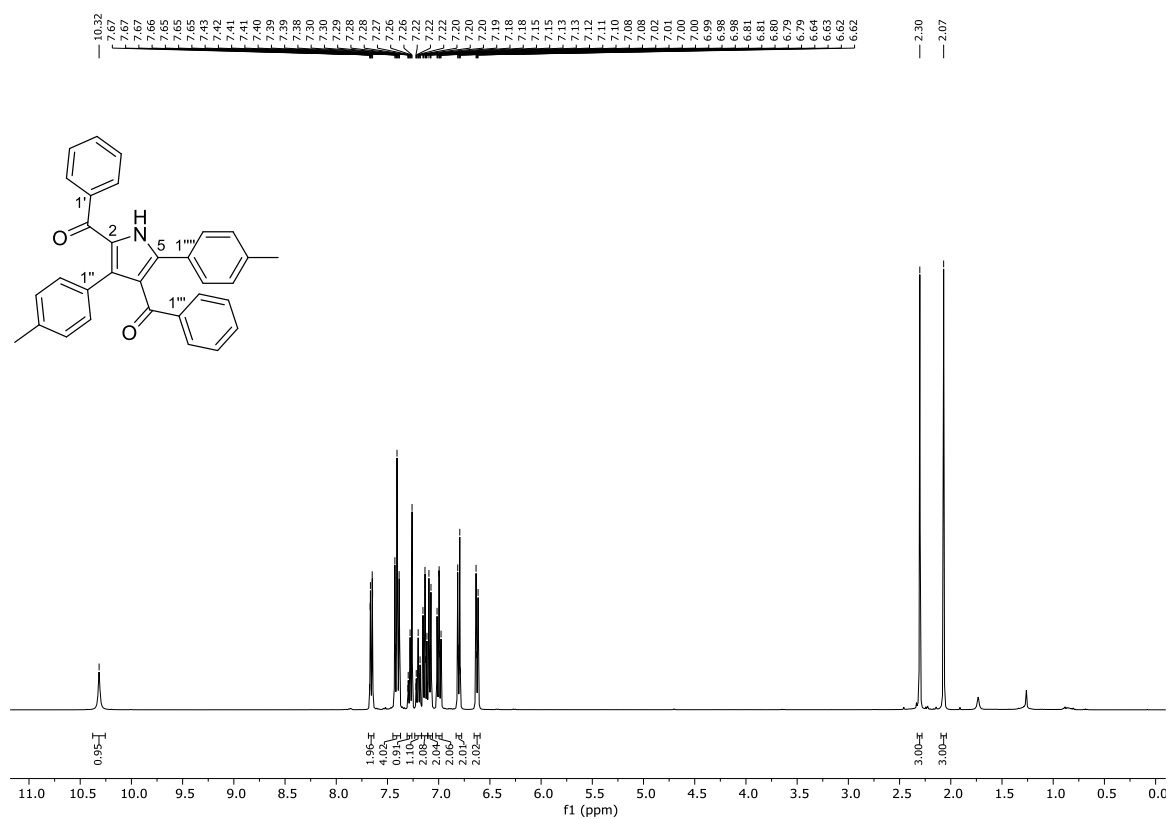
Abbildung 62: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von ^{15}N -Phenyl(3-phenyl-2H-aziren-2-yl)methanon (**36v**).Abbildung 63: $^{15}\text{N-NMR}$ (41 MHz, CDCl_3) von ^{15}N -Phenyl(3-phenyl-2H-aziren-2-yl)methanon (**36v**).

Abbildung 64: ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) von ^{15}N -Phenyl(3-phenyl-2H-aziren-2-yl)methanon (**36v**).Abbildung 65: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von (3,5-Diphenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143a**).

Abbildung 66: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von (3,5-Diphenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143a**).Abbildung 67: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von (3,6-Diphenylpyrazin-2,5-diyl)bis(phenylmethanon) (**151a**).

Abbildung 68: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von (3,6-Diphenylpyrazin-2,5-diyl)bis(phenylmethanon) (**151a**).Abbildung 69 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 3,5-Diphenyl-4-benzoylpyrimidin (**152a**).

Abbildung 70: ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) von 3,5-Diphenyl-4-benzoylpyrimidin (**152a**).Abbildung 71: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von 3-Amino-1,3-diphenylprop-2-en-1-on (**153a**).

Abbildung 72: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 3-Amino-1,3-diphenylprop-2-en-1-on (**153a**).Abbildung 73: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(4-methylphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143b**).

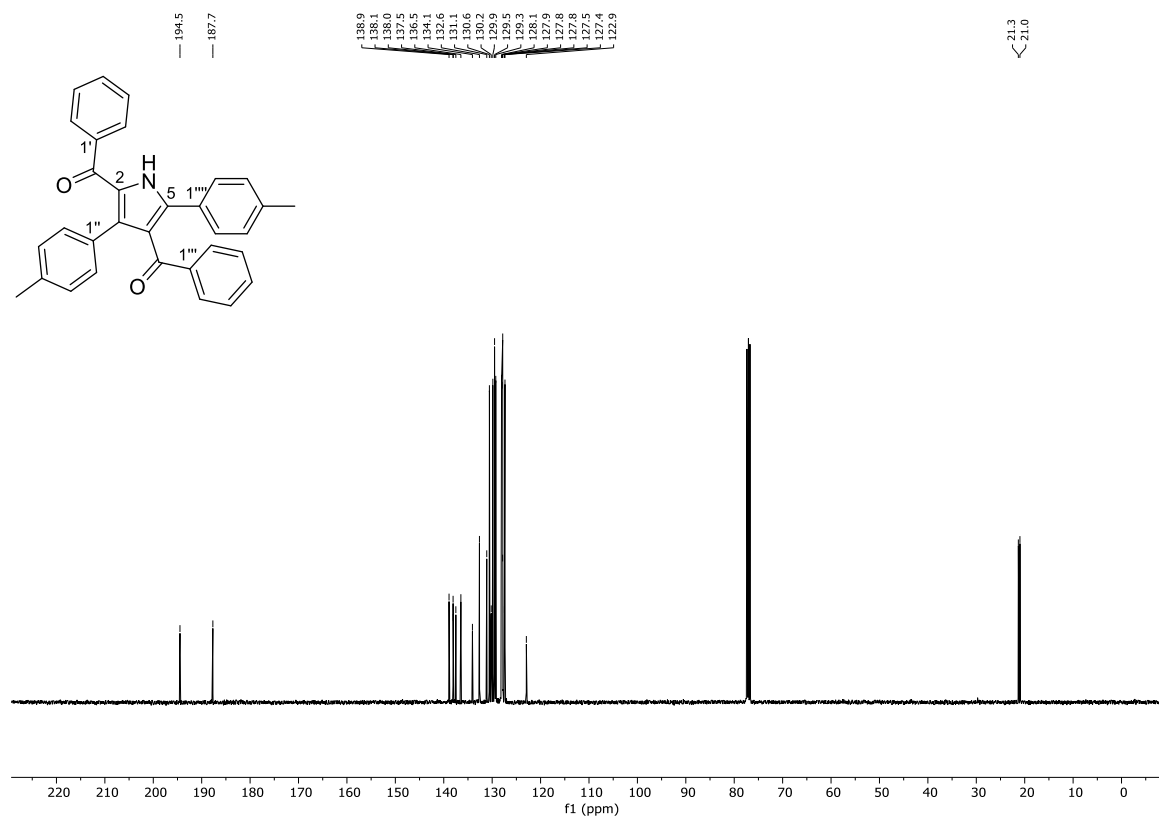


Abbildung 74: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von (3,5-Di-(4-methylphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (143b).

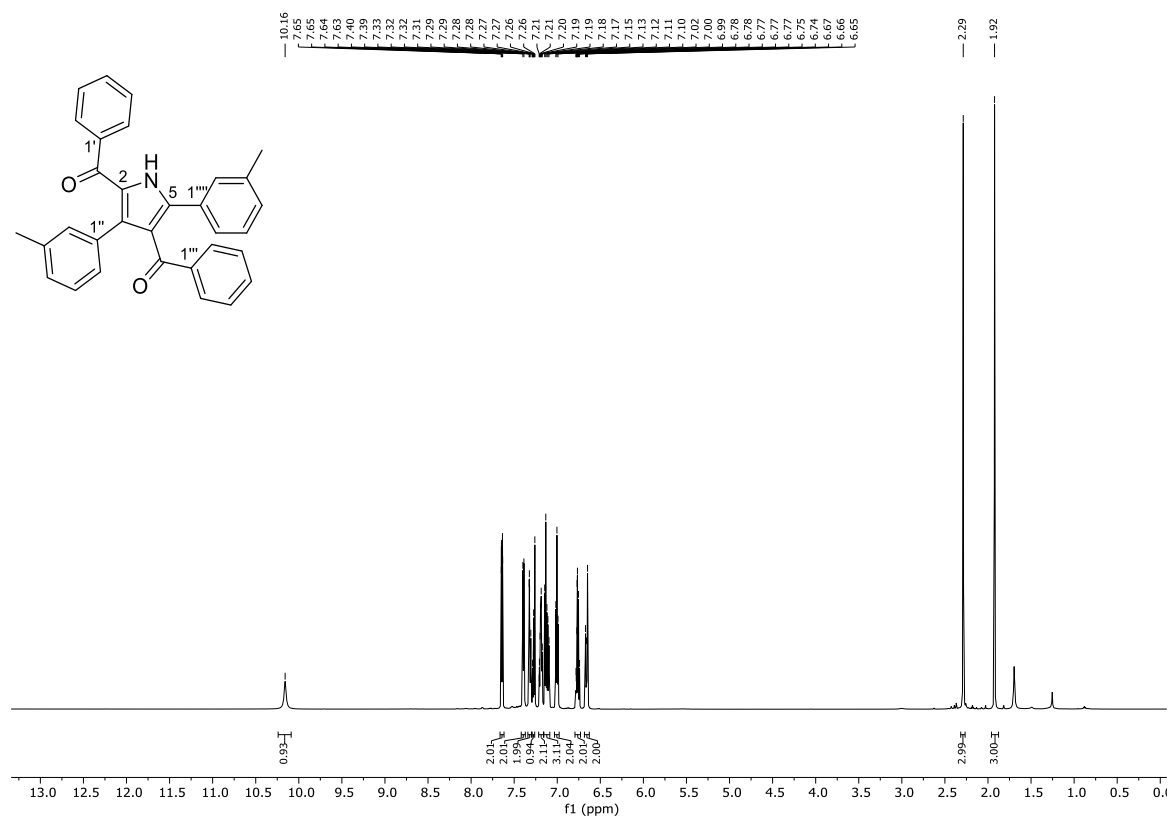
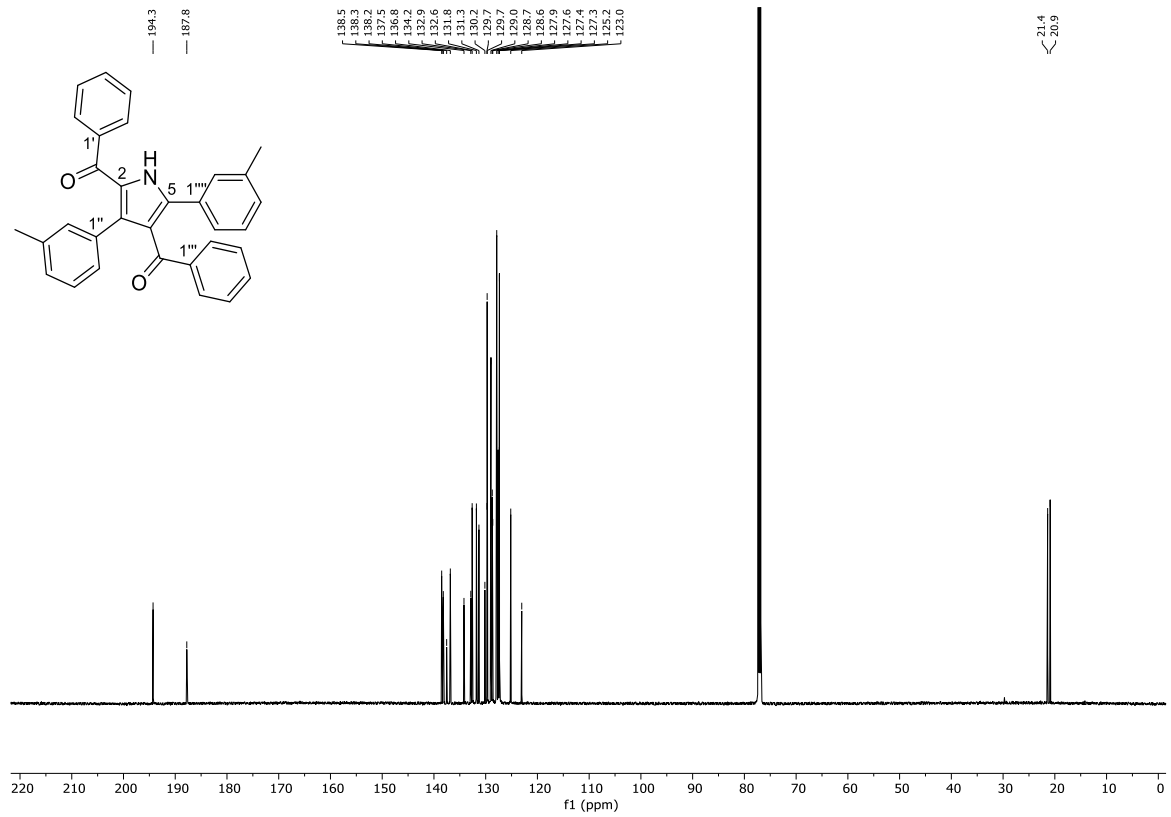
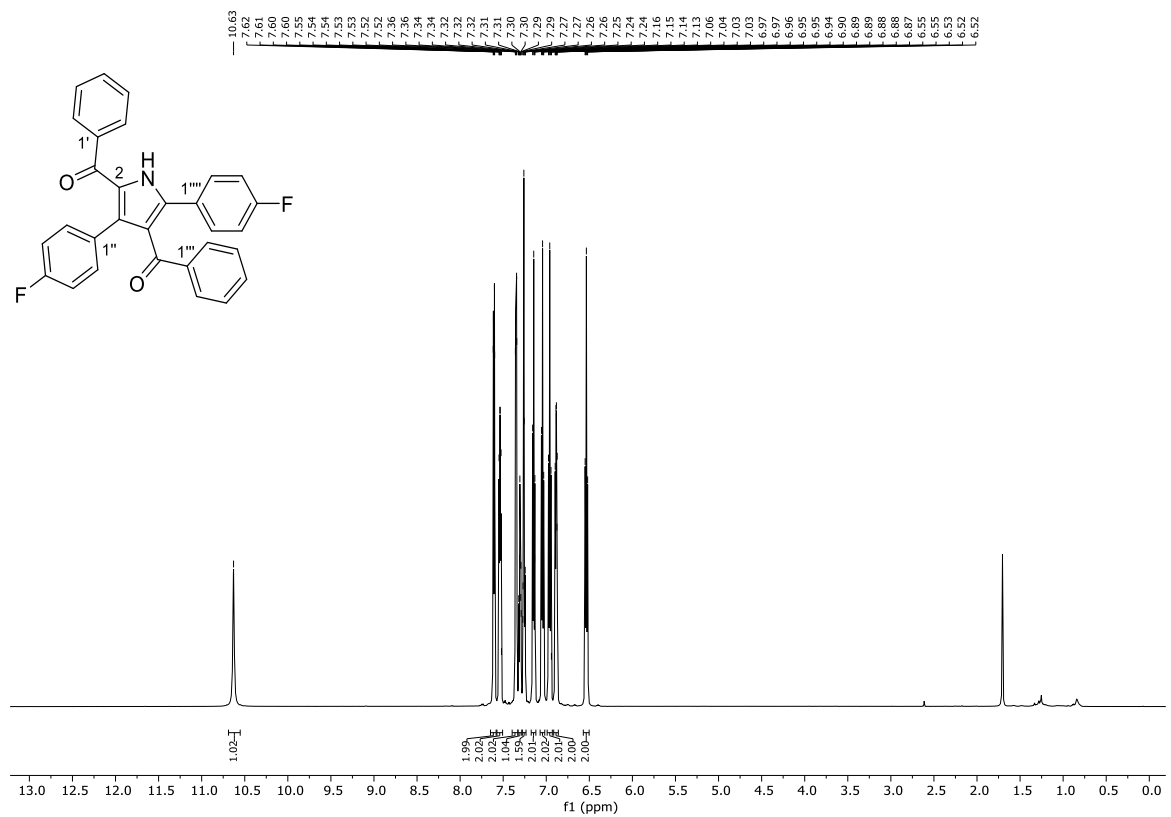
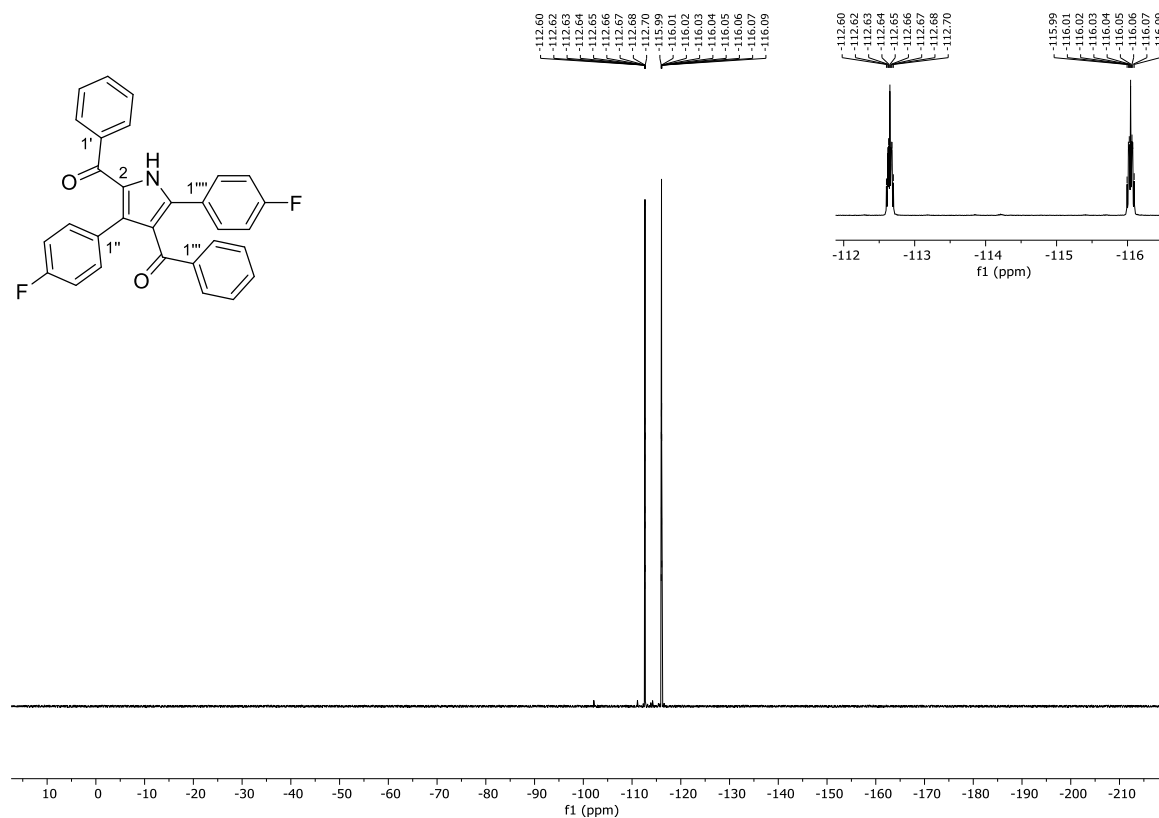
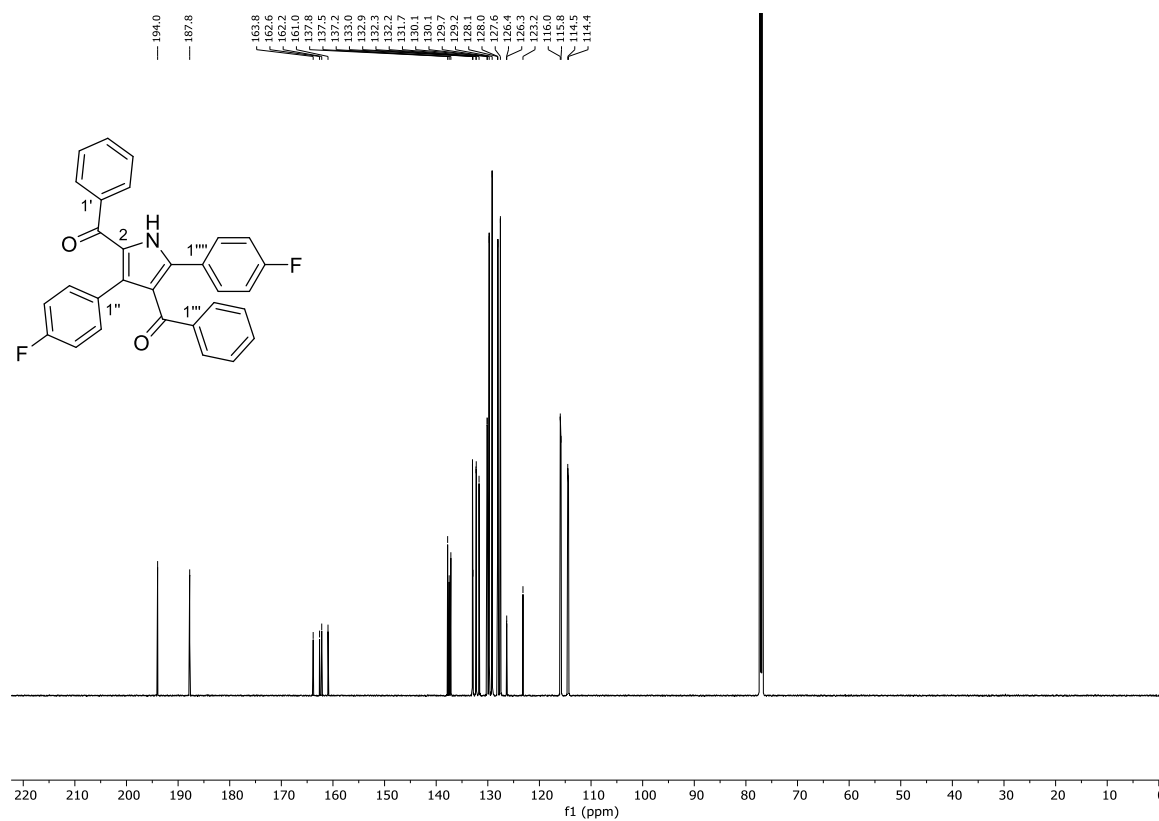
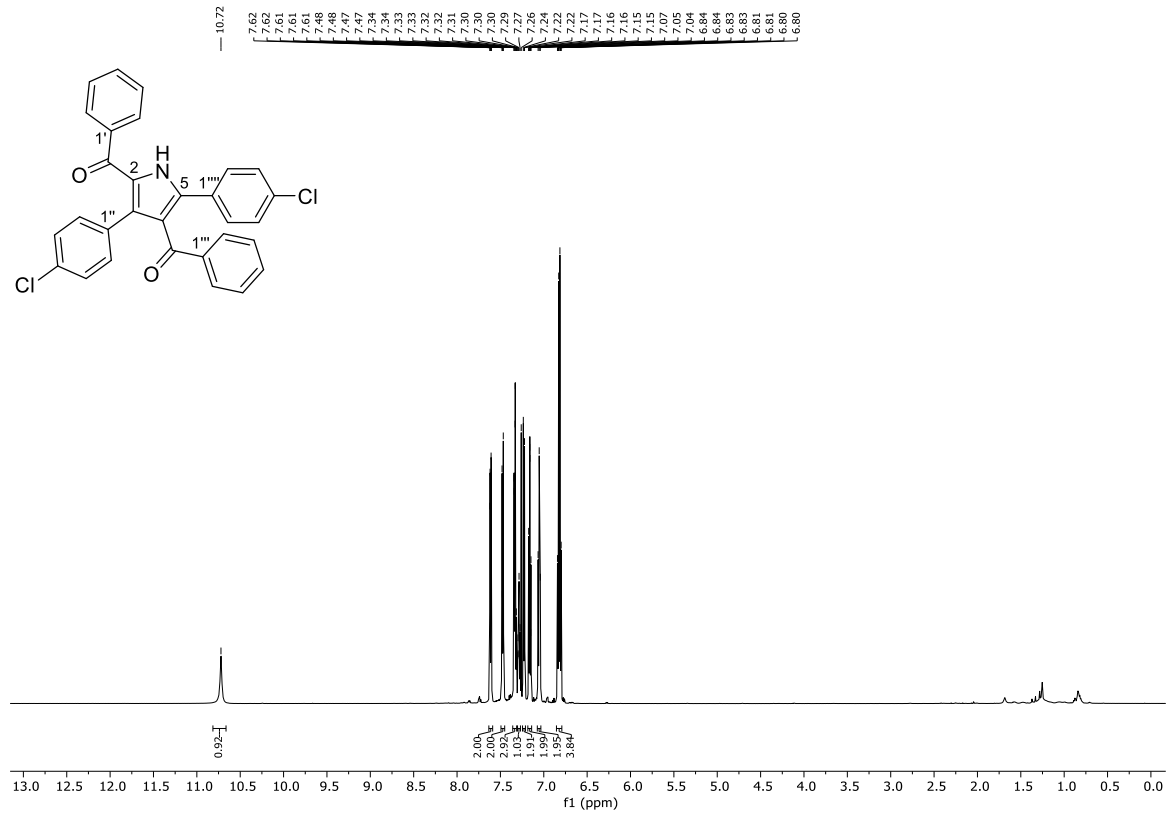
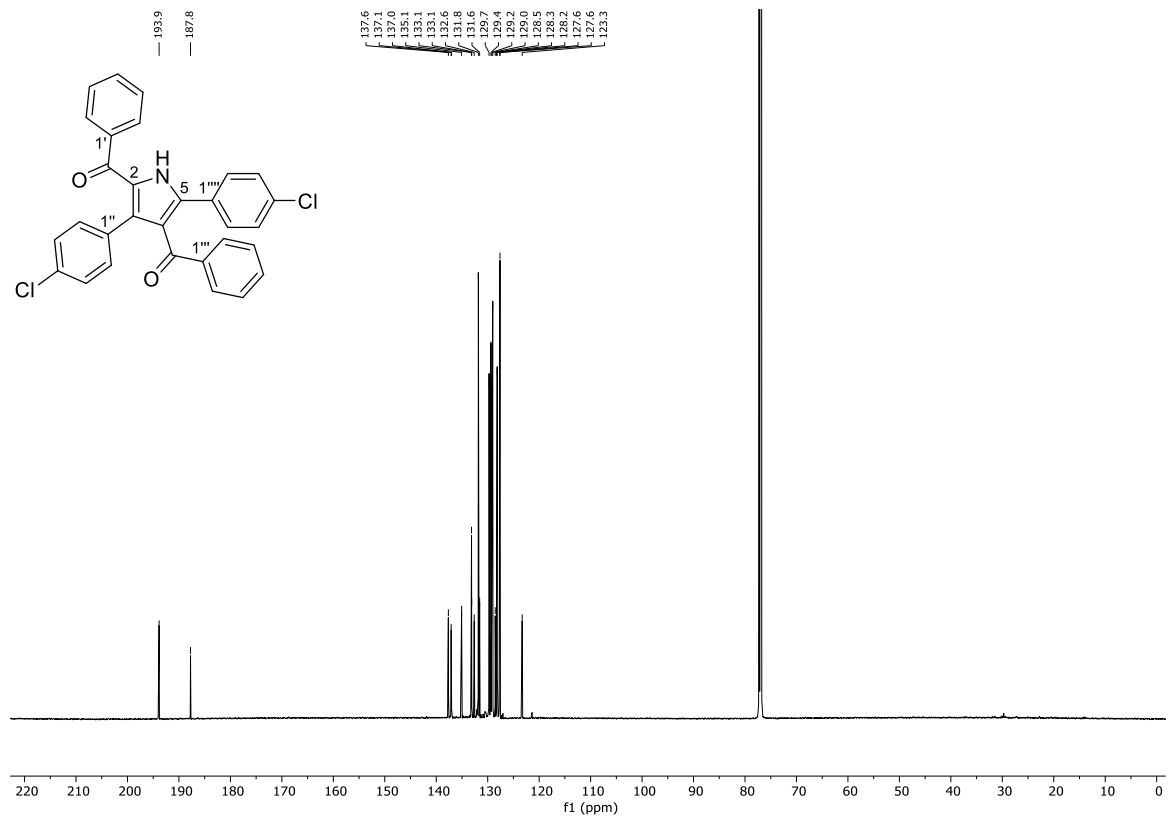
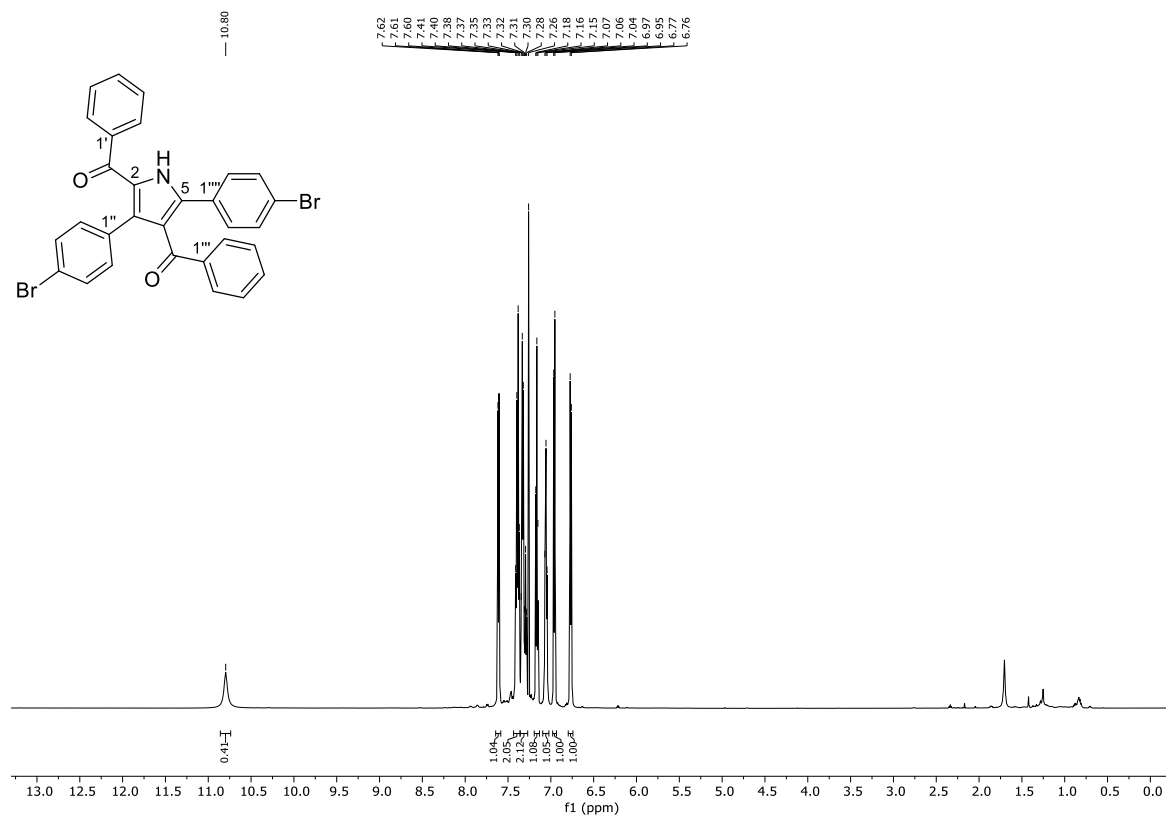
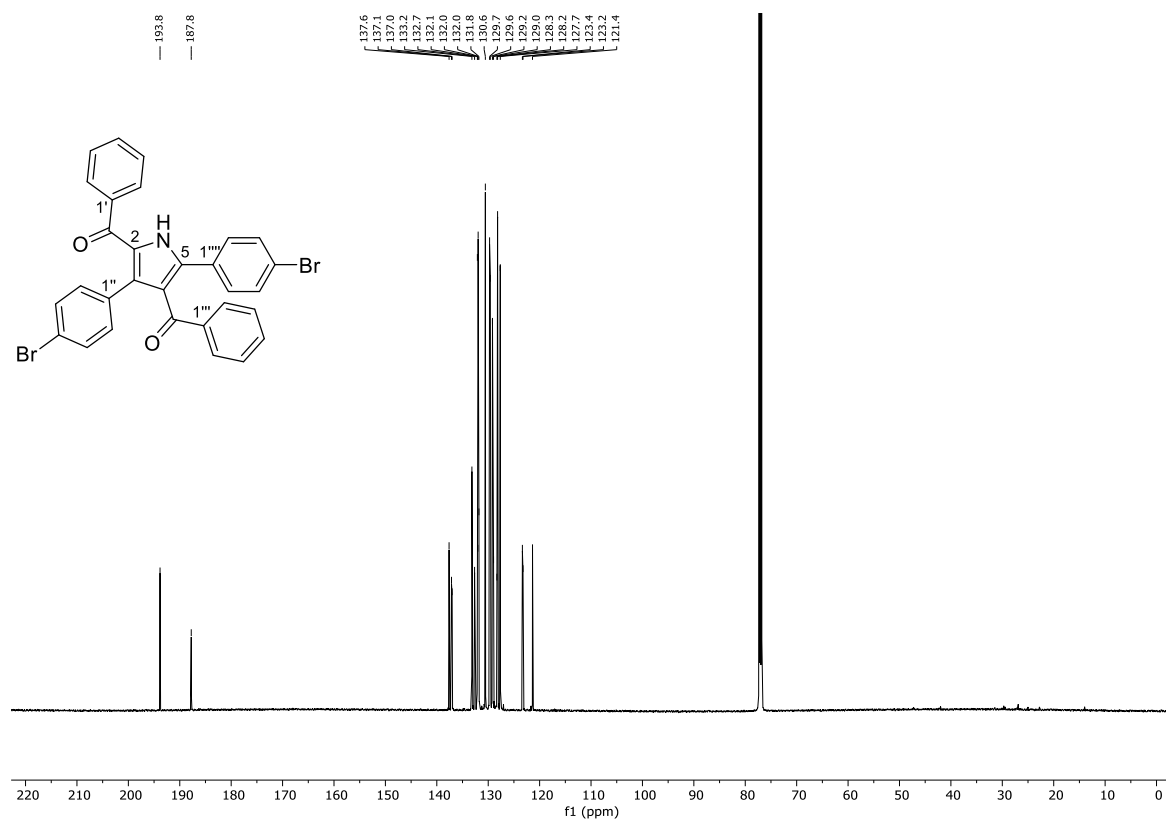


Abbildung 75: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von (3,5-Di-(3-methylphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (143c).

Abbildung 76: ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) von (3,5-Di-(3-methylphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143c**).Abbildung 77: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von (3,5-Di-(4-fluorophenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143e**).

Abbildung 78: ^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(4-fluorphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143e**).Abbildung 79: ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(4-fluorphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143e**).

Abbildung 80: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(4-chlorophenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143f**).Abbildung 81: $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(4-chlorophenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143f**).

Abbildung 82: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(4-bromphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143g**).Abbildung 83: $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(4-bromphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143g**).

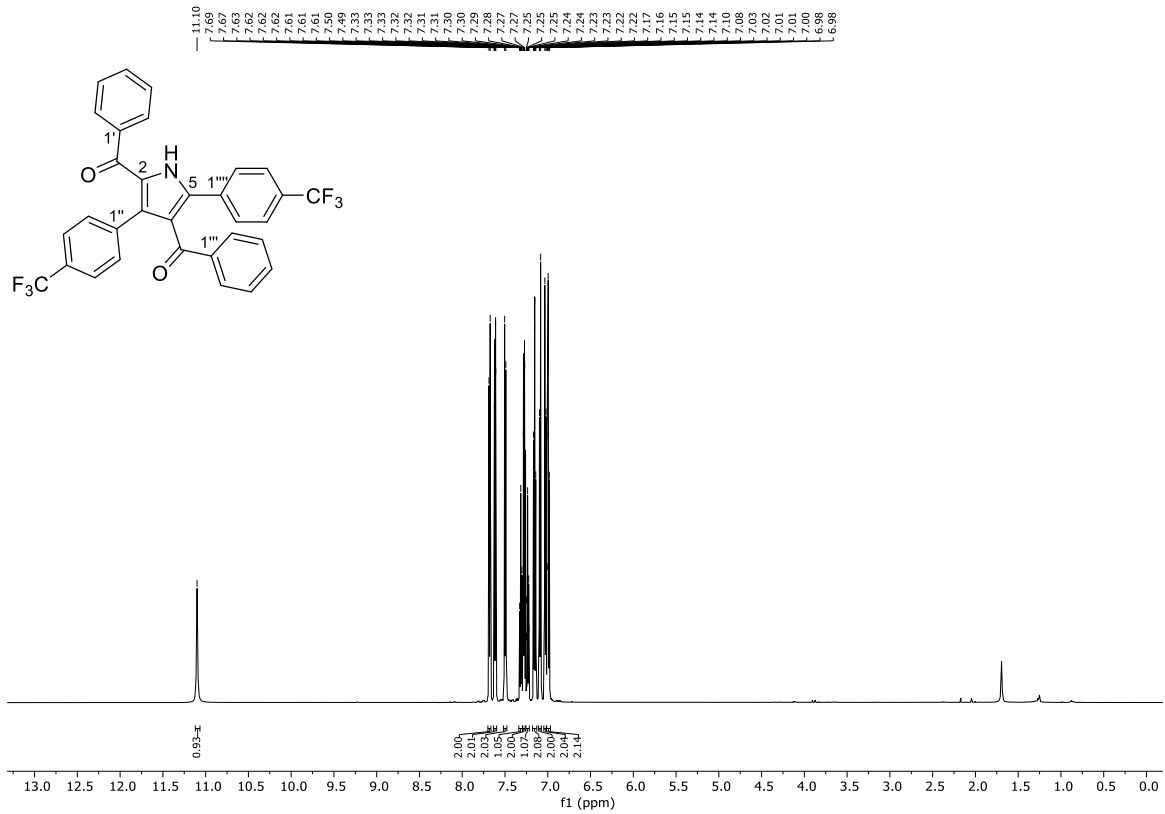


Abbildung 84: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(4-trifluormethylphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143h**).

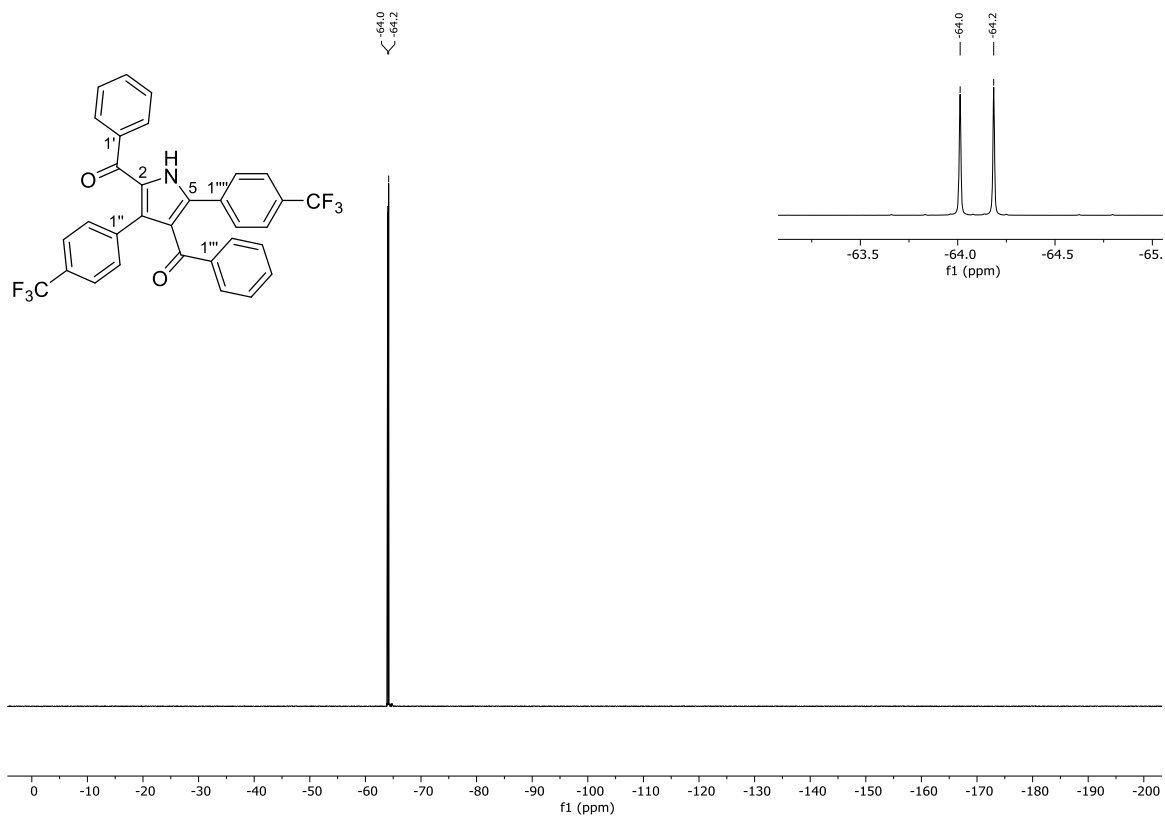


Abbildung 85: $^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(4-trifluormethylphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143h**).

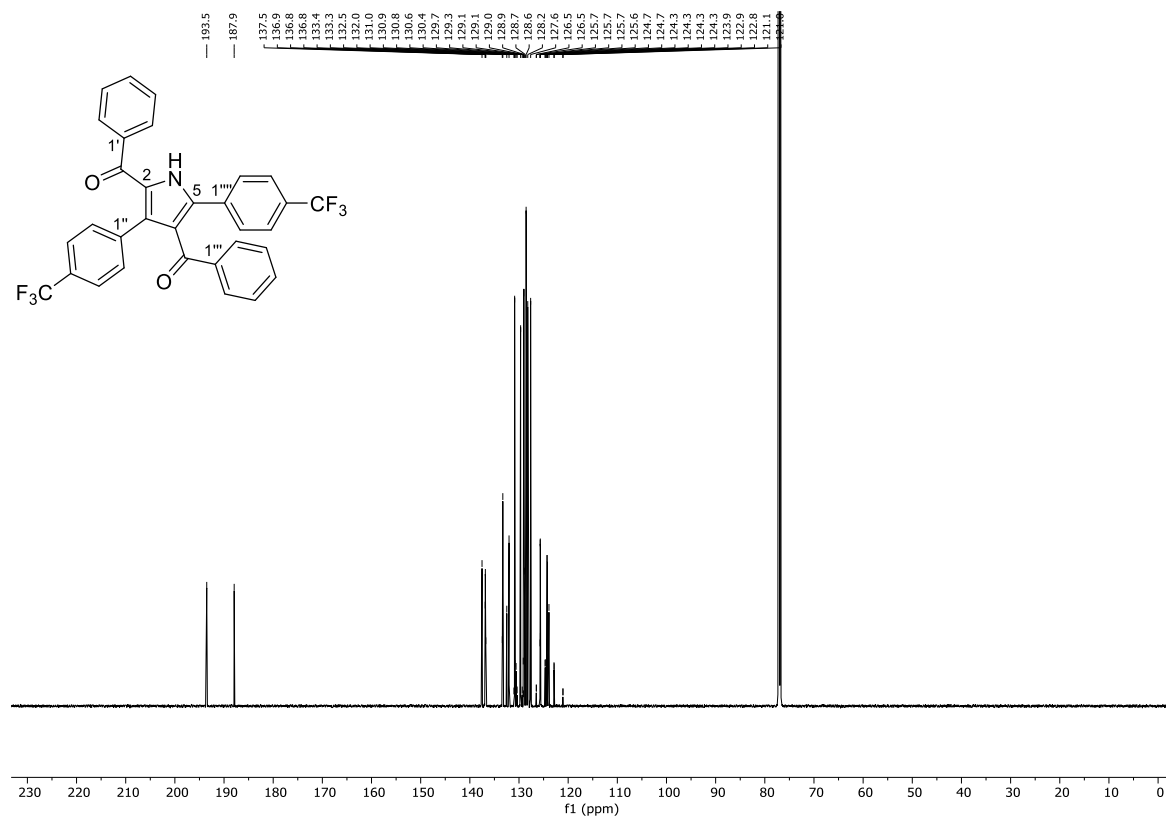


Abbildung 86: $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(4-trifluoromethylphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143h**).

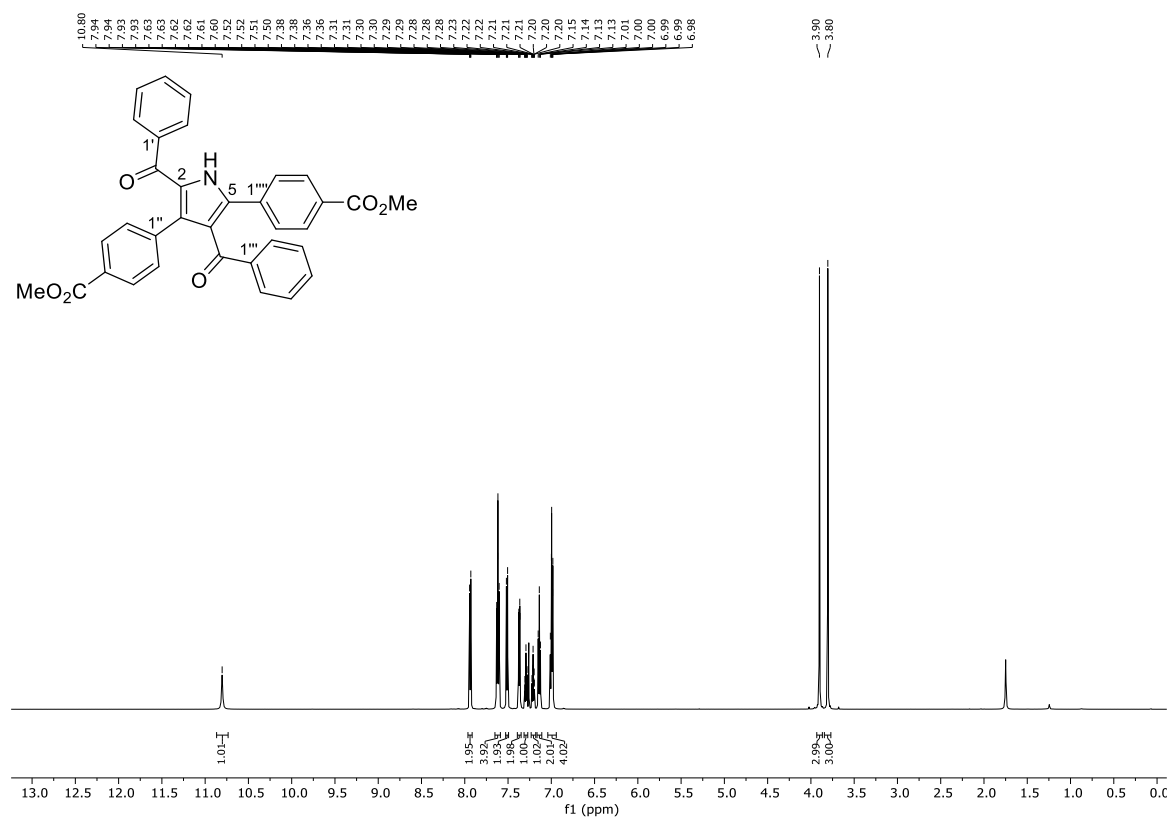


Abbildung 87: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(4-methoxycarbonylphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143i**).

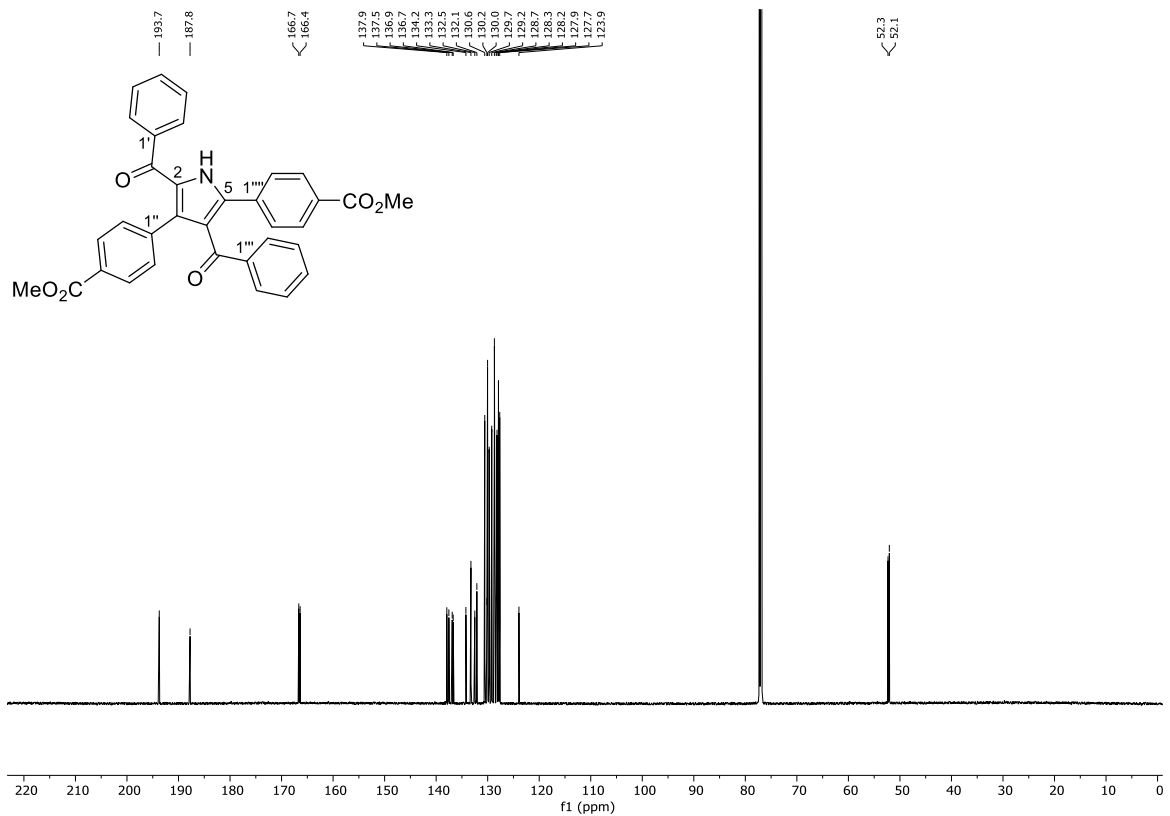


Abbildung 88: ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(4-methoxycarbonylphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diy)bis(phenylmethanon) (**143i**).

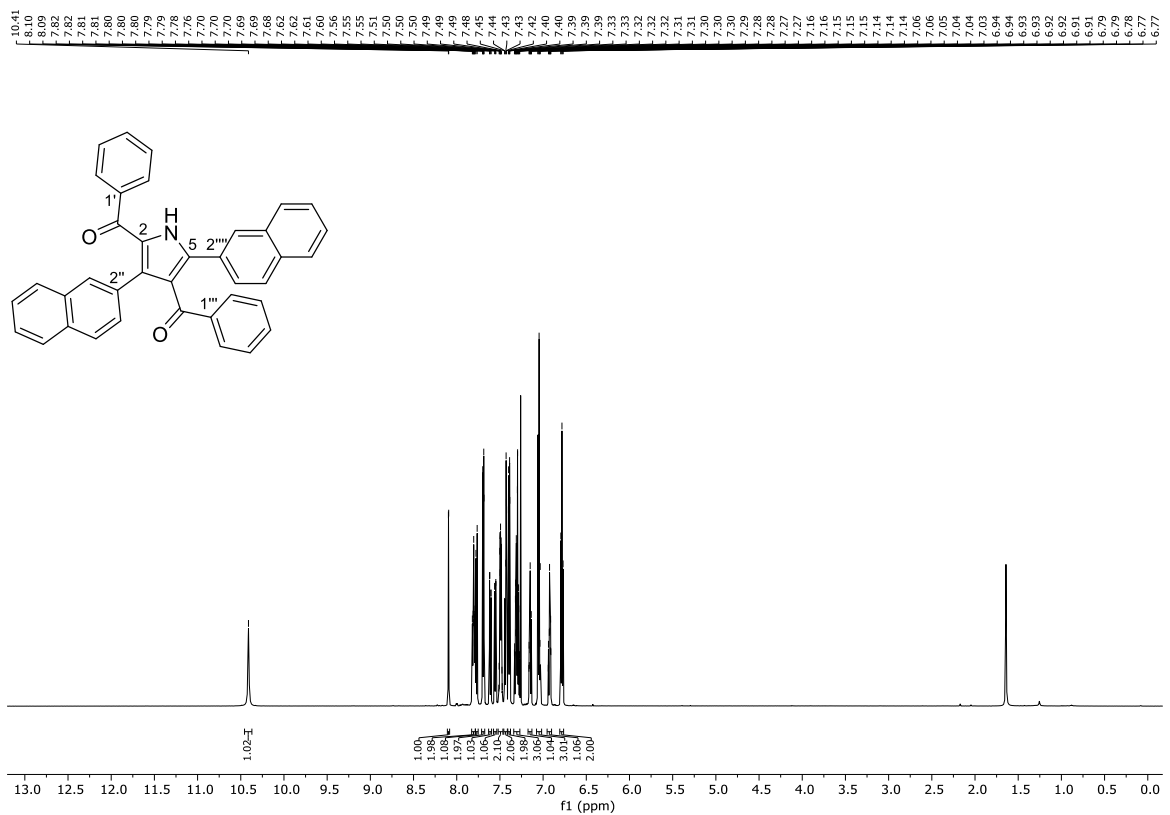
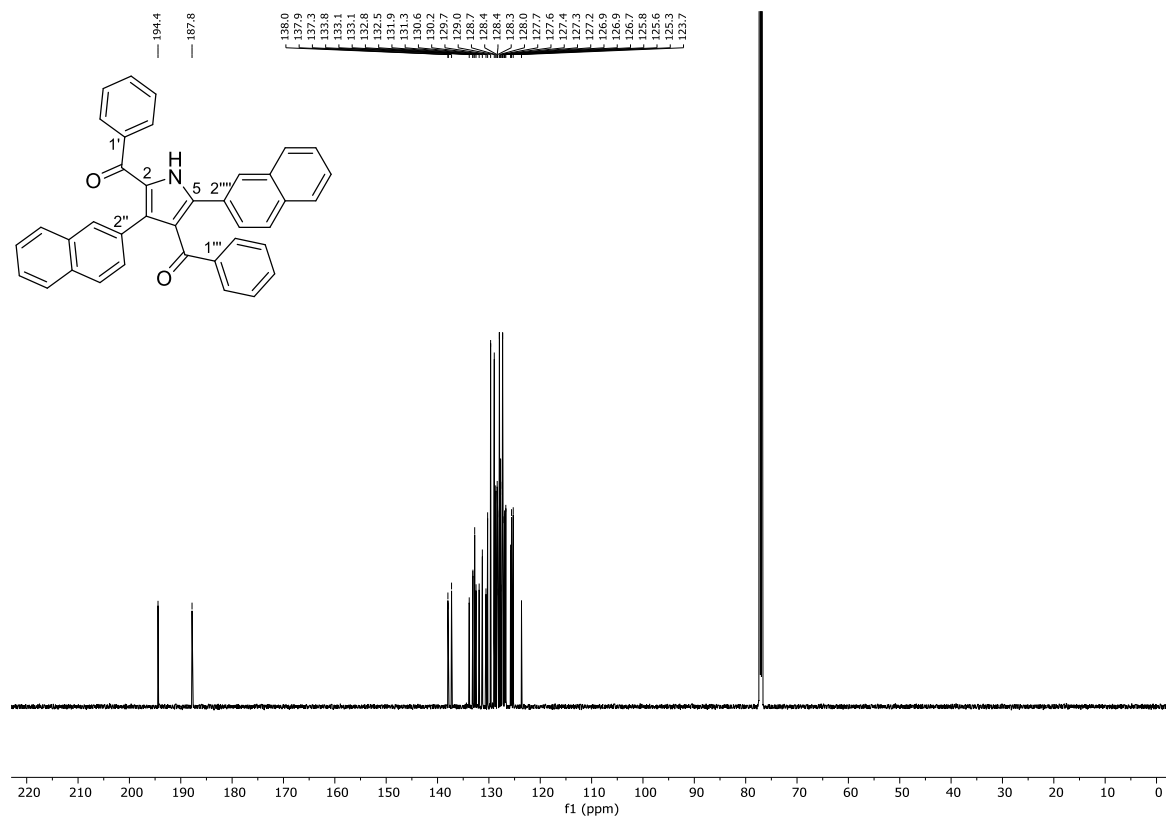
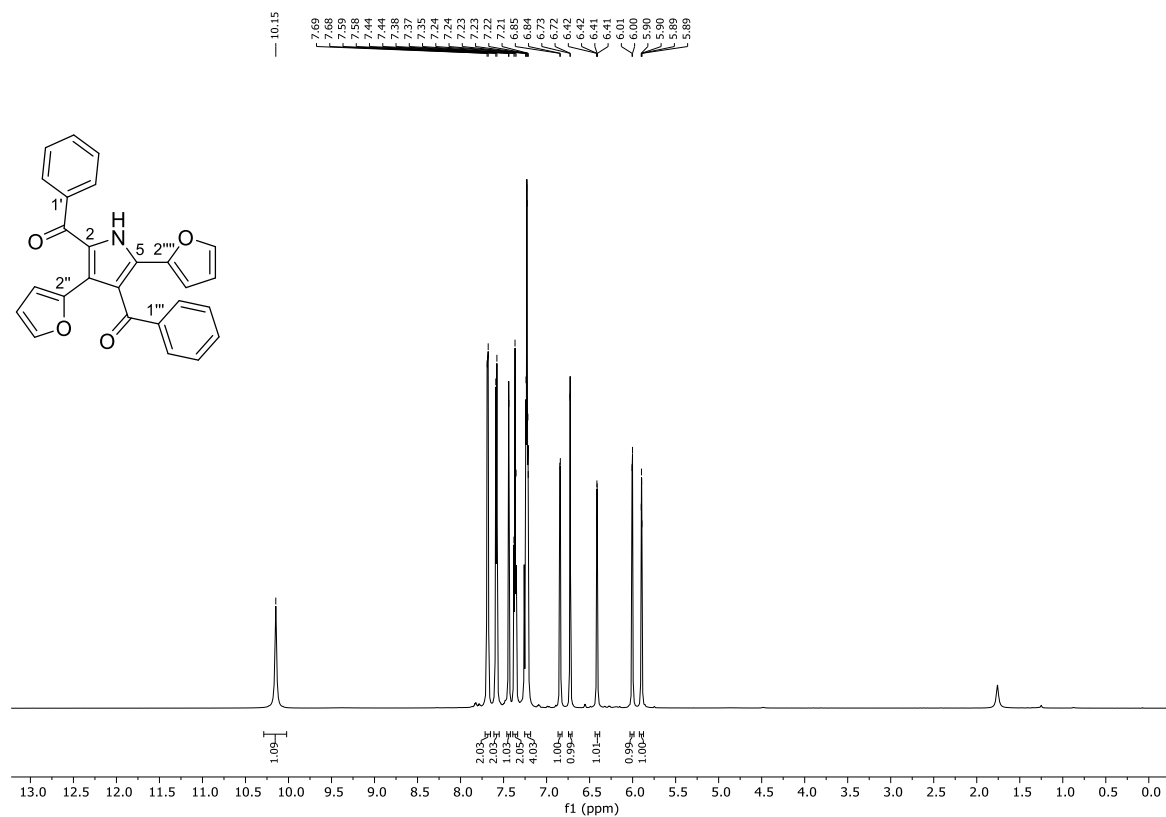
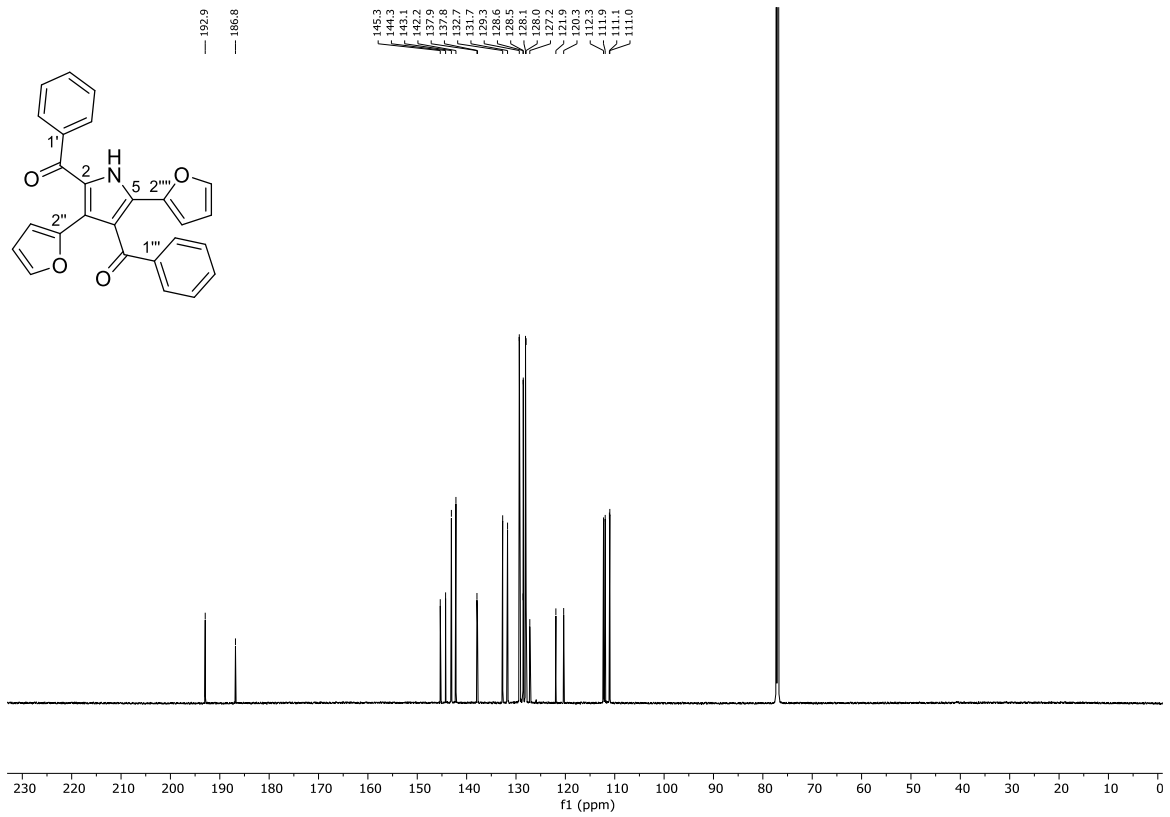
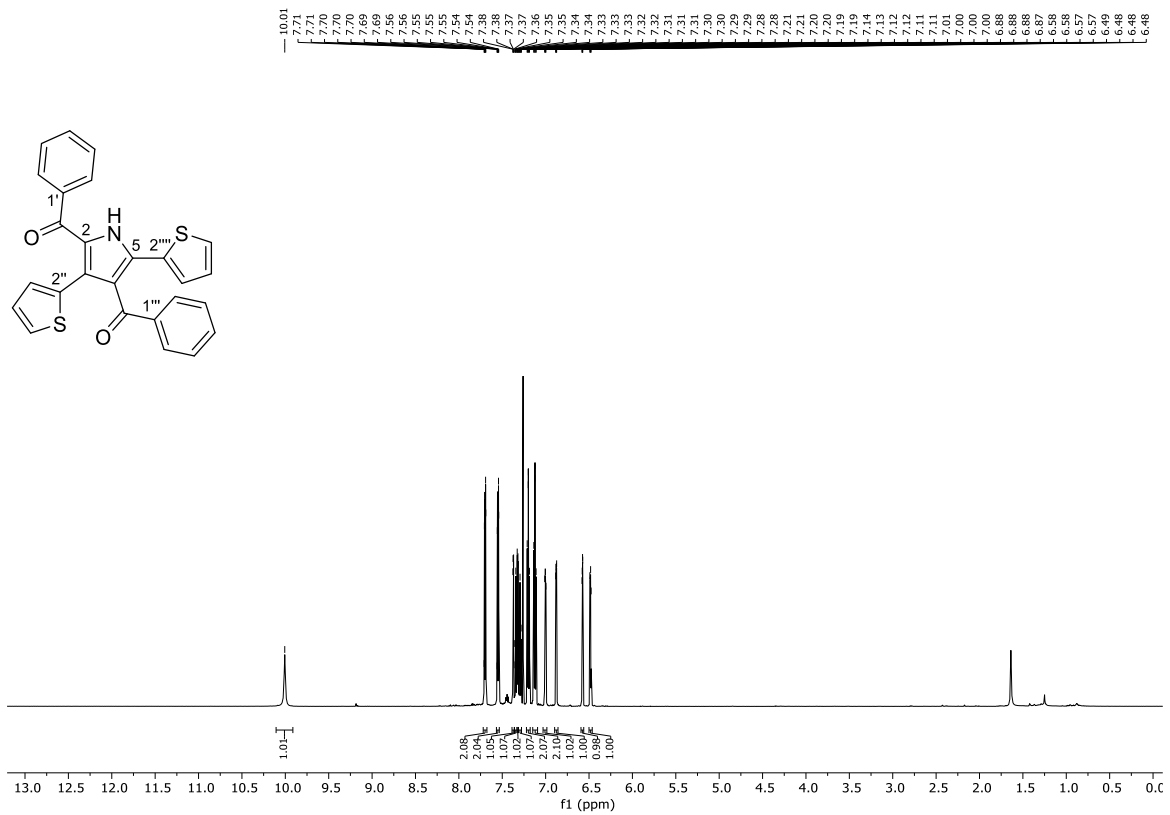
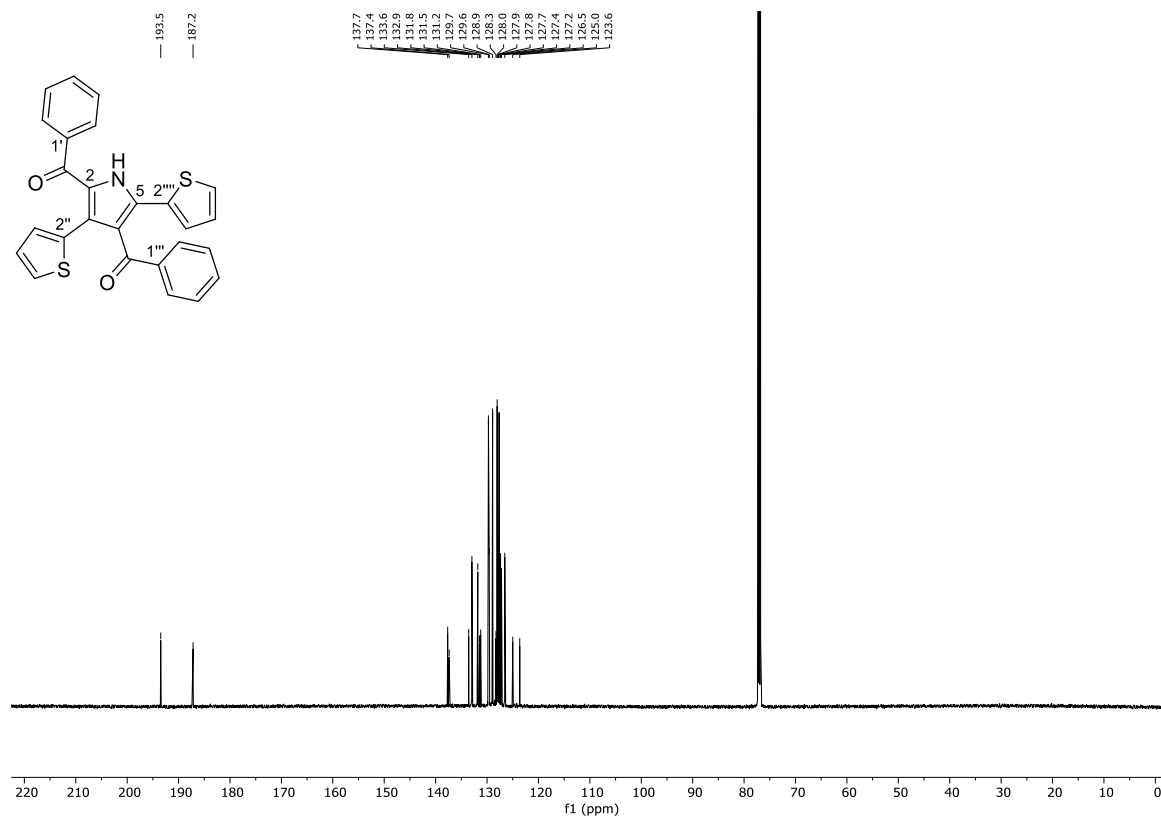
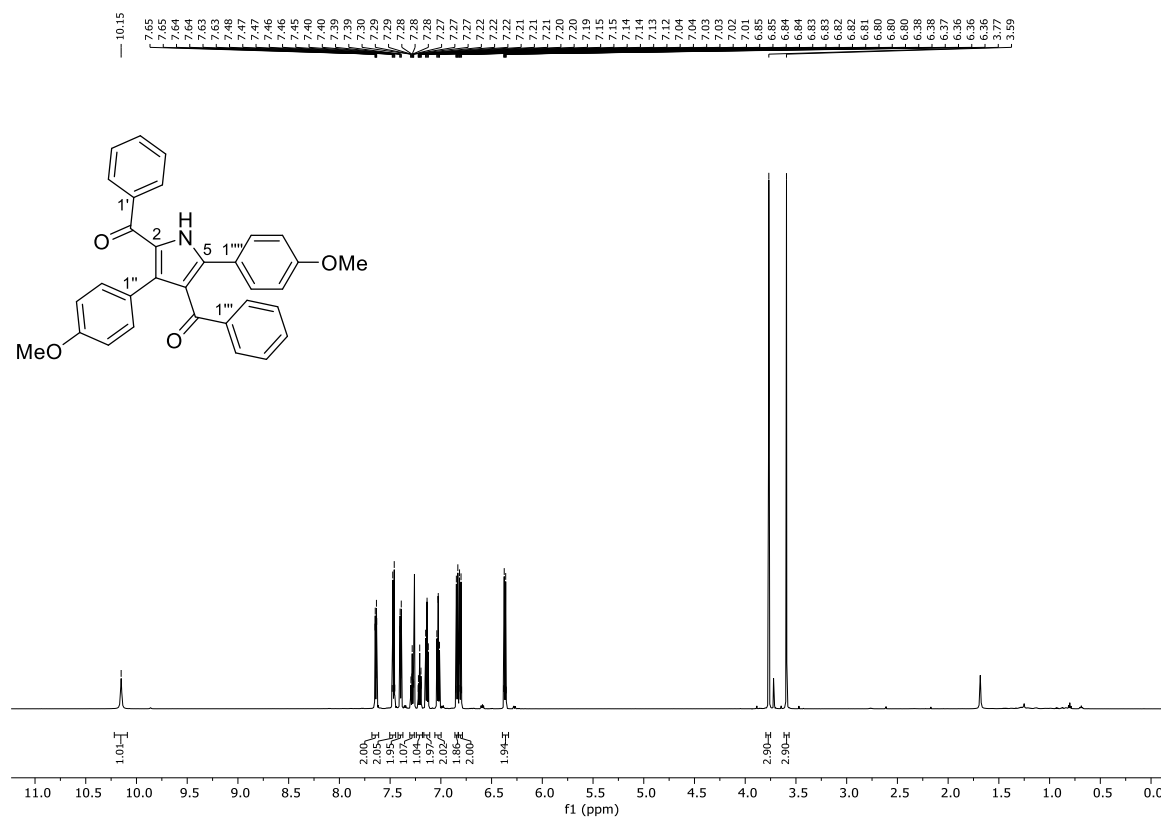


Abbildung 89: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(2-naphthyl)-1H-pyrrol-2,4-diy)bis(phenylmethanon) (**143j**).

Abbildung 90: ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(2-naphthyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143j**).Abbildung 91: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(2-furyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143k**).

Abbildung 92: $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(2-furyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143k**).Abbildung 93: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(2-thienyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143l**).

Abbildung 94: ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) von (3,5-Di-(2-thienyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143i**).Abbildung 95: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von (3,5-Di-(4-methoxyphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143m**).

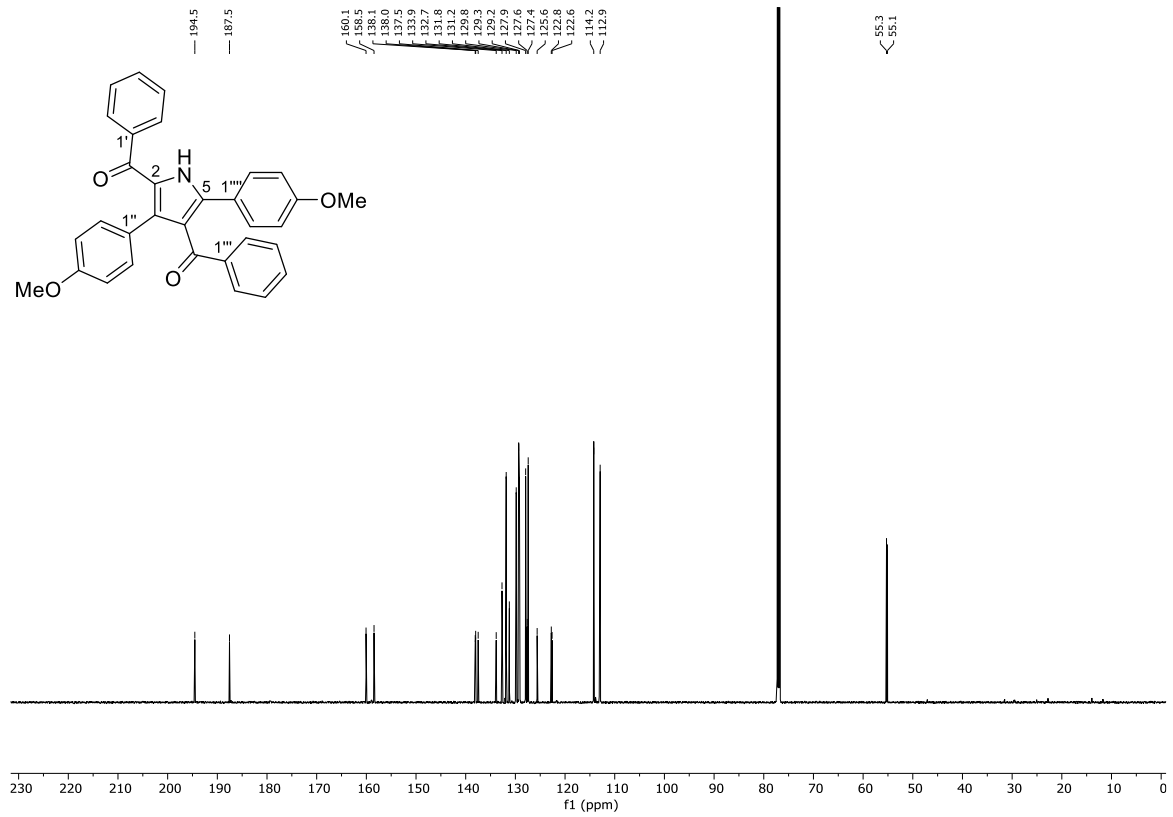


Abbildung 96: $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) von (3,5-Di-(4-methoxyphenyl)-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143m**).

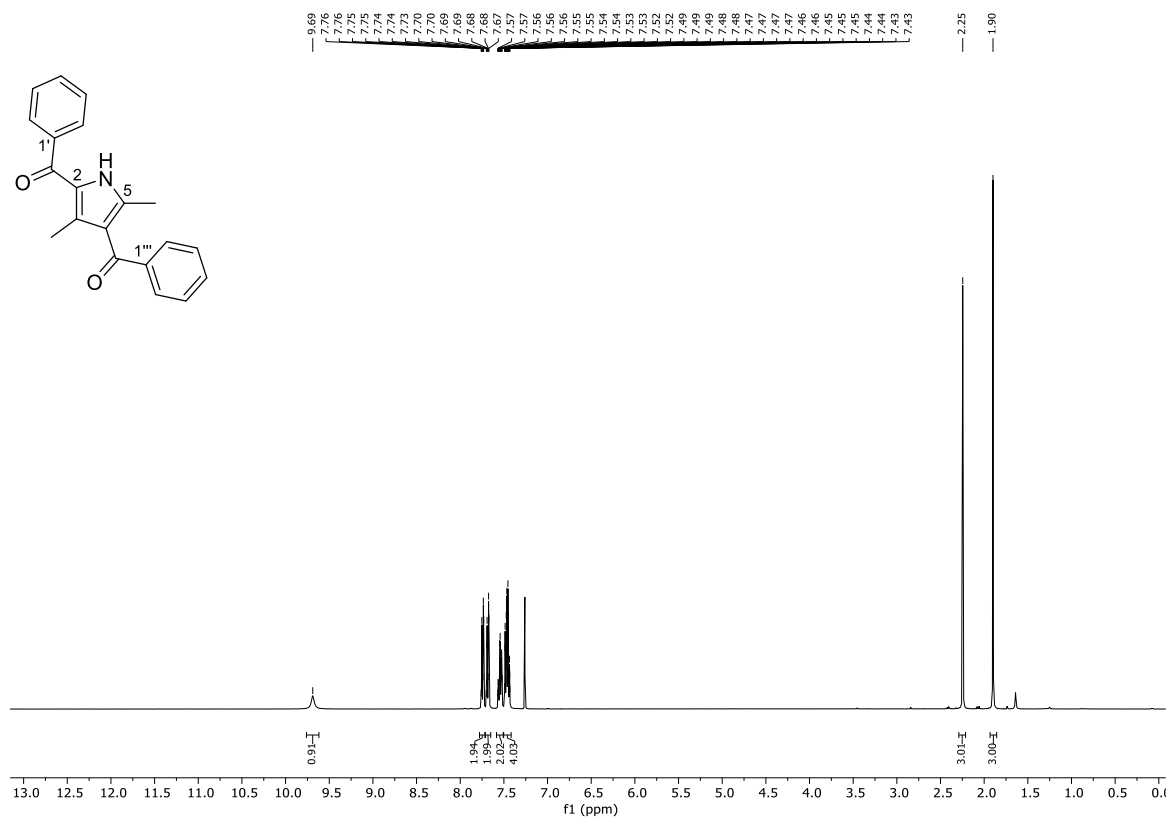
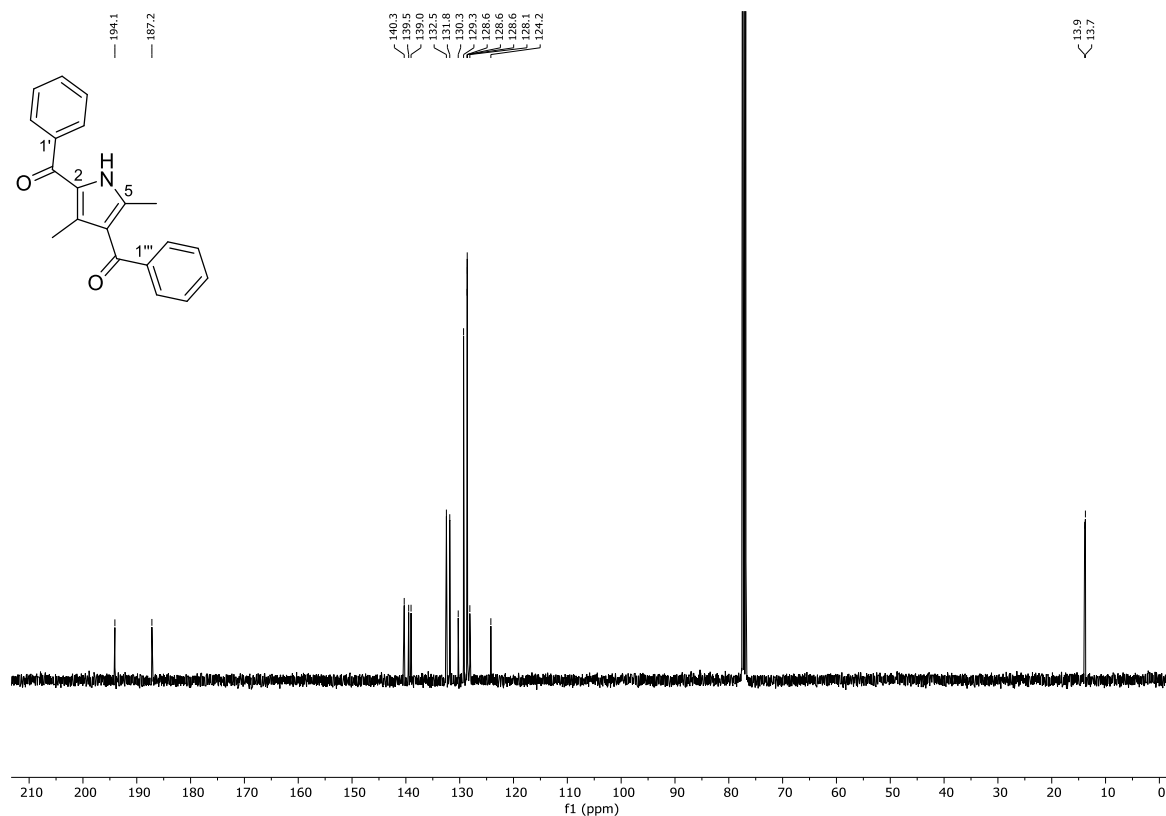
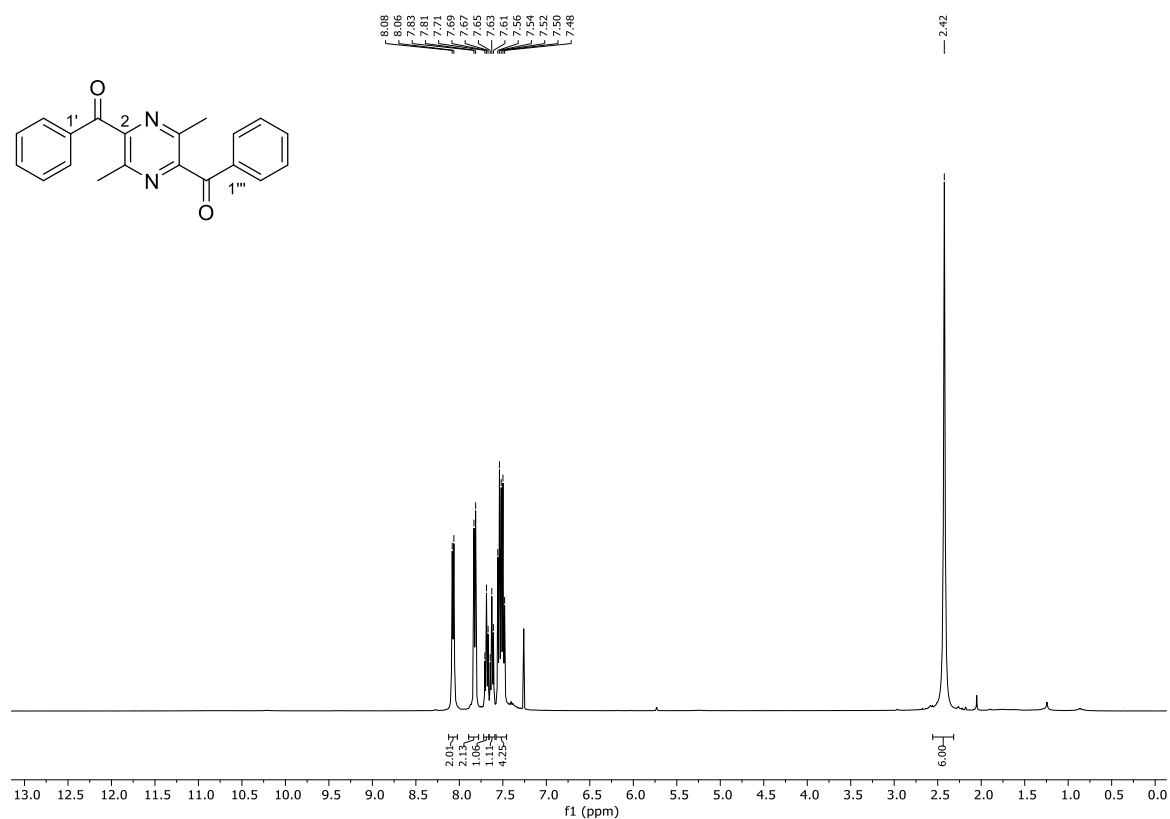
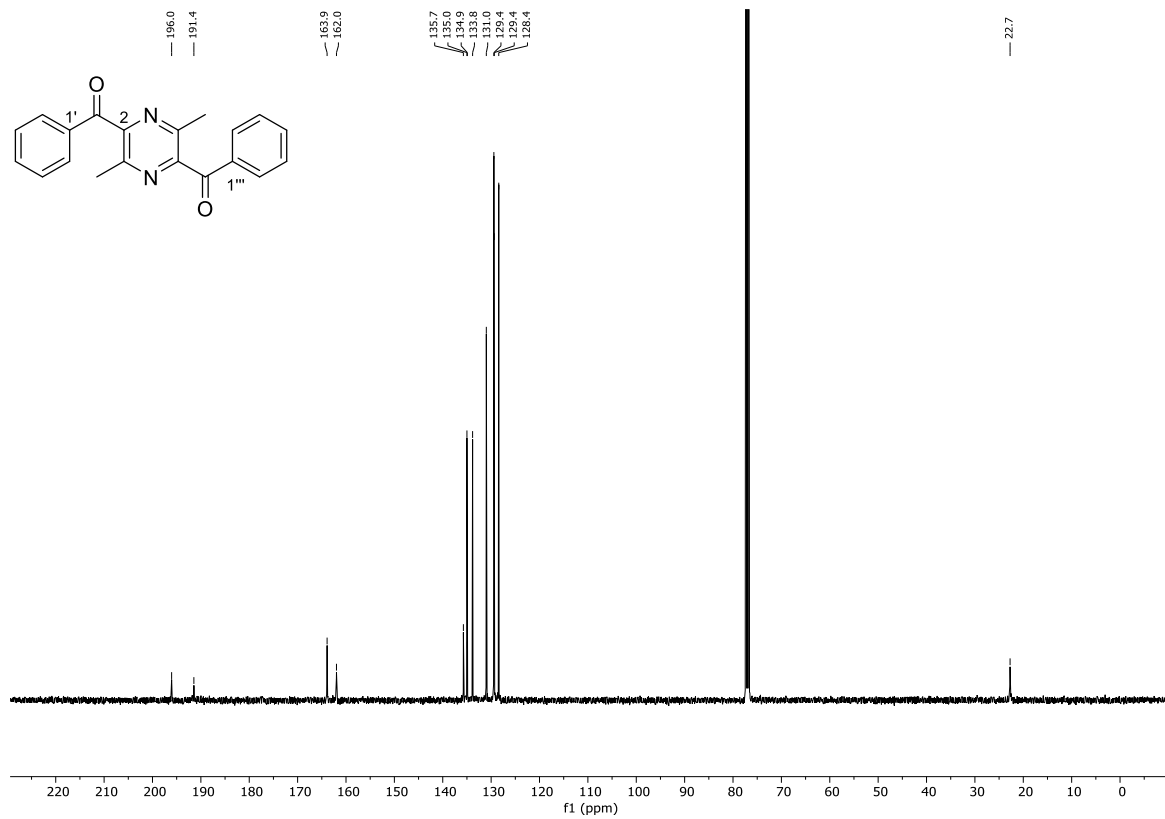
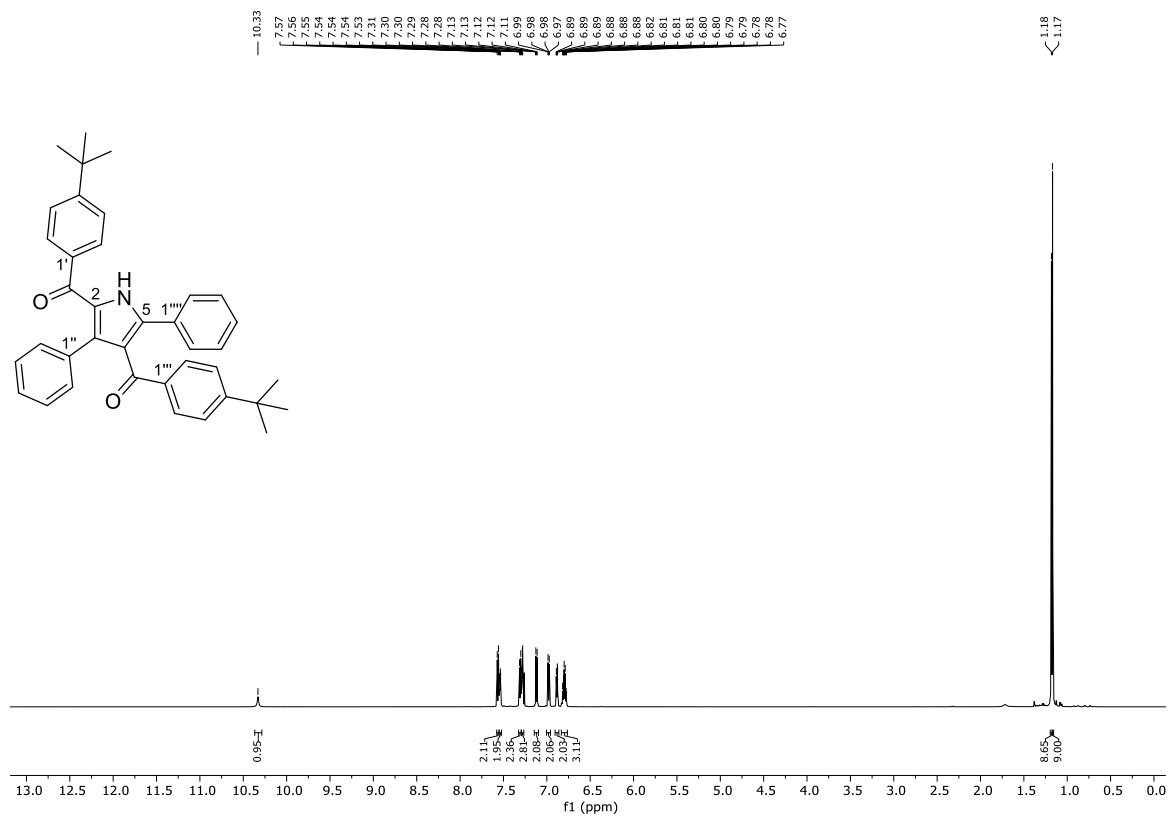


Abbildung 97: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von (3,5-Dimethyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**143n**).

Abbildung 98: ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3) von (3,5-Dimethyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (143n).Abbildung 99: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von (3,6-Dimethylpyrazin-2,5-diyl)bis(phenylmethanon) (151n).

Abbildung 100: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von (3,6-Dimethylpyrazin-2,5-diyl)bis(phenylmethanon) (**151n**).Abbildung 101: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von (3,5-Diphenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(4-(tert-butyl)phenylmethanon) (**143o**).

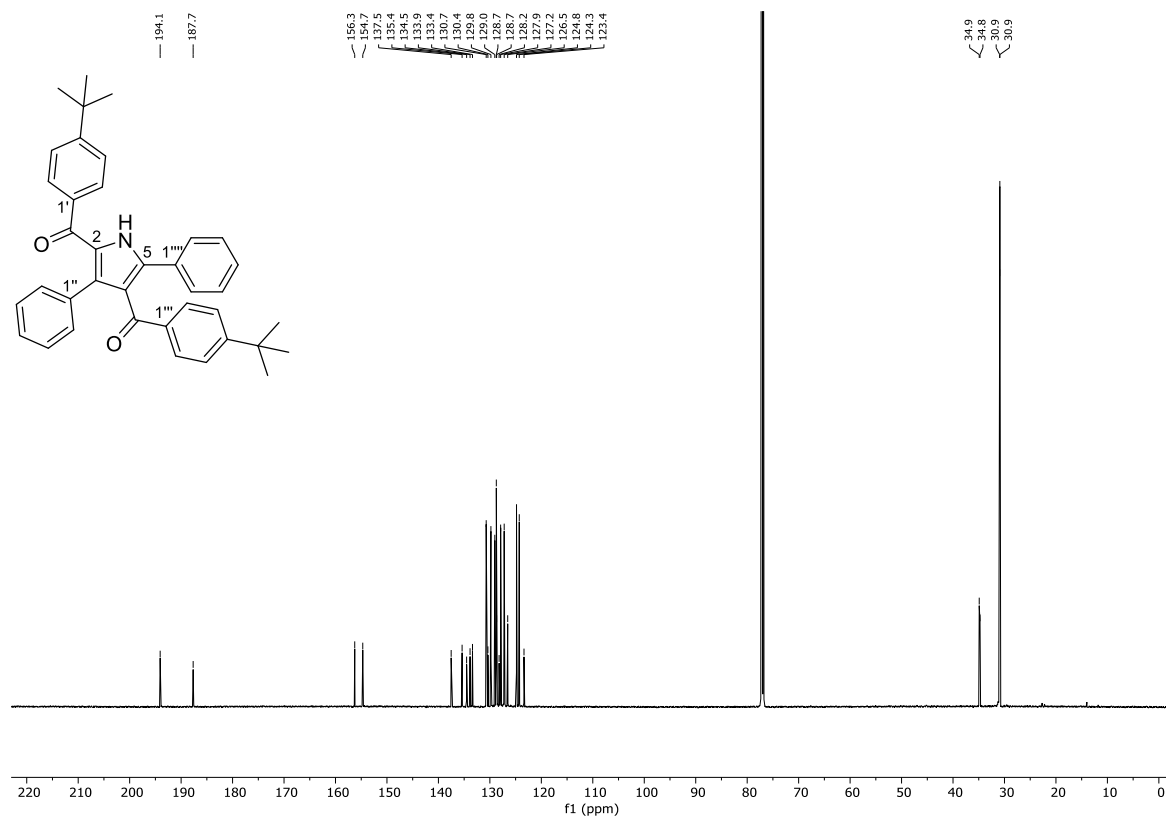


Abbildung 102: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von (3,5-Diphenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(4-(tert-butyl)phenylmethanon) (143o).

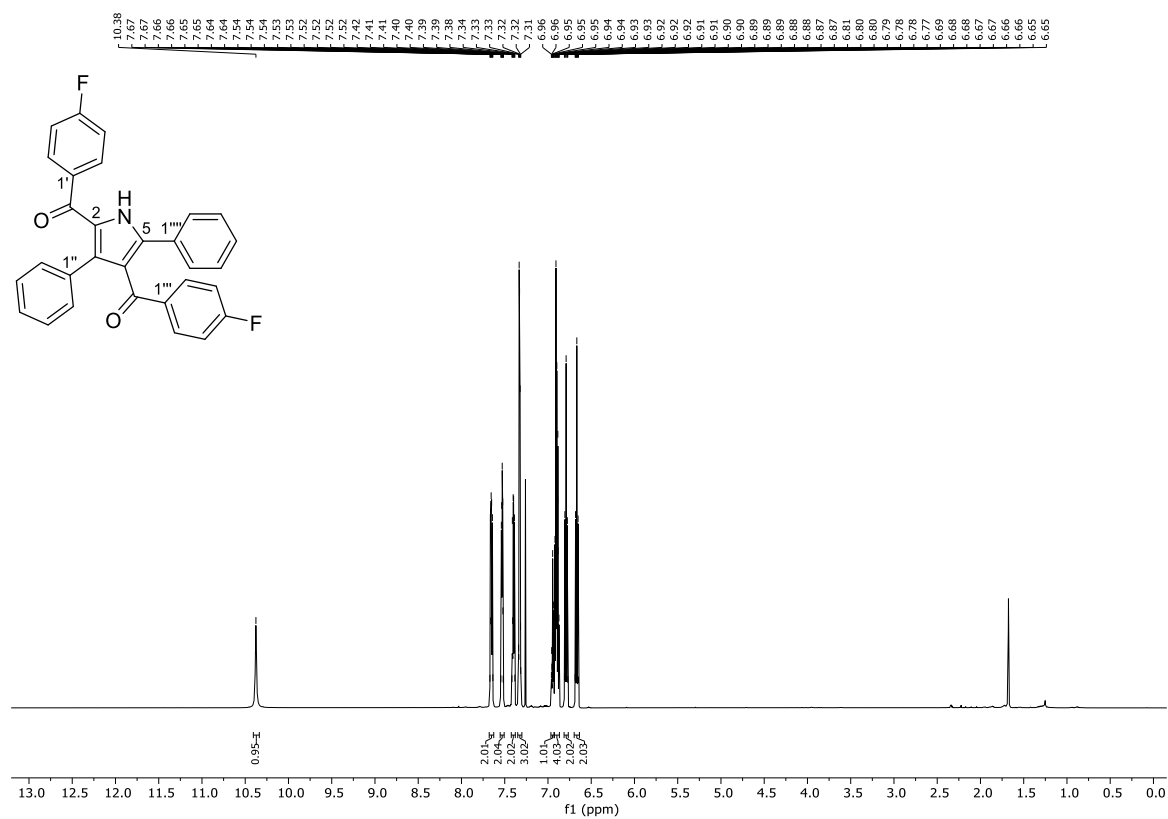
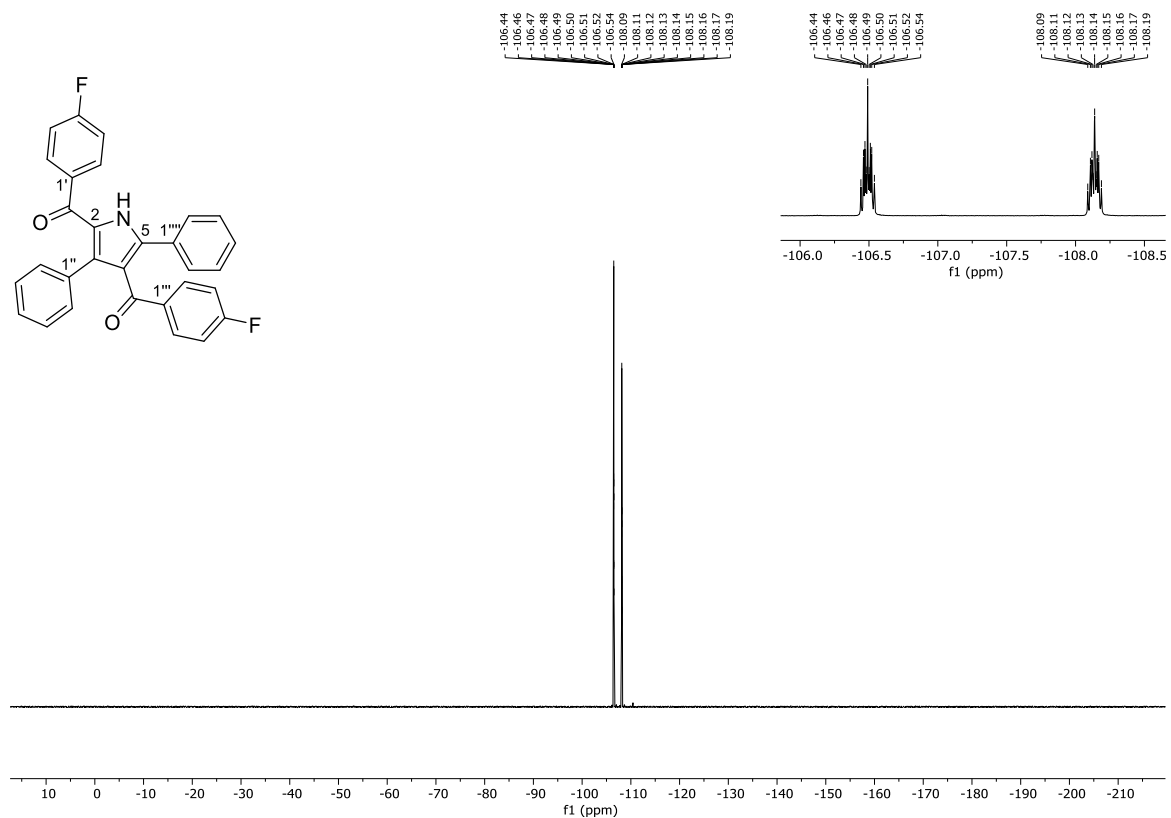
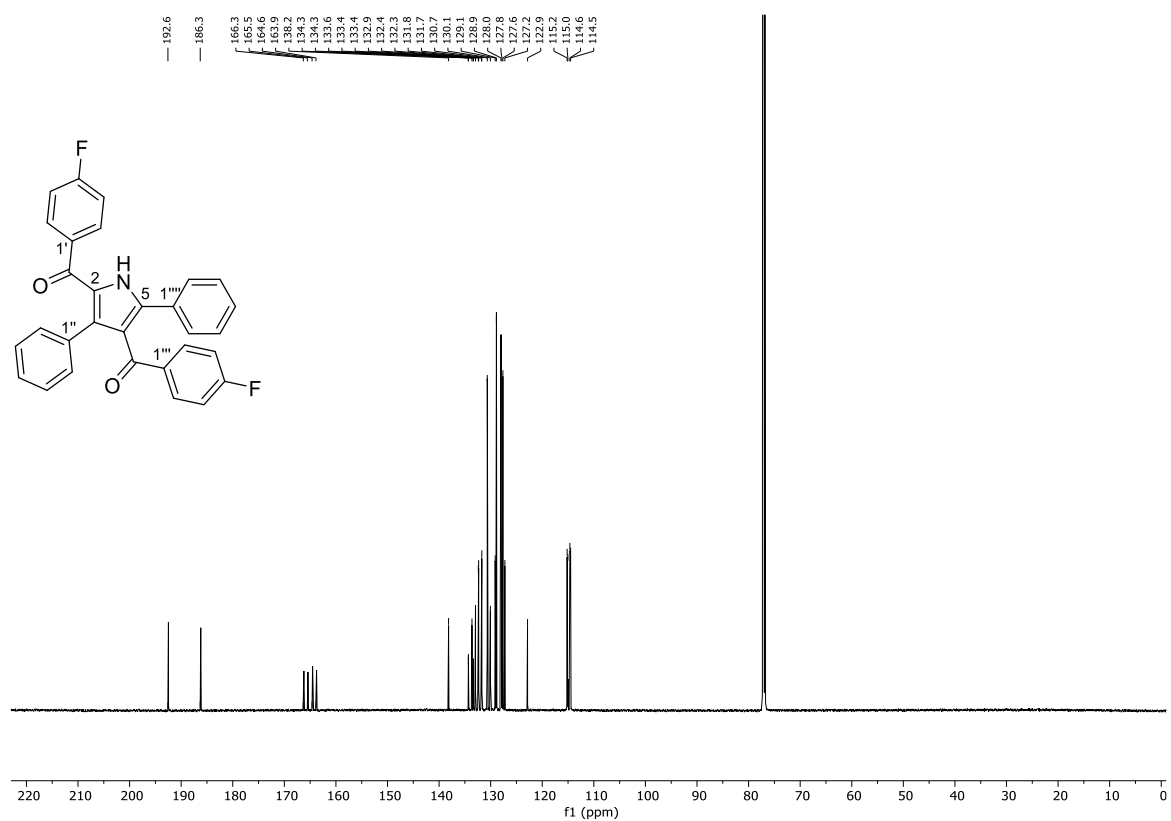


Abbildung 103: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von (3,5-Diphenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(4-fluorophenylmethanon) (143p).

Abbildung 104: ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) von (3,5-Diphenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(4-fluorophenylmethanon) (**143p**).Abbildung 105: ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) von (3,5-Diphenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(4-fluorophenylmethanon) (**143p**).

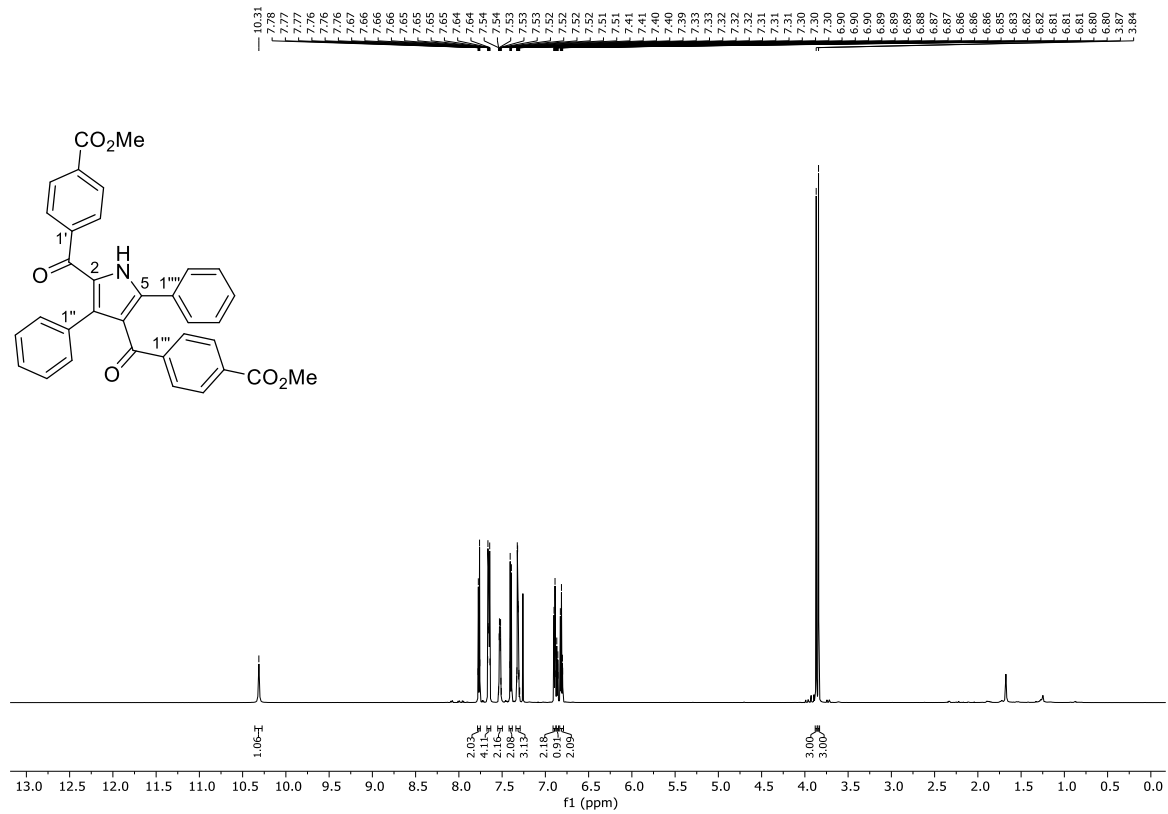


Abbildung 108: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von (3,5-Diphenyl-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(4-methoxycarbonylphenylmethanon) (**143r**).

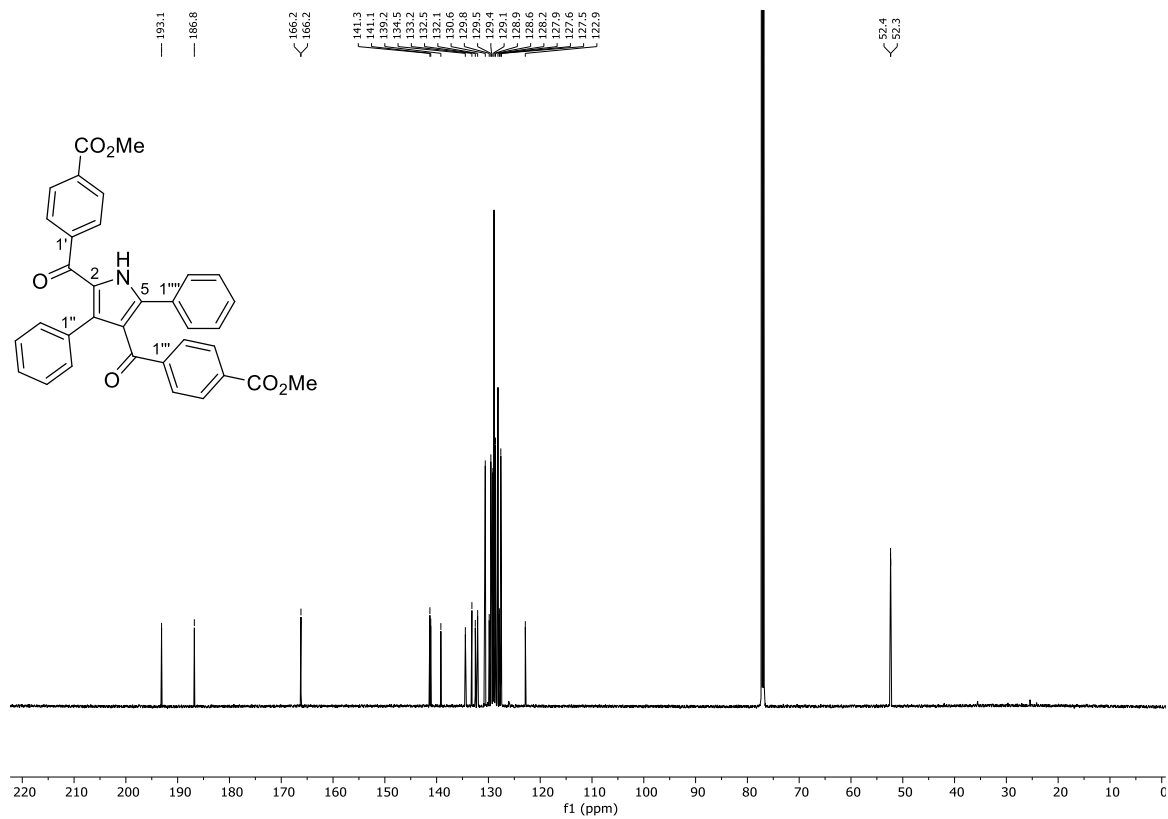
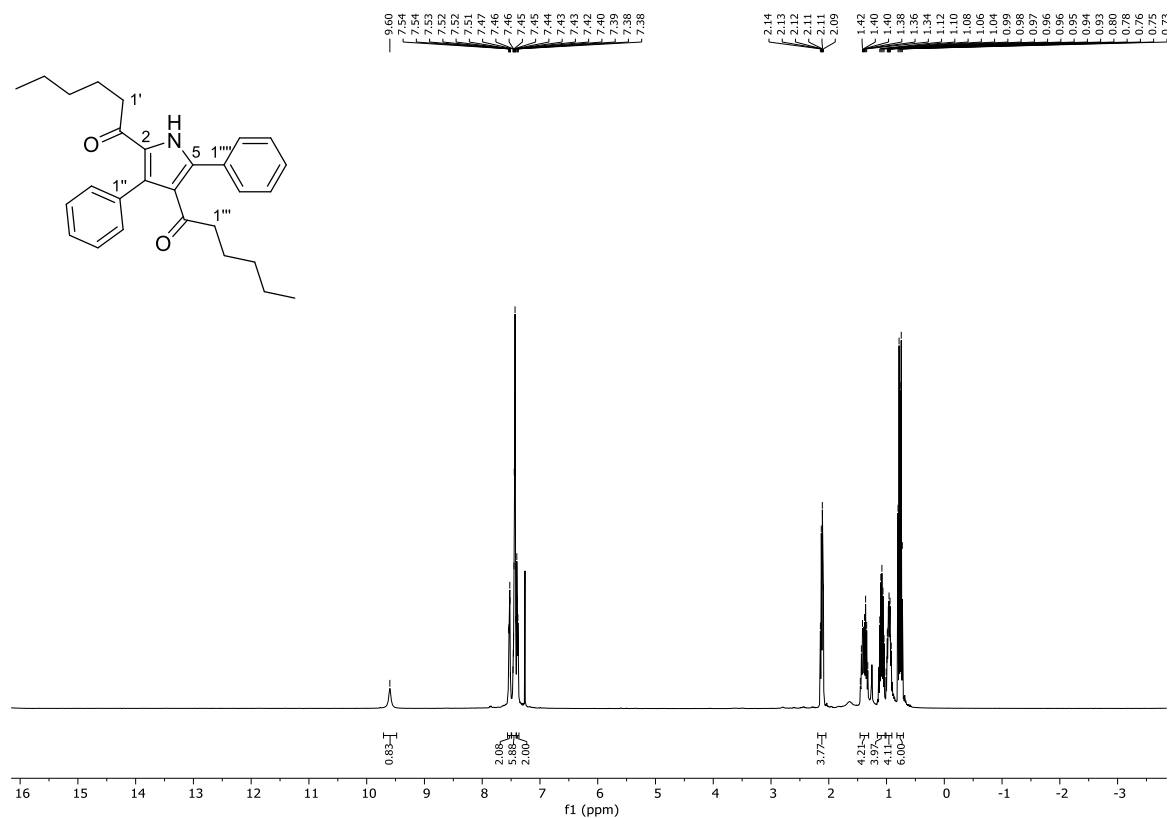
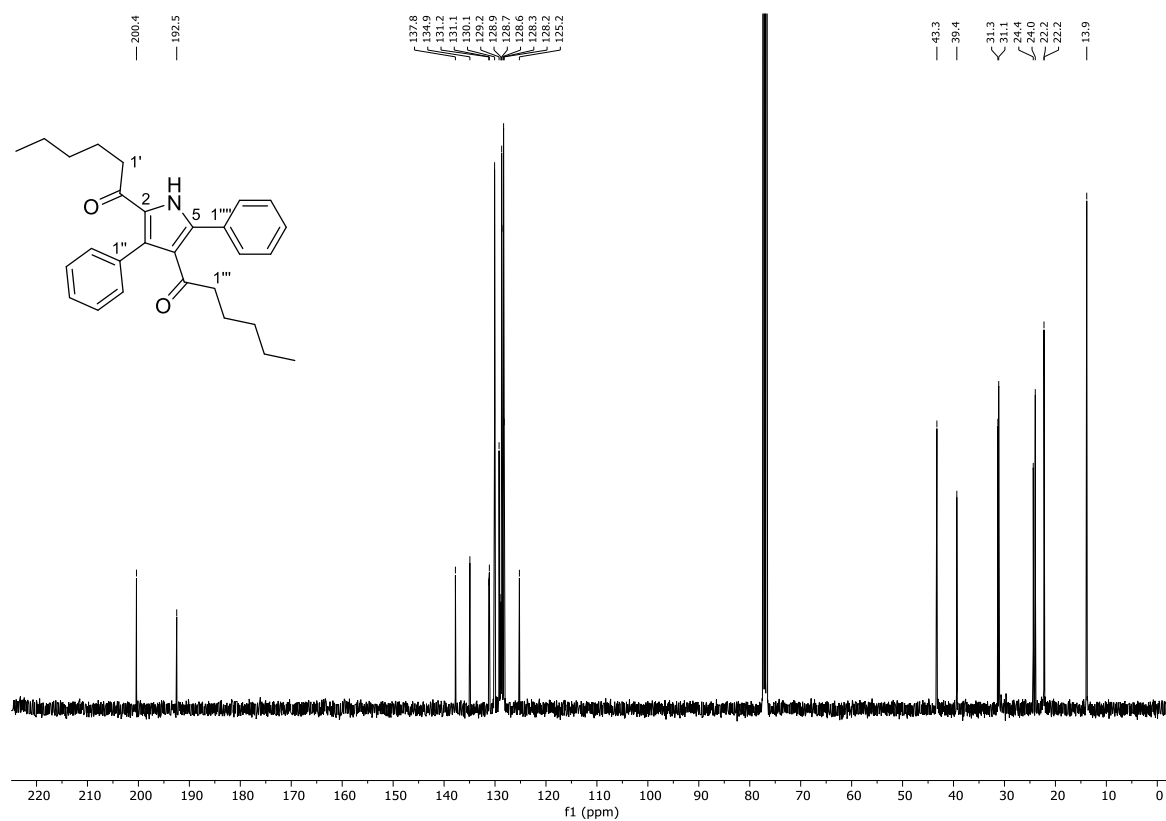
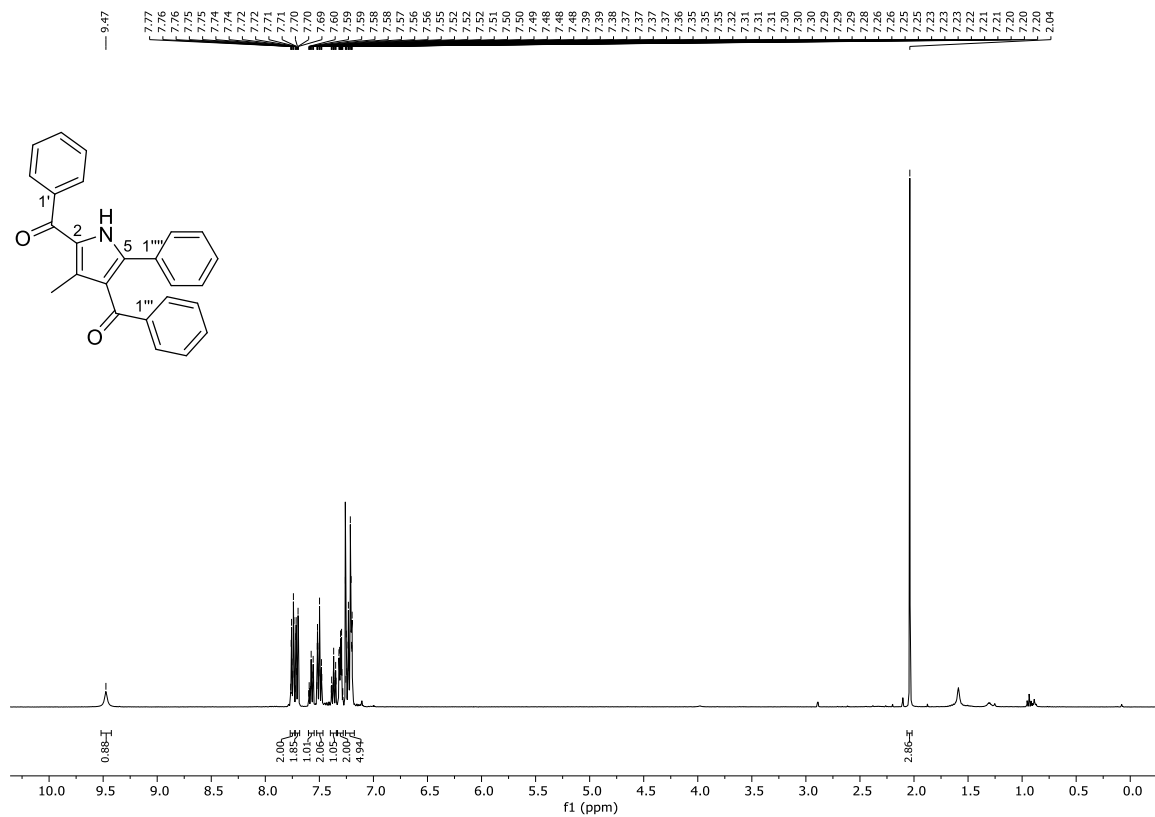
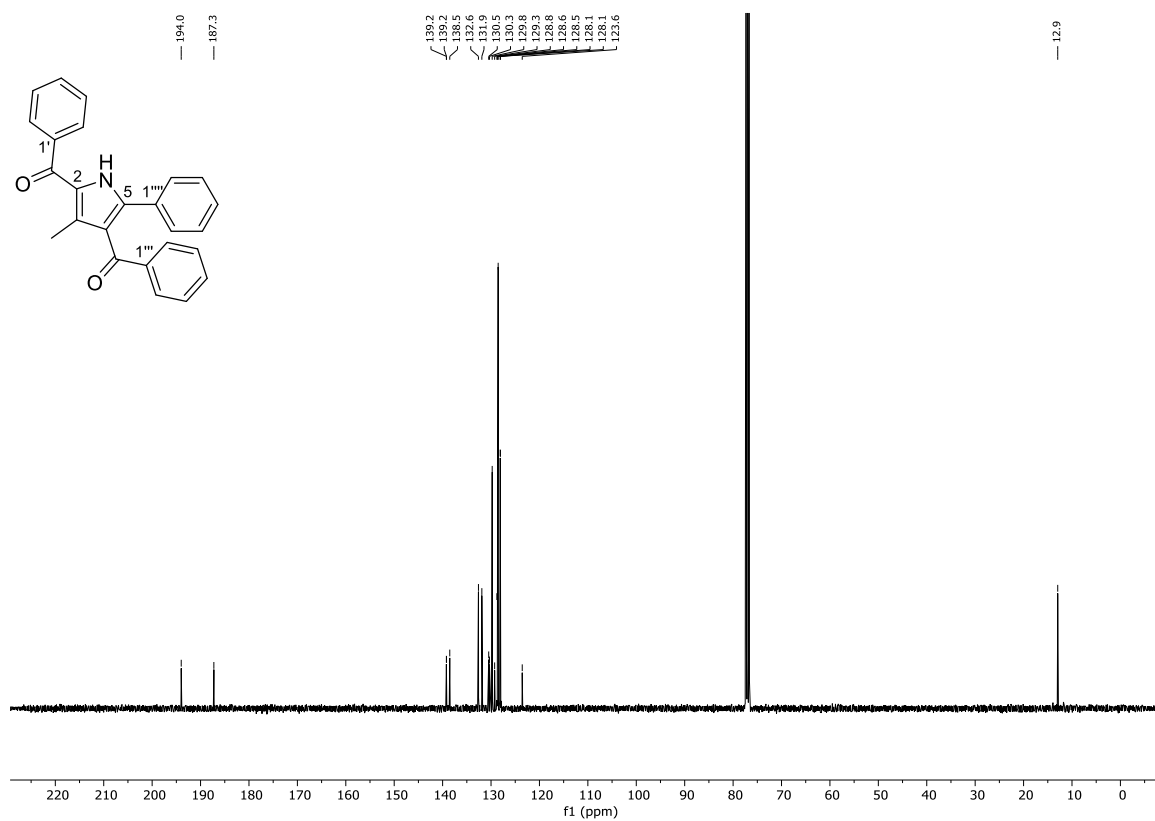


Abbildung 109: $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) von (3,5-Diphenyl-1*H*-pyrrol-2,4-diyl)bis(4-methoxycarbonylphenylmethanon) (**143r**).

Abbildung 111: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von (3,5-Diphenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(pentylmethanon) (143s).Abbildung 112: $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) von (3,5-Diphenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(pentylmethanon) (143s).

Abbildung 113: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von (3-Methyl-5-phenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**168**).Abbildung 114: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von (3-Methyl-5-phenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**168**).

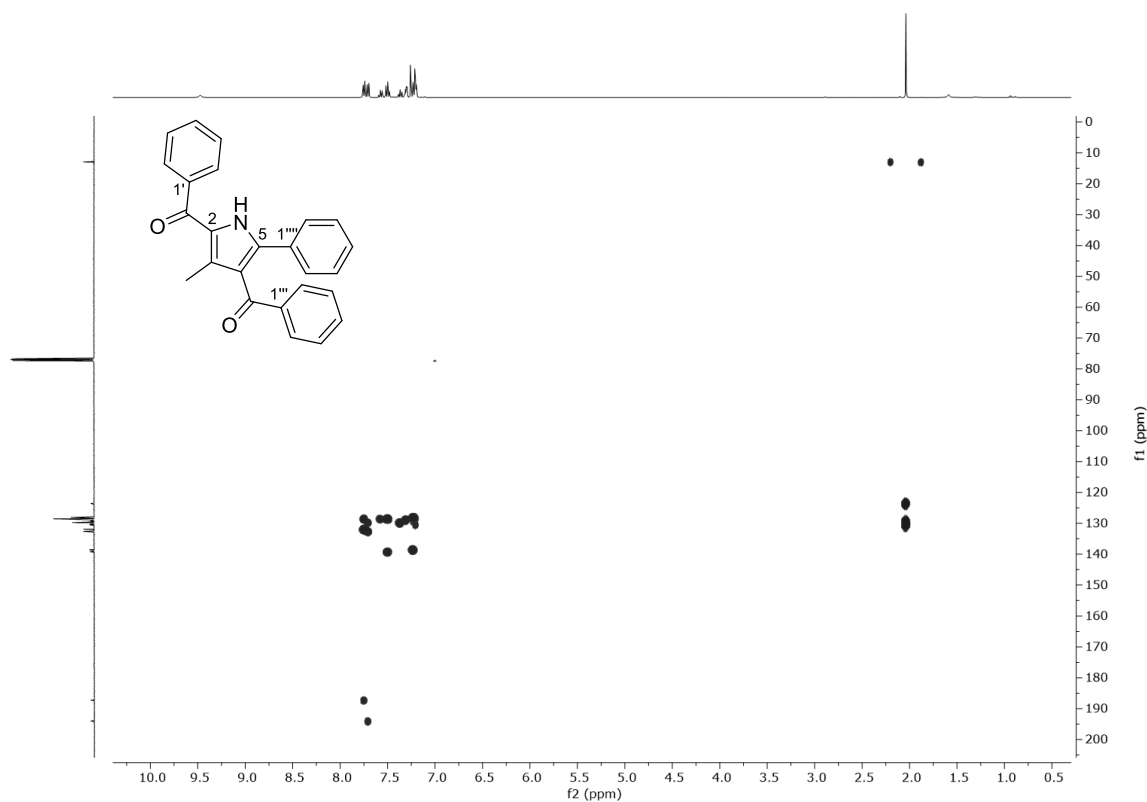


Abbildung 115: ^1H - ^{13}C -HMBC (400 MHz, 101 MHz, CDCl_3) von (3-Methyl-5-phenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**168**).

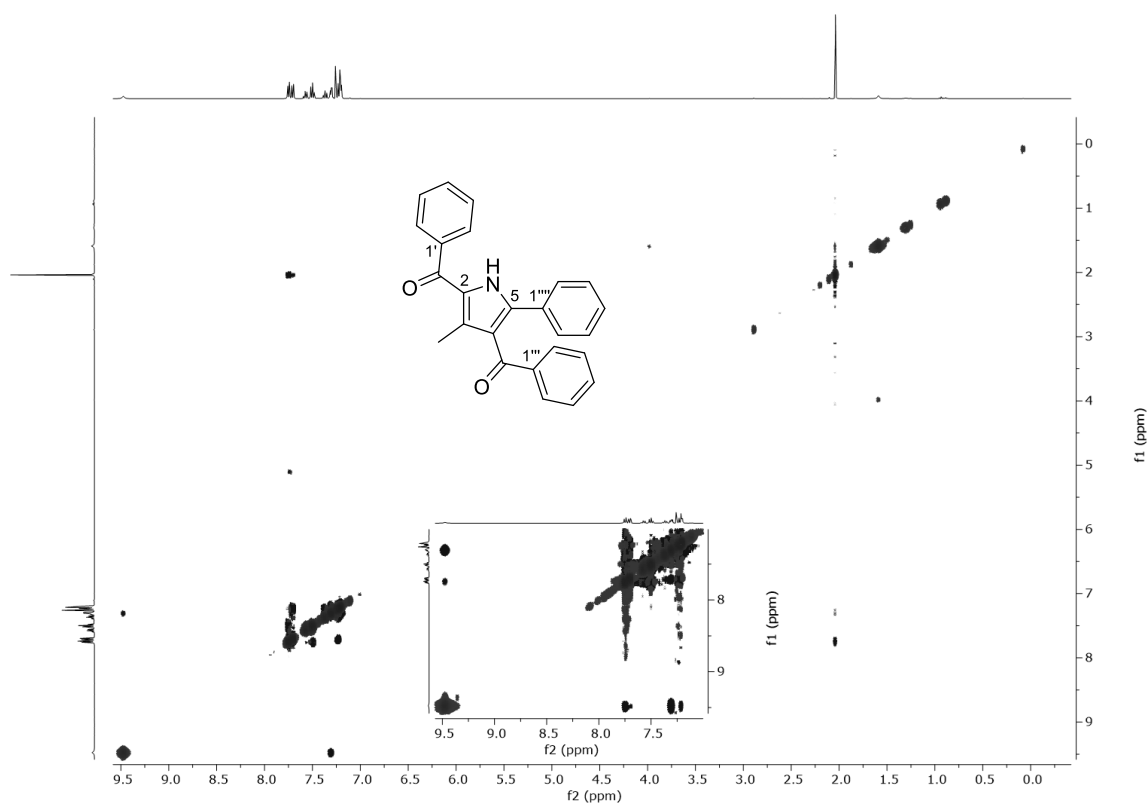
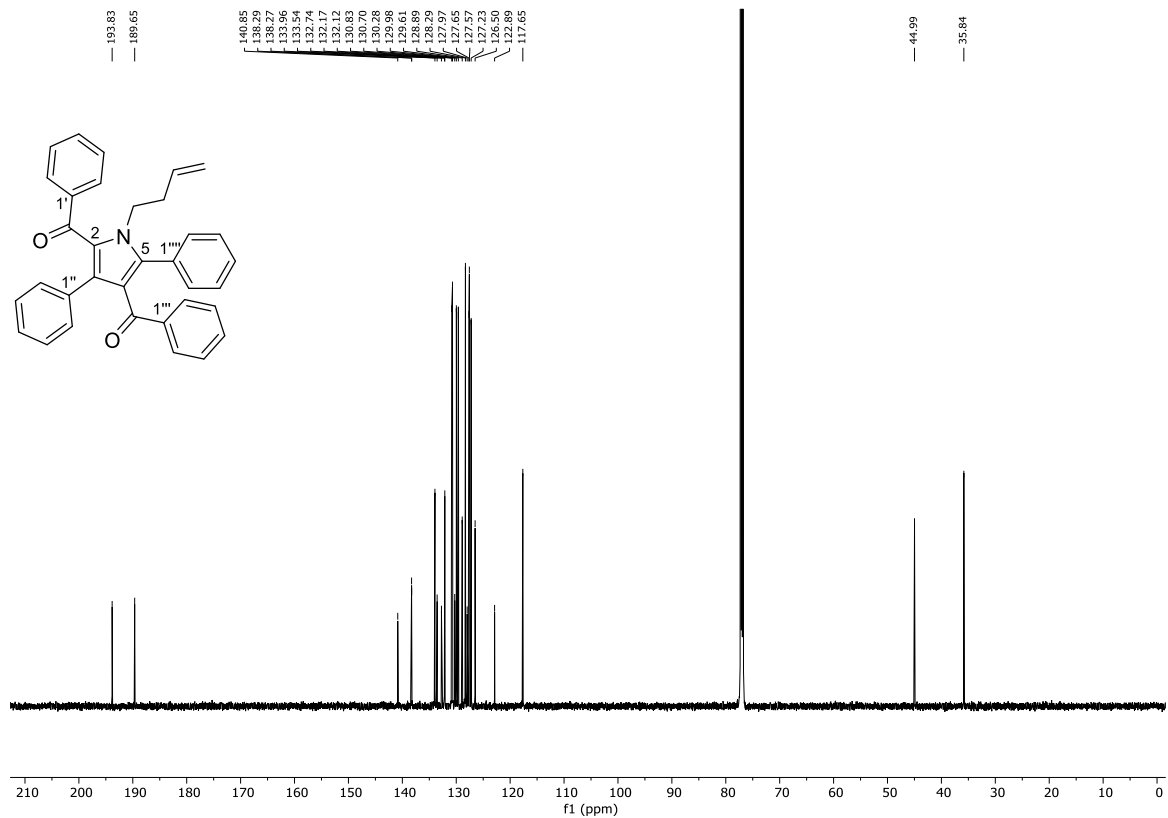
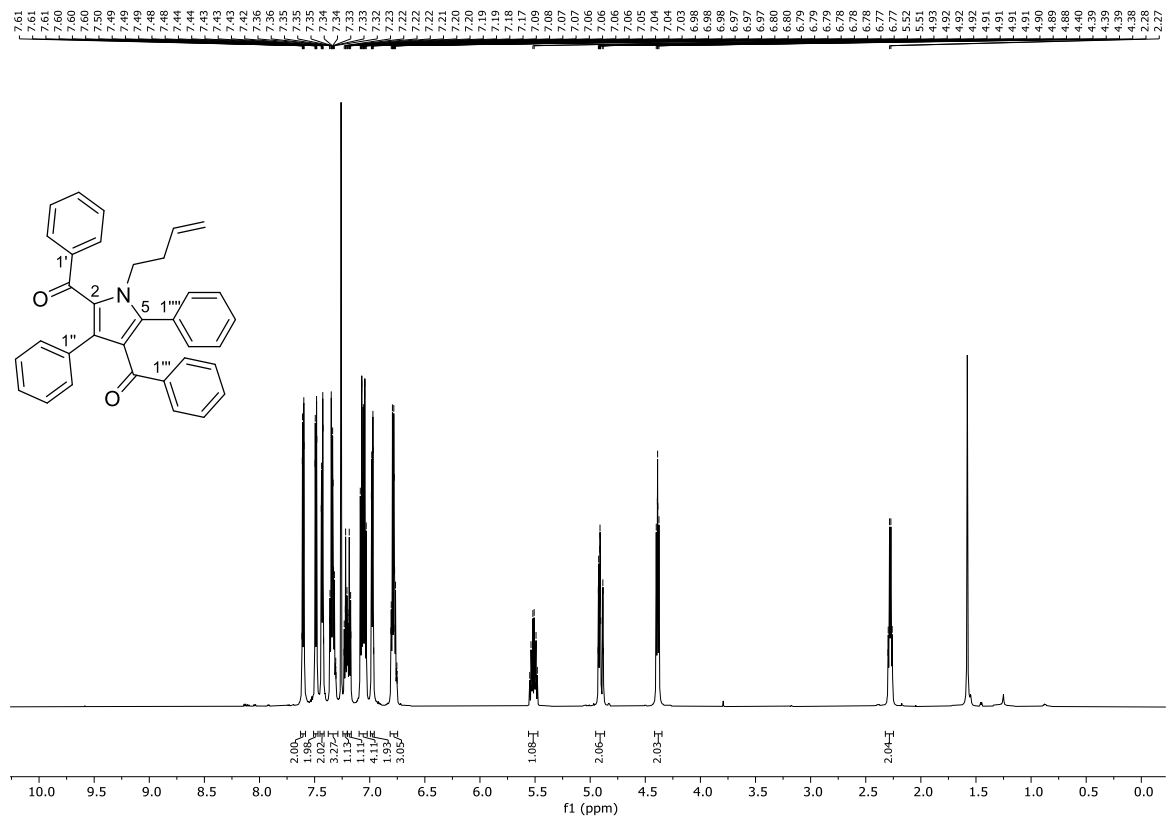
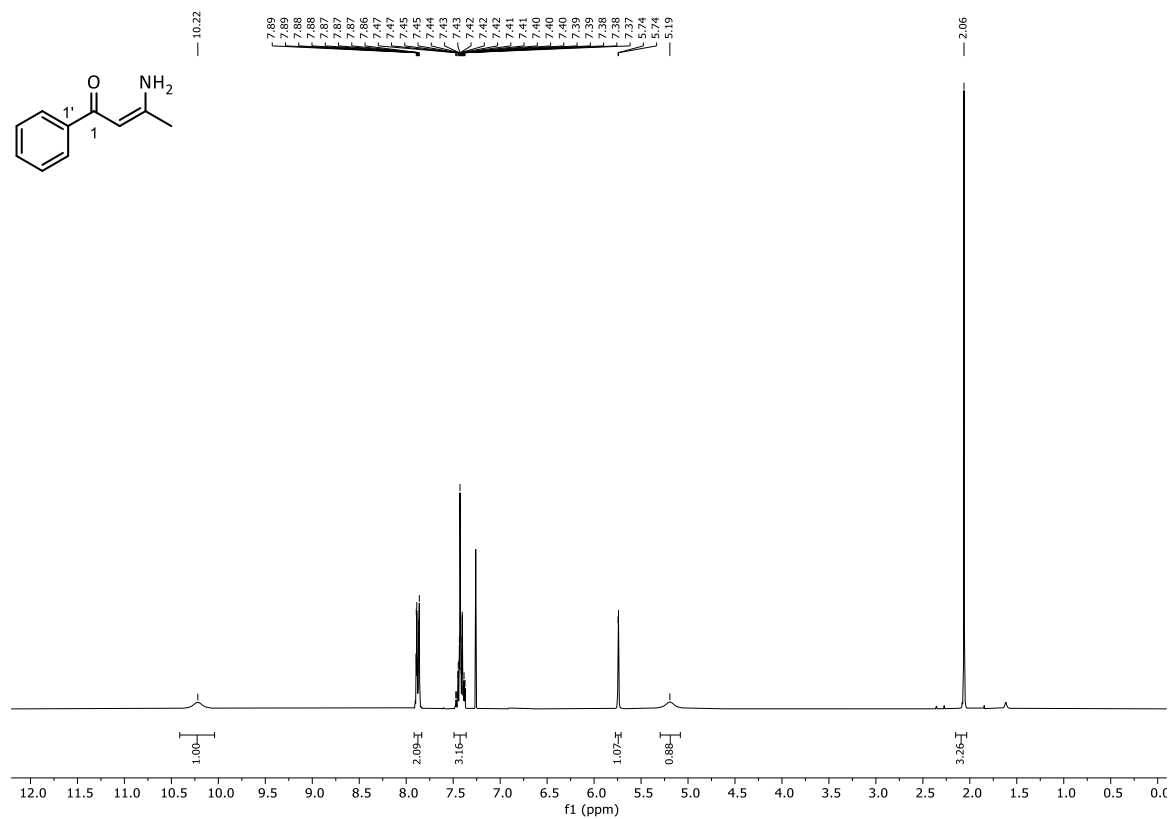
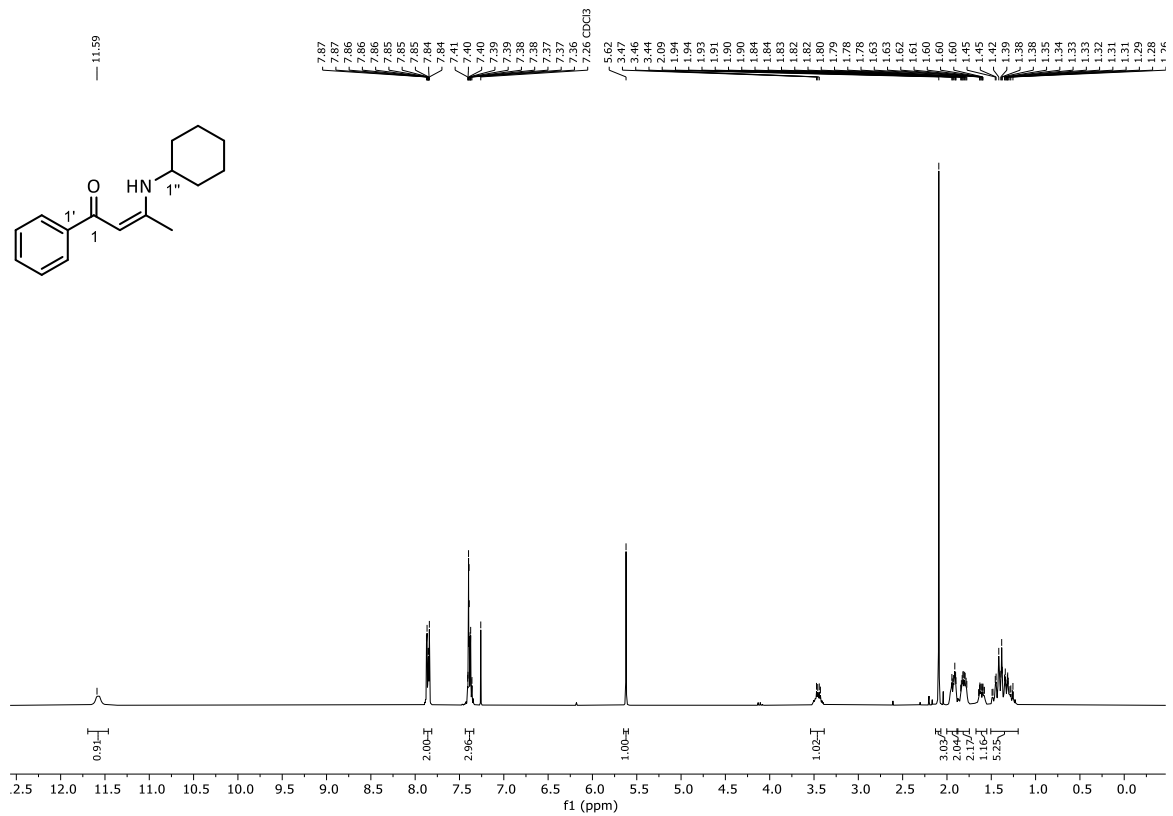
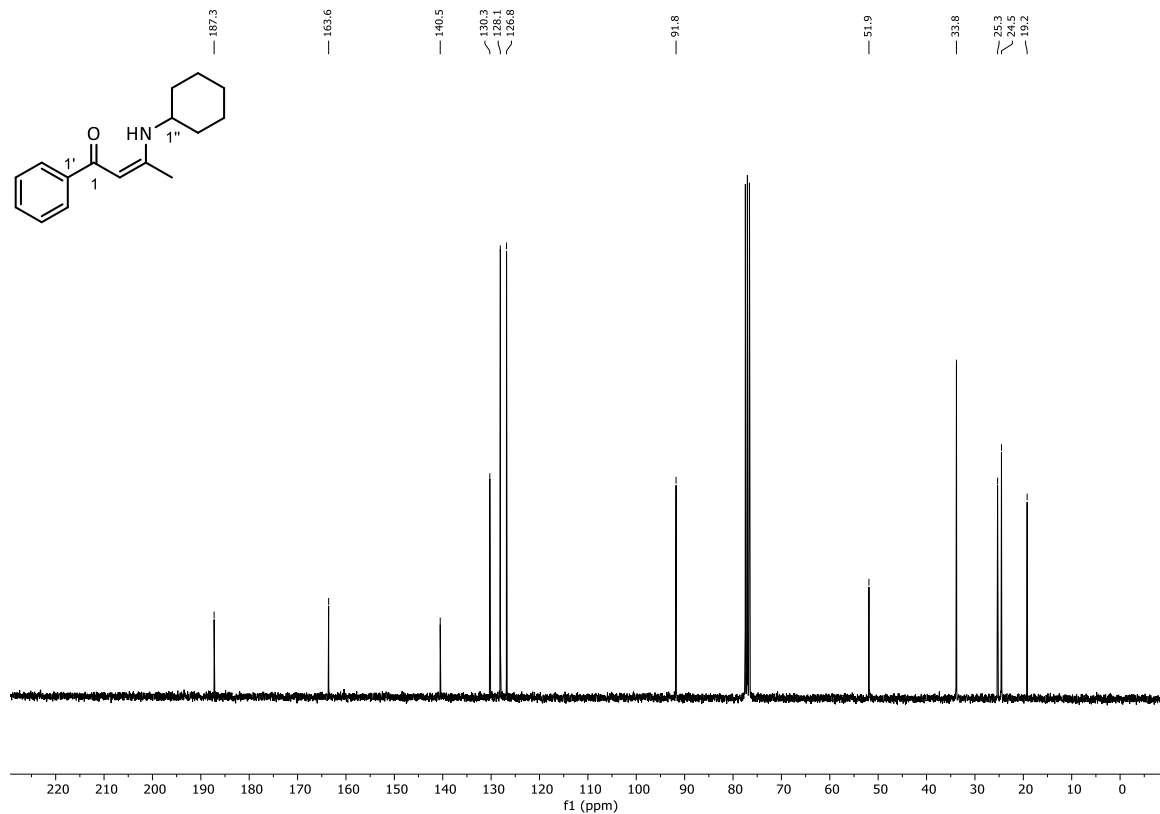
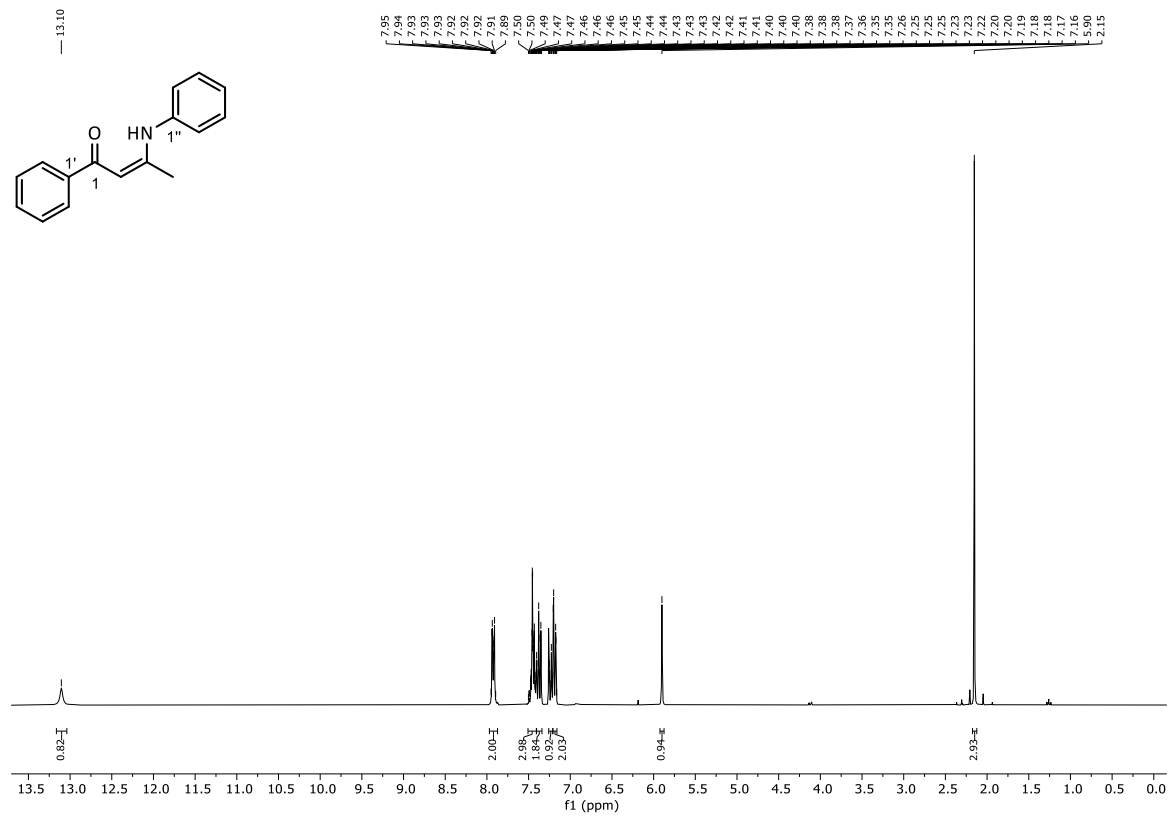
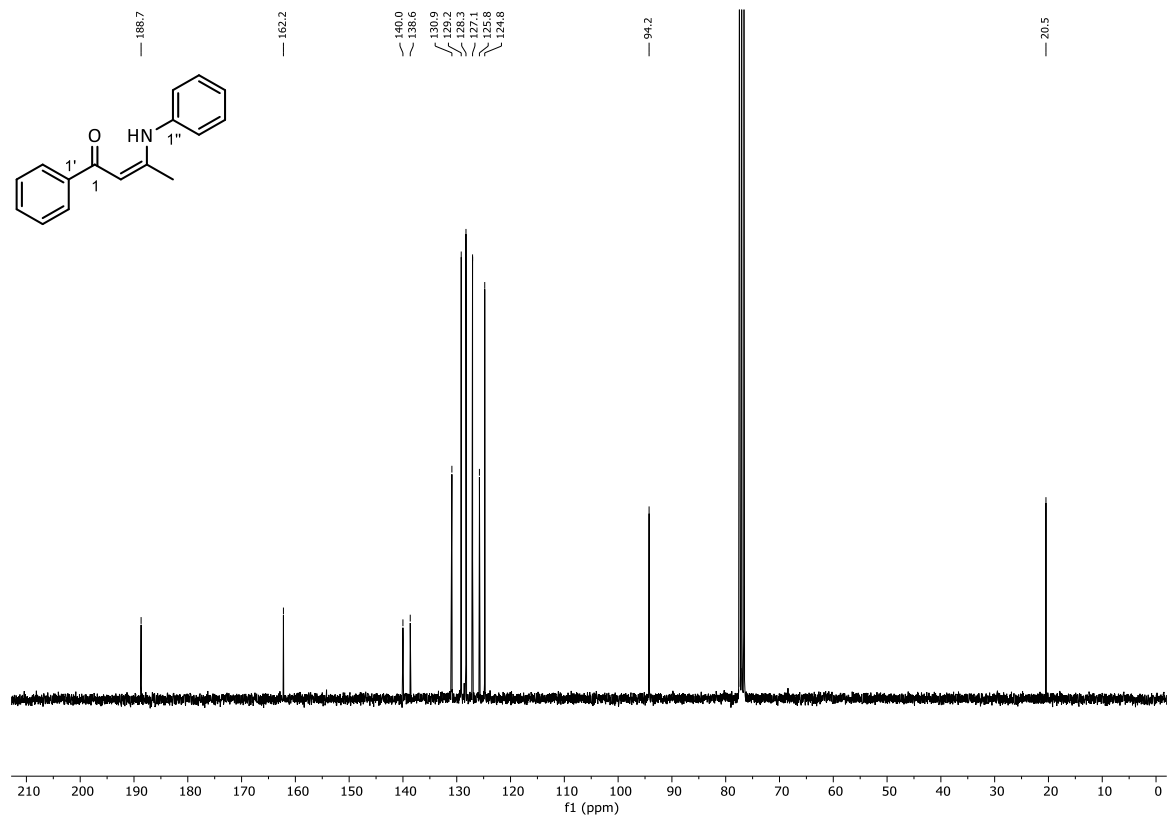


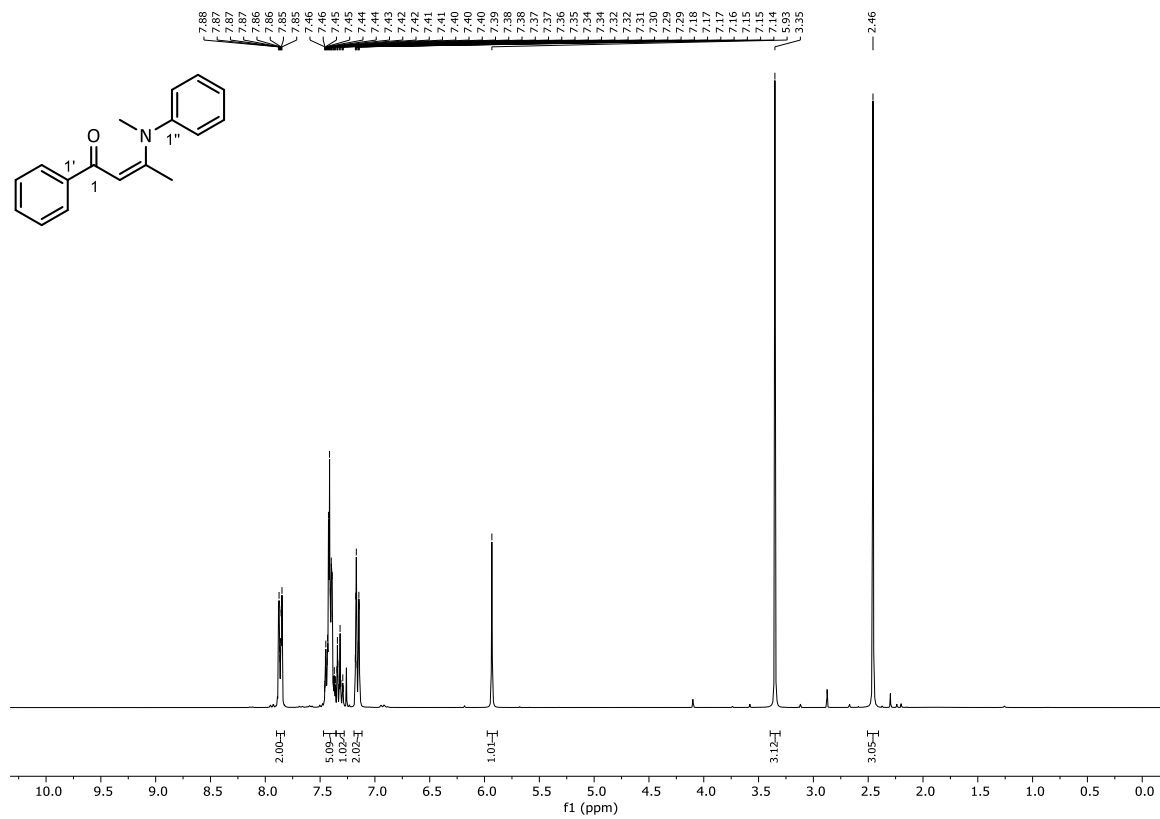
Abbildung 116: ^1H - ^1H -NOESY (400 MHz, 400 MHz, CDCl_3) von (3-Methyl-5-phenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**168**).

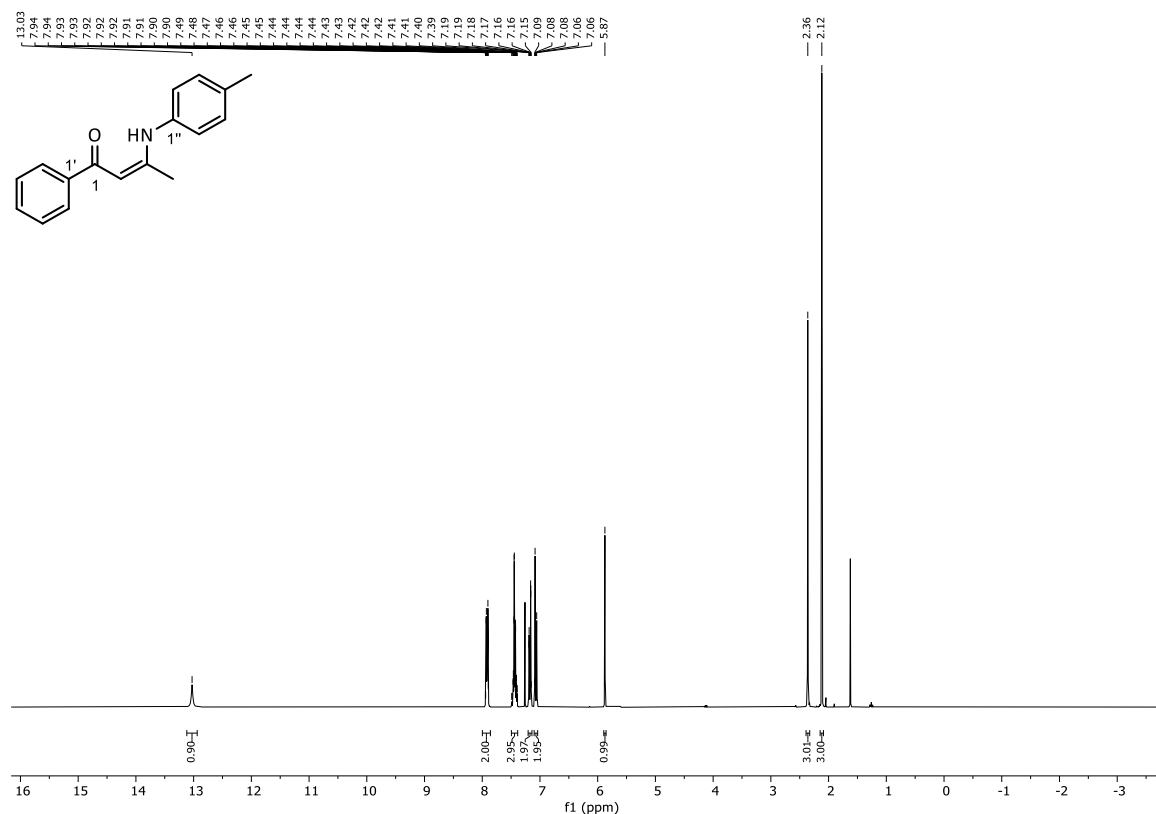
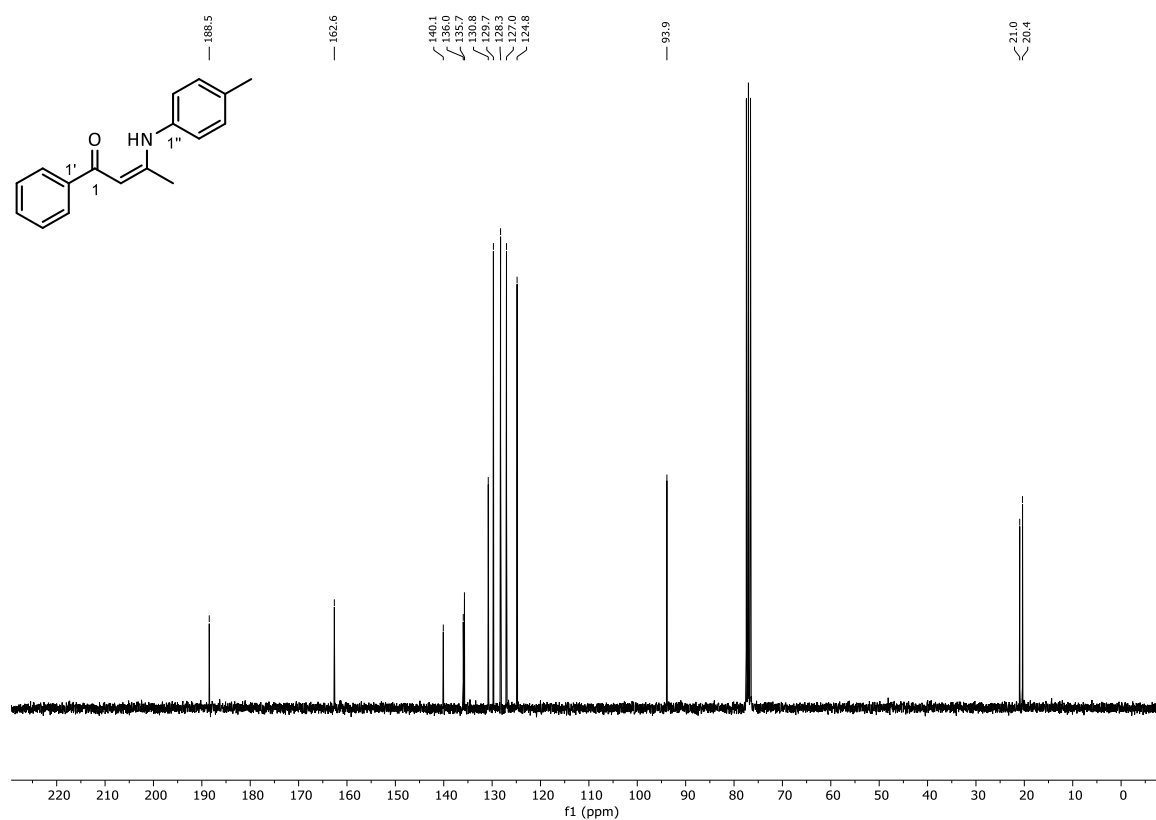


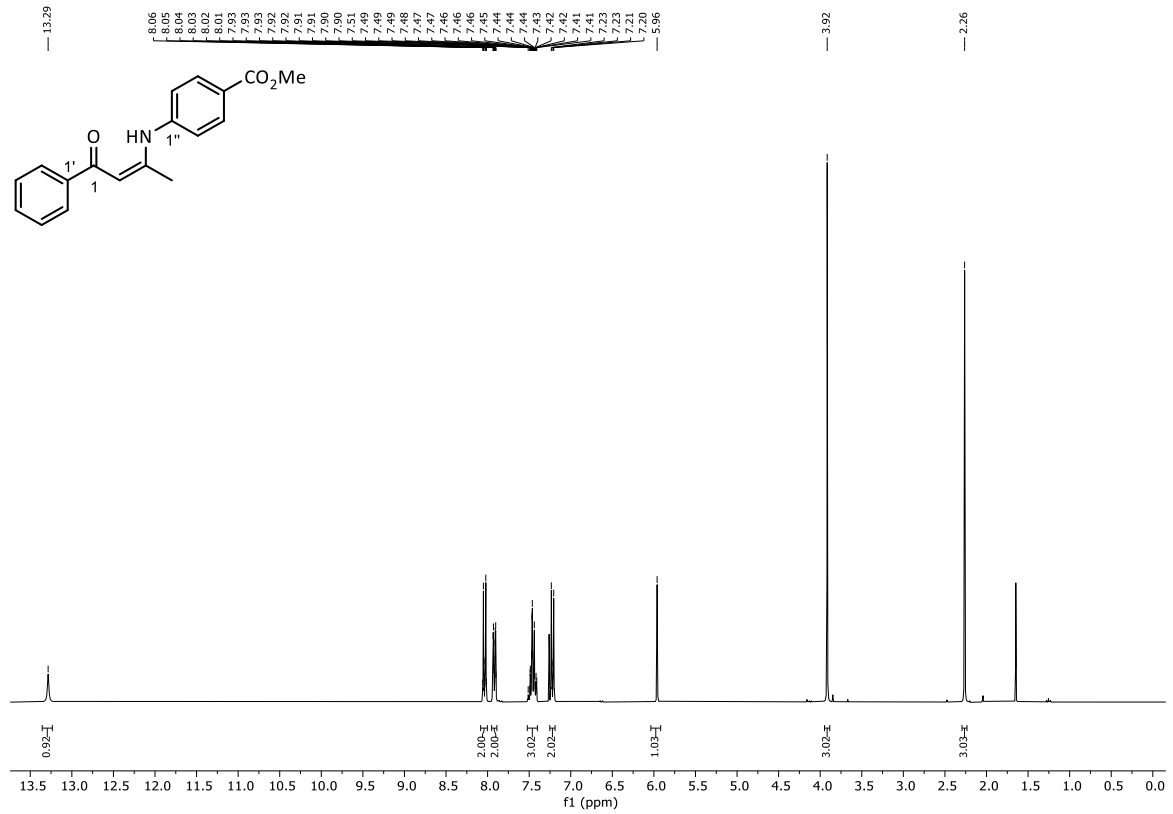
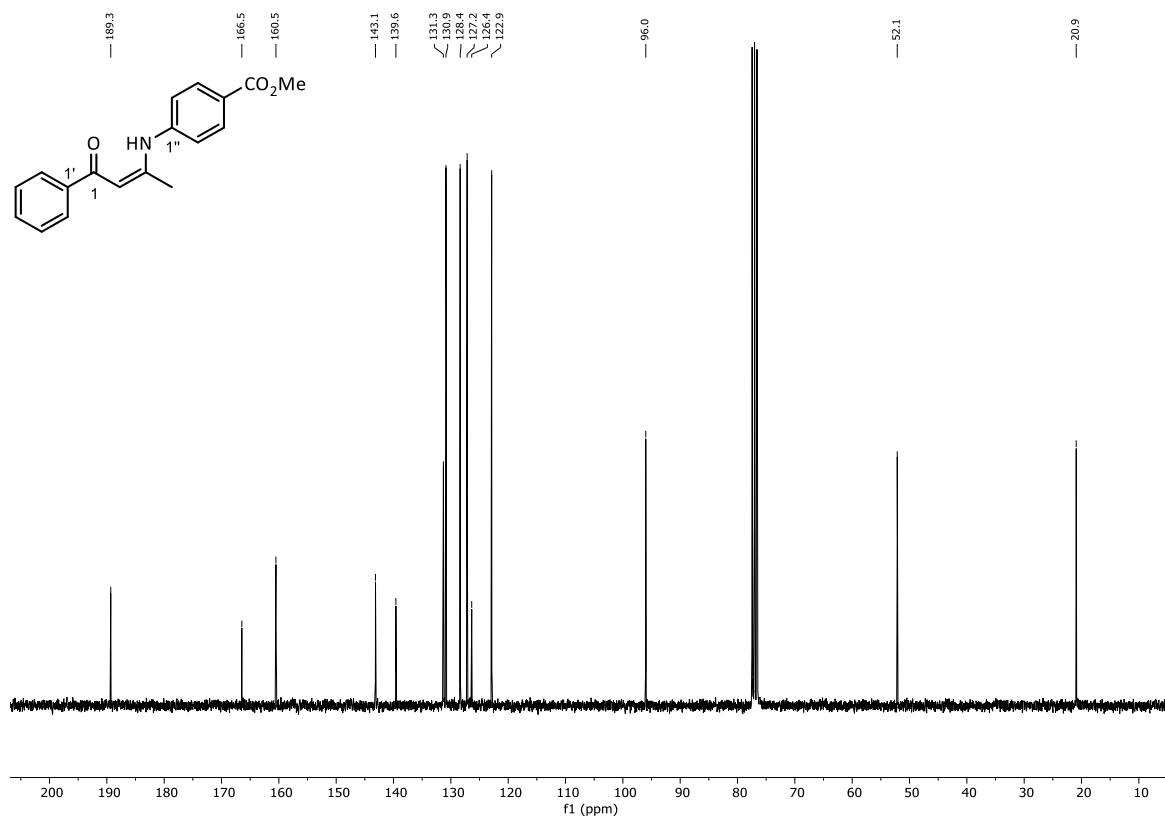


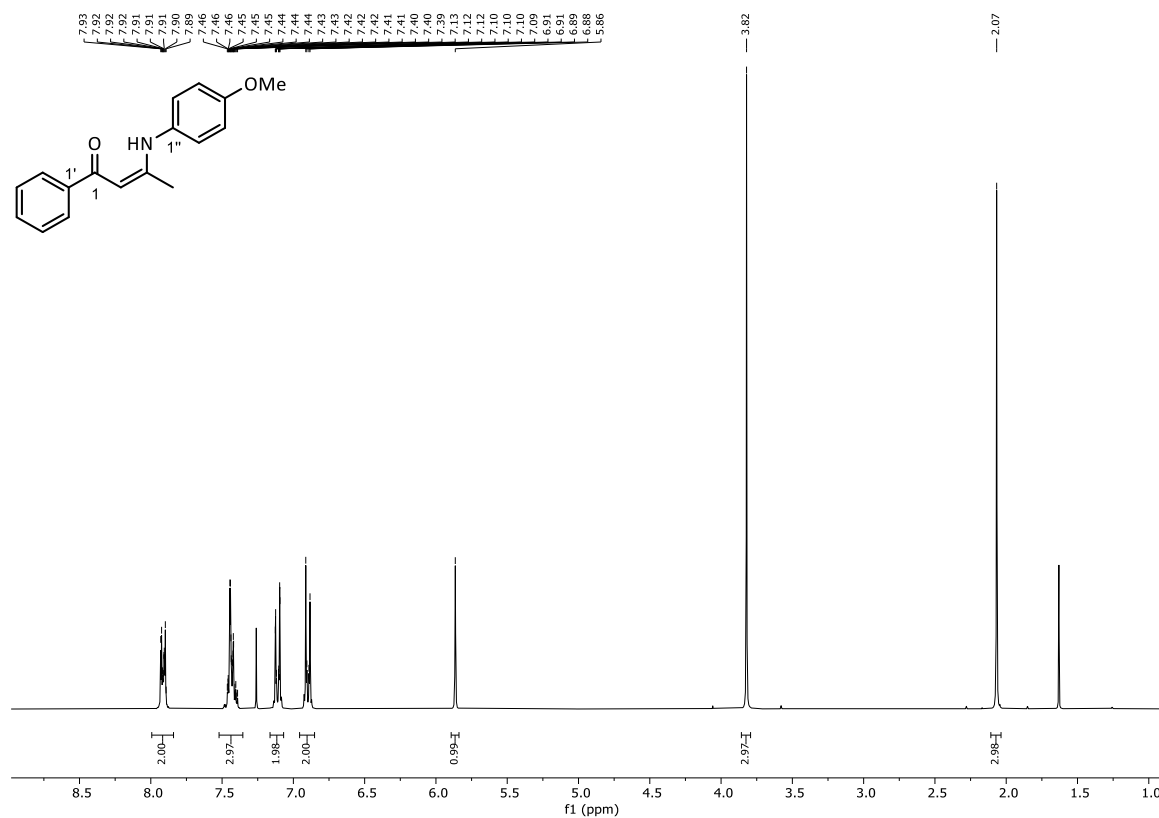
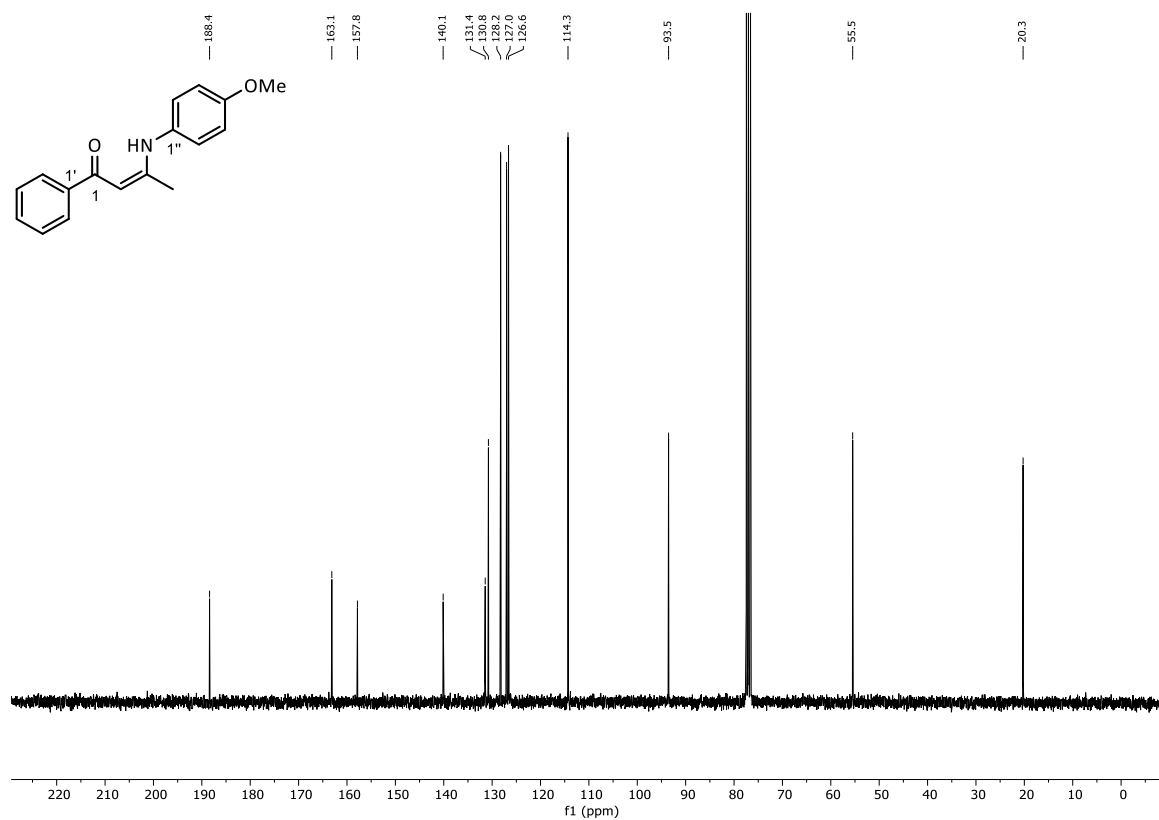
Abbildung 121: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 3-(Cyclohexylamino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185b**).Abbildung 122: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 3-(Cyclohexylamino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185b**).

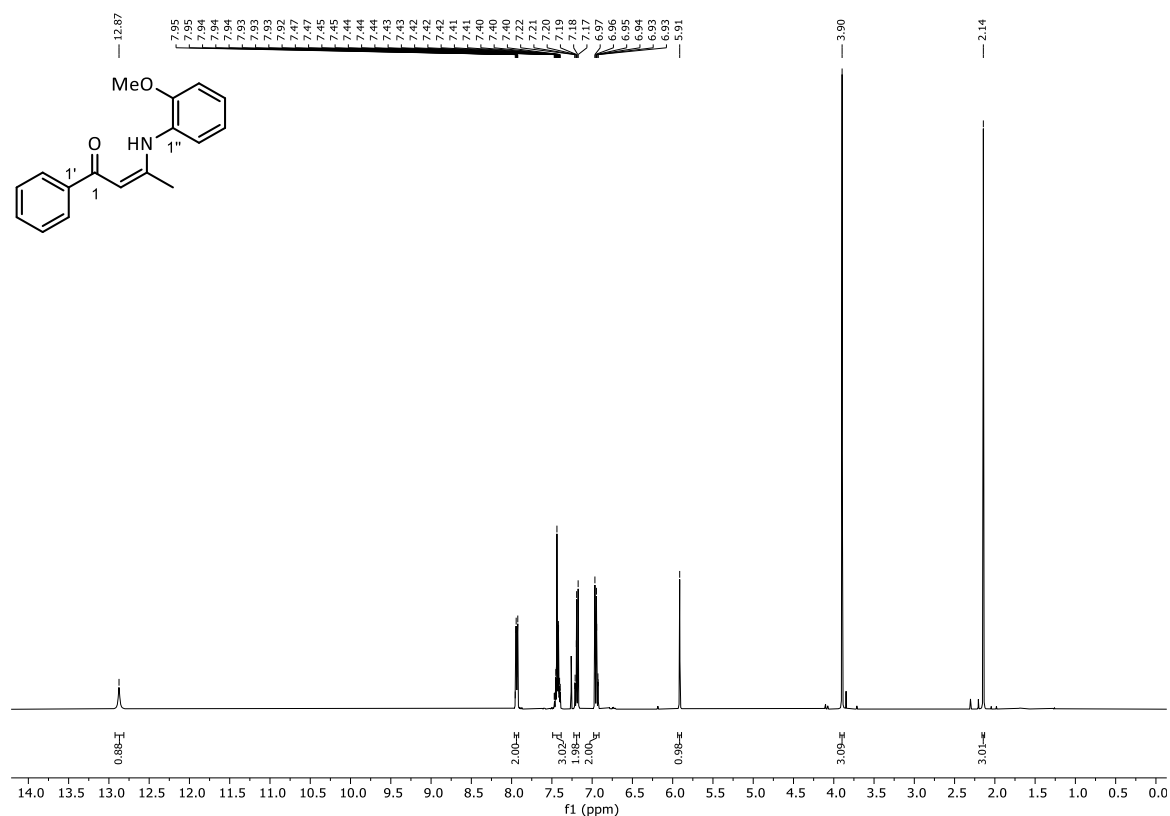
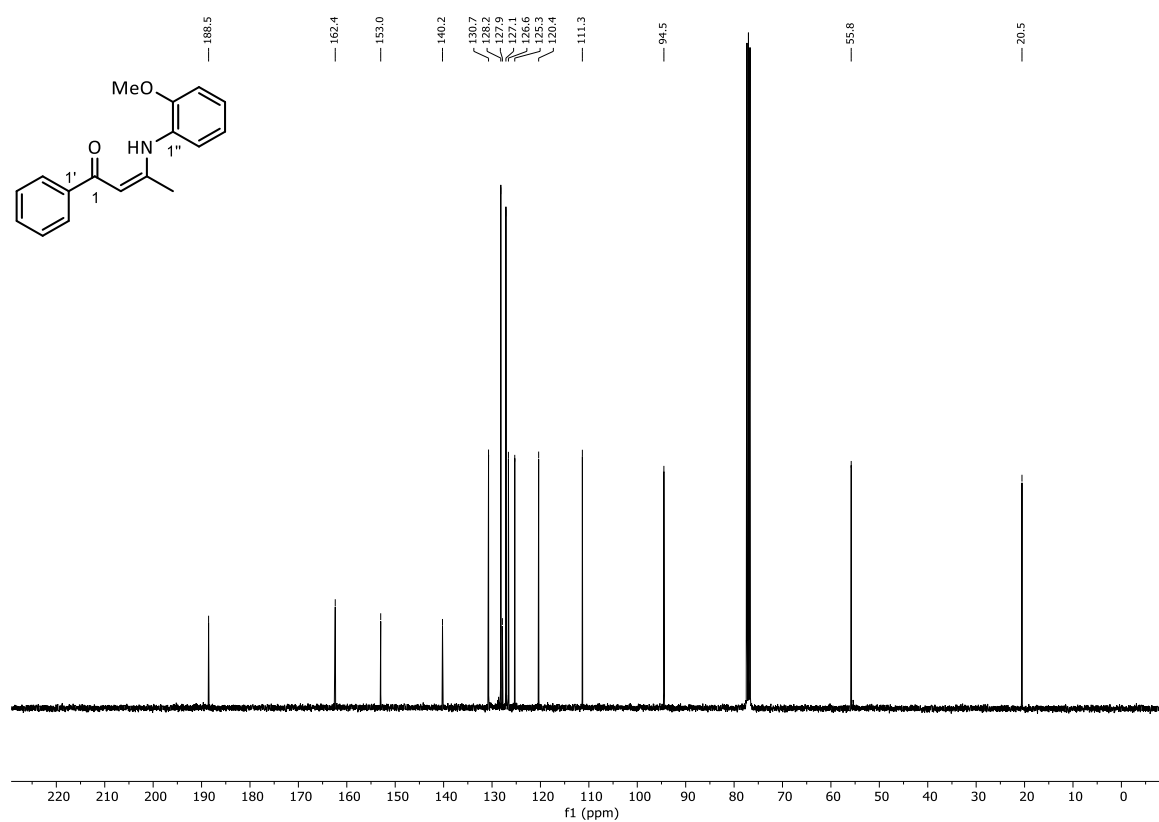
Abbildung 123: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 3-(Phenylamino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185c**).Abbildung 124: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 3-(Phenylamino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185c**).

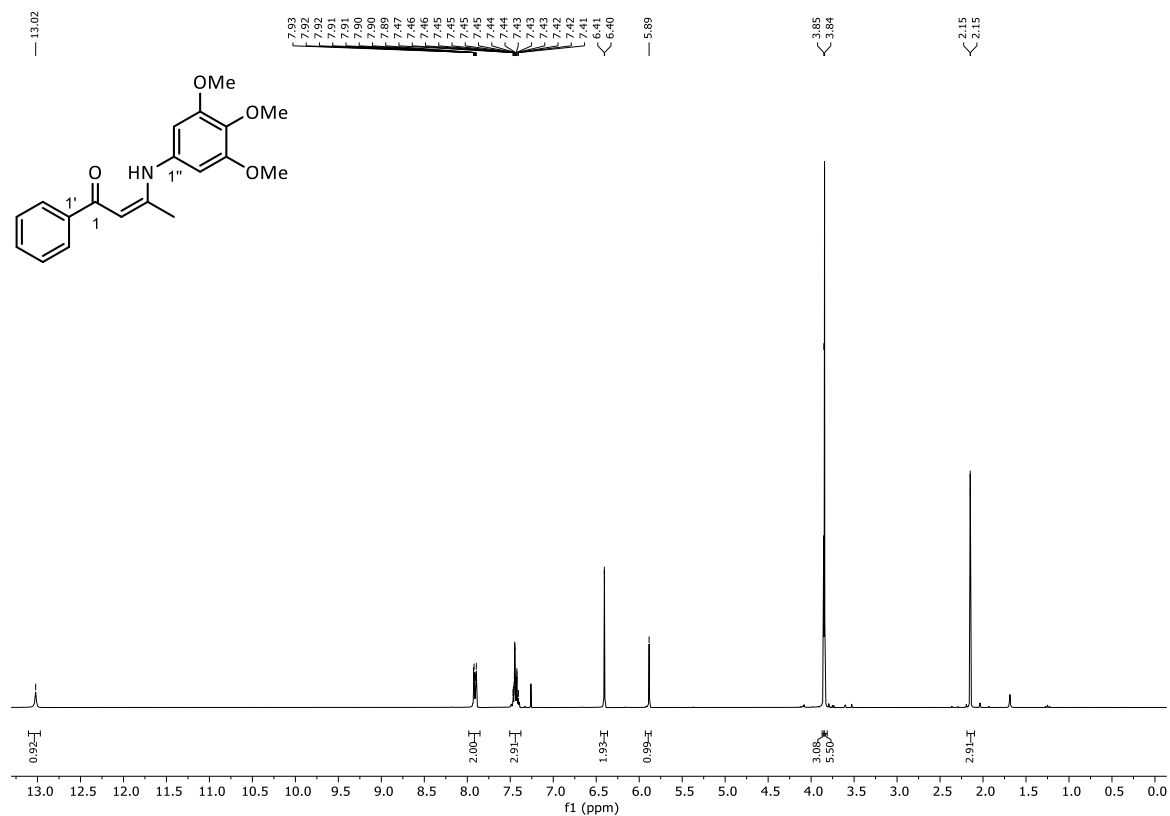
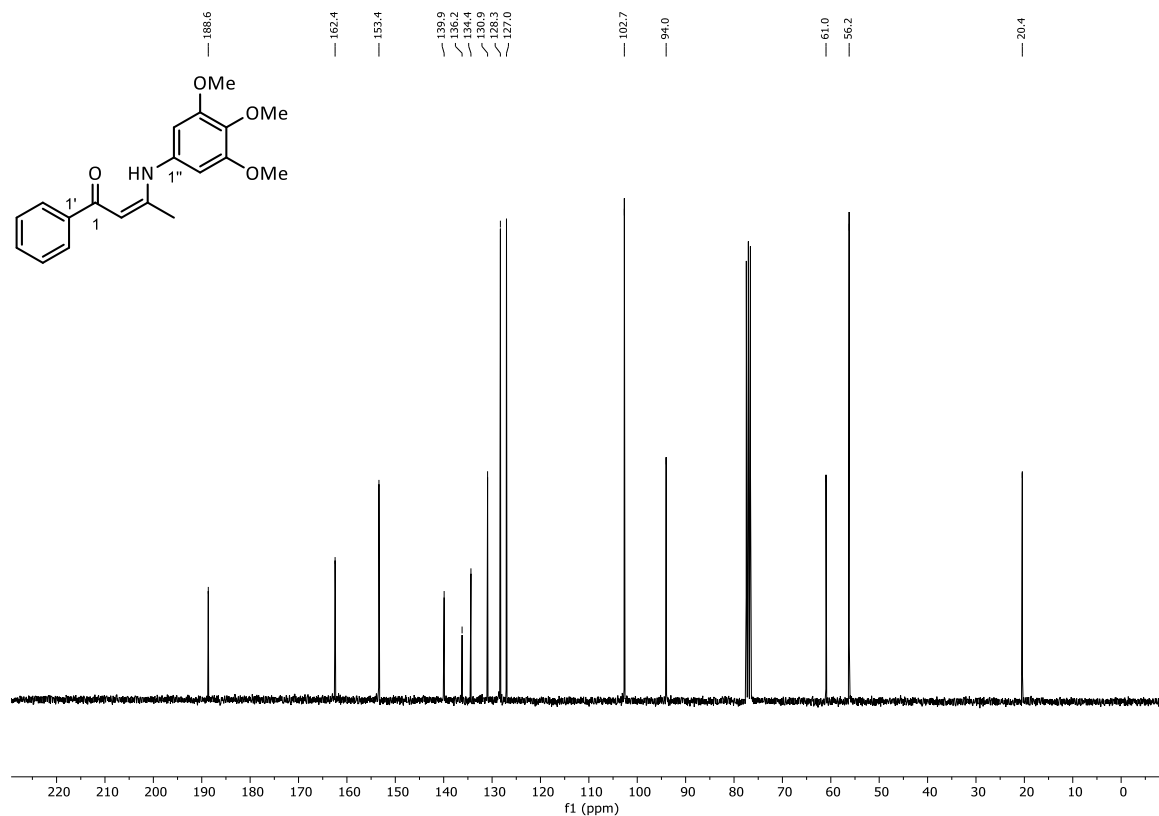


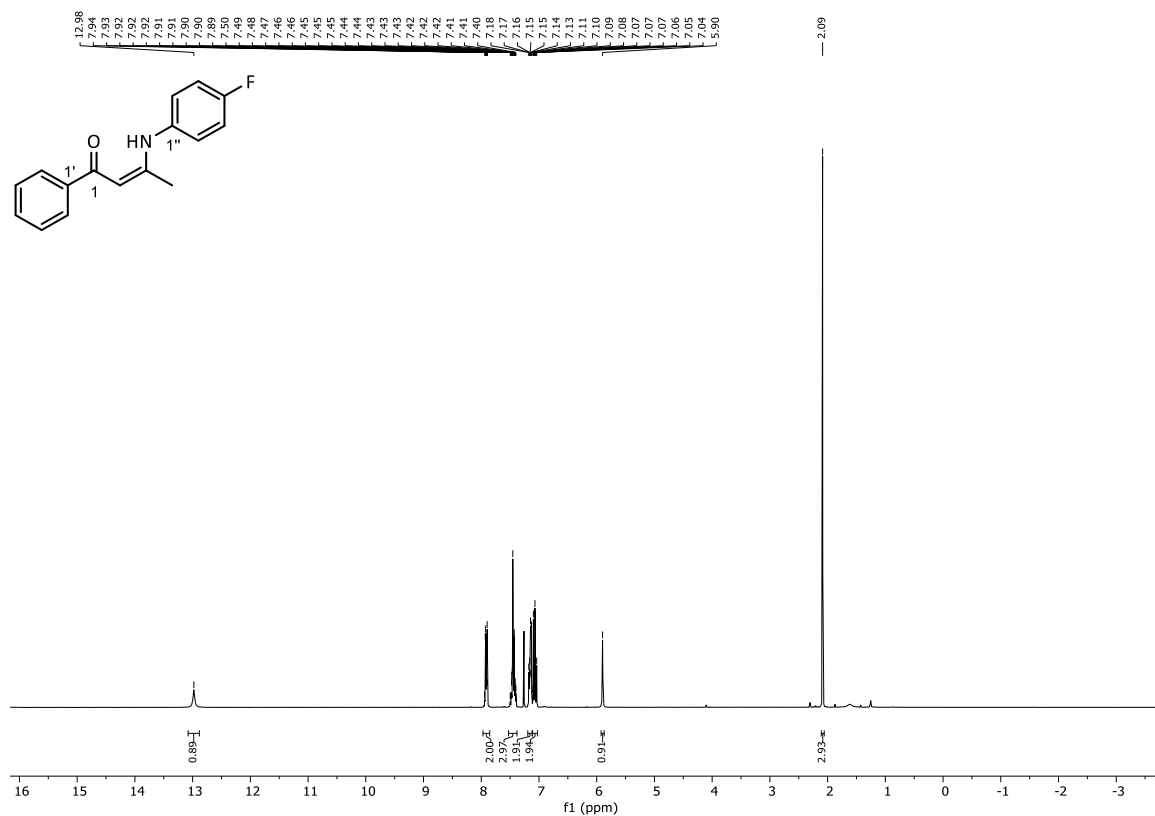
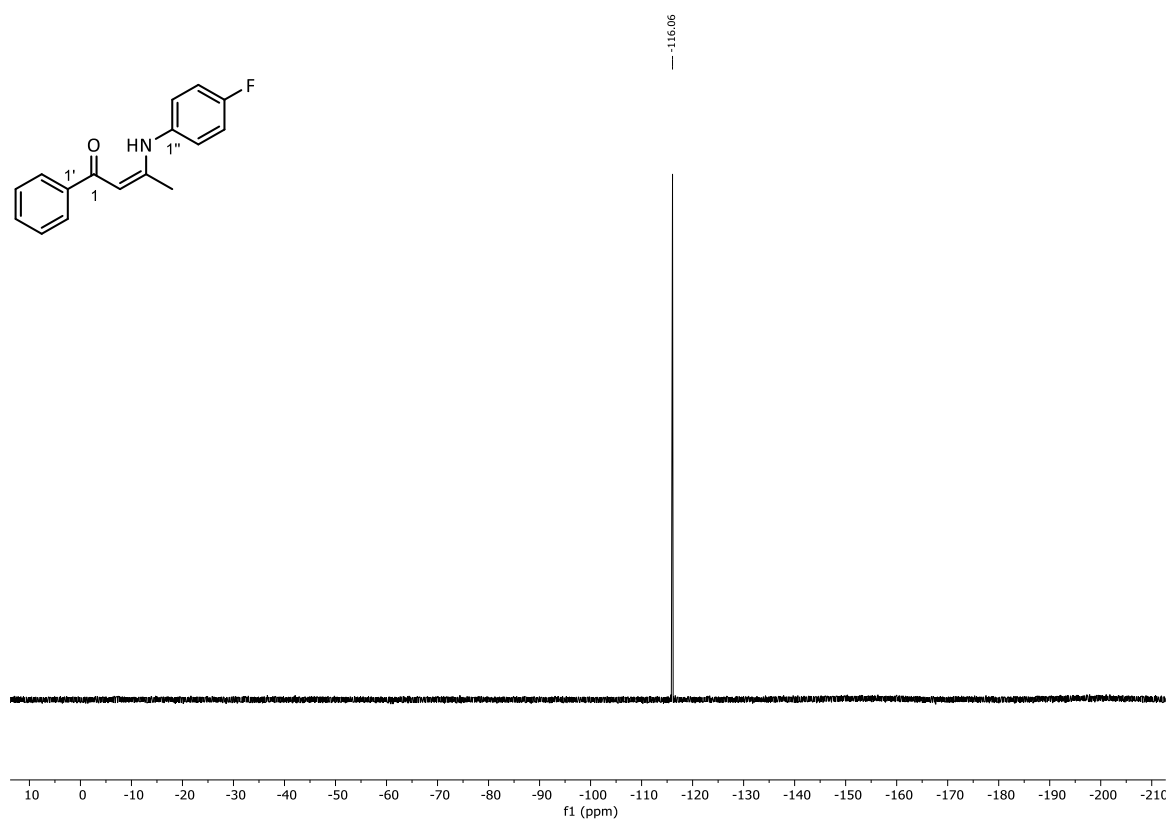
Abbildung 127: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 3-((4-Methylphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185e**).Abbildung 128: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 3-((4-Methylphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185e**).

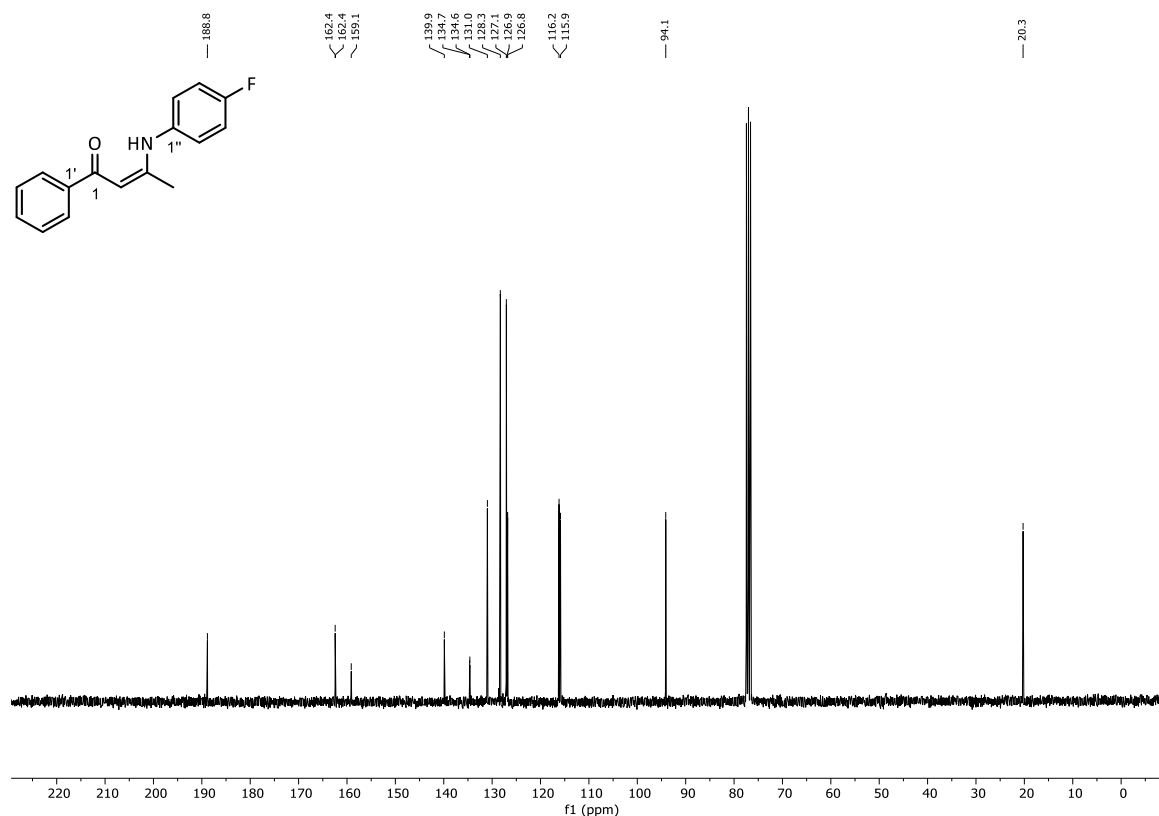
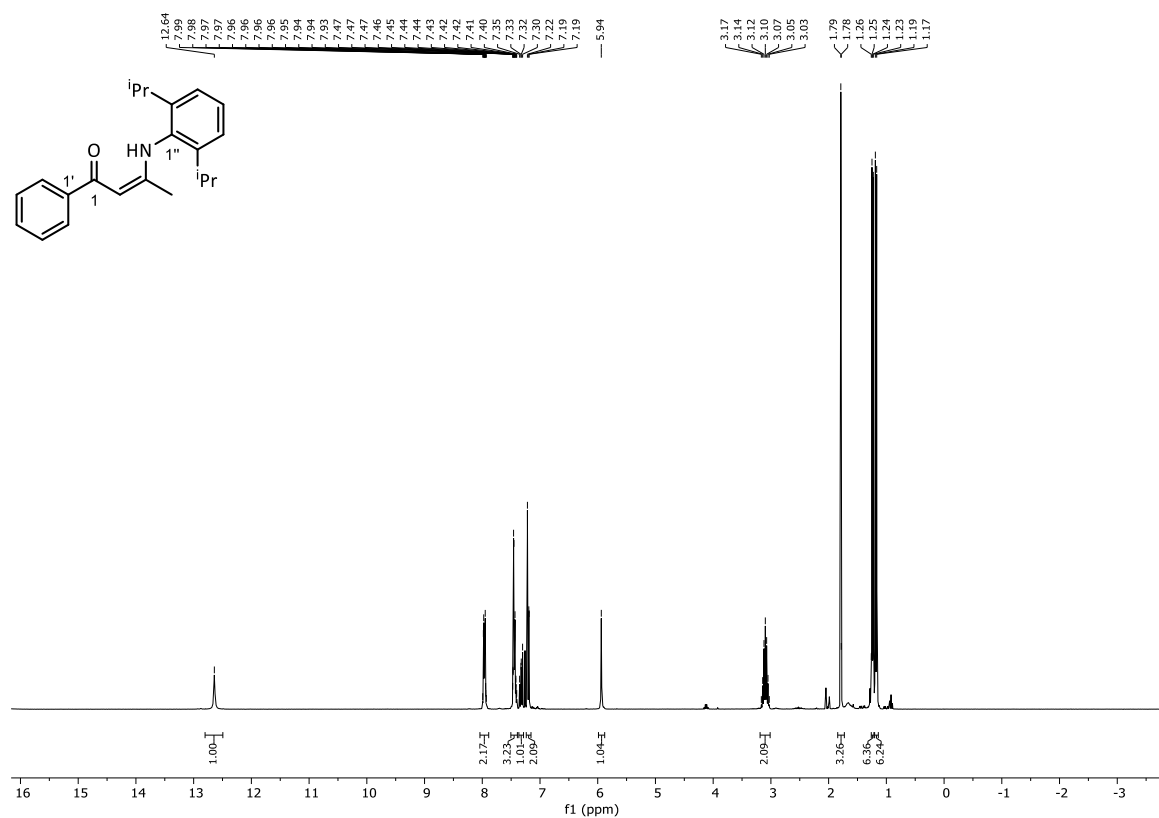
Abbildung 129: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 3-((4-Methoxycarbonylphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185f**).Abbildung 130: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 3-((4-Methoxycarbonylphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185f**).

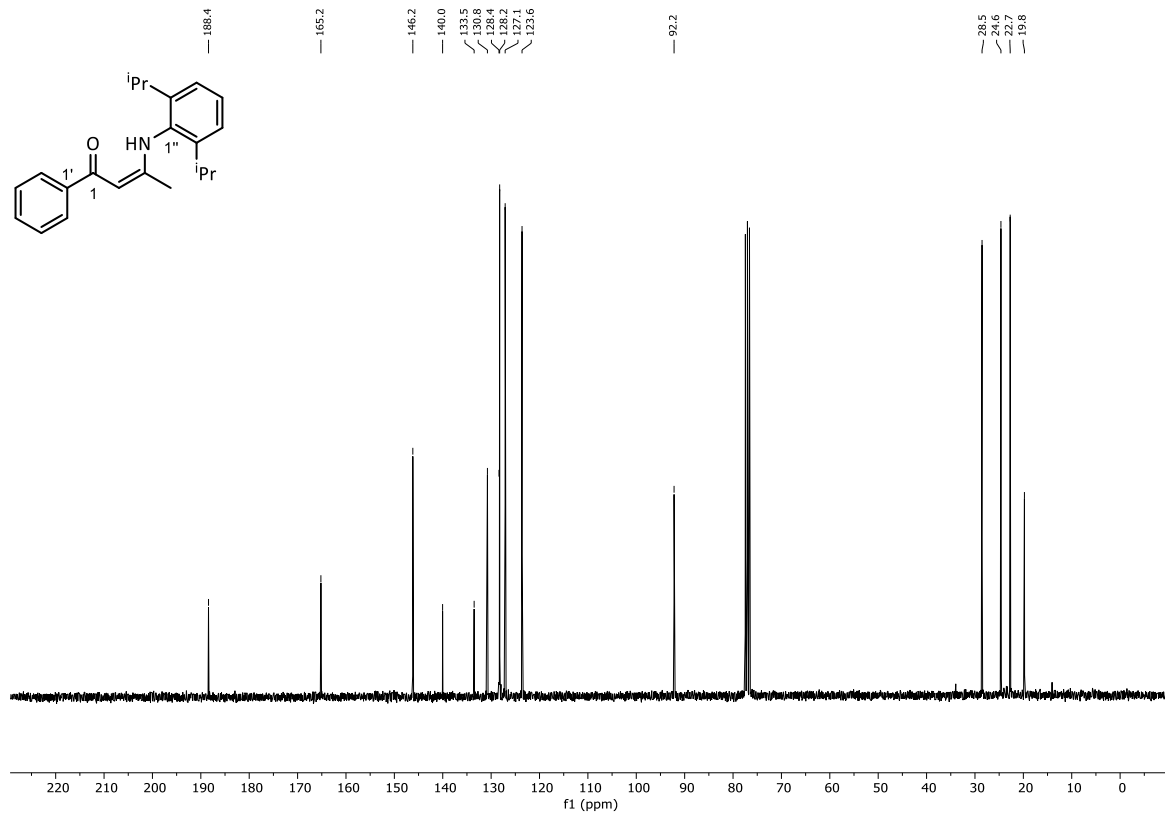
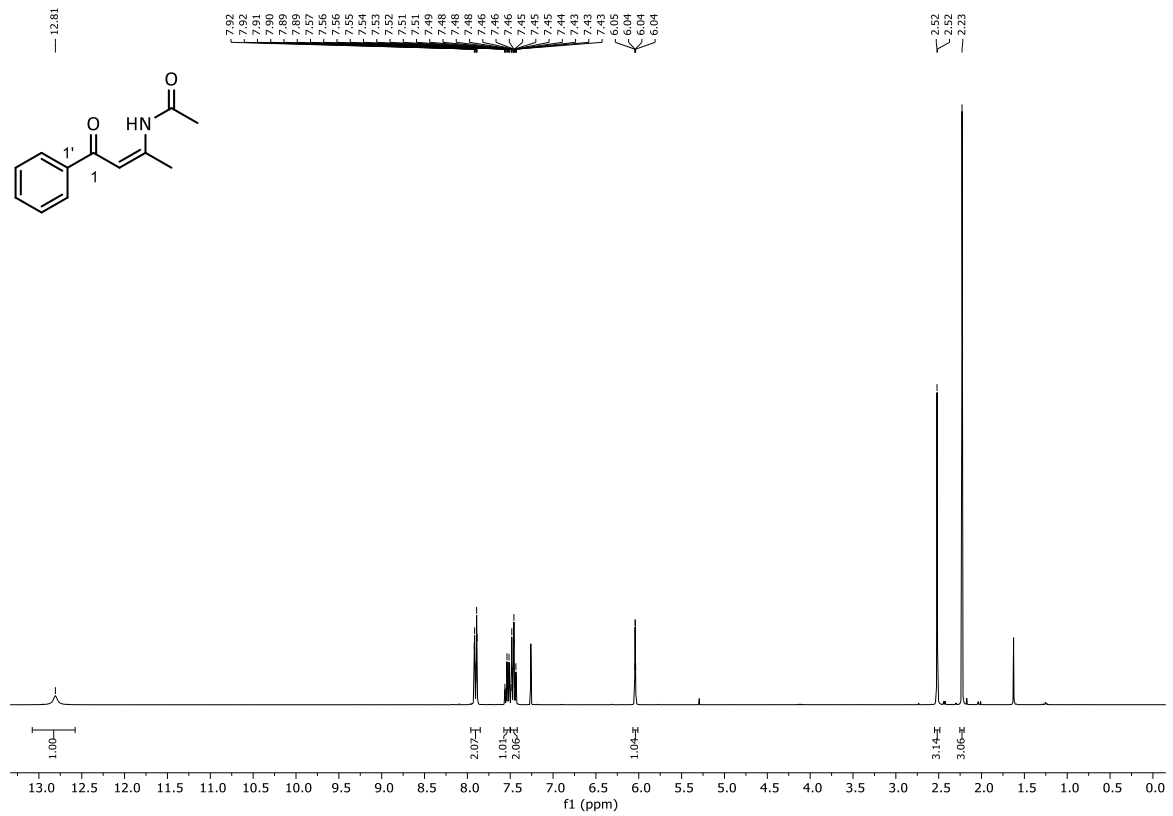
Abbildung 131: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 3-((4-Methoxyphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185g**).Abbildung 132: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 3-((4-Methoxyphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185g**).

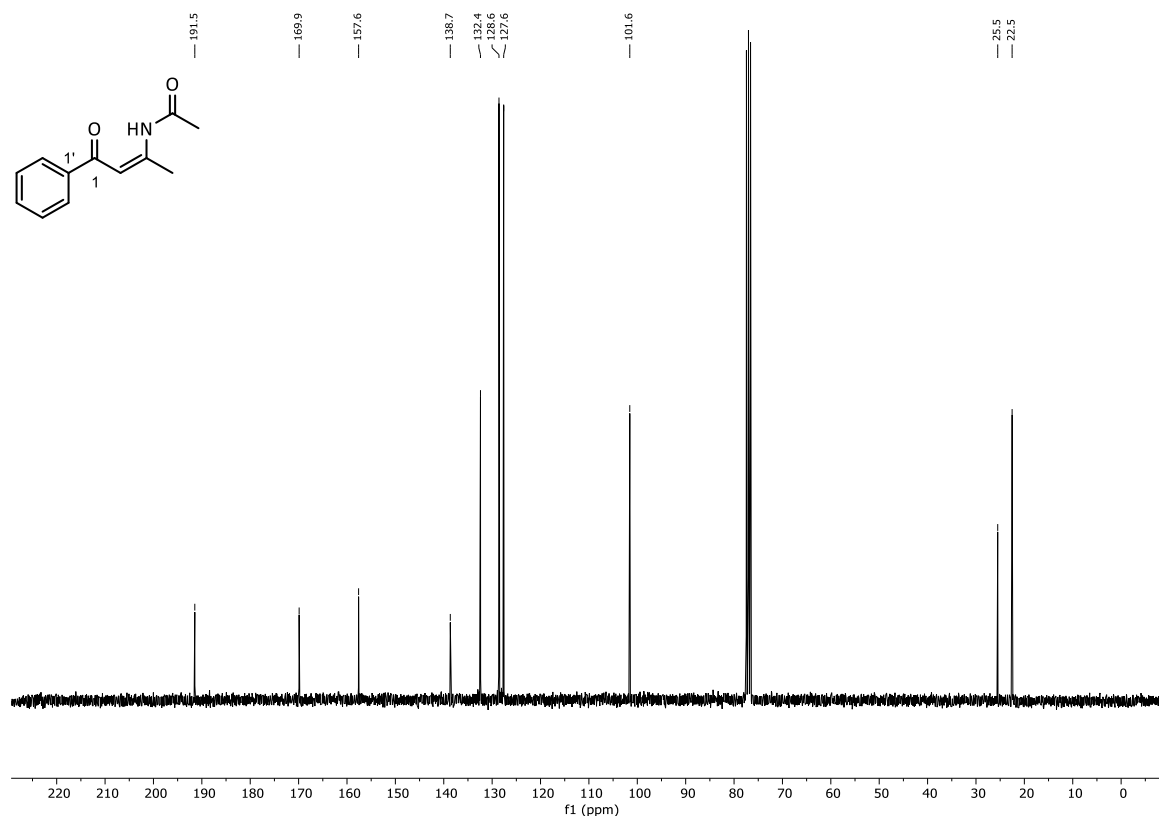
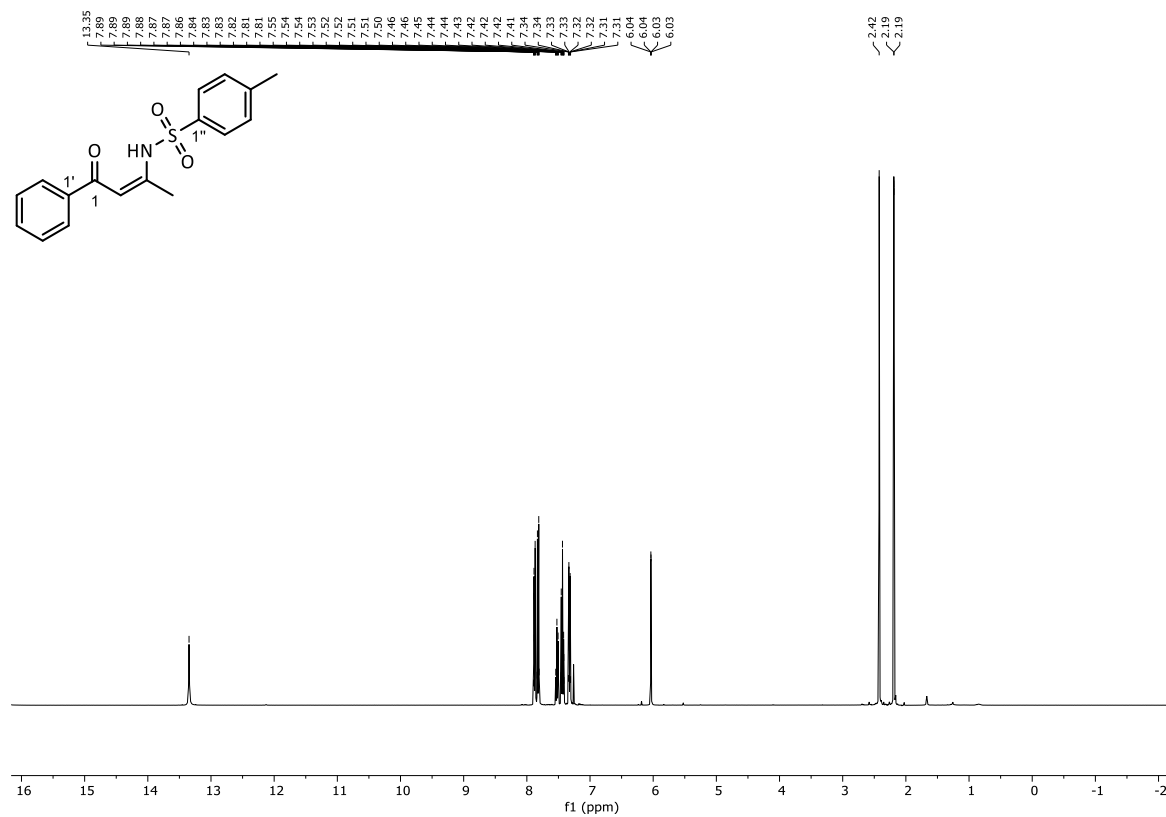
Abbildung 135: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von 3-((2-Methoxyphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185i**).Abbildung 136: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von 3-((2-Methoxyphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185i**).

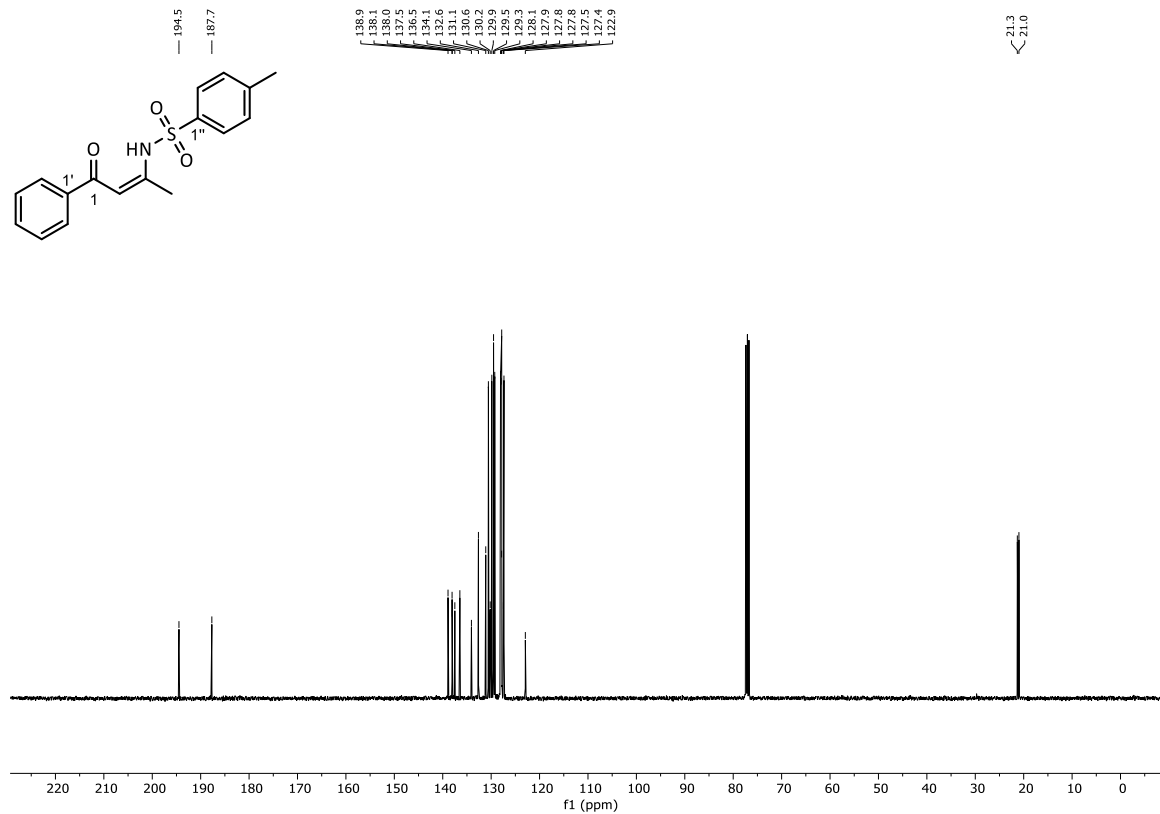
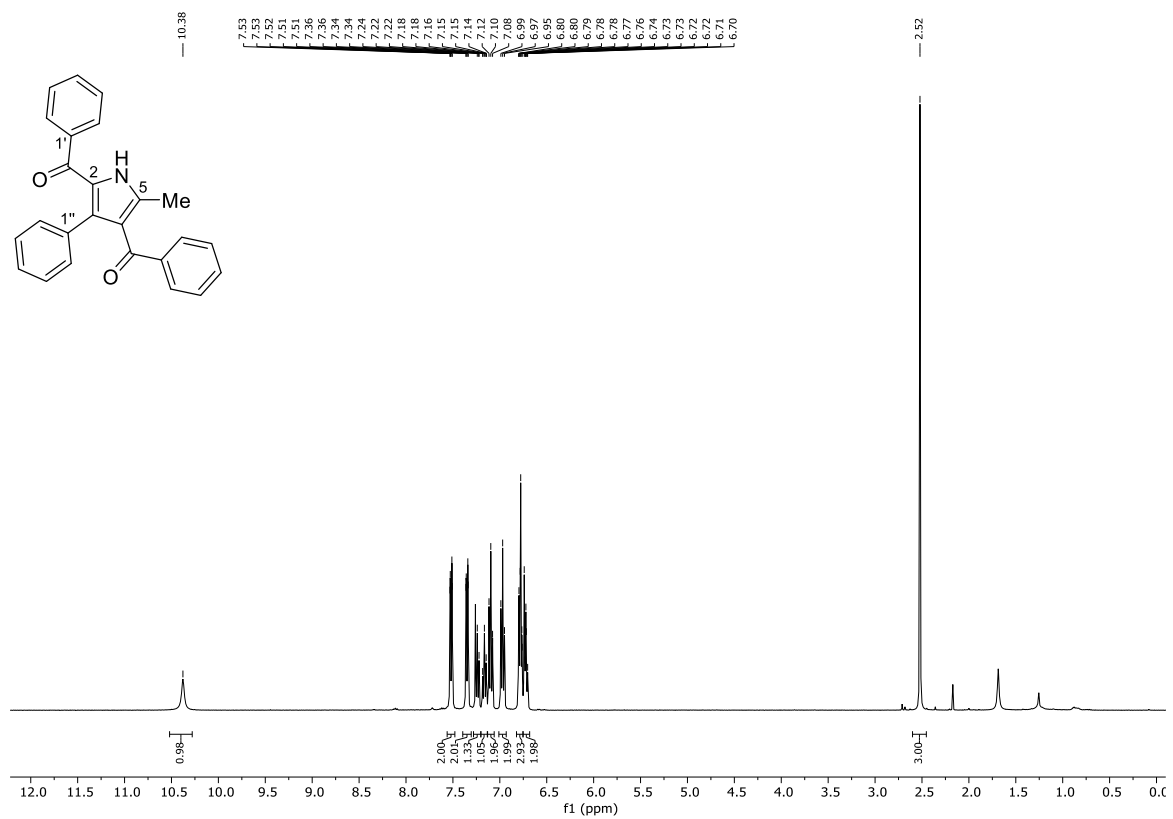
Abbildung 139: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 3-((3,4,5-Trimethoxyphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185k**).Abbildung 140: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 3-((3,4,5-Trimethoxyphenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185k**).

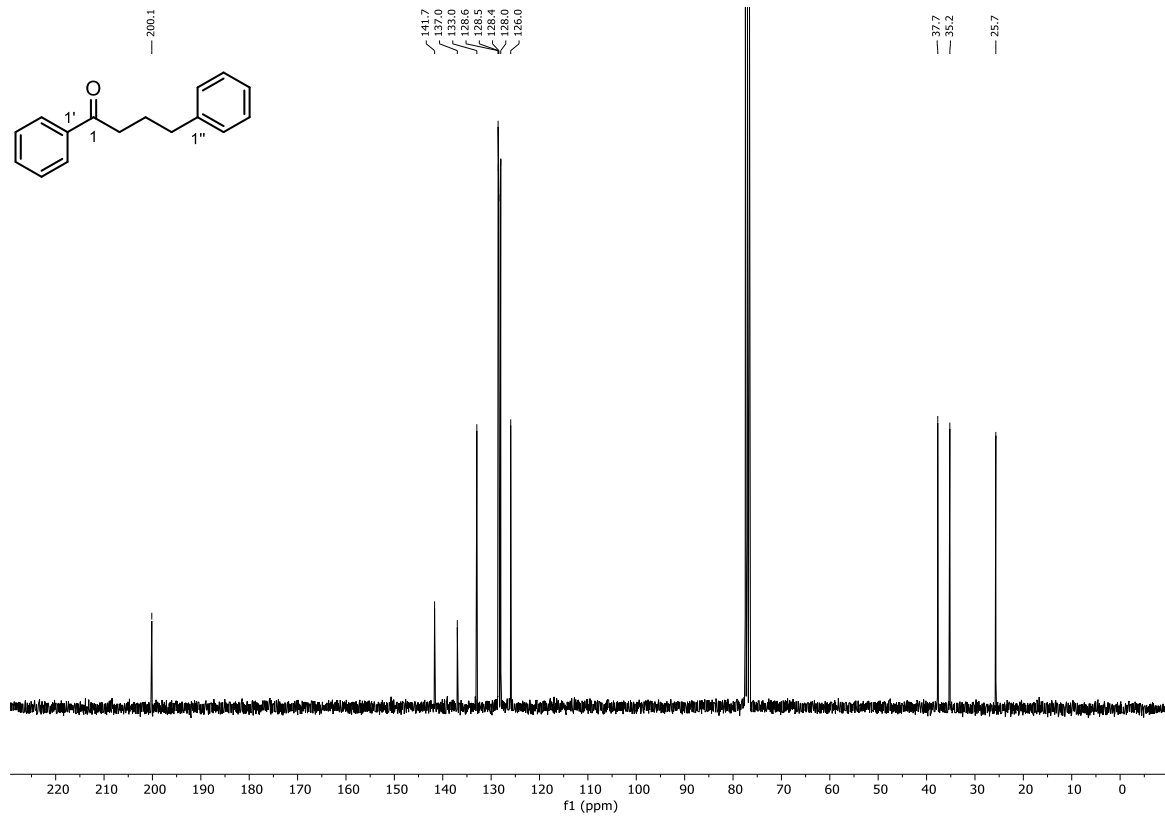
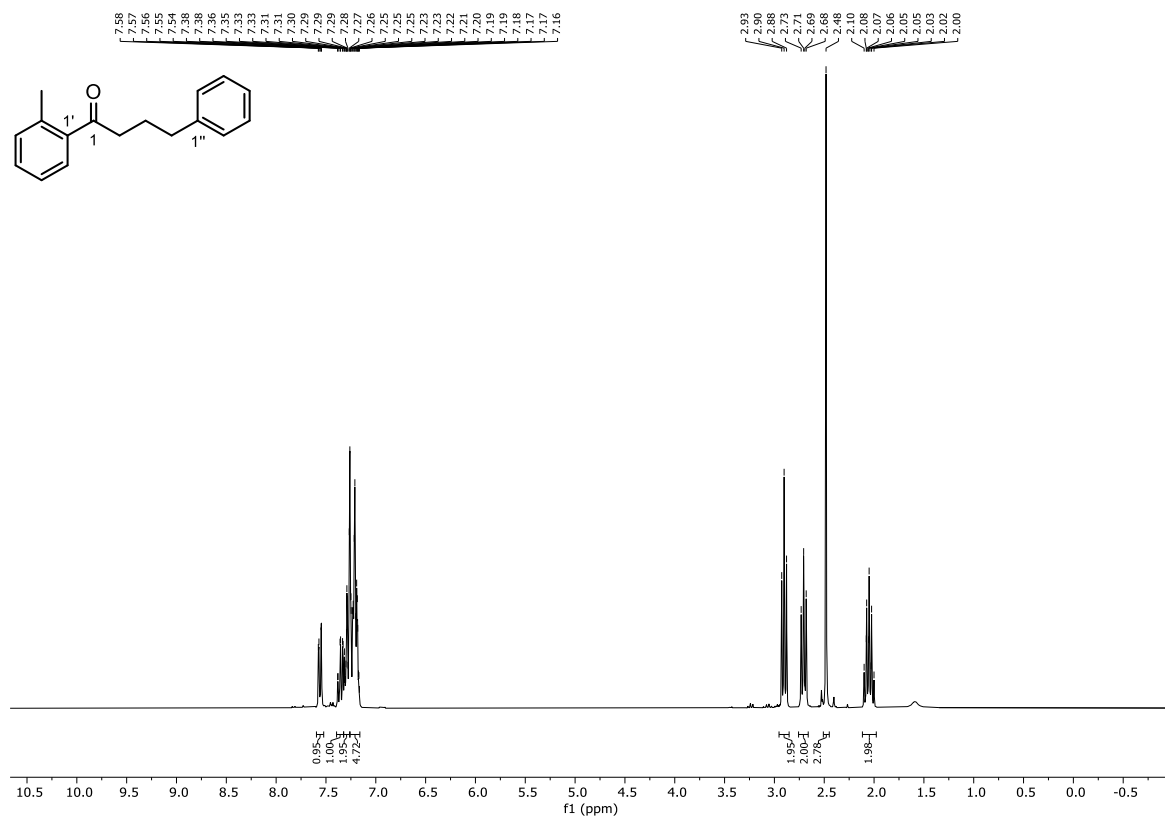
Abbildung 141: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 3-((4-Fluorophenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185I**).Abbildung 142: ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) von 3-((4-Fluorophenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185I**).

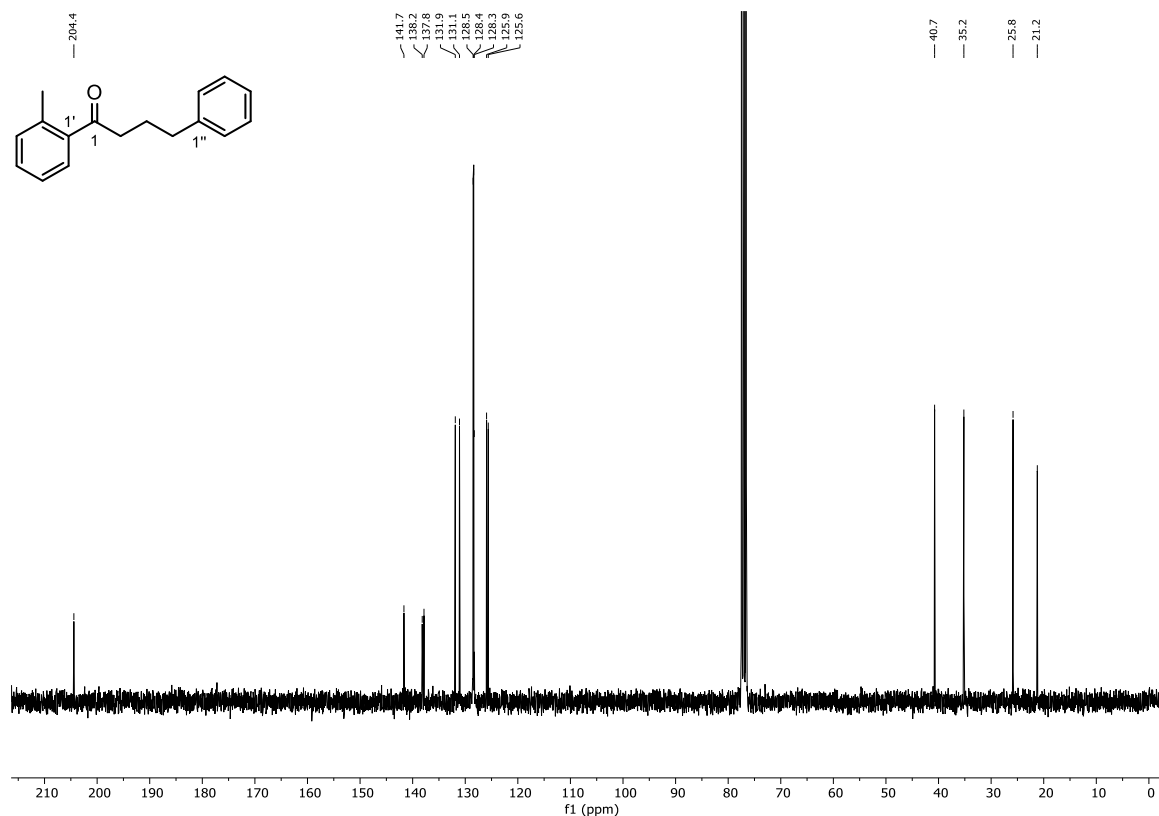
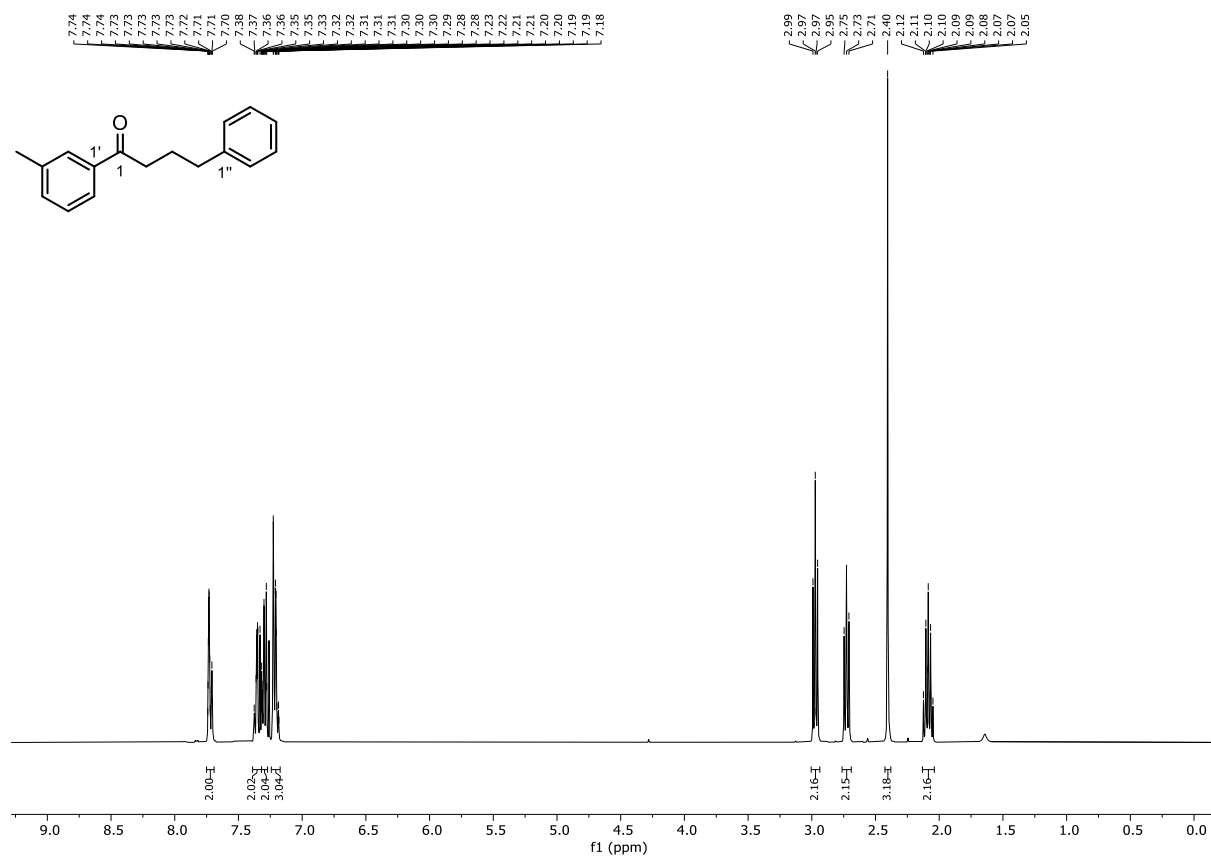
Abbildung 143: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 3-((4-Fluorophenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185l**).

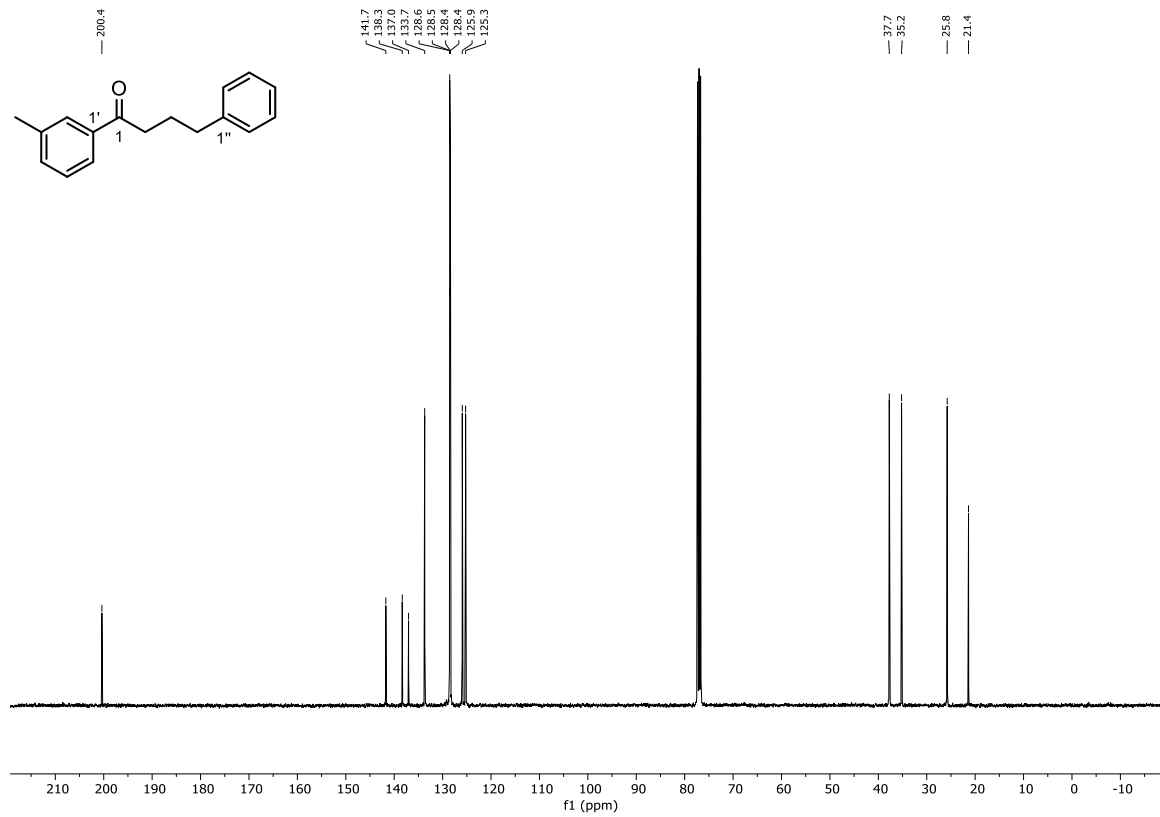
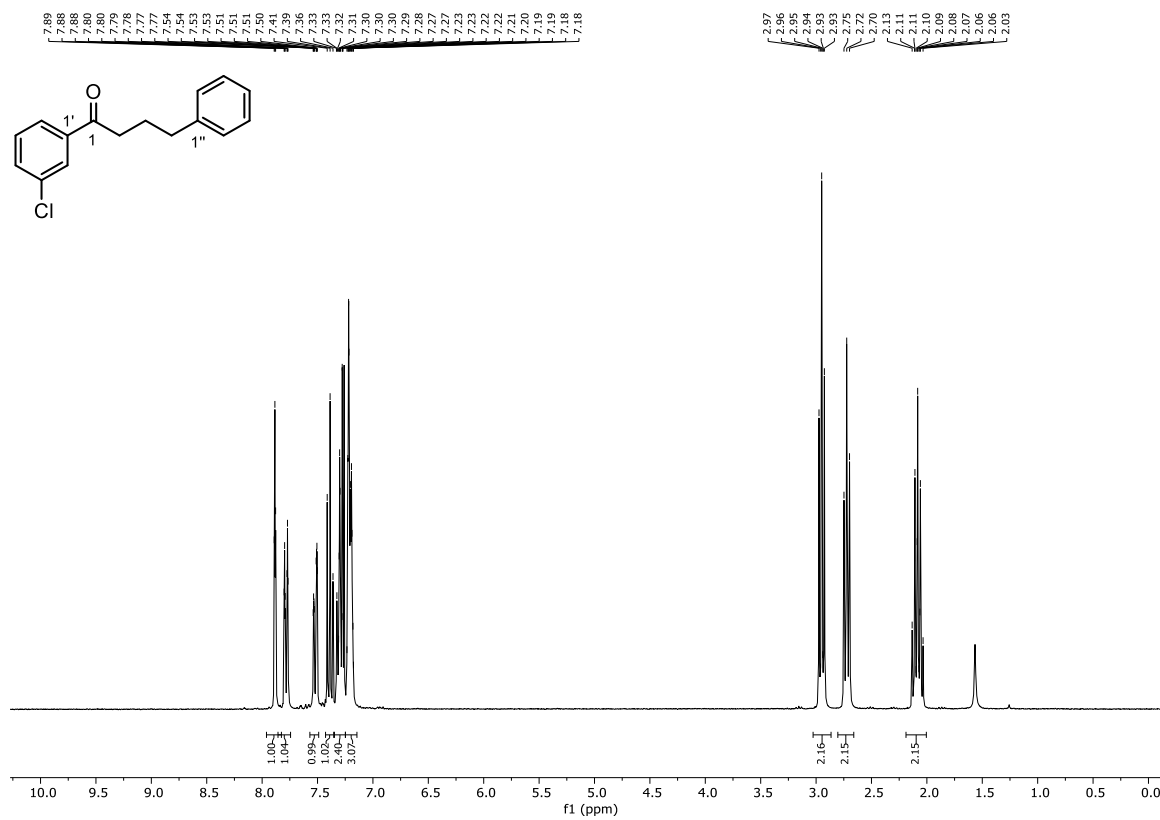
Abbildung 145: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 3-((2,6-Di(propan-2-yl)phenyl)amino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185m**).Abbildung 146: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 3-(Acetylamino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185n**).

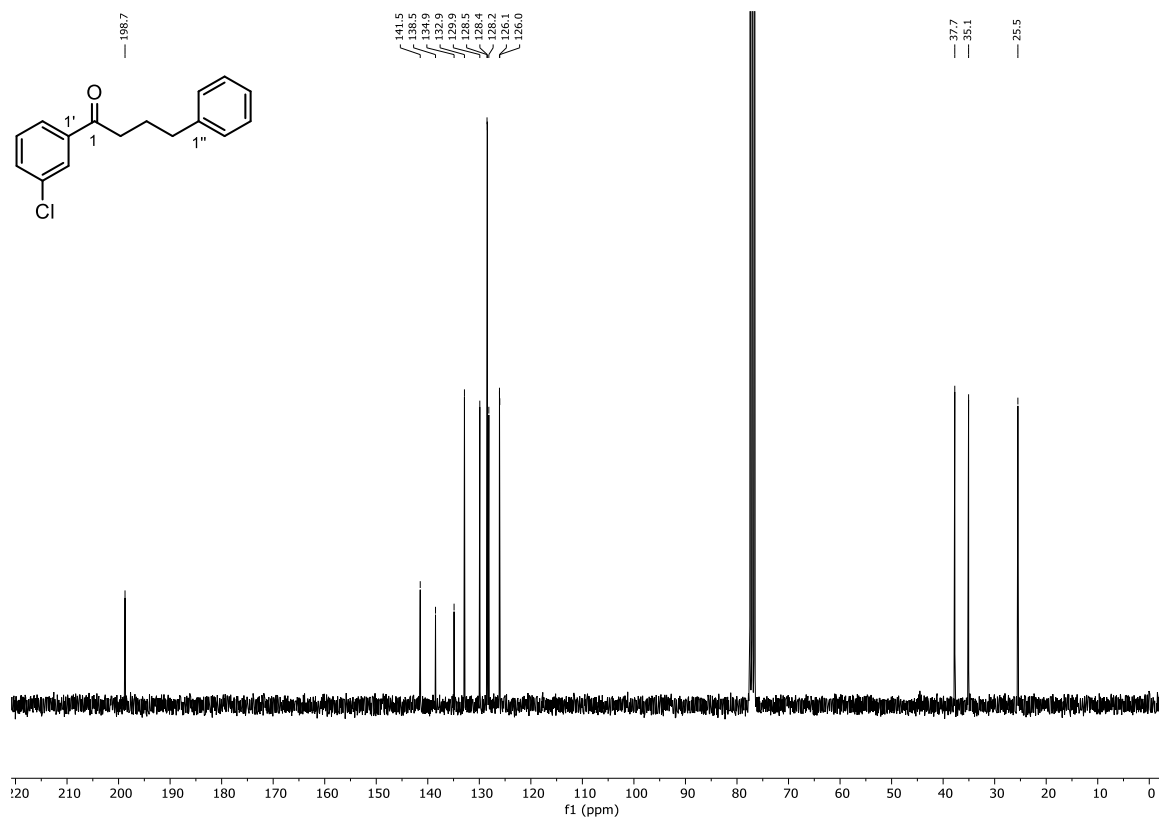
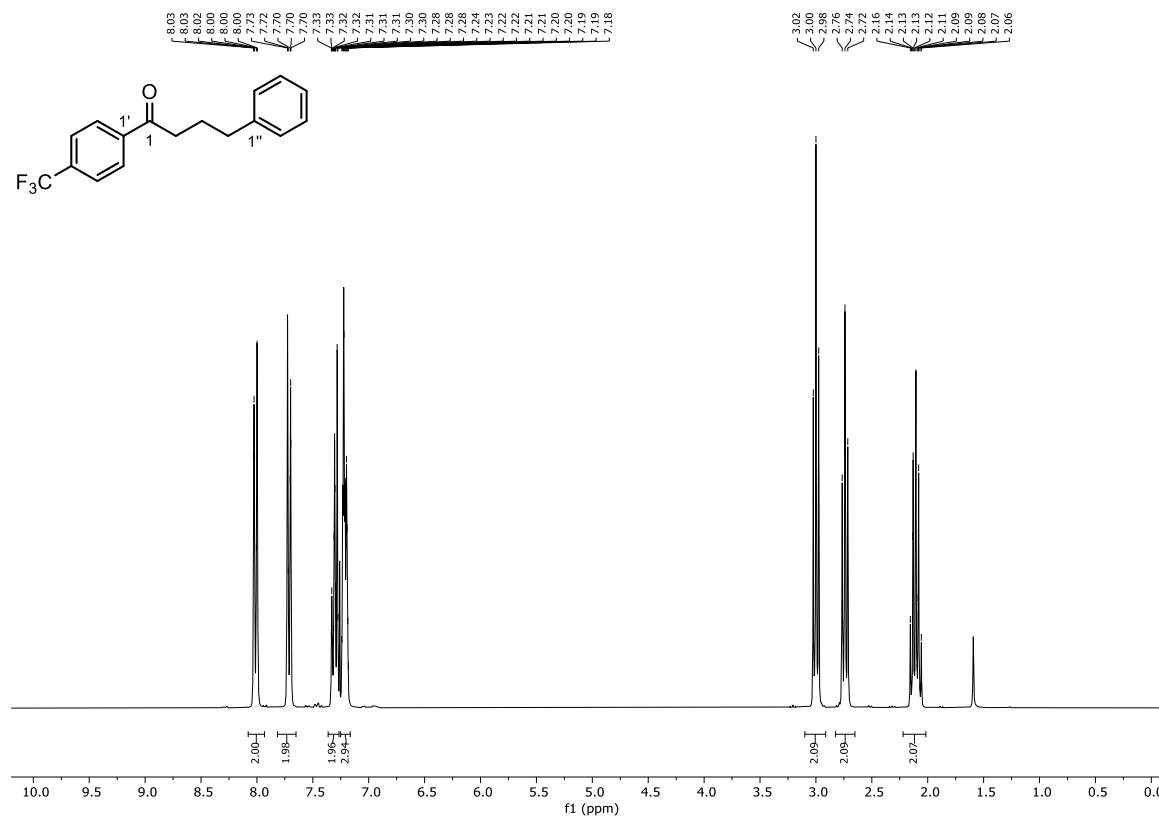
Abbildung 147: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 3-(Acetylamino)-1-phenylbut-2-en-1-on (**185n**).Abbildung 148: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von 4-Methyl-N-(4-oxo-4-phenylbut-2-en-2-yl)benzenesulfonamid (**185o**).

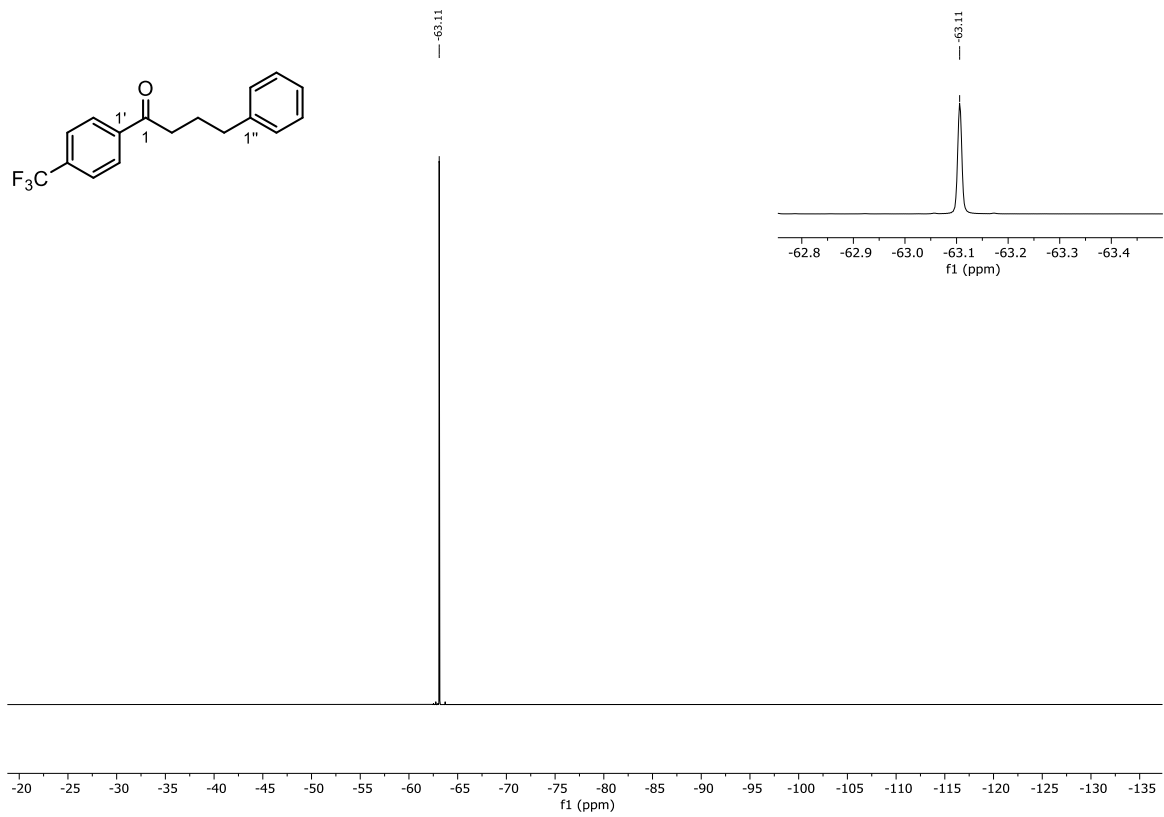
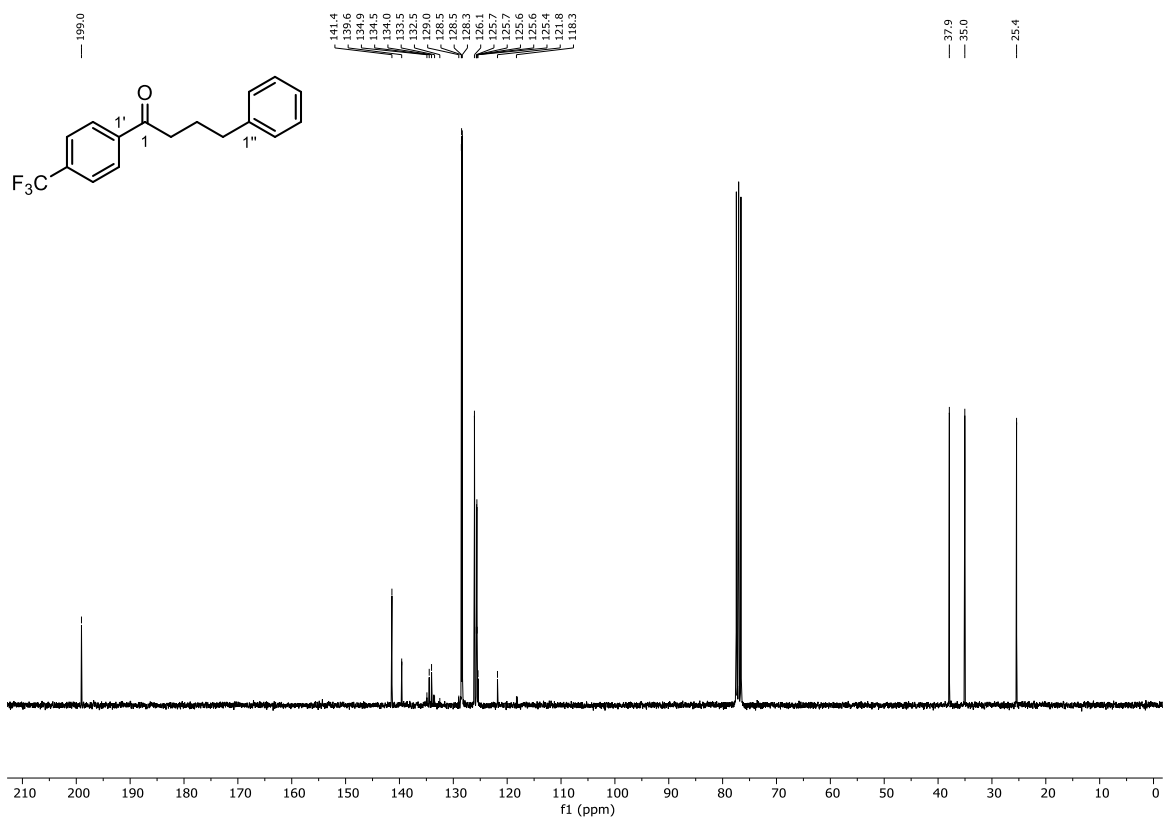
Abbildung 149: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von 4-Methyl-N-(4-oxo-4-phenylbut-2-en-2-yl)benzenesulfonamid (**185o**).Abbildung 150: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von (5-Methyl-3-phenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**180a**).

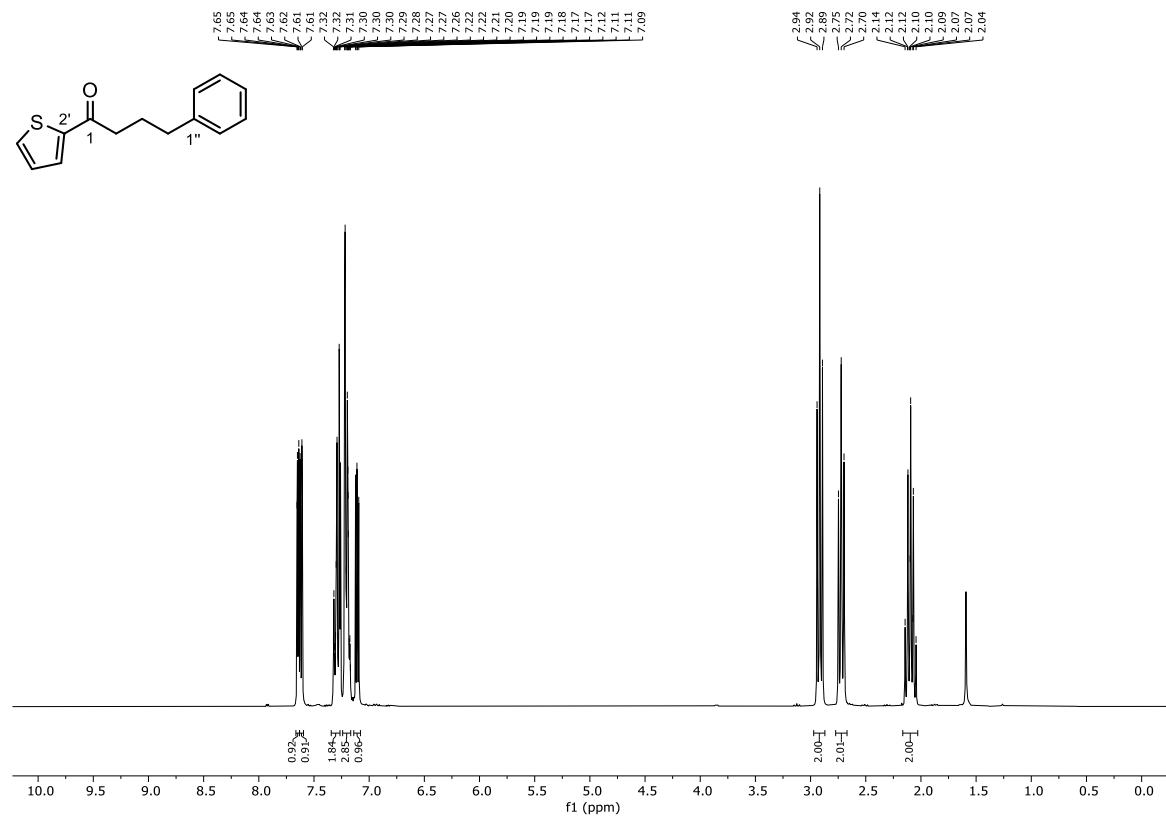
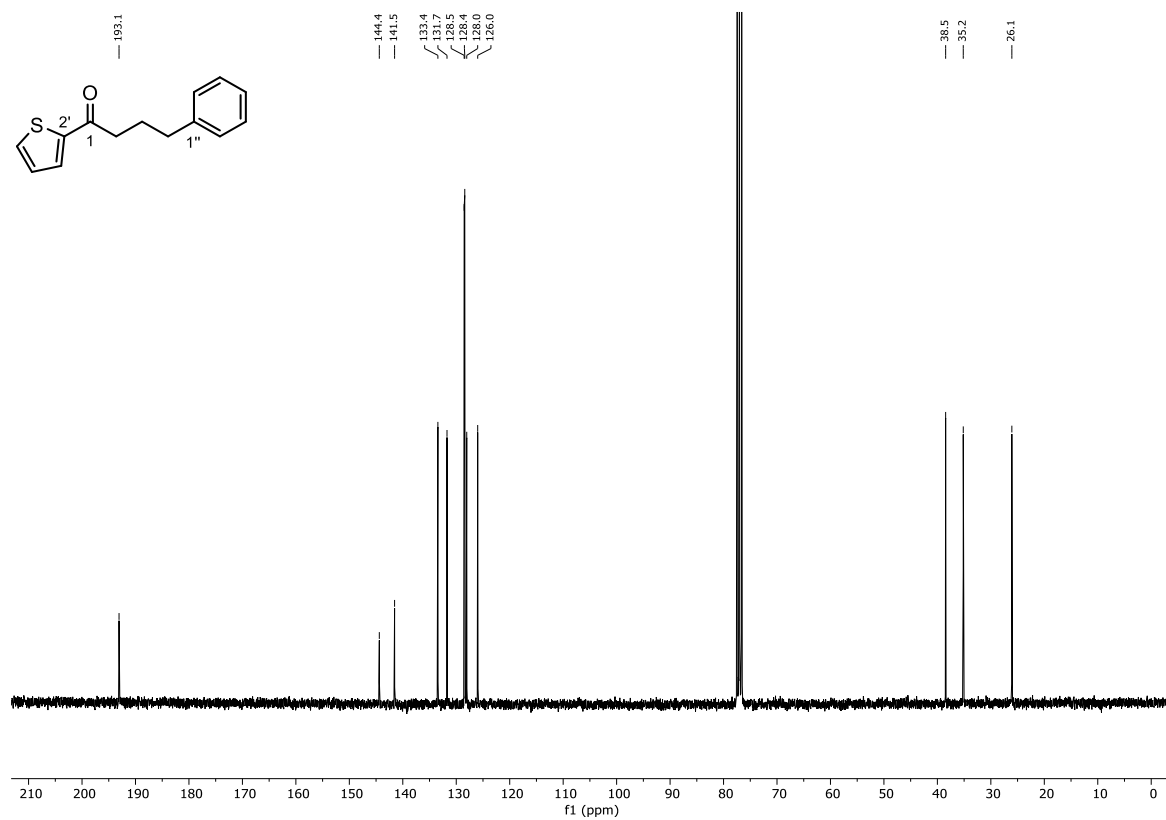
Abbildung 153: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 1,4-Diphenylbutan-1-on (**188a**).Abbildung 154: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von 1-(2-Methylphenyl)-4-phenylbutan-1-on (**188b**).

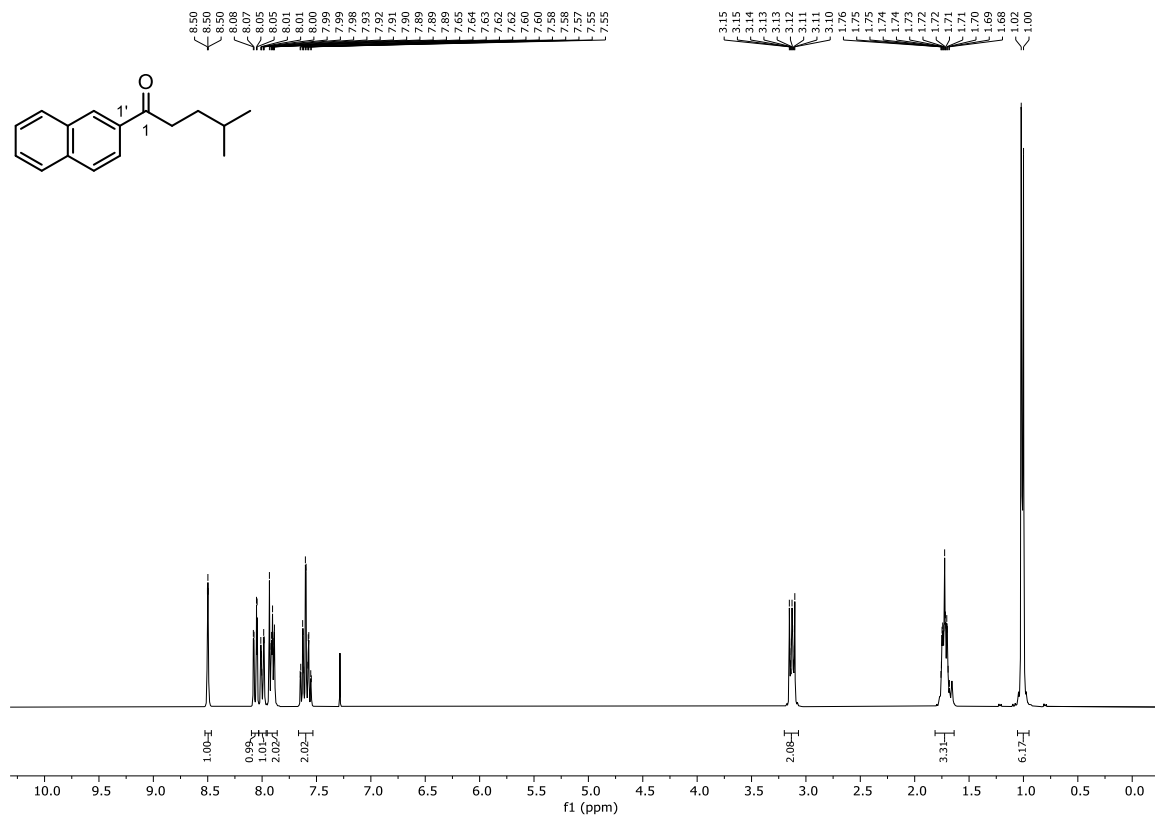
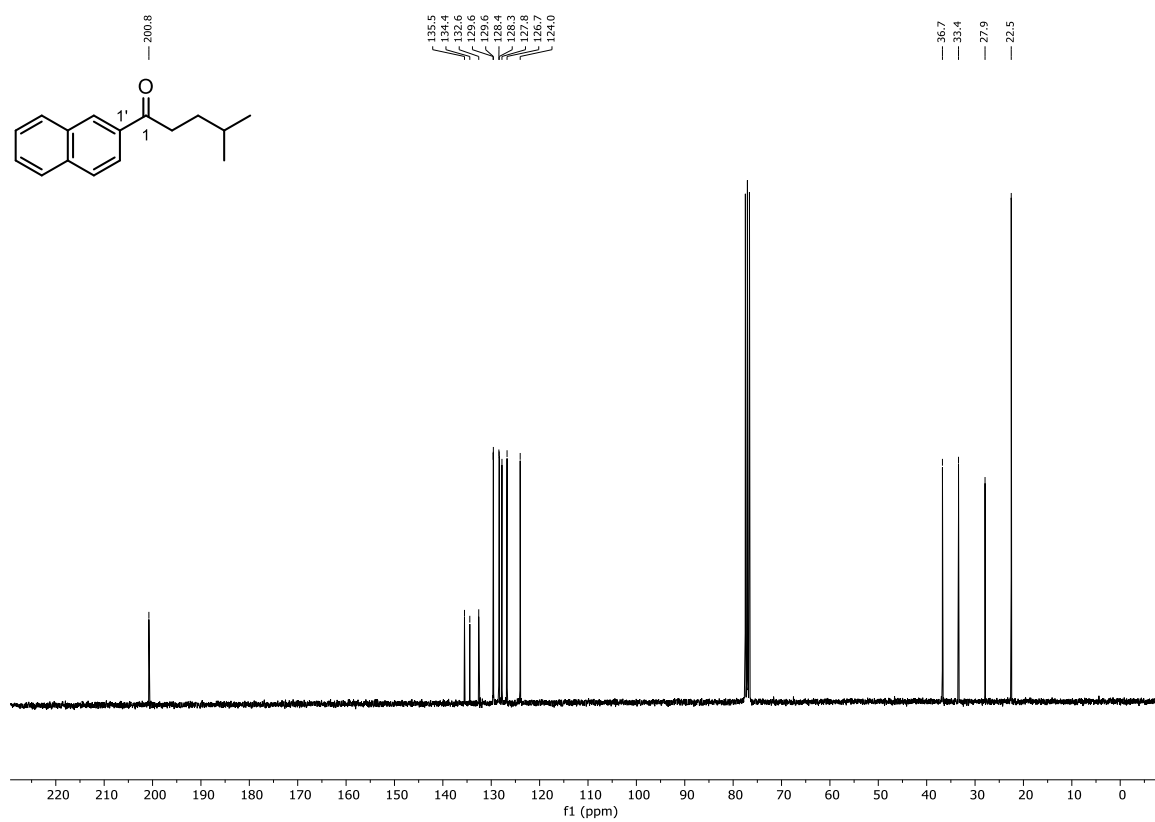
Abbildung 155: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 1-(2-Methylphenyl)-4-phenylbutan-1-on (**188b**).Abbildung 156: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 1-(3-Methylphenyl)-4-phenylbutan-1-on (**188c**).

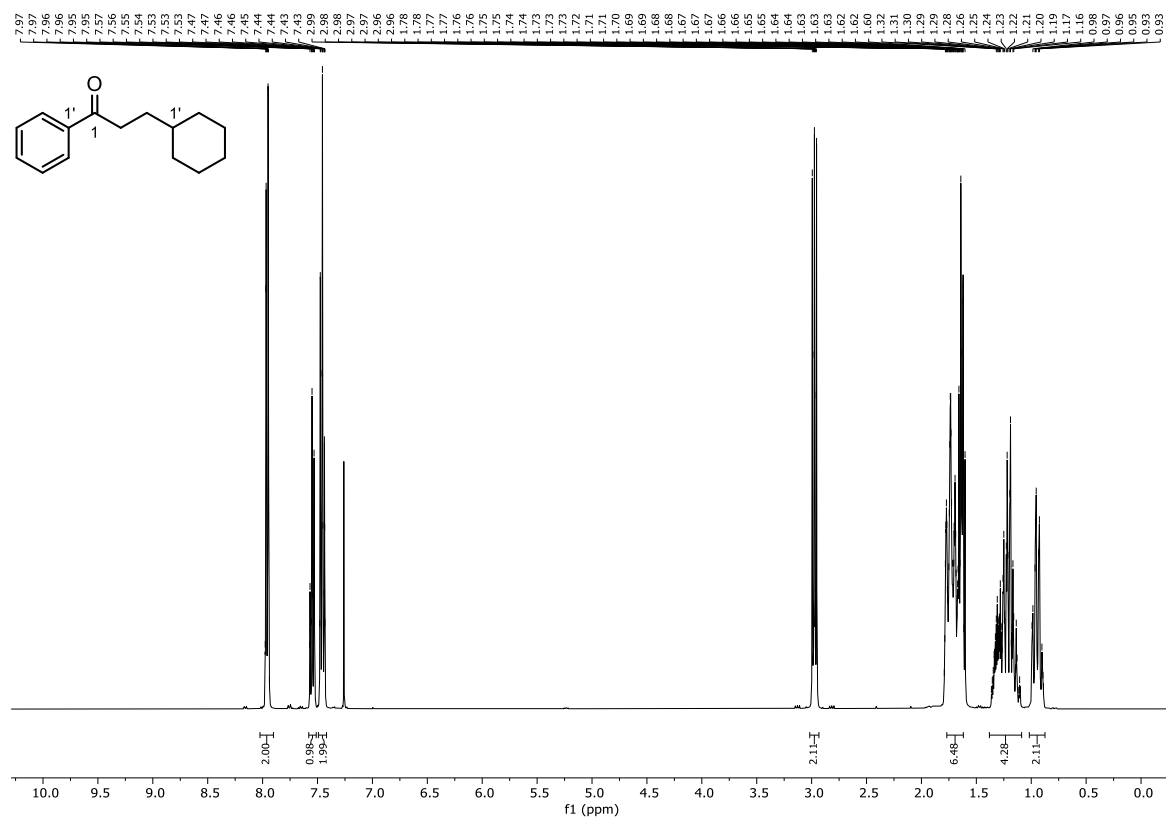
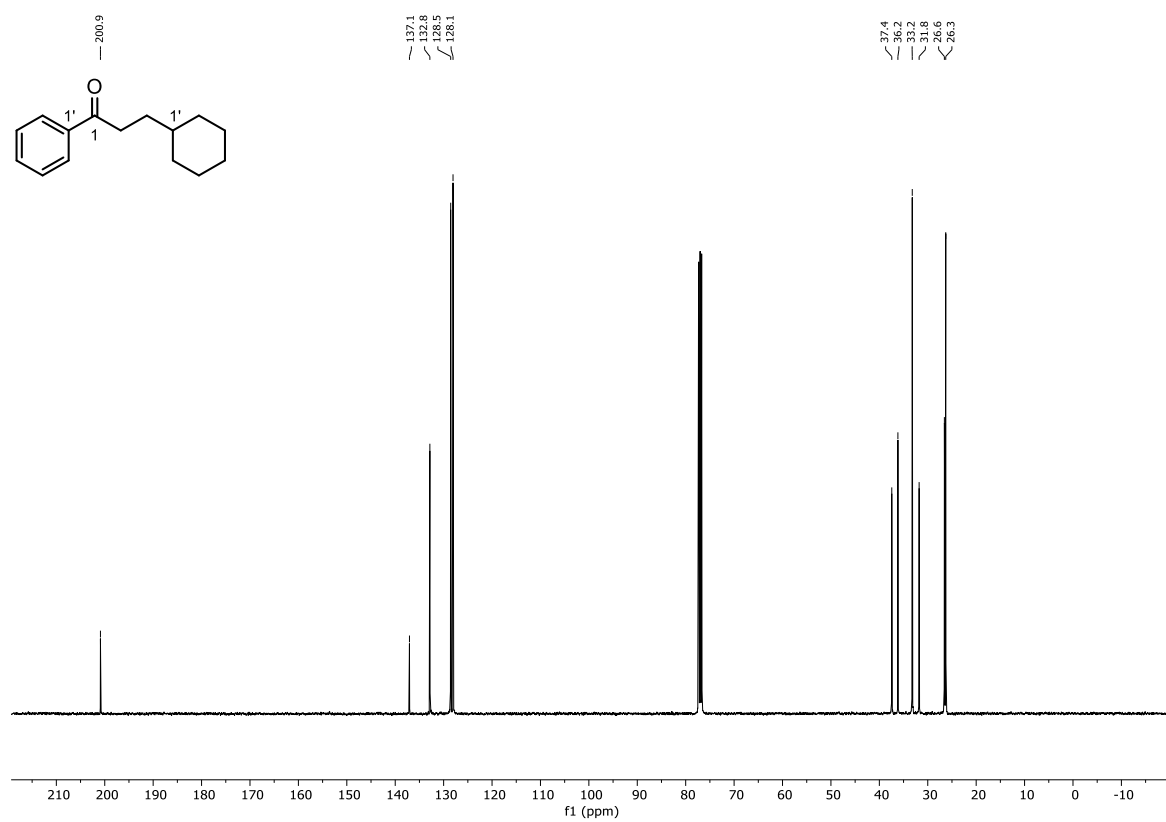
Abbildung 157: ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) von 1-(3-Methylphenyl)-4-phenyl-butan-1-on (**188c**).Abbildung 158: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von 1-(3-Chlorphenyl)-4-phenyl-butan-1-on (**188d**).

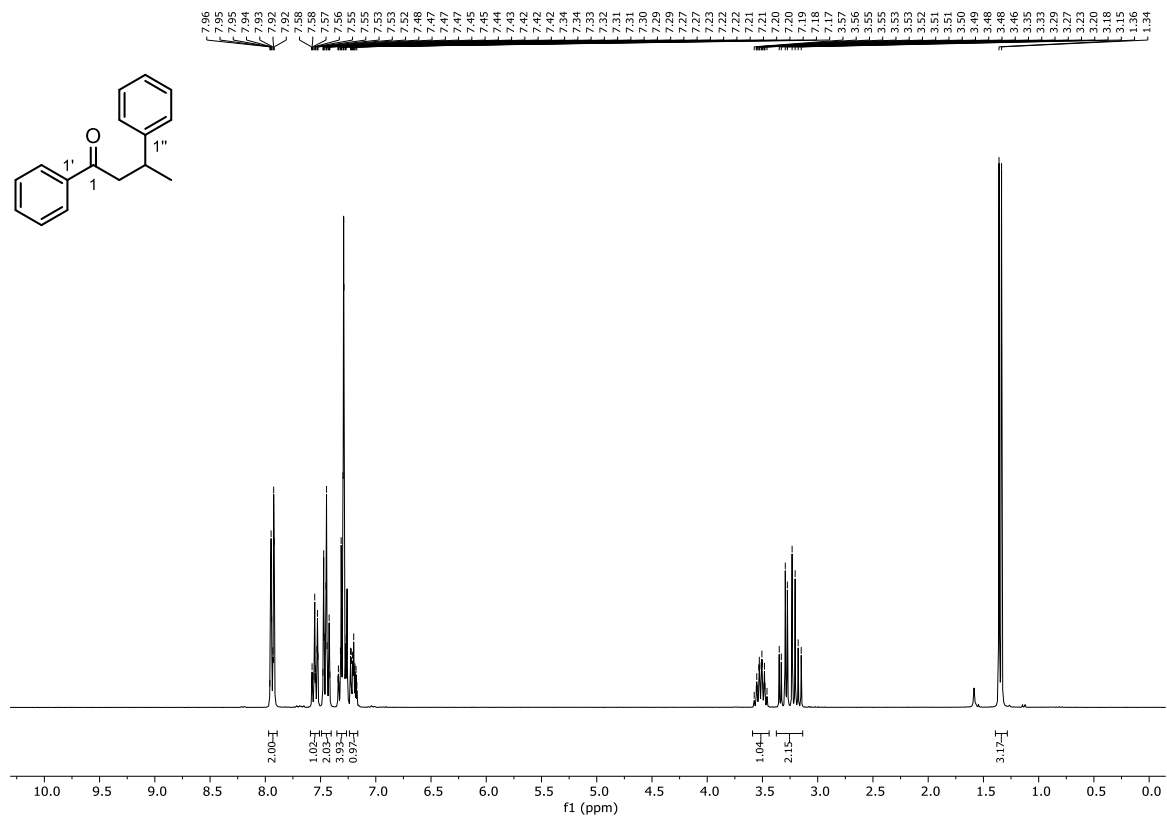
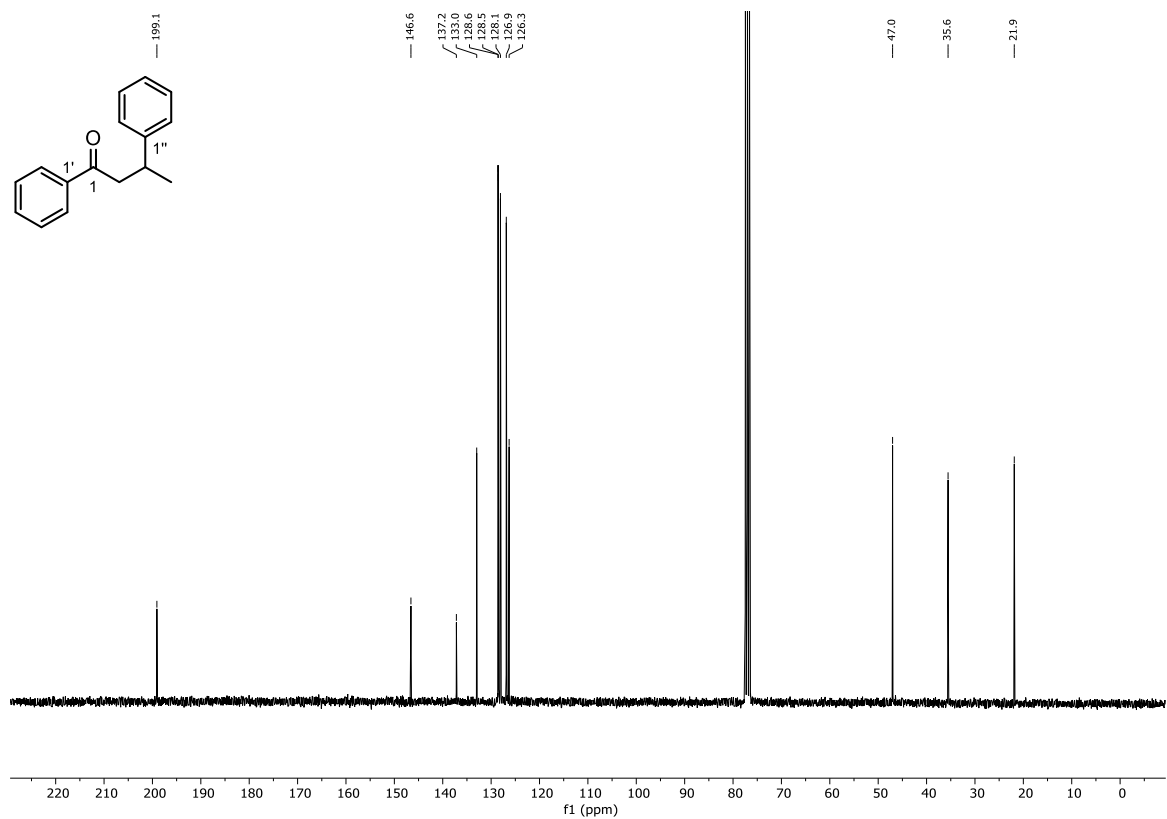
Abbildung 159: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 1-(3-Chlorphenyl)-4-phenylbutan-1-on (**188d**).Abbildung 160: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 1-(4-Trifluormethylphenyl)-4-phenylbutan-1-on (**188e**).

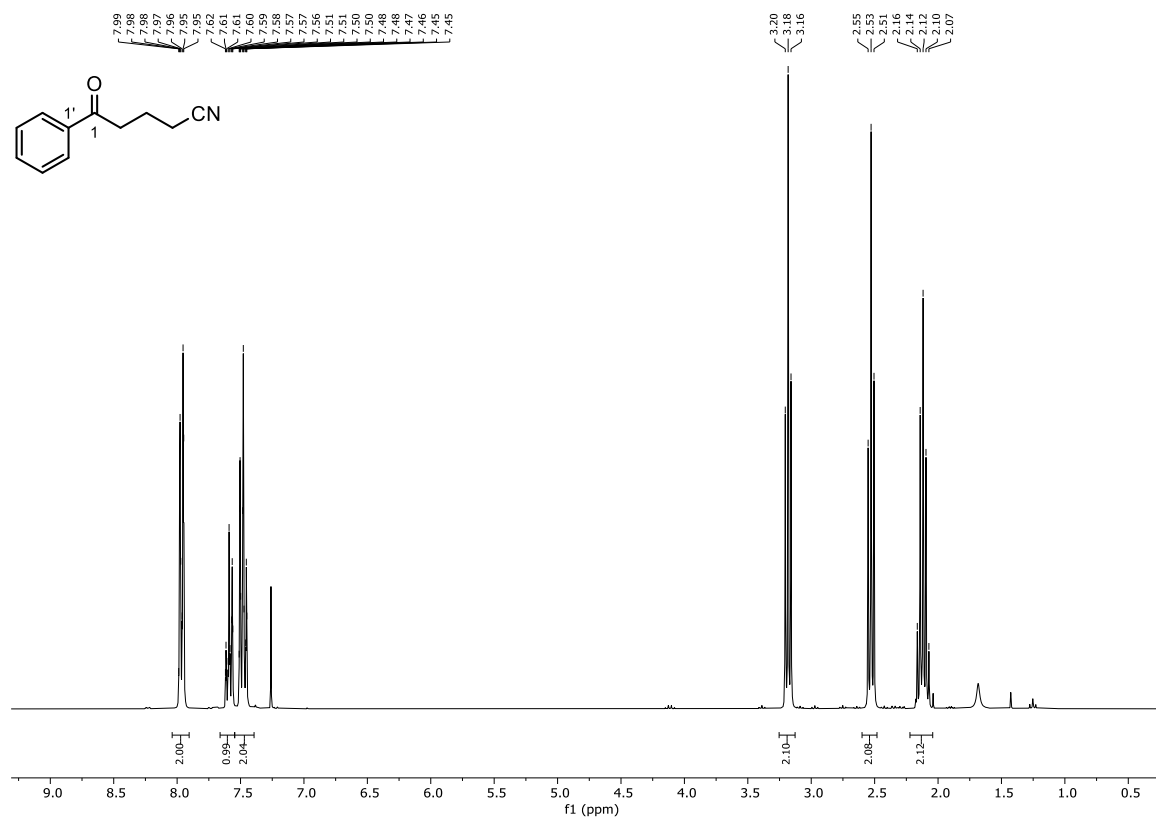
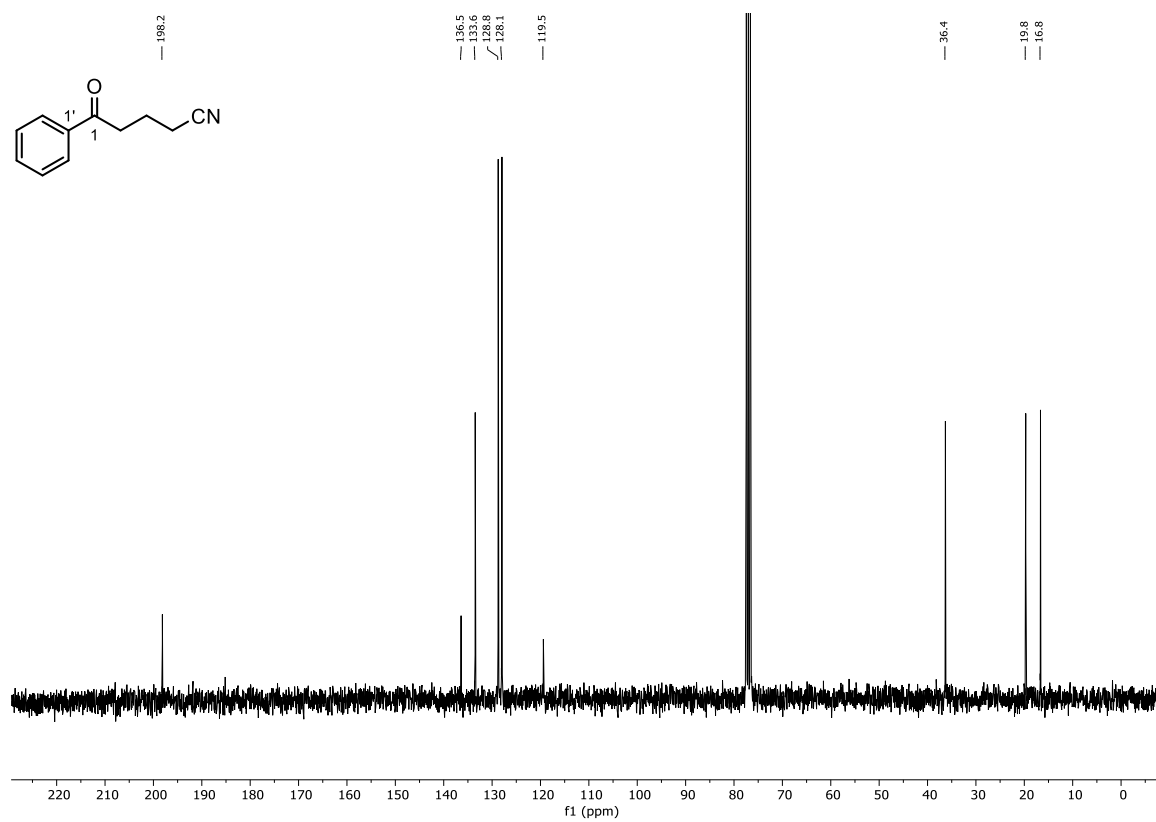
Abbildung 161: ^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3) von 1-(4-Trifluormethylphenyl)-4-phenylbutan-1-on (**188e**).Abbildung 162: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 1-(4-Trifluormethylphenyl)-4-phenylbutan-1-on (**188e**).

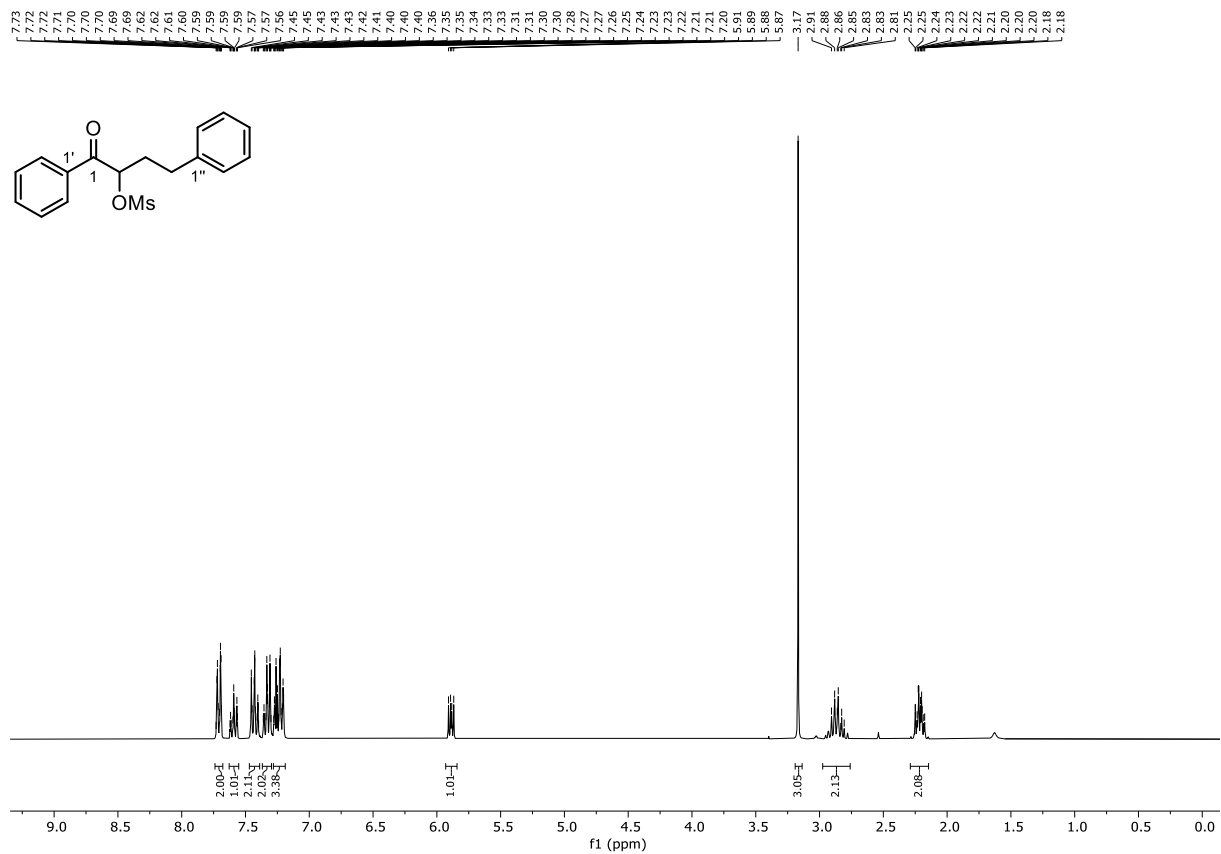
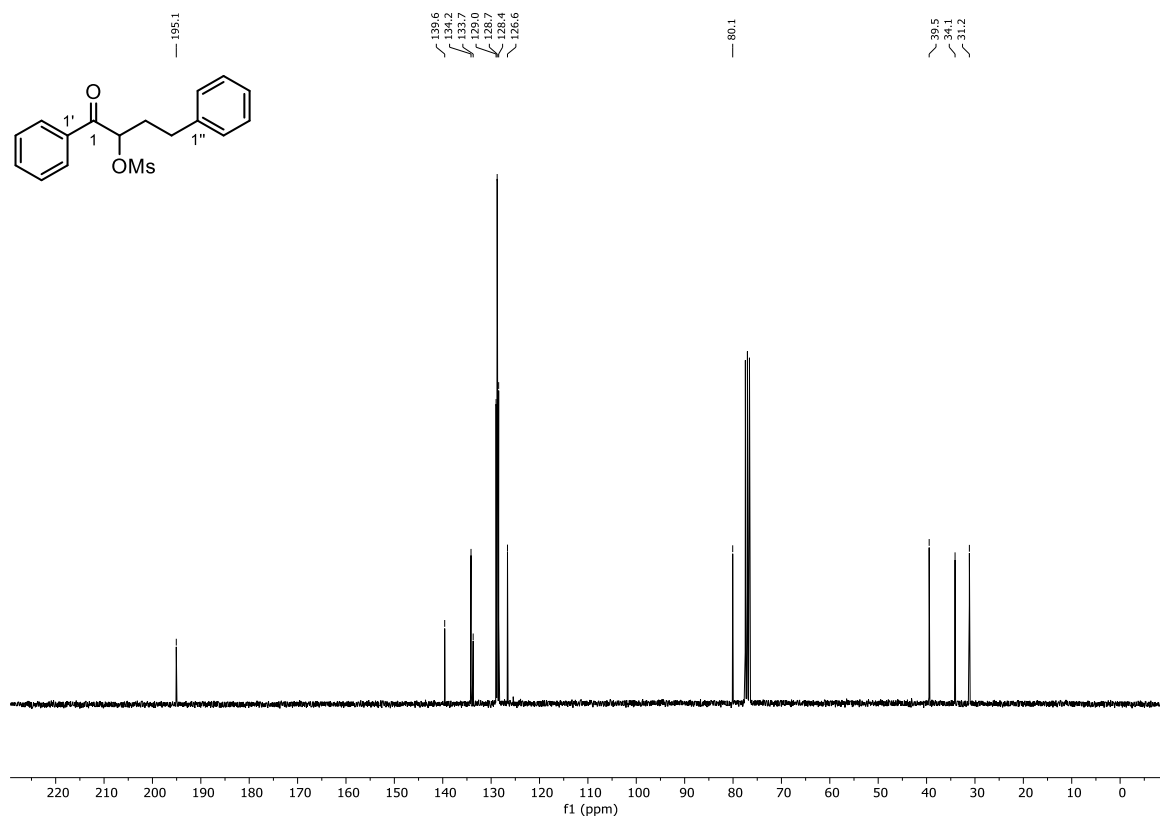
Abbildung 163: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 1-(2-Thienyl)-4-phenyl-butan-1-on (**188f**).Abbildung 164: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 1-(2-Thienyl)-4-phenyl-butan-1-on (**188f**).

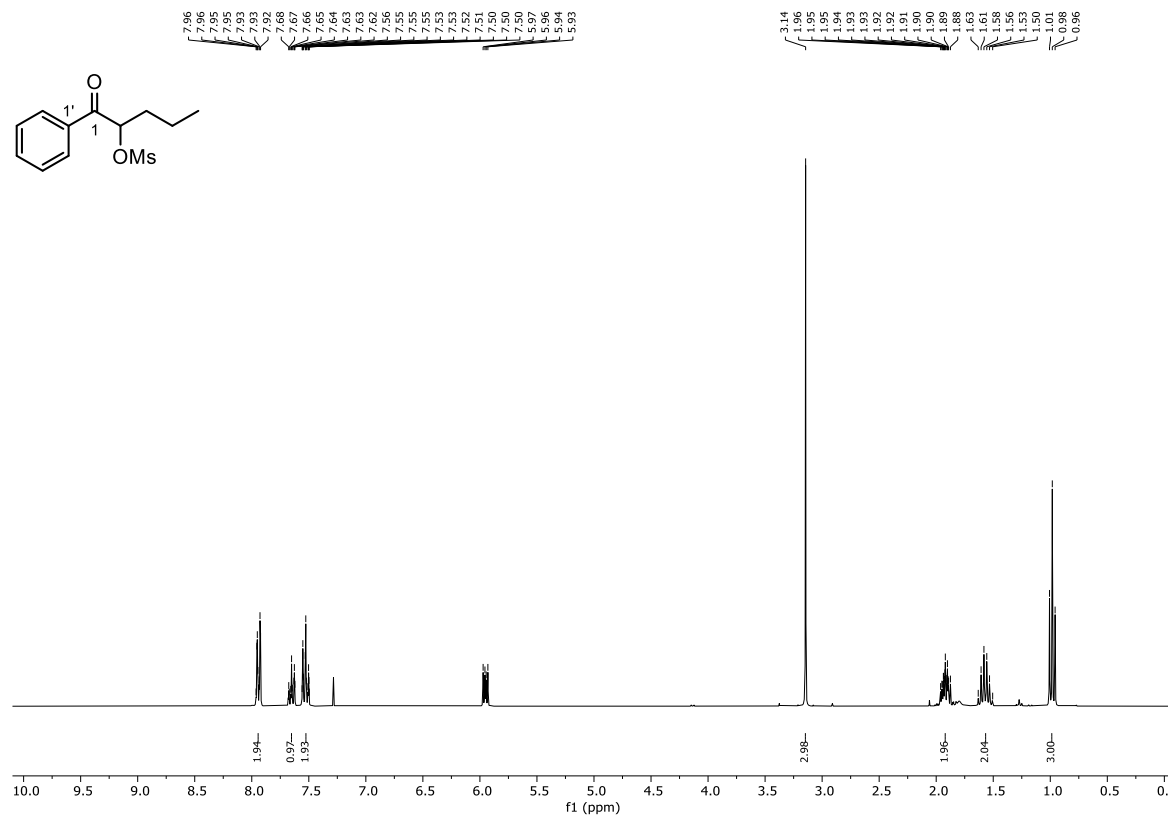
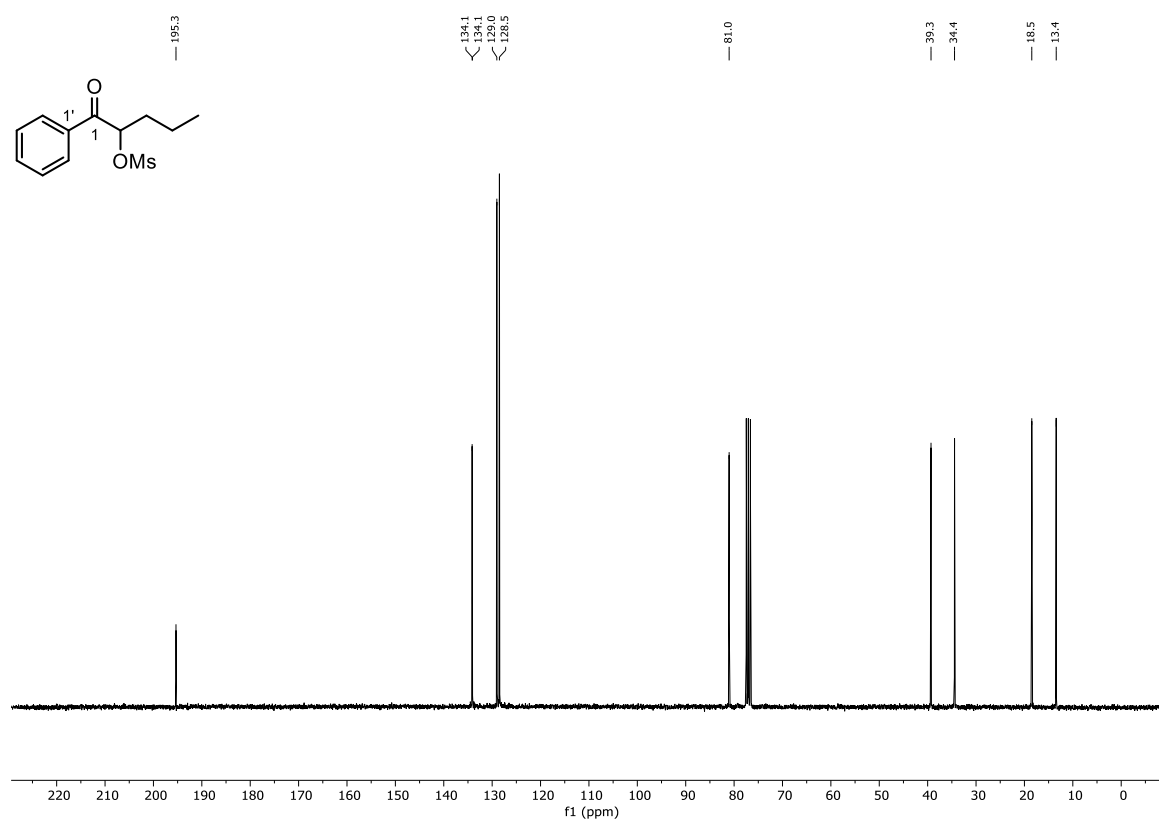
Abbildung 165: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 4-Methyl-1-(2-naphthyl)-pentan-1-on (**188g**).Abbildung 166: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 4-Methyl-1-(2-naphthyl)-pentan-1-on (**188g**).

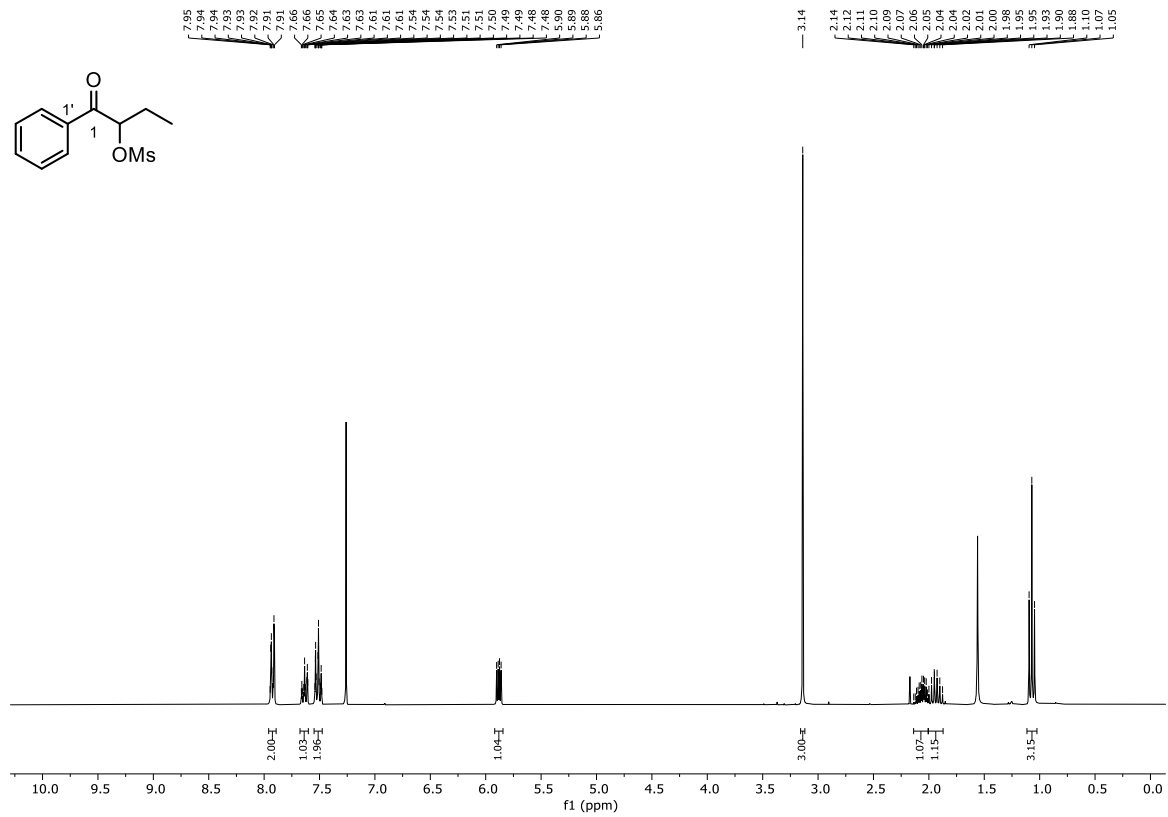
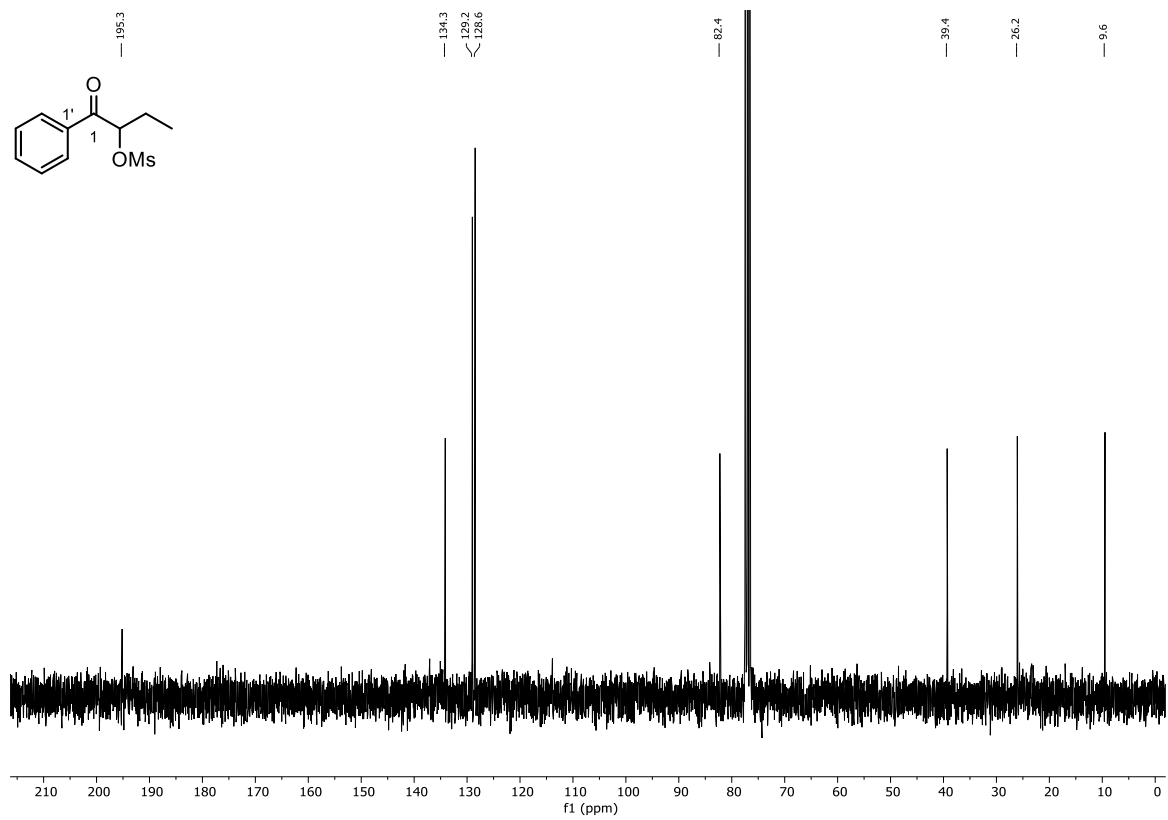
Abbildung 167: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von 3-Cyclohexyl-1-phenylpropan-1-on (**188h**).Abbildung 168: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von 3-Cyclohexyl-1-phenylpropan-1-on (**188h**).

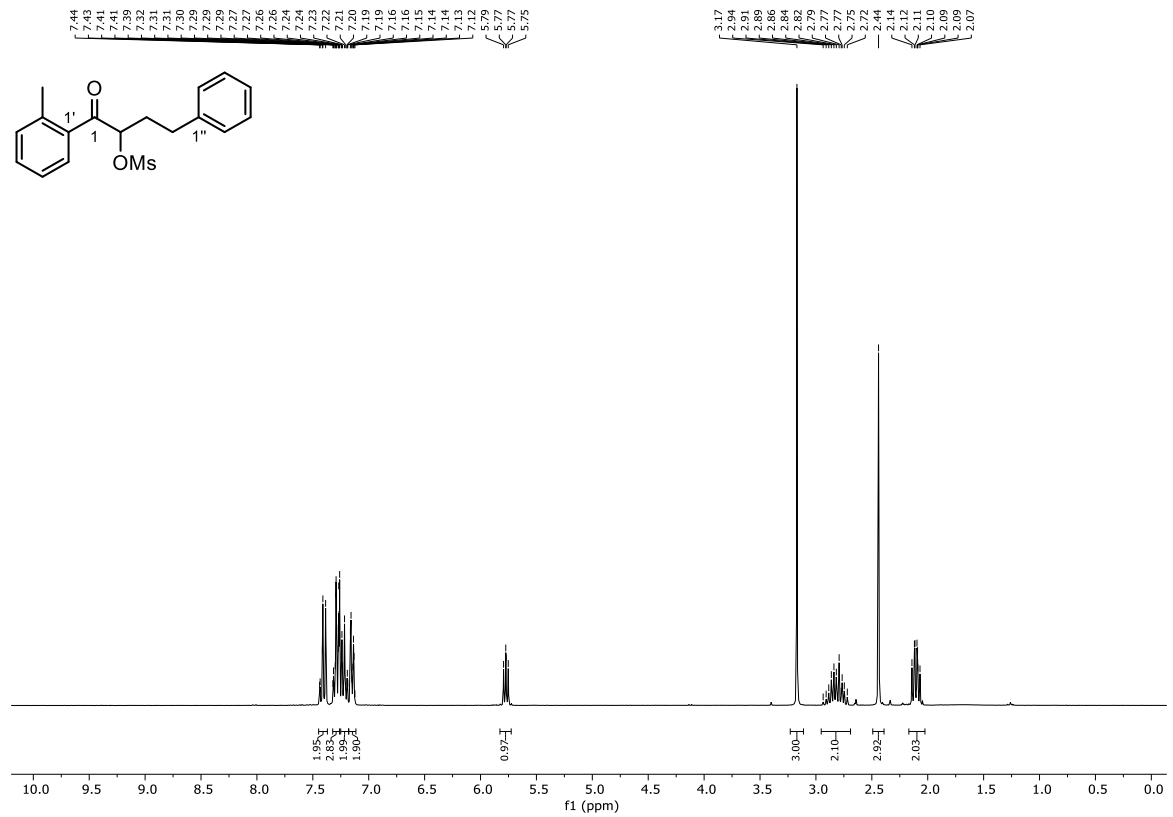
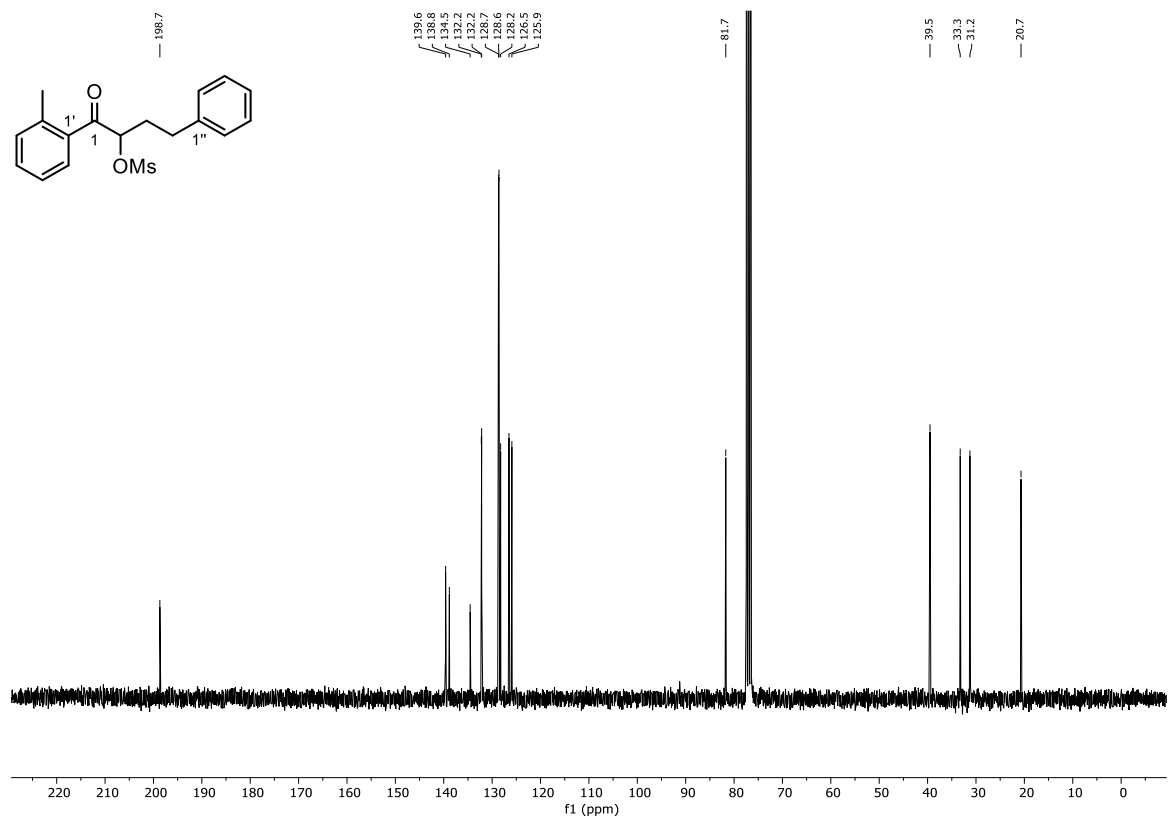
Abbildung 169: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 1,3-Diphenylbutan-1-on (**188i**).Abbildung 170: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 1,3-Diphenylbutan-1-on (**188i**).

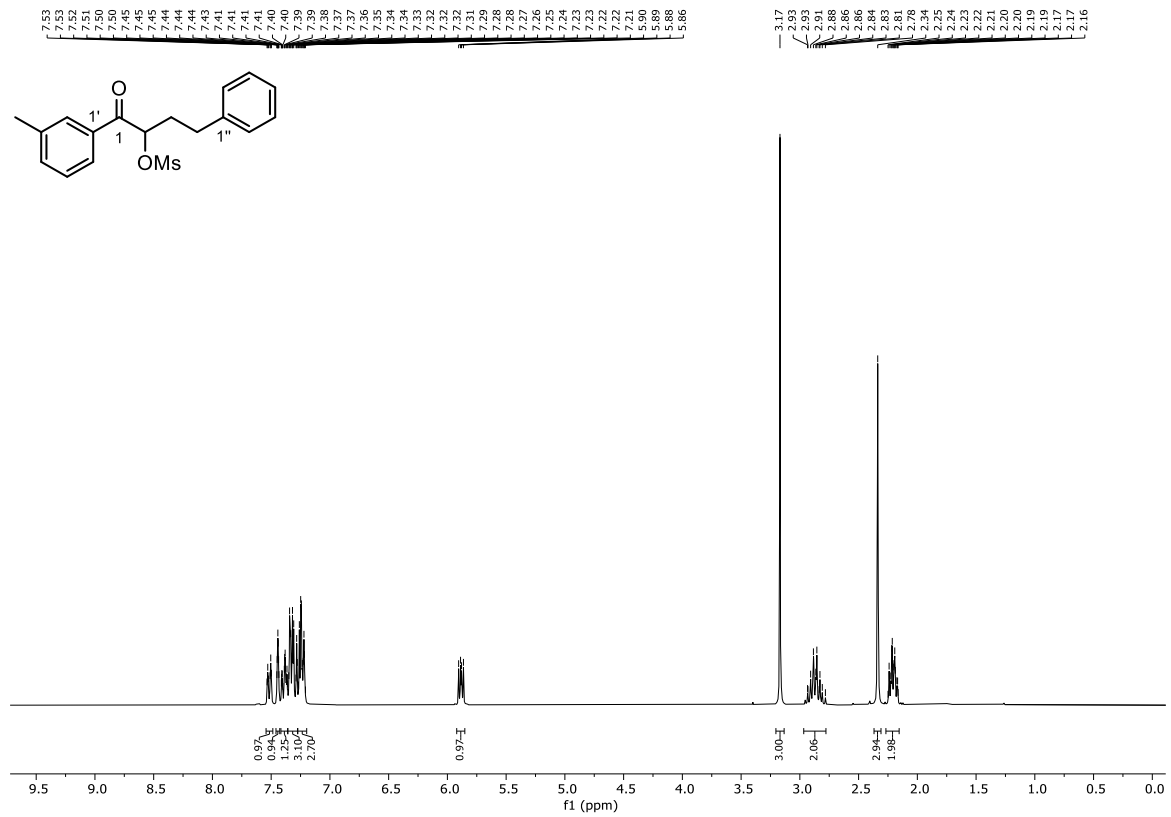
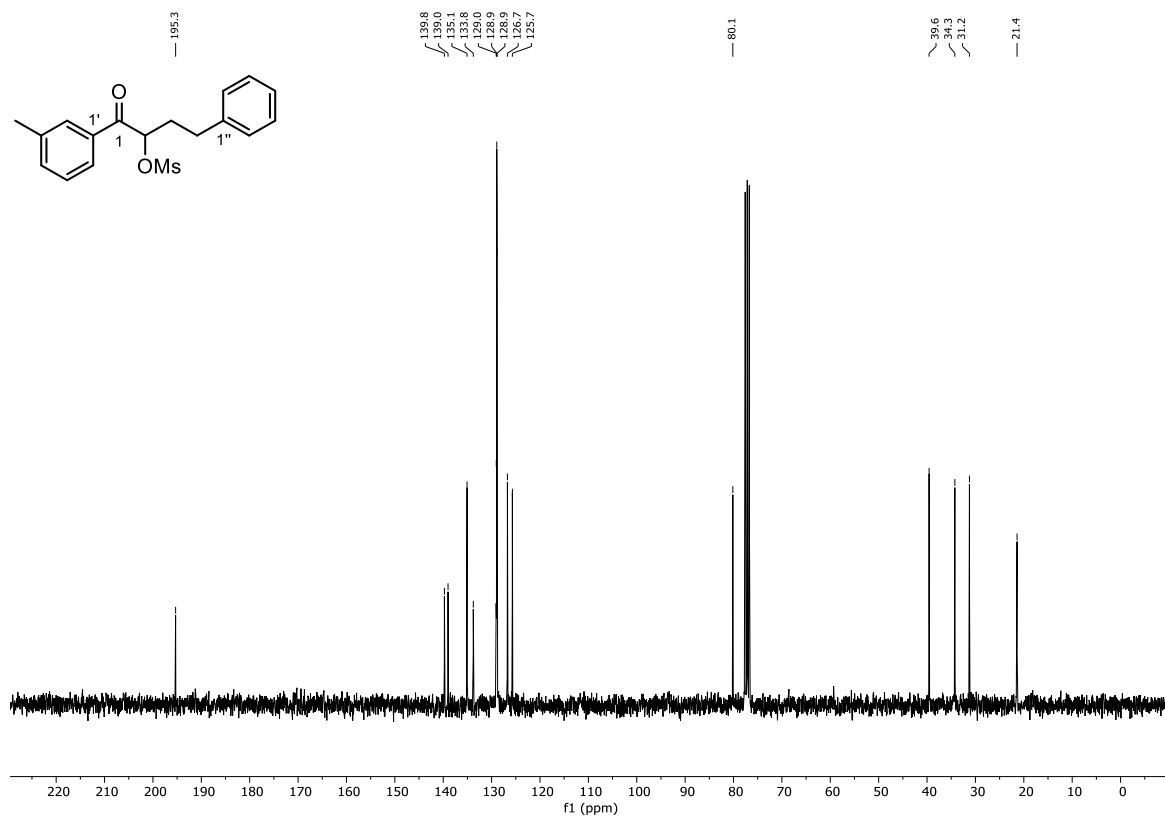
Abbildung 171: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 4-Cyano-1-phenylbutan-1-on (**188j**).Abbildung 172: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 4-Cyano-1-phenylbutan-1-on (**188j**).

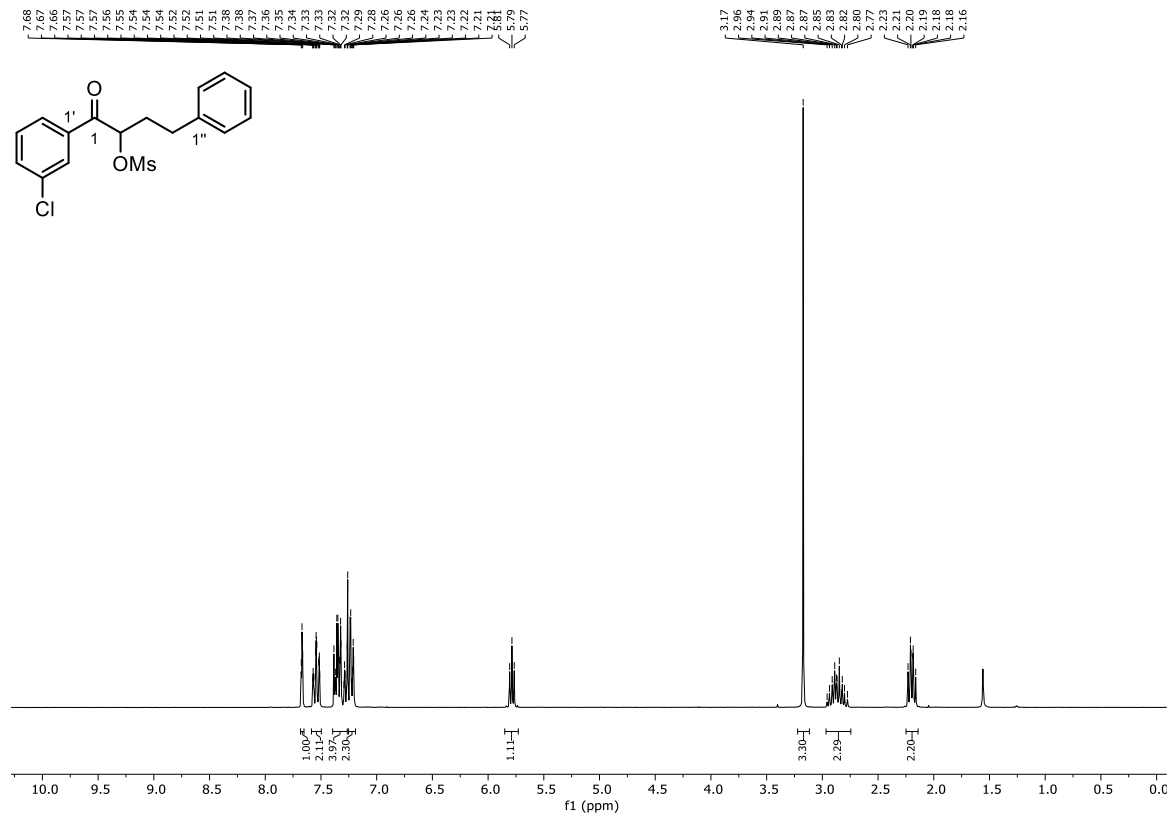
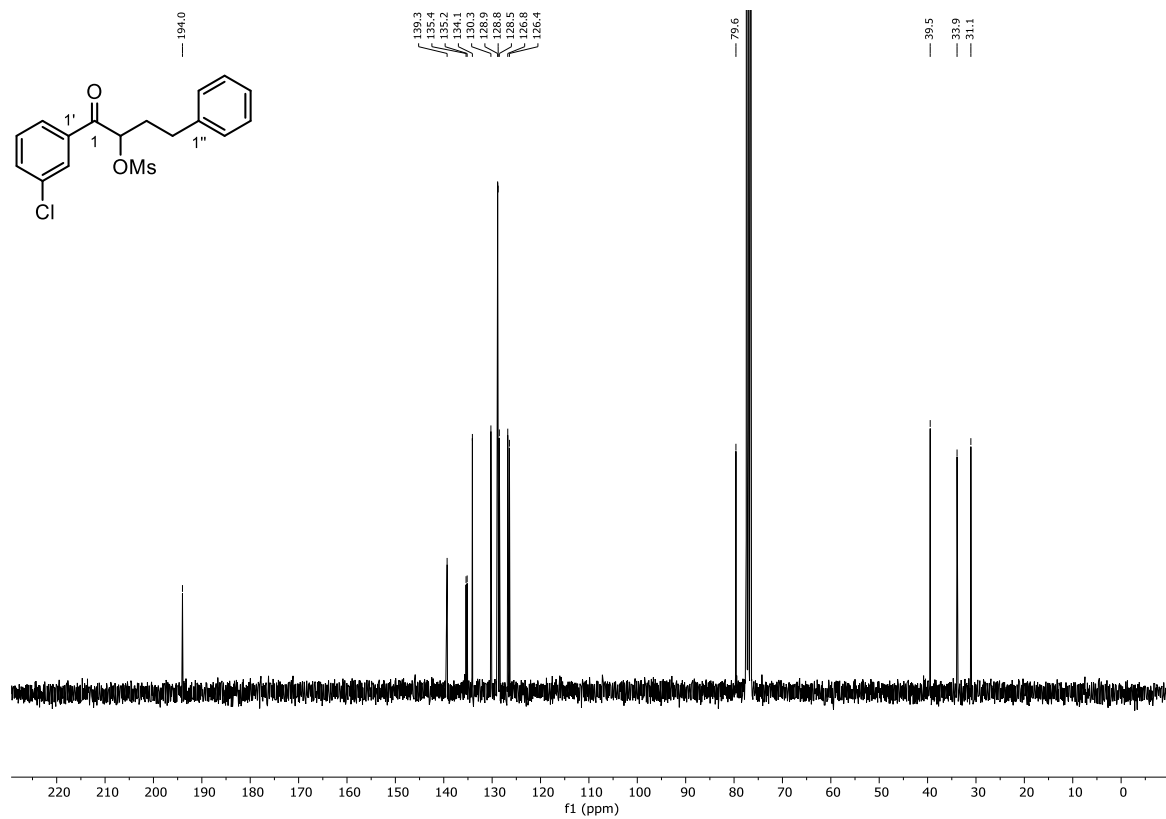
Abbildung 173: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 1,4-Diphenyl-2-mesyloxybutan-1-on (29a).Abbildung 174: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 1,4-Diphenyl-2-mesyloxybutan-1-on (29a).

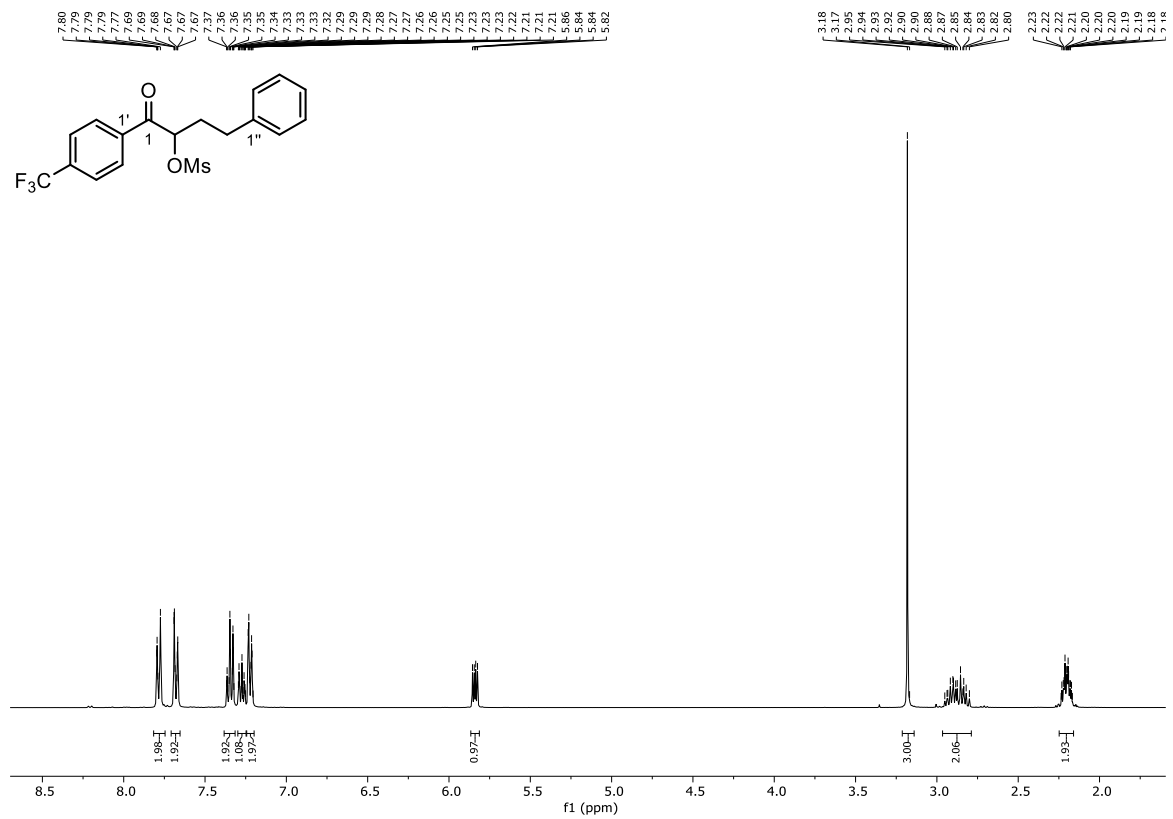
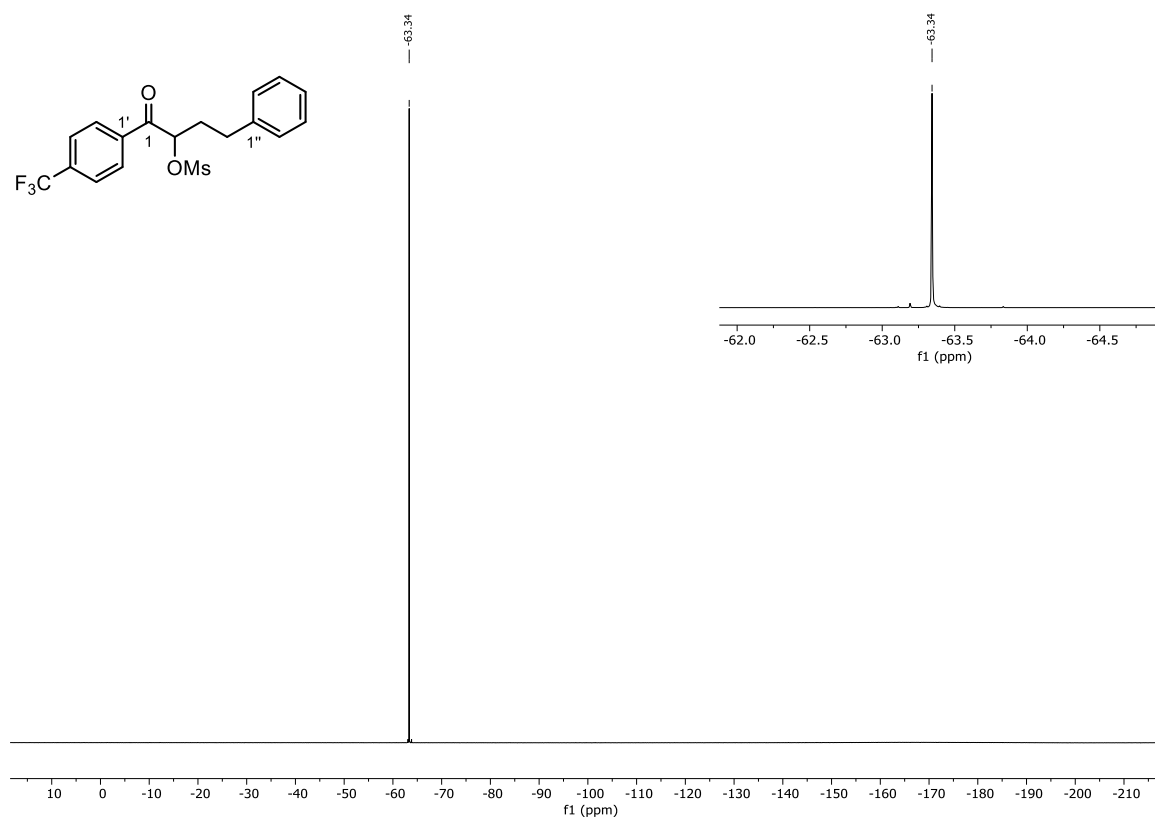
Abbildung 175: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 1-Phenyl-2-mesyloxypentan-1-on (**29b**).Abbildung 176: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 1-Phenyl-2-mesyloxypentan-1-on (**29b**).

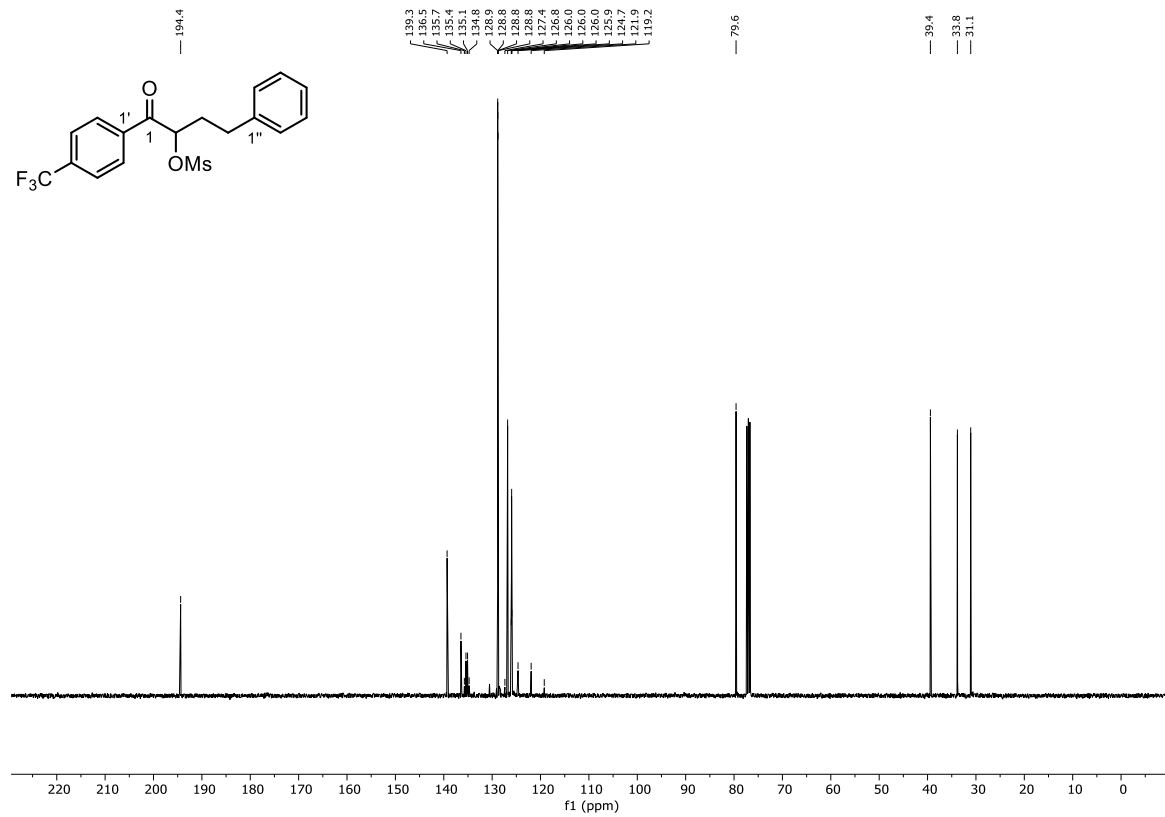
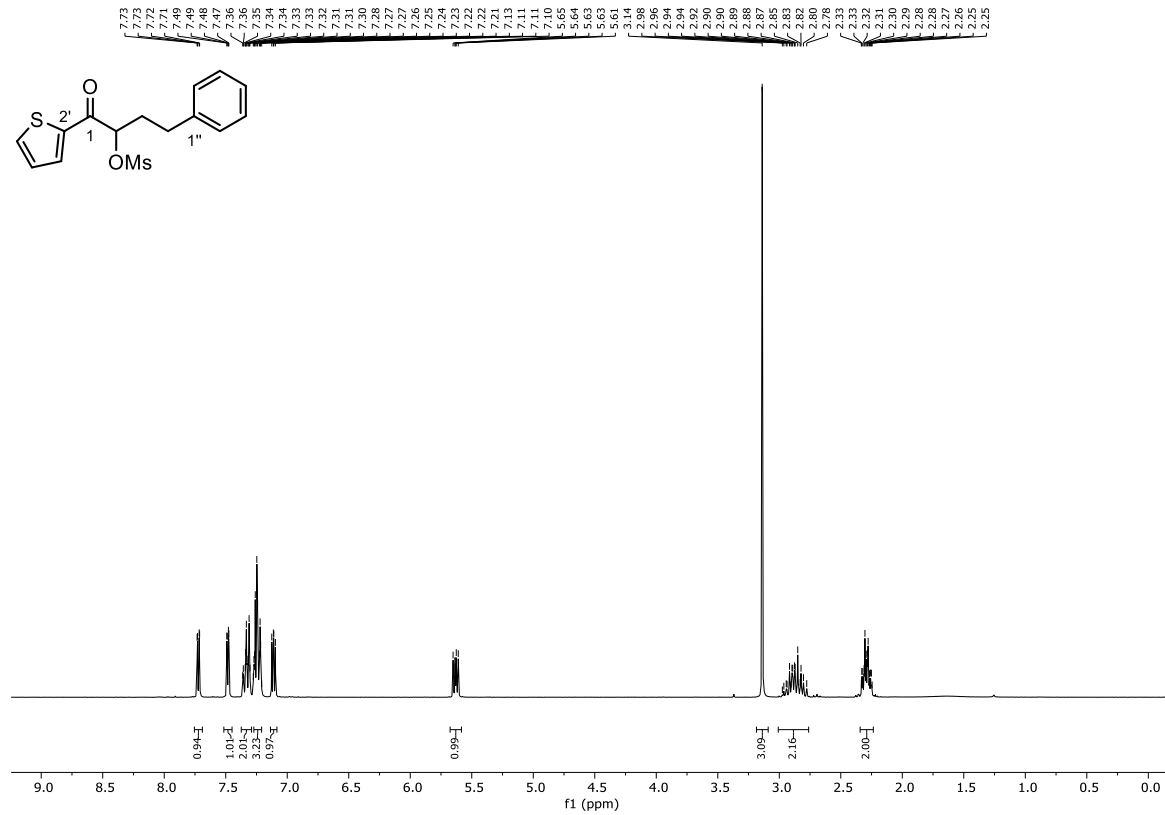
Abbildung 177: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 1-Phenyl-2-mesyloxybutan-1-on (**29c**).Abbildung 178: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 1-Phenyl-2-mesyloxybutan-1-on (**29c**).

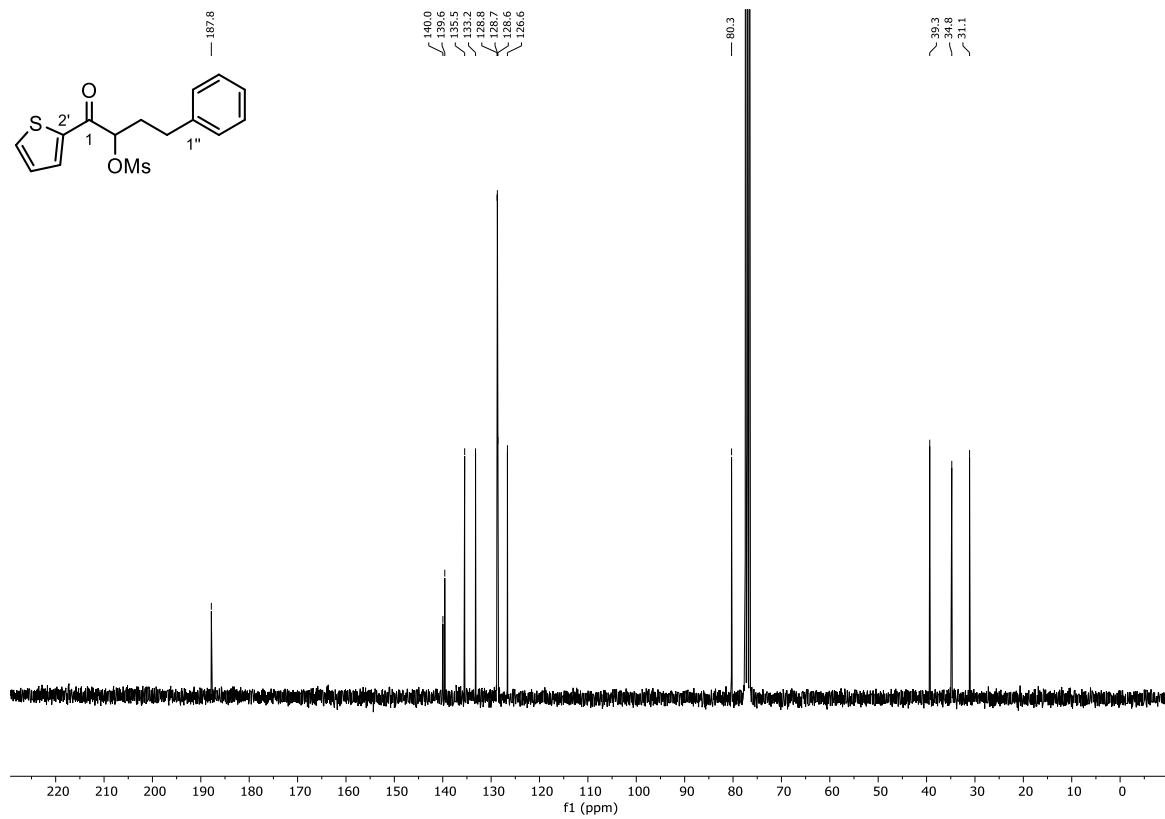
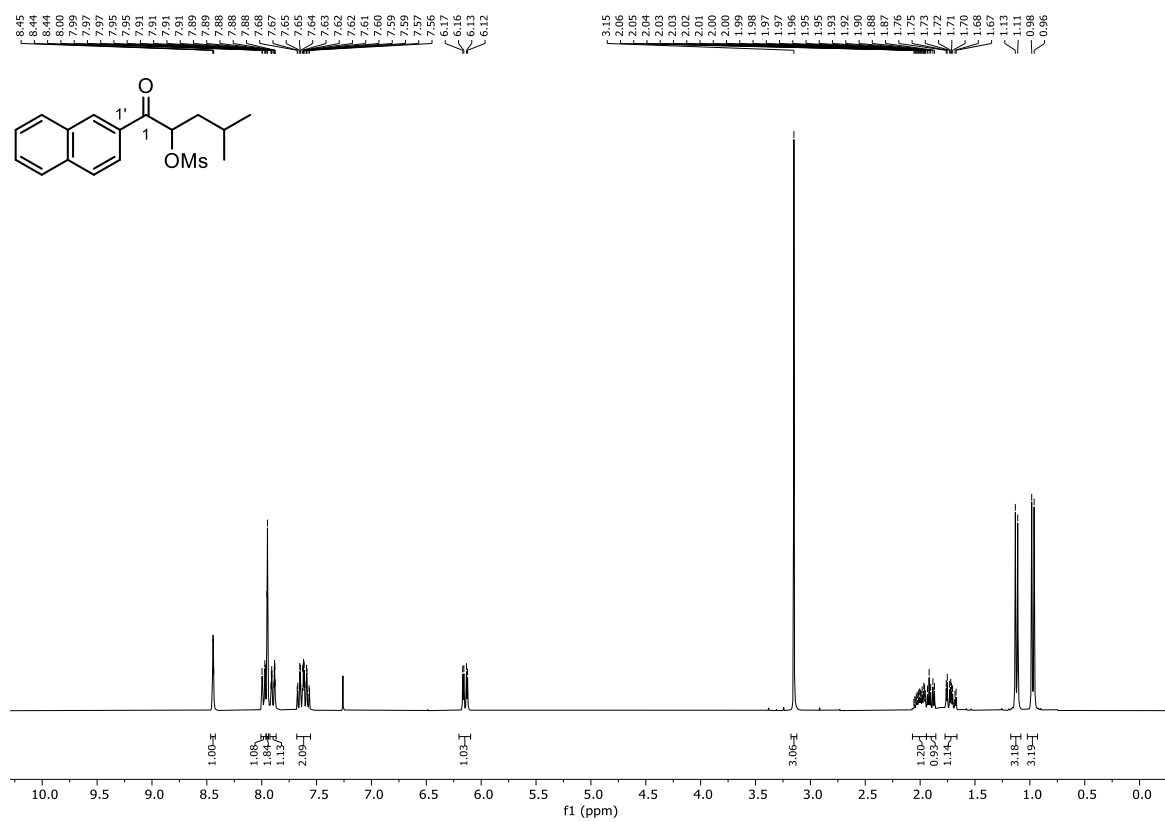
Abbildung 179: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 1-(2-Methylphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (**29d**).Abbildung 180: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 1-(2-Methylphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (**29d**).

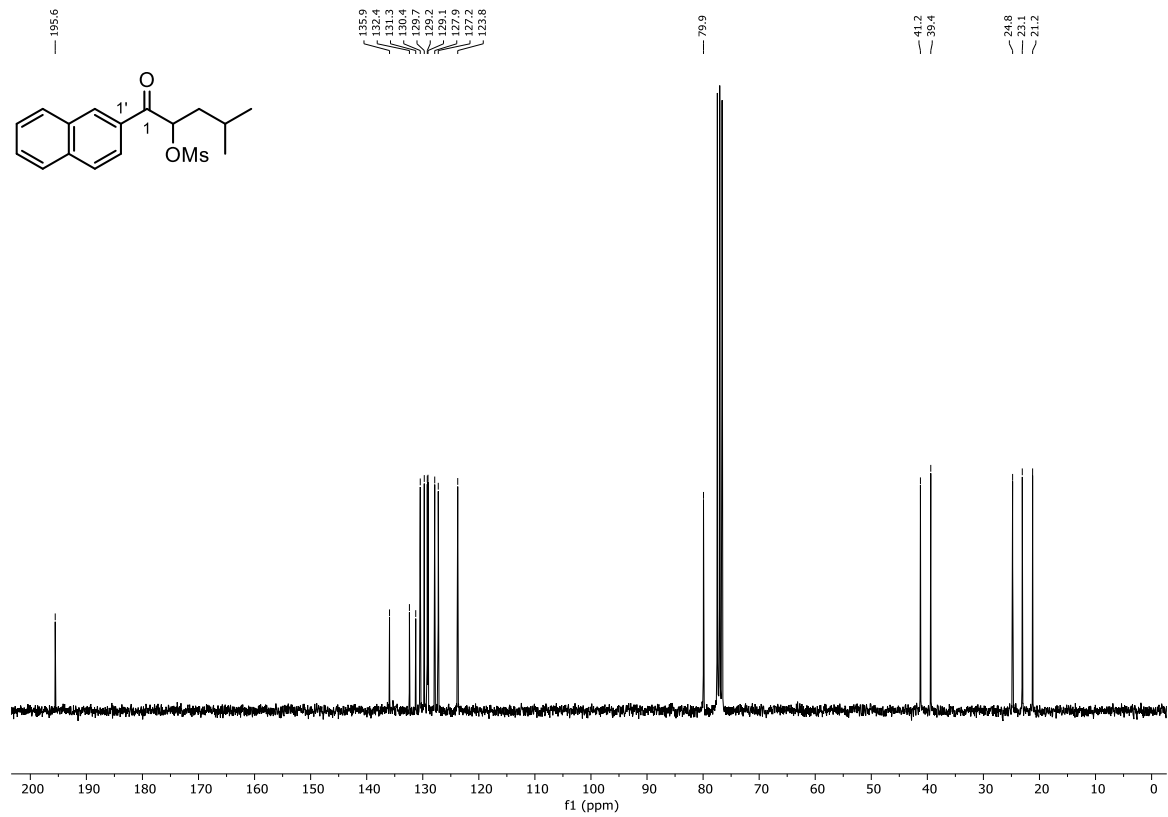
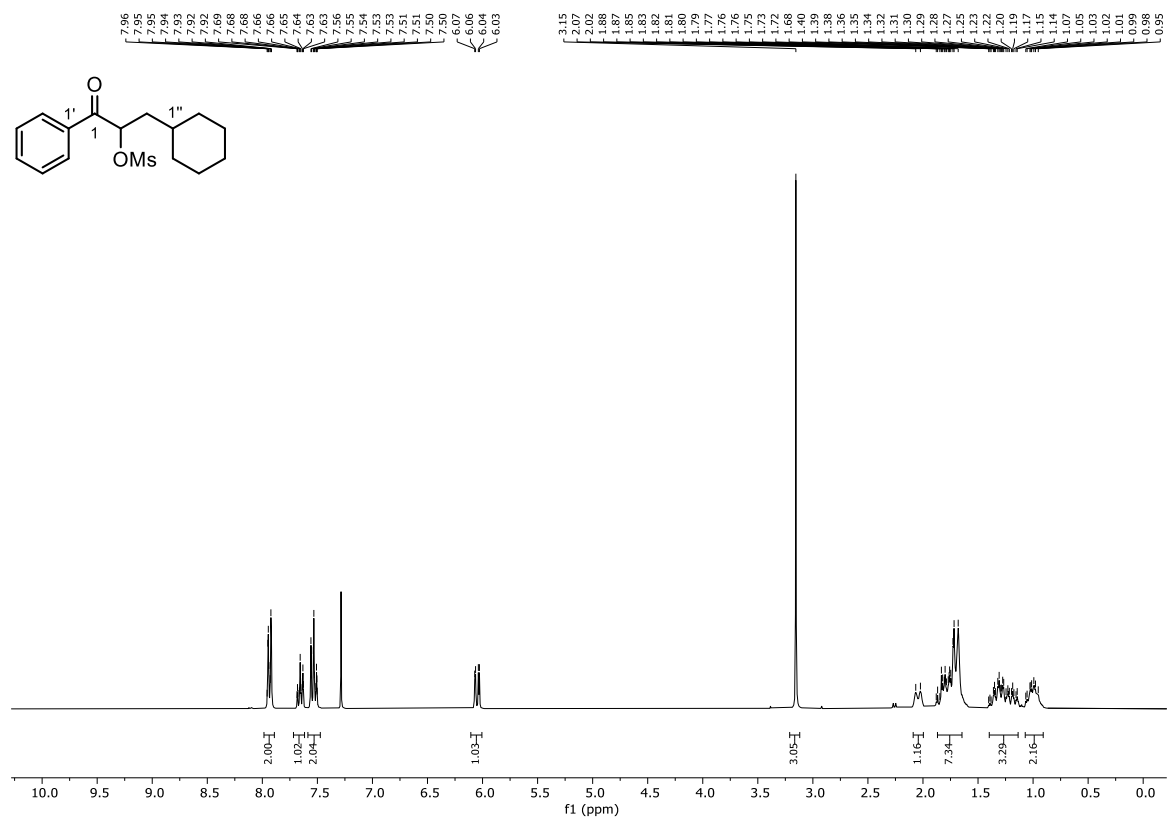
Abbildung 181: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 1-(3-Methylphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (29e).Abbildung 182: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 1-(3-Methylphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (29e).

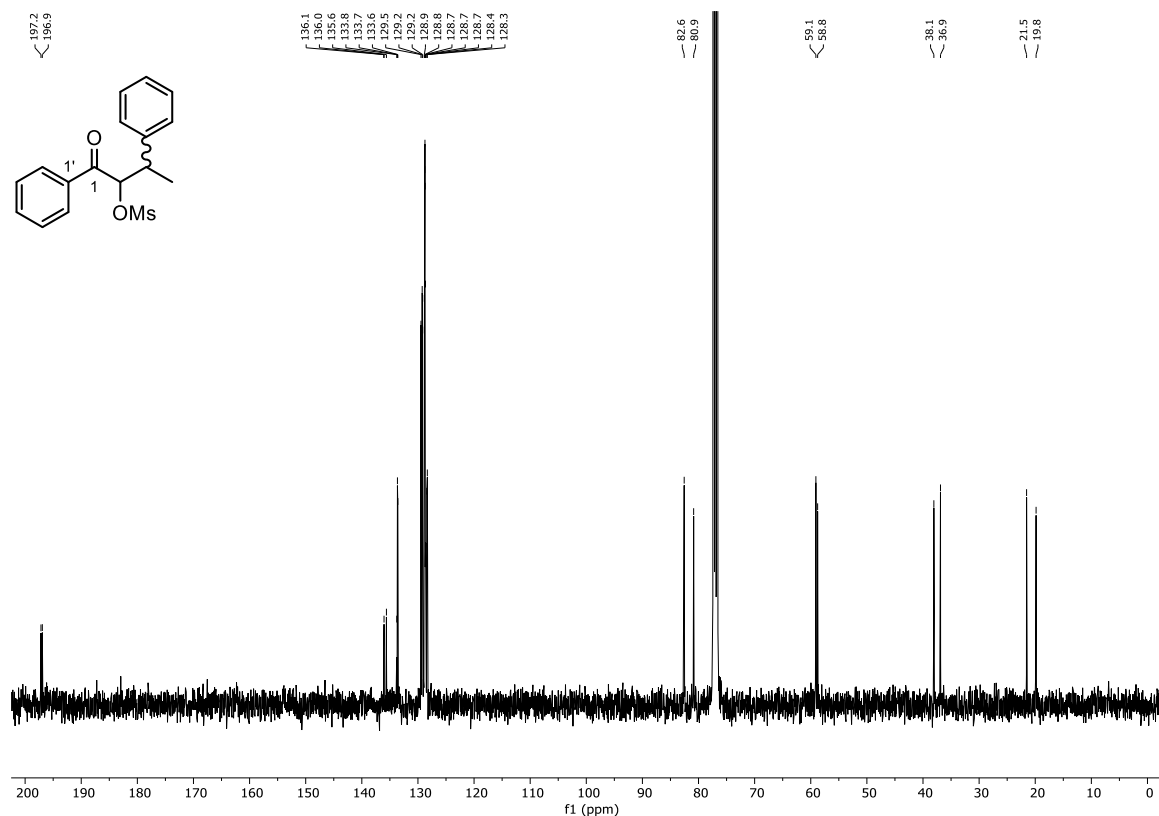
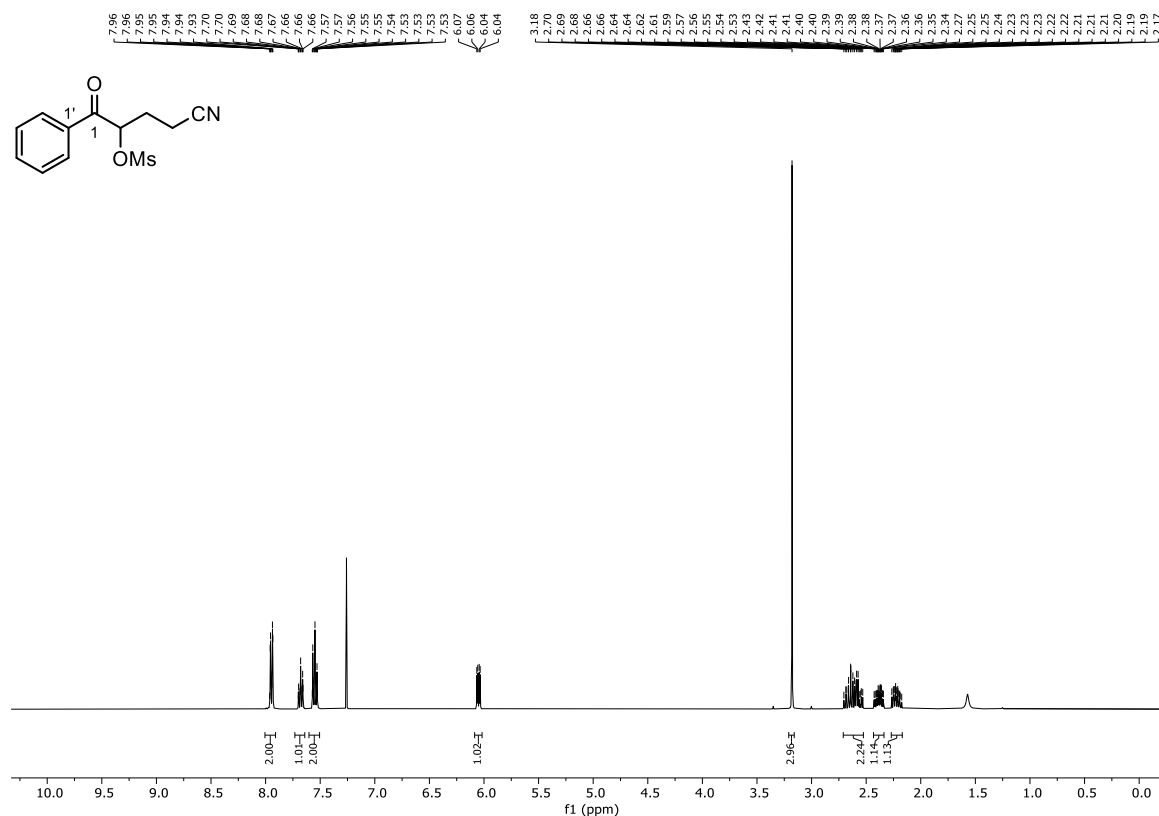
Abbildung 183: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 1-(3-Chlorphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (**29f**).Abbildung 184: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 1-(3-Chlorphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (**29f**).

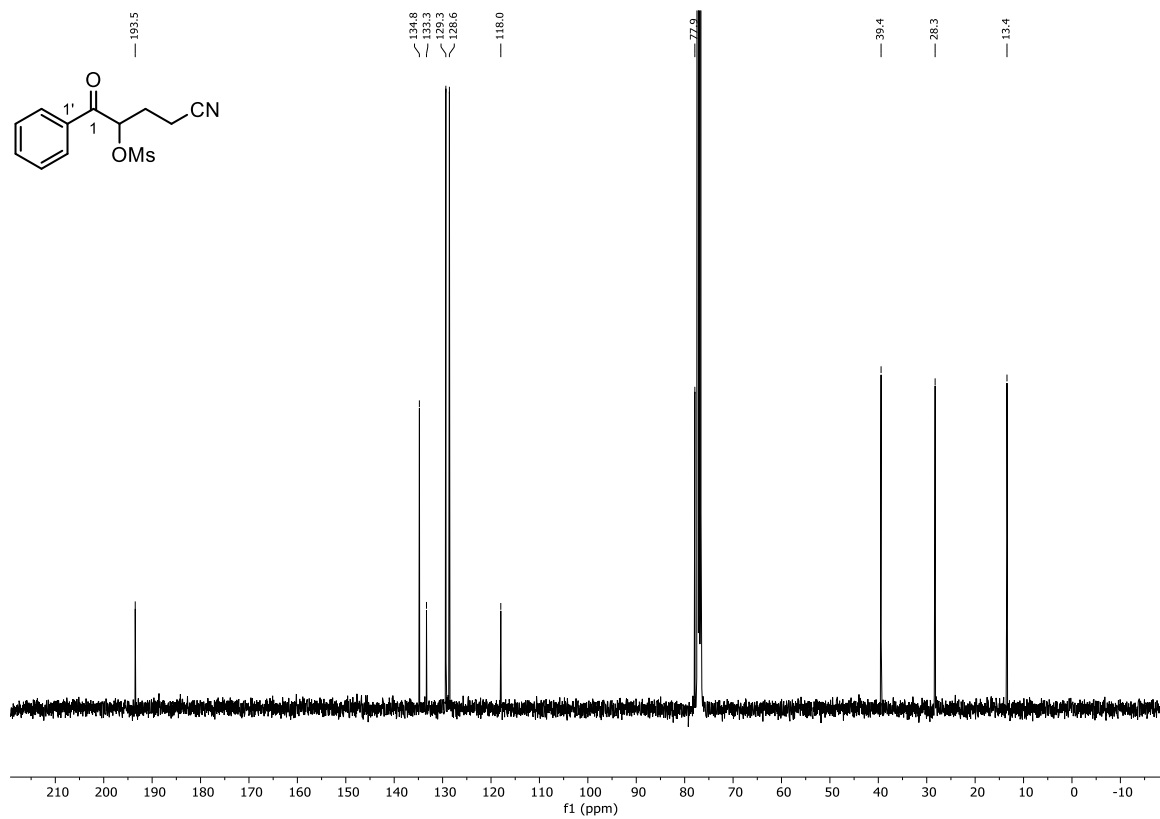
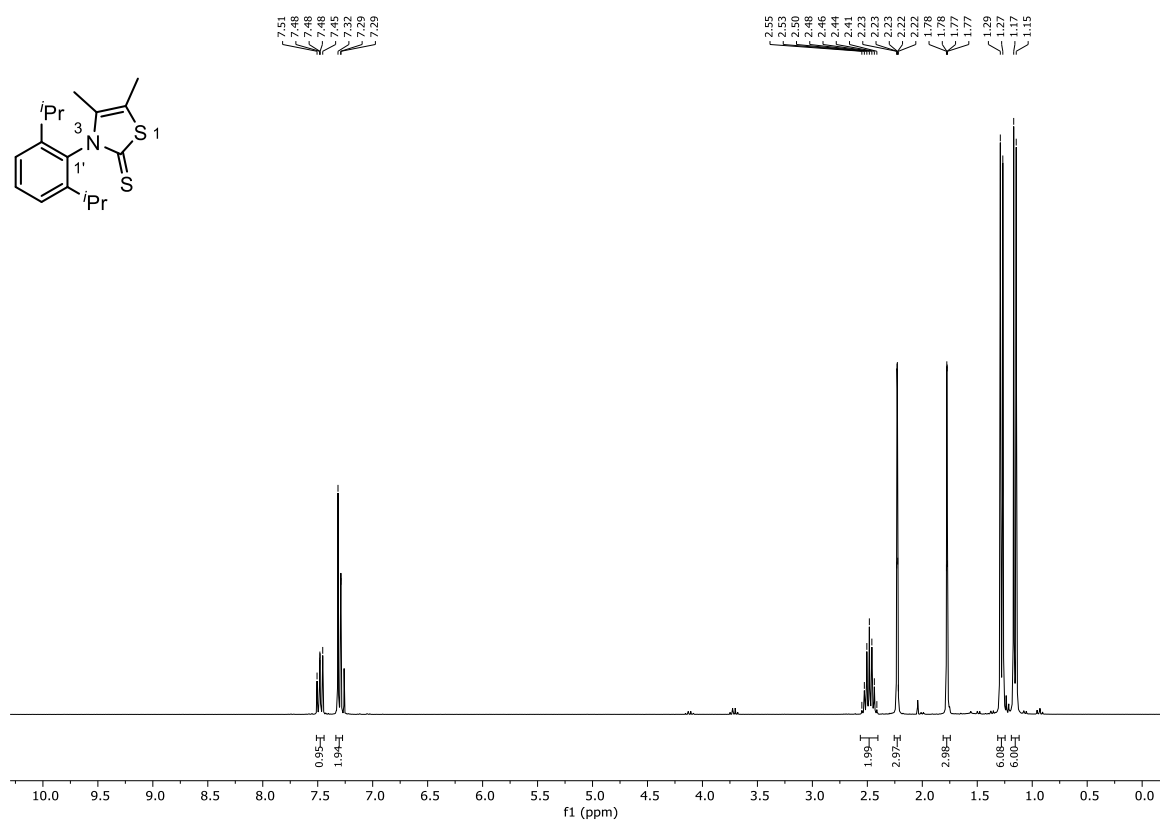
Abbildung 185: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 1-(4-Trifluoromethylphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (29g)Abbildung 186: $^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3) von 1-(4-Trifluoromethylphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (29g).

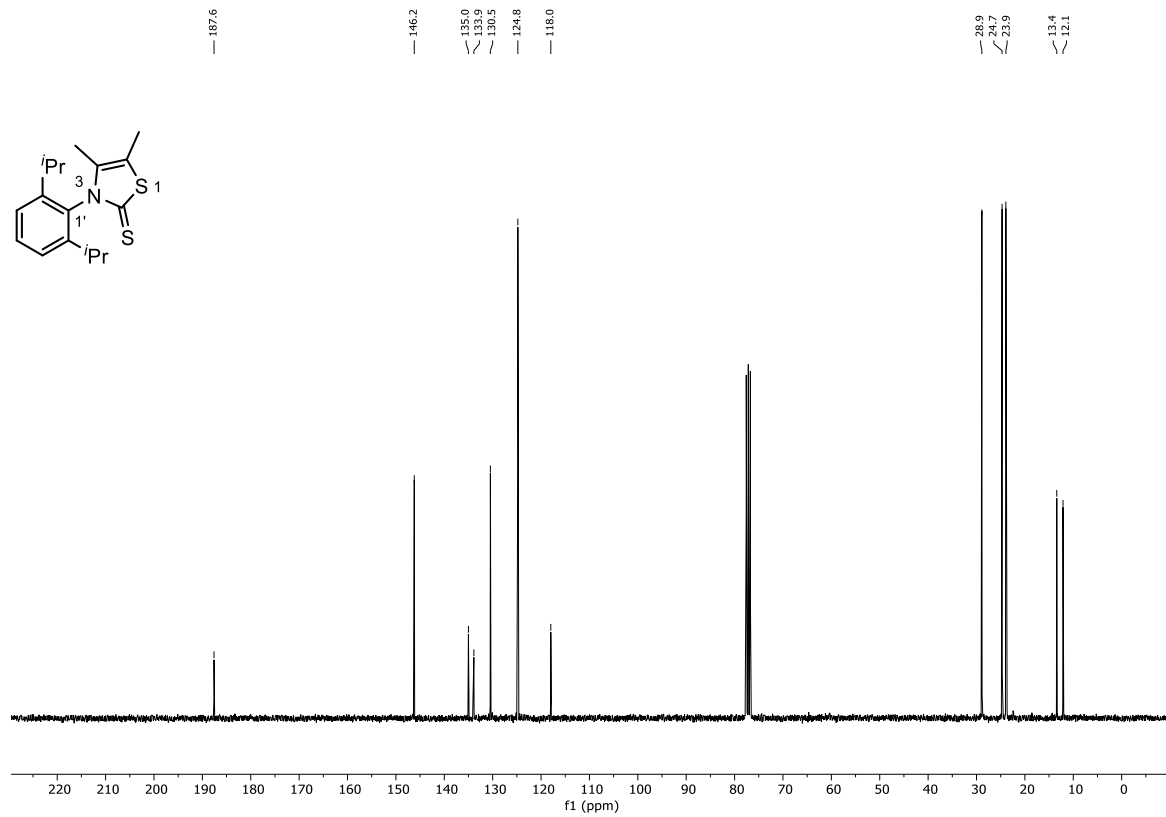
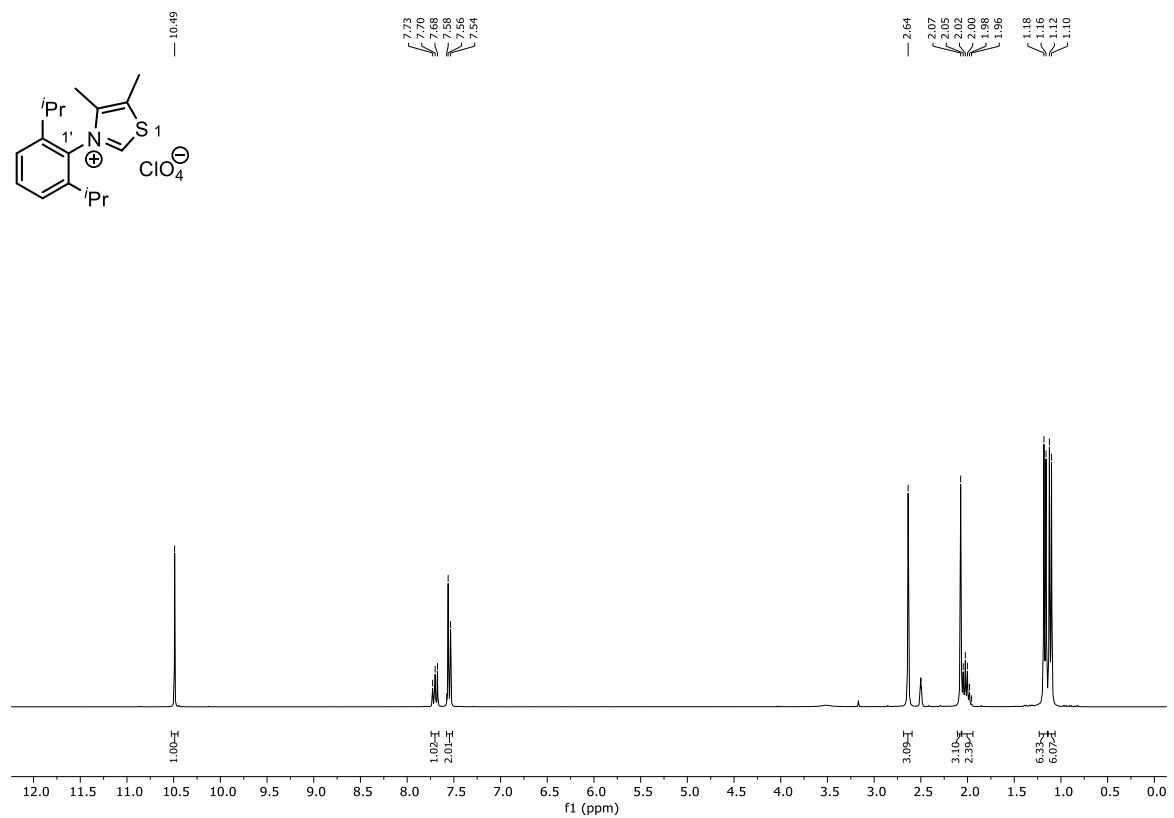
Abbildung 187: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 1-(4-Trifluormethylphenyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (**29g**).Abbildung 188: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 1-(2-Thienyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (**29h**).

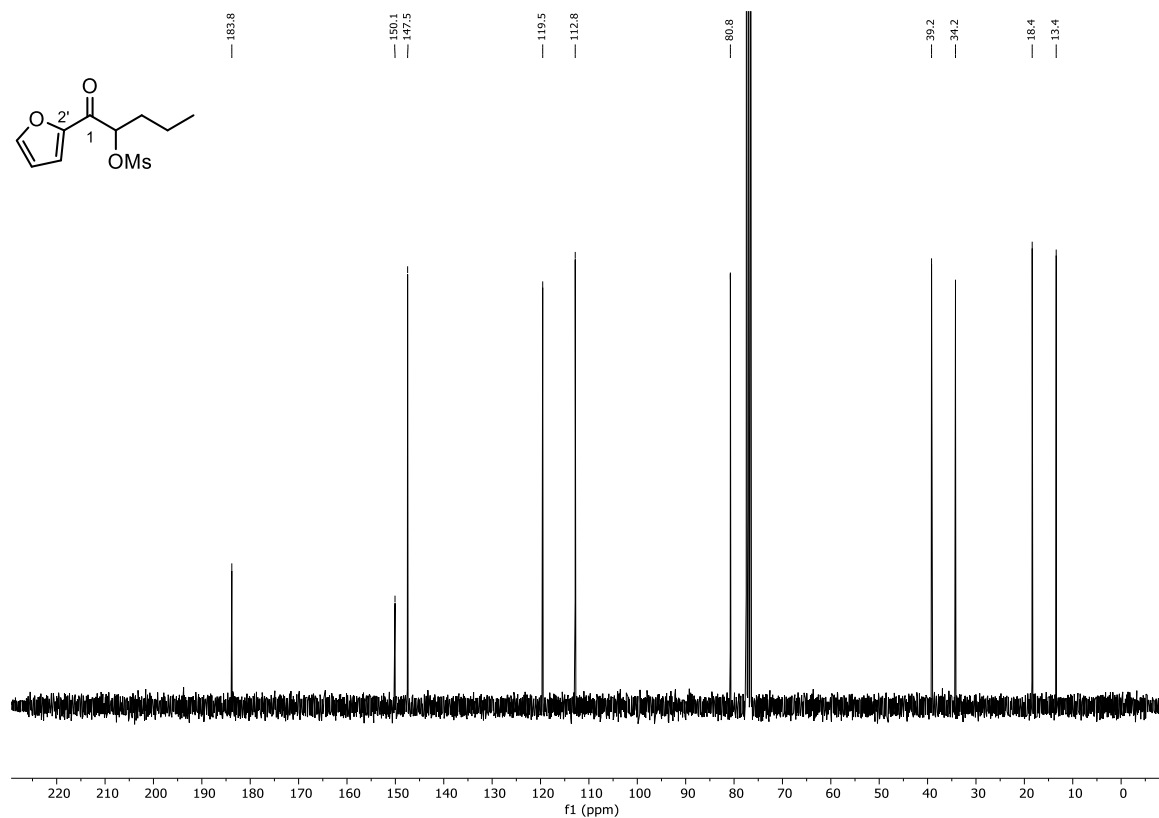
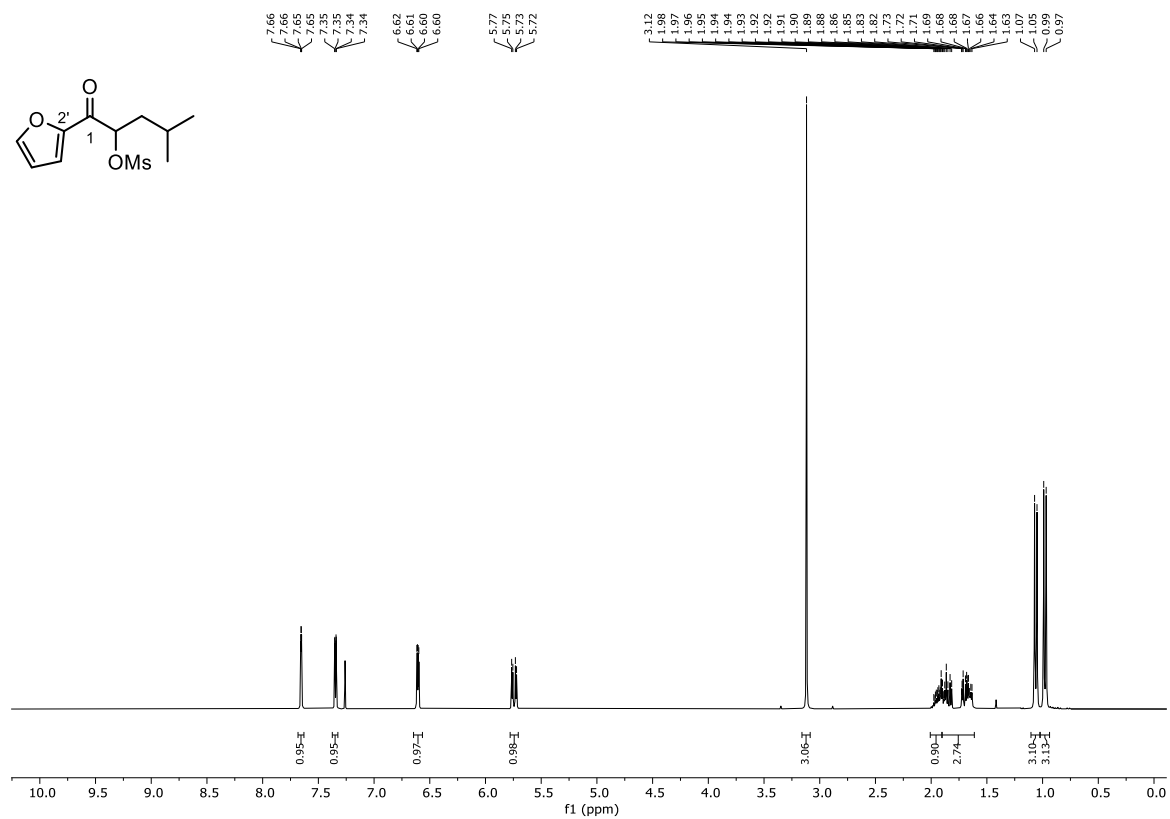
Abbildung 189: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 1-(2-Thienyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (29h).Abbildung 190: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von 4-Methyl-2-mesyloxy-1-(2-naphthyl)-pentan-1-on (29i).

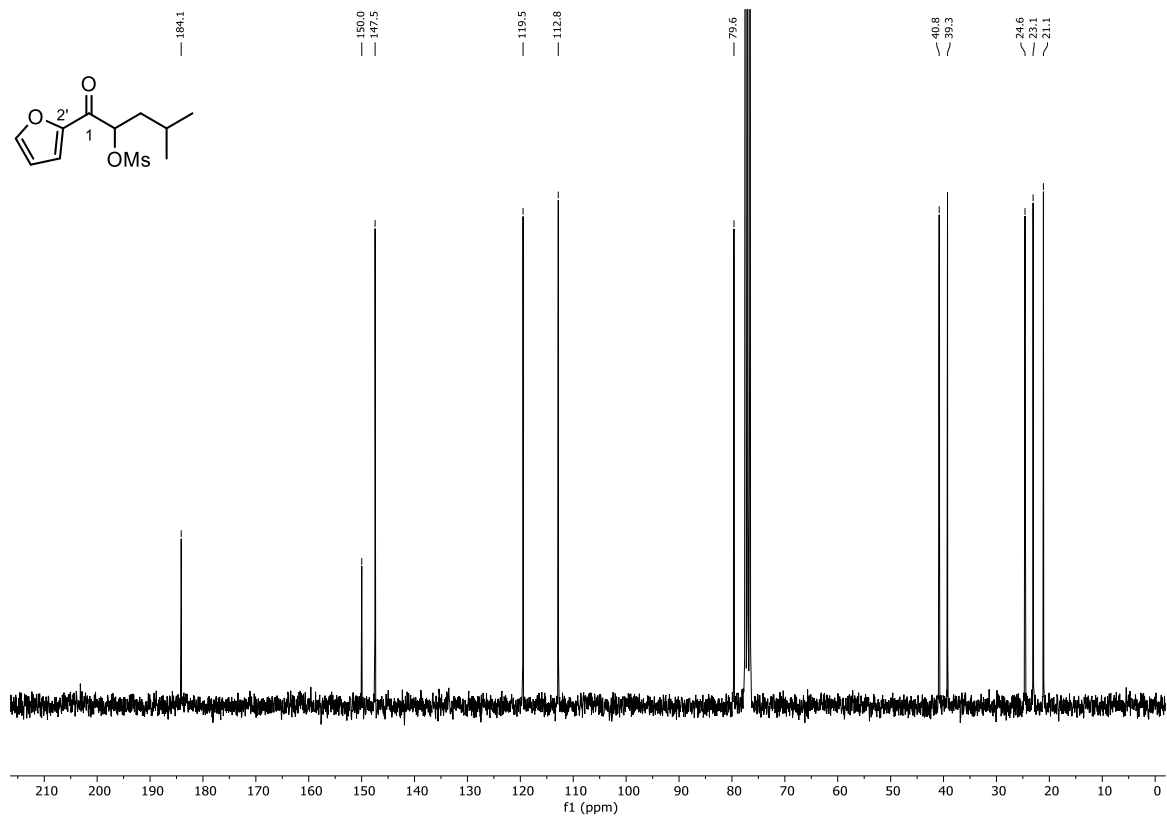
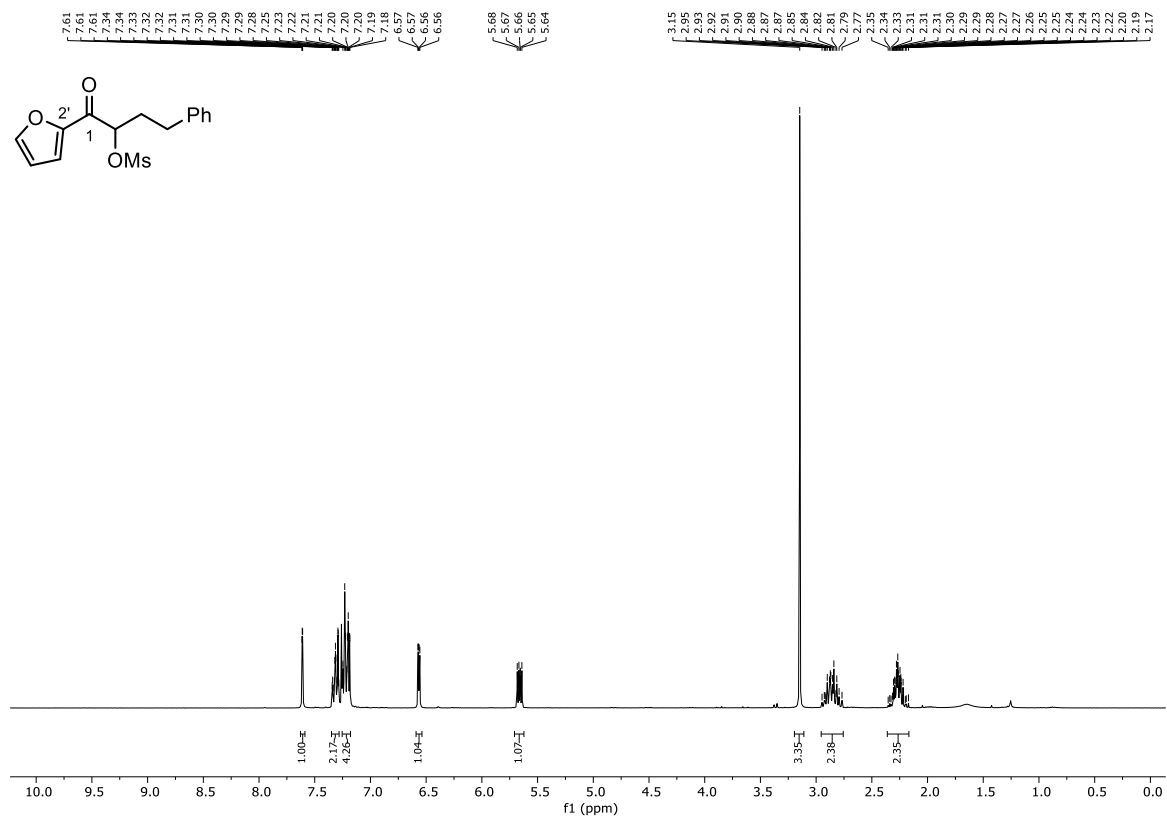
Abbildung 191: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 4-Methyl-2-mesyloxy-1-(2-naphthyl)-pentan-1-on (29i).Abbildung 192: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 3-Cyclohexyl-2-mesyloxy-1-phenylbutan-1-on (29j).

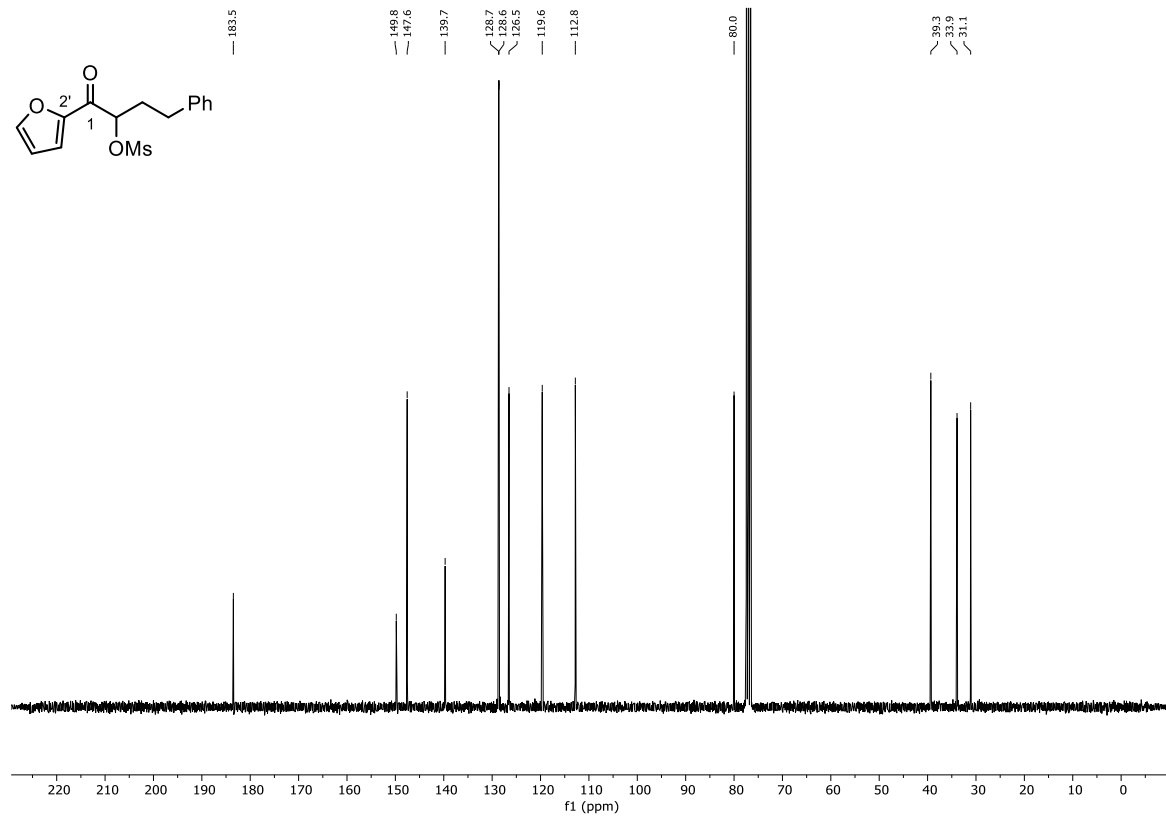
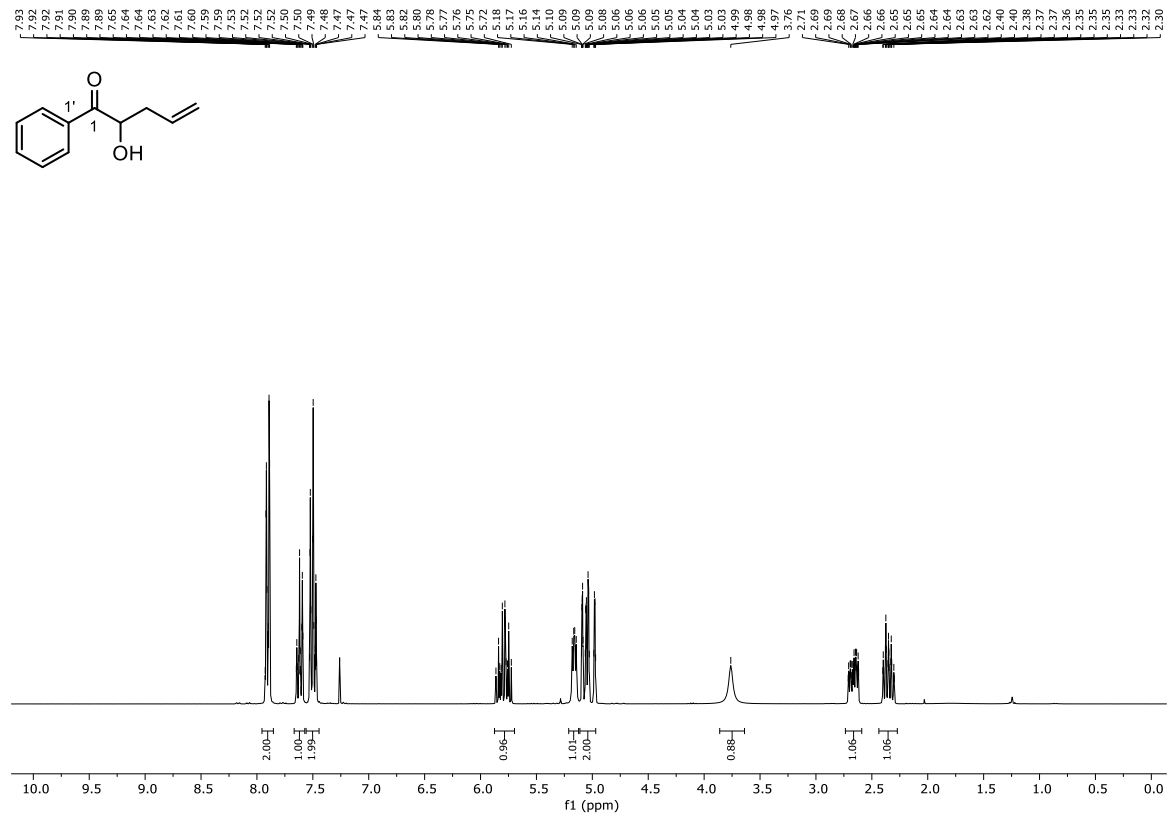
Abbildung 195: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von 1,3-Diphenyl-2-mesyloxybutan-1-on (**29k**).Abbildung 196: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von 4-Cyano-2-mesyloxy-1-phenylbutan-1-on (**29l**).

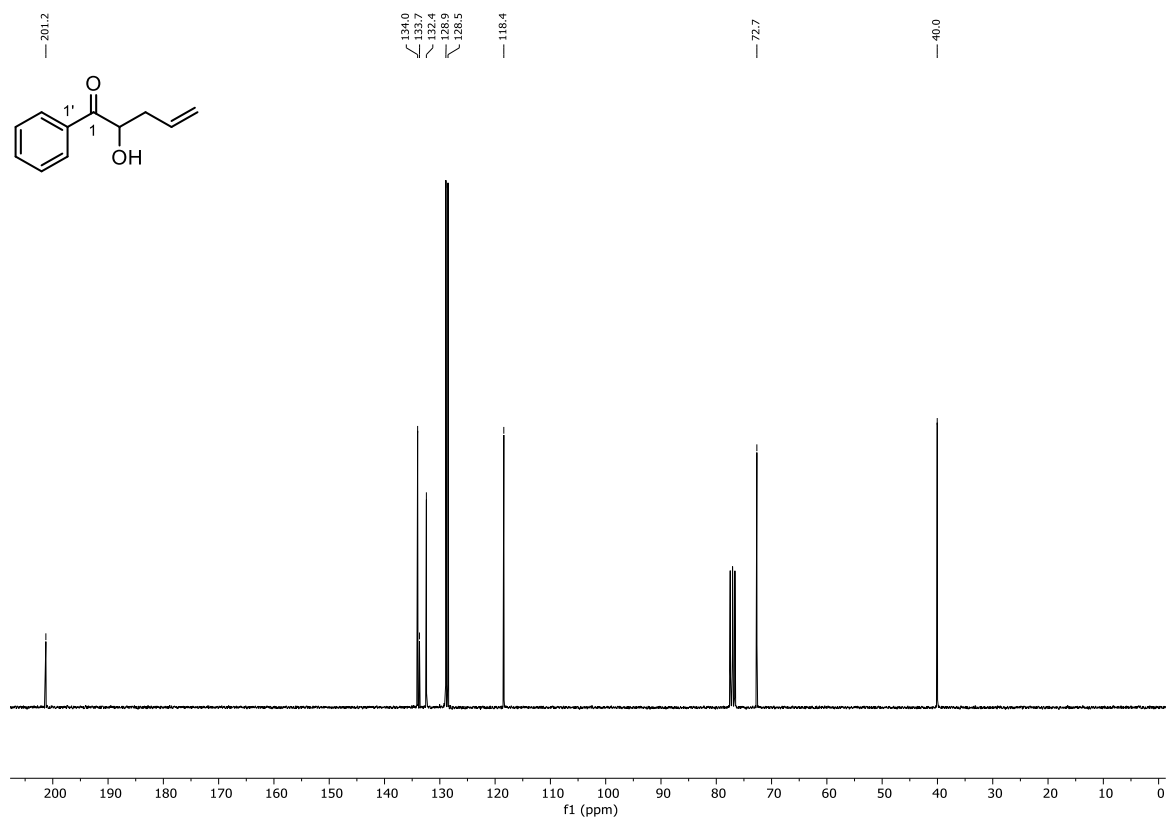
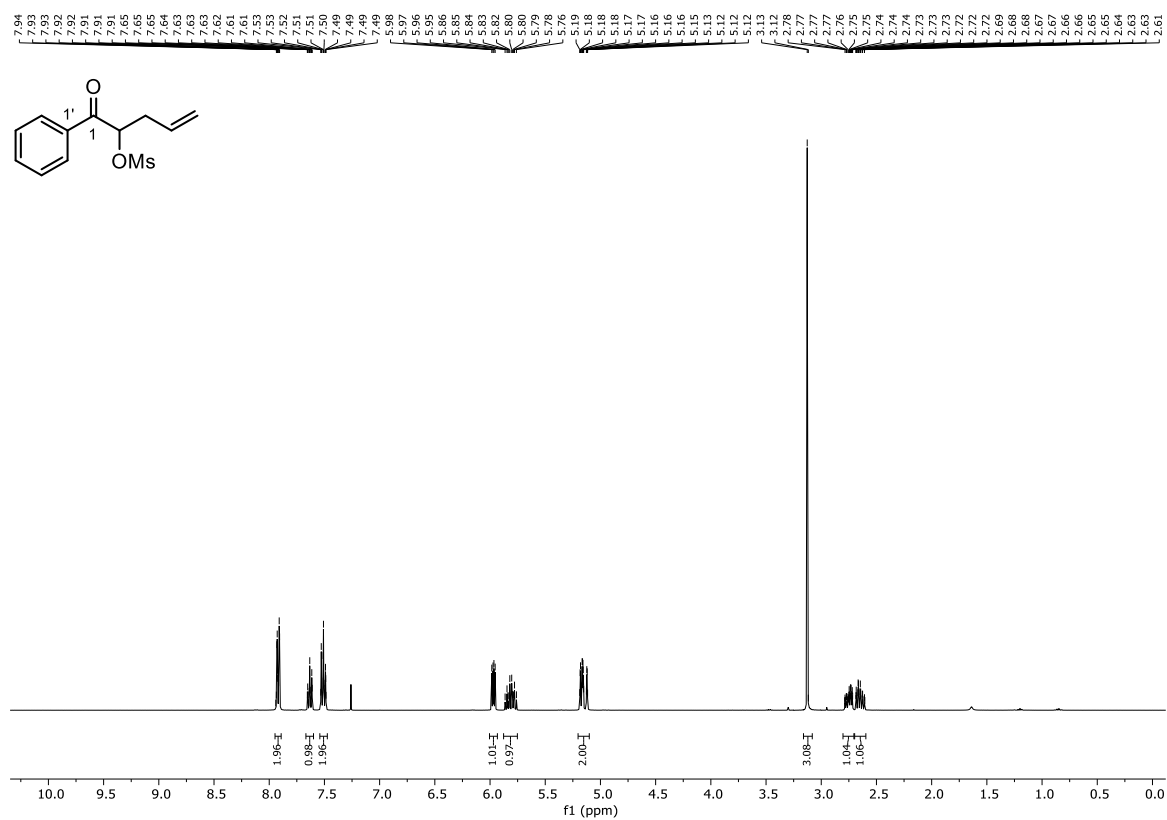
Abbildung 197: ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) von 4-Cyano-2-mesyloxy-1-phenylbutan-1-on (**29**).Abbildung 198: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-dimethylthiazol-2-(3H)-thion (**199**).

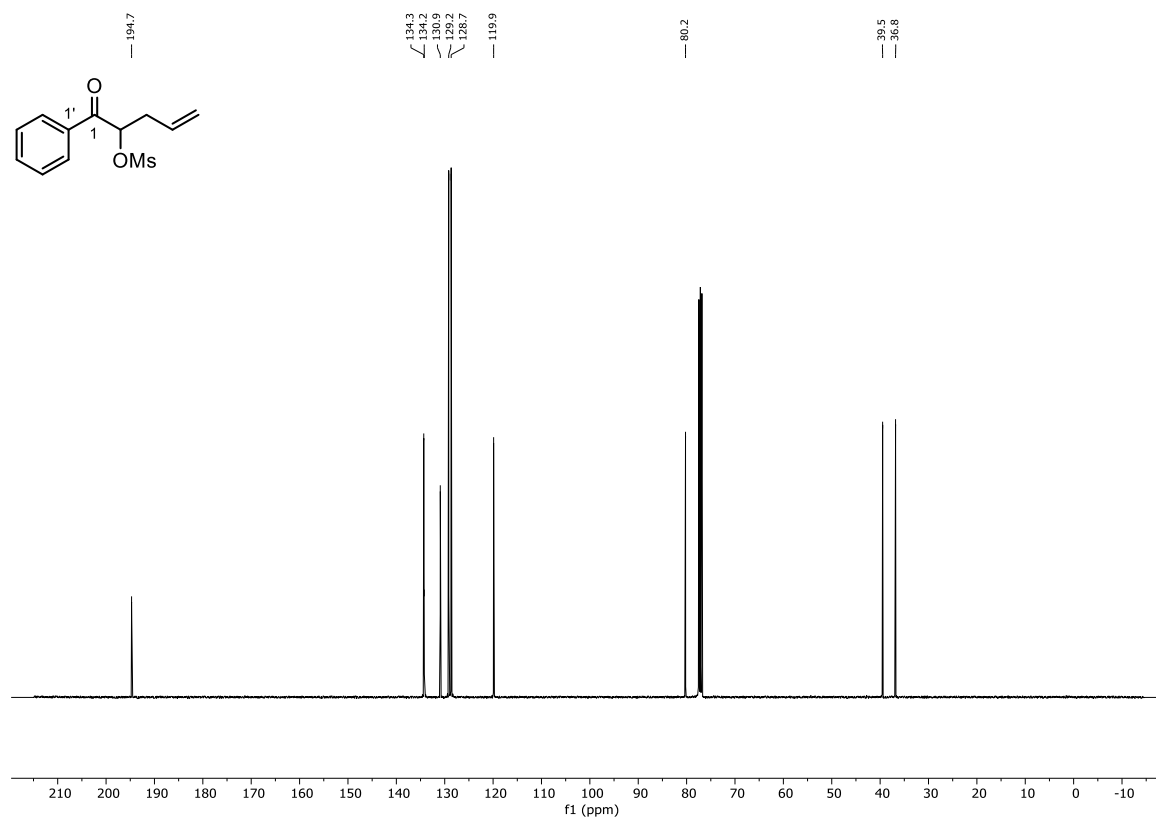
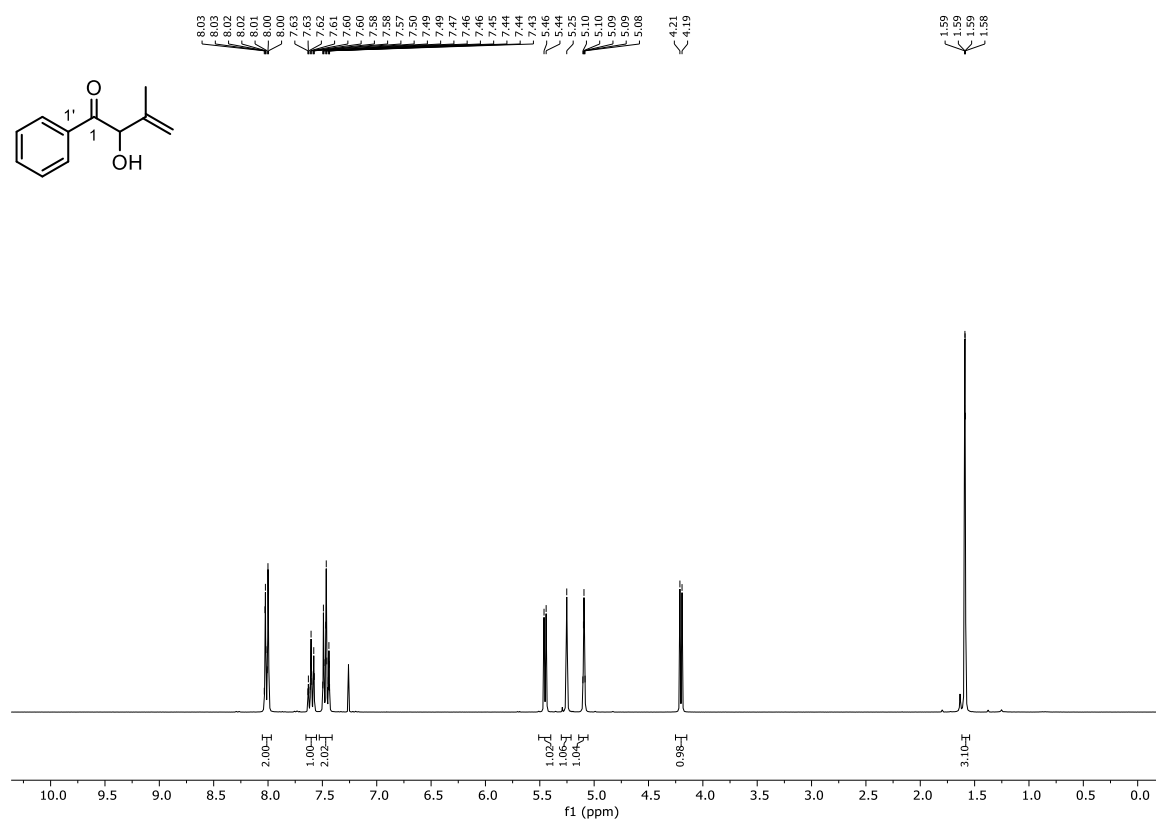
Abbildung 199: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-dimethylthiazol-2-(3H)-thion (**199**).Abbildung 200: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) von 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-4,5-dimethylthiazol-3-iumperchlorat (**195**).

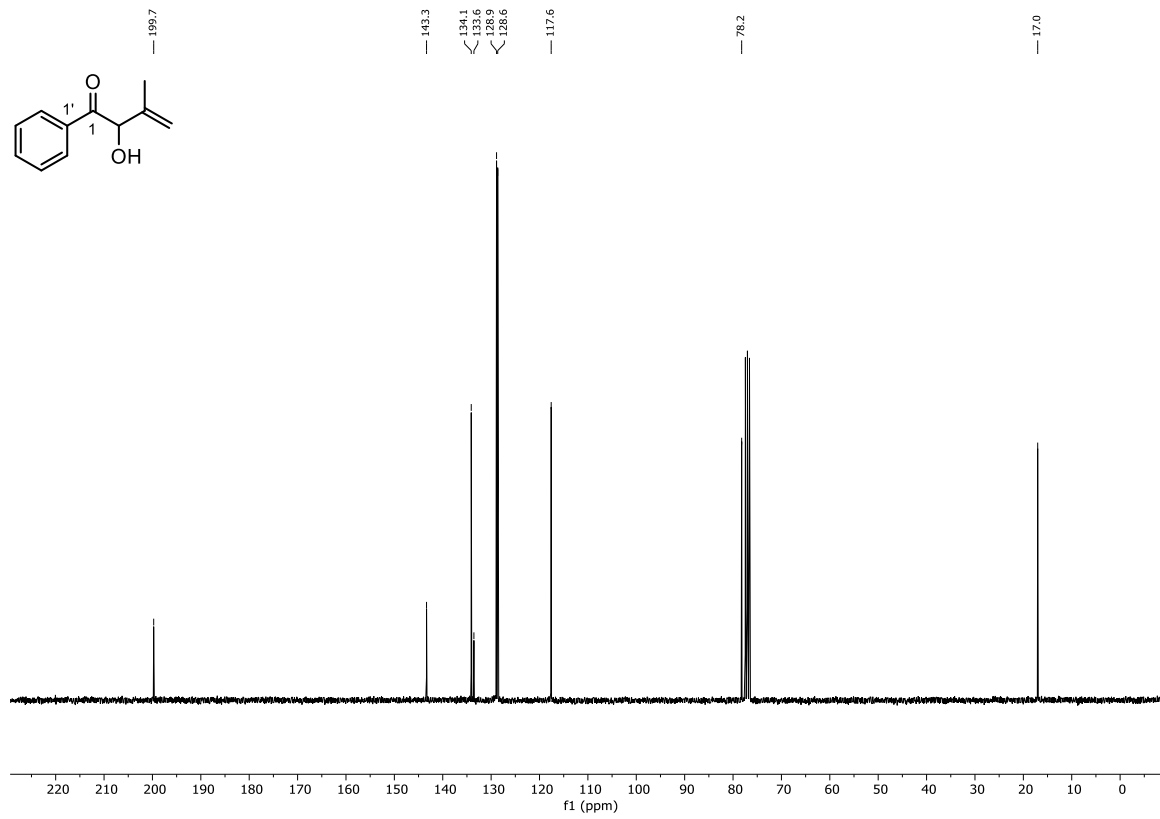
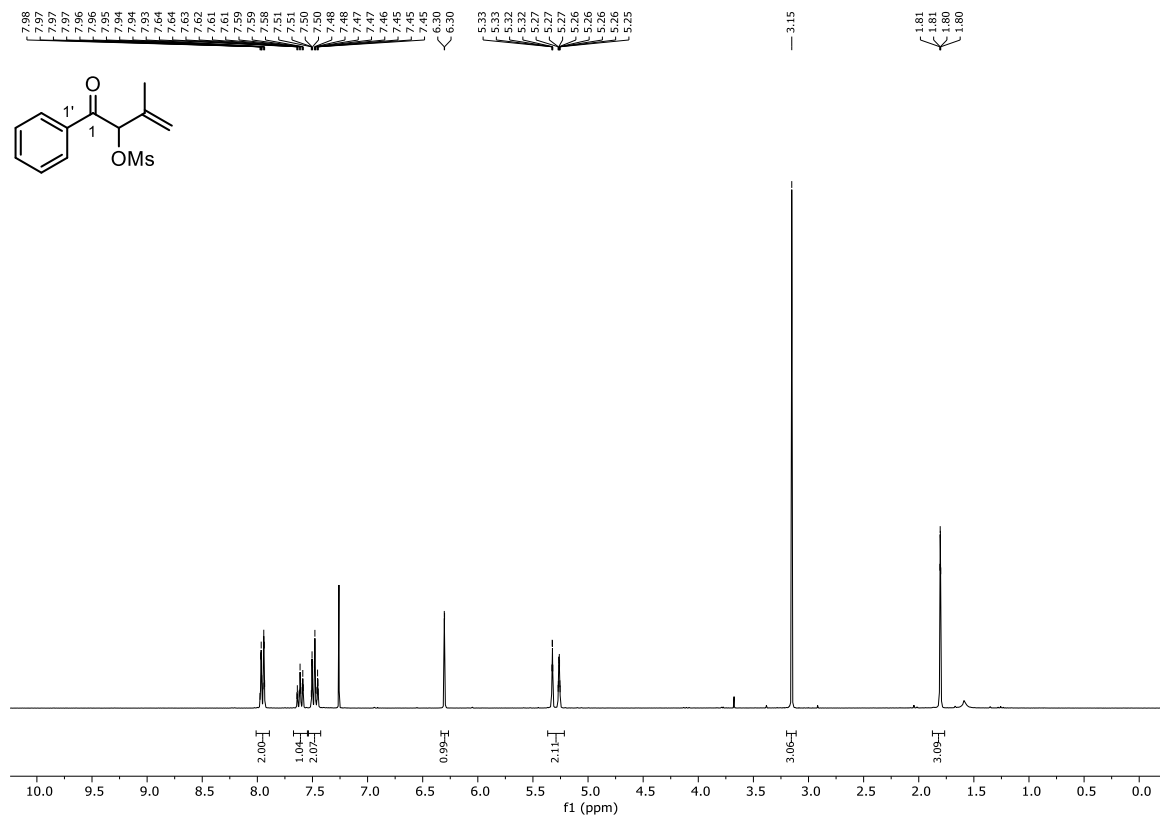
Abbildung 204: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 1-Furan-2-yl-2-mesyloxy-pentan-1-on (**29n**).Abbildung 205: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 1-(2-Furyl)-2-mesyloxy-4-methylpentan-1-on (**29o**).

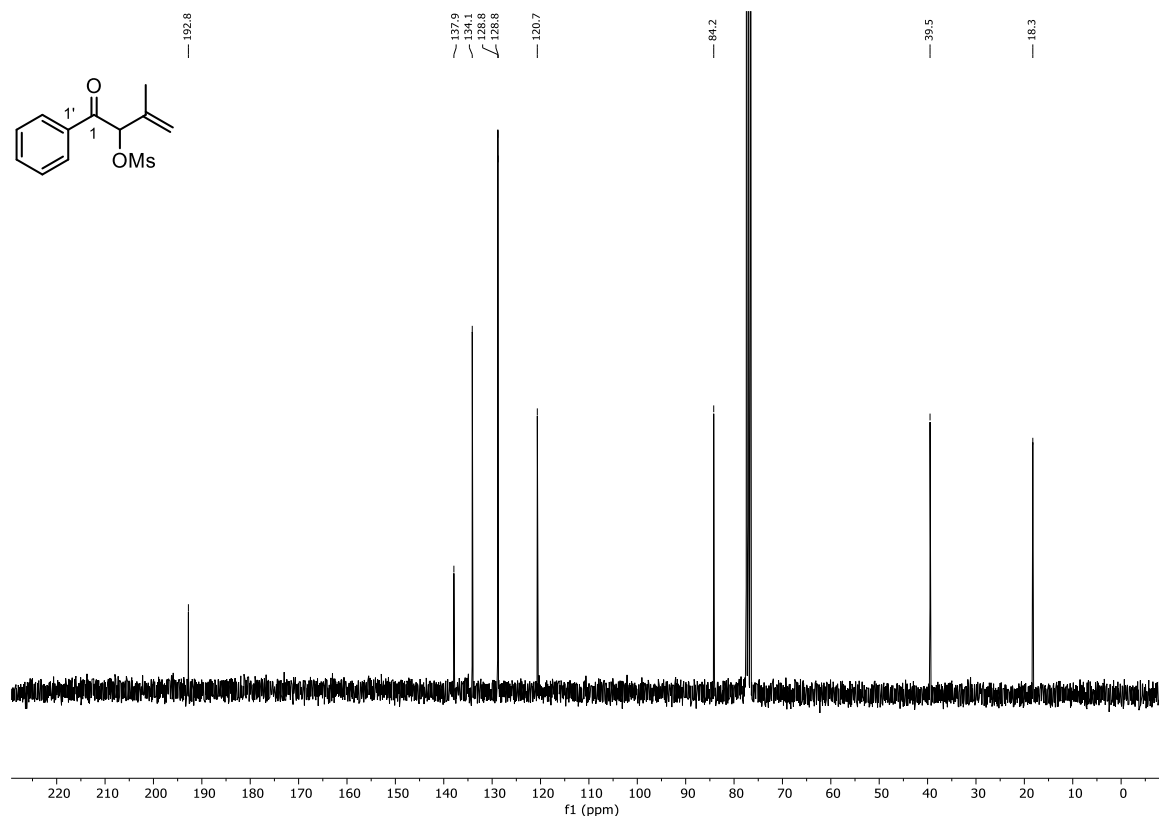
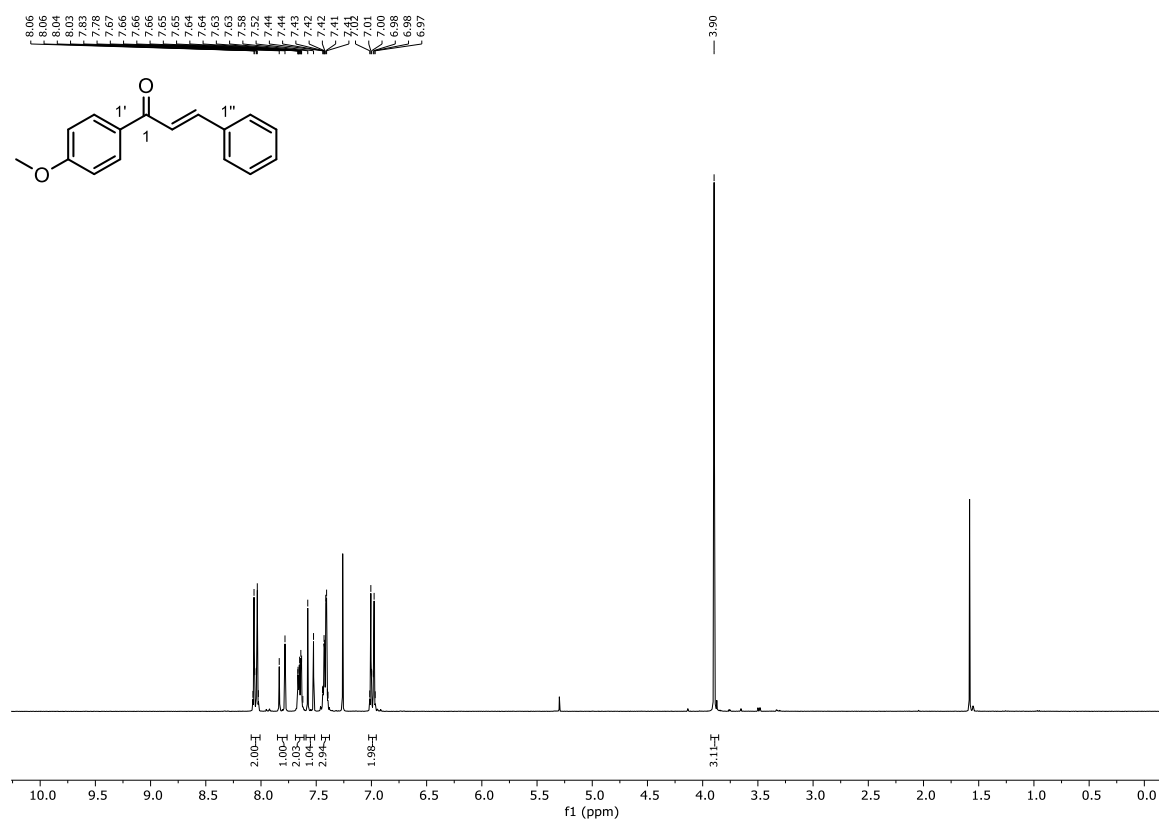
Abbildung 206: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 1-(2-Furyl)-2-mesyloxy-4-methylpentan-1-on (**29o**).Abbildung 207: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 1-(2-Furyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (**29p**).

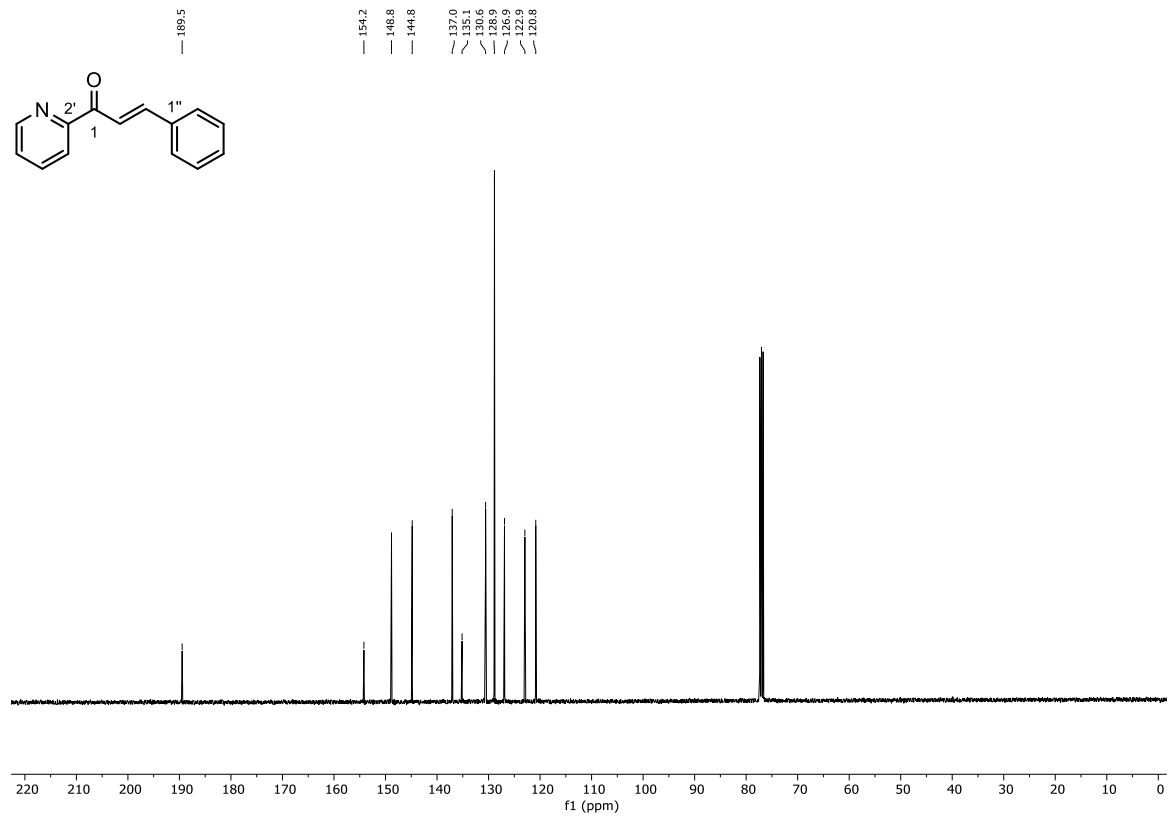
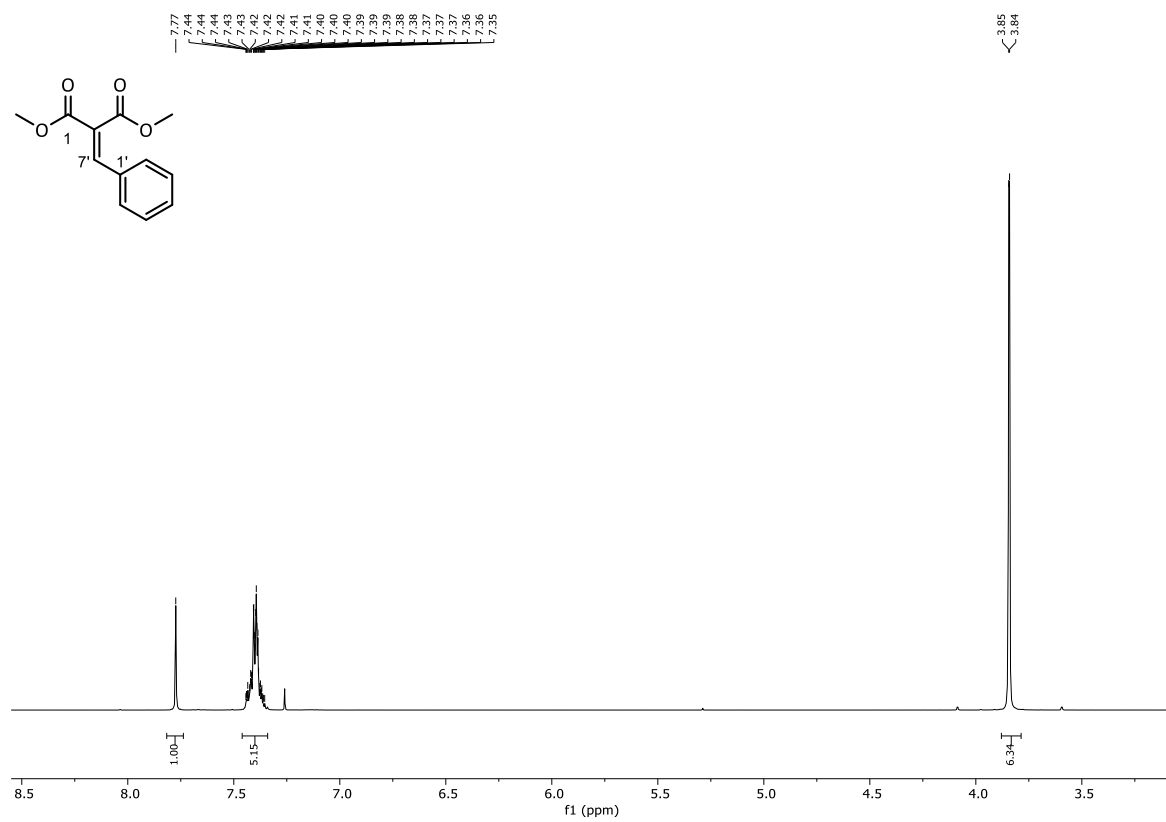
Abbildung 208: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 1-(2-Furyl)-2-mesyloxy-4-phenylbutan-1-on (**29p**).Abbildung 209: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 2-Hydroxy-1-phenyl-pent-4-en-1-on (**207**).

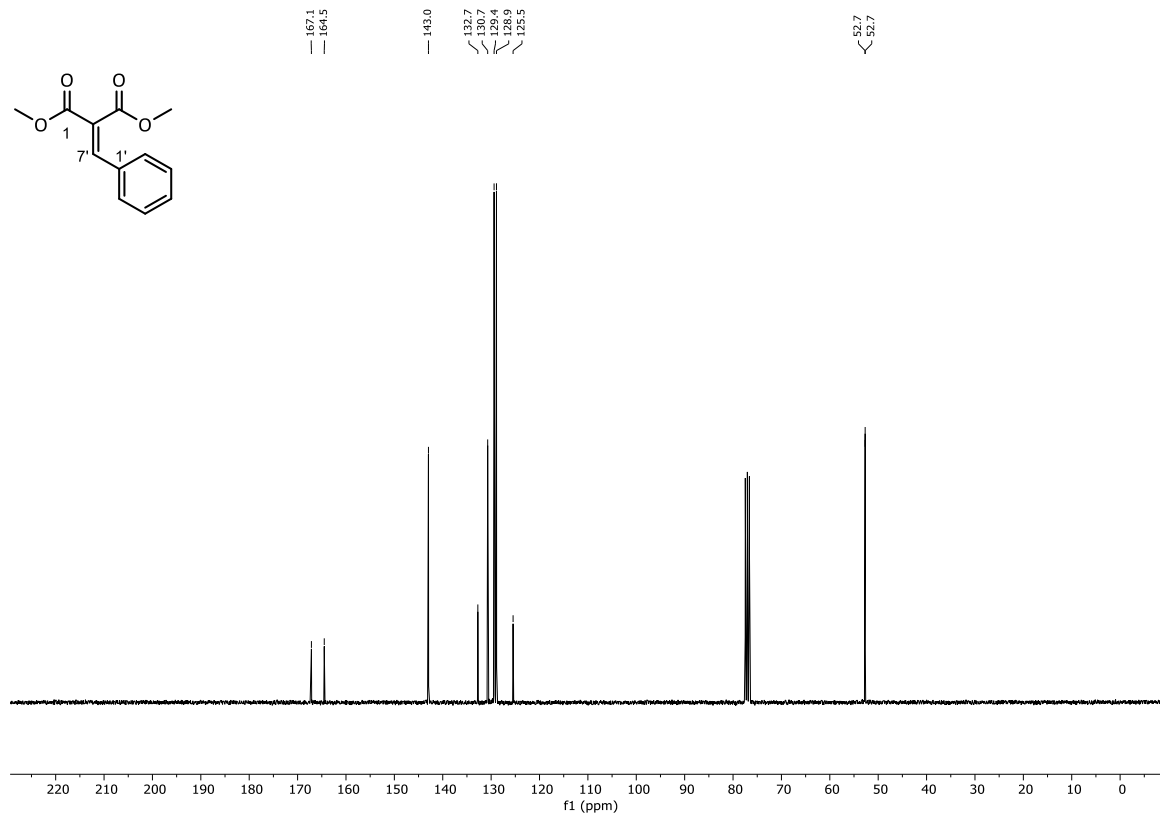
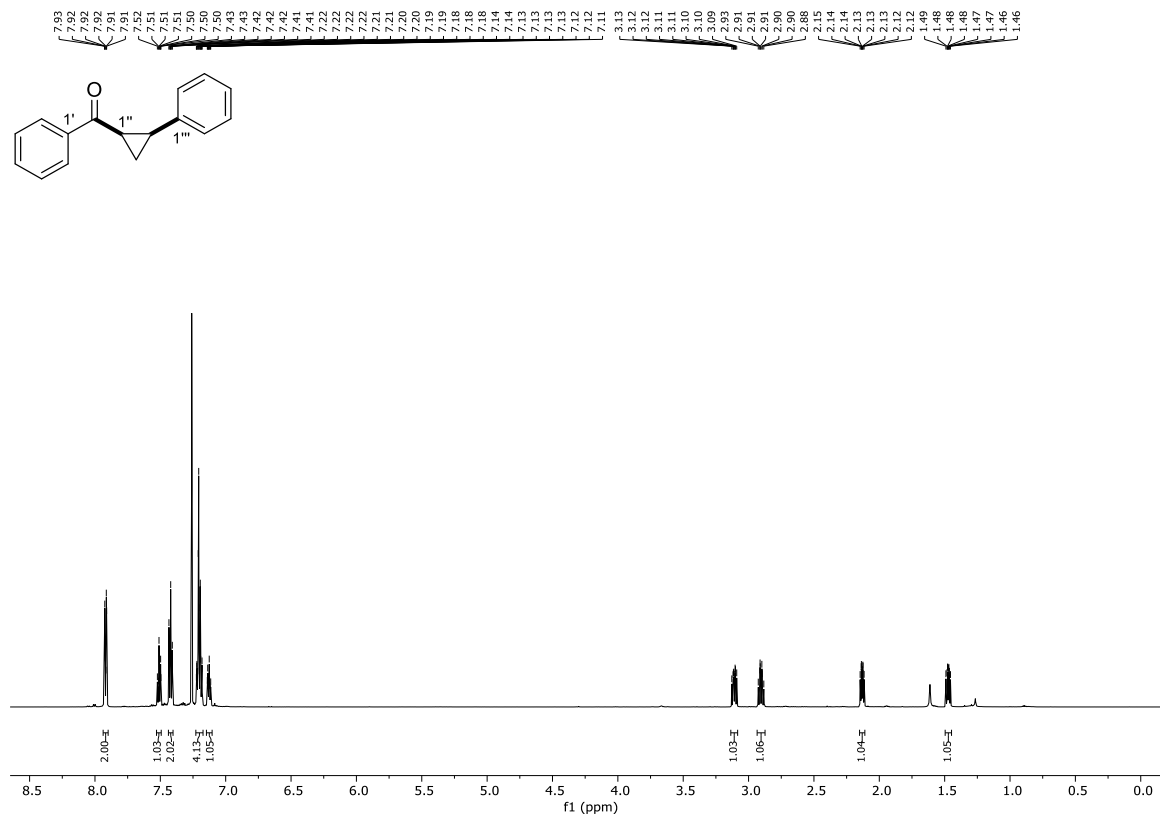
Abbildung 210: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 2-Hydroxy-1-phenyl-pent-4-en-1-on (207).Abbildung 211: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 2-Mesyloxy-1-phenyl-pent-4-en-1-on (29q).

Abbildung 212: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 2-Mesyloxy-1-phenyl-pent-4-en-1-on (**29q**).Abbildung 213: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 2-Hydroxy-3-methyl-1-phenylbut-3-en-1-on (**210**).

Abbildung 214: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 2-Hydroxy-3-methyl-1-phenylbut-3-en-1-on (210).Abbildung 215: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 2-Mesyloxy-3-methyl-1-phenylbut-3-en-1-on (29r).

Abbildung 216: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 2-Mesyloxy-3-methyl-1-phenylbut-3-en-1-on (**29r**).Abbildung 217: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von (Z)-1-(4-Methoxyphenyl)-3-phenylprop-2-en-1-on (**213t**).

Abbildung 220: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von (2E)-1-(2-Pyridyl)-3-phenylprop-2-en-1-on (**213u**).Abbildung 221: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 2-Benzylidenmalonsäuredimethylester (**213ab**).

Abbildung 222: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 2-Benzylidenmalonsäuredimethylester (**213ab**).Abbildung 223: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von (1,2-*cis*)-(Phenyl)-[2-phenylcyclopropyl]methanon (*cis*-30a).

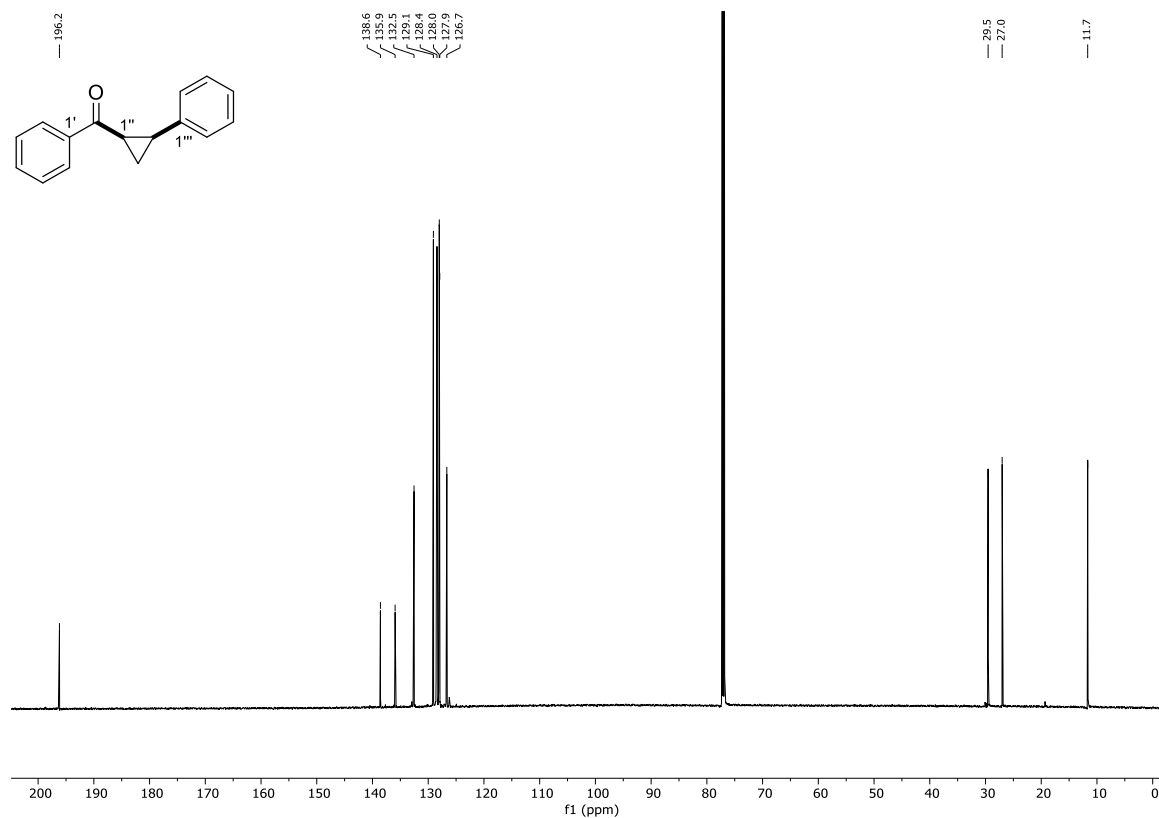


Abbildung 224: $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) von (1,2-*cis*)-(Phenyl)-[2-phenylcyclopropyl]methanon (*cis*-30a).

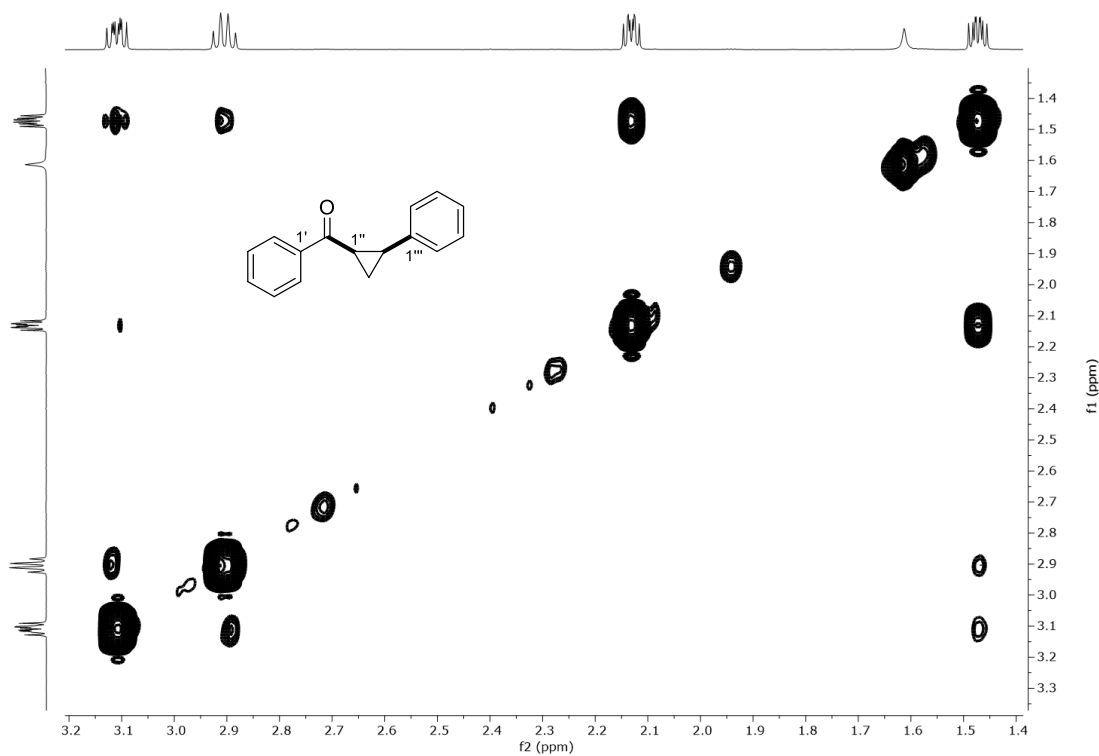
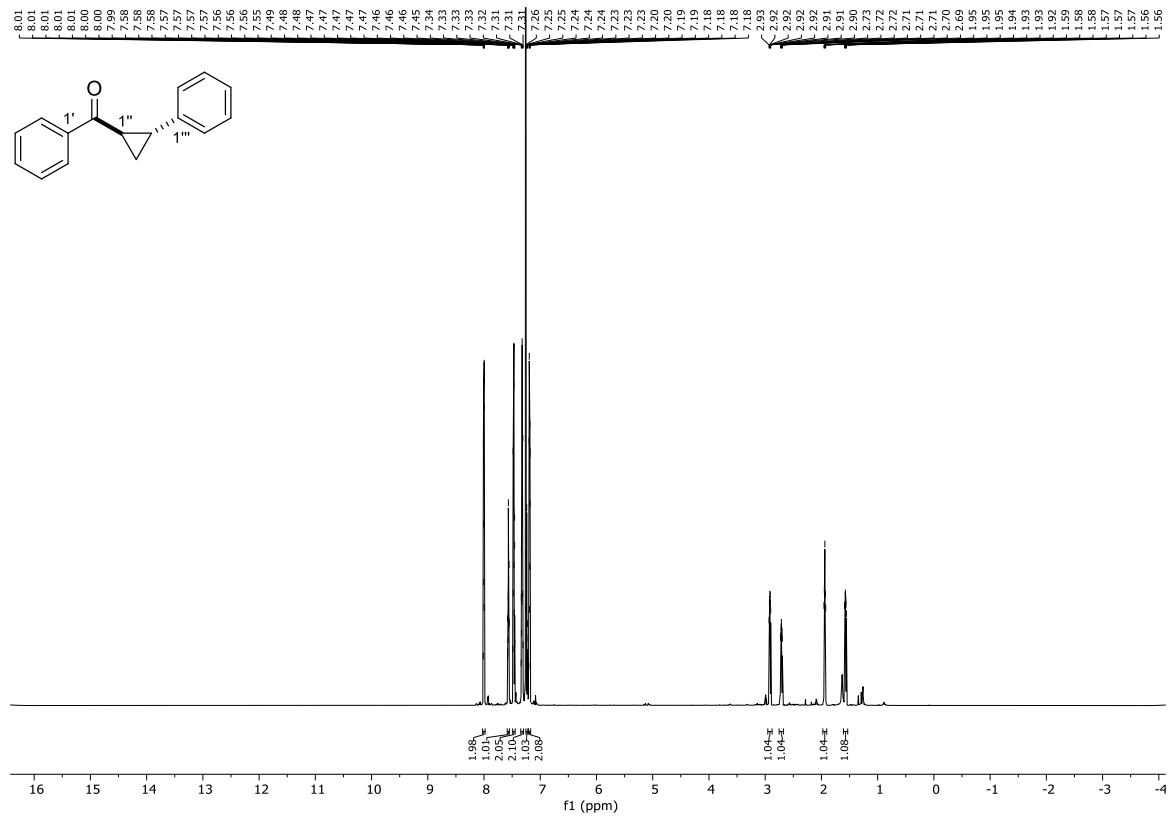
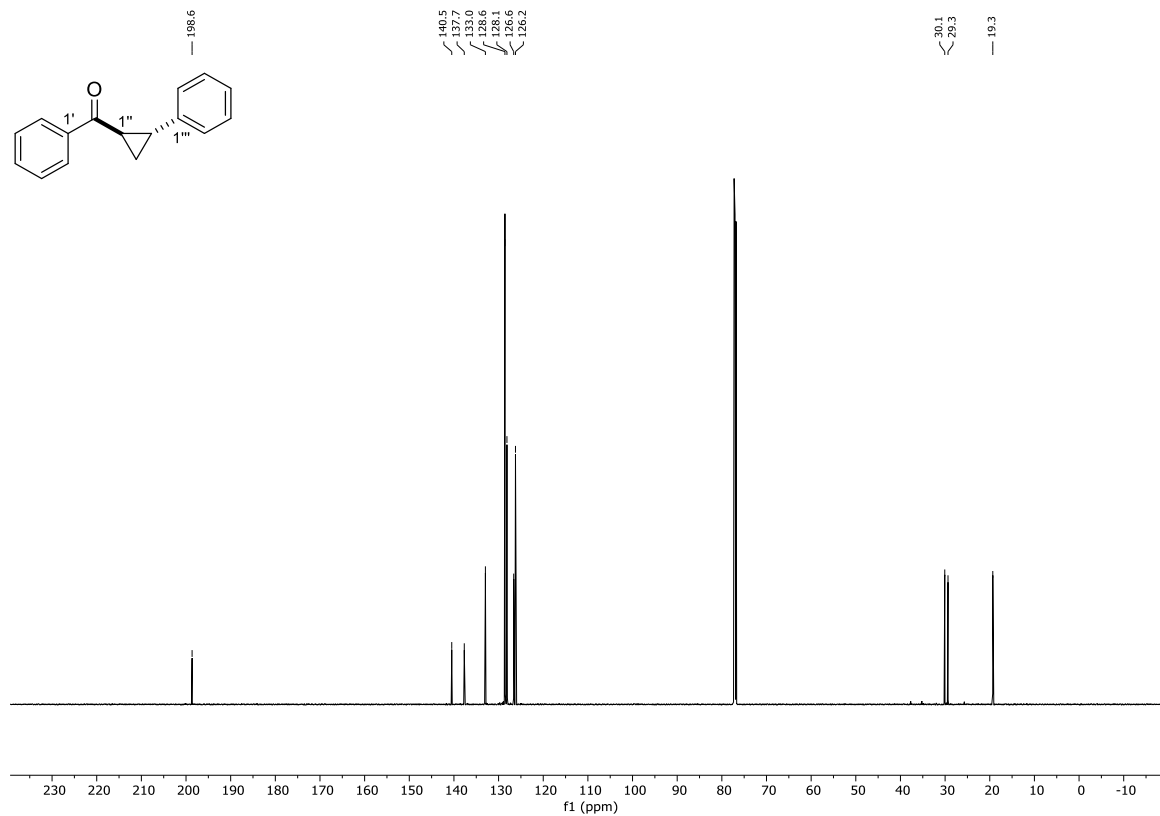


Abbildung 225: $^1\text{H-}^1\text{H-NOESY}$ (600 MHz, 600 MHz, CDCl_3) von (1,2-*cis*)-(Phenyl)-[2-phenylcyclopropyl]methanon (*cis*-30a).

Abbildung 226: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von (1,2-*trans*)(Phenyl)-[2-phenylcyclopropyl]methanon (*trans*-30a).Abbildung 227: ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) von (1,2-*trans*)(Phenyl)-[2-phenylcyclopropyl]methanon (*trans*-30a).

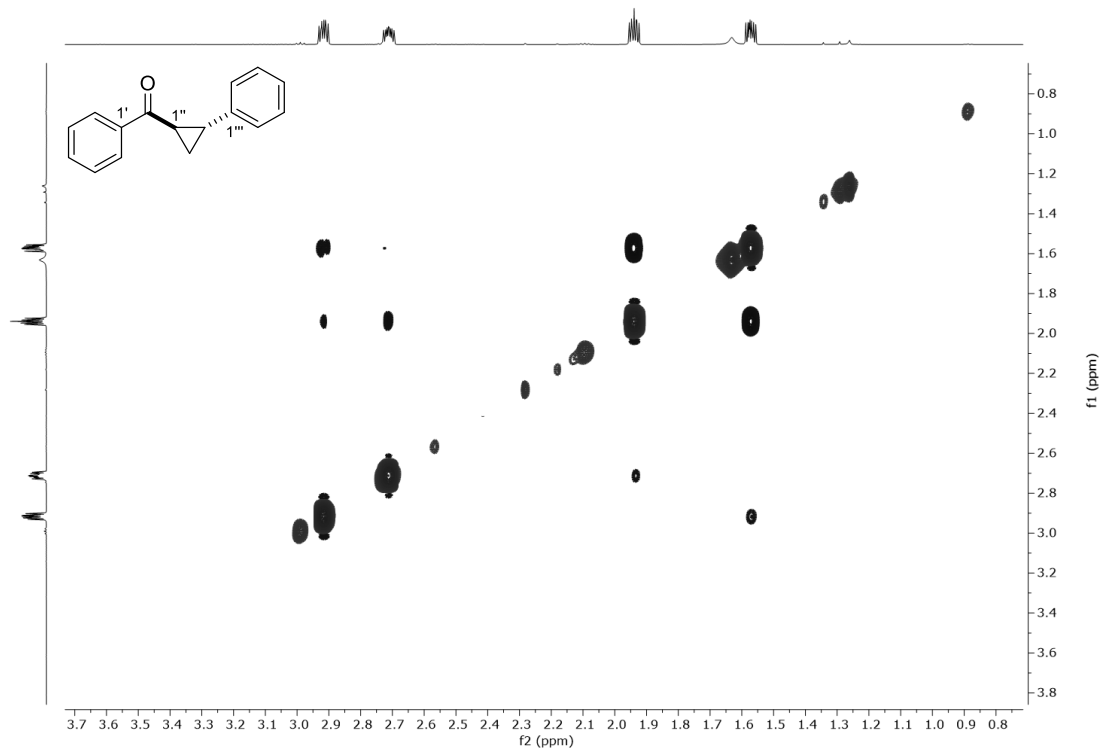


Abbildung 228: ^1H - ^1H -NOESY (600 MHz, 600 MHz, CDCl_3) von (1,2-*trans*)(Phenyl)-[2-phenylcyclopropyl]methanon (*trans*-30a).

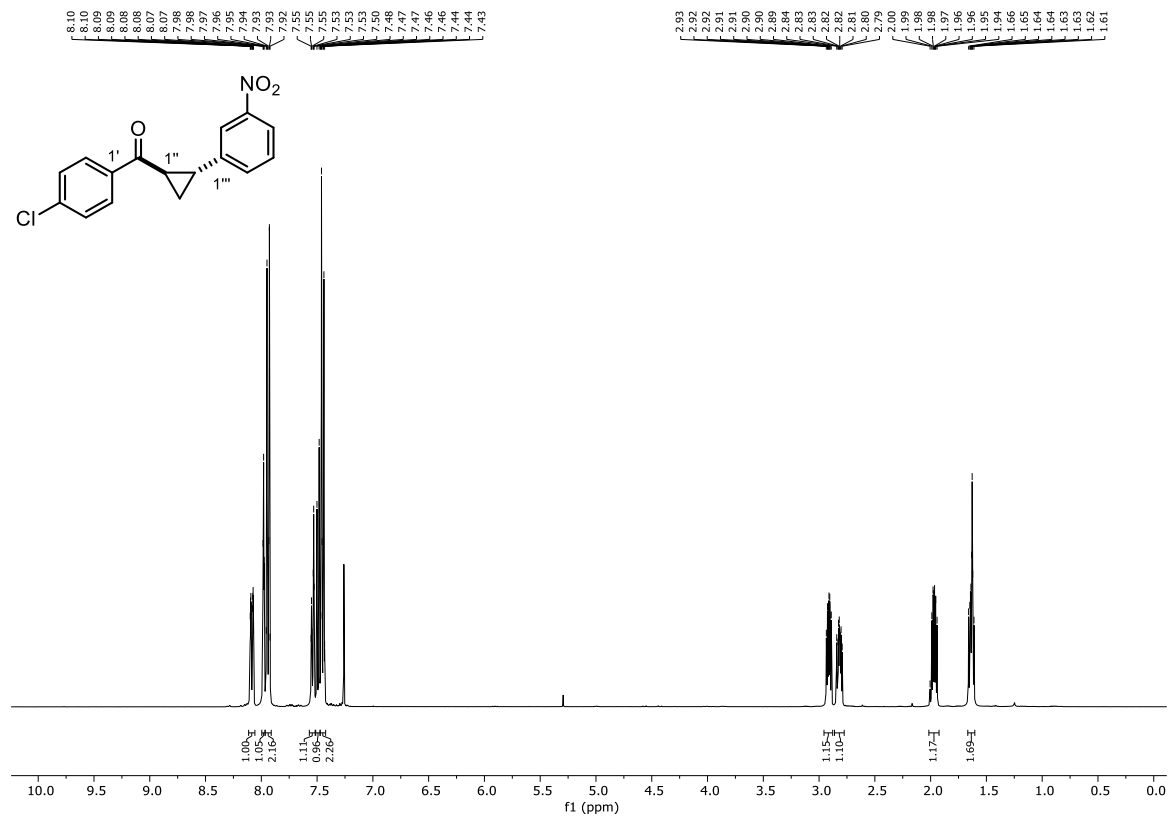
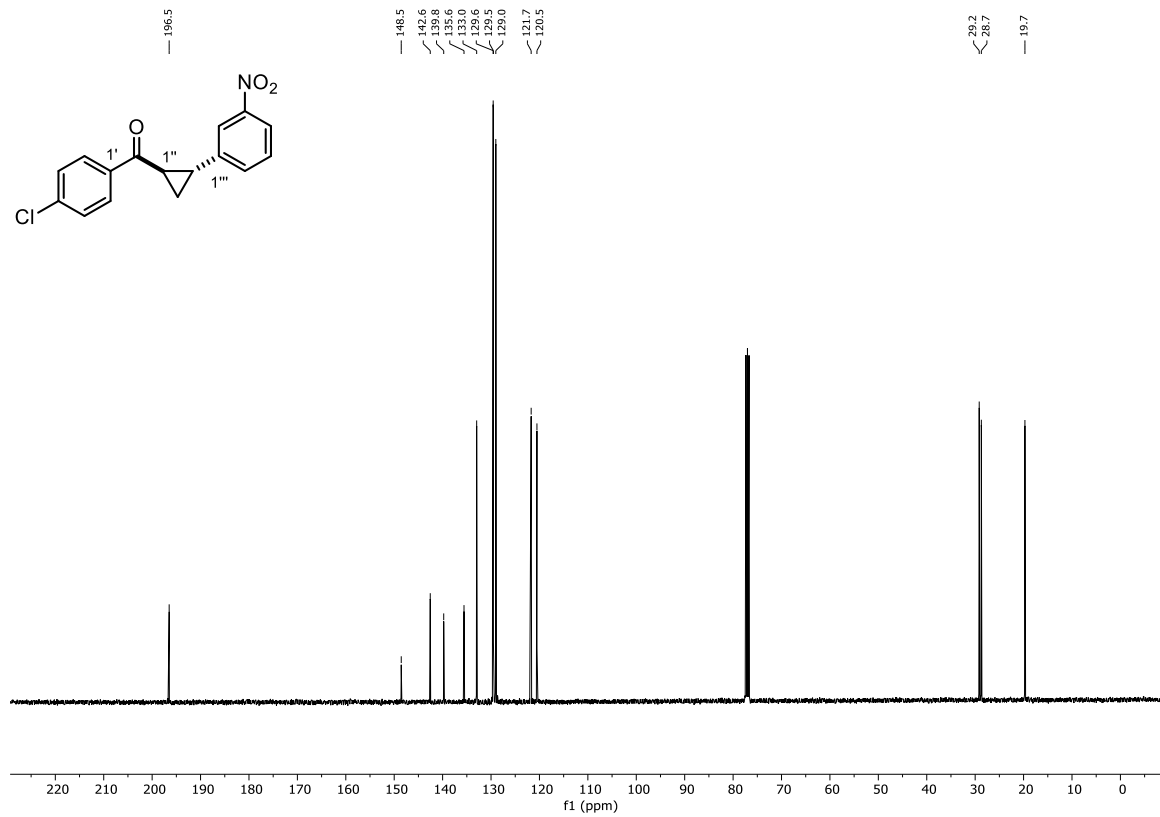
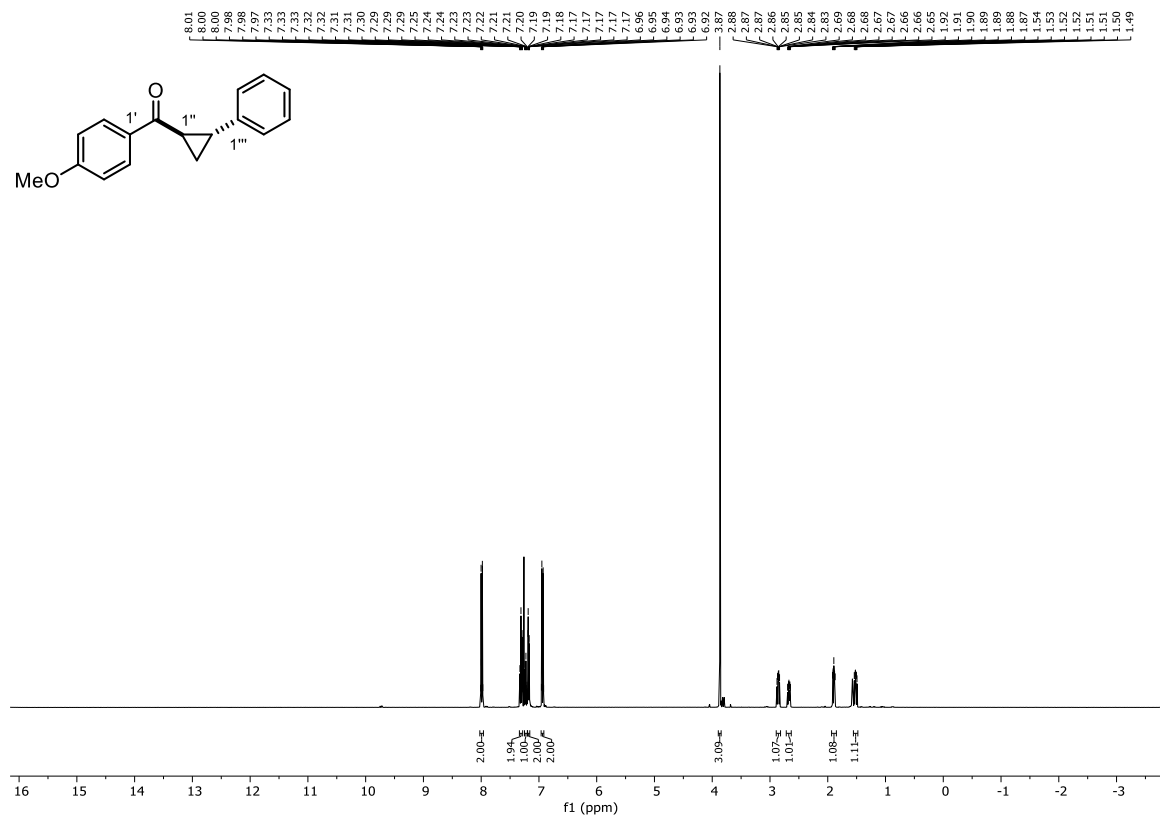
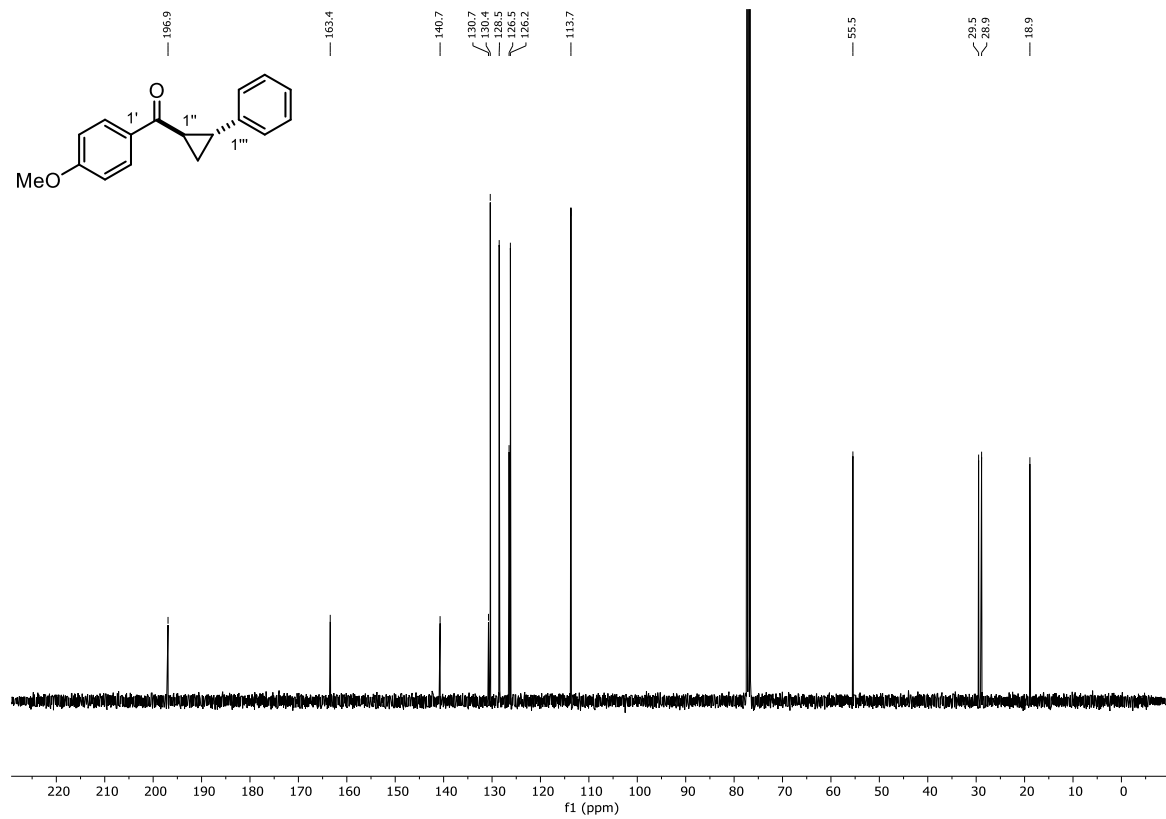
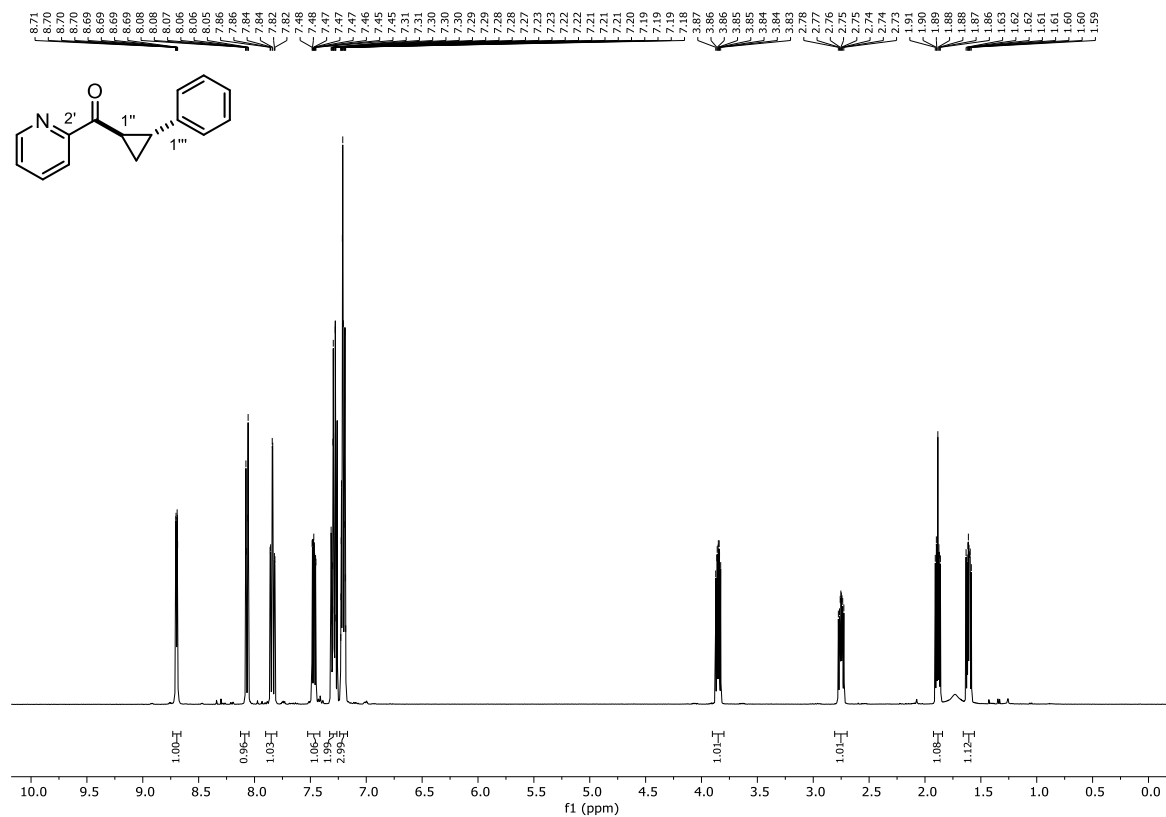
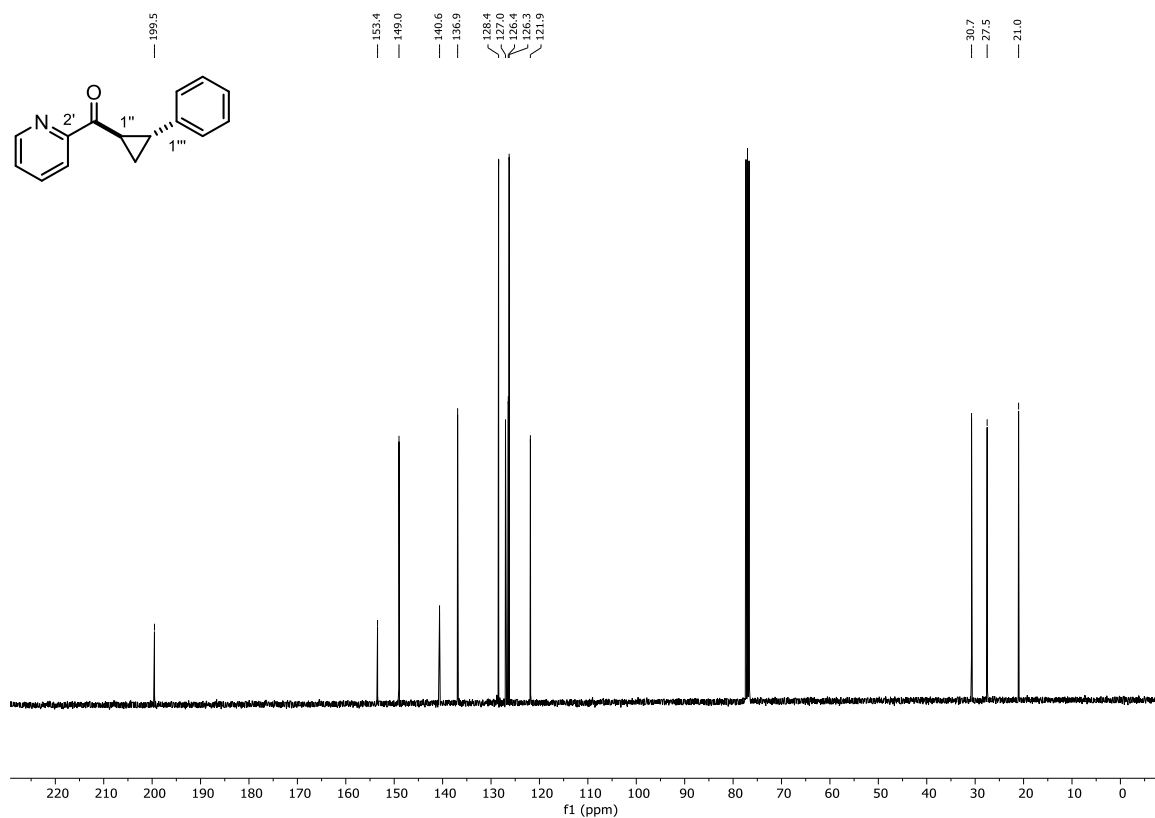
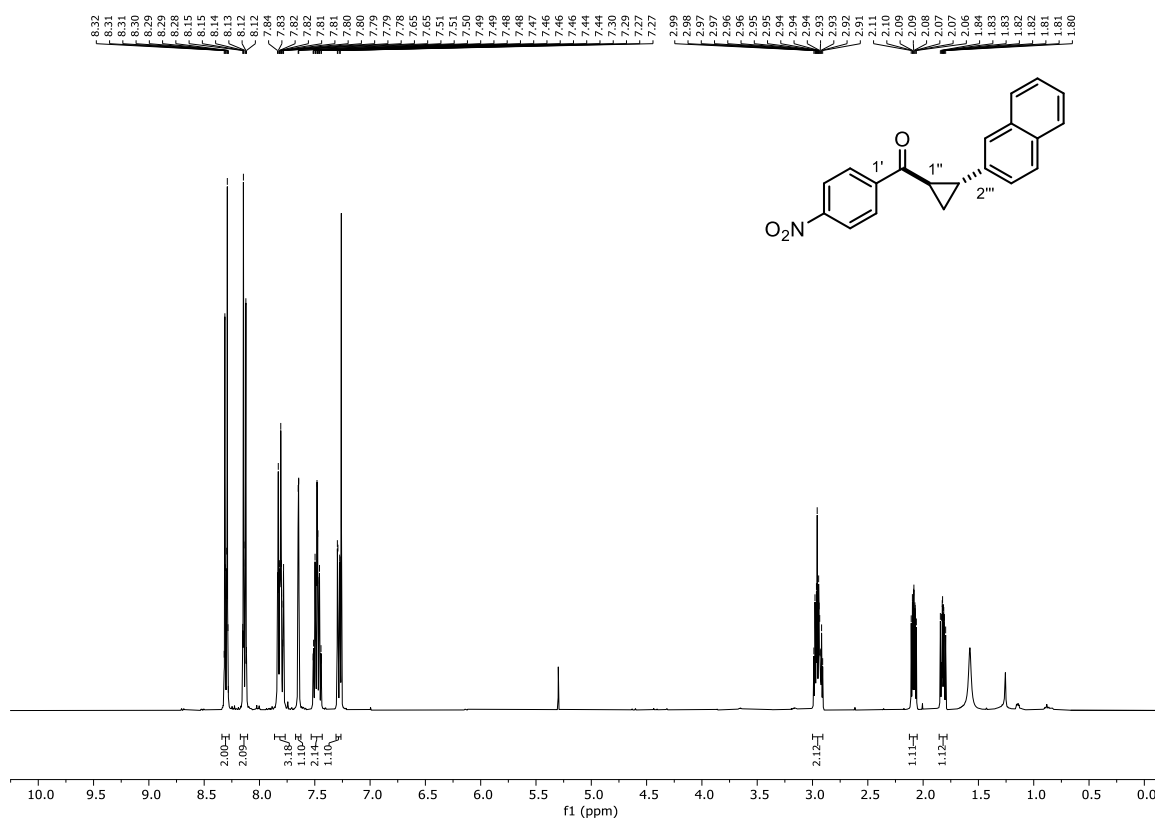
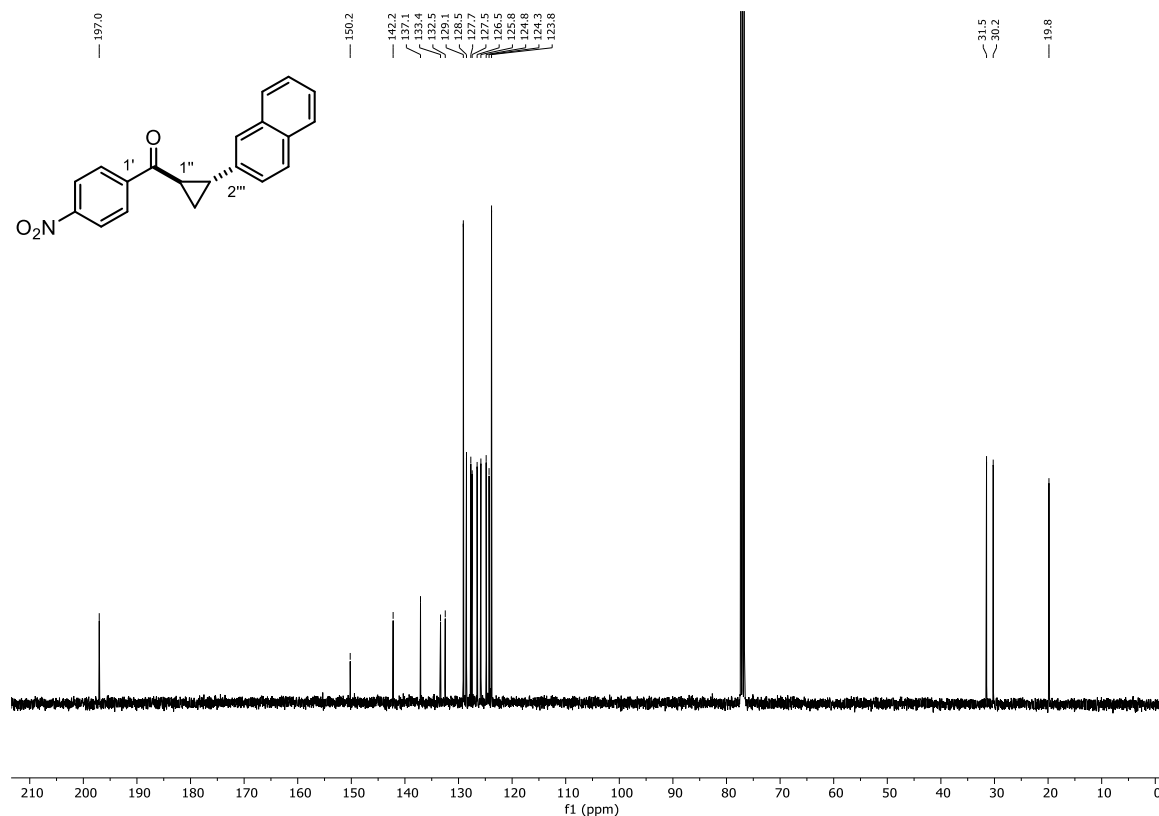
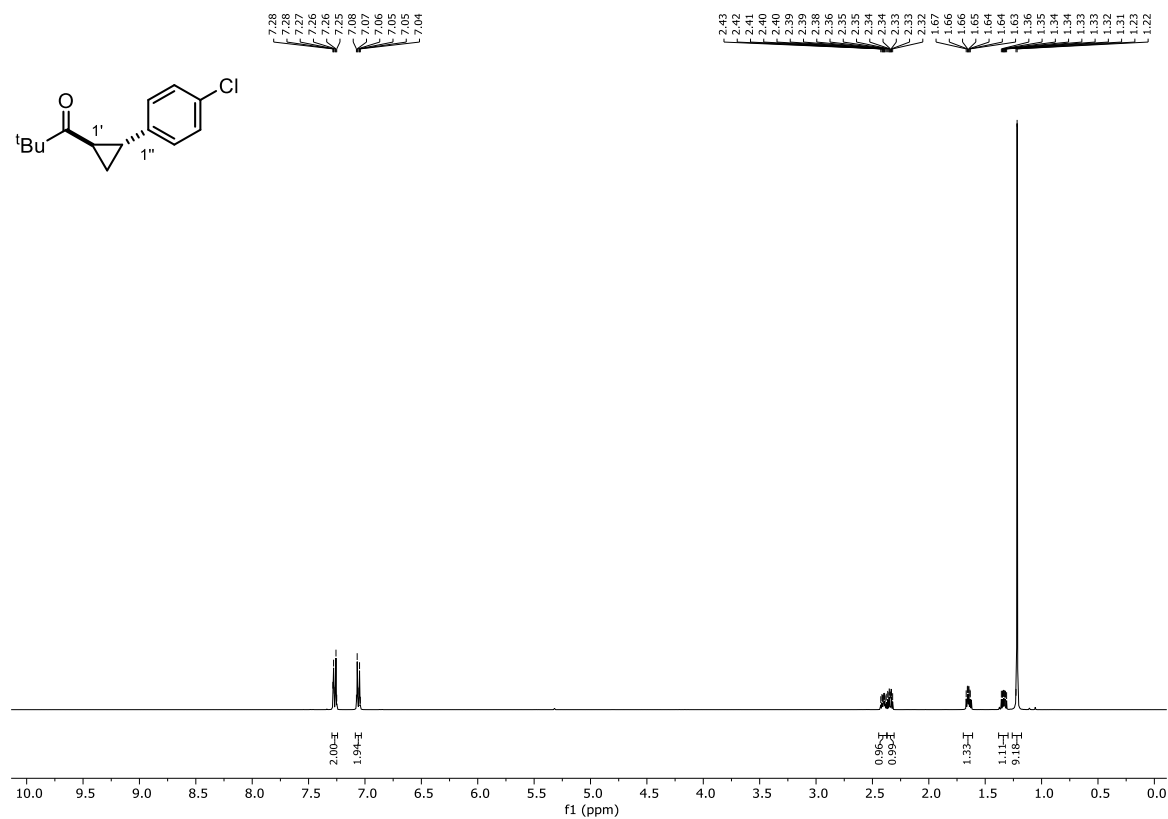


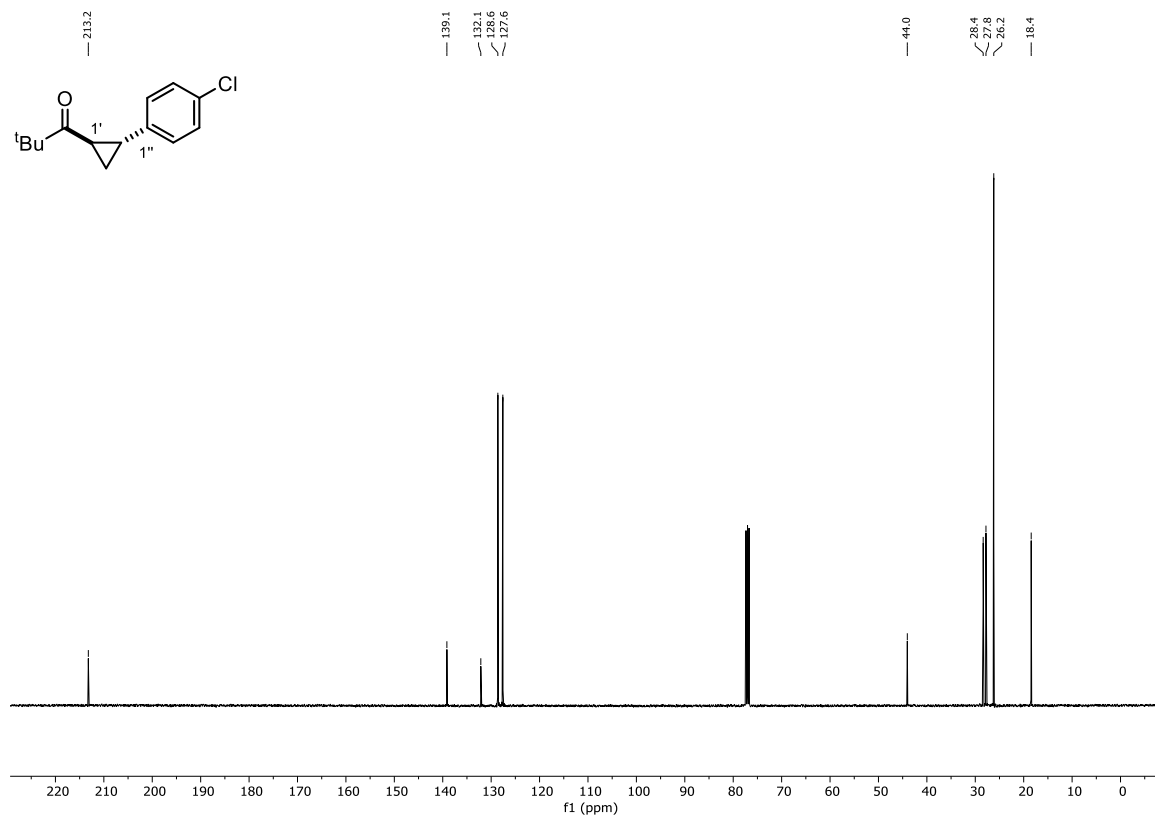
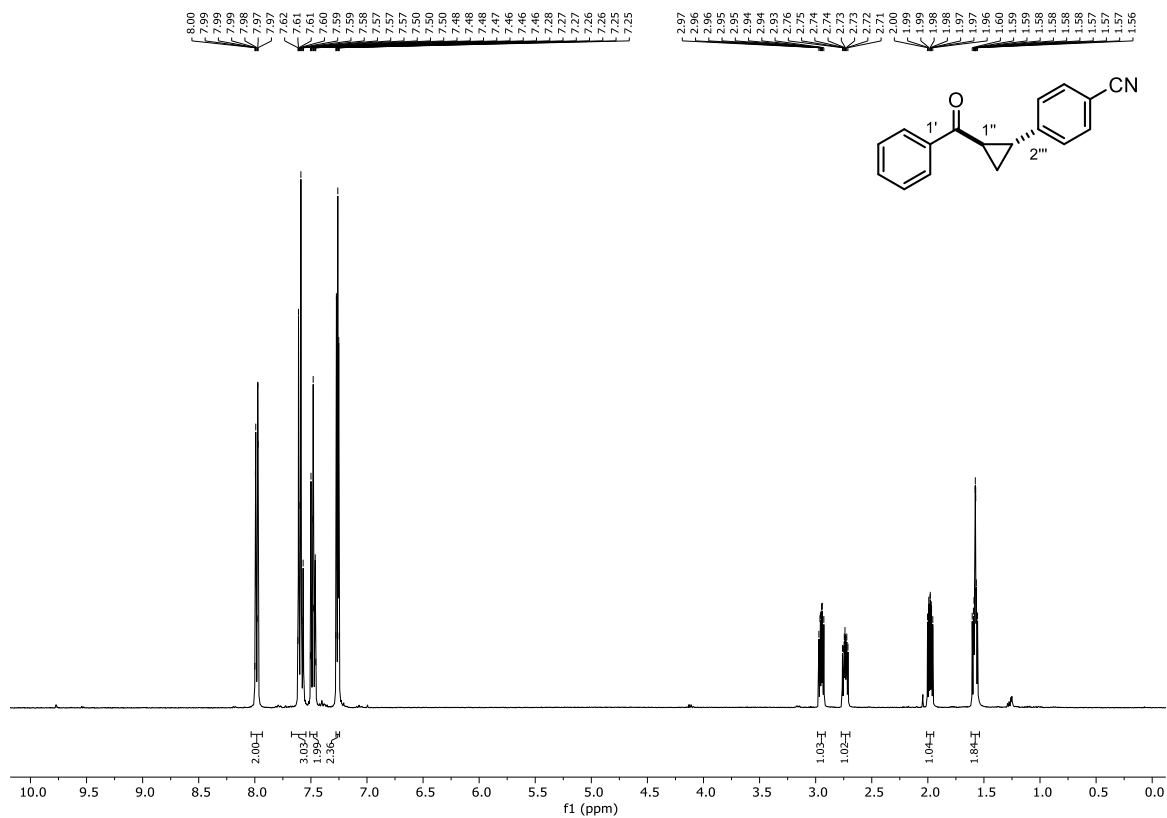
Abbildung 229: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von *trans*-(4-Chlorophenyl)-[2-(3-nitrophenyl)cyclopropyl]methanon (**30s**).

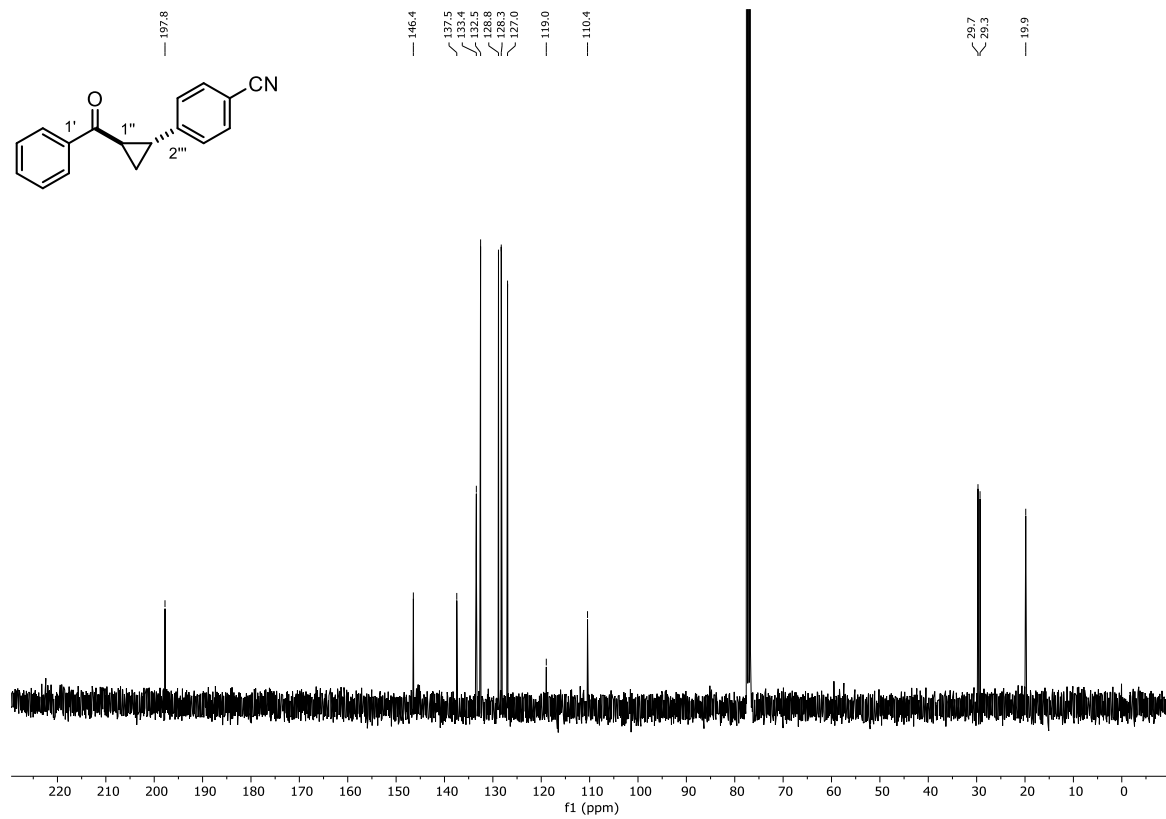
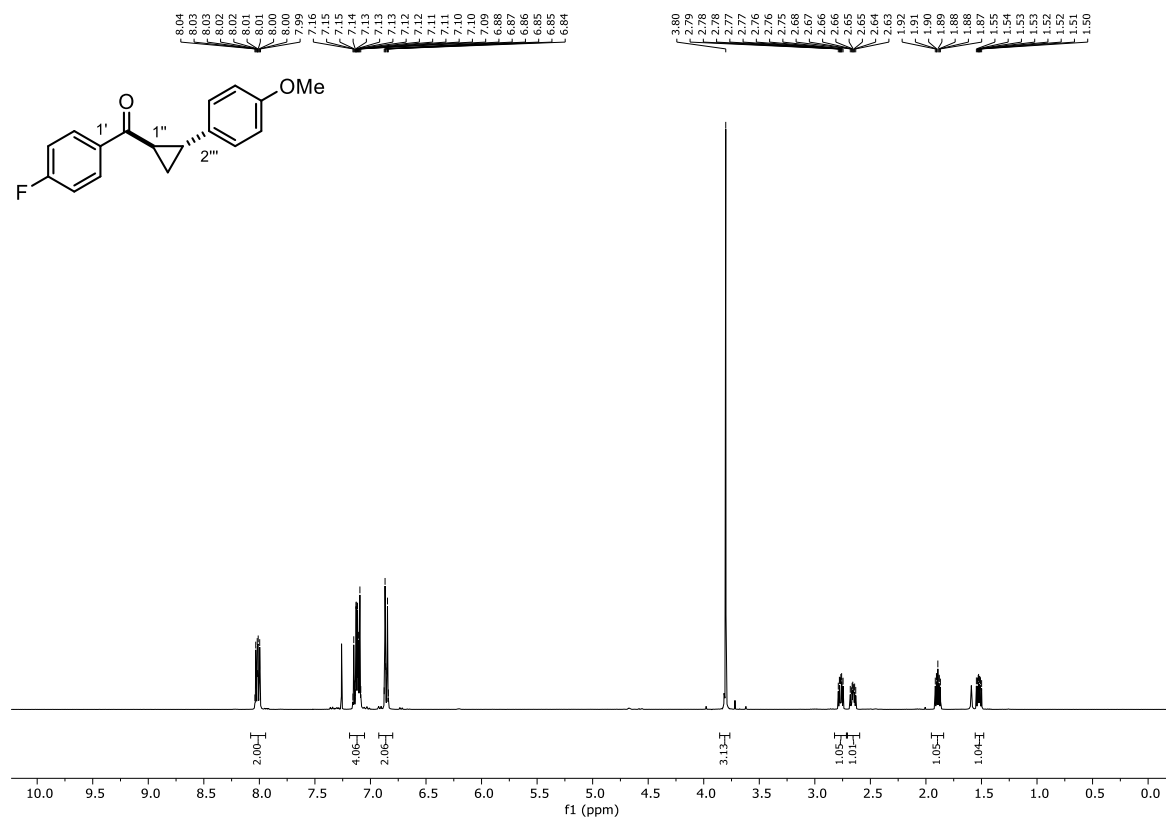
Abbildung 230: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von *trans*-(4-Chlorophenyl)-[2-(3-nitrophenyl)cyclopropyl]methanon (**30s**).Abbildung 231: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von *trans*-(4-Methoxyphenyl)-[2-phenylcyclopropyl]methanon (**30t**).

Abbildung 232: ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) von *trans*-(4-Methoxyphenyl)-[2-phenylcyclopropyl]methanon (**30t**).Abbildung 233: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von *trans*-(2-Pyridyl)-[2-phenylcyclopropyl]methanon (**30u**).

Abbildung 234: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von *trans*-(2-Pyridyl)-[2-phenylcyclopropyl]methanon (**30u**).Abbildung 235: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von *trans*-(4-Nitrophenyl)-[2-(2-naphthyl)cyclopropyl]methanon (**30v**).

Abbildung 236: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von *trans*-(4-Nitrophenyl)-[2-(2-naphthyl)cyclopropyl]methanon (**30v**).Abbildung 237: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von *trans*-(*tert*-Butyl)-[2-(4-chlorophenyl)cyclopropyl]methanon (**30w**).

Abbildung 238: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von *trans*-(*tert*-Butyl)-[2-(4-chlorophenyl)cyclopropyl]methanon (**30w**).Abbildung 239: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von *trans*-(Phenyl)-[2-(4-cyanophenyl)cyclopropyl]methanon (**30x**).

Abbildung 240: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von *trans*-(Phenyl)-[2-(4-cyanophenyl)cyclopropyl]methanon (**30x**).Abbildung 241: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von *trans*-(4-Fluorophenyl)-[2-(4-methoxyphenyl)cyclopropyl]methanon (**30y**).

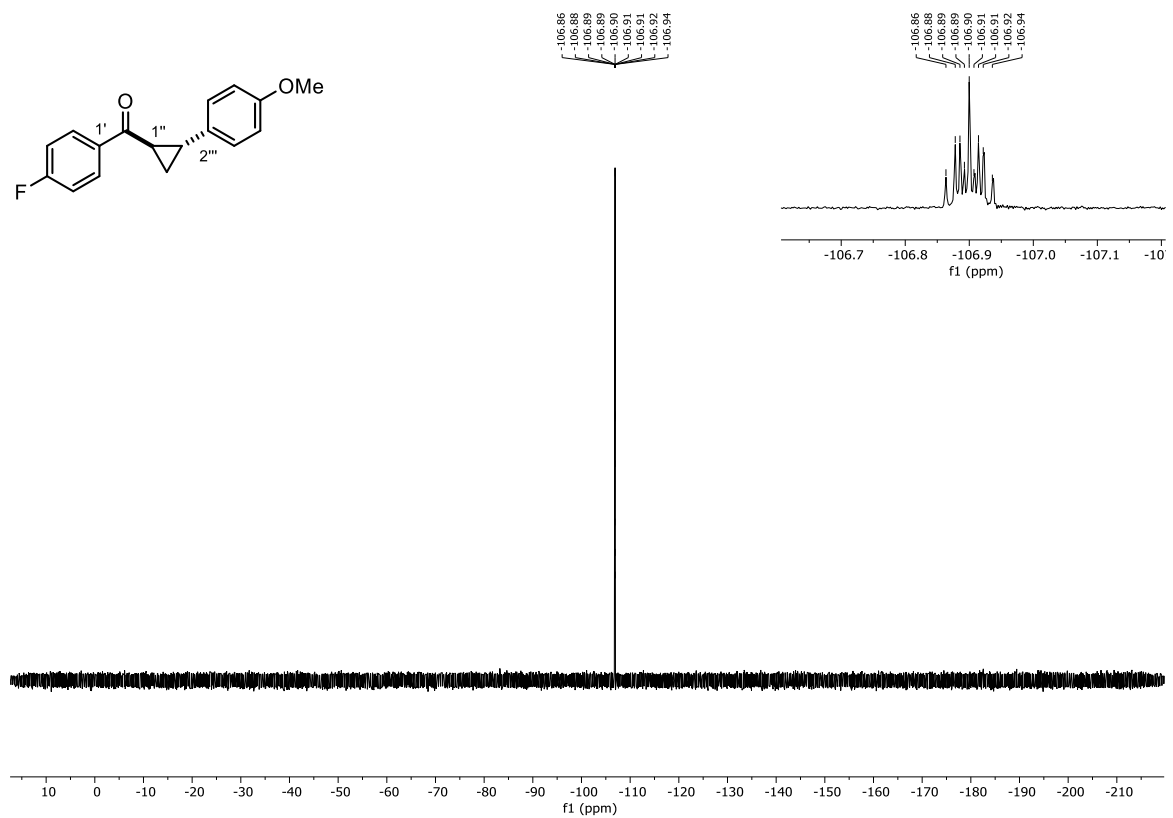


Abbildung 242: ^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3) von *trans*-(4-Fluorophenyl)-[2-(4-methoxyphenyl)cyclopropyl]methanon (**30y**).

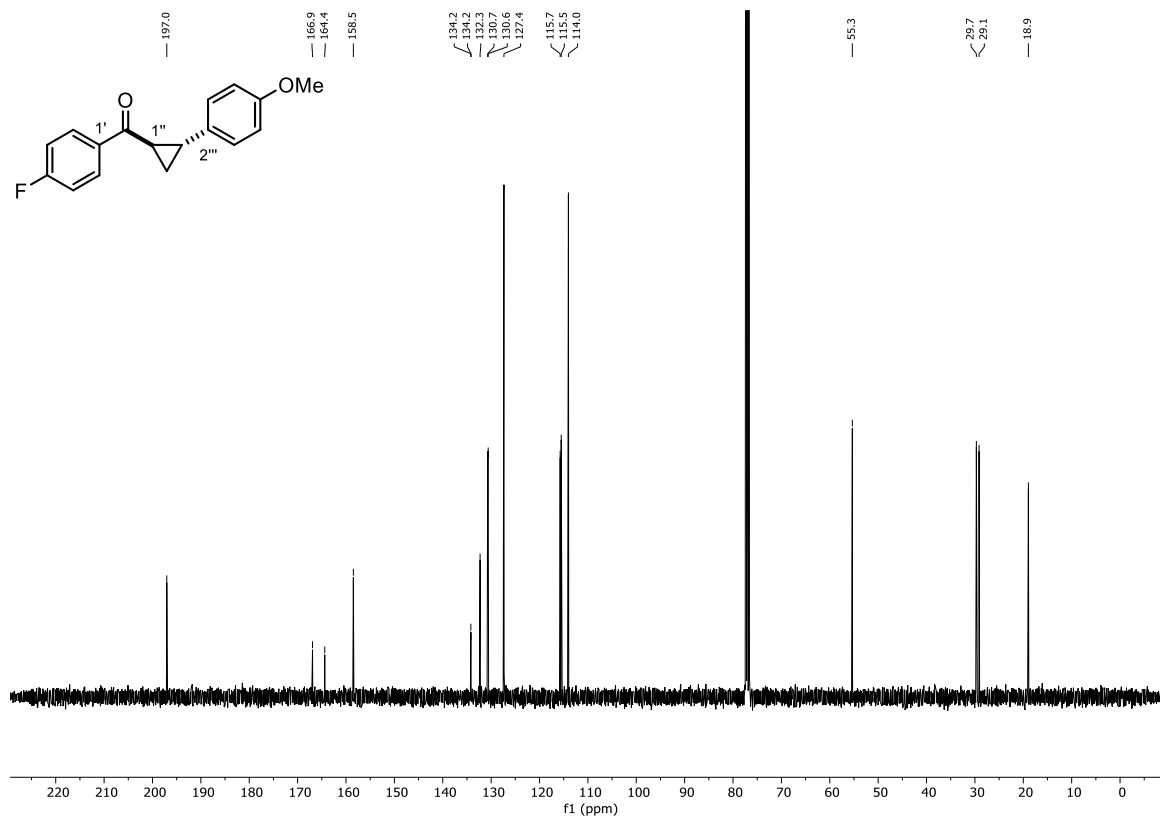
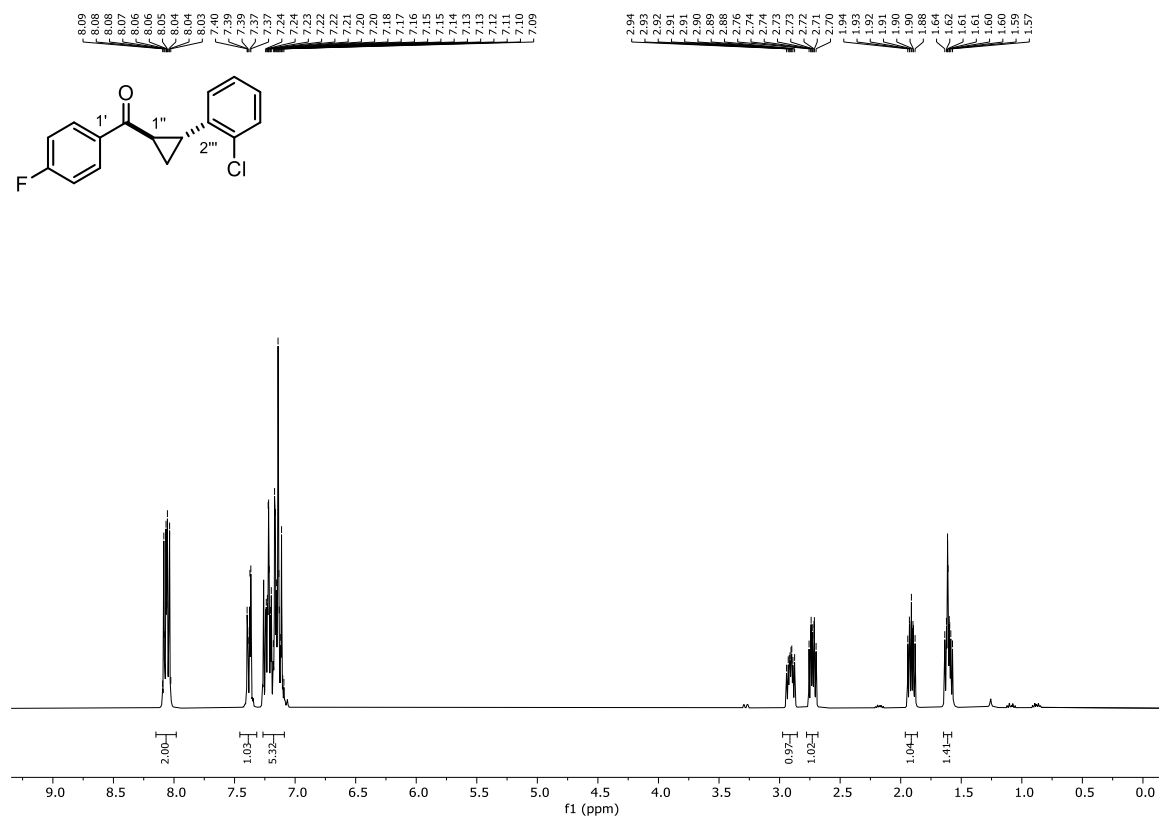
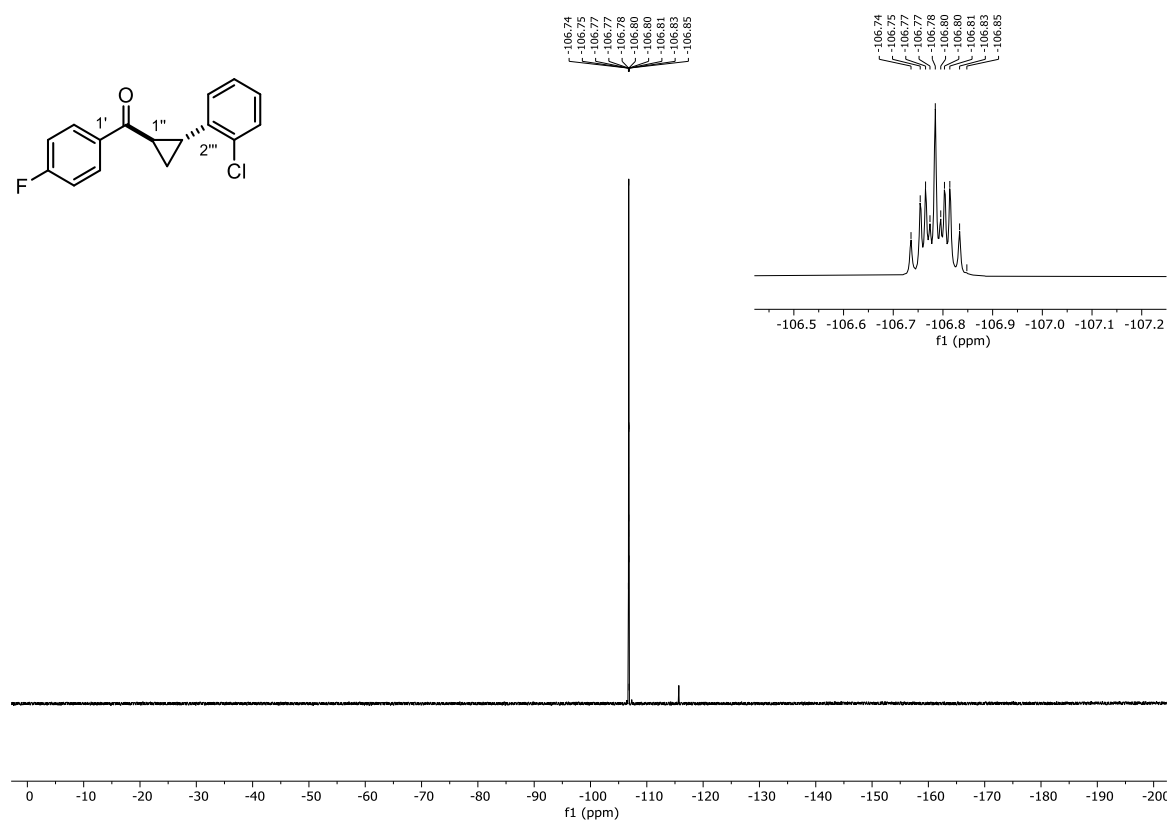
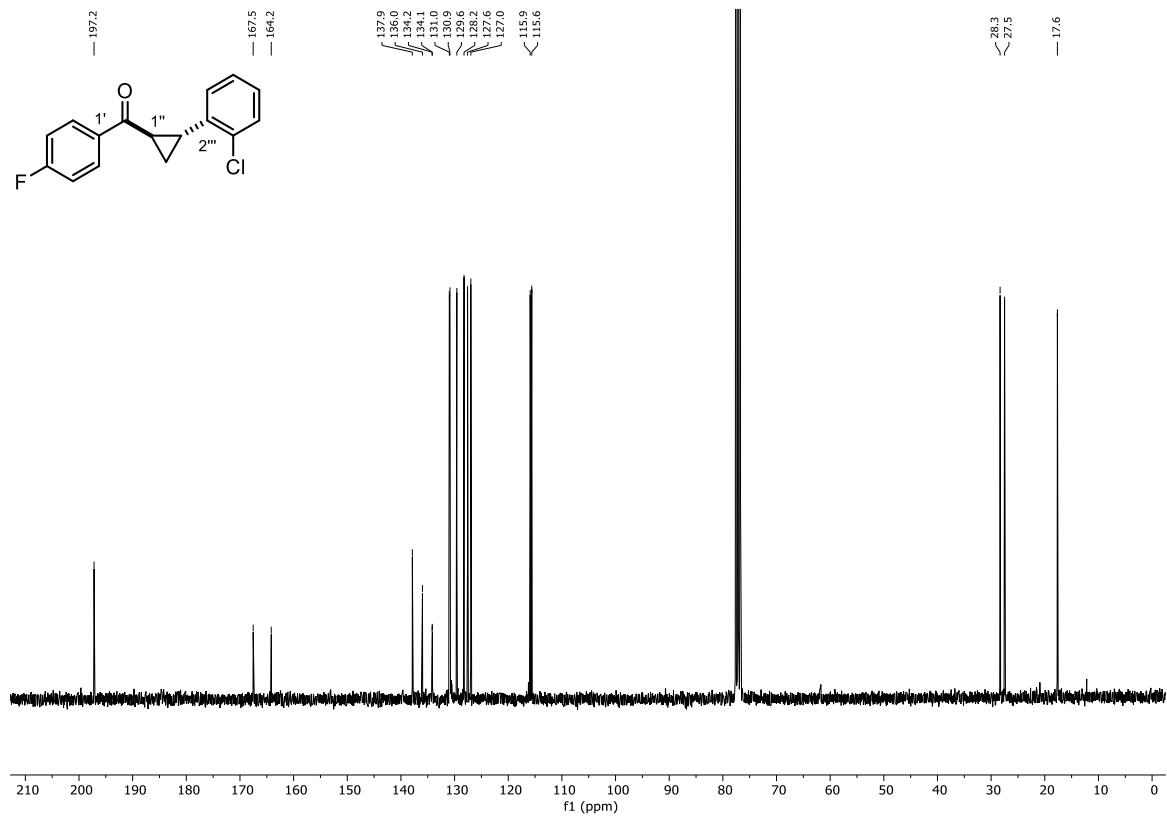
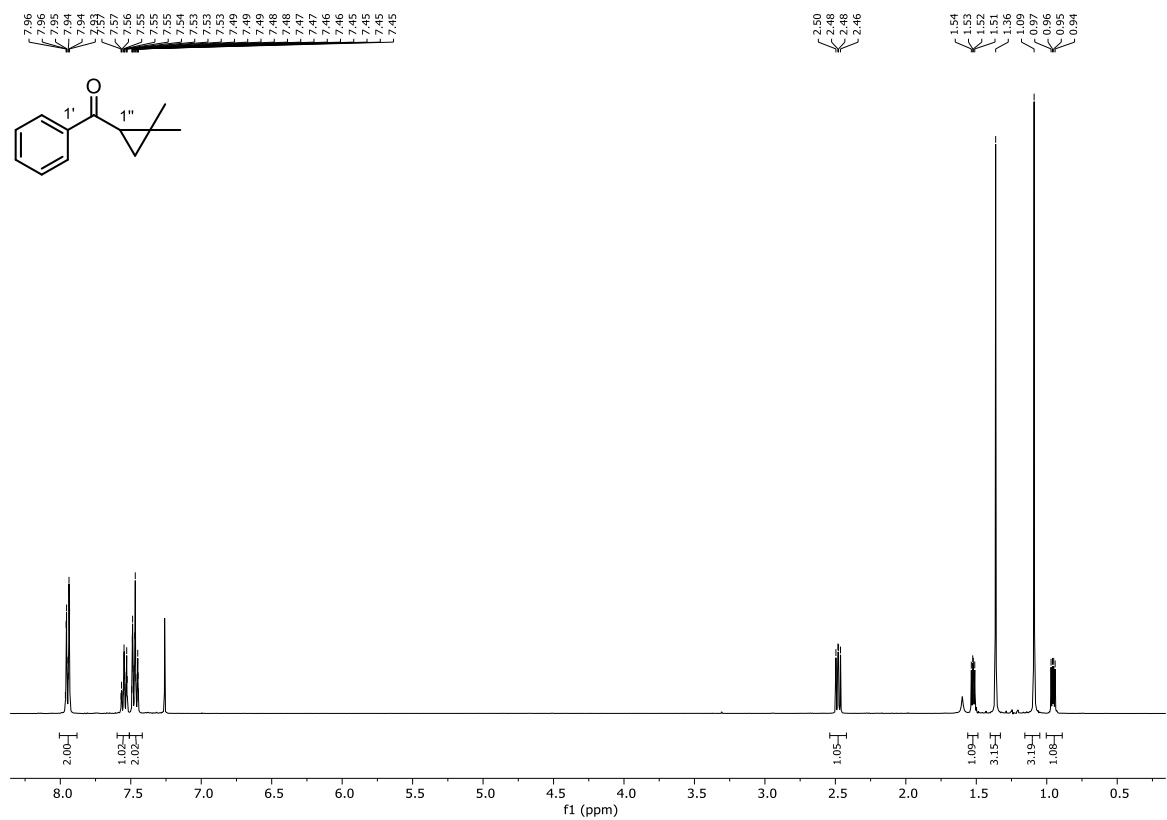
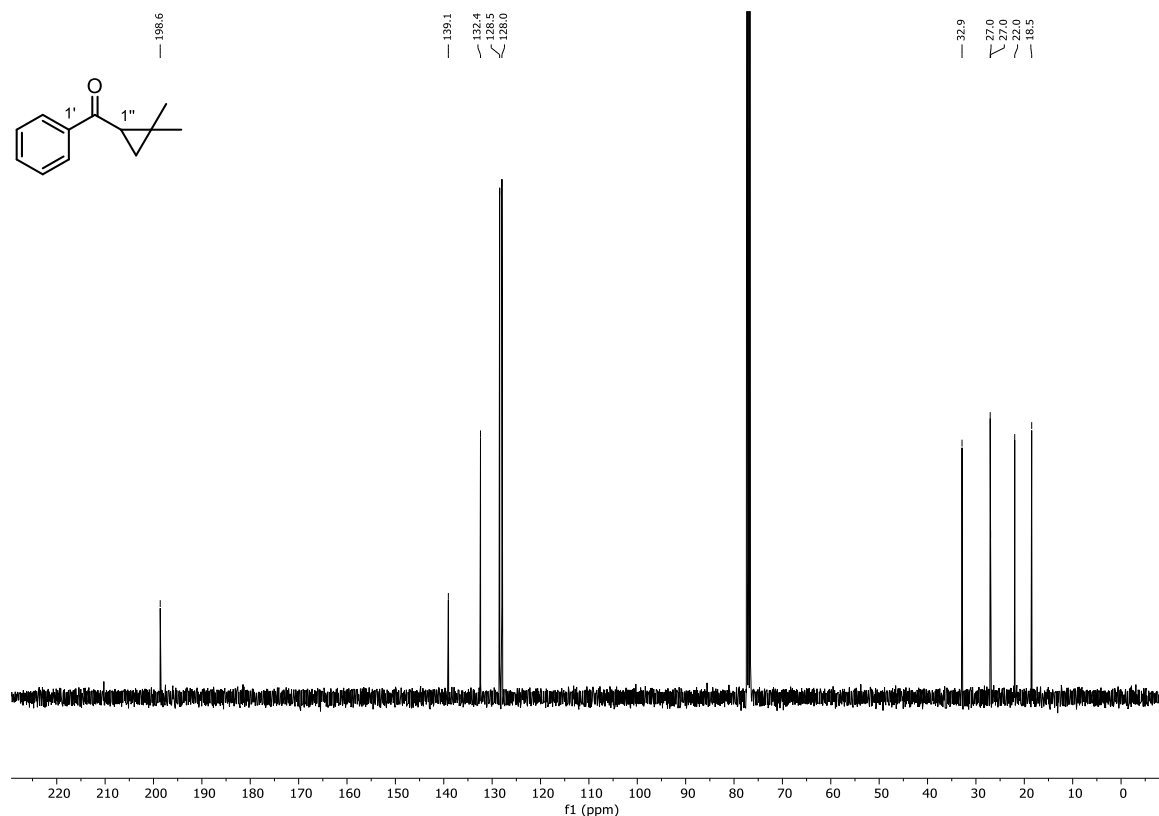
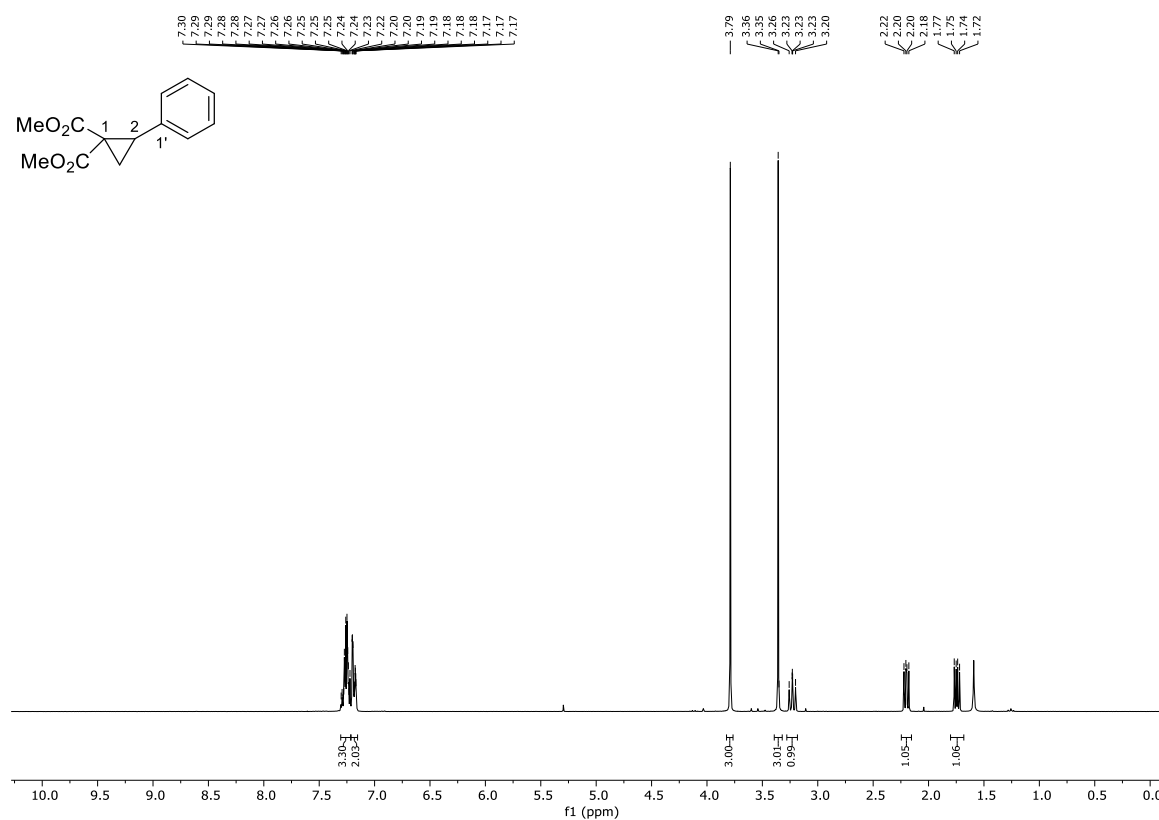
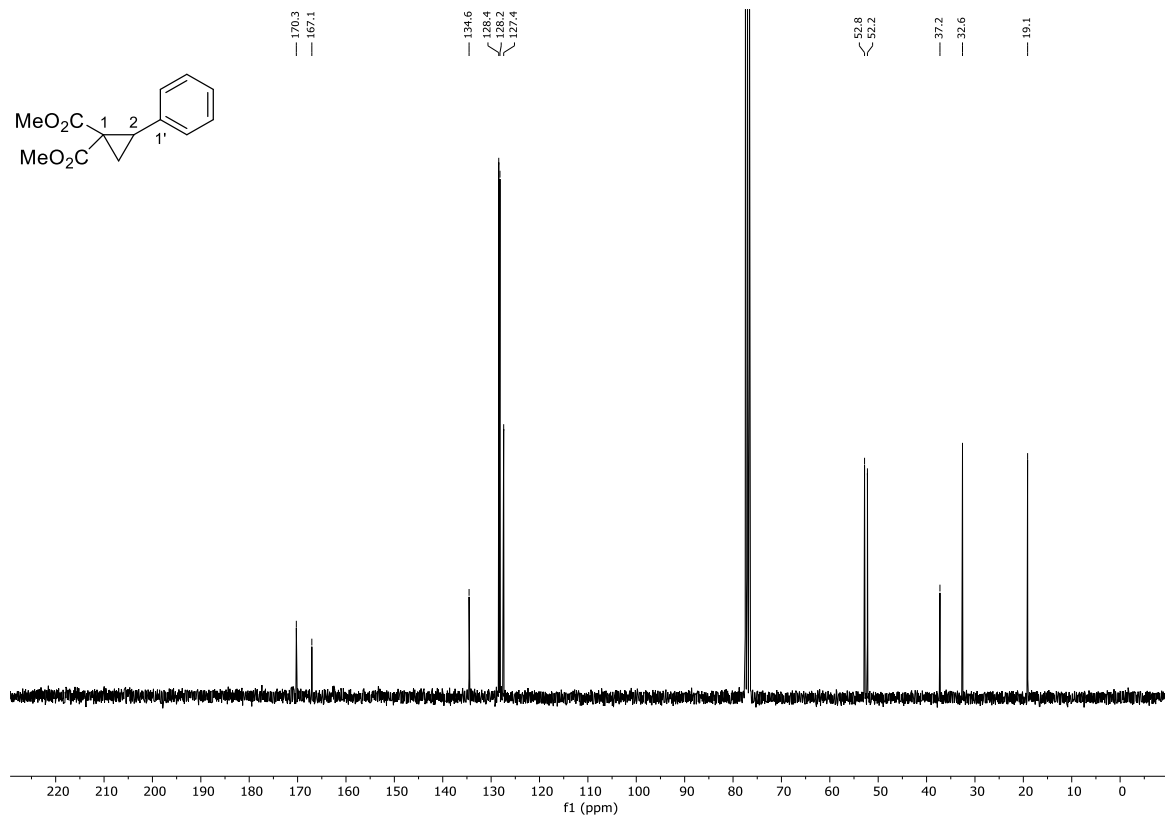
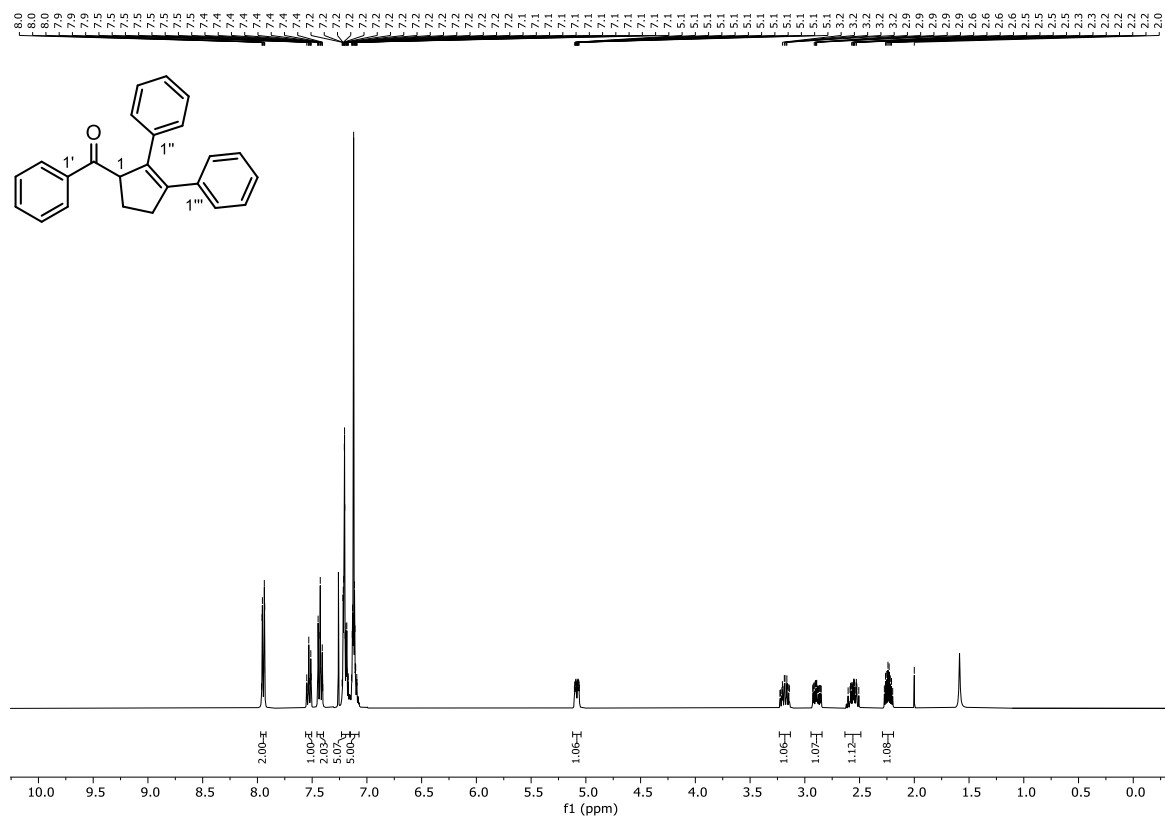


Abbildung 243: ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) von *trans*-(4-Fluorophenyl)-[2-(4-methoxyphenyl)cyclopropyl]methanon (**30y**).

Abbildung 244: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von *trans*-(4-Fluorophenyl)-[2-(2-chlorophenyl)cyclopropyl]methanon (**30z**).Abbildung 245: ¹⁹F-NMR (373 MHz, CDCl₃) von *trans*-(4-Fluorophenyl)-[2-(2-chlorophenyl)cyclopropyl]methanon (**30z**).

Abbildung 246: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von *trans*-(4-Fluorphenyl)-[2-(2-chlorophenyl)cyclopropyl]methanon (**30z**).Abbildung 247: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von (2,2-Dimethylcyclopropyl)(phenyl)methanon (**30aa**).

Abbildung 248: ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) von (2,2-Dimethylcyclopropyl)(phenyl)methanon (30aa).Abbildung 249: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von 2-Phenyl-1,1-dimethoxycarbonylcyclopropan (30ab).

Abbildung 250: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 2-Phenyl-1,1-dimethoxycarbonylcyclopropan (**30ab**).Abbildung 251: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von (2,3-Diphenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**108a**).

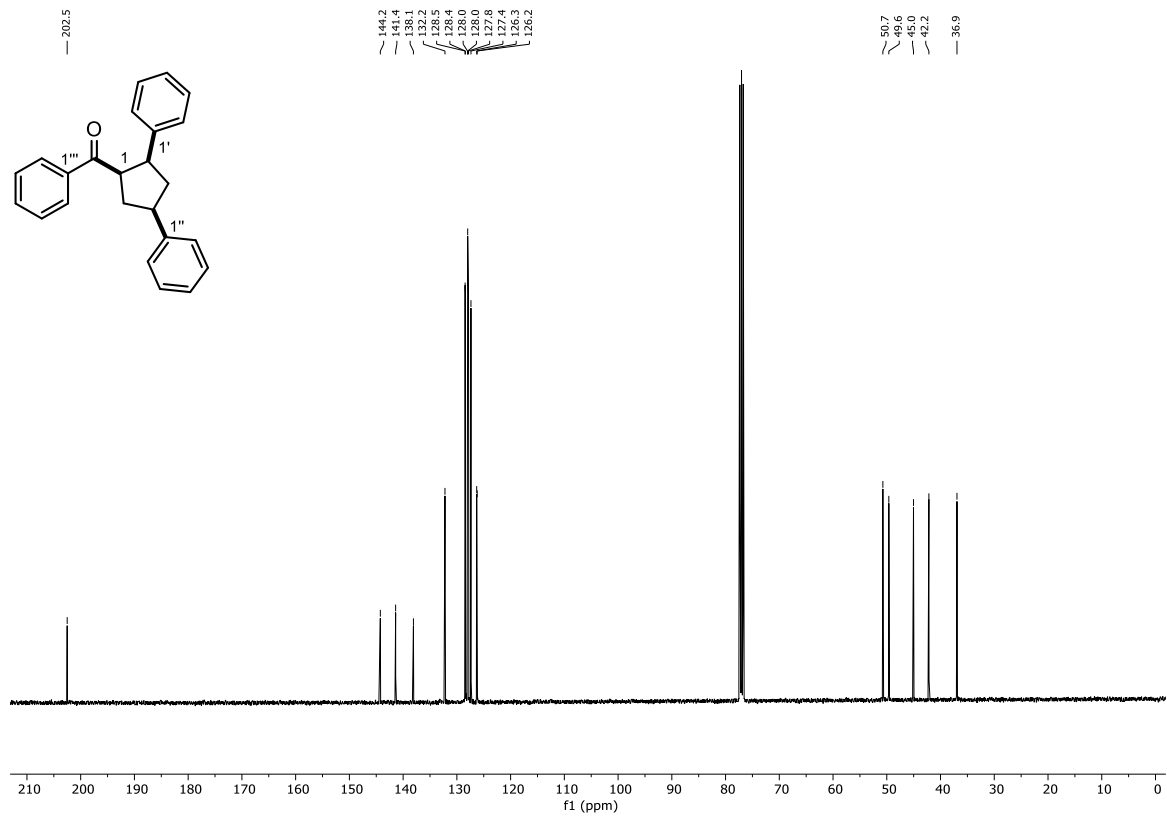


Abbildung 254: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von (1,2-*cis*)(1,4-*cis*)(2,4-Diphenylcyclopentan-1-yl)(phenyl)methanon (*cis,cis*-57a).

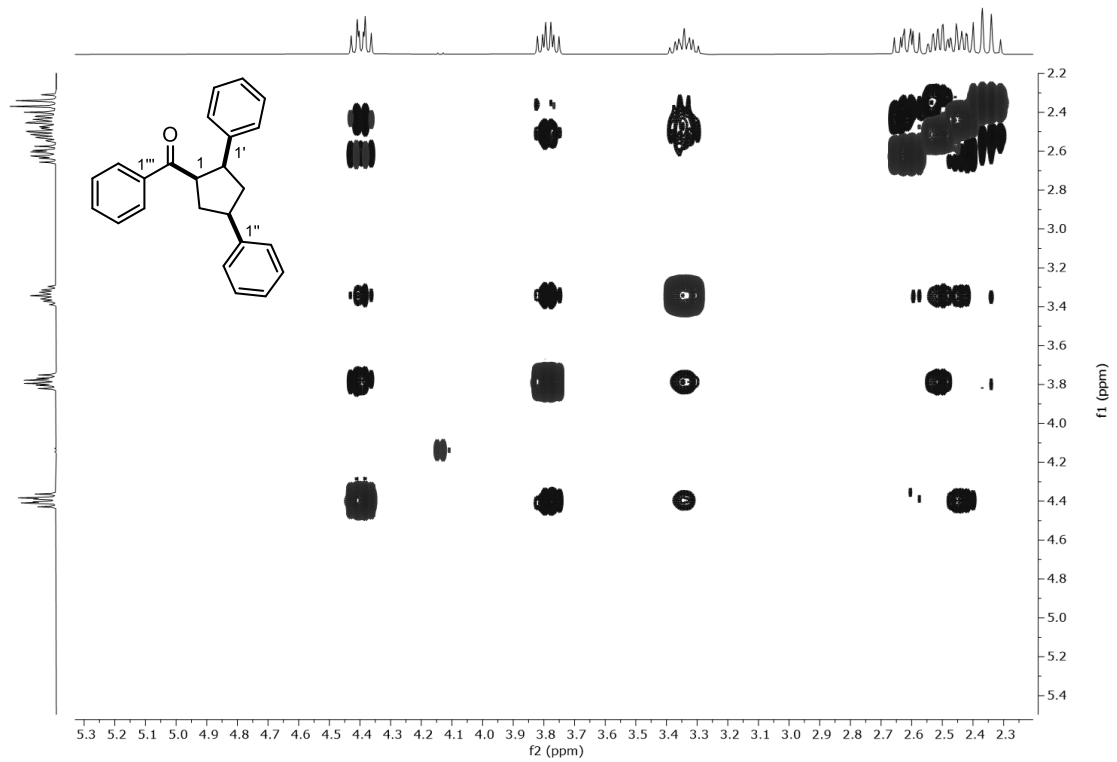


Abbildung 255: ¹H-¹H-NOESY (400 MHz, 400 MHz, CDCl₃) von (1,2-*cis*)(1,4-*cis*)(2,4-Diphenylcyclopentan-1-yl)(phenyl)methanon (*cis,cis*-57a).

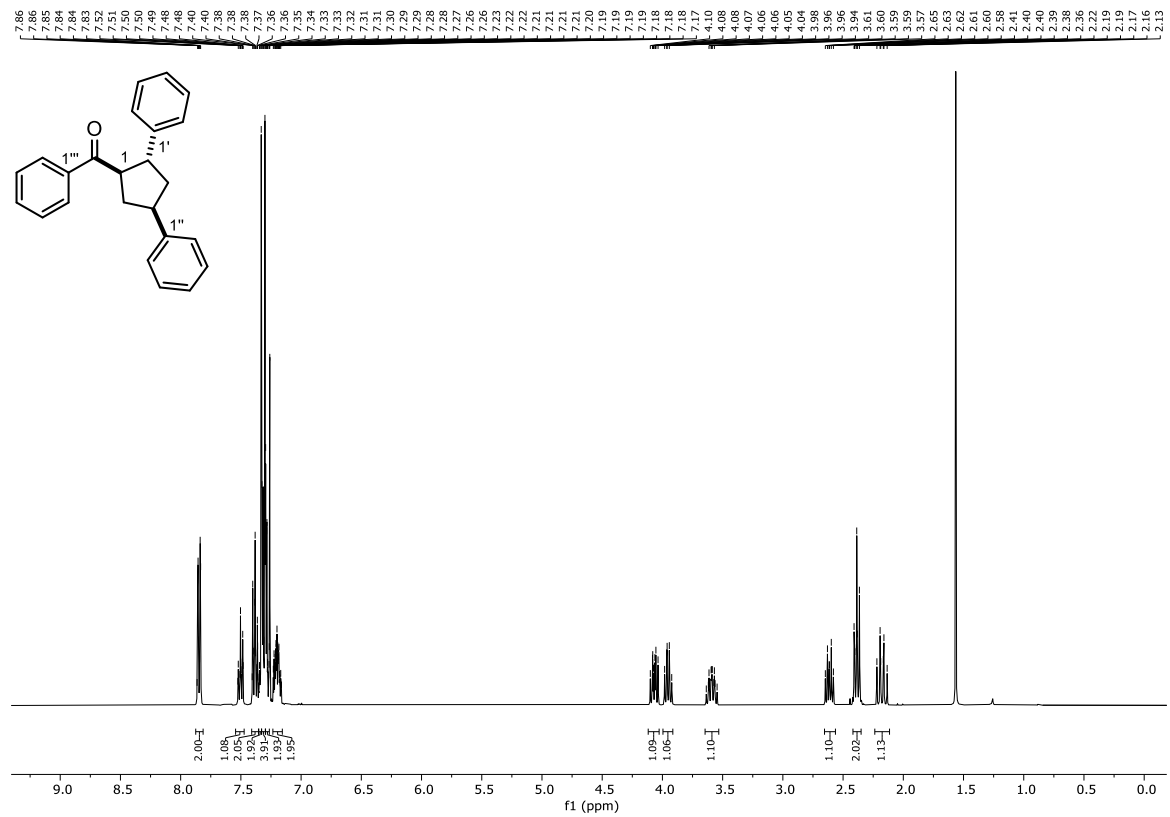


Abbildung 256: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von (1,2-*trans*)(1,4-*cis*)(2,4-Diphenylcyclopentan-1-yl)(phenyl)methanon (*trans,cis*-57a).

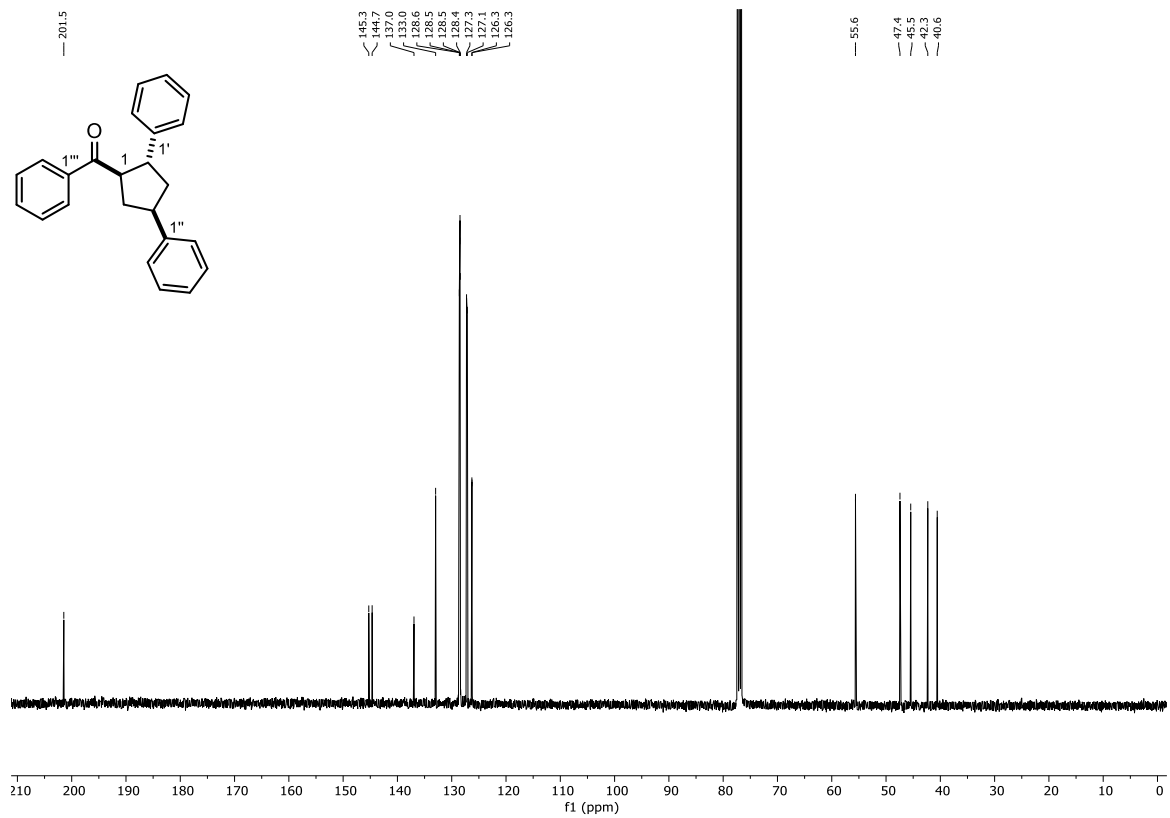


Abbildung 257: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von (1,2-*trans*)(1,4-*cis*)(2,4-Diphenylcyclopentan-1-yl)(phenyl)methanon (*trans,cis*-57a).

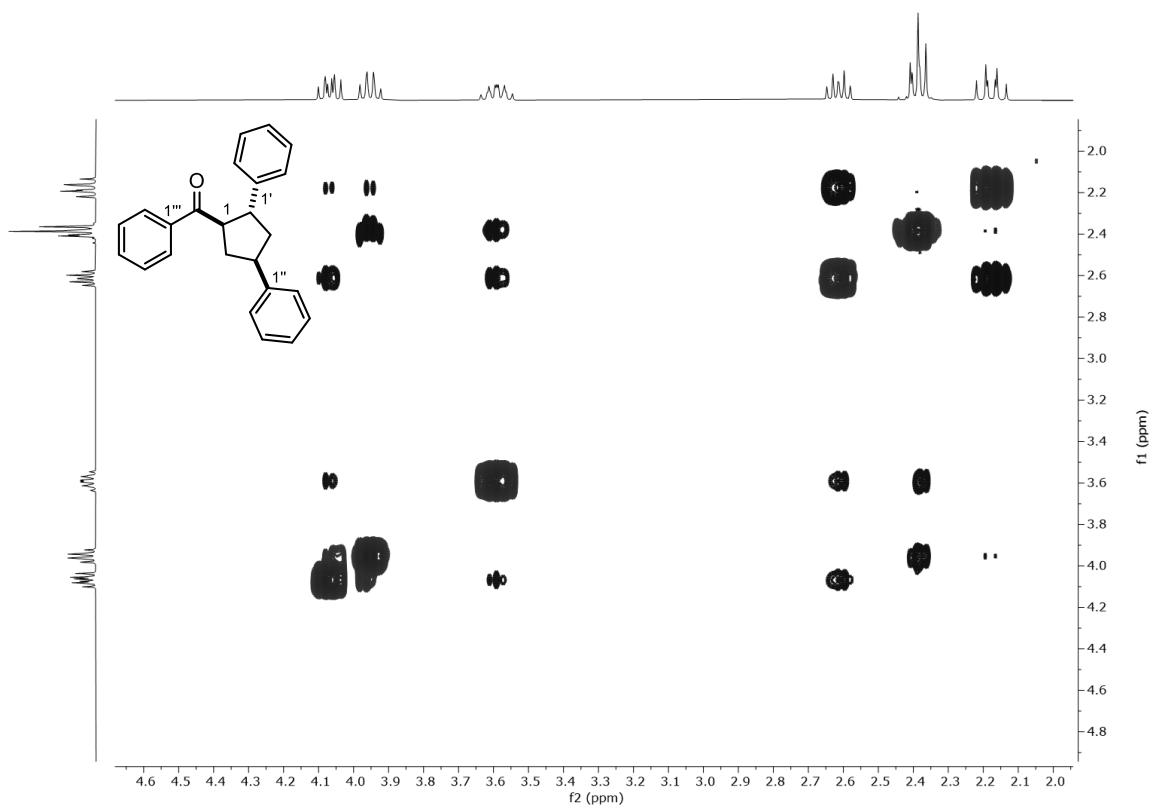


Abbildung 258: ^1H - ^1H -NOESY (400 MHz, 400 MHz, CDCl_3) von (1,2-*trans*)(1,4-*cis*)(2,4-Diphenylcyclopentan-1-yl)(phenyl)methanon (*trans,cis*-57a).

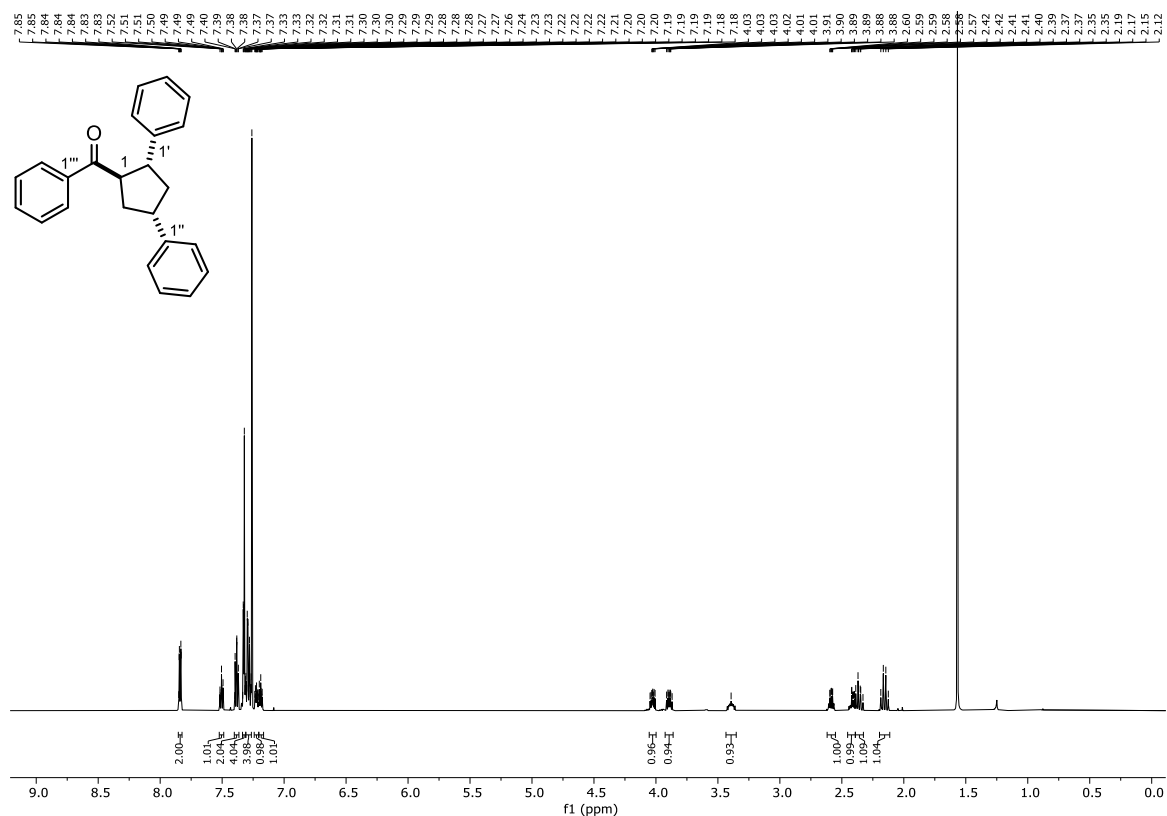


Abbildung 259: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von (1,2-*trans*)(1,4-*trans*)(2,4-Diphenylcyclopentan-1-yl)(phenyl)methanon (*trans,trans*-57a).

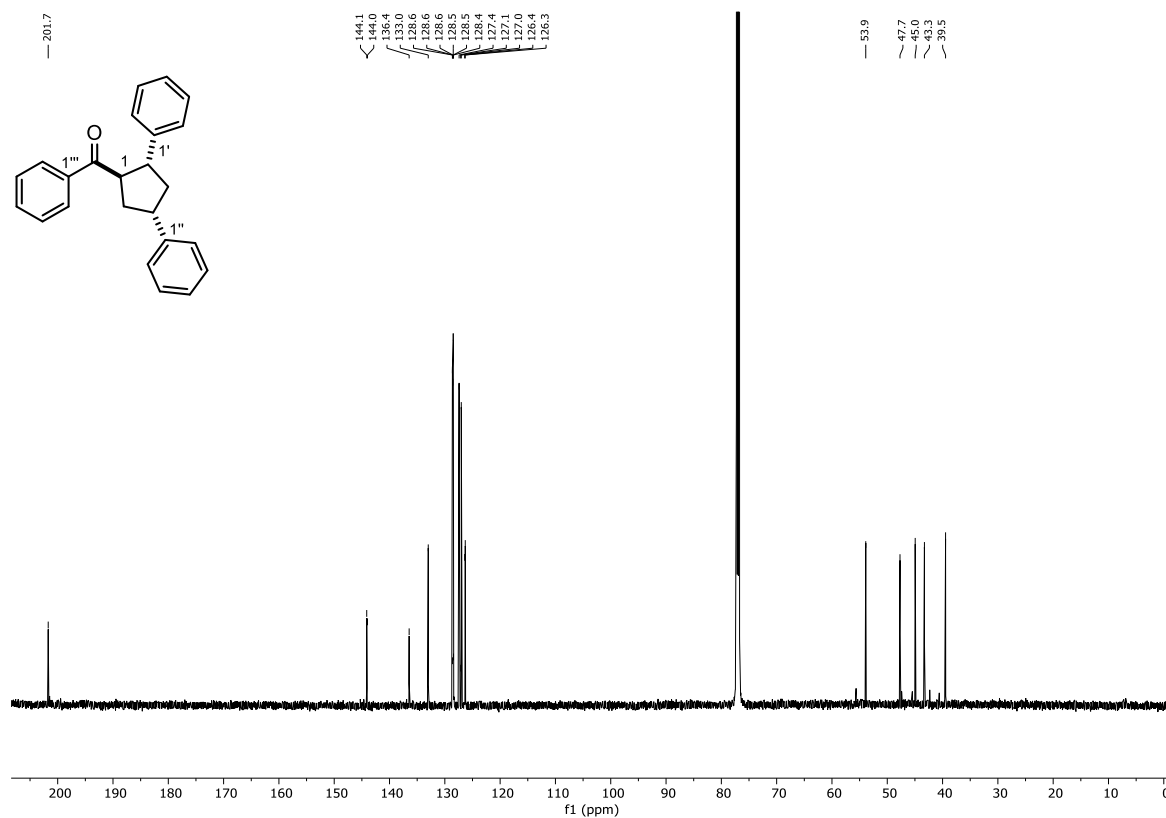


Abbildung 260: ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3) von (1,2-*trans*)(1,4-*trans*)(2,4-Diphenylcyclopentan-1-yl)(phenyl)methanon (*trans,trans*-57a).

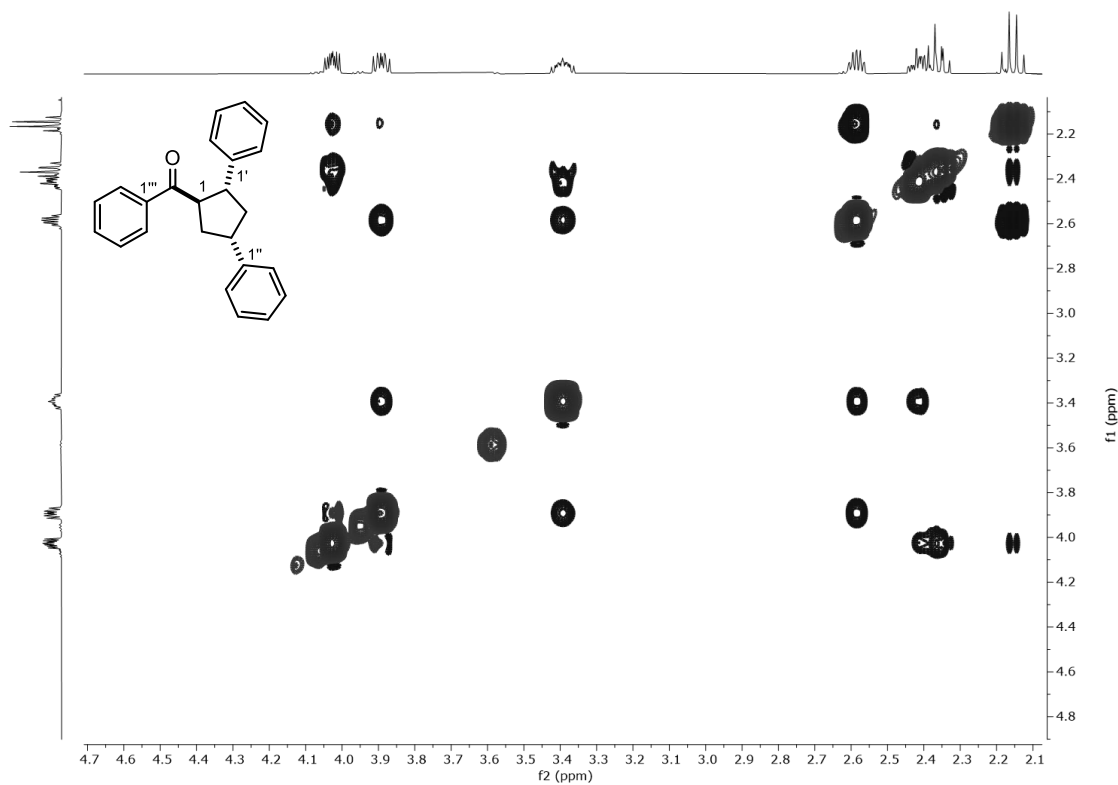
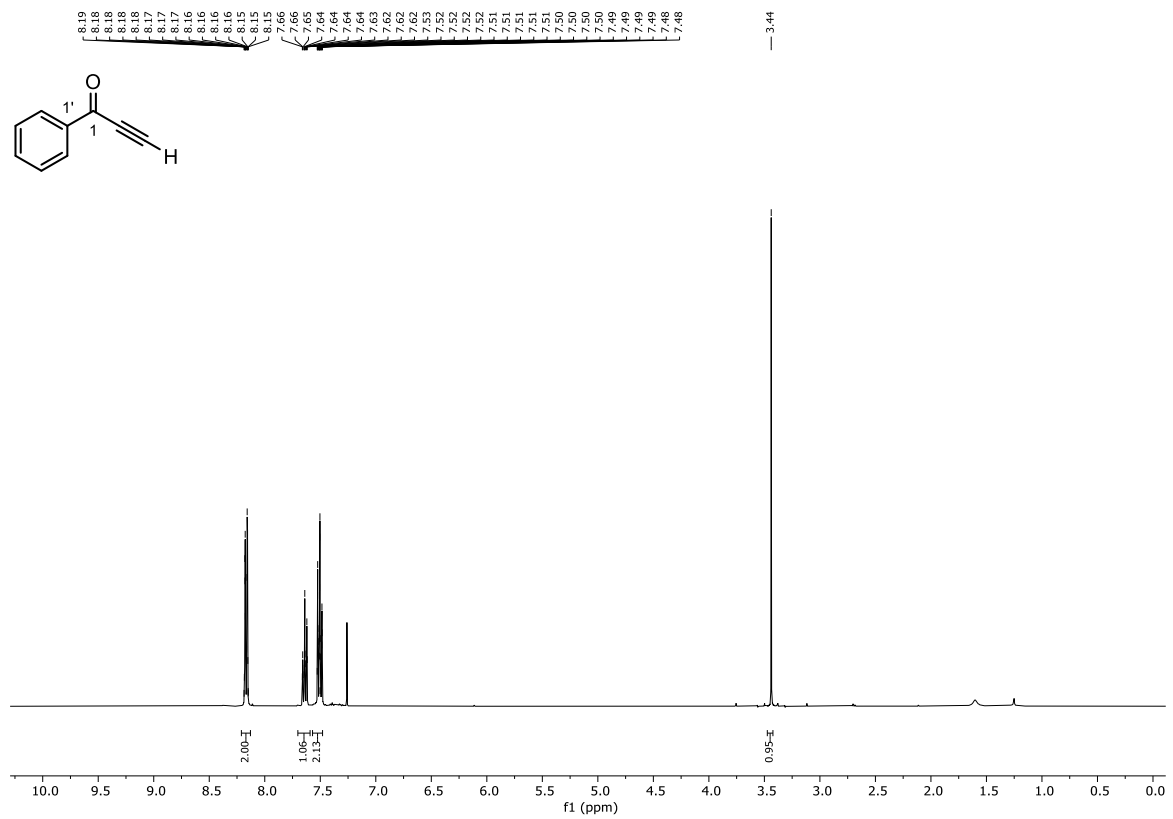
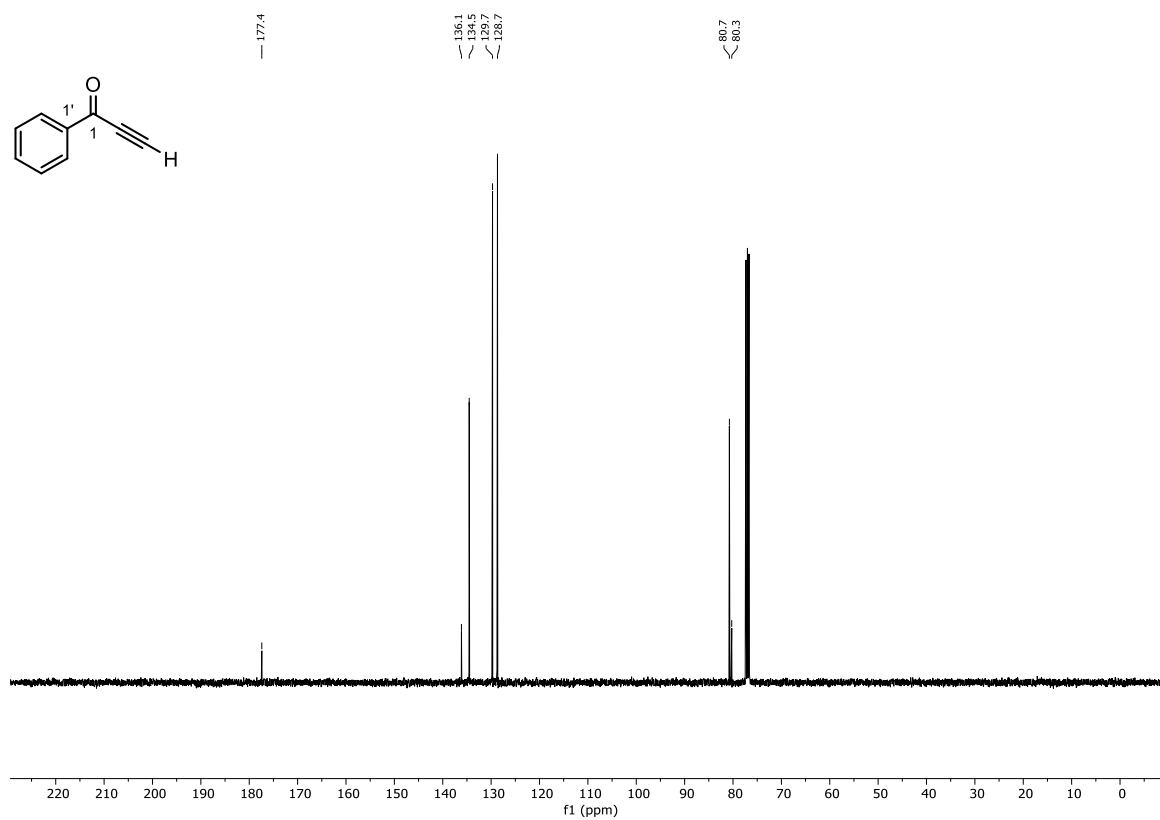


Abbildung 261: ^1H - ^1H -NOESY (400 MHz, 400 MHz, CDCl_3) von (1,2-*trans*)(1,4-*trans*)(2,4-Diphenylcyclopentan-1-yl)(phenyl)methanon (*trans,trans*-57a).

Abbildung 262: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von 1-Phenyl-prop-2-in-1-on (69f).Abbildung 263: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von 1-Phenyl-prop-2-in-1-on (69f).

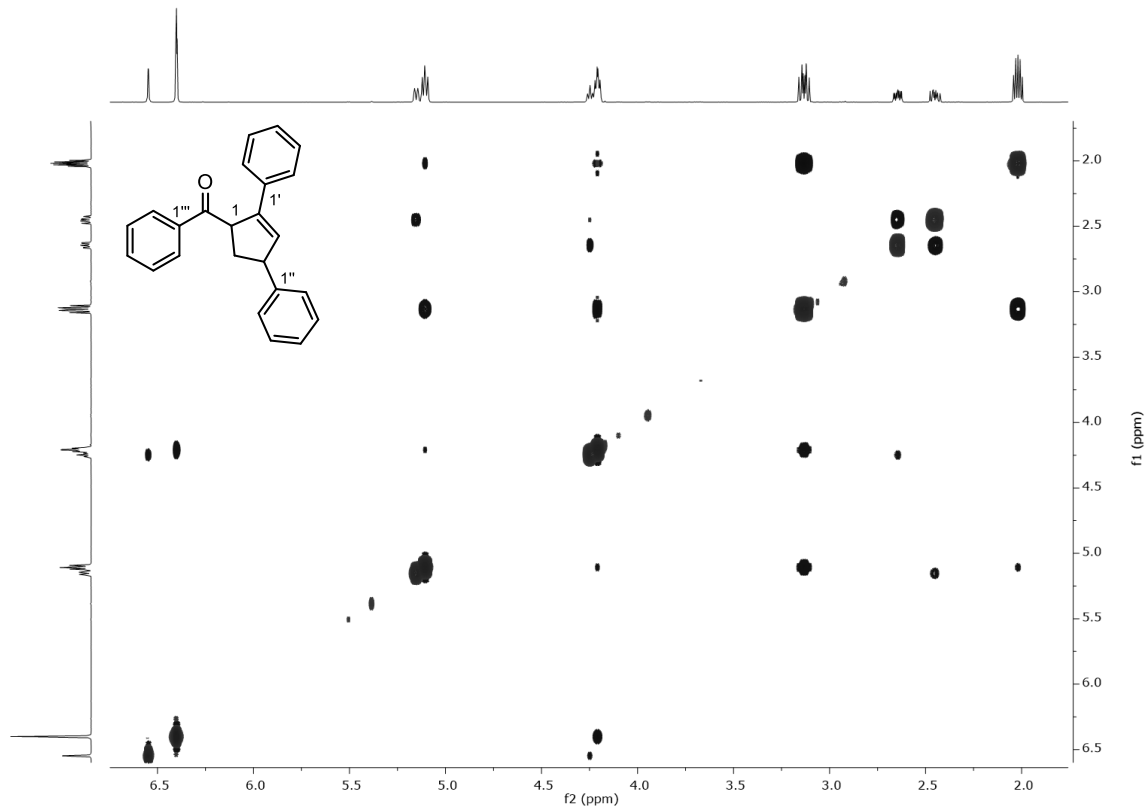


Abbildung 266: ^1H - ^1H -NOESY (400 MHz, 400 MHz, CDCl_3) von (2,4-Diphenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141a**).

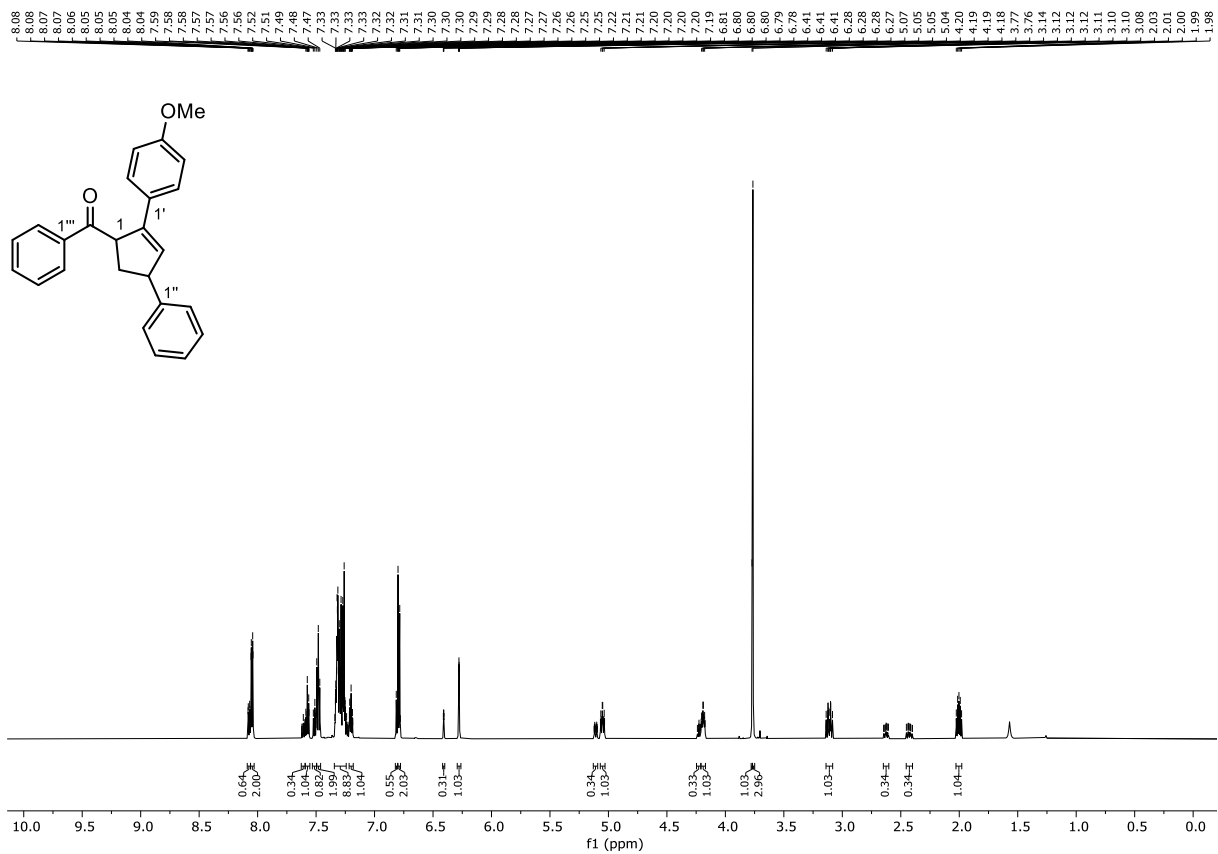


Abbildung 267: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von (2-(4-Methoxyphenyl)-4-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141b**).

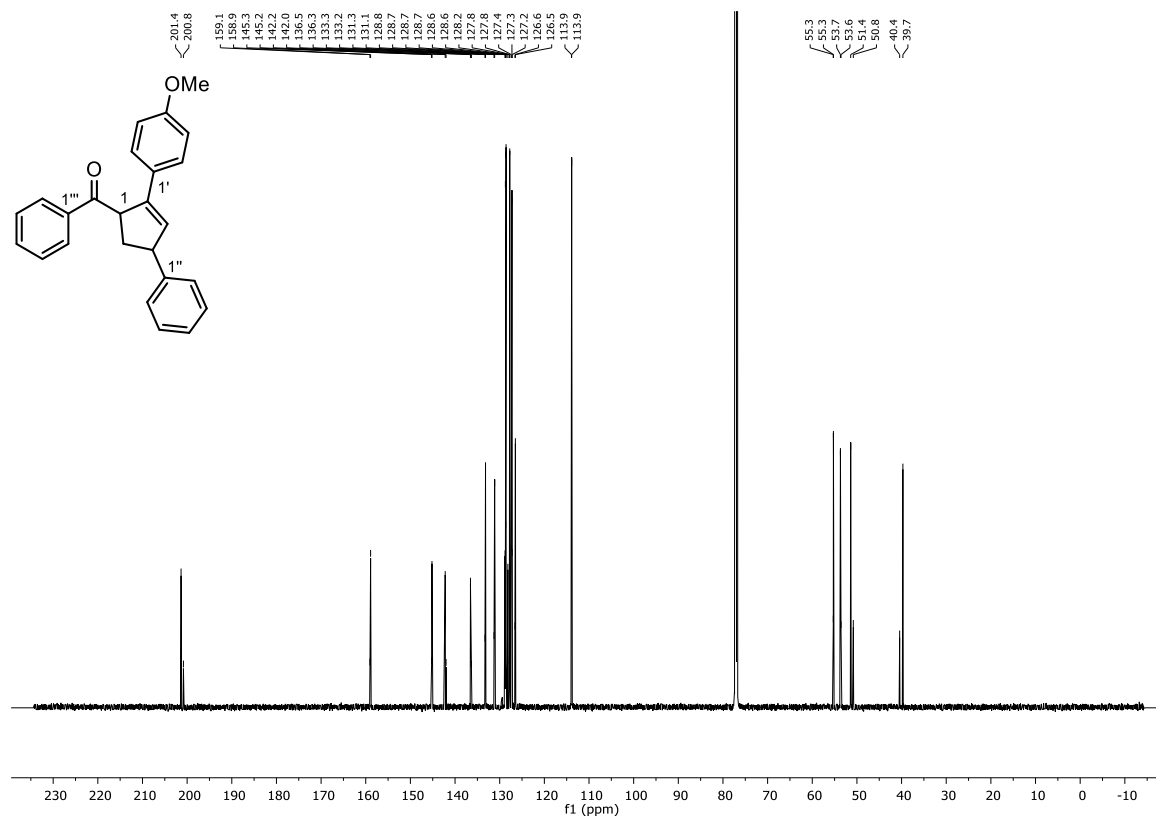


Abbildung 268: ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3) von (2-(4-Methoxyphenyl)-4-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141b**).

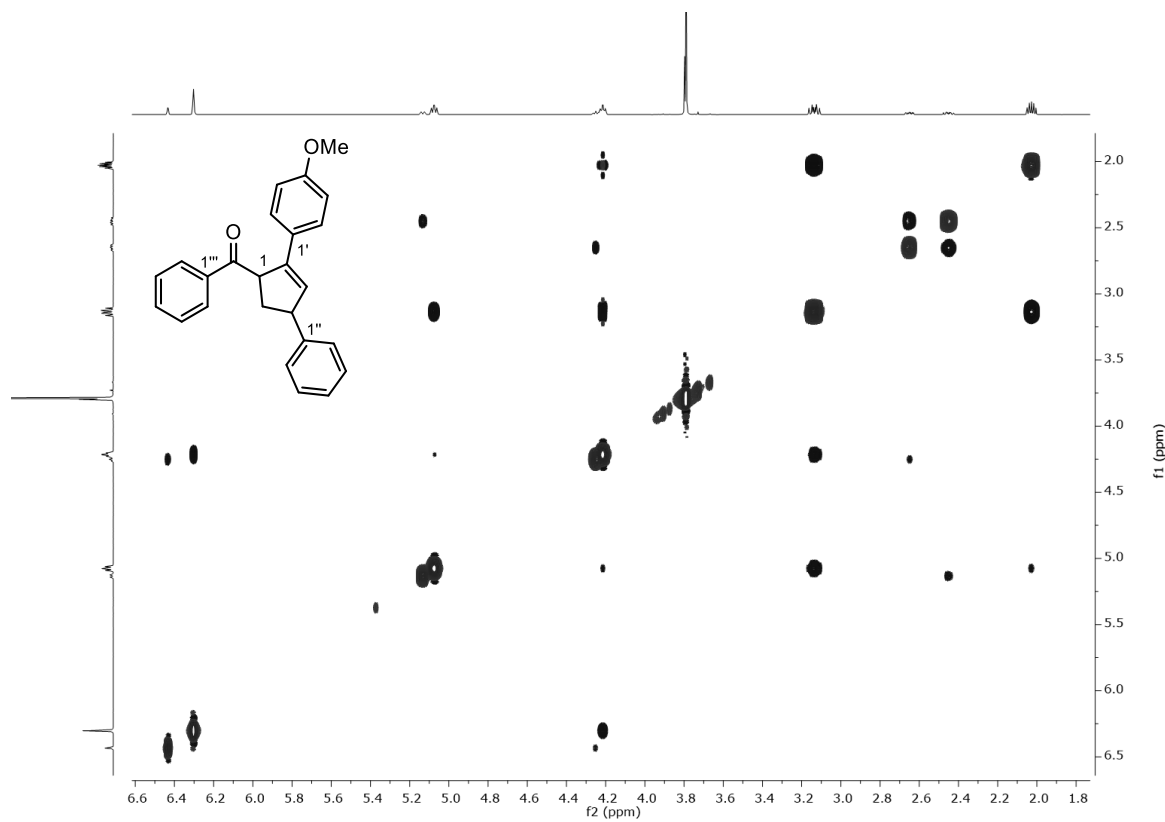


Abbildung 269: ^1H - ^1H -NOESY (600 MHz, 600 MHz, CDCl_3) von (2-(4-Methoxyphenyl)-4-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141b**).

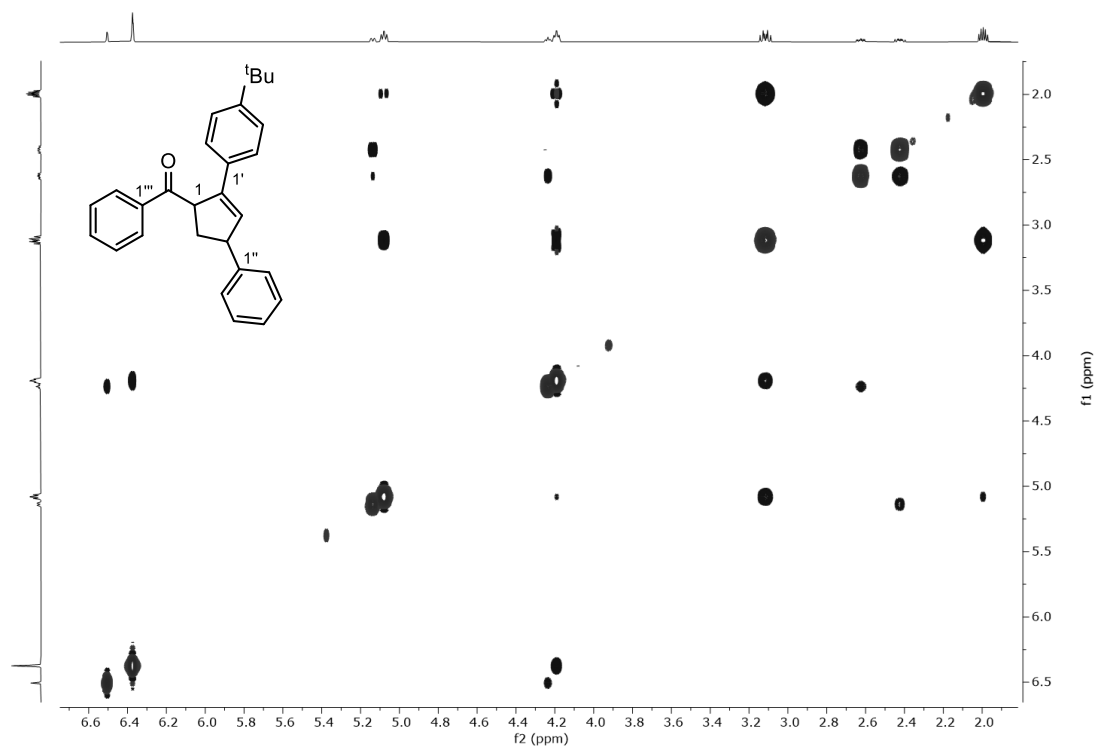


Abbildung 272: ^1H - ^1H -NOESY (600 MHz, 600 MHz, CDCl_3) von (2-(4-*tert*-Butylphenyl)-4-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141c**).

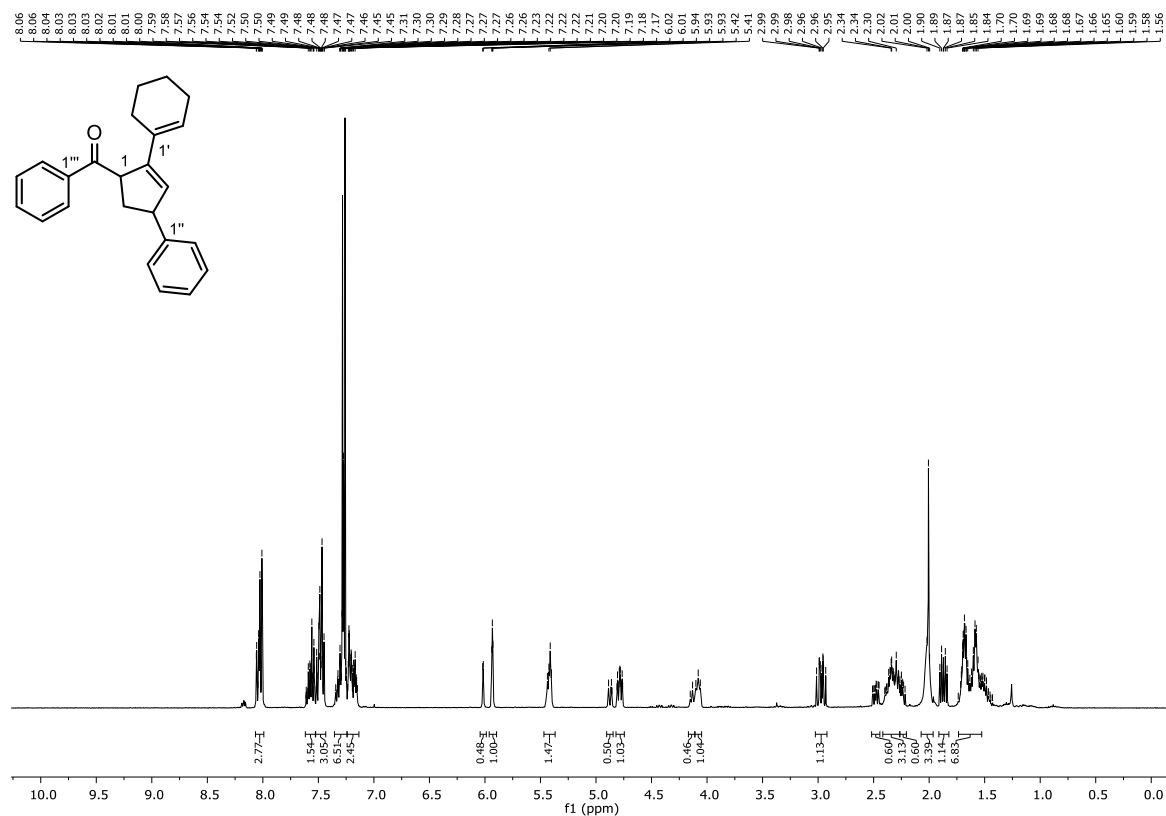


Abbildung 273: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von (2-(Cyclohex-1-en-1-yl)-4-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141d**).

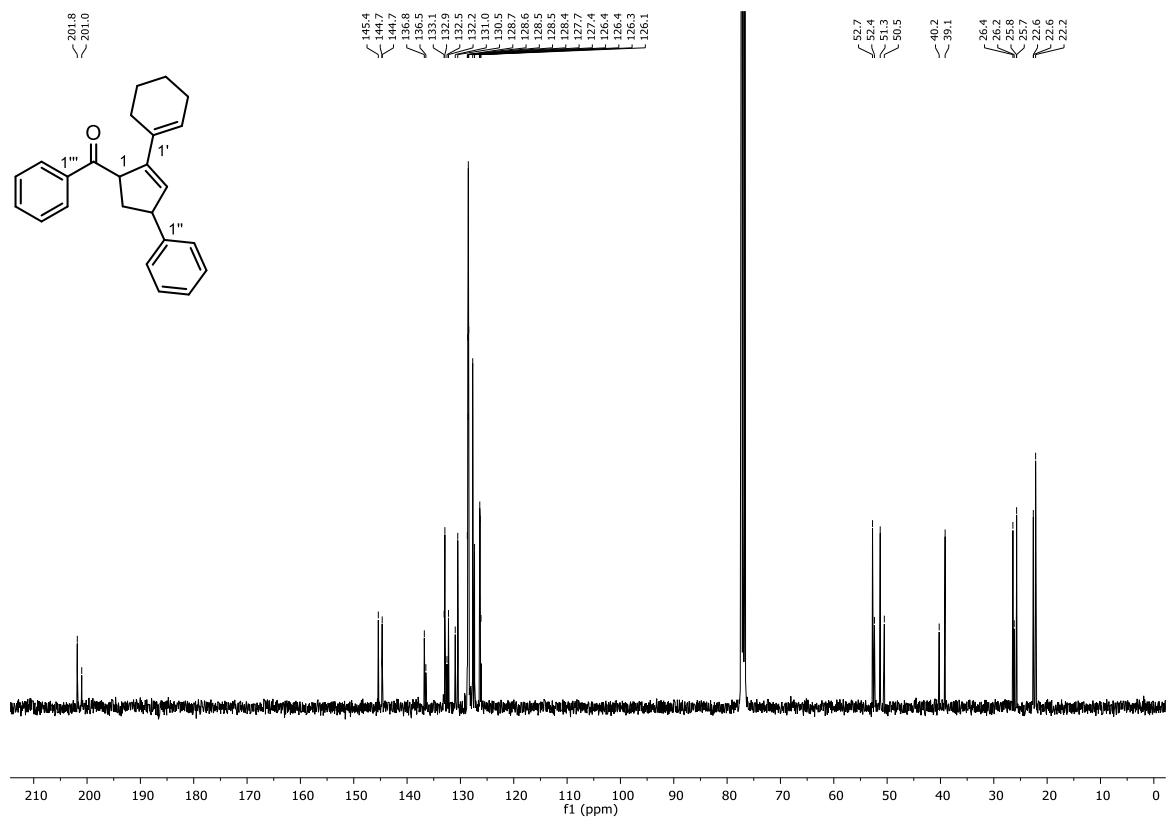


Abbildung 274: ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3) von (2-(Cyclohex-1-en-1-yl)-4-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141d**).

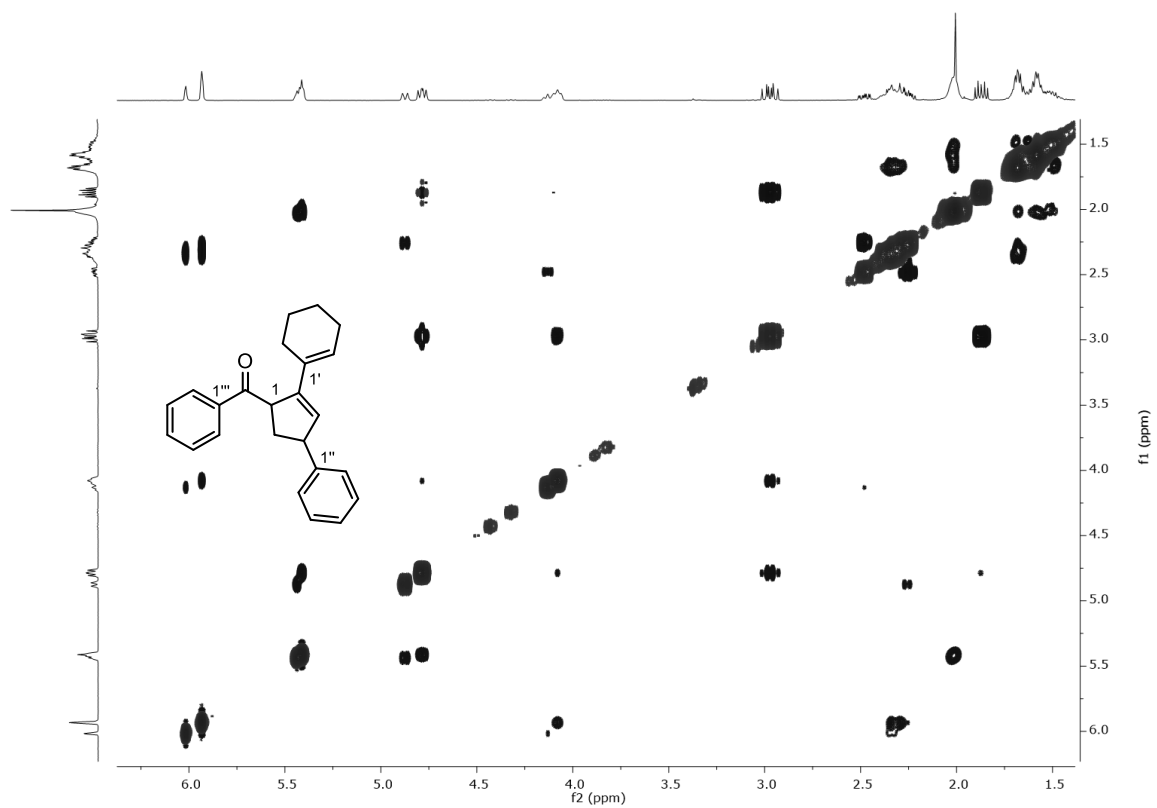


Abbildung 275: ^1H - ^1H -NOESY (600 MHz, 600 MHz, CDCl_3) von (2-(Cyclohex-1-en-1-yl)-4-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141d**).

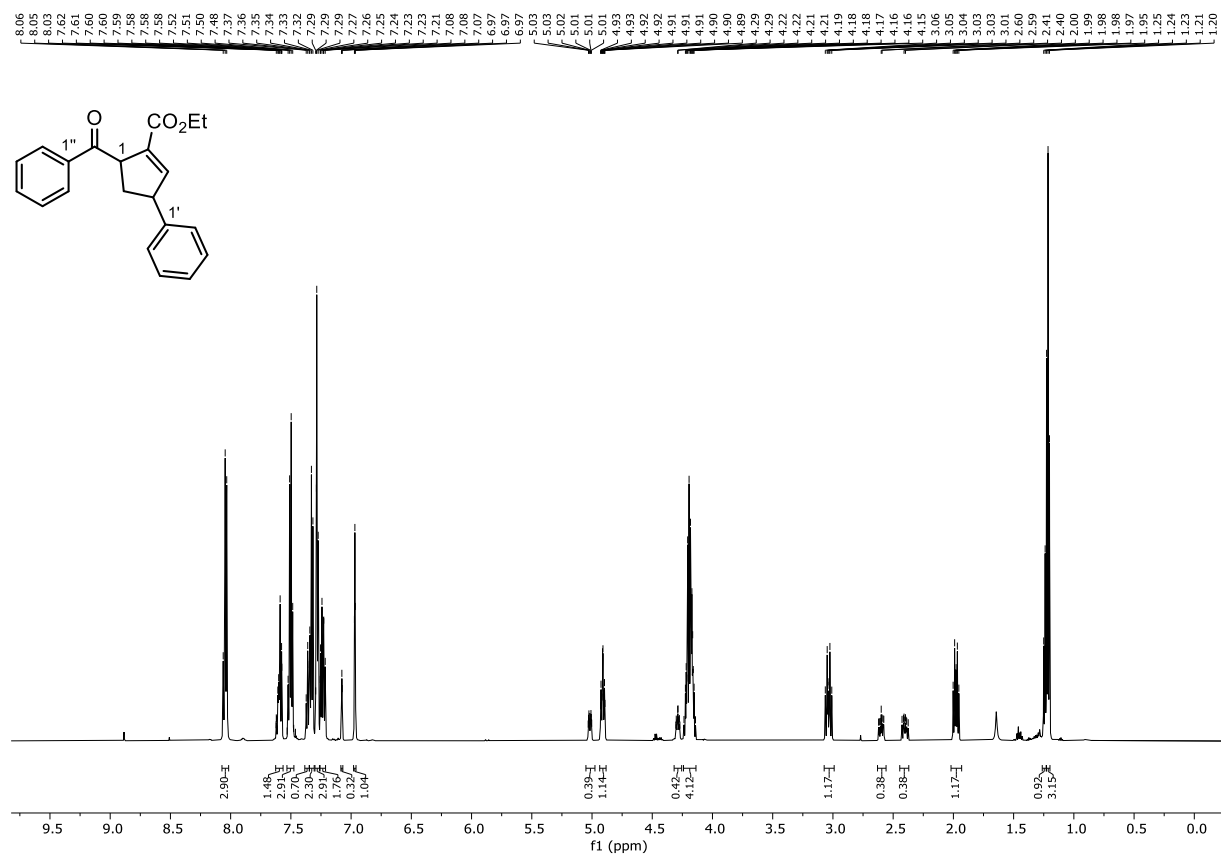


Abbildung 276: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von (2-Ethoxycarbonyl-4-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141e**).

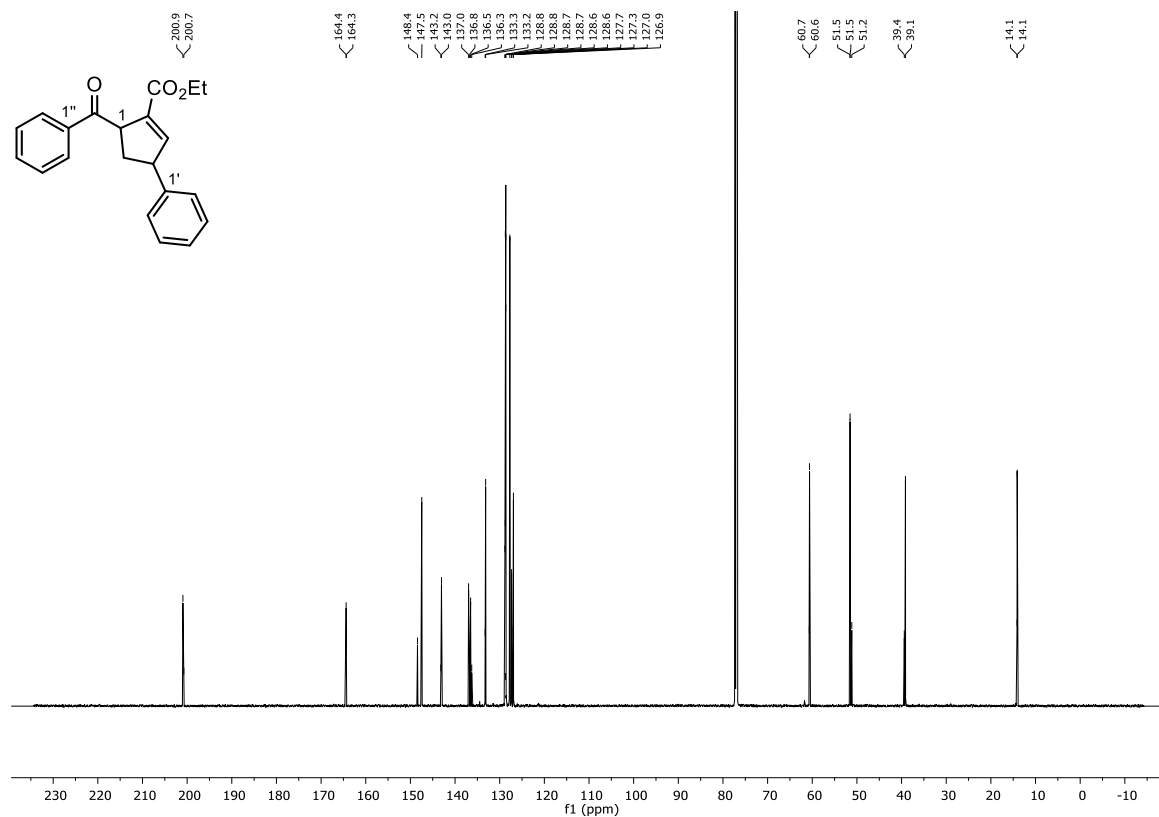


Abbildung 277: ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) von (2-Ethoxycarbonyl-4-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141e**).

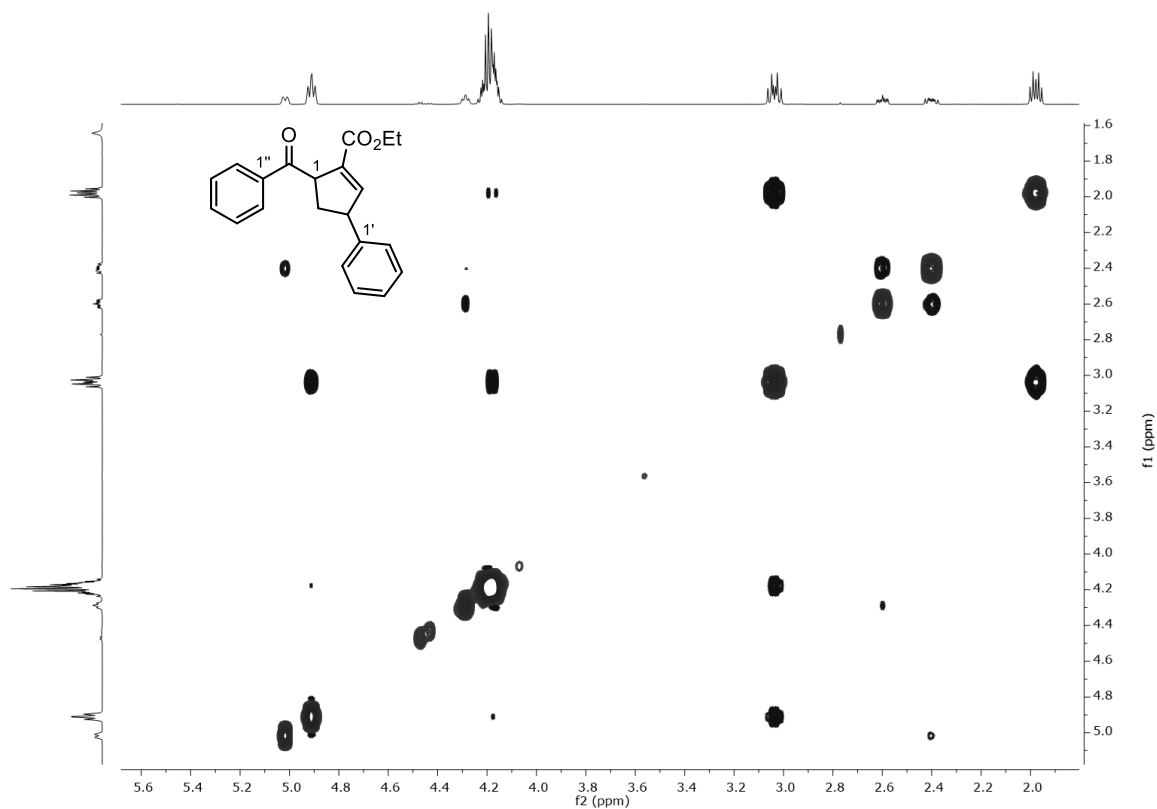


Abbildung 278: ^1H - ^1H -NOESY (600 MHz, 600 MHz, CDCl_3) von (2-Ethoxycarbonyl-4-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141e**).

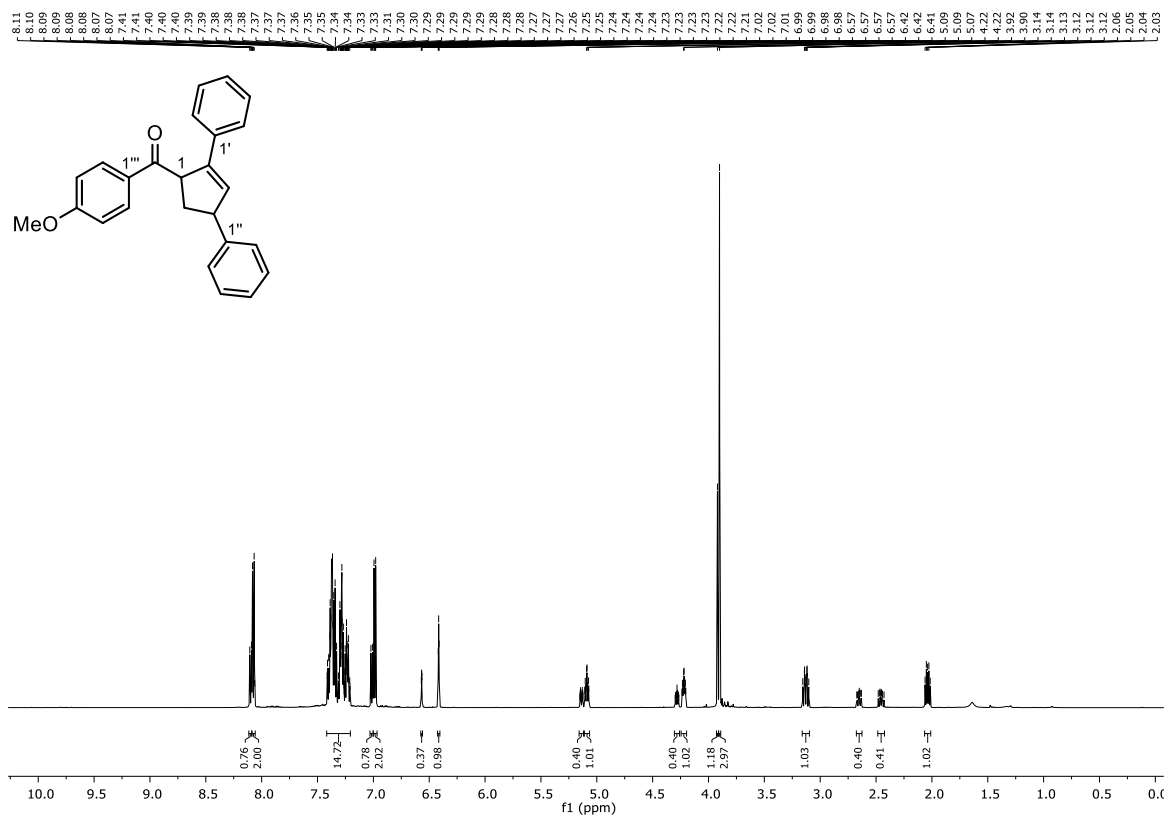


Abbildung 279: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von (2,4-Diphenylcyclopent-2-en-1-yl)(4-methoxyphenyl)methanon (**141i**).

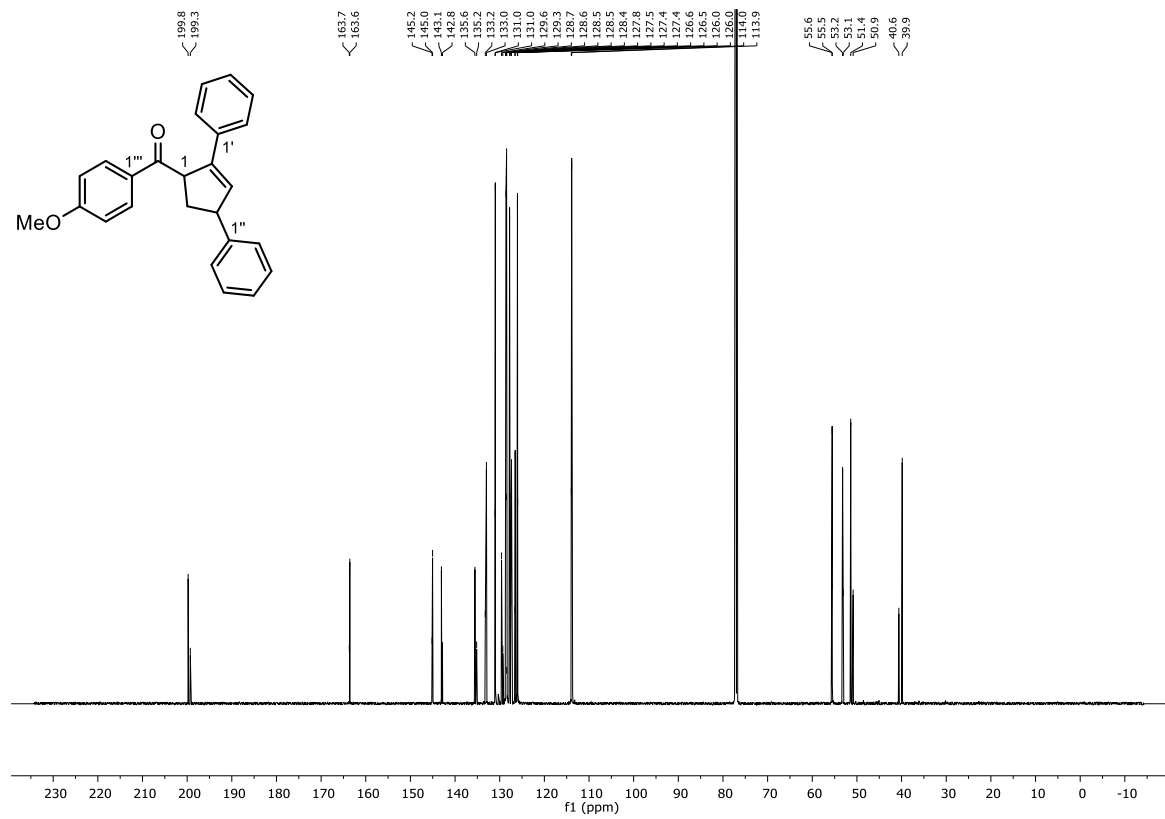


Abbildung 280: $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) von (2,4-Diphenylcyclopent-2-en-1-yl)(4-methoxyphenyl)methanon (**141i**).

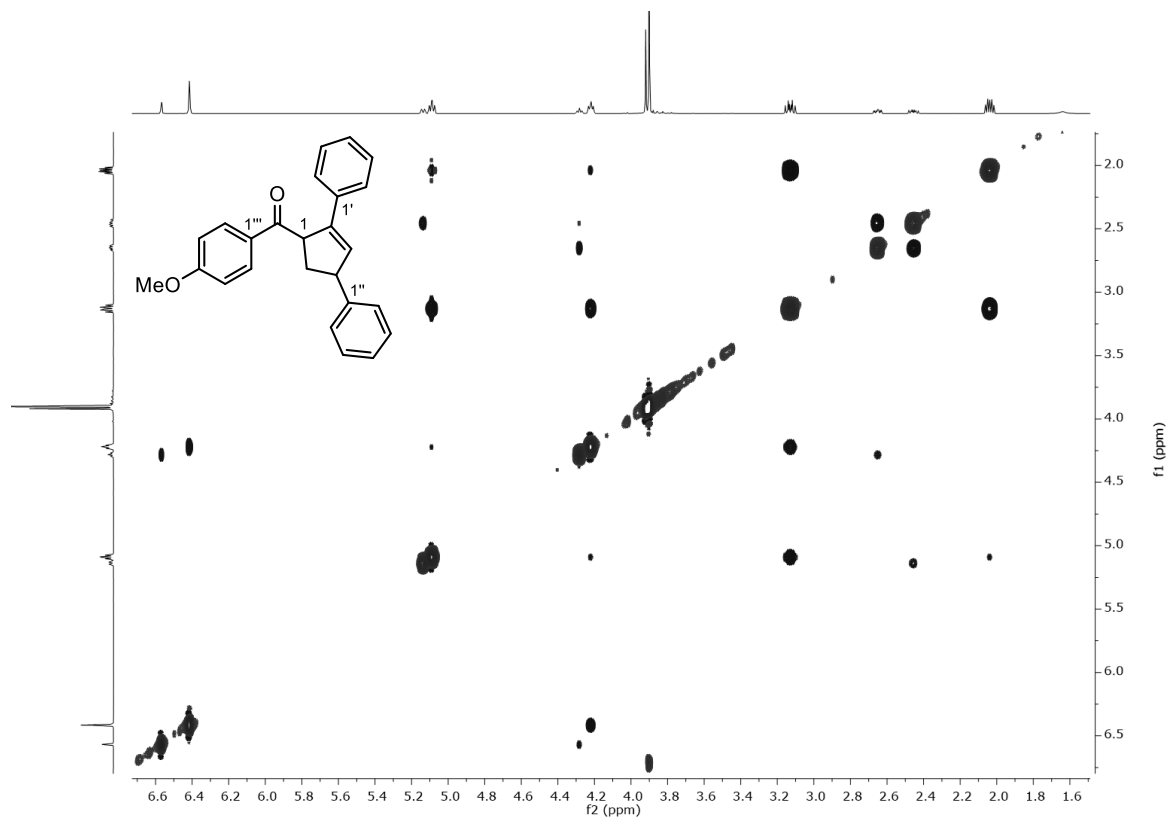


Abbildung 281: $^1\text{H-}^1\text{H-NOESY}$ (600 MHz, 600 MHz, CDCl_3) von (2,4-Diphenylcyclopent-2-en-1-yl)(4-methoxyphenyl)methanon (**141i**).

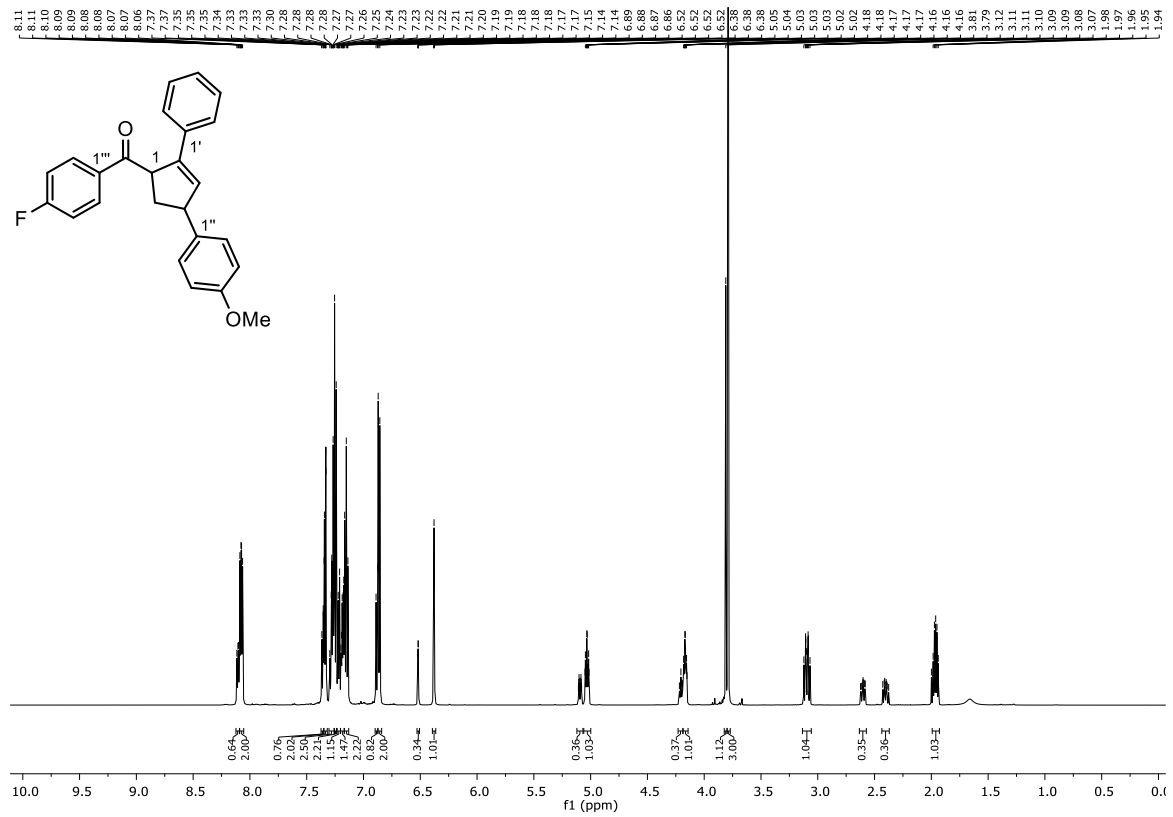


Abbildung 282: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von (2-Phenyl-4-(4-methoxyphenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(4-fluorophenyl)methanon (**141j**).

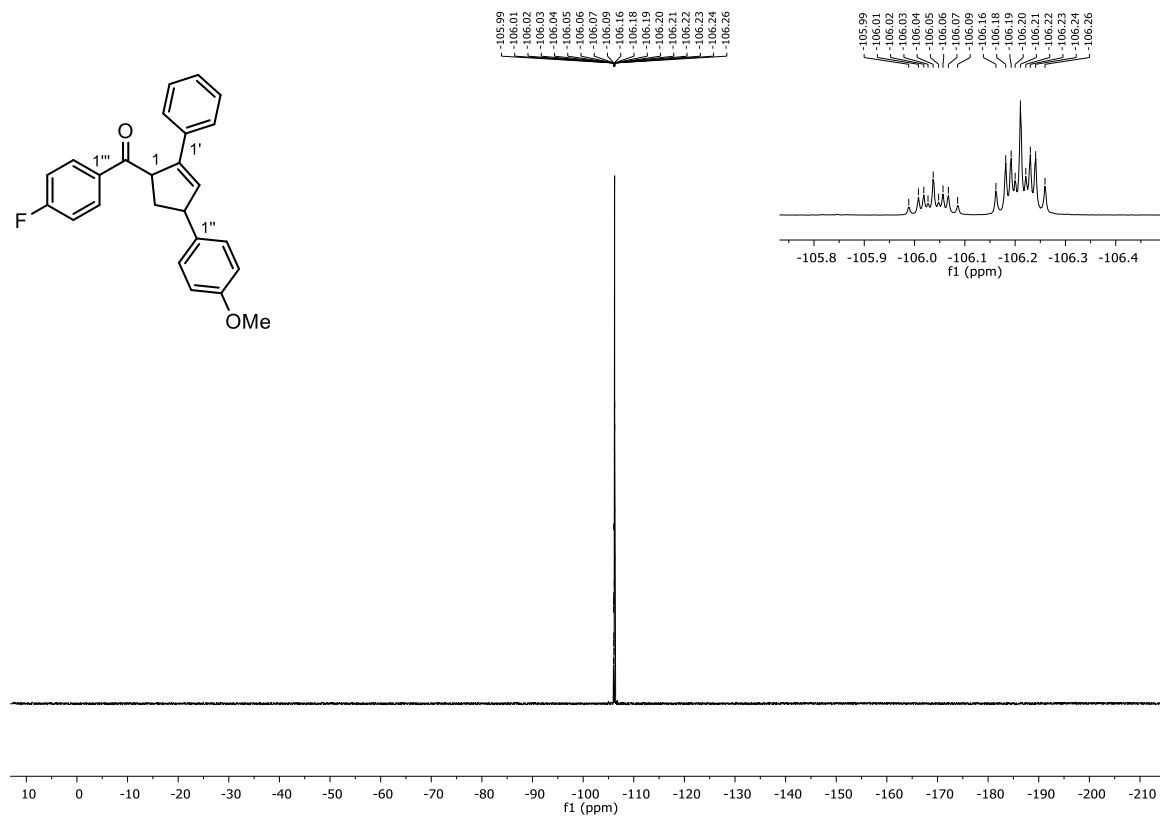


Abbildung 283: ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) von (2-Phenyl-4-(4-methoxyphenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(4-fluorophenyl)methanon (**141j**).

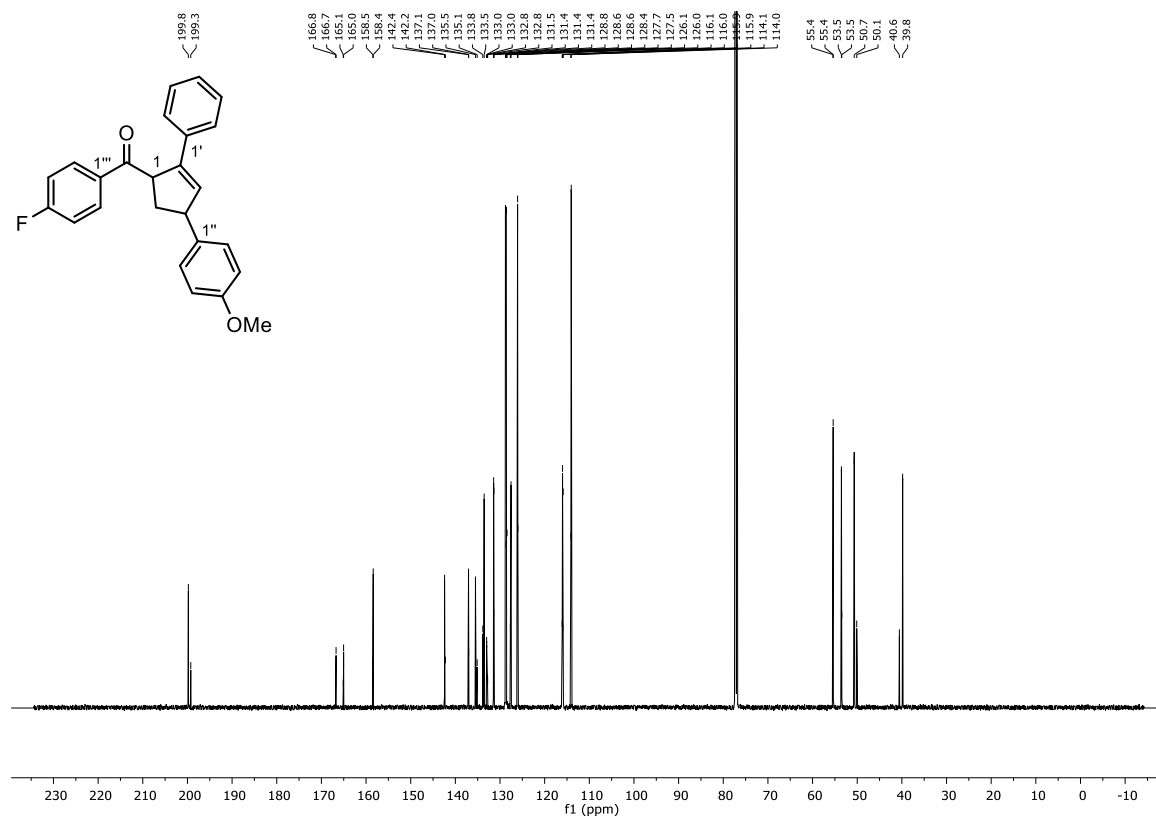


Abbildung 284: ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3) von (2-Phenyl-4-(4-methoxyphenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(4-fluorophenyl)methanon (**141j**).

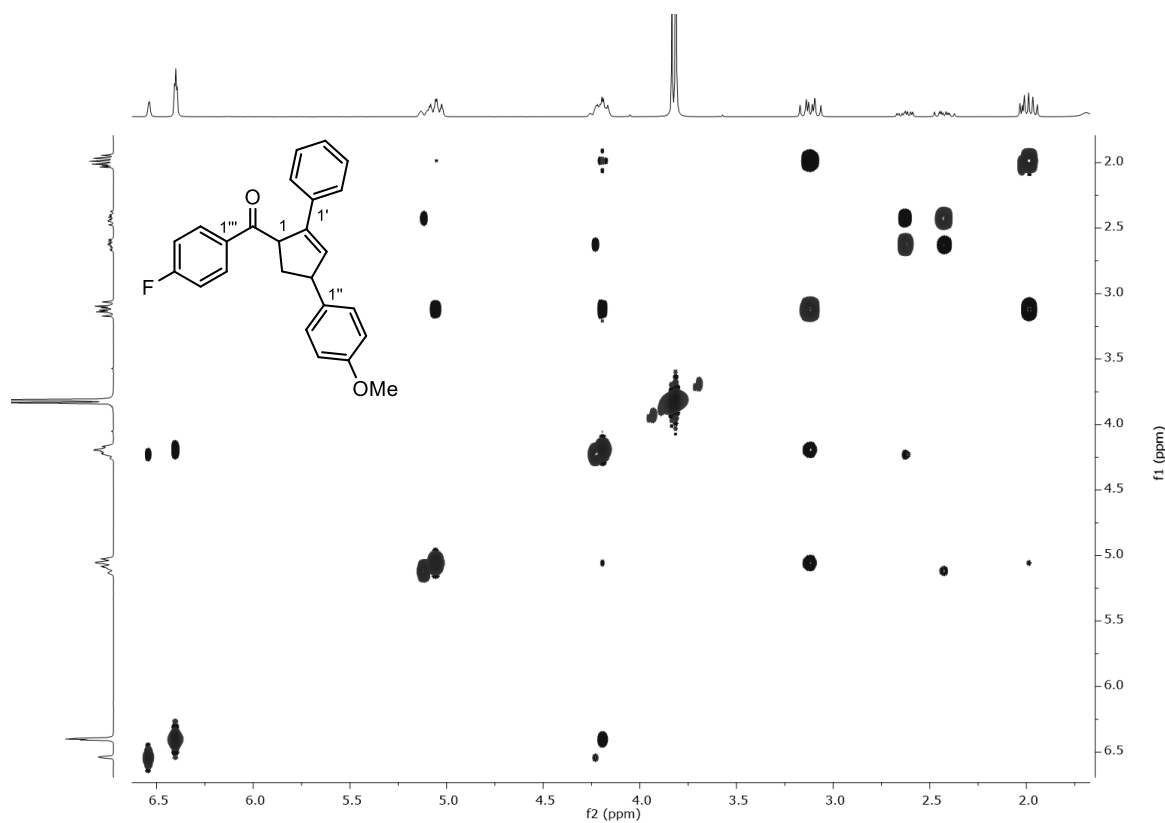


Abbildung 285: ^1H - ^1H -NOESY (600 MHz, 600 MHz, CDCl_3) von (2-Phenyl-4-(4-methoxyphenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(4-fluorophenyl)methanon (**141j**).

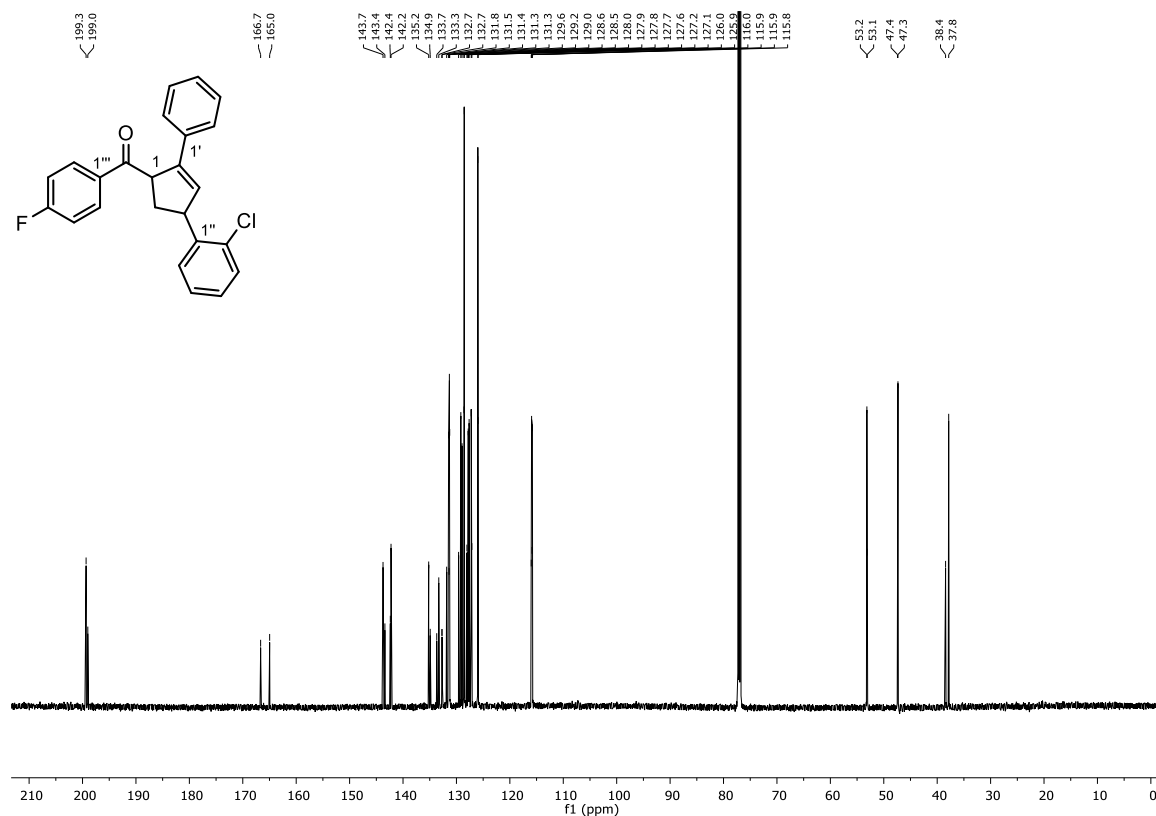


Abbildung 288: ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3) von (2-Phenyl-4-(2-chlorophenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(4-fluorophenyl)methanon (**141k**).

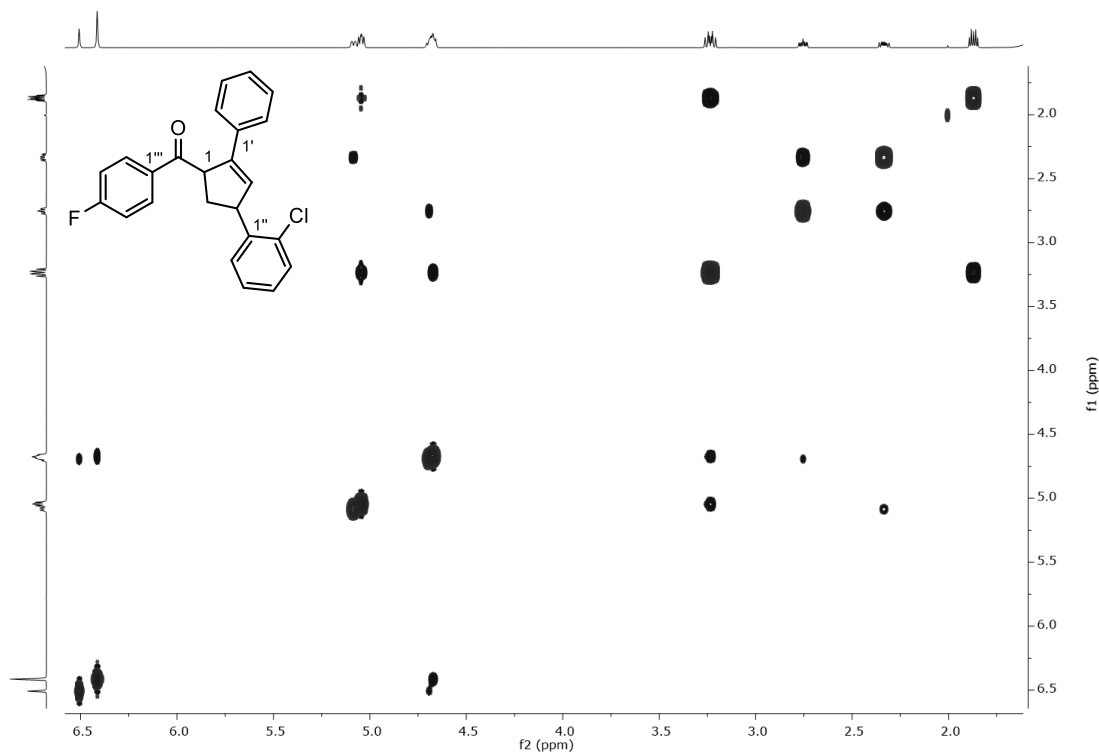


Abbildung 289: ^1H - ^1H -NOESY (600 MHz, 600 MHz, CDCl_3) von (2-Phenyl-4-(2-chlorophenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(4-fluorophenyl)methanon (**141k**).

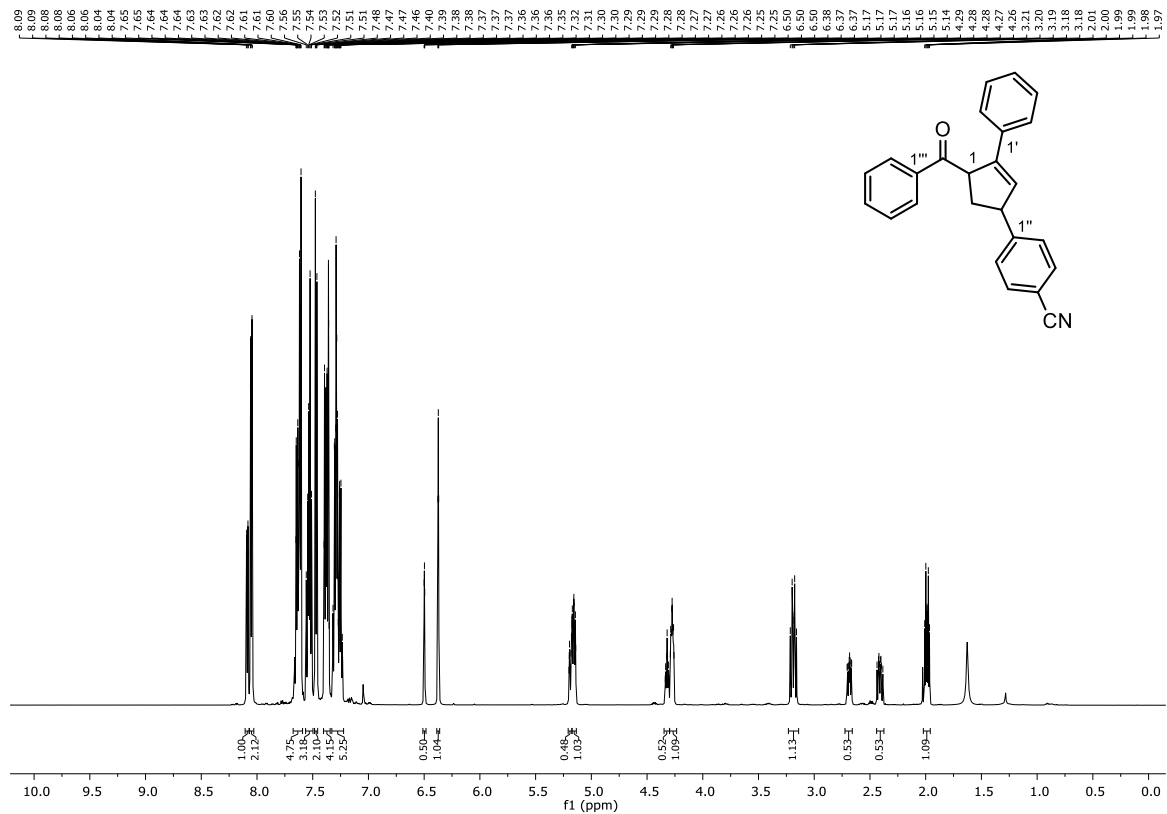


Abbildung 290: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von (2-Phenyl-4-(4-cyanophenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (141I).

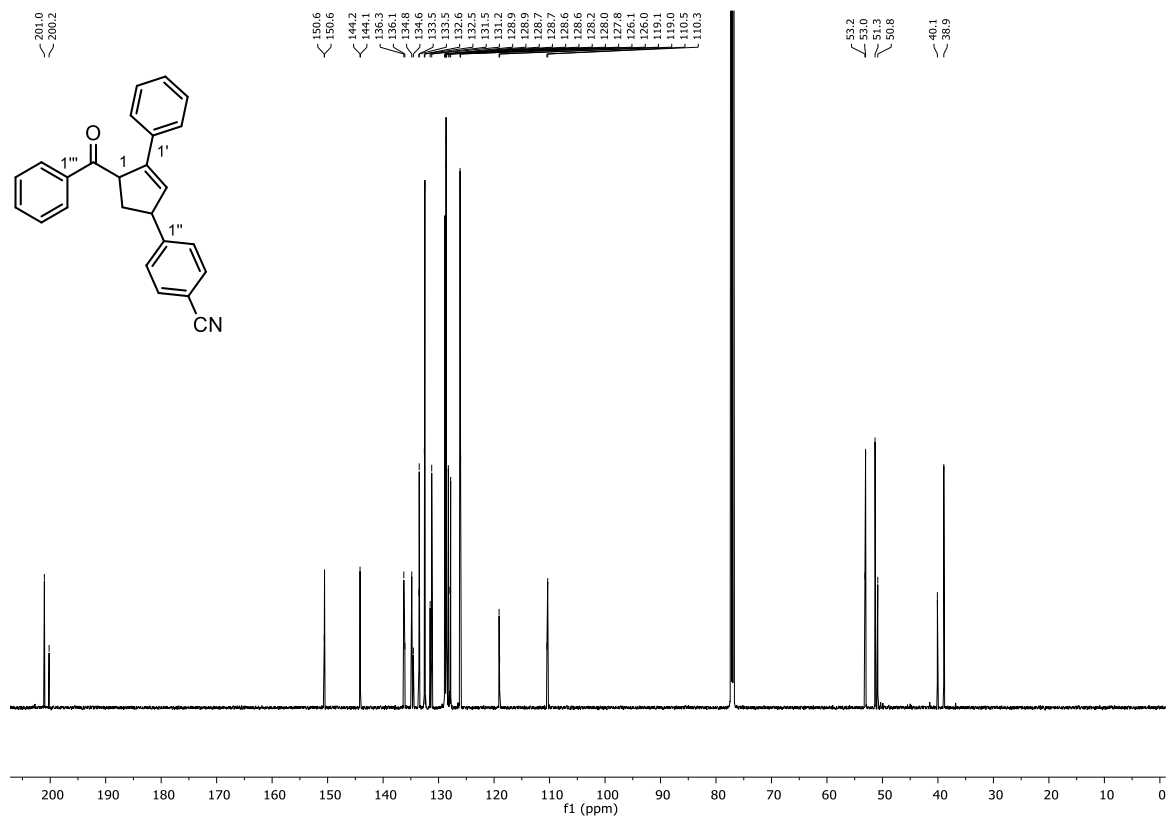


Abbildung 291: $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) von (2-Phenyl-4-(4-cyanophenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (141I).

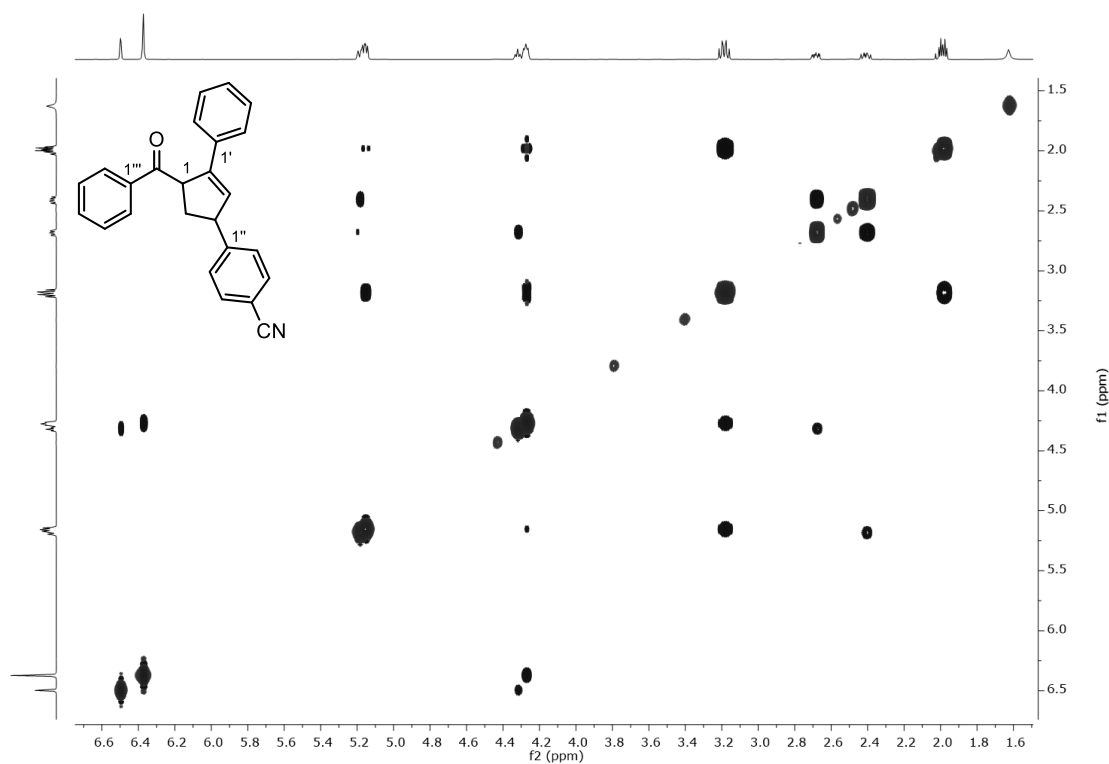


Abbildung 292: ^1H - ^1H -NOESY (600 MHz, 600 MHz, CDCl_3) von (2-Phenyl-4-(4-cyanophenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141l**).

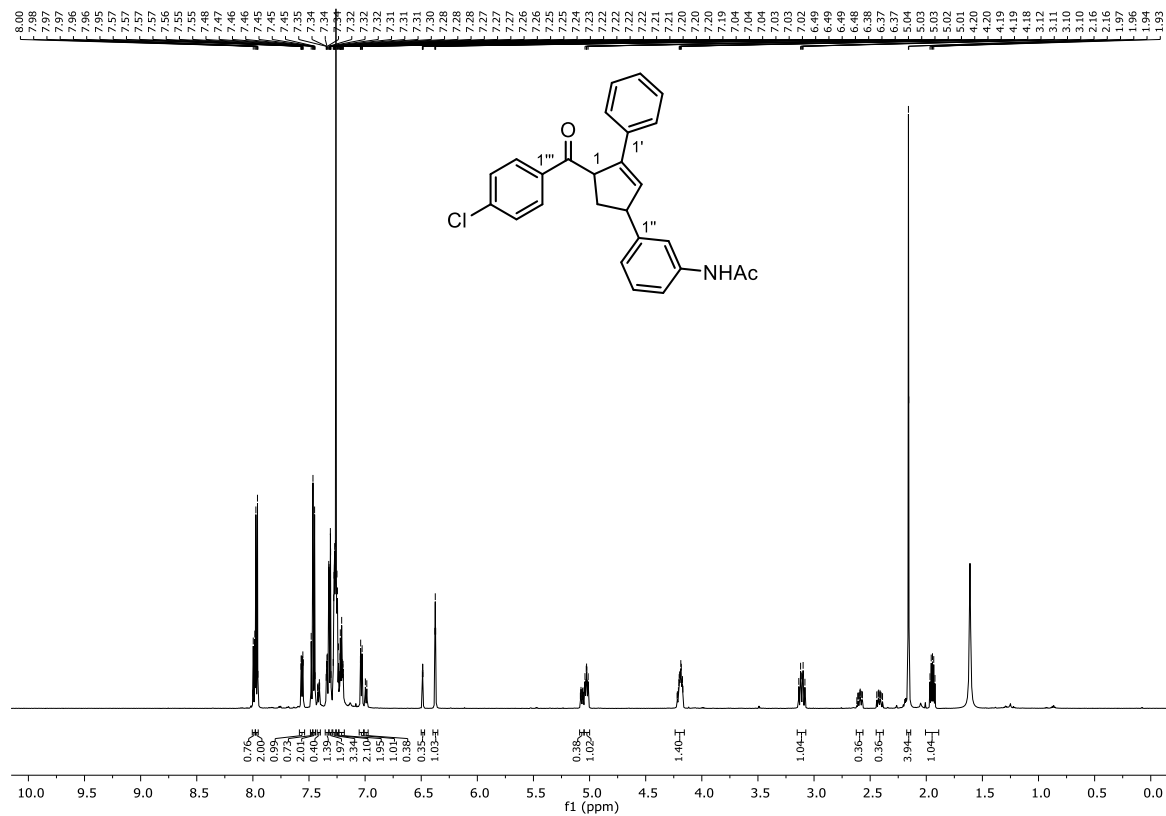


Abbildung 293: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von *N*-Acetyl-(2-(4-chlorophenyl)-4-(3-aminophenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141m**).

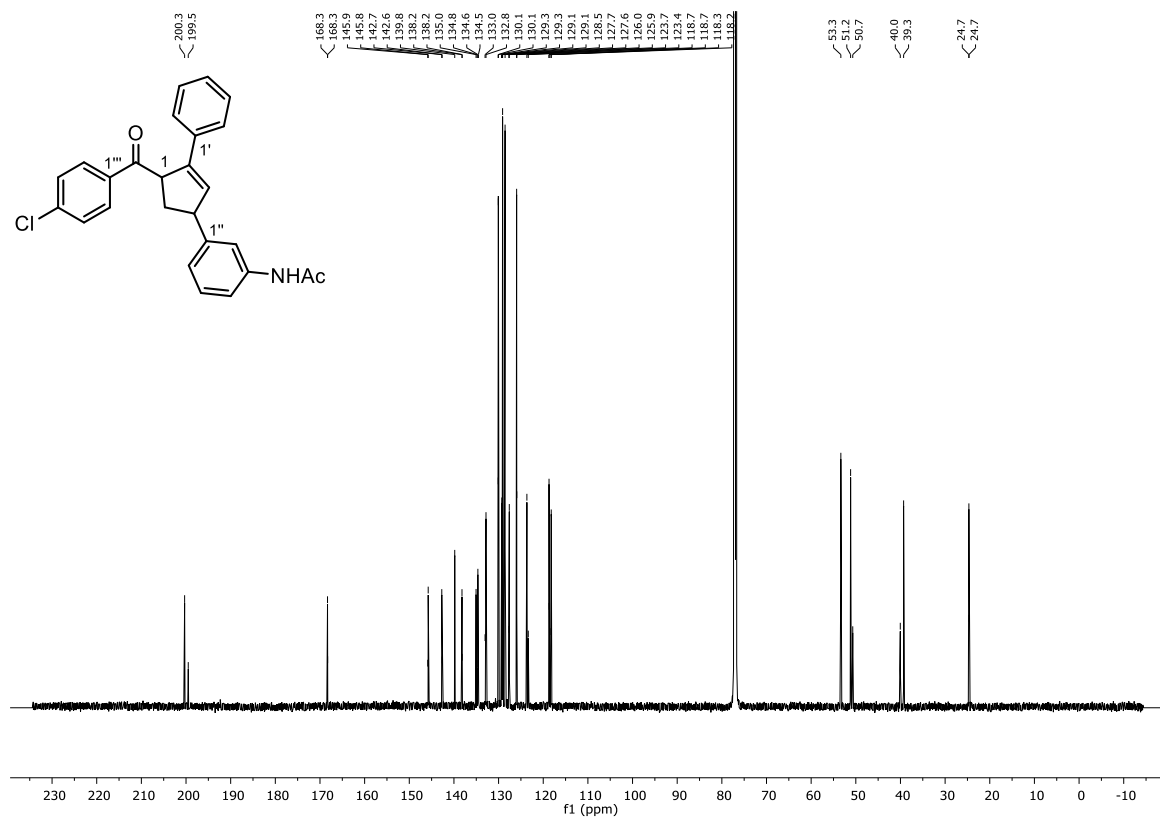


Abbildung 294: $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) von *N*-Acetyl-(2-phenyl-4-(3-aminophenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(4-chlorophenyl)methanon (**141m**).

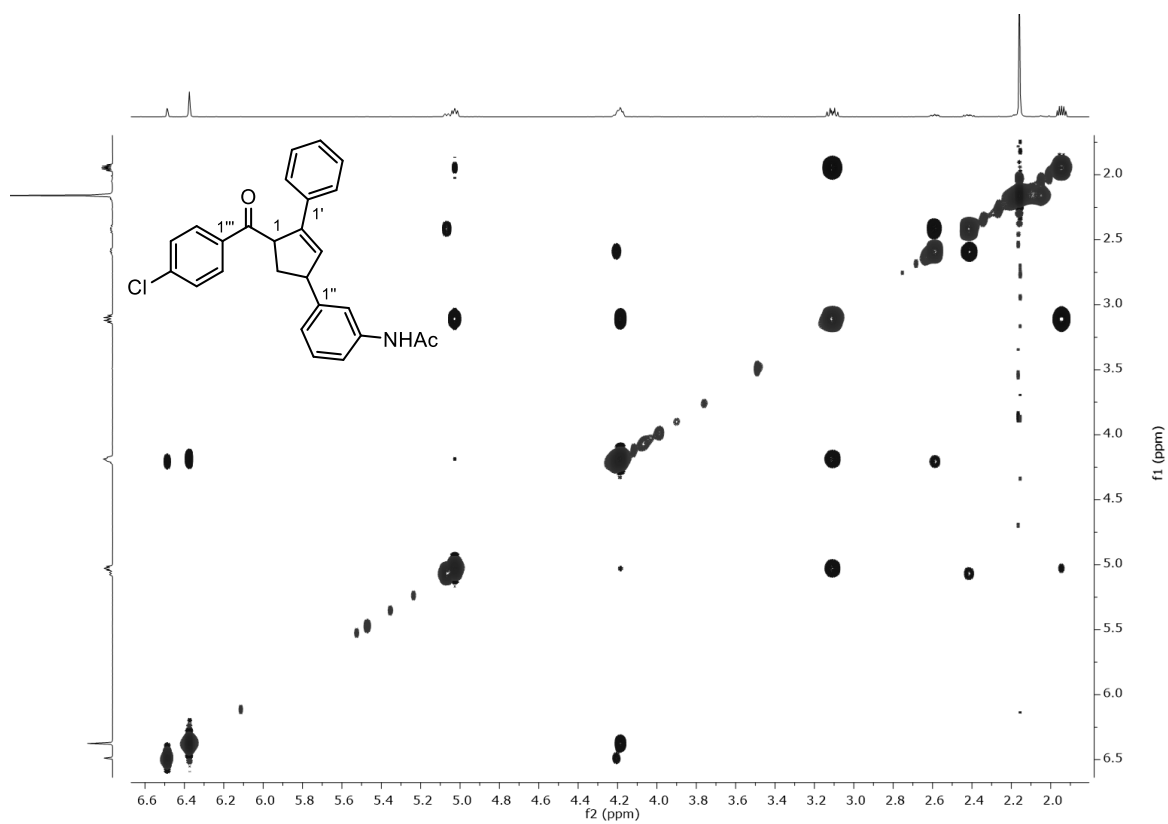
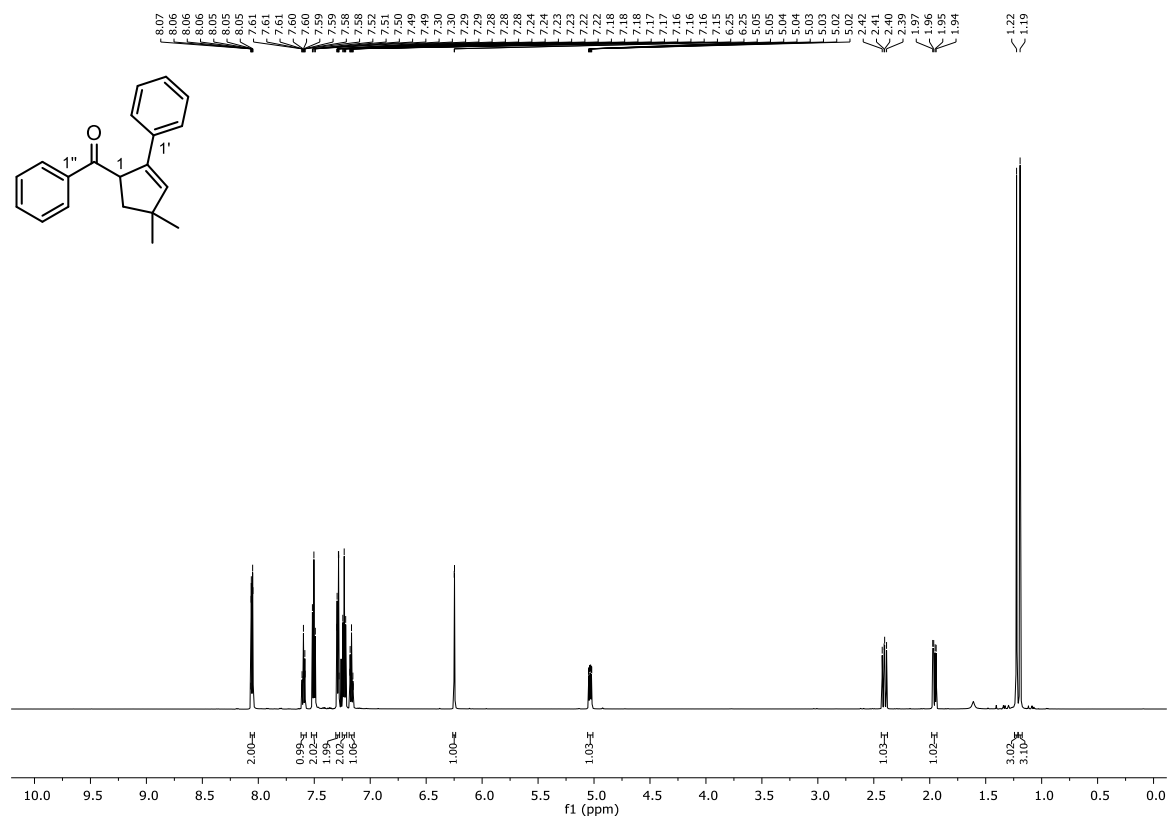
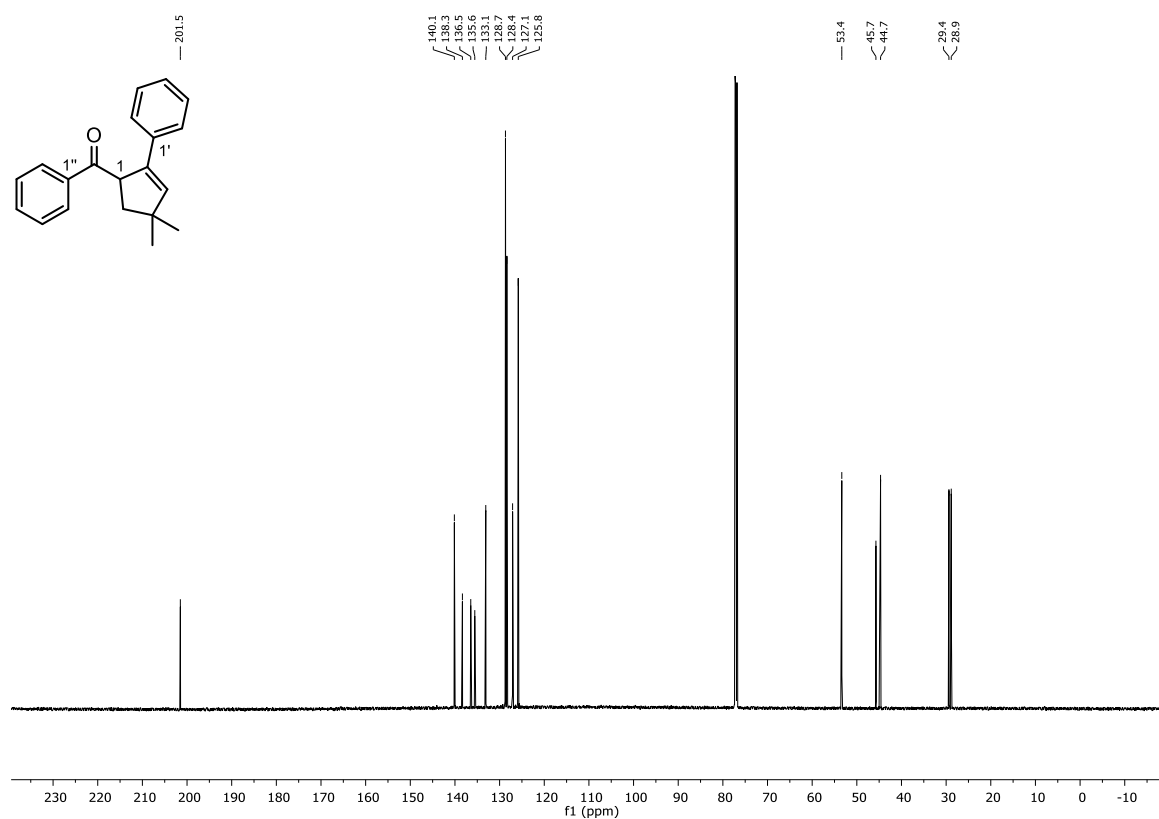


Abbildung 295: $^1\text{H-}^1\text{H-NOESY}$ (600 MHz, 600 MHz, CDCl_3) von *N*-Acetyl-(2-phenyl-4-(3-aminophenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(4-chlorophenyl)methanon (**141m**).

Abbildung 296: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von (2-Phenyl-4,4-dimethylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141n**).Abbildung 297: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von (2-Phenyl-4,4-dimethylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**141n**).

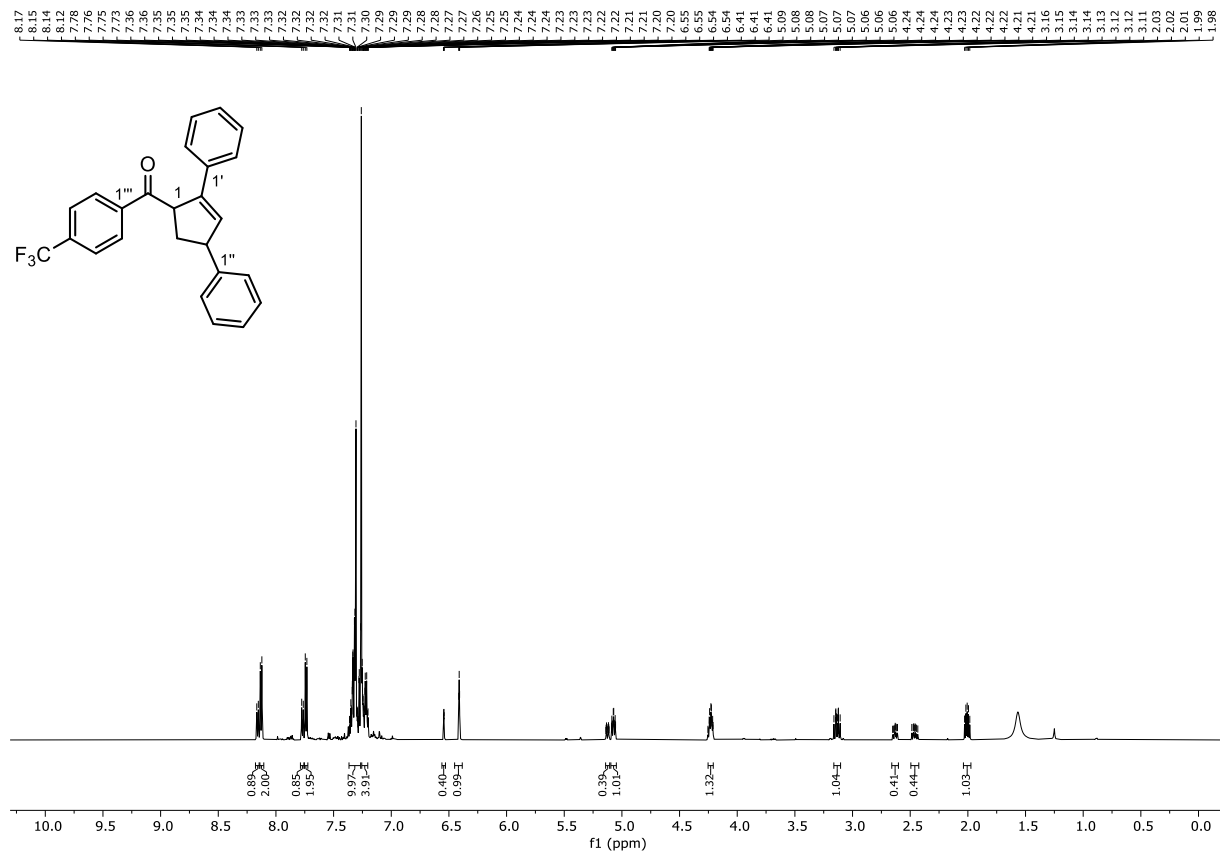


Abbildung 298: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von (2,4-Diphenyl-cyclopent-2-en-1-yl)(4-trifluormethylphenyl)methanon (**141r**).

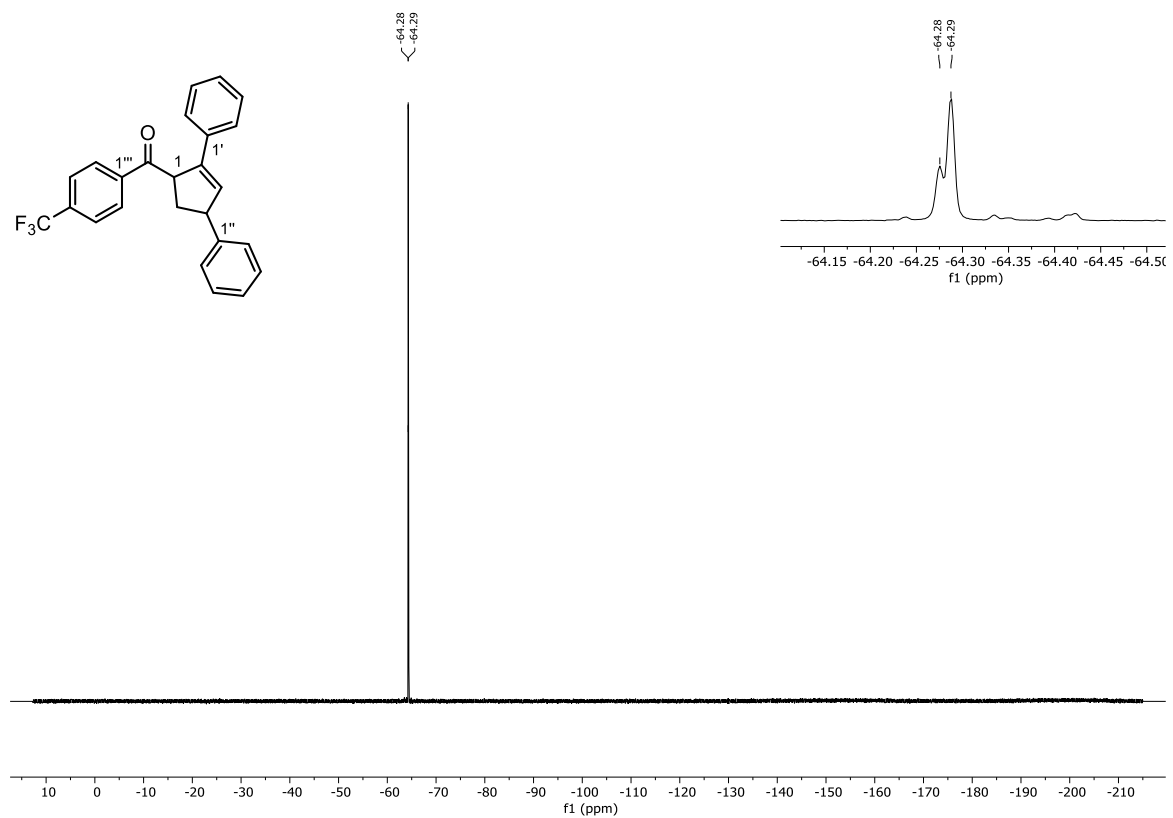


Abbildung 299: ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) von (2,4-Diphenyl-cyclopent-2-en-1-yl)(4-trifluormethylphenyl)methanon (**141r**).

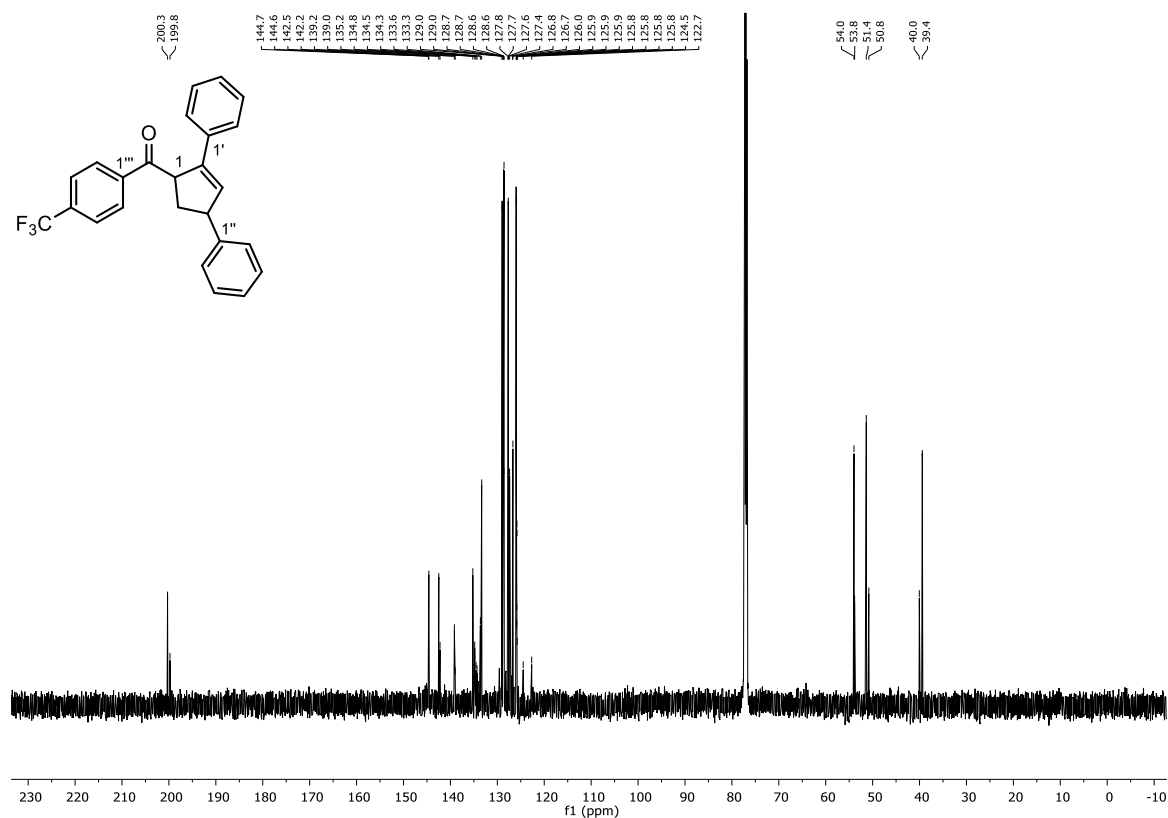


Abbildung 300: ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3) von (2,4-Diphenyl-cyclopent-2-en-1-yl)(4-trifluormethylphenyl)methanon (**141r**).

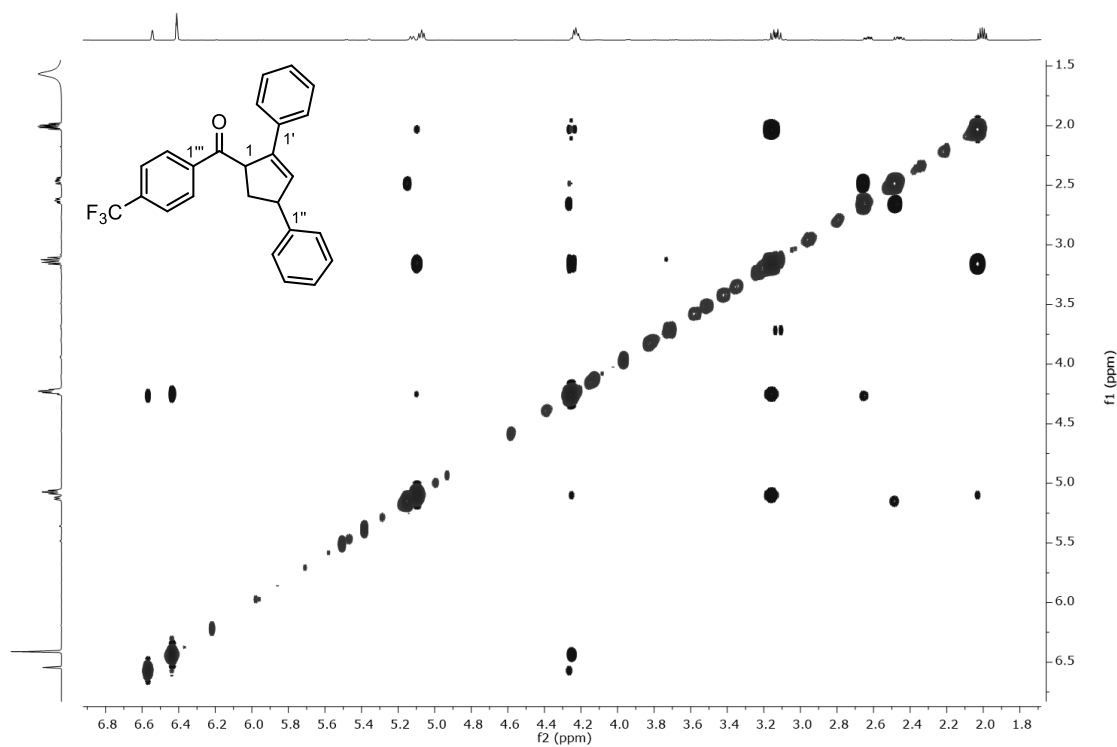
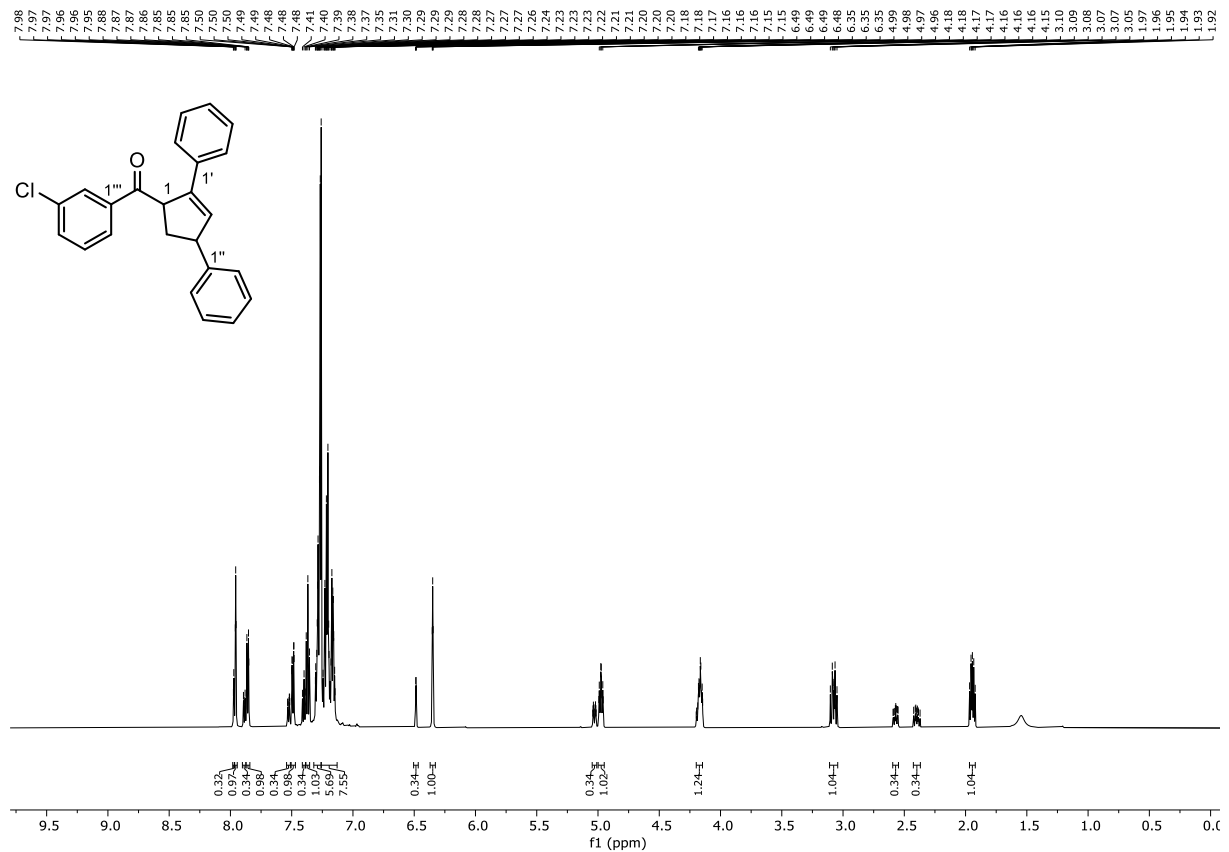


Abbildung 301: ^1H - ^1H -NOESY (600 MHz, CDCl_3) von (2,4-Diphenyl-cyclopent-2-en-1-yl)(4-trifluormethylphenyl)methanon (**141r**).



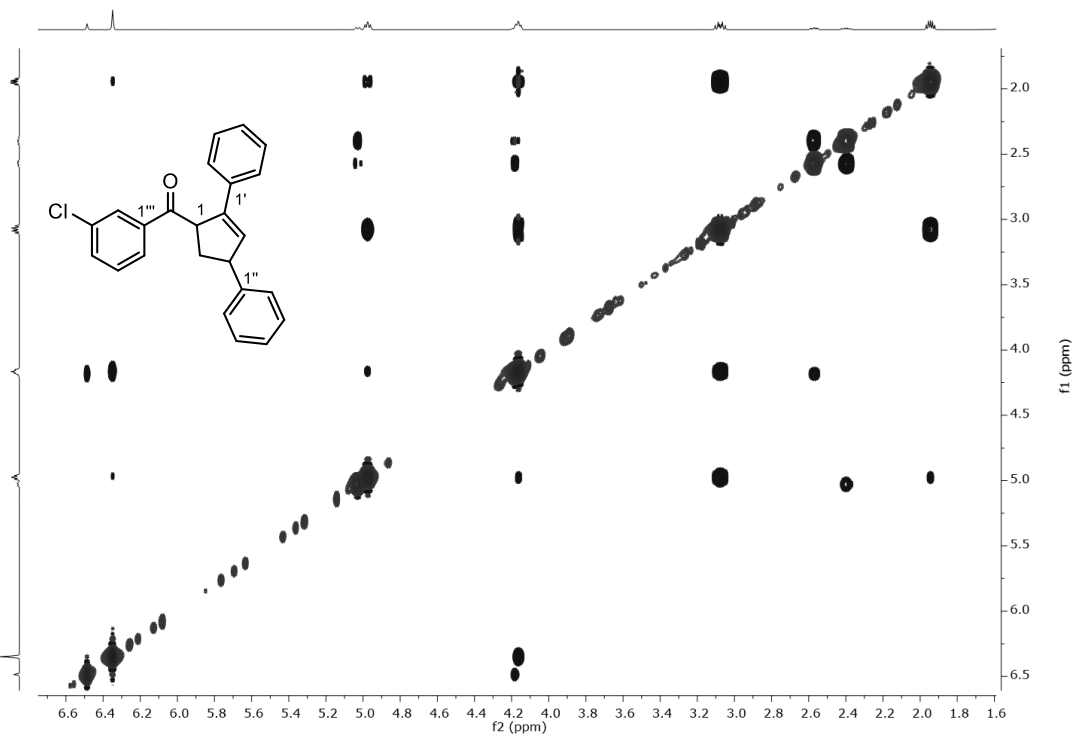


Abbildung 304: ^1H - ^1H -NOESY (600 MHz, 600 MHz, CDCl_3) von (2,4-Diphenyl-cyclopent-2-en-1-yl)(3-chlorophenyl)methanon (**141s**).

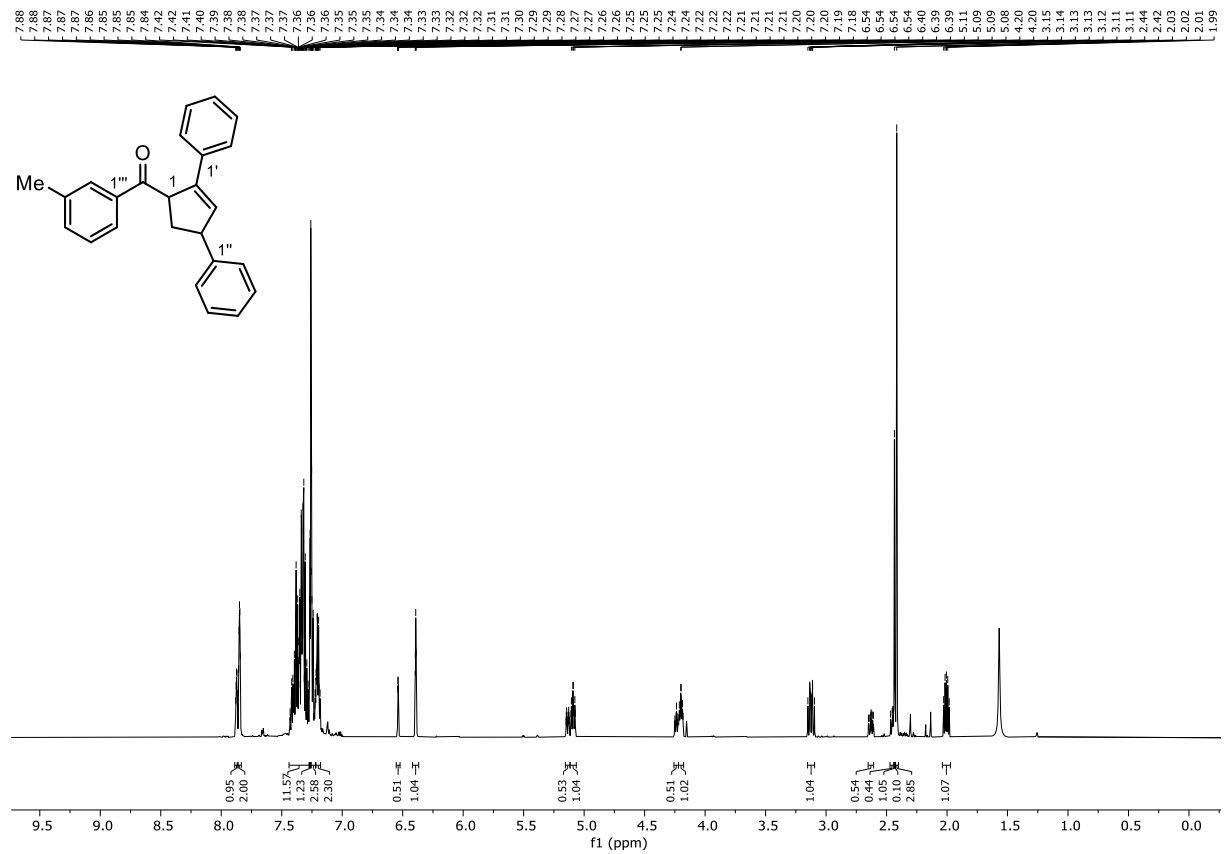
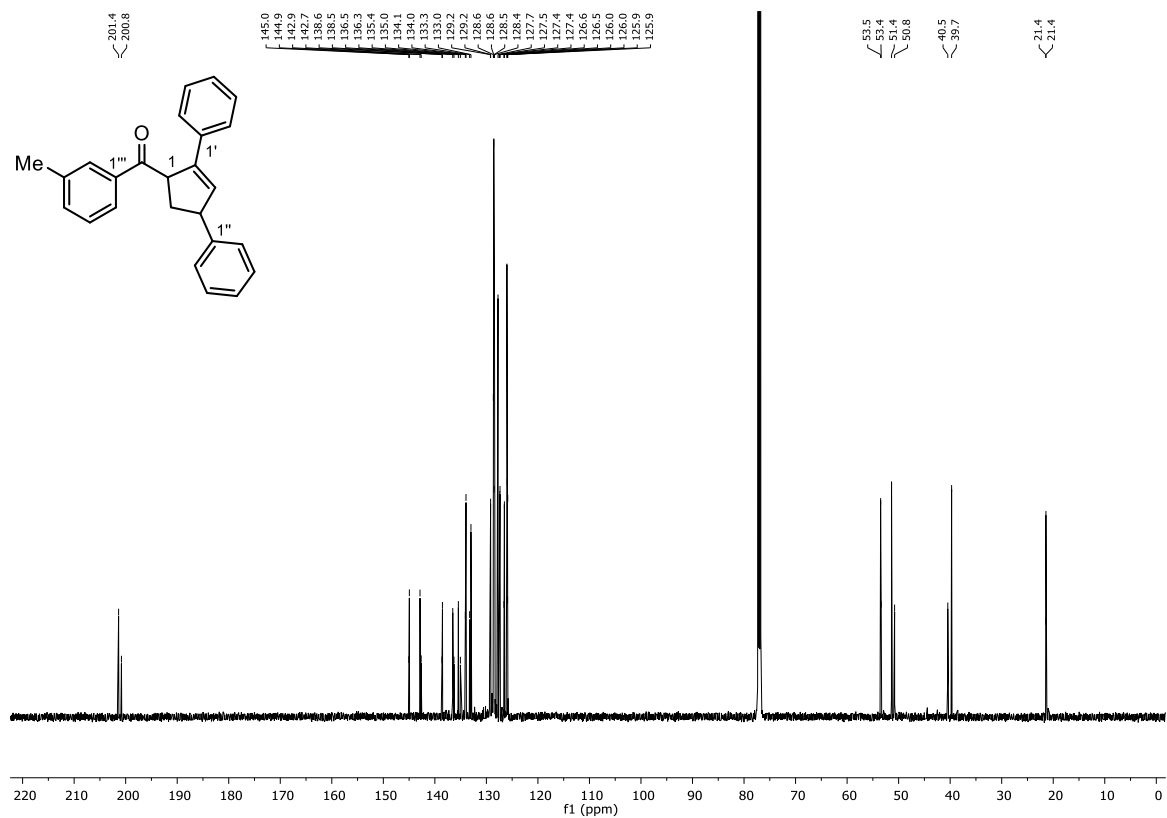
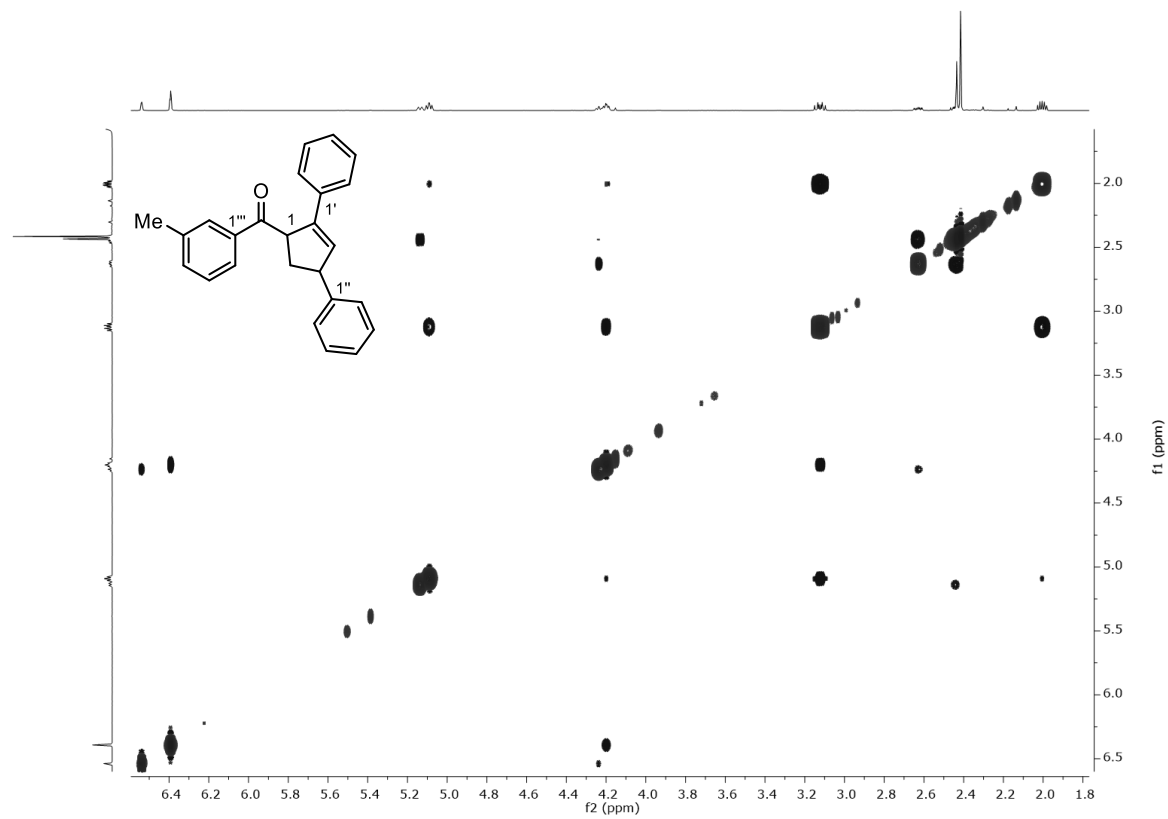


Abbildung 305: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von 2,4-Diphenyl-cyclopent-2-en-1-yl)(3-methylphenyl)methanon (**141t**).

Abbildung 306: $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) von 2,4-Diphenyl-cyclopent-2-en-1-yl(3-methylphenyl)methanon (**141t**).Abbildung 307: $^1\text{H-}^1\text{H-NOESY}$ (600 MHz, 600 MHz, CDCl_3) von 2,4-Diphenyl-cyclopent-2-en-1-yl(3-methylphenyl)methanon (**141t**).

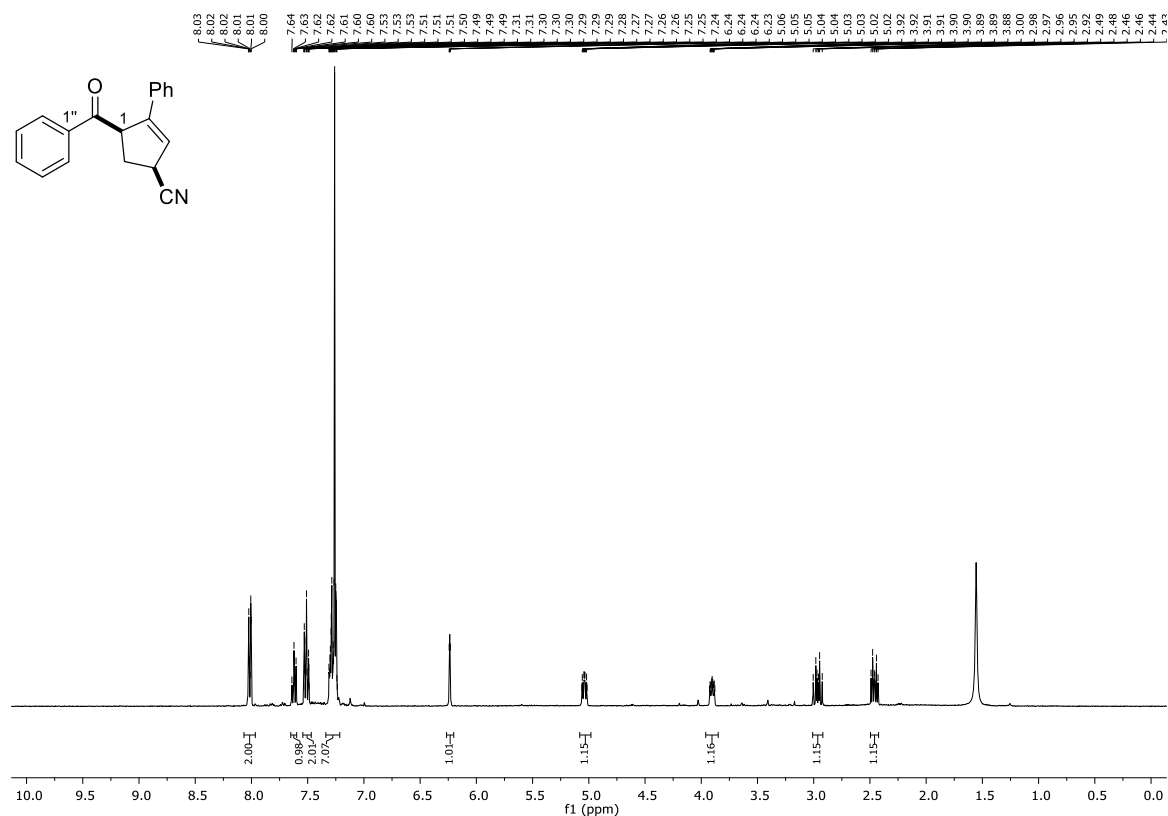


Abbildung 308: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von (1,4-*cis*)(2-Phenyl-4-cyanocyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (*cis*-141u).

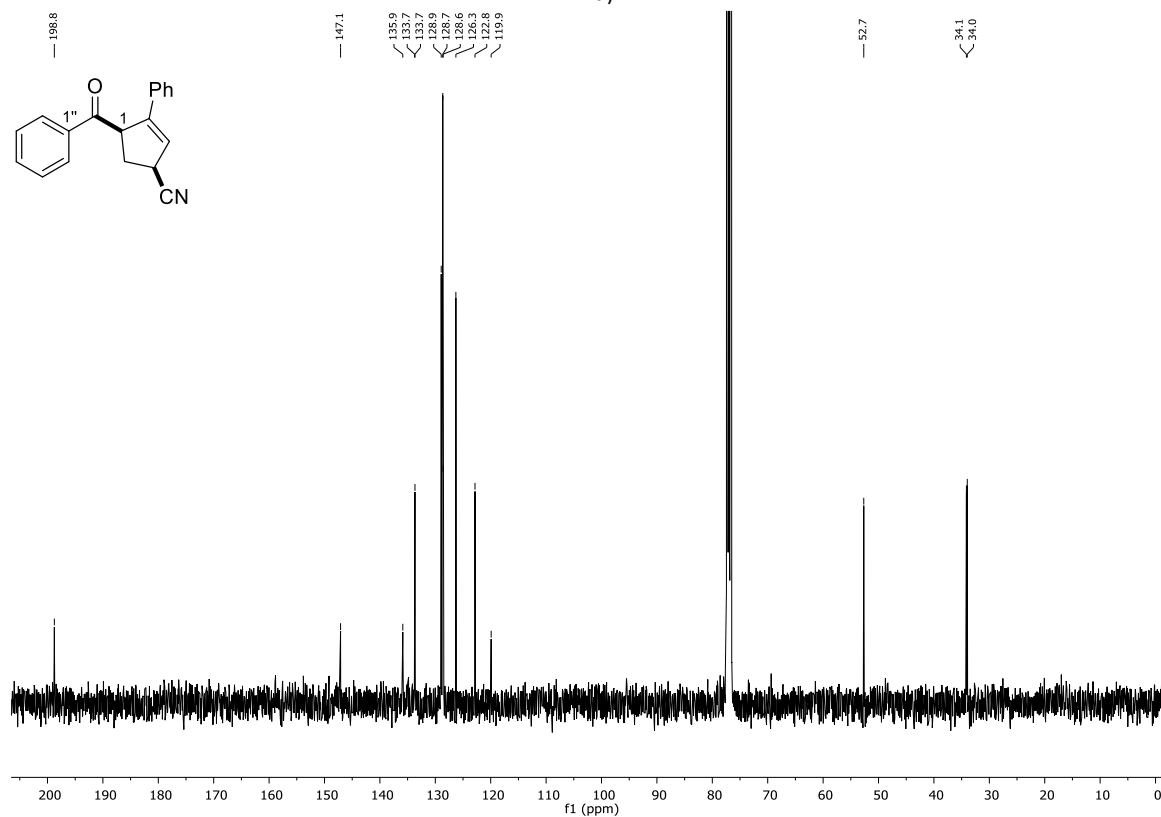
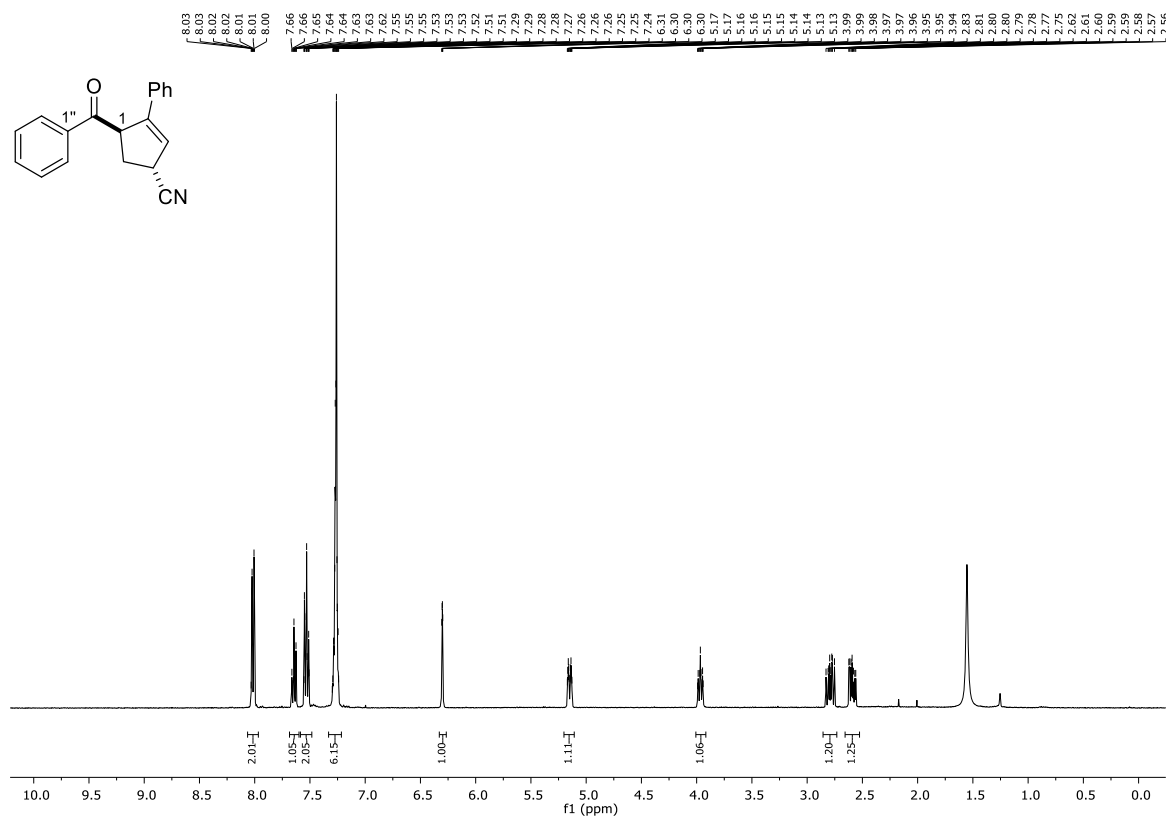
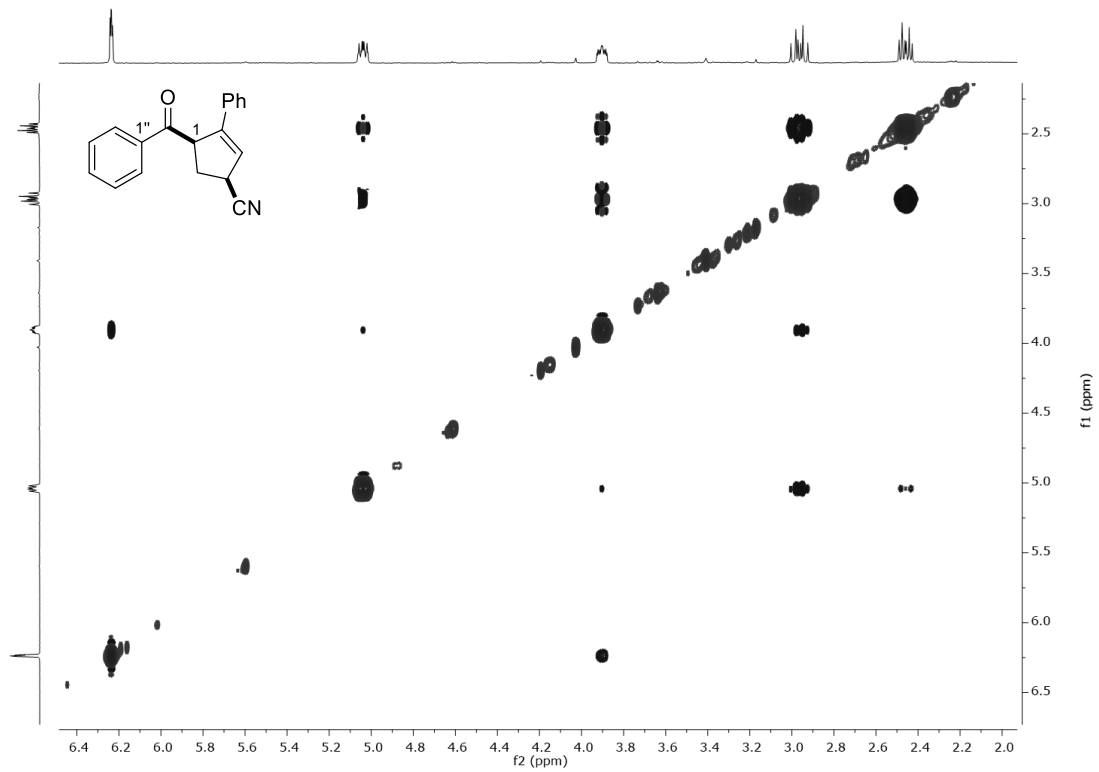


Abbildung 309: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von (1,4-*cis*)(2-Phenyl-4-cyanocyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (*cis*-141u).



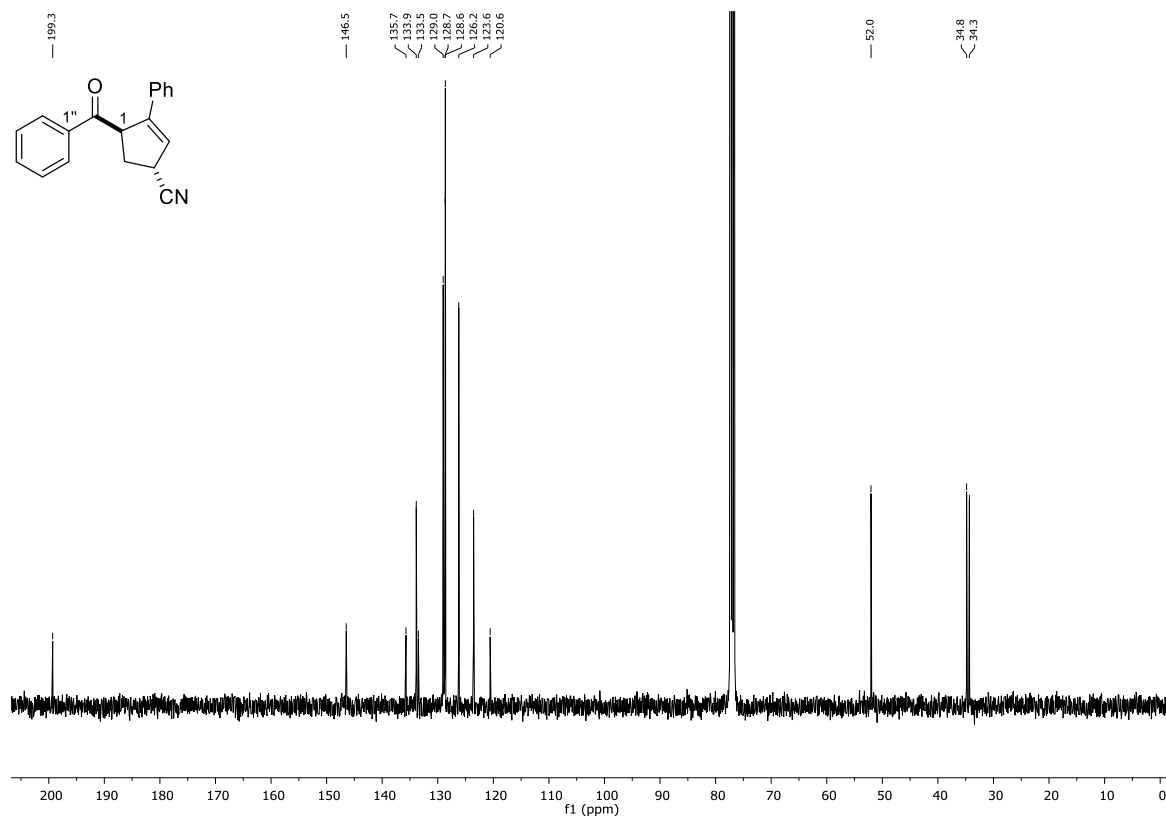


Abbildung 312: ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) von (1,4-*trans*)(2-Phenyl-4-cyanocyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (*trans*-141u).

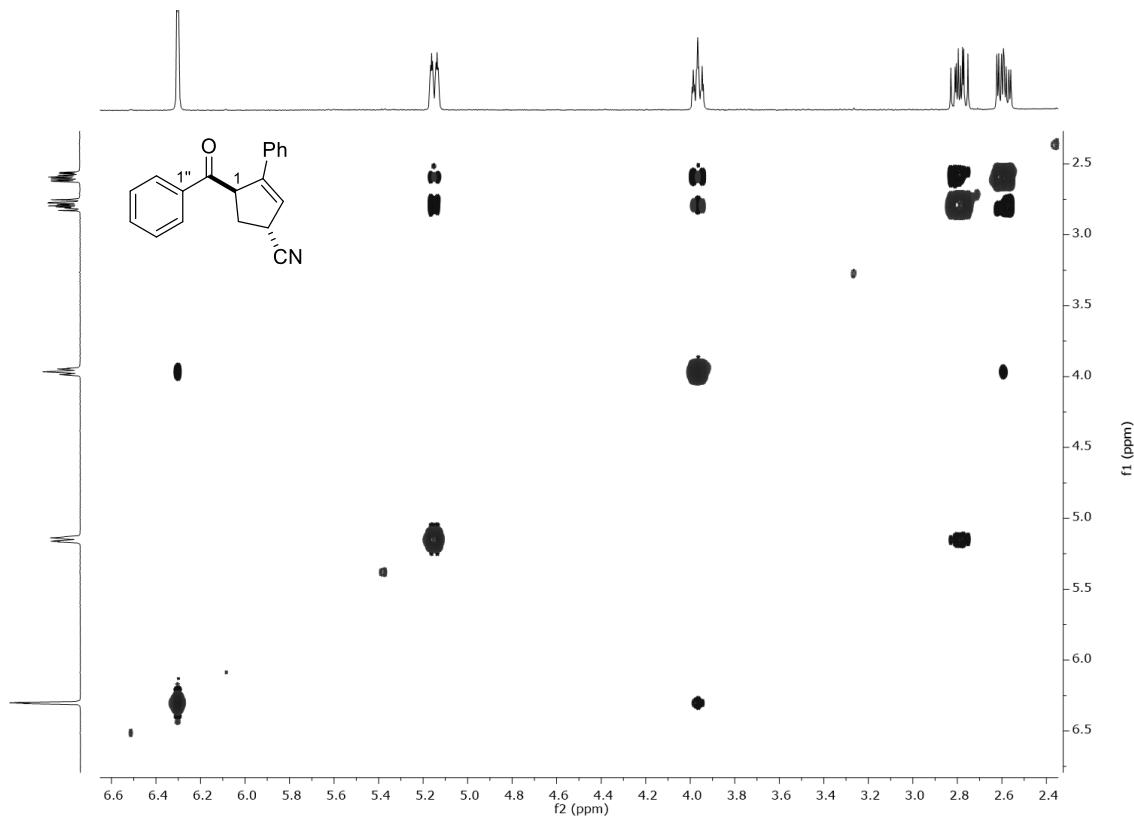
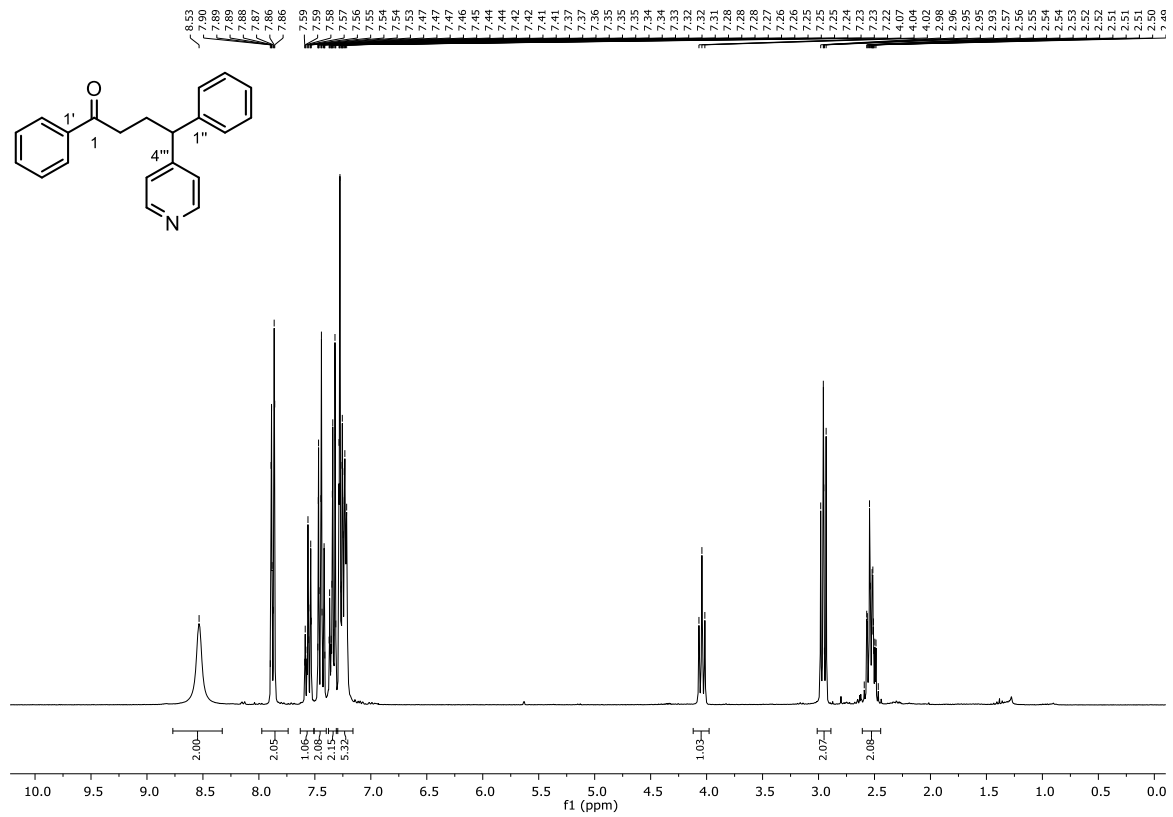
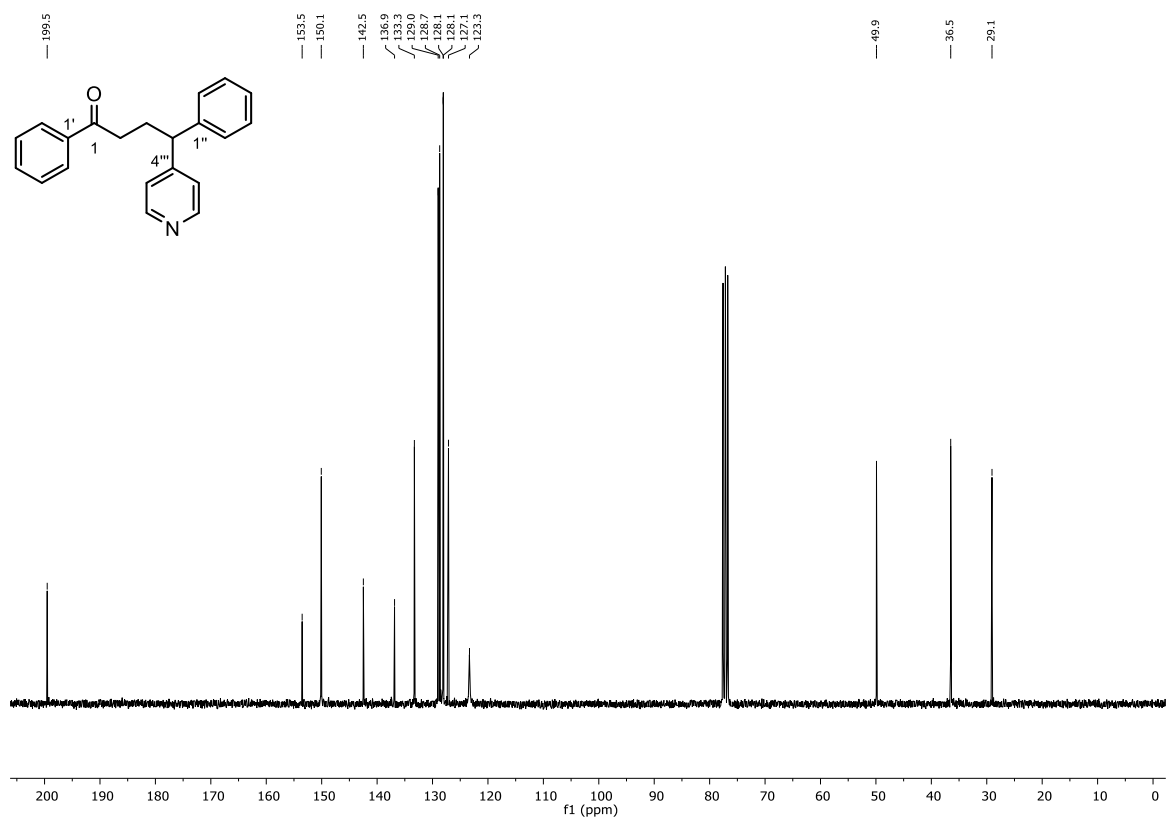
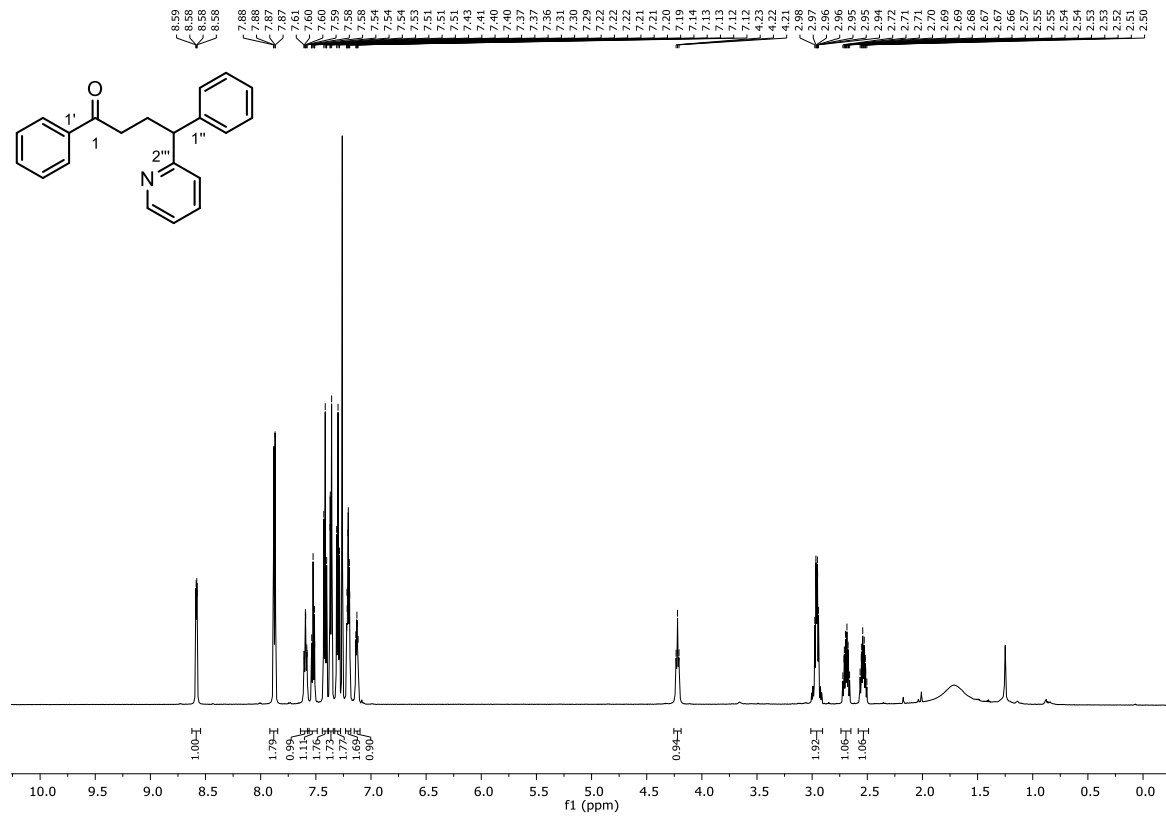
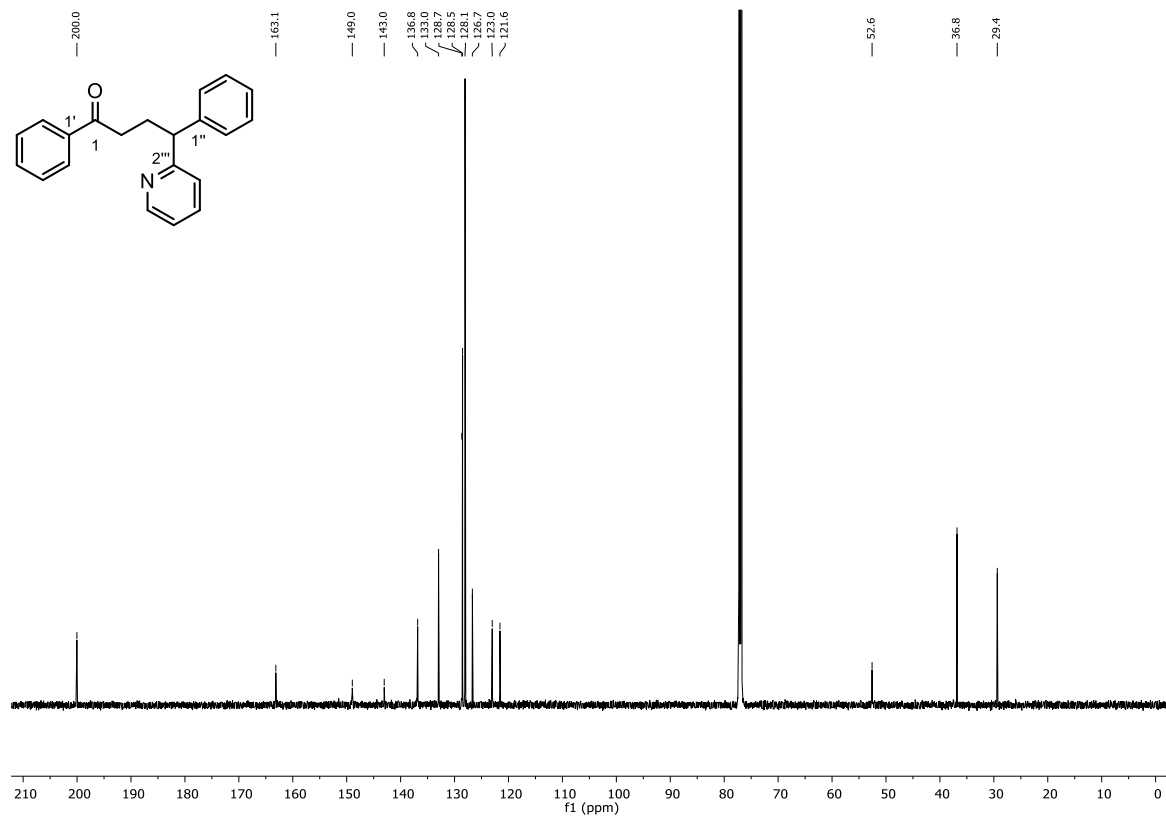
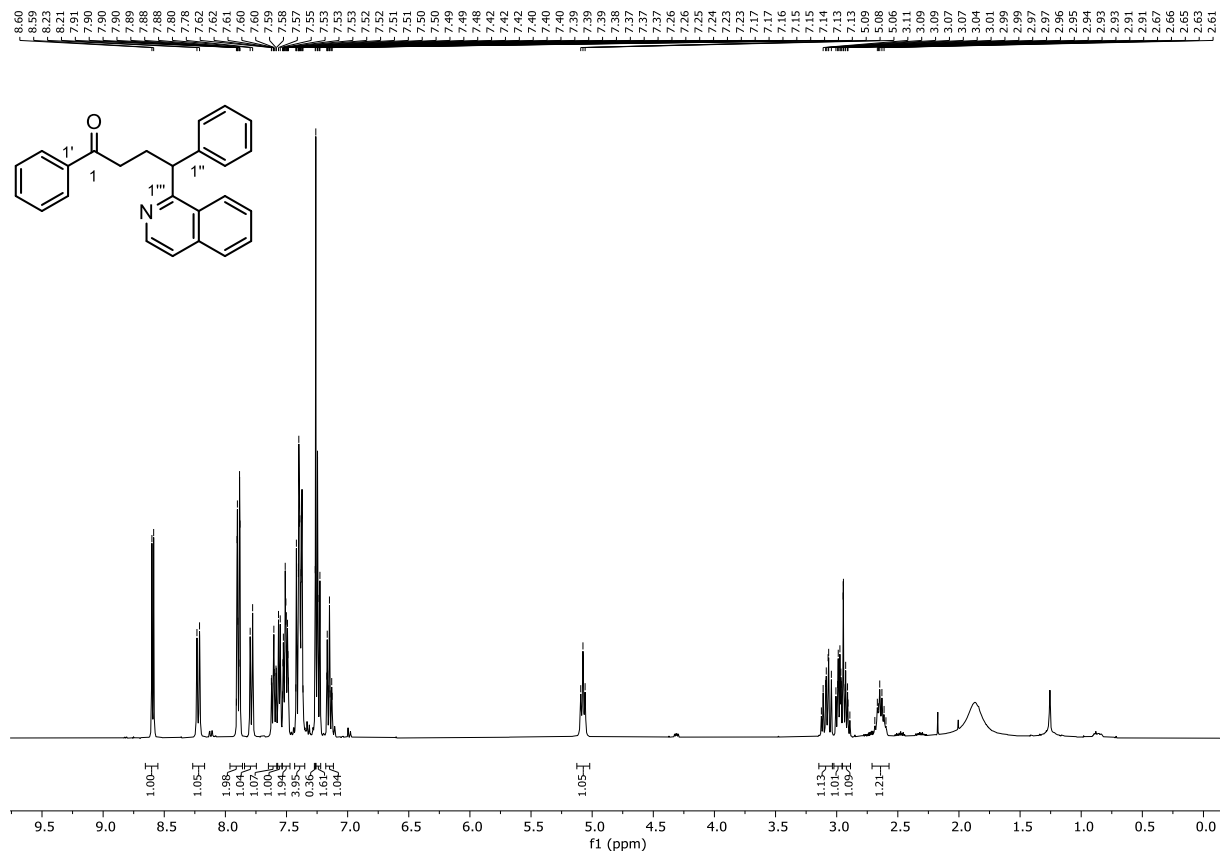
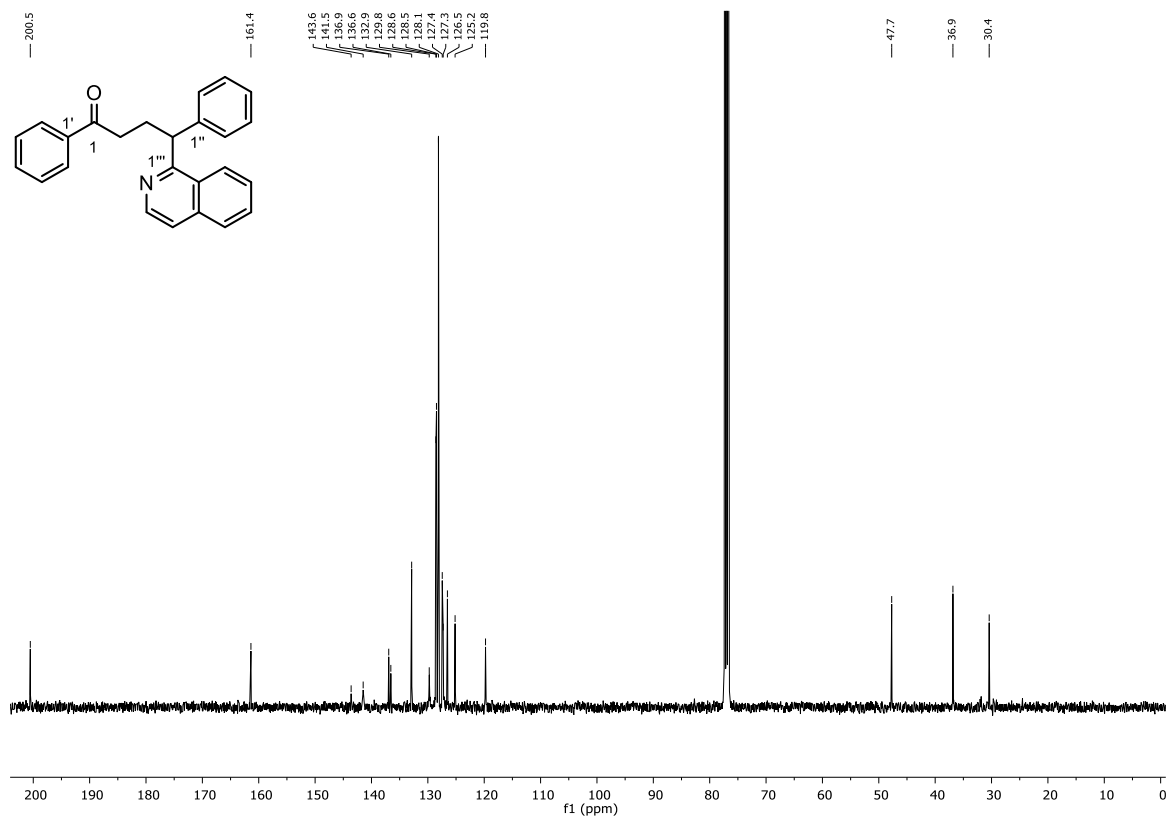
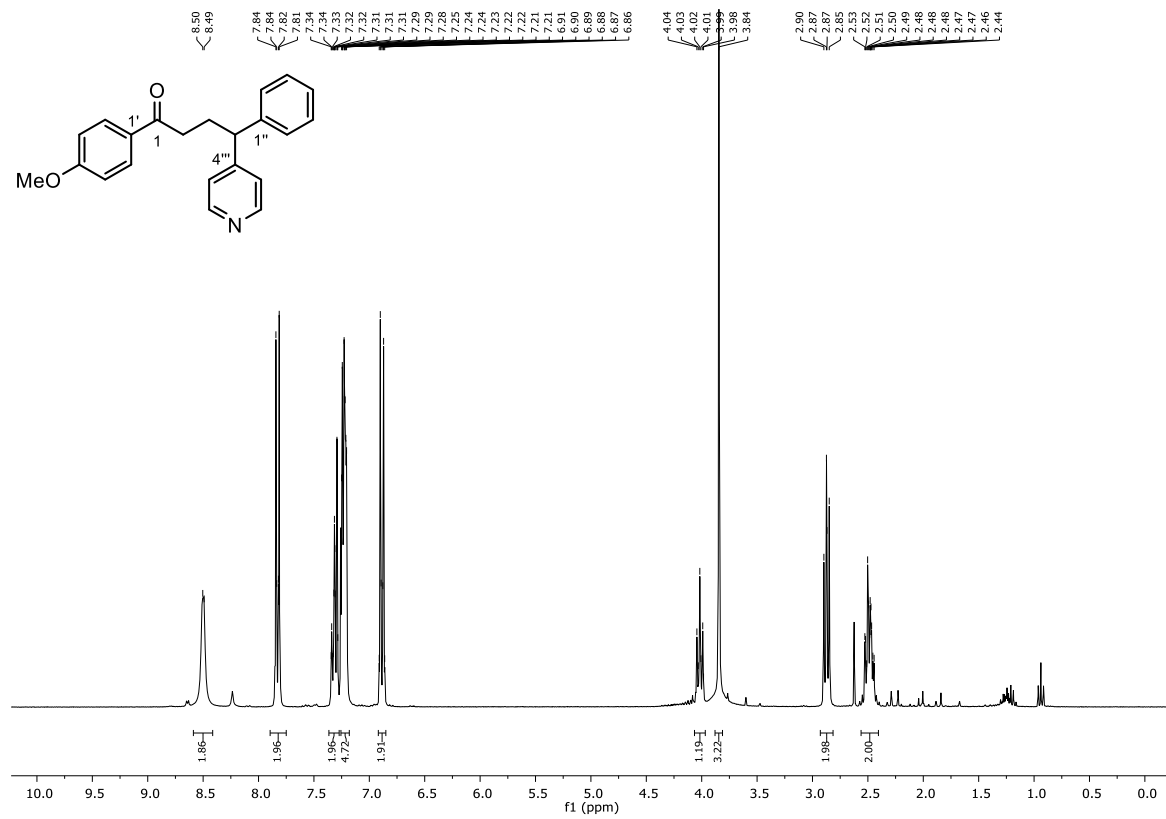
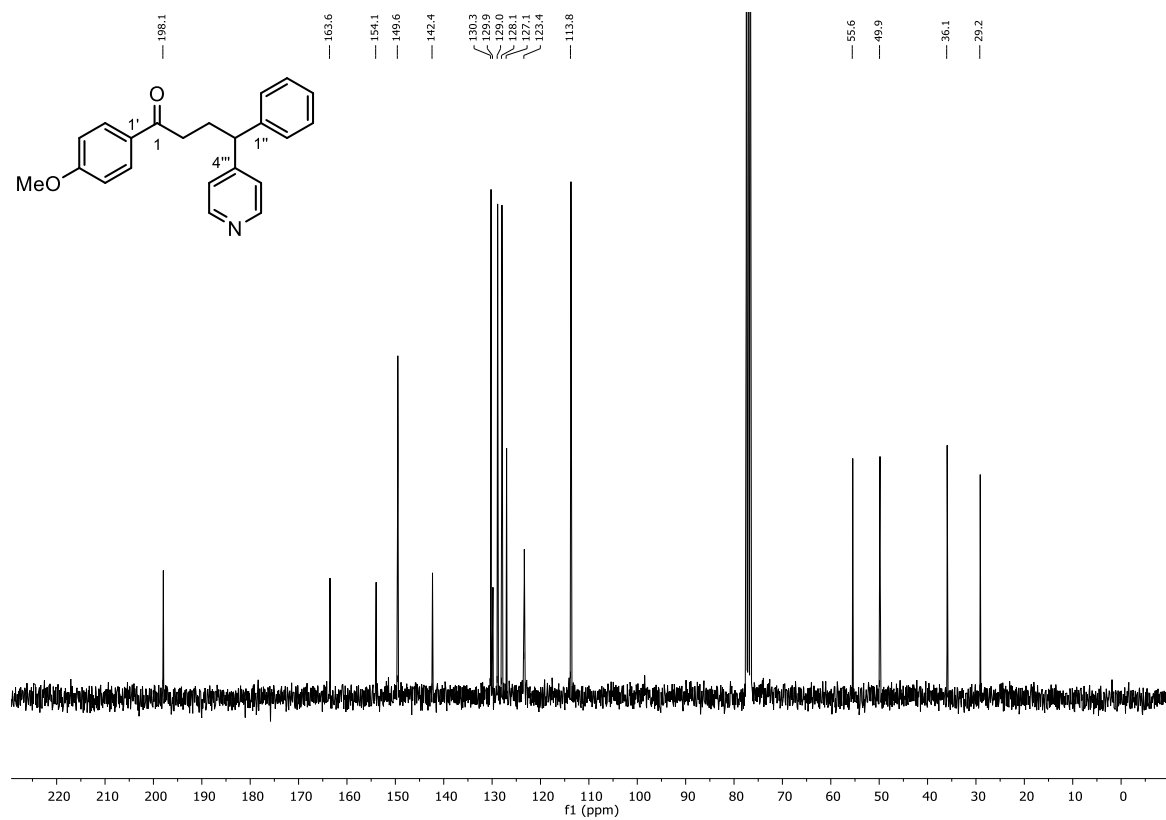


Abbildung 313: ^1H - ^1H -NOESY (600 MHz, 600 MHz, CDCl_3) von (1,4-*trans*)(2-Phenyl-4-cyanocyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (*trans*-141u).

Abbildung 314: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 1,4-Diphenyl-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228a**).Abbildung 315: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 1,4-Diphenyl-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228a**).

Abbildung 316: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von 1,4-Diphenyl-4-(pyridin-2-yl)butan-1-on (228b).Abbildung 317: ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) von 1,4-Diphenyl-4-(pyridin-2-yl)butan-1-on (228b).

Abbildung 318: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von 1,4-Diphenyl-4-(isochinolin-1-yl)butan-1-on (228c).Abbildung 319: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von 1,4-Diphenyl-4-(isochinolin-1-yl)butan-1-on (228c).

Abbildung 320: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 1-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228d**).Abbildung 321: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 1-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228d**).

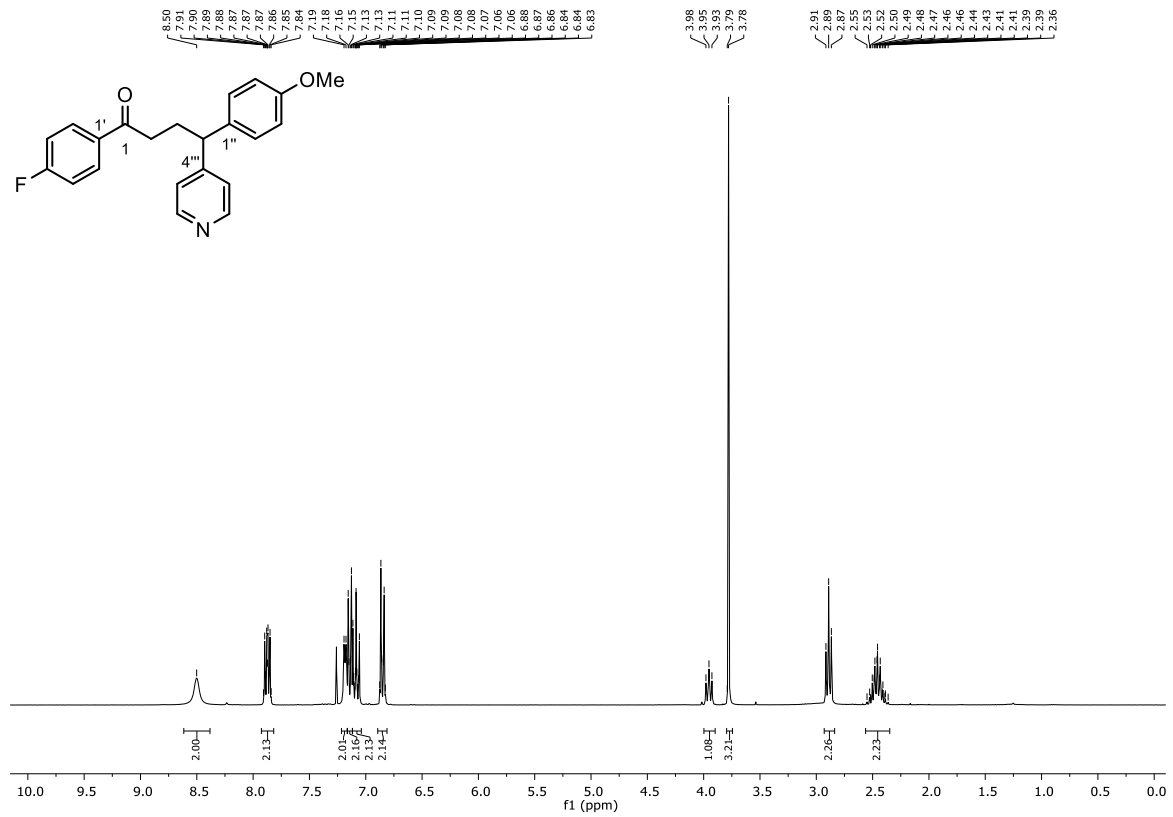


Abbildung 322: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 1-(4-Fluorophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (228e).

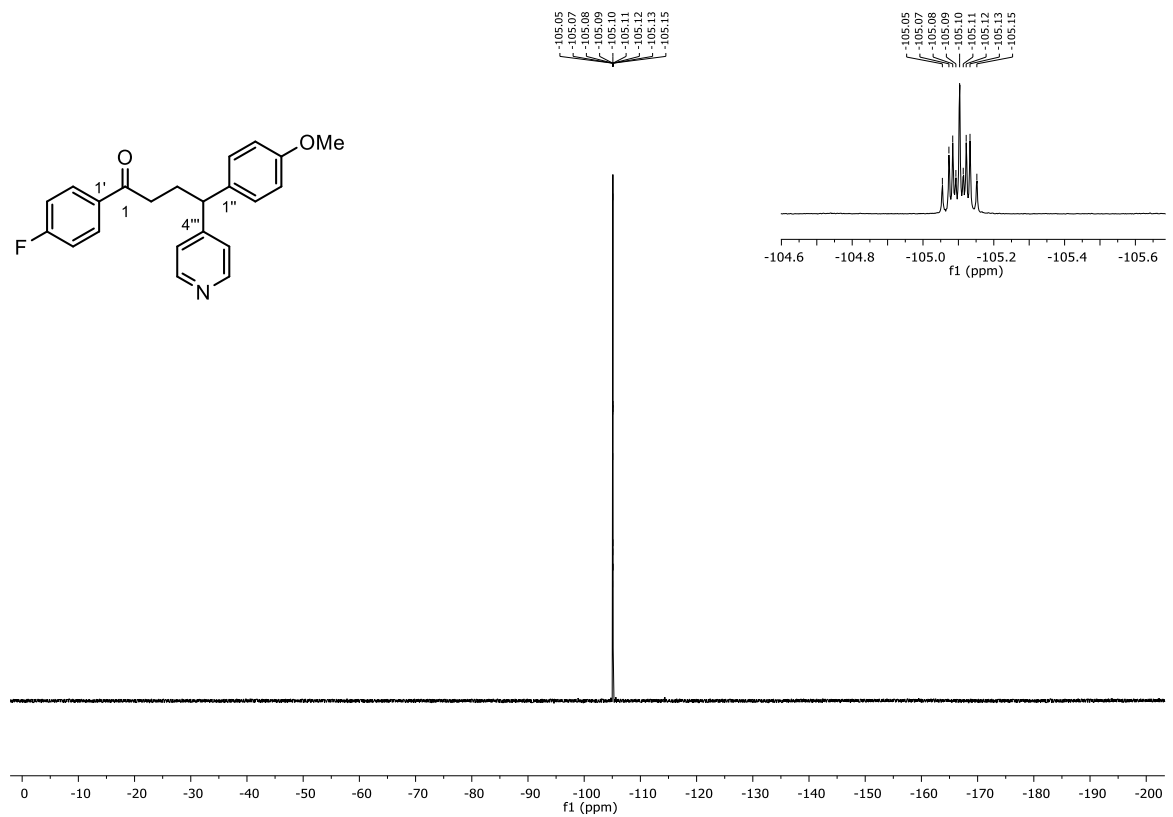


Abbildung 323: $^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl_3) von 1-(4-Fluorophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (228e).

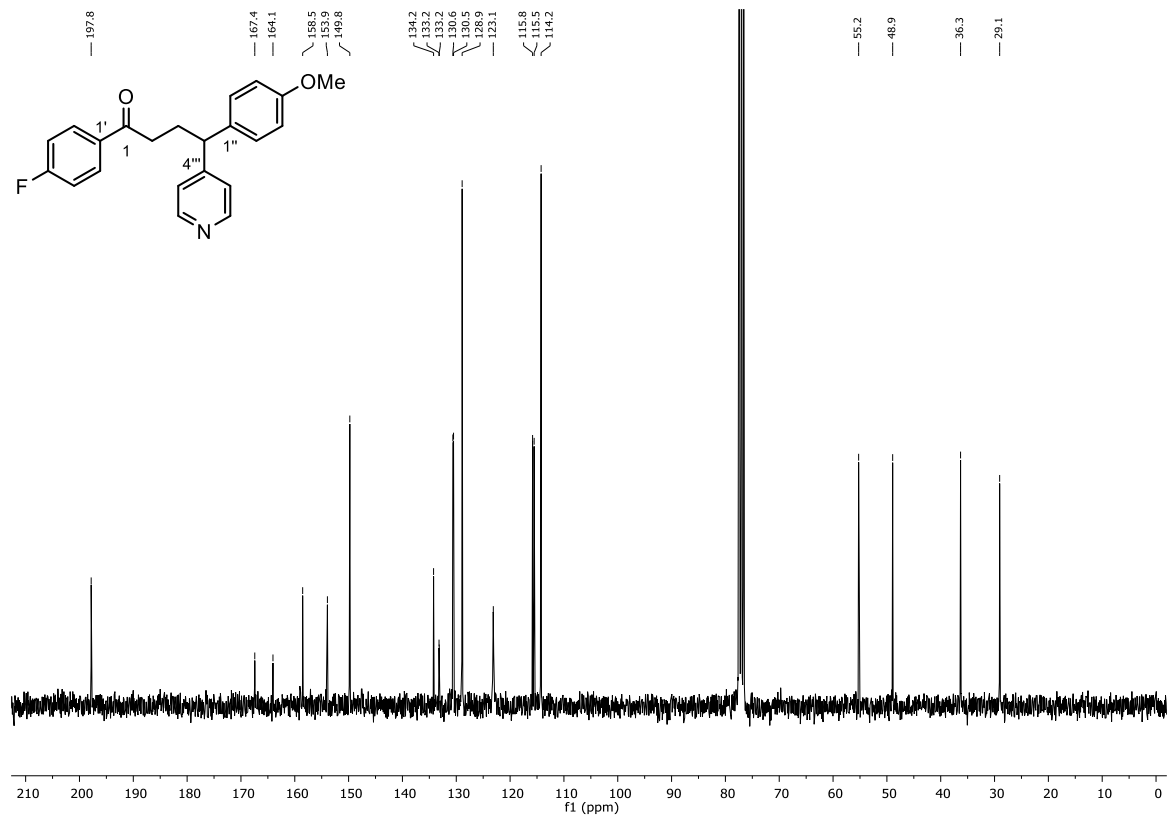


Abbildung 324: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 1-(4-Fluorophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228e**).

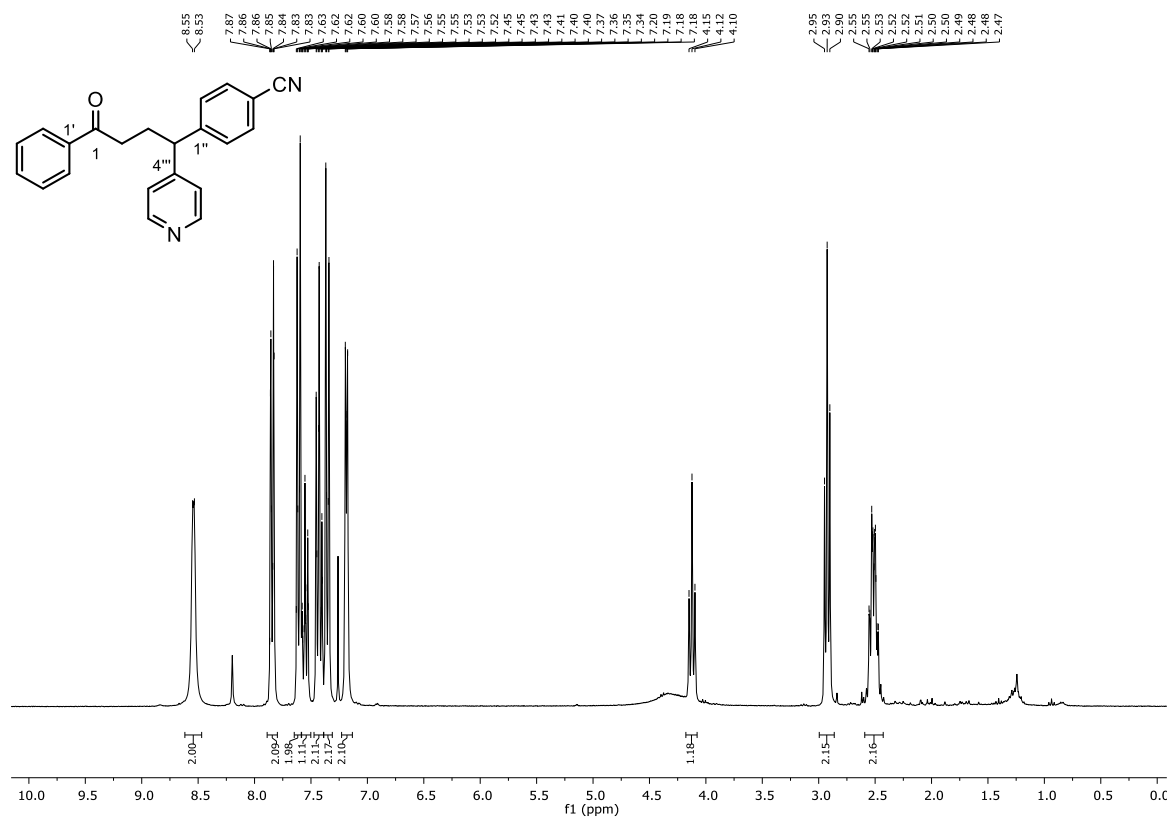
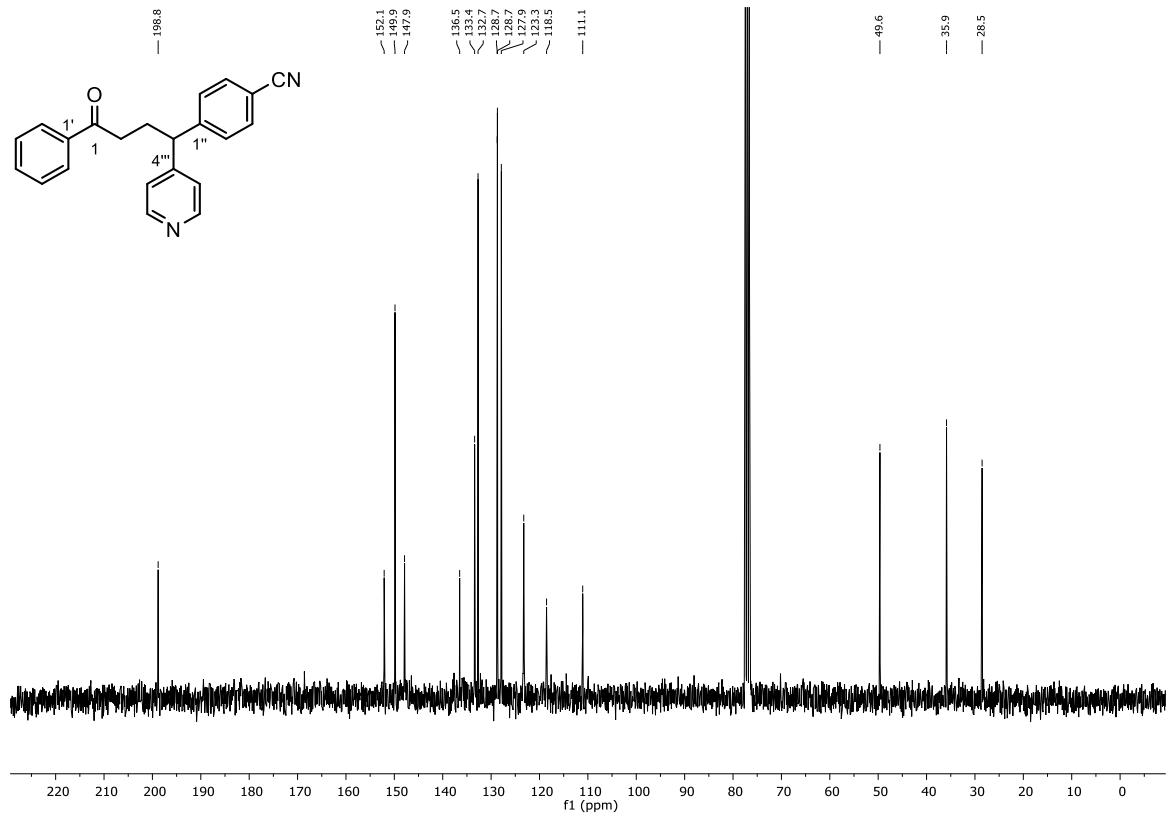
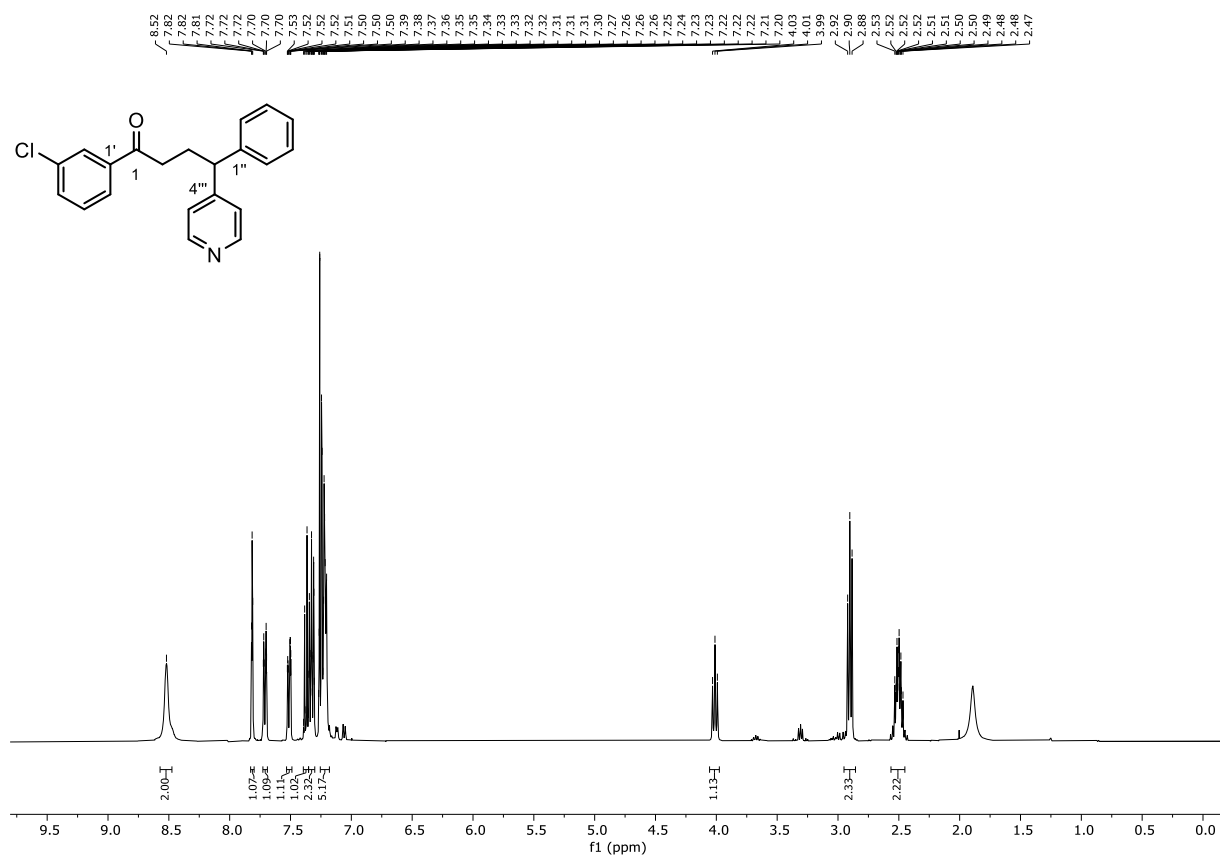
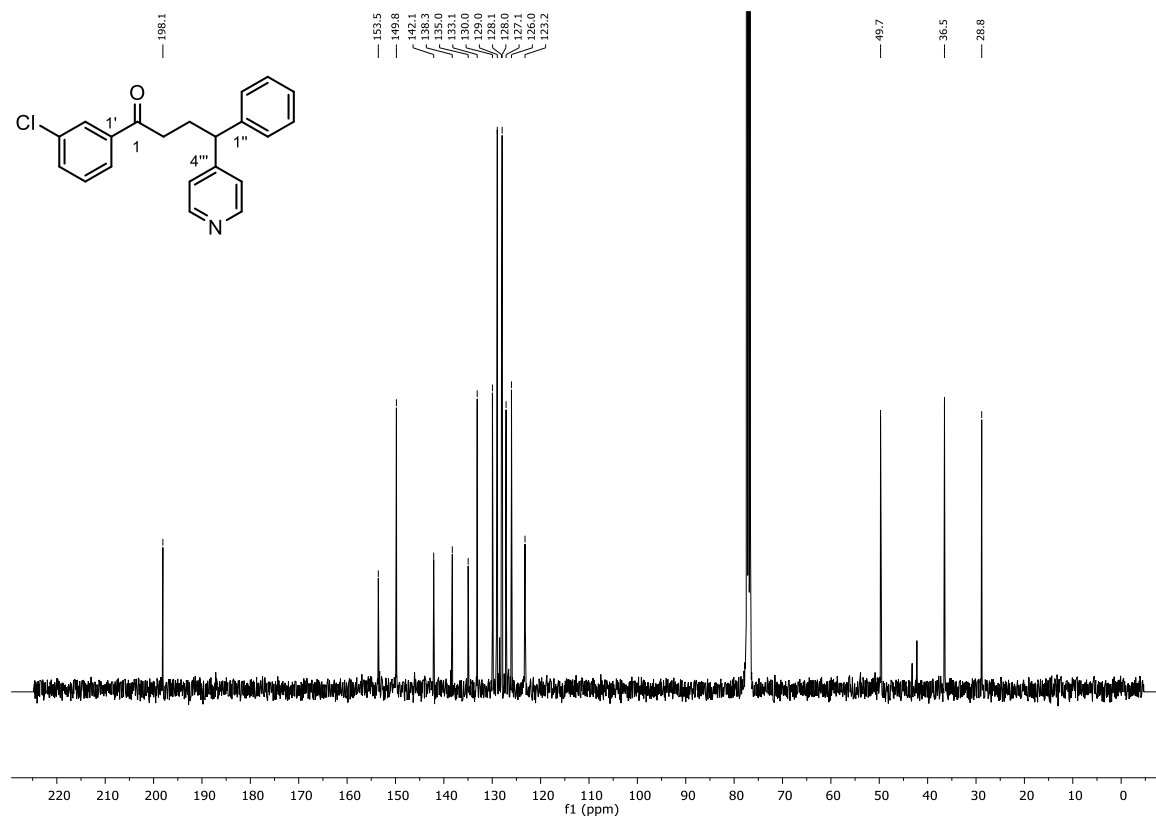
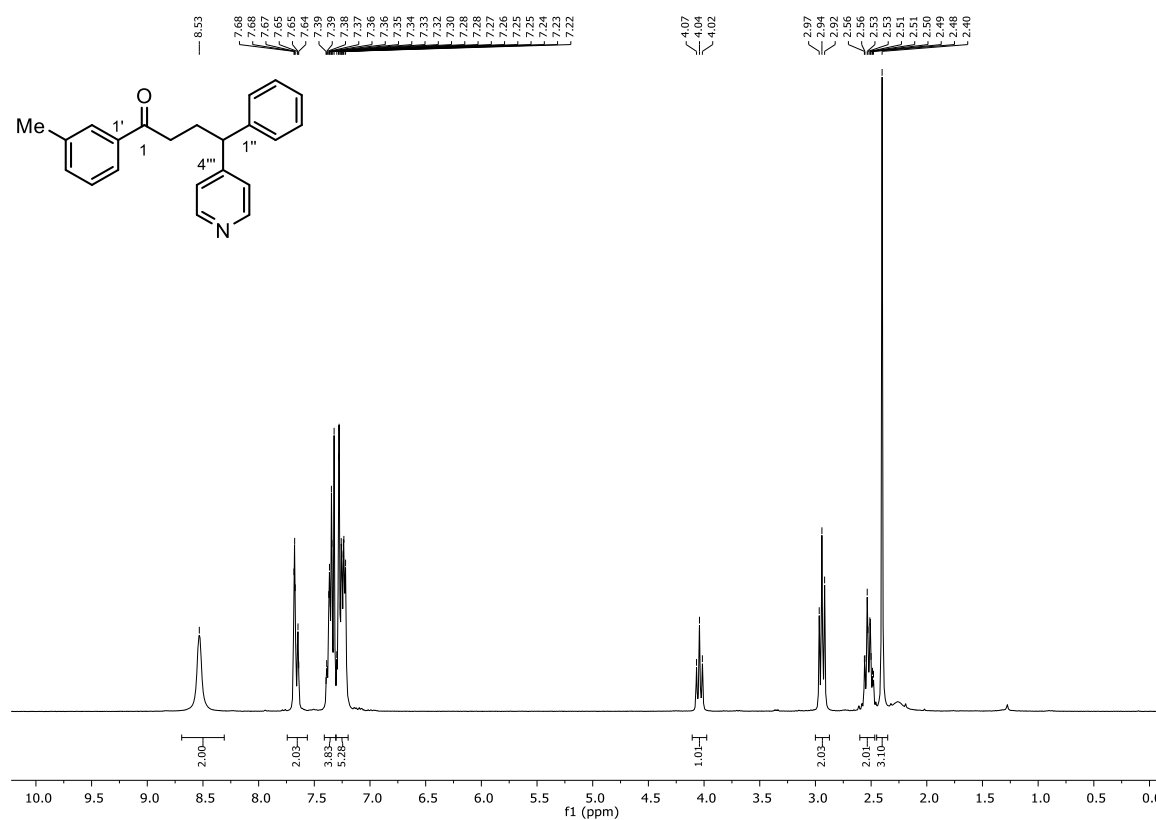
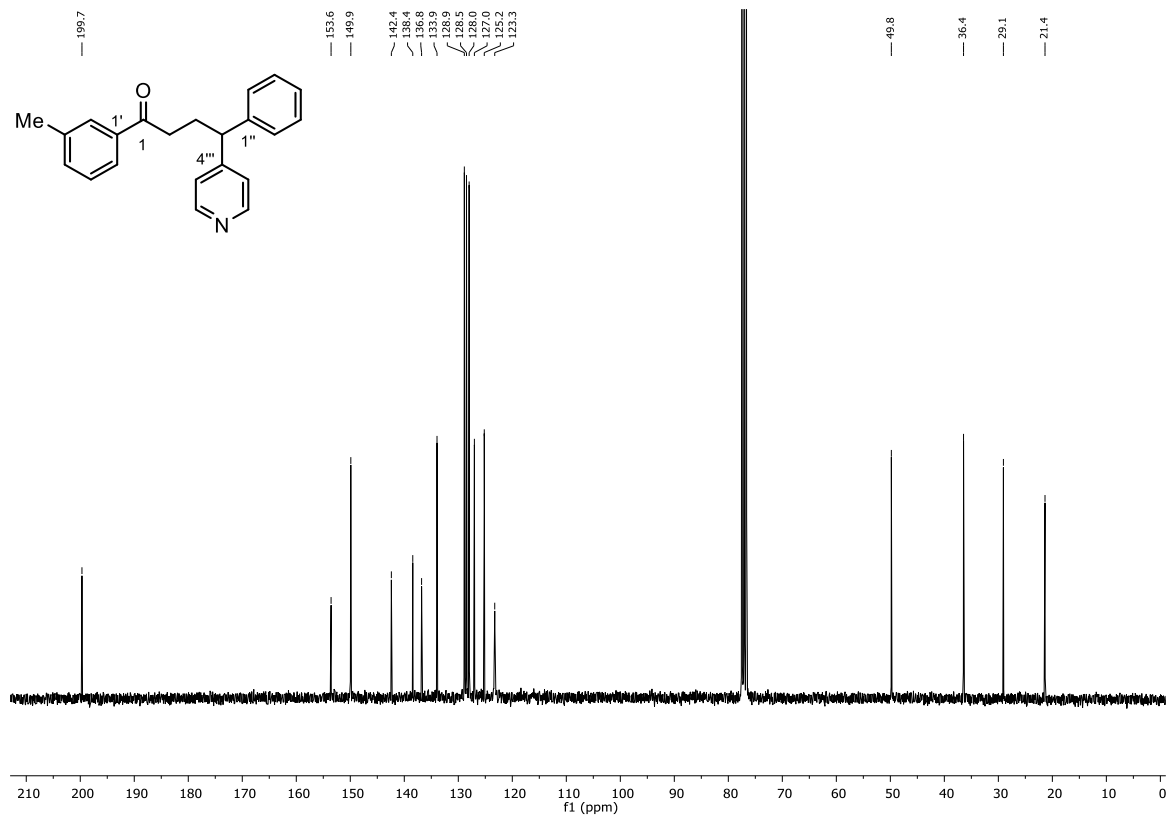
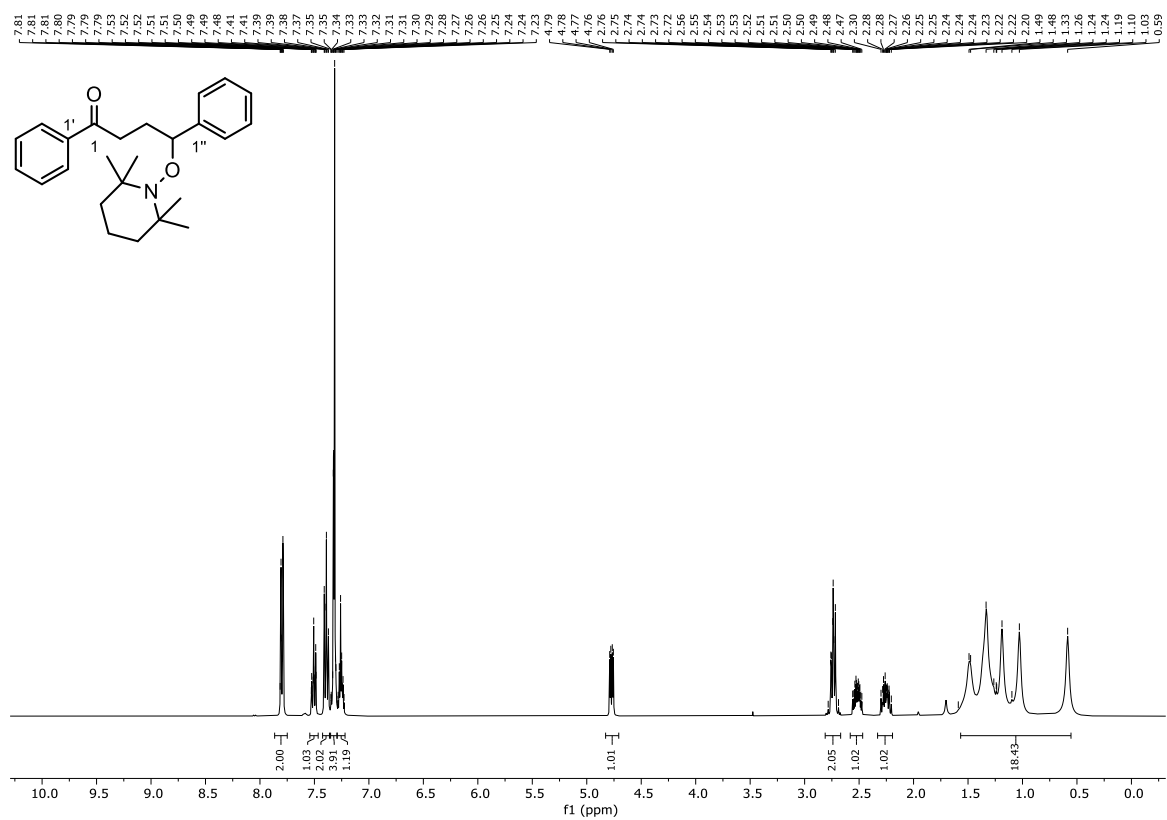


Abbildung 325: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 1-Phenyl-4-(4-cyanophenyl)-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228f**).

Abbildung 326: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 1-Phenyl-4-(4-cyanophenyl)-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (228f).Abbildung 327: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 1-(3-Chlorophenyl)-4-phenyl-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (228g).

Abbildung 328: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von 1-(3-Chlorophenyl)-4-phenyl-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228g**).Abbildung 329: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 1-(3-Methylphenyl)-4-phenyl-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228h**).

Abbildung 330: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 1-(3-Methylphenyl)-4-phenyl-4-(pyridin-4-yl)butan-1-on (**228h**).Abbildung 331: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von 1,4-Diphenyl-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)butan-1-on (**235a**).

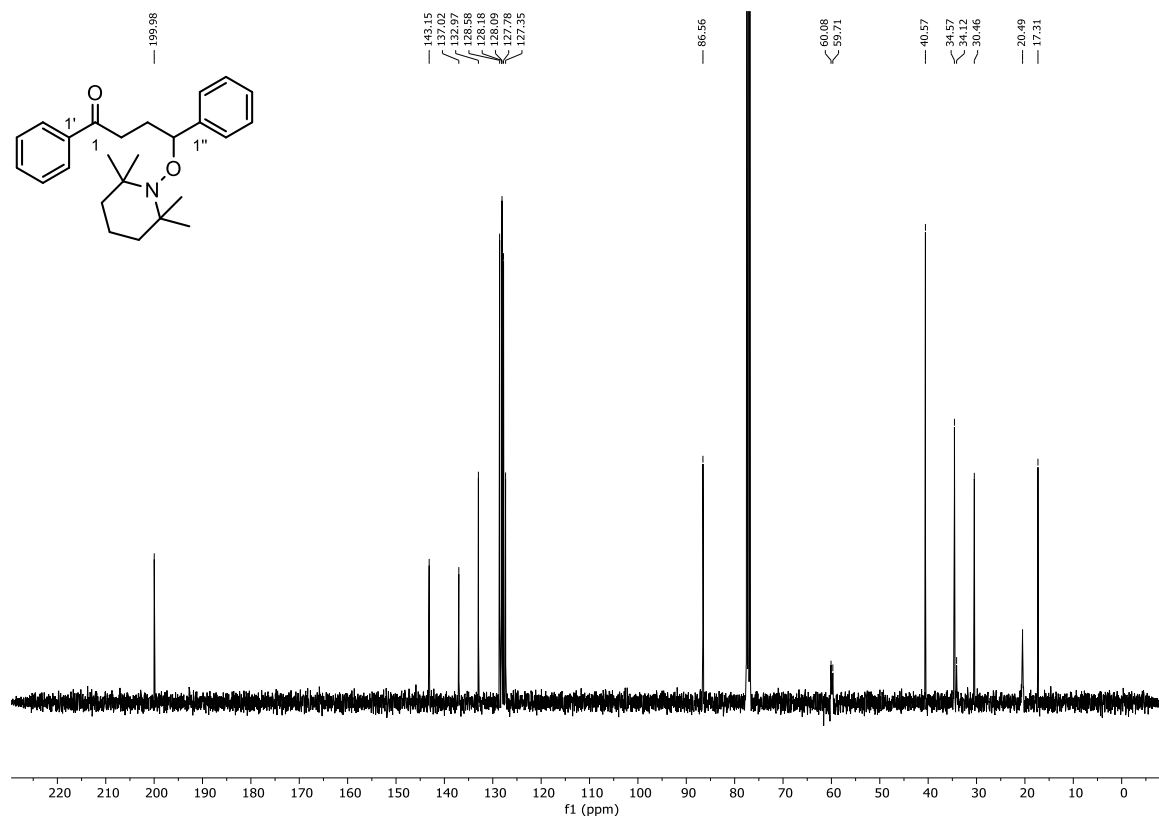


Abbildung 332: $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von 1,4-Diphenyl-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)butan-1-on (235a).

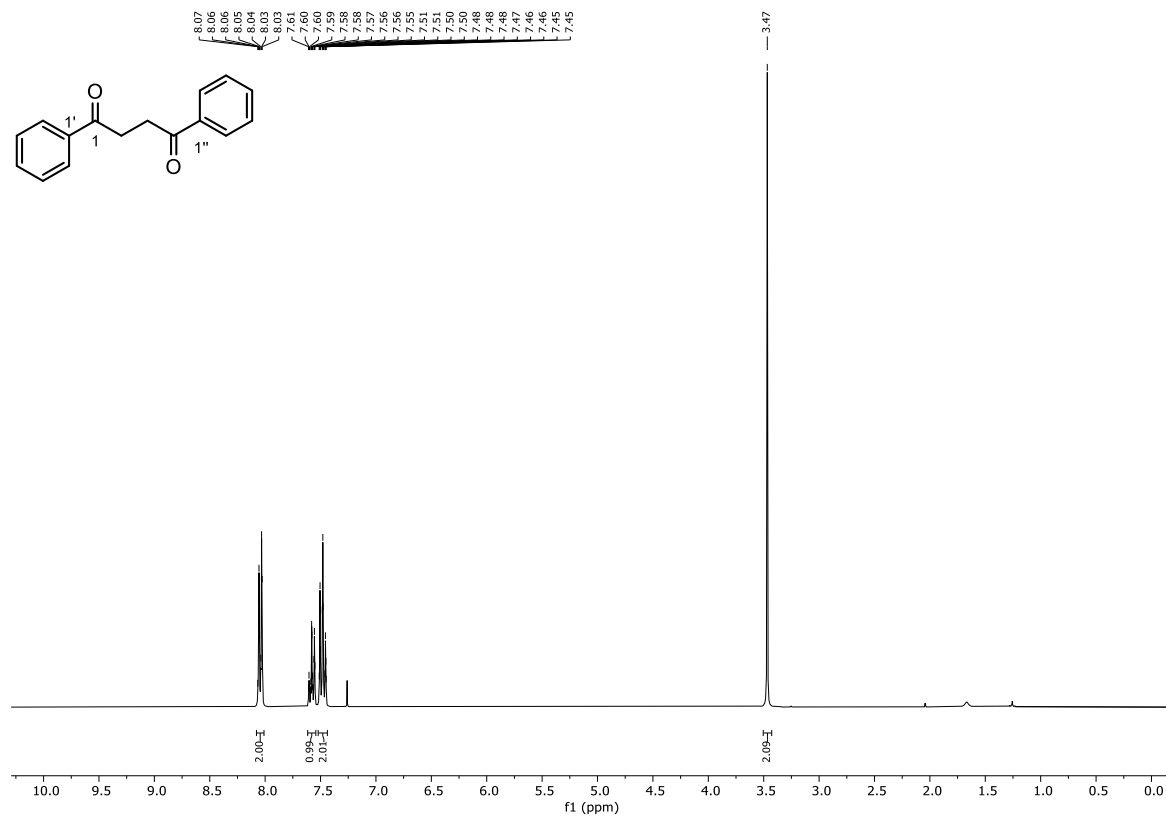
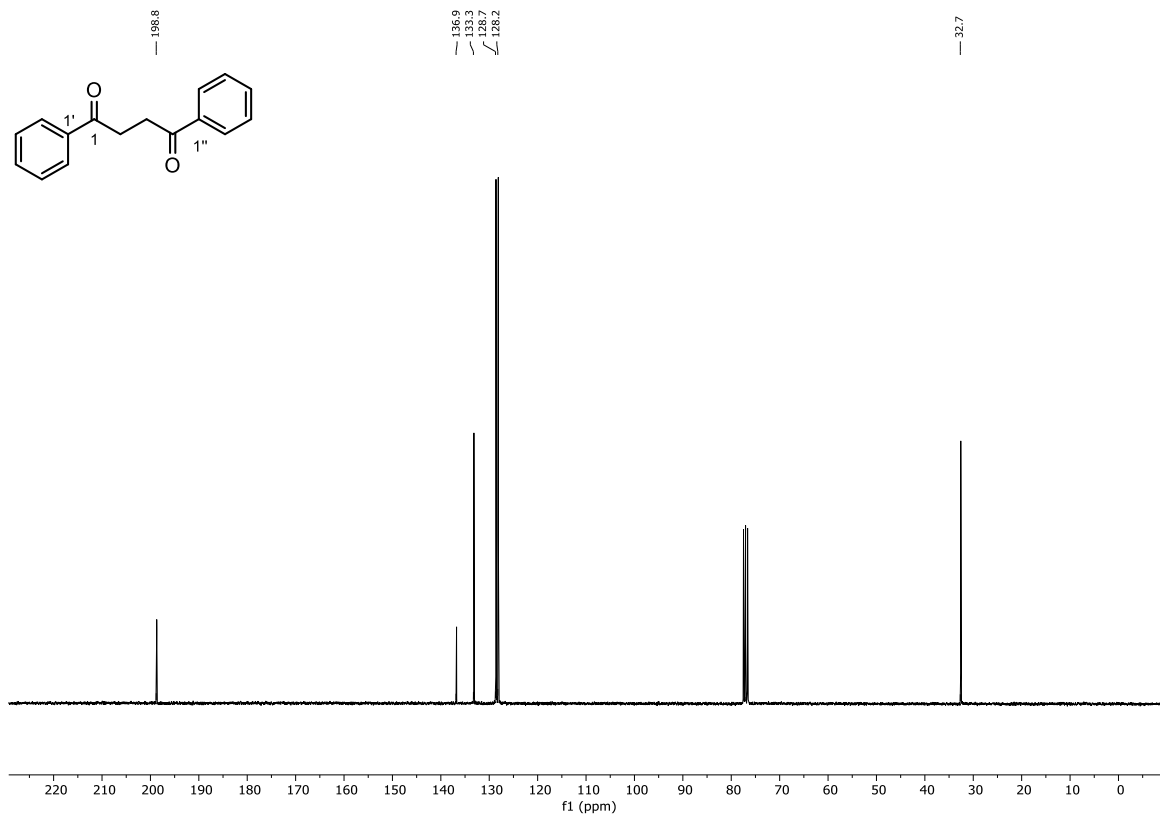
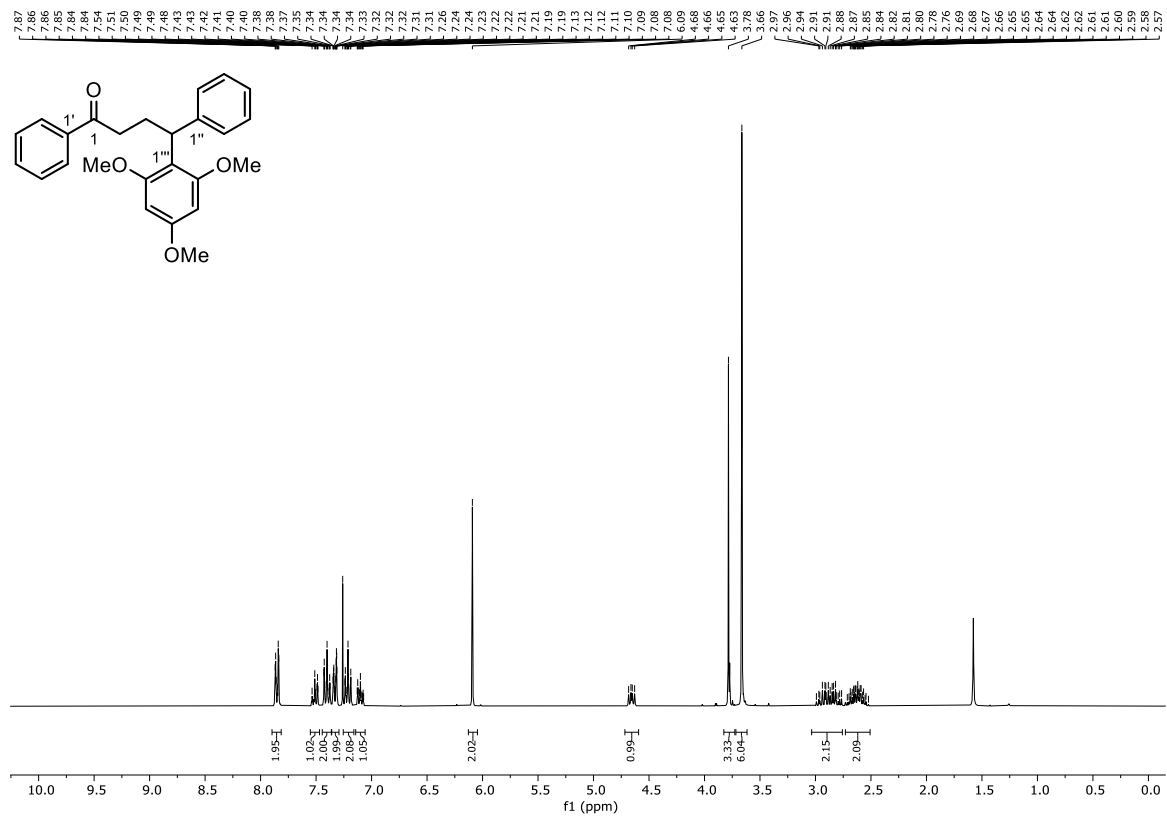


Abbildung 333: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von 1,4-Diphenylbutan-1,4-dion (236a).

Abbildung 334: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von 1,4-Diphenylbutan-1,4-dion (236a).Abbildung 335: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 1,4-Diphenyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)butan-1-on (241a).

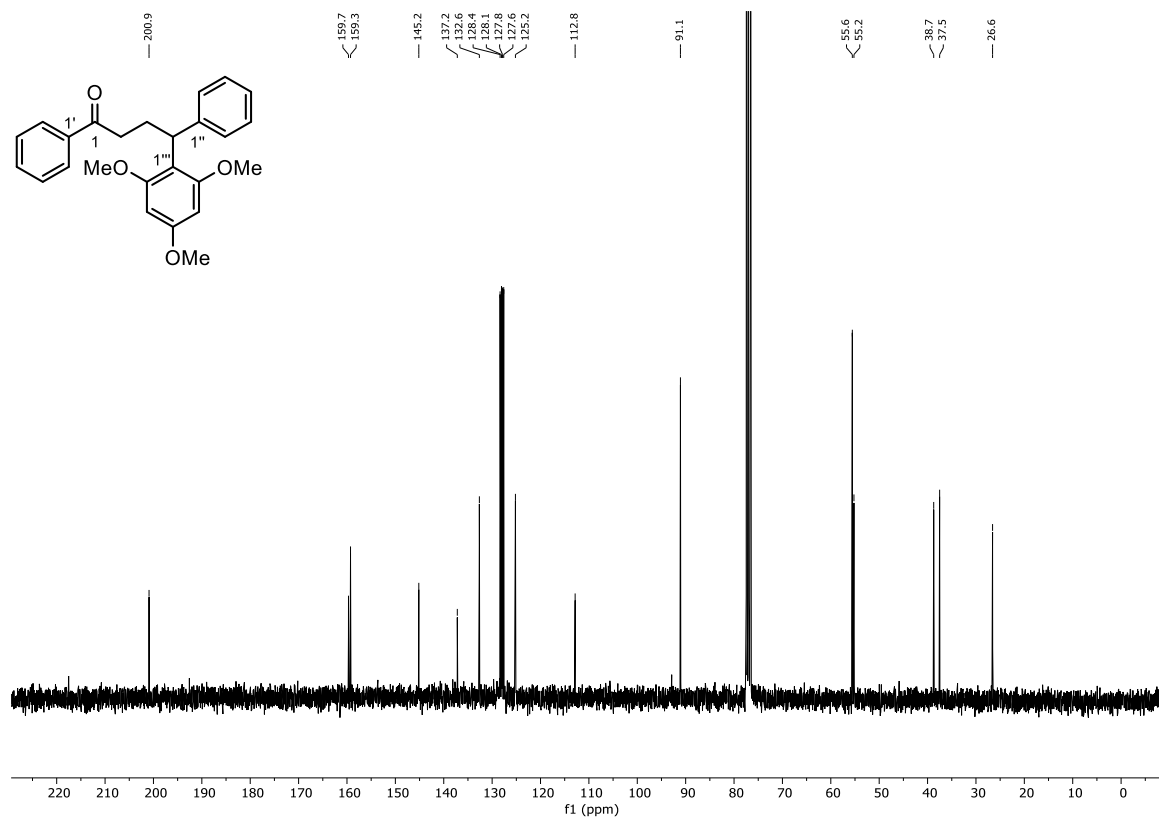


Abbildung 337: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 1,4-Diphenyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)butan-1-on (**241a**).