

**Intramolekulare Titan-vermittelte Aminocyclopropanierung
als Zugang zu *N*-Benzyl-4-alkyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexanen –
Synthese von tri- und tetrasubstituierten Alkenen durch
Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Alkin-Titan-Komplexen**

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

vorgelegt von

Gerd-Dieter Tebben

aus Vechta

Göttingen 2003

D 7

Referent: Prof. Dr. A. de Meijere

Korreferent: Prof. Dr. U. Diederichsen

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Januar 2004

Die vorliegende Arbeit wurde unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Prof. Dr. Armin de Meijere in der Zeit von September 2000 bis Dezember 2003 im Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen sowie von August 2001 bis August 2002 am Massachusetts Institute of Technology in Cambridge, Massachusetts angefertigt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Armin de Meijere, danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themas, die vielen hilfreichen Diskussionen und die damit verbundene Unterstützung während dieser Arbeit.

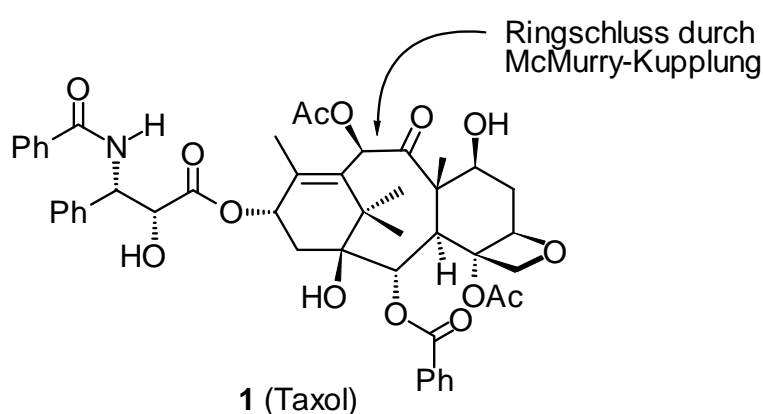
Inhaltsverzeichnis

A.	Einleitung	1
B.	Hauptteil	10
1.	Synthese von substituierten 2-Azabicyclo[3.1.0]alkanen	10
1.1.	Vorüberlegungen	10
1.2.	Darstellung von <i>N</i> -Benzyl-6-ethenyl-2-aza-bicyclo[3.1.0]hexan	13
1.2.1.	Darstellung von (<i>Z</i>)- <i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -hexa-3,5-dienylformamid	14
1.2.2.	Darstellung von <i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -(3-methylenpent-4-enyl)formamid	15
1.2.3.	Aminocyclopropanierung von (<i>Z</i>)- <i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -hexa-3,5-dienylformamid	16
1.2.4.	Aminocyclopropanierung von <i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -(3-methylenpent-4-enyl)formamid	18
1.3.	Darstellung von <i>N</i> -Benzyl-4-alkyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexanen	19
1.3.1.	Titan-vermittelte Carbomagnesierung von <i>N</i> -Benzylpyrrolin	19
1.3.2.	Titan-vermittelte Aminocyclopropanierung von <i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -(2-alkylbut-3-enyl)formamiden	22
2.	Palladium-katalysierte Kupplungen von (η^2-Alkin)titan(II)-Komplexen	24
2.1.	Vorüberlegungen	24
2.2.	Versuch der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung von (η^2 -Alkin)Titan(II)-Komplexen	27
2.3.	Kupplungsversuche mit (η^2 -Alkin)Ti(II)(<i>OiPr</i>) ₂ -Komplexen	30
2.3.1.	Darstellung von (1,2-Diphenylvinyl)-3-methylbenzol bei verschiedenen Temperaturen	32
2.3.2.	Optimierung der Darstellung von (1,2-Diphenylvinyl)-3-methylbenzol	33
2.3.3.	Intramolekulare Kreuzkupplung von 1-Phenyl-4-(2'-bromphenyl)-1-butin	35
3.	Palladium-katalysierte Kupplungen von Vinyltitan(III)-Komplexen	37
3.1.	Vorüberlegungen	37
3.2.	Versuche zur Optimierung eines Katalysator-Systems für die Kupplung von Vinyltitan(III)-Komplexen	38
3.3.	Darstellung von (1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)benzol-Derivaten	42

3.4.	Darstellung von (1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)benzol-Derivaten	45
3.5.	Darstellung von (1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)benzol- und (1,2-Diphenylhexa-1,4-dienyl)benzol-Derivaten	47
3.6.	Kreuzkupplungsversuche unter Einsatz unsymmetrischer Alkine	50
3.6.1.	Darstellung von 3-(2-Allyl-1-trimethylsilyl-oct-1-enyl)-benzonitril und 3-[1-(1-Trimethylsilyl-but-3-enyliden)-heptyl]-benzonitril	50
3.6.2.	Versuch der Kreuzkupplung unter Einsatz terminaler Alkine	52
C.	Experimenteller Teil	53
1.	Allgemeines	53
2.	Darstellung der Verbindungen	55
2.1.	Synthesen zu Kapitel 1.	55
2.2.	Synthesen zu Kapitel 2.2.	66
2.3.	Synthesen zu Kapitel 2.3.	68
2.4.	Synthesen zu Kapitel 2.3.1.	70
2.5.	Synthesen zu Kapitel 2.3.2.	71
2.6.	Synthesen zu Kapitel 2.3.3.	73
2.7.	Synthesen zu Kapitel 3.2.	74
2.8.	Synthesen zu Kapitel 3.3.	79
2.9.	Synthesen zu Kapitel 3.4.	84
2.10.	Synthesen zu Kapitel 3.5.	90
2.11.	Synthesen zu Kapitel 3.6.	94
D.	Zusammenfassung	96
E.	Literatur und Anmerkungen	98
F.	Spektrenanhang	104
1.	¹ H-NMR-Spektren	105
2.	¹³ C-NMR-Spektren	121

A. Einleitung

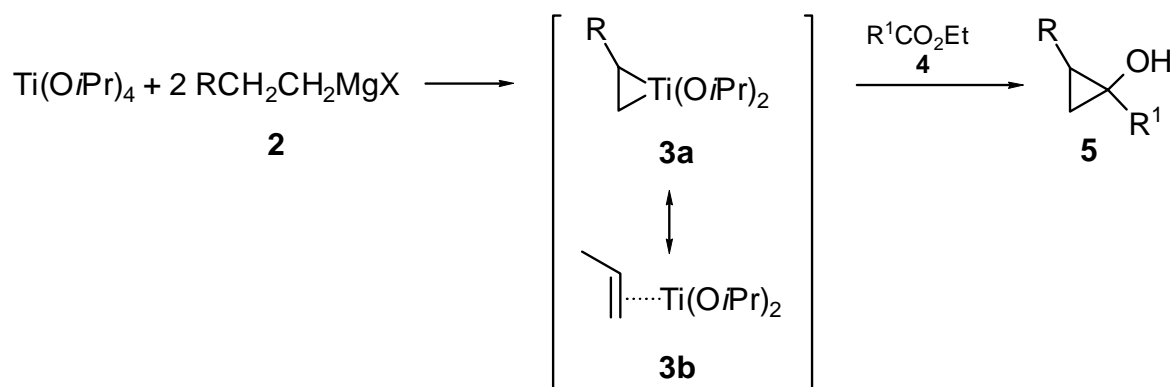
„Ich bin überzeugt, daß es nur auf dem Gebiet der Übergangsmetallorganischen Chemie noch neue Reaktionen zu entdecken gibt“^[1]. Diese Einschätzung zu den Forschungsperspektiven innerhalb der organischen Chemie äußerte im Jahr 1990 Dieter Seebach, Professor für Organische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. Auch wenn man die Absolutheit dieser Aussage in Frage stellen kann, muss man feststellen, dass sie treffend die heutige starke Gewichtung der Organometallchemie innerhalb der organischen Chemie widerspiegelt. Zwar waren innerhalb der letzten Jahrzehnte auch abseits der Organometallchemie, beispielsweise auf dem Gebiet der organokatalysierten Epoxidierungen^[2], Aldol-^[3] und Diels-Alder-Reaktionen^[4] Fortschritte zu verzeichnen, jedoch wurde die überwiegende Zahl neuartiger organischer Reaktionen erst durch den Einsatz von Übergangsmetallen ermöglicht. Aktuelle Beispiele sind die Palladium- und Kupferkatalysierten Kupplungsreaktionen zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen, die Ende der neunziger Jahre von BUCHWALD et al. und HARTWIG et al. entwickelt wurden^[5,6,7]. Zu den älteren, inzwischen zu wahren Klassikern der Organometallchemie avancierten Reaktionen zählen sicherlich die Palladium-katalysierten C-C-Verknüpfungsreaktionen von HECK^[8], STILLE^[9] und SUZUKI^[10], die industriell genutzte Oxo-Synthese sowie die MCMURRY-Kupplung^[11], die bei der Synthese des Taxols **1** nach NICOLAOU Verwendung fand^[12].



Die letztgenannte Transformation gehört zusammen mit der SHARPLESS-Epoxidierung oder den Olefinierungen mit dem TEBBE-, LOMBARDO-, PETASIS- und OJIMA-Reagenz der Gruppe der Titan-katalysierten bzw. -vermittelten Reaktionen an^[13,14]. Anders als Palladium^[15], das nicht zuletzt aufgrund seines hohen Preises in aller Regel katalytisch verwendet wird, gehört

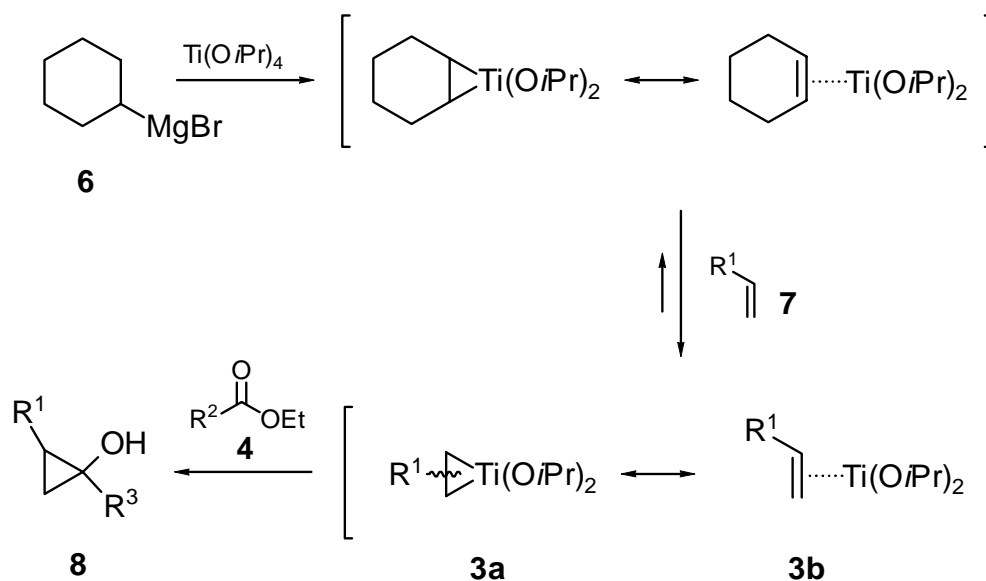
Titan zu der Gruppe der Metalle, die wie Magnesium, Lithium, Zink, Aluminium oder Kupfer stöchiometrisch eingesetzt werden können. Neben dem vergleichsweise niedrigen Marktpreis^[16] zeichnen sich Titanorganyle durch ihre geringe Toxizität aus, da die durch schnelle Hydrolyse entstehenden Hydroxyoxide nicht vom Körper resorbiert werden können^[13].

Nachdem lange Zeit der Forschungsschwerpunkt innerhalb der Organotitanchemie auf der besonderen Selektivität der Titanorganyle in nucleophilen Additionen an Carbonylverbindungen lag^[17], traten 1989 mit der Entwicklung der Titan-vermittelten reduktiven Cyclopropanierung von Carbonsäureestern durch KULINKOVICH die guten Komplexbildungseigenschaften des Titans mit Alkenen in den Mittelpunkt des Interesses^[18]. Durch die Reaktion von zwei Äquivalenten eines Alkyl-Grignard-Reagenzes **2** mit Titan-tetraisopropylat wird intermediär ein Titanacyclopropan **3a** generiert, welches ebenso als (η^2 -Alken)titan(II)-Komplex **3b** aufgefasst werden kann. Dieser reagiert mit einem zugesetzten Carbonsäureester **4** zum Cyclopropanol **5** (Schema 1).



Schema 1

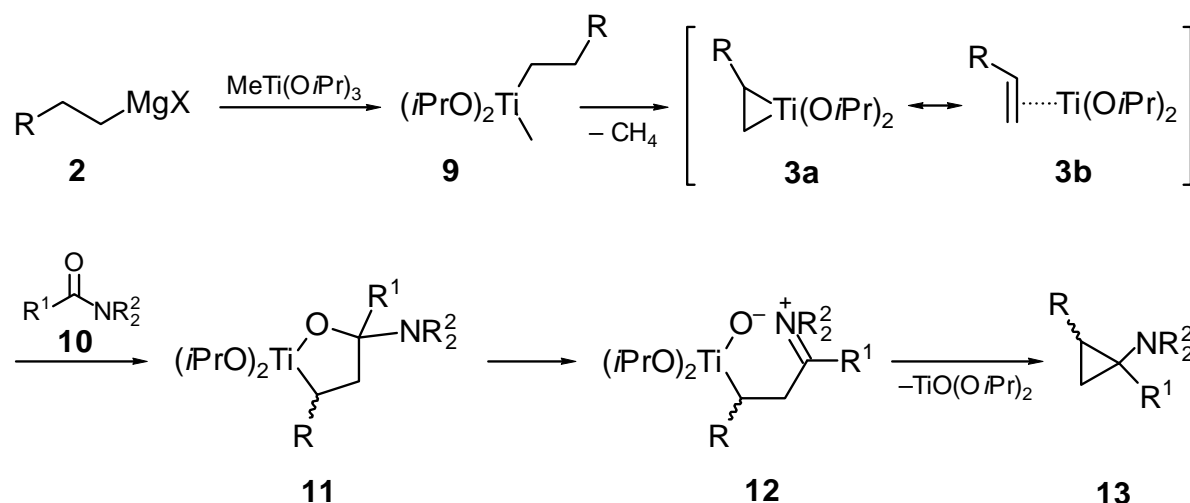
Durch die von KULINKOVICH erstmals durchgeführte und von SATO et al. und CHA et al. weiterentwickelte Ligandenaustauschreaktion konnte nicht nur der anteilige π -Charakter der Alken-Titan-Bindung in **3b** veranschaulicht, sondern das Produktspektrum erheblich erweitert werden.^[19] Mittels Einsatz cyclischer Grignard-Reagenzien wie beispielsweise Cyclohexylmagnesiumbromid besteht die Möglichkeit, am intermediären Titanacyclopropan mit einem von außen zugesetzten Alken **7** einen Ligandenaustausch durchzuführen. In der Folge wird das Cyclopropanierungsprodukt **8** aus dem zugesetzten Alken **7** und einem Ester **4** gebildet (Schema 2).



Schema 2

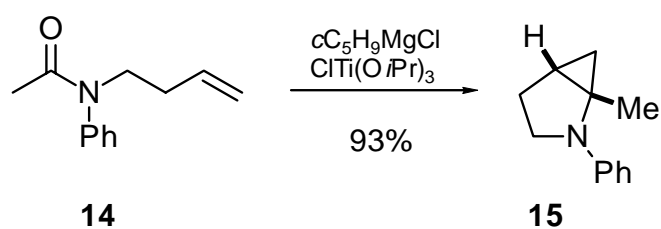
In Anlehnung an diese von KULINKOVICH entdeckte Transformation wurde Mitte der neunziger Jahre von DE MEIJERE et al. eine Methode zur Darstellung von Cyclopropylaminen **13** aus *N,N*-Dialkylcarbonsäureamiden **10**, Alkylmagnesiumhalogeniden **2** und Titan-tetraisopropylat entwickelt^[20,21].

Auch hier nimmt der aus einem Grignard-Reagenz und Titan-tetraisopropylat erzeugte (η^2 -Alken)titan(II)-Komplex **3** die zentrale Rolle im Reaktionsgeschehen ein. Durch Insertion des Amides in die Titan-Kohlenstoff-Bindung des anfangs gebildeten Titanacyclopropans entsteht das Oxatitanacyclopentan **11**. Anschliessend erfolgt eine Ringöffnung zu einem Iminium-Titanoxid-Zwitterion **12**, welches unter Abspaltung von Oxatitandiisopropylat zum Cyclopropylamin **13** cyclisiert (Schema 3).



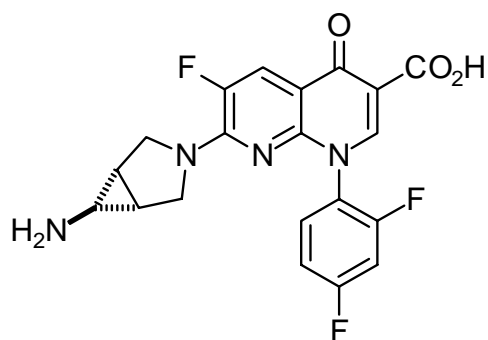
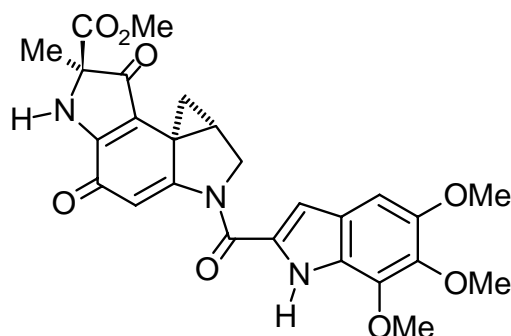
Schema 3. Mechanismus der Titan-vermittelten Cyclopropanierung von Carbonsäureamiden nach DE MEIJERE et al.^[20].

Diese Transformation kann auch als Aminocyclopropanierung eines zugesetzten Alkens nach Liganden-Austausch am Titan mit einem *N,N*-Dialkylcarboxamid durchgeführt werden. Damit wurden auch intramolekulare Varianten dieser Reaktion ermöglicht. CHA et al. demonstrierten dies durch die Reaktion von *N*-But-3-enyl-*N*-methylacetamid (**14**), welches in einer Ausbeute von 93% zu 1-Methyl-*N*-phenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan **15** umgesetzt werden konnte (Schema 4)^[22].

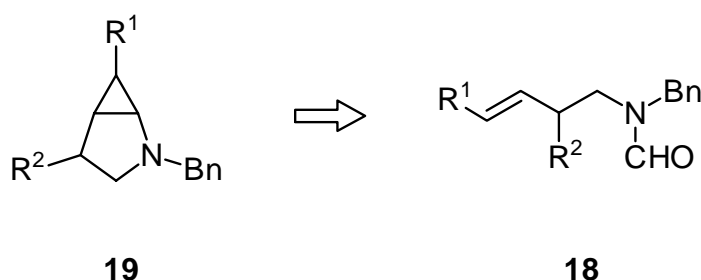


Schema 4

Die durch die intramolekulare Aminocyclopropanierung erzeugte Azabicyclo[3.1.0]hexan-Einheit ist Bestandteil einiger Naturstoffe und Pharmaka, deren Wirksamkeit teilweise mit eben dieser bicyclischen Struktur in Zusammenhang steht. Beispiele dafür sind die Antibiotika Trovafloxacin **16** und Duocarmycin A **17** (Abb. 2)^[23,24].

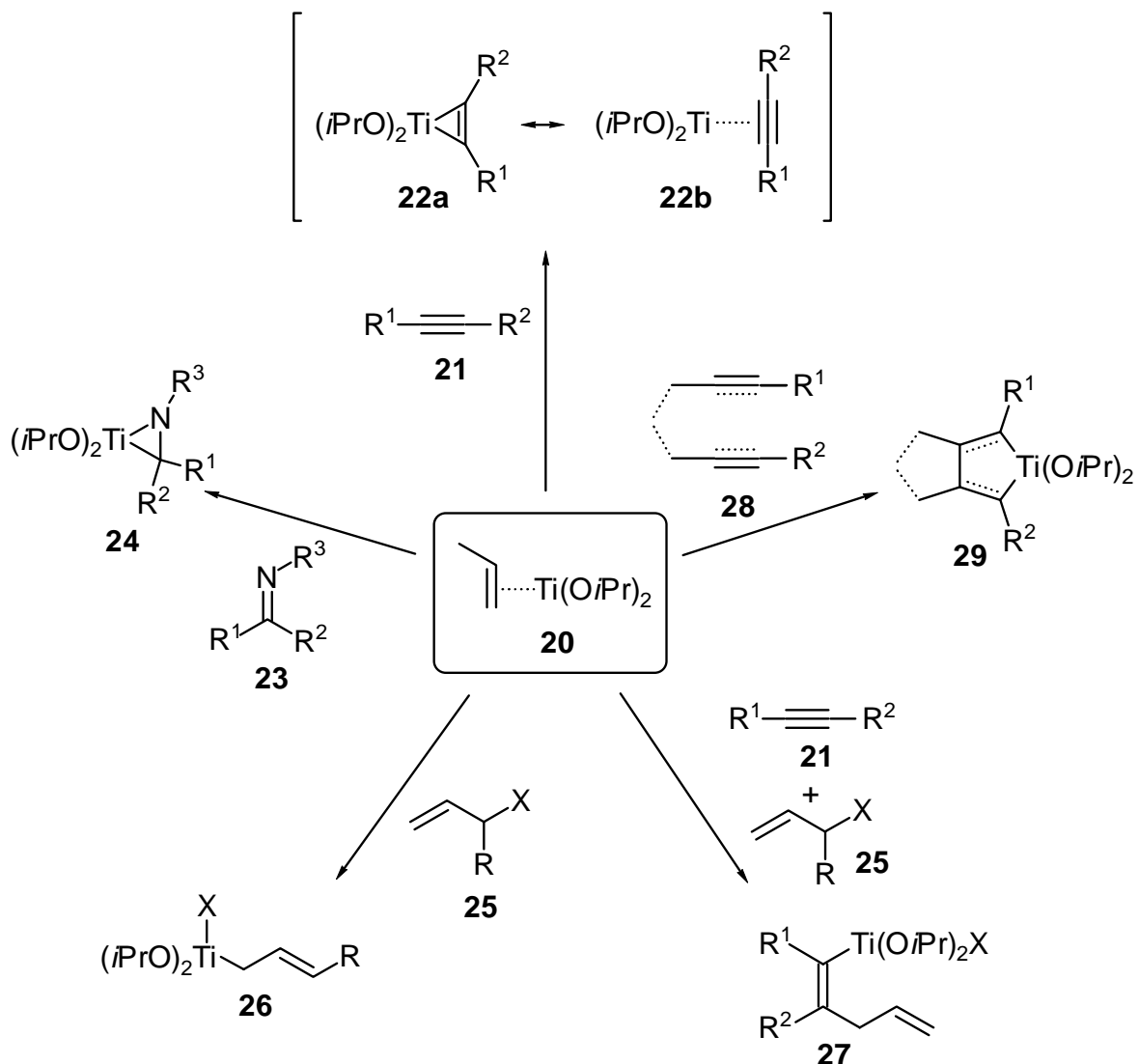
**16** (Trovafloxacin)**17** (Duocarmycin A)

Aufgrund der Bedeutung dieser Struktureinheit erscheint es sinnvoll, nach Möglichkeiten zur Synthese neuer, substituierter Azabicyclo[3.1.0]hexane (**19**) zu suchen. Die guten Ergebnisse, die auf diesem Gebiet von DE MEIJERE et al. durch Verwendung der intramolekularen Titan-vermittelten Cyclopropanierung erzielt werden konnten^[25], legen eine Erweiterung der Produktpalette durch Einsatz neuartiger Cyclisierungsvorläufer (**18**) nahe (Schema 5).

**19****18**

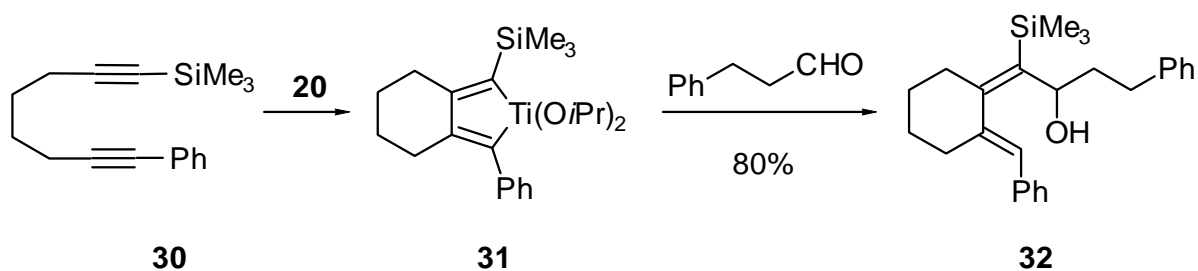
Schema 5. Retrosynthetischer Ansatz zur Darstellung variabel substituierter Azabicyclo[3.1.0]hexane (**19**).

Die im Zuge der Forschung an der Titan-vermittelten Cyclopropanierung von Estern und Amiden entwickelte Reagenzienkombination $\text{Ti}(\text{OiPr})_4/2 \text{ iPrMgX}$ (**20**) gab den Anstoss zu weiteren Untersuchungen an Titan(II)-Komplexen ungesättigter Verbindungen^[26]. Schema 6 zeigt eine Auswahl von Titanorganyle, die ausgehend von **20** als Intermediate dargestellt werden können. Neben der einfachen Komplexierung von Alkinen **21**^[27,28], Iminen **23**^[29] und Allylderivaten **25**^[30] sind auch Mehrkomponenten-Reaktionen mit zwei ungesättigten Verbindungen (Alkin/Alkin bzw. Alkin/Alken **28**)^[31] oder einem Alkin **21** und einem Allylderivat **25**^[32] bekannt.

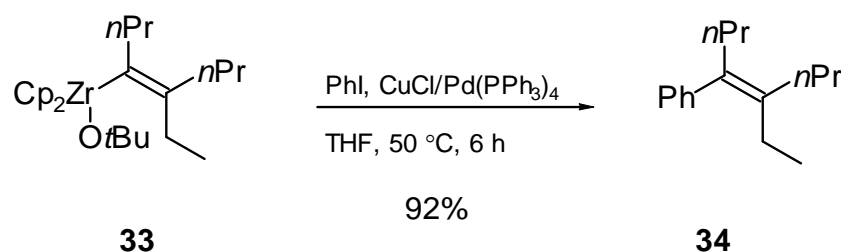


Schema 6

Keine der oben angeführten Titanspezies konnte bisher isoliert werden. Der Nachweis erfolgte jeweils durch Abfang mit einem Elektrophil E (E = Aldehyd, Imin, H_2O , I_2), meist bei Temperaturen unter $-20\text{ }^\circ\text{C}$ [29-32].

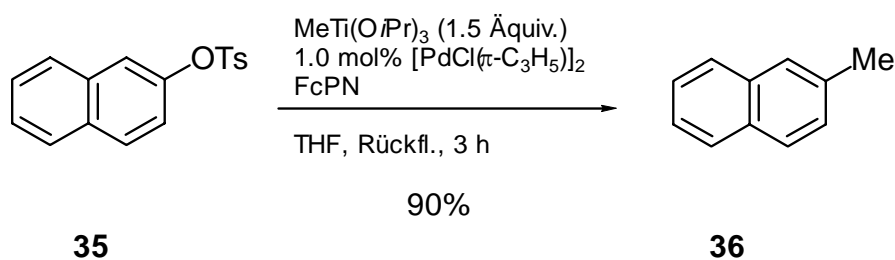
Schema 7. Reaktion des Titan-Komplexes **31** mit einem Elektrophil (E = Aldehyd)[33].

Während auf der Grundlage dieser Reaktionsführung eine Vielzahl neuer Methoden zum Aufbau funktionalisierter, mehrfach ungesättigter Verbindungen aus Titanorganen entwickelt wurde^[29-32], fanden Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen unter Verwendung von Titan-Komplexen als stöchiometrische Kupplungskomponente weniger Aufmerksamkeit. Derartige Reaktionen sind von elementhomologen Zirkoniumorganen bekannt und fanden in zahlreichen Fällen synthetische Anwendung. So entdeckten NEGISHI et al. schon Ende der 70er Jahre die durch Pd(PPh₃)₄ katalysierte Kupplung von (*E*)-1-Alkenylzirkonium-Derivaten mit Alkenylhalogeniden^[34]. Nachfolgend wurde unter anderem von TAKAHASHI et al. durch Modifizierung der Ligandensphäre der Zirkoniumspezies sowie durch Verwendung anderer Katalysatorsysteme die Anwendungsbreite der Reaktion noch erweitert (Schema 8)^[35].



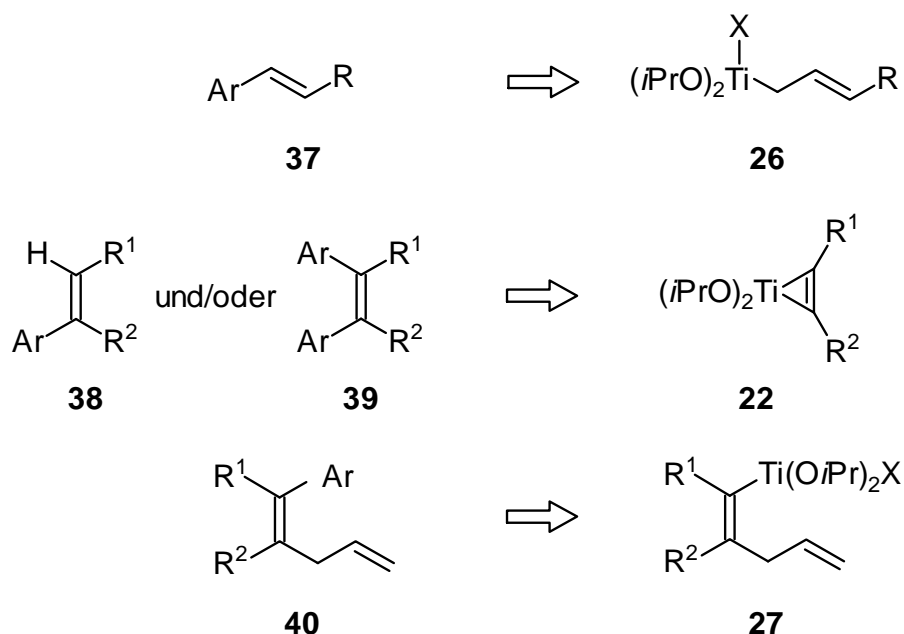
Schema 8. Palladium-katalysierte Kreuzkupplung mit Zirkoniumorganen nach TAKAHASHI et al.

Die entsprechende Forschung an Titankomplexen befindet sich noch am Anfang, und die Übertragung dieser Ergebnisse auf analoge Titanspezies ist bisher nur in wenigen Fällen gelungen. So konnten NAKAMURA et al. und LIPSHUTZ et al. Kupfer-katalysierte S_N2'-Allylierungen an verschiedenen Titanaten [(R_nTi(O*i*Pr)_{5-n}Li] durchführen, während KASATKIN et al. Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen von Allylderivaten mit Methyl- und Phenyl-titantriisopropylaten entwickelte^[36]. Vor kurzem wurde letztere Variante von HAYASHI et al. durch die Erweiterung der Palette der elektrophilen Reaktionspartner auf Aryltriflate und -halogenide weiterentwickelt (Schema 9)^[37].



Schema 9

In allen oben genannten Übergangsmetall-katalysierten Kupplungsreaktionen von Titanorganyleen wurden Komplexe verwendet, in denen das Titan-Atom über eine σ -Bindung mit dem Kohlenstoff-Atom verknüpft ist. Diese Spezies zeichnen sich unter anderem durch eine relativ hohe thermische Beständigkeit aus, die Reaktionstemperaturen von bis zu 65 °C ermöglichen^[37]. Trotz der geringeren thermischen Beständigkeit der $(\eta^2\text{-Alkin})\text{titan(II)}$ -Komplexe **22** sowie der Vinyl- und Allyltitan-Komplexe **26** und **27** (Schema 6) könnte sich ihr Einsatz in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen als sinnvoll erweisen, sofern ein Katalysator-System gefunden werden kann, welches auch bei niedrigen Temperaturen eine hinreichend hohe Aktivität aufweist. Als Reaktionsprodukte wären je nach Ausgangskomplex Alkene mit einer zentralen di-, tri- oder tetrasubstituierten Doppelbindung zu erwarten (Schema 10).



Schema 10. Retrosynthetischer Ansatz zum Aufbau von Alkenen mit mehrfach substituierten Doppelbindungen.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit sind demnach:

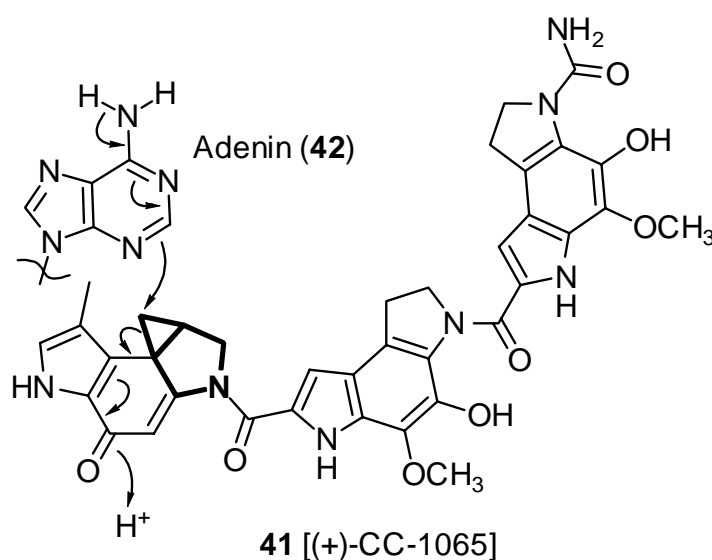
- Der Aufbau von variabel substituierten Cyclisierungsvorläufern des Typs **18** und deren intramolekulare Titan-vermittelte Aminocyclopropanierung zu substituierten Azabicyclo[3.1.0]hexanen **19**.
- Die Durchführung sowie Optimierung Übergangsmetall-katalysierter Kupplungsreaktionen von Titanorganyleen der Typen **22**, **26** und **27** zum stereodefinierten Aufbau von Alkenen mit mehrfach substituierten Doppelbindungen.

B. Hauptteil

1. Synthese von substituierten 2-Azabicyclo[3.1.0]alkanen

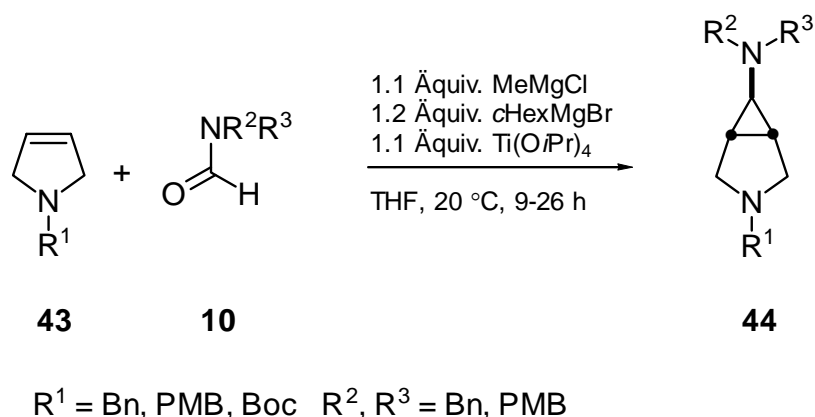
1.1. Vorüberlegungen

Der Entwicklung von Reaktionen zum Aufbau von Azabicyclo[*n*.1.0]alkanen kommt eine besondere Bedeutung zu, da diese Struktureinheit in verschiedenen Naturstoffen und Pharmaka für die biologische Wirksamkeit mitverantwortlich ist. Ein Beispiel dafür ist (+)-CC-1065 **41**^[38], ein potentes Antitumor-Antibiotikum aus *Streptomyces zelensis*, welches sequenzselektiv in A-T Regionen der DNA eingelagert wird und dort Adenin (**42**) am 3-N-Atom alkyliert. Das erforderliche elektrophile Zentrum wird dabei durch Öffnung des Cyclopropanringes der 3-Azabicyclo[3.1.0]hexan-Einheit erzeugt (Schema 11)^[39].



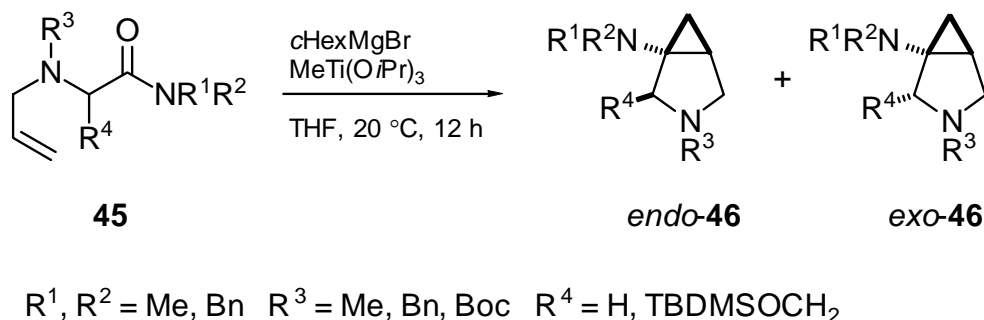
Schema 11. (+)-CC-1065: ein potentes Antitumor-Antibiotikum aus *Streptomyces zelensis*.

Die bereits in der Einleitung beschriebene Cyclopropanierungsreaktion von DE MEIJERE et al. eröffnet die Möglichkeit, eben jene Struktureinheit aufzubauen. Aus *N*-Alkylpyrrolinen **43** und Dialkyl- bzw. Diarylformamiden **10** können in der 6-Position aminosubstituierte 3-Azabicyclo[3.1.0]hexane **44** synthetisiert werden (Schema 12)^[40].



Schema 12. Aufbau von in der 6-Position substituierten 3-Azabicyclo[3.1.0]hexanen.

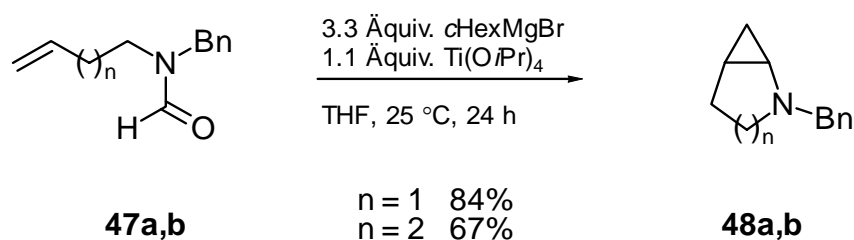
Für die Darstellung von 3-Azabicyclo[3.1.0]hexanen **46**, die in der 5-Position einen Aminosubstituenten tragen, bietet sich eine intramolekulare Variante dieser Reaktion an (Schema 13)^[41,42]. Man erhält die entsprechenden Bicyclen **46** in Ausbeuten von 43–89% mit einem *endo/exo*-Verhältnis von bis zu 2.5:1.



Schema 13. Aufbau von in der 5-Position substituierten 3-Azabicyclo[3.1.0]hexanen.

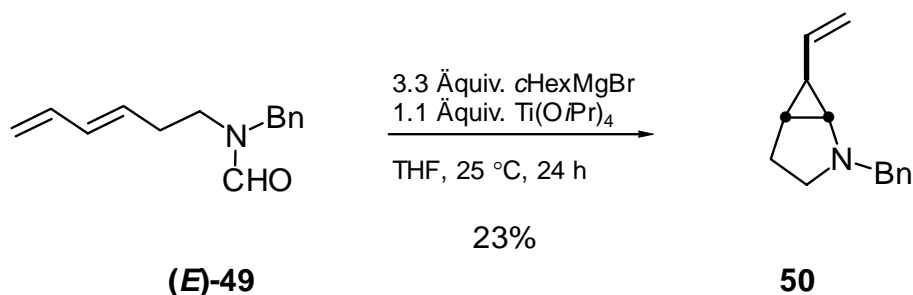
Im vorangegangenen Beispiel finden sich zwei Stickstoffatome innerhalb des Cyclisierungsvorläufers **45** und der Produkte **46**. Dabei ist für den erwünschten Ringschluss durch die DE MEIJERE-Reaktion nur das N-Atom in der Amid-Funktion des Precursors **45** erforderlich. Dieses wird im Produkt zum exocyclischen Amin, während die Amino-Funktion des Precursors **45** während der Reaktion unverändert bleibt.

Durch Modifizierung des Vorläufers ist es möglich, zu 2-Azabicyclo[3.1.0]hexanen **48a** ($n = 1$) zu gelangen, bei denen die endocyclische Aminofunktion aus der im Vorläufermolekül **47** vorhandenen Amidofunktion entsteht^[43]. Entsprechende 2-Azabicyclo[4.1.0]heptane **48b** ($n = 2$) können durch Verlängerung der Alkenylkette um ein C-Atom in analoger Weise dargestellt werden (Schema 14).



Schema 14

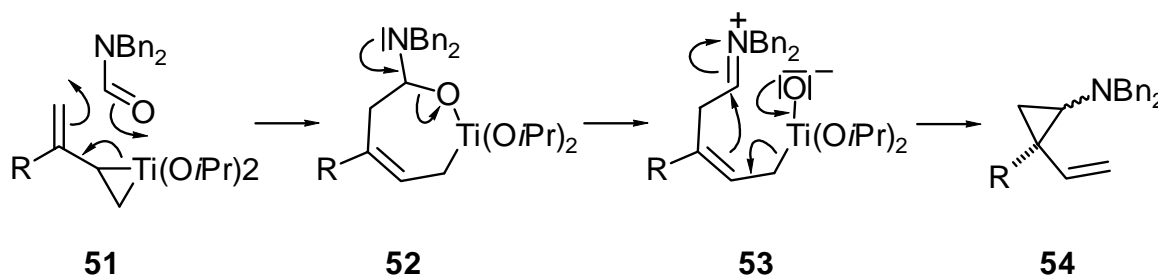
Neben der Cyclisierung von Alkenylvorläufern des Typs **47** sind auch Ringschlussreaktionen des analogen Alkadienylvorläufers (*E*)-**49** bekannt. Dieser zeigt ein ungewöhnliches Reaktionsverhalten dahingehend, dass sich im bicyclischen Produkt **50** der Cyclopropanring an der Stelle der ehemals höher substituierten Doppelbindung befindet (Schema 15)^[18c,d].



Schema 15

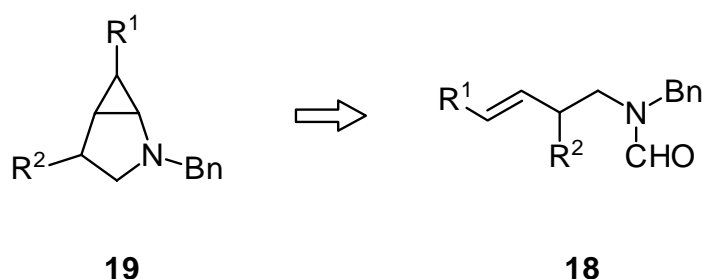
WILLIAMS untersuchte dieses unerwartete Reaktionsverhalten anhand einer Versuchsreihe mit verschiedenartig substituierten Dienen und Trienen^[44]. Dabei wurden bei der Titanvermittelten Cyclopropanierung mit Dibenzylformamid je nach Substitutionsmuster der Diene Vinylcyclopropane in Ausbeuten von 27–64% erhalten. In keinem der Fälle waren Produkte nachzuweisen, die aus der Cyclopropanierung der niedriger substituierten Doppelbindung hervorgingen. Da jedoch bei Einsatz von 2,3-Dimethylbutadien sowie von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien kein Umsatz der Alkadiene beobachtet werden konnte, ist anzunehmen, daß die Cyclopropanierung von Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen über die anfängliche Bildung desjenigen Titanacyclopropans verläuft, welches das Titanatom an der niedriger substituierten Doppelbindung trägt. Diese Spezies scheint kinetisch, vielleicht auch thermodynamisch begünstigt zu sein. Das zugesetzte Formamid cycloaddiert dann in einer Metalla-En-Reaktion über einen sechsgliedrigen Übergangszustand **51**^[45] zum Oxatitanacyclohepten **52** (Schema 16). Dieses reagiert in einer Cycloreversion zum

Iminiumallyltitanoxid 1,8-Zwitterion **53**, welches schließlich zum Cyclopropylamin **54** cyclisiert^[46].



Schema 16. Titan-vermittelte Aminocyclopropanierung von Alkadienen^[18c,d].

Aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen zur Synthese von 2-Azabicyclo[3.1.0]hexanen **19** (Schema 14 und Schema 15) sollte nun ein Zugang zu weiteren exocyclisch substituierten Verbindungen des Typs **19** gefunden werden. Zum einen sollten komplett neue Bicyclen **19** mit $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$ dargestellt werden, zum anderen sollte die Synthese von **50** durch Modifizierung der Dienyl-Einheit im Vorläufer (*E*)-**49** in ihrer Ausbeute verbessert werden.



Schema 17. Retrosynthetischer Ansatz zur Darstellung variabel substituierter Azabicyclo[3.1.0]hexane (**19**).

1.2. Darstellung von *N*-Benzyl-6-ethenyl-2-aza-bicyclo[3.1.0]hexan

In der oben beschriebenen Darstellung von *N*-Benzyl-6-vinyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (**50**) wurde lediglich eine unbefriedigende Ausbeute von 23% erhalten. Dieser Wert weicht signifikant von der Ausbeute des in analoger Weise synthetisierten *N*-Benzyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexans (**48a**) (Ausbeute 84%) ab. Zwar konnte **50** aufgrund von Polymerisierungstendenzen nicht wie **48a** über eine Säure/Base-Aufarbeitung gereinigt werden und musste stattdessen säulenchromatographisch aufgearbeitet werden, jedoch ist ein

solch dramatischer Unterschied in der Ausbeute nicht allein durch die angewendete Reinigungsmethode zu erklären. Wahrscheinlicher ist, dass ein Angriff der anfänglich Titan-komplexierten *terminalen* Doppelbindung in (*E*)-**49** auf die Amid-Funktion durch die *E*-Konfiguration der unkomplexierten internen Doppelbindung benachteiligt ist (Abb. 3).

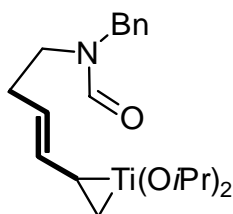


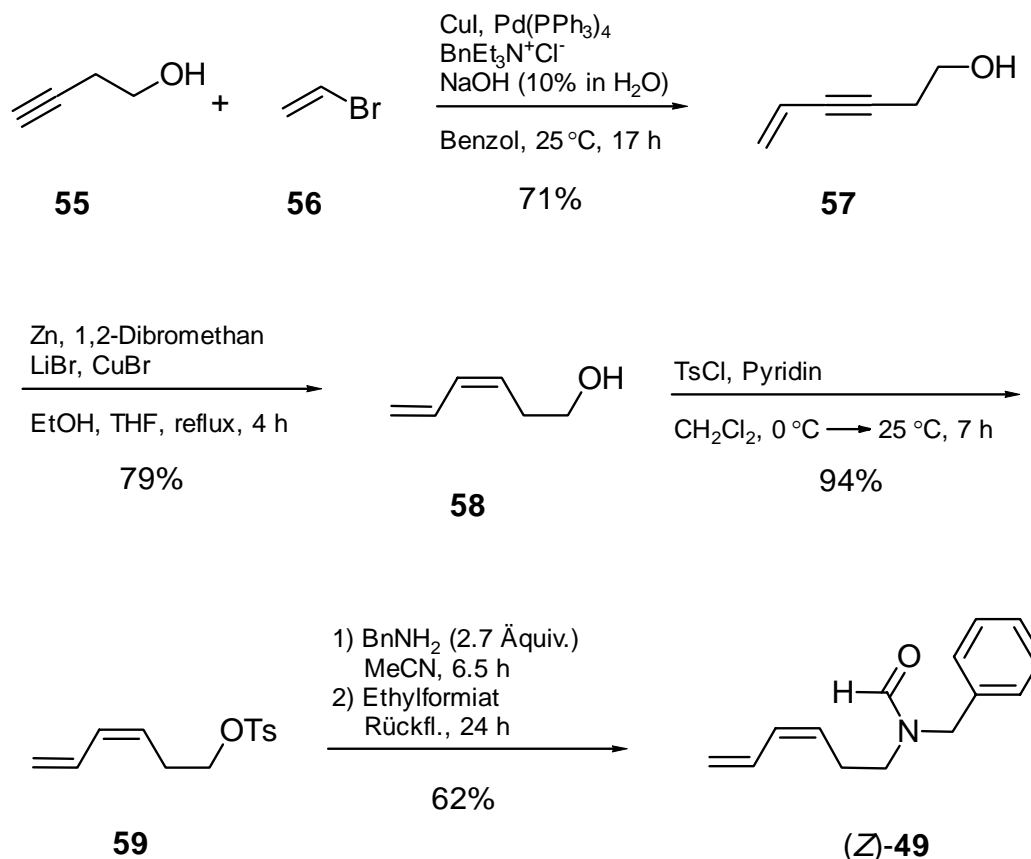
Abb 3. Durch *E*-Konfiguration sterisch benachteiligter Angriff auf die Amid-Funktion.

Um diese These zu prüfen, sollten zwei Vorläufer dargestellt werden, für die in der geplanten intramolekularen Cyclopropanierungsreaktion nicht das Problem ungünstiger Übergangszustände vermutet wurde. Hierfür kamen (*Z*)-*N*-Benzyl-*N*-hexa-3,5-dienylformamid [(*Z*)-**49**] und *N*-Benzyl-*N*-(3-methylenpent-4-enyl)formamid (**62**) in Betracht.

1.2.1. Darstellung von (*Z*)-*N*-Benzyl-*N*-hexa-3,5-dienylformamid

(*Z*)-*N*-Benzyl-*N*-hexa-3,5-dienylformamid [(*Z*)-**49**]^[47] wurde ausgehend von 3-Butinol (**55**) dargestellt (Schema 18). Der Alkohol wurde in einer SONOGASHIRA-Reaktion mit Vinylbromid (**56**) gekuppelt, das resultierende 5-Hexen-3-in-1-ol (**57**) nach einer Vorschrift von BRANDSMA *cis*-selektiv zum (*Z*)-Hexadien-ol (**58**) umgesetzt und tosyliert^[48,49,50]. Ausgehend von (*Z*)-Hexa-3,5-dienyl-1-tosylat (**59**) ließ sich durch nucleophile Substitution mit 2.7 Äquivalenten Benzylamin in Acetonitril das entsprechende sekundäre (*Z*)-*N*-Benzyl-*N*-hexa-3,5-dienylamin darstellen. Aufgrund des 2.7-fachen Überschusses an zugesetztem Benzylamin erhielt man das gewünschte Produkt nach Filtration des Niederschlages und Entfernung des Acetonitrils im Gemisch mit dem restlichen Benzylamin. Dieses Gemisch wurde ohne weitere Reinigung durch 24-stündiges Rühren in Ameisensäureethylester formyliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhielt man den gewünschten Cyclisierungsvorläufer (*Z*)-**49** in einer Ausbeute von 62% (2 Stufen). Auf die vorherige Reinigung des sekundären Amins wurde aus zwei Gründen verzichtet: Zum einen gelingt die säulenchromatographische Auftrennung von Amingemischen im Allgemeinen weniger gut als

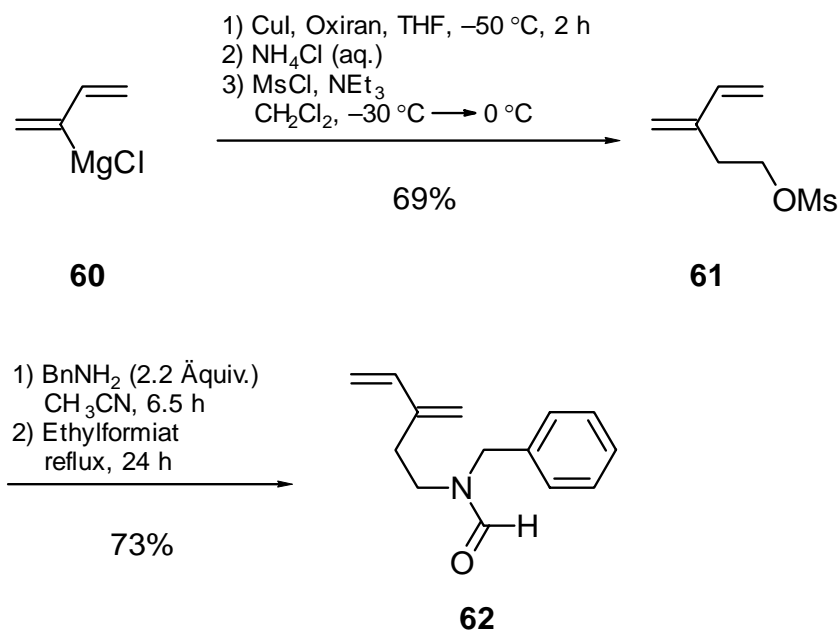
die Reinigung von Amidgemischen. Zum anderen wurde mit dem Ameisensäureethylester ein preisgünstiges Reagenz eingesetzt, so daß eine Einsparung desselben durch vorherige Reinigung des Amins wenig sinnvoll erschien.



Schema 18. Synthese von (Z)-N-Benzyl-N-hexa-3,5-dienylformamid [(Z)-49].

1.2.2. Darstellung von N-Benzyl-N-(3-methylenpent-4-enyl)formamid

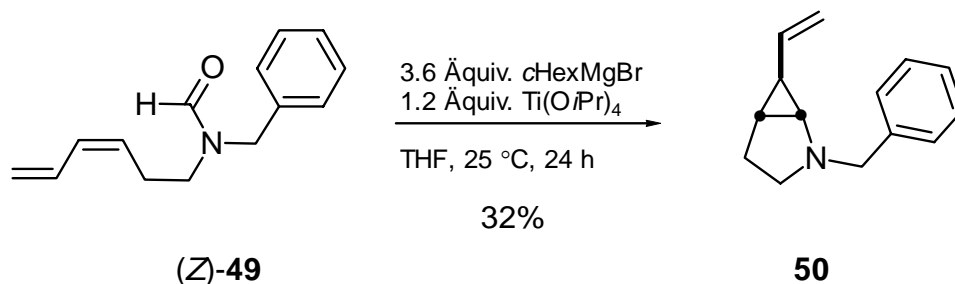
Für die Darstellung des zweiten Cyclisierungsvorläufers N-Benzyl-N-(3-methylenpent-4-enyl)formamid (**62**) wurden ausgehend von 3-Methylenpent-4-enylmesylat (**61**) analoge Reaktionsbedingungen verwendet^[51]. Man erhielt den Cyclisierungsvorläufer **62** in einer Ausbeute von 73% (2 Stufen) (Schema 19).



Schema 19. Synthese von *N*-Benzyl-*N*-(3-methylenpent-4-enyl)formamid (**62**).

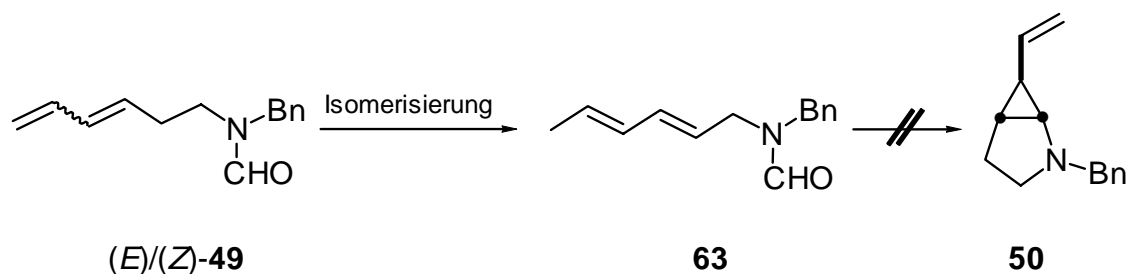
1.2.3. Aminocyclopropanierung von (*Z*)-*N*-Benzyl-*N*-hexa-3,5-dienylformamid

Der Cyclisierungsvorläufer (*Z*)-**49** wurde unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen mit 1.2 Äquivalenten Titan-tetraisopropylat und 3.6 Äquivalenten Cyclohexylmagnesiumbromid in THF umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Pentan/Diethylether 2:1) des Rohproduktes erhielt man ein Gemisch aus dem stets als Nebenprodukt auftretenden Biscyclohexyl und *exo*-*N*-Benzyl-6-vinyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (**X**). Erst durch eine zweite säulenchromatographische Reinigung mit weniger polarem Solvens (Pentan/Diethylether 9:1) war das Biscyclohexyl abzutrennen. Wie schon bei der Synthese von **50** aus dem analogen (*E*)-*N*-Benzyl-*N*-hexa-3,5-dienylformamid [(*E*)-**49**] ergab sich hier das Problem, dass – wie durch einen verwischten Produkt-Spot im Dünnschichtchromatogramm schon zu vermuten war – **50** am Kieselgel teilweise adsorbiert wurde und daher in den späteren Fraktionen nur im Gemisch mit Komponenten mit $R_f < 0.3$ gesammelt werden konnte. So erhielt man **50** nach der zweiten Reinigungsstufe in einer Ausbeute von nur 32%.



Schema 20

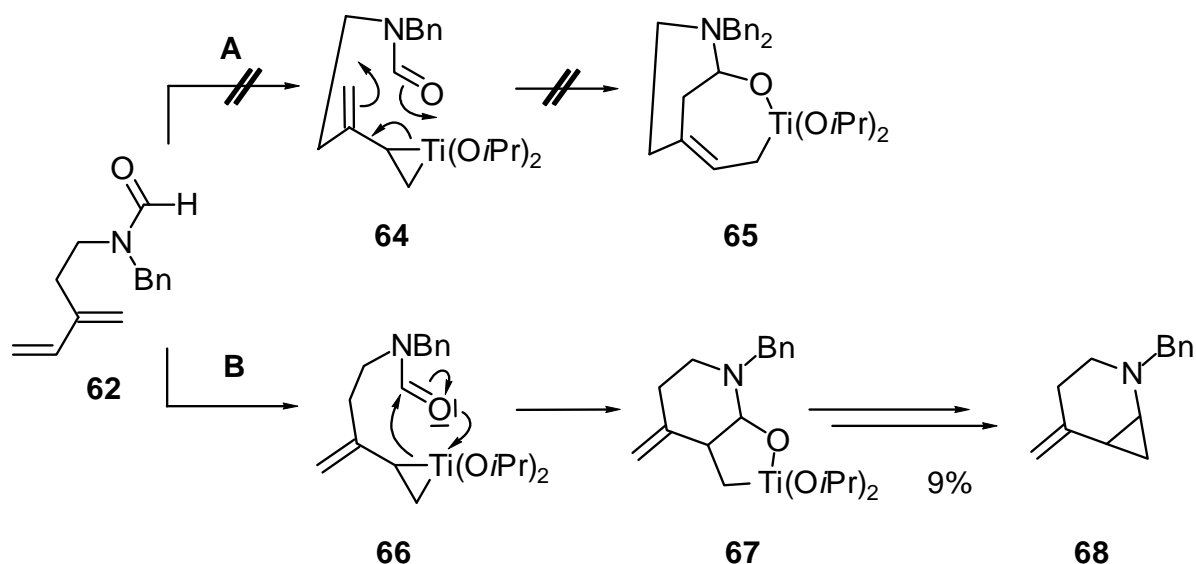
Die bei Einsatz des Cyclisierungsvorläufers **(Z)-49** geringfügig bessere Ausbeute von 32 gegenüber 23% (siehe Schema 15) deutet auf eine geringere Hinderung des postulierten sechsgliedrigen Übergangszustandes hin. Allerdings bewegt sich die Ausbeute noch immer auf einem so niedrigen Niveau, dass nach weiteren ausbeutemindernden Faktoren gesucht werden muss. Neben der oben erwähnten Tatsache, dass während der säulenchromatographischen Trennung außergewöhnlich hohe Substanzverluste auftreten, könnte unter den angewandten basischen Reaktionsbedingungen durch Isomerisierung von **(Z)-49** bzw. **(E)-49** zu *N*-Benzyl-*N*-hexa-2,4-dienylformamid (**63**) ein Teil der Cyclisierungsvorläufer dem erwünschten Reaktionspfad entzogen worden sein (Schema 21). Dieses Phänomen zeigte sich bereits in früheren Untersuchungen zur Cyclisierung des dem **(Z)-49** homologen *N*-Benzyl-*N*-hepta-4,6-dienylformamid, bei der nicht das erwartete *N*-Benzyl-7-vinyl-2-aza-bicyclo[4.1.0]heptan resultierte, sondern das aus dem isomeren *N*-Benzyl-*N*-hepta-3,5-dienylformamid generierte *N*-Benzyl-6-(prop-1-enyl)-2-aza-bicyclo[3.1.0]hexan [43].



Schema 21

1.2.4. Aminocyclopropanierung von *N*-Benzyl-*N*-(3-methylenpent-4-enyl)formamid

Der Cyclisierungsvorläufer **62** wurde unter analogen Reaktionsbedingungen umgesetzt, jedoch bildete sich das erwartete Produkt **50** nicht. Stattdessen konnte durch säulenchromatographische Trennung *N*-Benzyl-5-methylen-2-azabicyclo[4.1.0]heptan (**68**) in einer Ausbeute von 9% isoliert werden. Offenbar ist in diesem Fall der sechsgliedrige Übergangszustand **64** so ungünstig, dass die Reaktion nicht nach dem in Schema 22 beschriebenen Mechanismus für die Cyclopropanierung von Alkadienen (Pfad **A**) verlaufen kann. Vielmehr lässt sich das für die Cyclopropanierung von einfachen Alkenen typische Reaktionsverhalten (Pfad **B**) beobachten. Dieses wurde bereits durch die Reaktion von *N*-Benzyl-*N*-pent-4-enylformamid (**47b**, $n = 2$) zu *N*-Benzyl-2-azabicyclo[4.1.0]heptan (**48b**, $n = 2$) dokumentiert (Schema 14). Dass im Fall des Vorläufers **62**, der als methylen-substituiertes Derivat von **47b** betrachtet werden kann, die Ausbeute sehr viel niedriger ist als bei der Cyclisierung von **47b** (9 statt 67%), könnte wiederum mit anfänglicher Isomerisierung von **62** zu *N*-Benzyl-*N*-(4-methylpenta-3,5-dienyl)formamid zusammenhängen. Dieses könnte nur noch intermolekular abreagieren und ergäbe Oligomerisierungsprodukte.

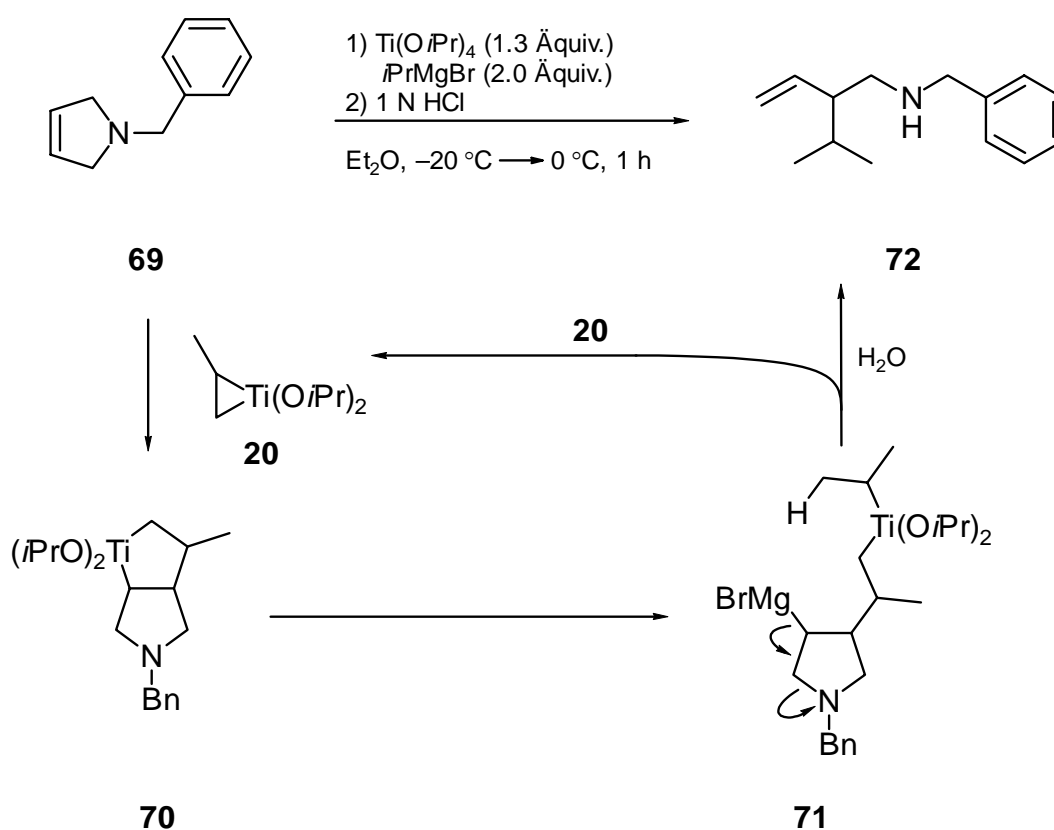


Schema 22. Reaktionsbedingungen: 3.3 Äquiv. *c*HexMgBr, 1.1 Äquiv. $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, THF, 25 °C, 24 h.

1.3. Darstellung von *N*-Benzyl-4-alkyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexanen1.3.1. Titan-vermittelte Carbomagnesierung von *N*-Benzylpyrrolin

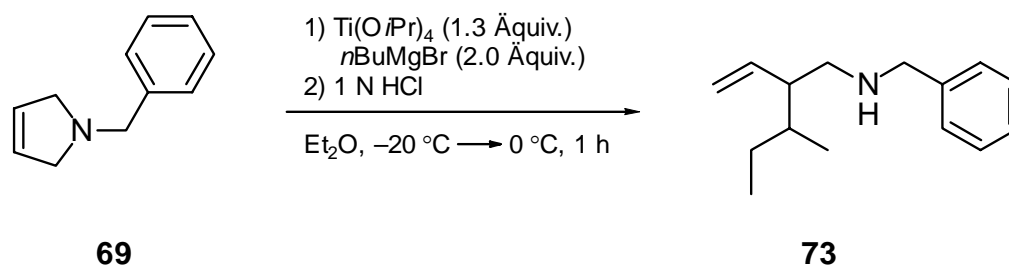
Schon vor Beginn der Untersuchungen zur Darstellung exocyclisch substituierter *N*-Benzyl-4-alkyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexane **19** wurde in einem anderen Zusammenhang ein Zugang zu *N*-Benzyl-substituierten 2-Alkyl-3-butenylaminen des Typs **72** gefunden, welche durch Reaktion mit Ameisensäureethylester die erforderlichen Cyclisierungsvorläufer ergeben.

Durch Umsetzung von *N*-Benzylpyrrolin (**69**) mit 1.3 Äquivalenten Titan-tetraisopropylat und 2.0 Äquivalenten Isopropylmagnesiumbromid bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Diethylether erhielt man nach wäßriger Aufarbeitung (1 N HCl/NaHCO₃) und säulenchromatographischer Reinigung das Ringöffnungsprodukt *N*-Benzyl-*N*-isopropyl-3-butenylamin (**72**) in einer Ausbeute von 21%.

Schema 23. Carbomagnesierung von *N*-Benzylpyrrolin (**69**).

Das Amin **72** wird hier vermutlich durch eine Titan-vermittelte Carbomagnesierung des *N*-Benzylpyrrolins (**69**) unter Ringöffnung erzeugt. Dabei inseriert **69** in die Titan-Kohlenstoffbindung des anfänglich gebildeten Titanacyclopropan **20**. Nach Addition eines weiteren Äquivalents Ethylmagnesiumbromid unter Öffnung des Bicyclus **70** wird durch

Eliminierung regeneriert und der in **71** verbliebene Pyrrolidinring geöffnet. Nach Hydrolyse erhält man schliesslich **72**. Gestützt wird diese mechanistische Annahme durch den Umstand, dass bei Einsatz von *n*-Butylmagnesiumbromid *N*-Benzyl-*N*-(2-*sec*-butylbut-3-enyl)amin (**73**) gebildet wird (Schema 24).



Schema 24

Offenbar inseriert *N*-Benzylpyrrolin (**69**) in die Titan-Kohlenstoffbindung des Titanacyclopropans, die das durch $\text{R} = \text{Et}$ höher substituierte Kohlenstoffatom beinhaltet, so dass durch die nachfolgenden Bindungsspaltungen ein *sec*-Butyl-Substituent aus dem ursprünglich im Grignard-Reagenz enthaltenen *n*-Butyl generiert wird. Ähnliche Carbo-magnesierungsreaktionen wurden bereits von DZHEMILEV, HOVEYDA et al. untersucht, dort allerdings unter der Verwendung von entsprechenden Zirkonium-Analoga^[52,53].

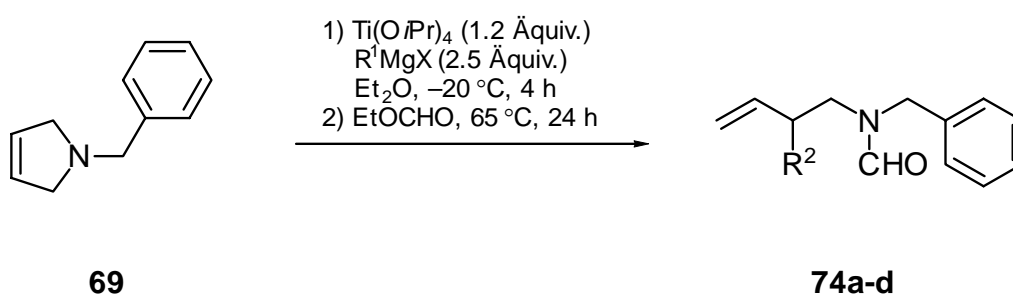
In weiteren Versuchen wurde das entstehende Butenylamin nicht isoliert, sondern das Rohprodukt mit Ameisensäureethylester umgesetzt (Schema 25). Erfahrungsgemäß verläuft diese Formylierung quantitativ, so dass eine vorherige Reinigung des Amins unnötig ist. Eine Ausbeutesteigerung konnte durch Verwendung von 2.5 Äquivalenten Ethylmagnesiumbromid erreicht werden. Sowohl die weitere Erhöhung des $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ -Anteils als auch der Menge an Grignard-Reagenz erbrachte keine Steigerung der maximalen Ausbeute an *N*-Benzyl-*N*-(2-ethylbut-3-enyl)formamid (**74a**) (41% über 2 Stufen) (Tabelle 1).

Neben Ethylmagnesiumchlorid wurden weitere Organomagnesium-Verbindungen für die Ringöffnung eingesetzt. Dabei führte lediglich die Verwendung von Isopropyl-, *n*-Butyl- und *c*-Pentylmagnesiumbromid zum Erfolg. Bei diversen anderen Grignard-Reagenzien wurde entweder kein Produkt **74** oder nur Spuren desselben erhalten.

Im Falle von Methyl- und Vinylmagnesiumchlorid (Tabelle 1, Einträge A, B) konnte aufgrund des postulierten Reaktionsmechanismus kein Ringöffnungsprodukt erwartet werden, da die Bildung eines Titanacyclopropans des Typs **20** mit diesen Reagenzien nicht möglich ist. Diese Annahme konnte durch die experimentellen Befunde bestätigt werden.

Die Reaktion mit Homoallylmagnesiumbromid (Eintrag C) lieferte ebenfalls kein Produkt **74**, obwohl bei diesem Grignard-Reagenz die Bildung eines zu **20** analogen Komplexes grundsätzlich möglich wäre. Der Vergleich mit der erfolgreichen Bildung des Produktes **74** bei Verwendung von *n*-Butylmagnesiumbromid legt die Vermutung nahe, dass die terminale Doppelbindung des Homoallylmagnesiumbromids aktiv am Reaktionsgeschehen beteiligt ist und die Bildung von **74** verhindert.

Im Falle der zu den Produkten **74a-d** führenden Versuche (Einträge D-H) kann eine geringfügige Abnahme der Ausbeute bei wachsendem sterischen Anspruch des Substituenten R¹ beobachtet werden, welche zwischen R¹ = Et, *n*Bu und R¹ = *i*Pr (39–46%) noch nicht sehr aussagekräftig ist. Jedoch beträgt die Ausbeute bei Verwendung von Cyclopentylmagnesiumbromid lediglich 31%, und bei Einsatz des geringfügig sperrigeren Cyclohexylmagnesiumbromids waren nur noch Spuren des Produktes gefunden.



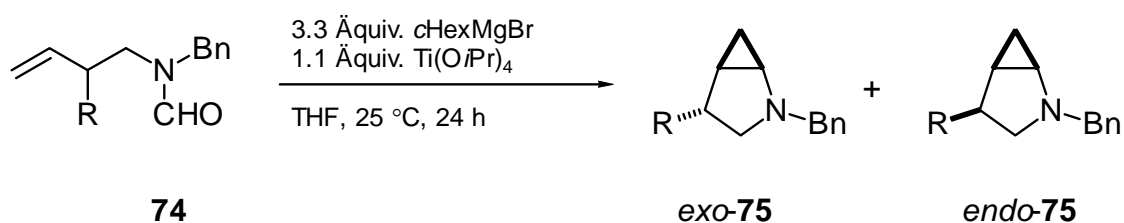
Schema 25. Darstellung der *N*-Benzyl-*N*-(2-ethylbut-3-enyl)formamide **74a-d** (R² = Et, *i*Pr, *sec*Bu, *c*Pen).

Tabelle 1. Synthese der Formamide **74a-d**.

Eintrag	R ¹	R ²	74 Ausb. (%)
A	Me	-	0
B	Vinyl	-	0
C	Homoallyl	-	0
D	Et	Et	41
E	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	39
F	<i>n</i> Bu	<i>sec</i> Bu	46
G	<i>c</i> Pent	<i>c</i> Pent	31
H	<i>c</i> Hex	<i>c</i> Hex	<5%
I	THPO(CH ₂) ₄ MgBr	-	0

1.3.2. Titan-vermittelte Aminocyclopropanierung von *N*-Benzyl-*N*-(2-alkylbut-3-enyl)-formamiden

Die *N*-Benzyl-*N*-(2-alkylbut-3-enyl)formamide (**74a-d**) wurden unter den schon bekannten Reaktionsbedingungen für die intramolekulare Titan-vermittelte Cyclopropanierung von Carbonsäureamiden umgesetzt. Man erhielt die erwarteten *N*-Benzyl-4-alkyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexane (**75a-d**) in Ausbeuten von 74–85% als Diastereomergemische aus der *endo*- und der *exo*-Form. Je höher der sterische Anspruch des Substituenten in 2-Position ist, desto weniger *endo*-Produkt (*endo*-**75**) wurde gebildet, wobei **75d** mit R = *c*Pent eine Ausnahme darstellt. Mit einem *exo/endo*-Verhältnis von 5:1 liegt es zwischen **75a** (R = Et, 3:1) und **75c** (R = *i*Pr, 8:1).



Schema 26. Darstellung der *N*-Benzyl-4-alkyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexane **75a-e**.

Tabelle 2. Ausbeuten der *N*-Benzyl-4-alkyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexane (**75a-d**).

Eintrag	R	75 Ausb. (%)	<i>exo/endo</i>
A	Et	82	3:1
B	<i>i</i> Pr	77	8:1
C	<i>sec</i> Bu	74	10:1
D	<i>c</i> Pent	85	5:1
E [a]	H	84	-

[a]**75e** dargestellt aus *N*-Benzyl-*N*-but-3-enylformamid (**74e**), siehe experimenteller Teil.

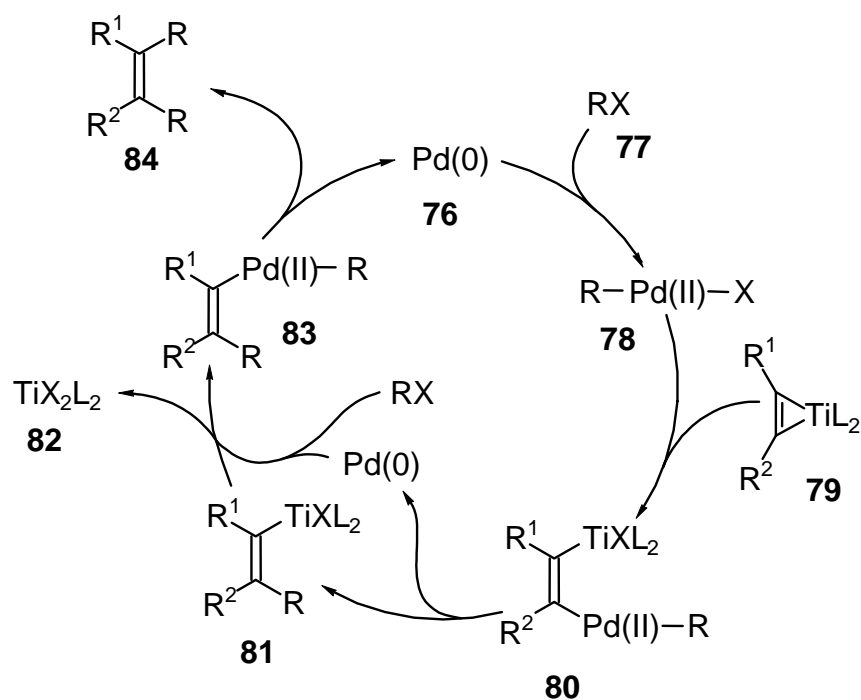
Vergleicht man die Ausbeuten der *N*-Benzyl-4-alkyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexane (**75a-d**) (74–85%) mit der des analogen unsubstituierten *N*-Benzyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexans (**75e**), so kann keine signifikante Abweichung festgestellt werden^[43]. Offenbar behindern die Alkyl-Substituenten in **74a-d** in keiner Weise die Ringschlußreaktion. Diese Tatsache läßt die Verwendung dieses Reaktionstyps in komplexeren Systemen wie beispielsweise

Naturstoffsynthesen aussichtsreich erscheinen, in der die Azabicyclo[3.1.0]hexan-Einheit in einen größeren molekularen Zusammenhang eingebunden ist und sich unter Umständen in sterisch anspruchsvoller Umgebung befindet.

2. Palladium-katalysierte Kupplungen von (η^2 -Alkin)titan(II)-Komplexen

2.1. Vorüberlegungen

Im Gegensatz zu den schon bekannten Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen^[37] spezieller Titanorganyle mit Allyl- und Arylderivaten, bei denen lediglich eine neue C-C-Bindung geknüpft wird, scheint bei einer entsprechenden Kupplungsreaktion mit (η^2 -Alkin)titan(II)-Komplexen aufgrund ihres Charakters als vicinales vinylisches Dianion eine zweifache C-C-Bindungsbildung nicht ausgeschlossen zu sein (Schema 27).



Schema 27

Nach oxidativer Addition des Aryl- oder Vinylderivates **77** zu **78** und Transmetallierung unter Öffnung des Titanacyclus **79** läge mit **80** eine dimetallische Spezies vor, die nach reduktiver Eliminierung zu **81** noch über ein Titanatom verfügt. An diesem könnten die vorgenannten Reaktionsschritte Transmetallierung-Eliminierung über **83** zur Knüpfung einer zweiten C-C-Bindung im Endprodukt **84** führen.

Entscheidend für den Ablauf der angestrebten Reaktionssequenz sollte der Transmetallierungsschritt sein, also die Übertragung des am Titan komplexierten Organylrestes auf das Palladium, bei der beide Metallzentren energetisch profitieren sollten^[54]. Hinsichtlich dieser

Voraussetzung erscheint die Verwendung von Komplexen des Typs **79** günstig, da zumindest bei der ersten Transmetallierung mit der Öffnung des gespannten Titanacyclopropen-Ringes eine Energie-Abnahme verbunden sein sollte. Weitere Triebkraft könnte die Transmetallierung durch die Wahl eines Triflates anstelle eines Halogenides als Substituent X erfahren: Die neu gebildete Titan-Sauerstoff-Bindung wäre aufgrund der ausgeprägten Oxophilie des Titans verhältnismäßig stabil und sollte damit zu einer günstigen Energiebilanz für beide Transmetallierungsschritte des Katalysezyclus beitragen.

Im Hinblick auf die begrenzte thermische Stabilität des einzusetzenden Titanorganyls **79** wird die Frage der Reaktionstemperatur mitentscheidend. Nach den energetischen Betrachtungen sollte der Ablauf der Gesamtreaktion bei Temperaturen von ca. 25 °C möglich sein. Gestützt wird diese Annahme durch die erfolgreichen Pd- bzw. Ni-katalysierten Kreuzkupplungen, die unter Verwendung von hydrozirkonierten Alkinen, also Komplexen des Elementhomologen von Titan, ebenfalls bei Raumtemperatur durchgeführt wurden^[55].

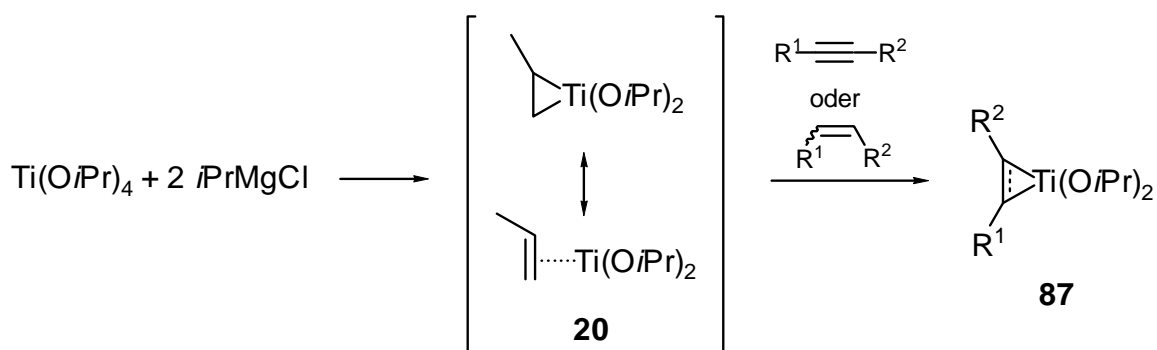
Bezüglich der Ligandensphäre des einzusetzenden (η^2 -Alkin)titan(II)-Komplexes sind zwei Typen zu unterscheiden: zum einen können sich neben der komplexierten ungesättigten Verbindung zwei Cyclopentadienyl-Substituenten am Metallzentrum befinden (**85**), zum anderen gibt es die Gruppe der Aryloxy- bzw. Alkoxy-substituierten Titan-Komplexe **86**.



Schema 28

Komplexe des Typs **85** mit $R^1 = \text{SiMe}_3$ und $R^2 = \text{SiMe}_3, \text{Ph}$ bzw. $t\text{Bu}$ sind früher bereits isoliert und durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse charakterisiert worden^[56,57]. Sowohl diese als auch andere, *in situ* dargestellte Titanocen-Alkin-Komplexe, reagieren mit Wasser, Alkoholen, Ketonen und Acetylenen in starker Abhängigkeit von den Substituenten mit unterschiedlicher Chemo- und Regioselektivität. Zur Verbesserung der thermischen Beständigkeit lassen sich die oben genannten Titanocen-Alkin-Komplexe durch Liganden wie CO oder PMe_3 stabilisieren^[58]. Diese Spezies zeigen eine ähnliche Reaktivität wie die entsprechenden unstabilierten Titanocen-Komplexe.

Bei den Komplexen des Typs **86** liegt der entscheidende Vorteil in ihrer einfachen Darstellung aus preisgünstigem Titan-tetraisopropylat. Durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Isopropylmagnesiumchlorid erhält man das Diisopropoxytitanacyclopropan **20**, welches als Titan-Propenkomplex anzusehen ist^[59]. Ein zugesetztes Alkin- bzw. Alken-Derivat kann in einer Ligandenaustauschreaktion am Metallzentrum das ursprünglich komplexierte Alken verdrängen. Auf diese Weise sind variabel substituierte Diisopropoxytitanacyclopropene bzw. -propane **87** als Intermediate für diverse Folgereaktionen zugänglich^[27,28].



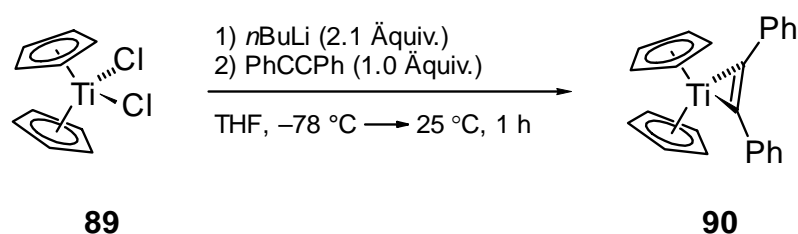
Schema 29

Im Gegensatz zu den analogen Titanocenen konnten Komplexe dieses Typs bisher jedoch nicht isoliert werden. Daß sie dennoch *quantitativ* gebildet werden können, zeigen im Falle diverser Alkine und neuerdings auch Trimethylsilylethen Experimente, bei denen *nach* beendeter Zugabe der Grignard-Verbindung durch Zusatz eines Elektrophils entsprechende Abfangprodukte des jeweiligen Titankomplexes in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden konnten^[60,61].

Bisher wurden Reaktionen dieser Komplexe bei Temperaturen von maximal -10°C durchgeführt, so daß fraglich bleibt, ob diese Spezies unter den Bedingungen der hier geplanten Kreuzkupplung existenzfähig sind^[62]. Sollte dies nicht der Fall sein, könnten Fremdligand-stabilisierte Alkoxytitan-Komplexe oder aber die stabileren Aryloxytitan-Komplexe eingesetzt werden^[63].

2.2. Versuch der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung von (η^2 -Alkin)titan(II)-Komplexen

Als Ausgangssystem für die Untersuchungen zur Kupplung von (η^2 -Alkin)titanocen-Komplexen mit Arylhalogeniden wurde der nach einer Vorschrift von LE FLOCH aus Diphenylacetylen (**88**), Titanocendichlorid (**89**) (1.0 Äquiv.) und *n*-Butyllithium (2.1 Äquiv.) generierte Komplex **90** verwendet^[64]. Seine Darstellung erfolgte durch Zugabe von *n*-Butyllithium zu einer Lösung des Titanocendichlorids in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Nach einstündigem Rühren bei dieser Temperatur wurde das Alkin zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt.

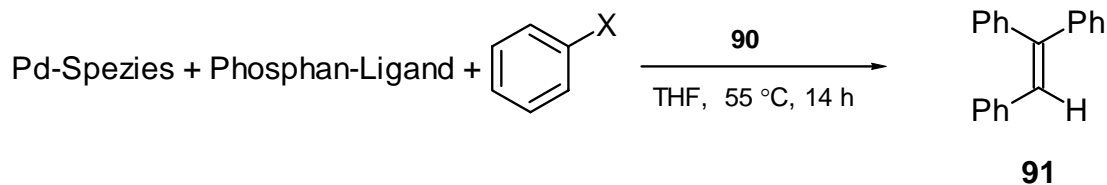


Schema 30

Die Lösung von **90** wurde bei Raumtemperatur mittels einer Kanüle unter Schutzgas in ein Reaktionsgefäß mit dem Katalysatorsystem und dem Kupplungspartner überführt und über Nacht auf $55\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt.

Bei Verwendung von Palladiumacetat und Triphenylphosphan (Tabelle 3, Einträge A-D) konnte kein Umsatz zum erwarteten Kupplungsprodukt **91** festgestellt werden. Weder Aktivierung des Katalysatorsystems durch Erhitzen auf $55\text{ }^\circ\text{C}$ vor der Zugabe von **90** noch ein Eintopfverfahren oder inverse Zugabe der Palladiumkomponente zu **90** führten zu einer Kupplungsreaktion.

Bei Einsatz von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und dem von BUCHWALD entwickelten Liganden 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92a**) konnten schließlich Spuren des einfach gekuppelten Produktes 1,1,2-Triphenylethen (**91**) nachgewiesen werden^[65]. Basenzusatz oder die Verwendung von Iodbenzol als Kupplungskomponente führten zu keiner Verbesserung der Ausbeute. Im letzteren Fall wurde lediglich eine verstärkte Bildung von Biphenyl durch Homokupplung des Iodbenzols beobachtet.

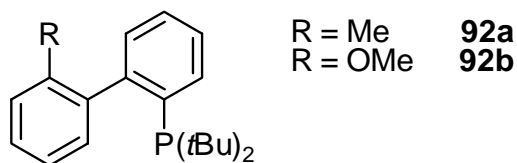


Schema 31

Tabelle 3. Versuch der Synthese von 1,1,2-Triphenylethen (**91**).

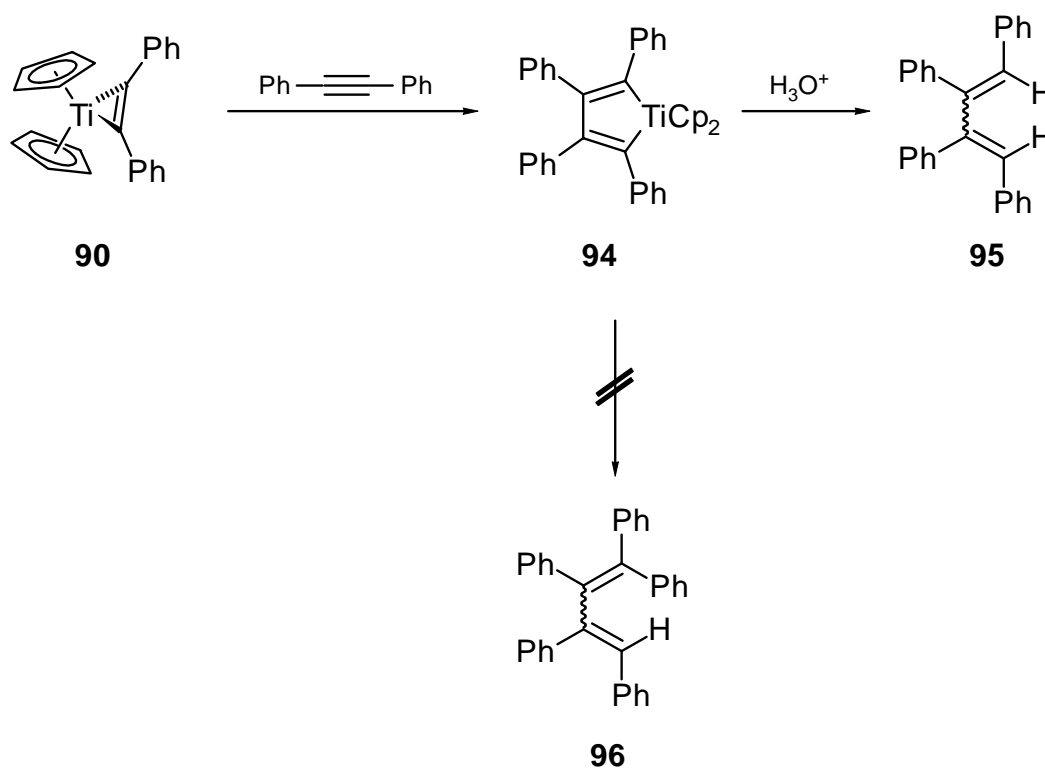
Eintrag	Reaktionsbedingungen	91 Ausb. (%) ^[a]
A	Pd(OAc) ₂ , PPh ₃ , Kat.-System bei 55° C für 1 h	0
B	Pd(OAc) ₂ , PPh ₃ , inverse Zugabe	0
C	Pd(OAc) ₂ , PPh ₃ , Eintopfverfahren	0
D	Pd(OAc) ₂ , PPh ₃ , Ti-System bei 55° C für 1 h	0
E	Pd ₂ (dba) ₃ , 92a , Ti-System bei 55° C für 1 h	<5%
F	Pd ₂ (dba) ₃ , 92a , Ti-System bei 70° C für 15 h	0
G	Pd ₂ (dba) ₃ , 92a , PhI	<5%
H	Pd ₂ (dba) ₃ , 92b	<5%
I	Pd ₂ (dba) ₃ , 92b , Reaktionstemp. 25 °C	0
J	Pd ₂ (dba) ₃ , 92b , Na ₂ CO ₃	0
K	Pd ₂ (dba) ₃ , 92b , KO ^t Bu	0

[a] Ausbeuten wurden durch GC/GCMS bestimmt.



In sämtlichen Versuchen konnte neben Diphenylethen (**93**), dem Hydrolyseprodukt von **90**, 1,2,3,4-Tetraphenylbutadien (**95**) nachgewiesen werden, das sich durch Insertion eines weiteren Äquivalents Diphenylacetylen (**88**) in die Titan-Kohlenstoffbindung von **90** und anschließende Hydrolyse bildet^[66-67-68]. GC-Analyse der Rohmischungen ergab dabei **95/93** Verhältnisse zwischen 1:1 (Eintrag I) und 10:1 (Eintrag E). Bei Erhitzen der Reaktionsmischung auf 70 °C verstärkte sich die offenbar temperaturabhängige Tendenz zur Bildung von **94** und es konnte nur noch **95** gefunden werden (Eintrag F). Trotz der

vergleichsweise hohen Konzentration an **94** konnten jedoch keine entsprechenden Kupplungsprodukte **96** detektiert werden (Schema 32).



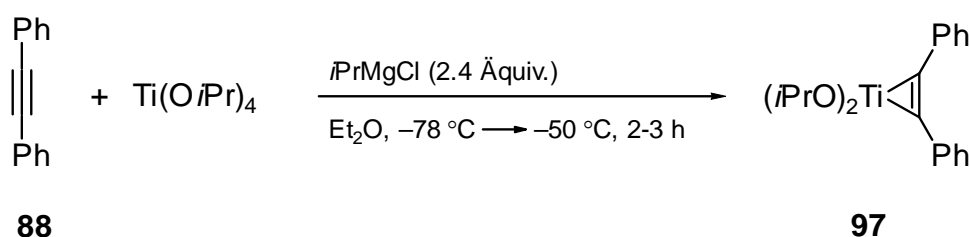
Schema 32. Insertion von Diphenylacetylen (**88**) in die Titan-Kohlenstoff-Bindung von **94** mit nachfolgender Hydrolyse.

Von weiteren Versuchen unter Verwendung des Komplexes **90** wurde abgesehen, da die seine selektive Bildung nur bei Temperaturen unter $25\text{ }^\circ\text{C}$ möglich ist. Es erschien sehr fraglich, ob für derartige Reaktionsbedingungen ein ausreichend aktives Katalysatoren-System gefunden werden könnte.

2.3. Kupplungsversuche mit (η^2 -Alkin)Ti(II)(OiPr)₂-Komplexen

Nachdem sich (η^2 -Alkin)Ti(II)Cp₂-Komplexe **85** für den Einsatz in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion nur wenig geeignet erwiesen hatten, sollten Alkin-Titan-Komplexe auf der Basis des in der Einleitung erwähnten Ti(OiPr)₄/2 *i*PrMgCl-Reagenzes als organometallische Kupplungskomponente untersucht werden.^[27,28] Zwar ist auch bei diesen (η^2 -Alkin)Ti(II)(OiPr)₂-Komplexen die Möglichkeit zur Insertion eines zweiten Alkins in die Titan-Kohlenstoff-Bindung bekannt,^[27] jedoch könnte aufgrund der geringeren sterischen Abschirmung des Titanatoms durch die Isopropoxid-Liganden der für die Gesamtreaktion maßgebliche Transmetallierungsschritt und damit die erwünschte Kupplung gegenüber der Alkininsertion begünstigt sein.

Für die Versuchsserie wurde der von SATO vielfach verwendete (η^2 -Diphenylacetylen)-Titan(OiPr)₂-Komplex **97** gewählt. Er wird durch Zugabe von 2.4 Äquivalenten Isopropylmagnesiumchlorid zu der etherischen Lösung von Diphenylacetylen (**88**) und Titan-tetraisopropylat (1.1 Äquivalente) bei -78 °C erzeugt.^[27,28]



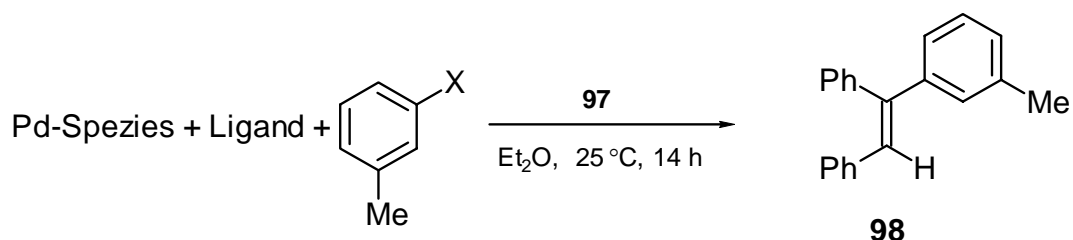
Schema 33. Darstellung des Komplexes **97** nach SATO.

97 wurde ebenfalls unter Schutzgas durch eine Kan\u00fble in das Reaktionsgef\u00e4\u00df \u00fcberf\u00fchrt, welches eine Suspension des Katalysators und des Arylbromides enthielt, und f\u00fcr 14 h bei Raumtemperatur ger\u00fchrt.

Erste Versuche unter Verwendung von Palladiumacetat und Triphenylphosphan ergaben ebenso wie die Katalysator-Systeme Dibenzylideneacetonepalladium mit Triphenylphosphan bzw. Tri(*p*-methoxyphenyl)phosphan kein Kupplungsprodukt (Tabelle 4, Eintr\u00e4ge A-C). Auch die Katalysatoren Bis(triphenylphosphan)nickeldichlorid und Dicyclooctadiennickel [Ni(COD)₂] erbrachten keinen Umsatz (Eintr\u00e4ge E, F). Hingegen f\u00fchrte der Einsatz von Pd₂(dba)₃ und 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**) zu dem einfach gekuppelten (1,2-Diphenylvinyl)-3-methylbenzol **98**, welches in einer Ausbeute von 10% isoliert werden

konnte (Eintrag G). Mittels Zusatz von KO t Bu konnte die isolierte Ausbeute von **98** auf 22% gesteigert werden (Eintrag H).

Durch gaschromatographische Analyse konnte für letzteren Fall ein fast vollständiger Umsatz (87%) des in der Reaktionsmischung befindlichen Komplexes **97** zu **98** festgestellt werden, jedoch wurden hier wie auch in allen anderen in Tabelle 4 aufgeführten Experimenten als unerwünschte Nebenprodukte neben diversen nicht identifizierten Substanzen größere Mengen Biphenyl und 1,2,3,4-Tetraphenylbutadien (**95**) gebildet.



Schema 34

Tabelle 4. Versuche zur Kupplung von (η^2 -Diphenylacetylen)titandiisopropoxid (**97**).

Eintrag	Reaktionsbedingungen	98 Ausb. (%) ^[a]
A	Pd(OAc) ₂ , PPh ₃	0
B	Pd ₂ (dba) ₃ , PPh ₃	0
C	Pd ₂ (dba) ₃ , P(<i>p</i> -(OMe)Ph) ₃	0
D	Pd(OAc) ₂ , K ₃ PO ₄	0
E	NiCl ₂ (PPh ₃) ₂ , K ₃ PO ₄	0
F	Ni(COD) ₂	0
G	Pd ₂ (dba) ₃ , 92b	17(10)
H	Pd ₂ (dba) ₃ , 92b , KO t Bu	27(22)

[a] Ausbeuten wurden durch GC bestimmt (isolierte Ausbeuten in Klammern).

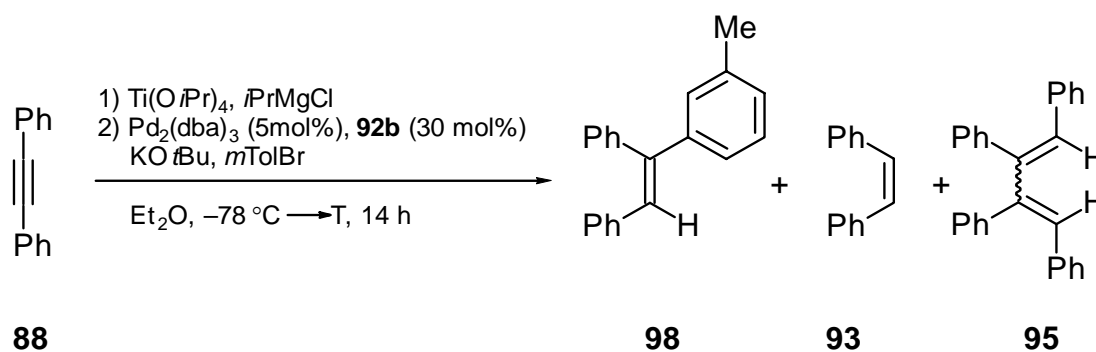
Die mäßige Ausbeute von 22% hängt offenbar nicht mit einer zu geringen Aktivität des eingesetzten Katalysators zusammen (Eintrag H: der Umsatz des Komplexes **97** betrug 87%), sondern wird sehr wahrscheinlich durch den Entzug von **97** aus dem Reaktionsgleichgewicht hervorgerufen. Analog den entsprechenden Titanocenkomplexen (siehe Schema 32) inseriert unter den hier angewandten Reaktionsbedingungen ein weiteres Alkin-Molekül in die Titan-Kohlenstoffbindung von **97**, so dass nach Hydrolyse des resultierenden Titanacyclopentadiens **99** 1,2,3,4-Tetraphenylbutadien (**95**) gefunden wird. Auf der Grundlage dieser Betrachtungen

musste versucht werden, die Bildung von **99** zu verhindern, um für den erwünschten Reaktionspfad eine möglichst große Konzentration an **97** bereitzustellen.

Zu diesem Zweck sollten die bisher erfolgreichsten Reaktionsbedingungen (Tabelle 4, Eintrag H) variiert werden.

2.3.1. Darstellung von (1,2-Diphenylvinyl)-3-methylbenzol bei verschiedenen Temperaturen

Zuerst sollte über eine Absenkung der Reaktionstemperatur versucht werden, eine selektive Bildung von **97** zu erreichen. So konnte bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwar die Bildung von **99** verhindert werden, jedoch wurde bei dieser Temperatur kein Umsatz zu **98** beobachtet und man erhielt ausschliesslich 1,2-Diphenylethen (**93**). Bei einer Reaktionstemperatur von $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ fand ebenfalls kein Umsatz zu **98** statt, allerdings setzte hier die Insertion des Alkins ein, so dass man das Alken **93** und die Alkadiene **95** in einem Verhältnis von 14:1 nachweisen konnte. Erst bei einer Reaktionstemperatur von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhielt man das Kupplungsprodukt **98** in einer isolierten Ausbeute von 19% (GC: 26%). Die gaschromatographische Analyse ergab einen 41proz. Umsatz von **97** zu **98**, während das Verhältnis der beiden Alkenkomponenten **98** und **93** zu den Alkadienen **95** 5.1:1 betrug. Bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sank dieses Verhältnis auf 2.8:1, so dass die Alkin-Insertion maßgeblich zur Minderung der Ausbeute an **98** beitrug. Zwar erreichte der Umsatz von **97** zu **98** hier einen Wert von 87%, jedoch konnten aufgrund der verminderten Menge an Komplex **97** lediglich 22% **98** isoliert werden.



Schema 35

Tabelle 5. Versuche zur Temperaturabhängigkeit der Bildung von **95**.

Eintrag	T, °C	98 Ausb.(%) ^[a]	Relatives Verhältnis 98 : 93 : 95 ^[b]
A	-55	0 (0)	0 : 1 : 0
B	-45	0 (0)	0 : 14 : 1
C	0	26 (19)	2.6 : 2.5 : 1
D	25	27 (22)	5.7 : 1 : 1.9

[a] Ausbeuten wurden durch GC bestimmt (isolierte Ausbeuten in Klammern), [b] relative Bestimmung durch GC, ungeeicht.

2.3.2. Optimierung der Darstellung von (1,2-Diphenylvinyl)-3-methylbenzol

Offenbar existiert für dieses Reaktionssystem (Tabelle 4, Eintrag H) keine Temperatur, bei der sowohl eine ausreichende Aktivität des Katalysators als auch die selektive Bildung von **97** gewährleistet ist. Daher musste auf andere Art versucht werden, die Bildung von **95** zu unterdrücken.

Zunächst wurde statt Titan-tetraisopropylat Titan-tetraisobutylat zur Darstellung des η^2 -Komplexes verwendet (Tabelle 6, Eintrag A). Der veränderte sterische Anspruch der Isobutoxy-Liganden beeinflusste die Bildungstendenz von **95** nicht wesentlich, so dass keine Ausbeutesteigerung erzielt werden konnte. Auch der Einsatz von Titan-tetraphenylat erwies sich als ungeeignet und ergab keinen Umsatz des gebildeten Alkin-Titan-Komplexes (Eintrag B).^[69]

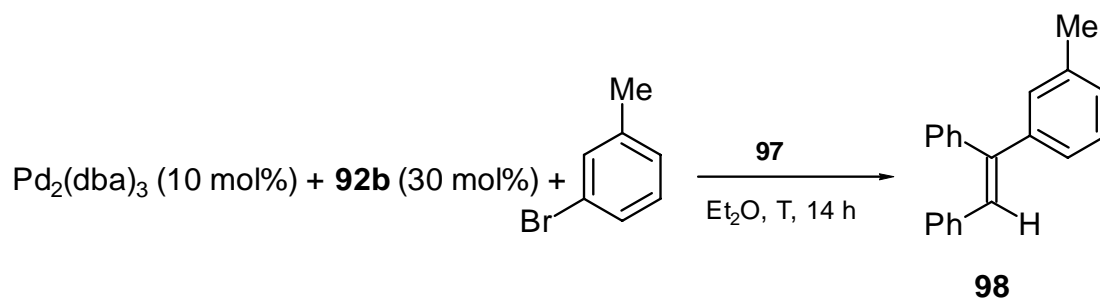
Desweiteren sollte durch Verwendung von 2.4 Äquivalenten Titan-tetraisopropylat und 4.8 Äquivalenten Isopropylmagnesiumchlorid und die daraus resultierende höhere Konzentration an **20** die Bildung von **97** gegenüber **95** begünstigt werden. Es konnte jedoch eine Ausbeute von nur 19% nachgewiesen werden. Eine Erhöhung des Isopropylmagnesiumchlorid-Anteils auf 4.5 Äquivalente bei einem gleich bleibenden Ti(OiPr)₄-Anteil von 1.2 Äquivalenten führte zu einer Verschlechterung der Ausbeute auf <5% (Eintrag D).

Ausgehend von der Tatsache, dass die Alkin-Insertion in **97** durch höhere Temperaturen begünstigt wird (siehe Tabelle 5), sollten durch Reaktionsführung nach einem Eintopfverfahren sämtliche an der beabsichtigten Kupplungsreaktion beteiligten Spezies schon bei der anfänglichen Bildung von **97** zur Reaktion gebracht werden (Eintrag E). Bei allen bisherigen Versuchen war die **97** enthaltende Lösung in das Reaktionsgefäß mit dem Katalysator und dem Arylbromid überführt und in der Folge innerhalb weniger Minuten auf

Raumtemperatur gebracht worden. Jedoch konnten auch nach der Reaktion im Eintopfverfahren nur Spuren des Produktes **98** nachgewiesen werden, was mit der unkontrollierten Reaktion des zugesetzten Isopropylmagnesiumchlorids mit Katalysator, Ligand **92b** und Arylbromid erklärt werden könnte.

Eine signifikante Ausbeutesteigerung auf 37% (29% isolierte Ausbeute) konnte schließlich erreicht werden durch Überführung der Lösung von **97** in das auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Reaktionsgefäß mit dem Katalysator und dem Arylbromid, nachfolgendem dreistündigen Erwärmen auf Raumtemperatur und weiterem 12-stündigen Rühren bei dieser Temperatur (Eintrag F).

Bei Einsatz der doppelten Lösungsmittelmenge konnte, vermutlich bewirkt durch Verminderung der Alkin-Konzentration, die Bildung von **95** weiter zurückgedrängt und eine isolierte Ausbeute von 31% erreicht werden (Eintrag G).



Schema 36

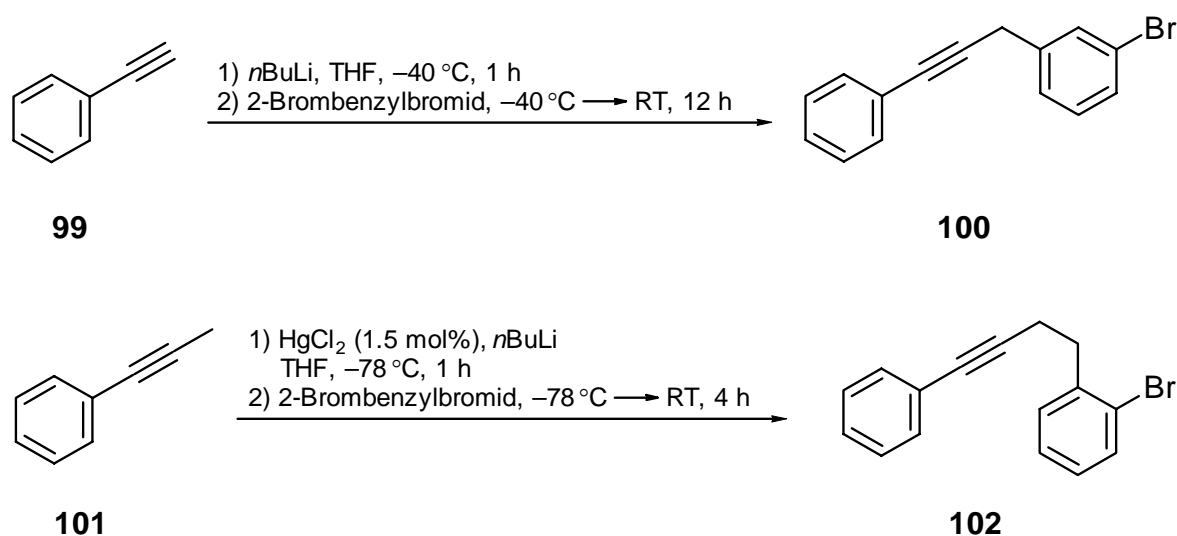
Tabelle 6. Versuche zur Verminderung des Anteils von **95**: unter „Reaktionsbedingungen“ werden Änderungen gegenüber Eintrag H in Tabelle 4 angegeben.

Eintrag	Reaktionsbedingungen	98 Ausb. (%) ^[a]
A	$\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$	17
B	$\text{Ti}(\text{OPh})_4$	0
C	$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (2.4 Äquiv.), $i\text{PrMgCl}$ (4.8 Äquiv.)	19
D	$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (1.2 Äquiv.), $i\text{PrMgCl}$ (4.5 Äquiv.)	<5%
E	Eintopfverfahren	<5%
F	Zugabe von XX bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 3h langsame Erwärmung	37(29)
G	Wie F, jedoch doppeltes Volumen Et_2O	42(31)

[a] Bestimmung durch GC, isolierte Ausbeute in Klammern.

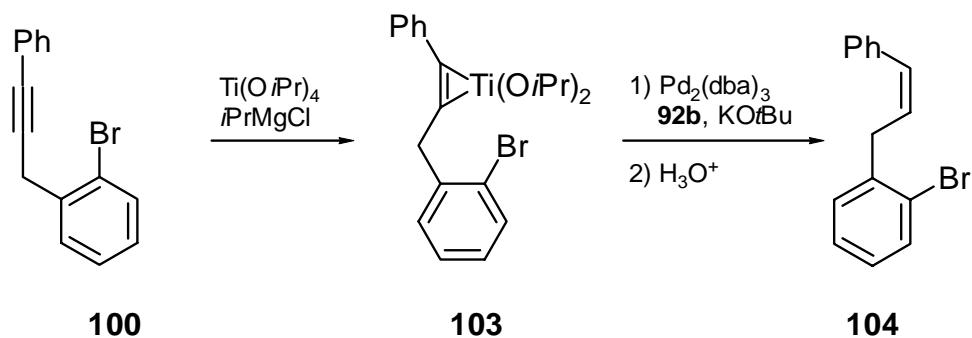
2.3.3. Intramolekulare Kreuzkupplung von 1-Phenyl-4-(2'-bromphenyl)-1-butin

Da die geringe Ausbeute von 35% sehr wahrscheinlich auf dem Konflikt zwischen Katalysatoraktivität und Bildungstendenz von **95** beruht und somit zumindest unter Verwendung der hier untersuchten Katalysatoren nicht wesentlich verbessert werden kann, sollte durch eine intramolekulare Kupplungsvariante versucht werden, die obigen intrinsischen Probleme zu umgehen. Zu diesem Zweck wurden die Alkine 1-Phenyl-3-(2'-bromphenyl)-1-propin (**100**) und 1-Phenyl-4-(2'-bromphenyl)-1-butin (**102**) dargestellt, die unter den optimierten Reaktionsbedingungen (Tabelle 4, Eintrag H) umgesetzt werden sollten^[70,71].



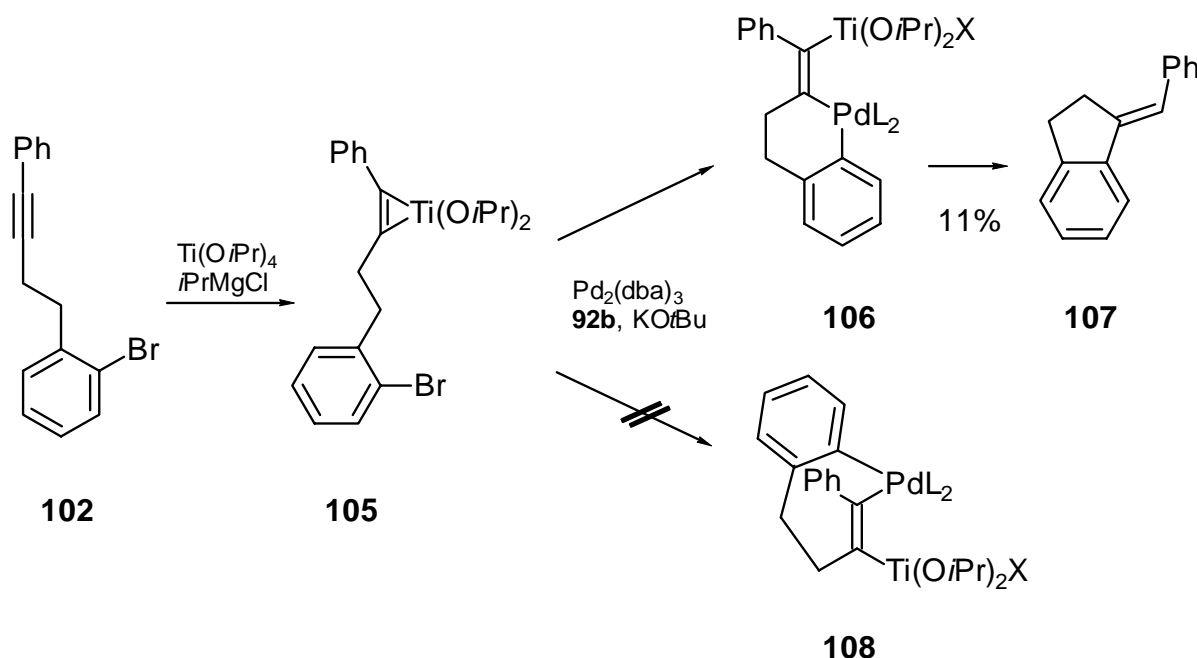
Schema 37. Darstellung von 1-Phenyl-3-(2'-bromphenyl)-1-propin (**100**) und 1-Phenyl-4-(2'-bromphenyl)-1-butin (**102**).

Im Rohgemisch der Palladium-katalysierten Reaktion von **100** konnten keine Kupplungsprodukte gefunden werden. Neben Spuren nicht identifizierter Substanzen wurde durch die Hydrolyse des Komplexes **103** nahezu quantitativ 1-Phenyl-3-(2'-bromphenyl)-1-propin (**104**) gebildet (Schema 38). Da wie bei der im Eintopfverfahren durchgeführten intermolekularen Reaktion (Tabelle 6, Eintrag E) der Katalysator bei der Zugabe des Grignard-Reagenzes zerstört worden sein könnte, wurden in einem zweiten Versuch Pd₂(dba)₃ und Ligand **92b** erst nach zweistündigem Rühren zum Komplex **103** gegeben. Trotzdem wurde auch hier nicht das erwartete Kupplungsprodukt, sondern lediglich **104** sowie nicht identifizierte Nebenprodukte gebildet.



Schema 38

Die Reaktion des homologen Vorläufers **102** ergab neben dem Hydrolyseprodukt 1-Phenyl-4-(2'-bromphenyl)-1-buten auch das Kupplungsprodukt 1-Benzylidenindan (**107**), allerdings in einer Ausbeute von nur 11%^[72,73].



Schema 39

Offenbar wird von den zwei denkbaren Zwischenstufen **108** und **106** nur die letztgenannte gebildet. Hingegen scheint **108** durch die *E*-konfigurierte Doppelbindung energetisch stark benachteiligt zu sein.

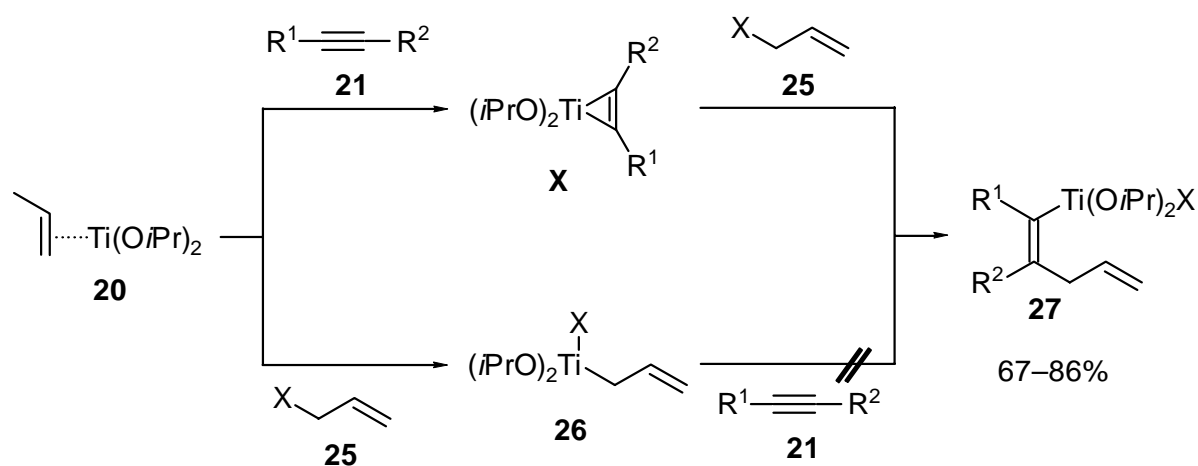
Nach diesen abschliessenden Experimenten wurden keine weiteren Versuche zur Kupplung von $(\eta^2\text{-Alkin})\text{Ti(O}i\text{Pr)}_2$ -Komplexen unternommen, da diese aufgrund ihrer thermischen Instabilität grundsätzlich nicht für diesen Reaktionstyp geeignet zu sein scheinen.

3. Palladium-katalysierte Kupplungen von Vinyltitan(III)-Komplexen

3.1. Vorüberlegungen

In allen vorangegangenen Versuchen zur katalytischen Kupplung von (η^2 -Alkin)titan(II)-Komplexen erwies sich die geringe thermische Beständigkeit der eingesetzten Titan-Komplexe als zentrales Problem. Ihre bei Temperaturen von über 0 °C deutlich zu Tage tretende Tendenz, durch Insertion eines weiteren Äquivalentes Alkin zu Titanacyclopentanen zu reagieren, verhinderte trotz ausreichender Aktivität des eingesetzten Katalysators gute Ausbeuten des erwünschten Kupplungsprodukts.

Daher wurde nach Titanspezies gesucht, zu deren Eigenschaften neben einfacher Darstellbarkeit aus $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ eine möglichst gute thermische Stabilität, zumindest aber Beständigkeit bei Raumtemperatur gehört. Diese Voraussetzungen erfüllt Verbindung **27**, die von SATO et al. aus dem bekannten $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/2 i\text{PrMgCl}$ -Reagenz sowie einem Alkin und einem Allylderivat (AllX mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{OCO}_2\text{R}, \text{OAc}$) generiert und bei 25 °C mit Elektrophilen abgefangen wurde.^[32f] Interessanterweise ist **27** nur darstellbar, wenn der Zusatz der Allylkomponente nach dem oder gleichzeitig mit dem Alkin **21** zur Reaktionsmischung erfolgt. Bei Zugabe in der Reihenfolge Allylderviat-Alkin kann keine Bildung von **27** beobachtet werden. Dies legt den Schluss nahe, dass die Bildung von **27** über die hier schon verwendeten Komplexe **22a** erfolgt (Schema 40).



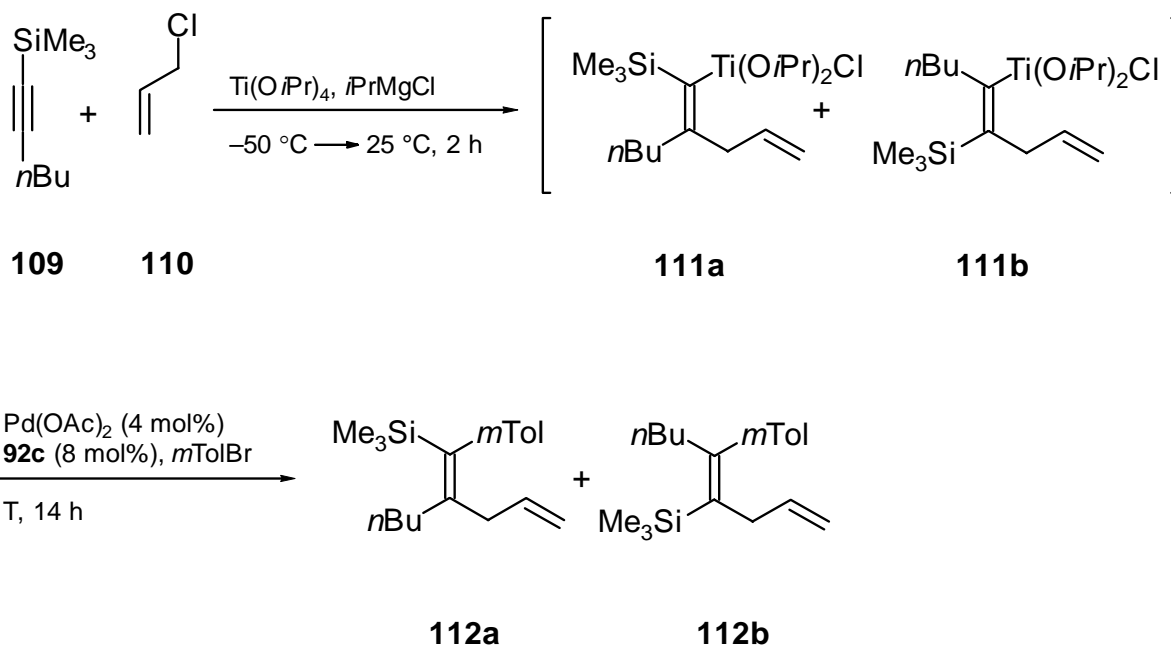
Schema 40

Die Hydrolyseprodukte von **27** wurden in Ausbeuten von 67–86% synthetisiert, woraus für die geplante Kreuzkupplungsreaktion eine maximale Ausbeute von ca. 85% hergeleitet werden kann.

3.2. *Versuche zur Optimierung eines Katalysator-Systems für die Kupplung von Vinyltitan(III)-Komplexen 27*

Um die grundsätzliche Eignung verschiedener Katalysatoren in einem anfänglichen Screening-Prozess zu überprüfen, wurde nach der Vorschrift von SATO der auf 1-(Trimethylsilyl)-1-hexin (**109**) und Allylchlorid basierende Vinyltitan(III)-Komplex dargestellt und mit den zu untersuchenden Katalysator-Systemen zur Reaktion gebracht.^[32f] Die Zugabe des Katalysators und des Kupplungspartners als Lösung in THF erfolgte nach zweistündiger Bildung des Komplexes **111** bei –50 °C (Schema 41).

Der Einsatz von Palladiumacetat mit Triphenylphosphan führte bei Raumtemperatur zu keinem Umsatz, bei 45 °C konnten Spuren des Produktes **112** gefunden werden (Tabelle 7, Einträge A, B). Auch PdCl₂(PPh₃)₂ und das bei der Kupplung von Brombenzol mit **97** verwendete Katalysator-System Palladiumdibenzylidenaceton, 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**) und KO*t*Bu ergaben keinen Umsatz von **111** zu **112**. Hingegen konnte durch den **92b** verwandten Liganden 2-Dicyclohexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) in Kombination mit Palladiumacetat sowie durch den von HAYASHI et al. für die Kupplung von Phenyltitantriisopropoxid mit Aryltriflaten verwendeten Katalysator [Pd(C₃H₅)Cl]₂ und *N,N*-dimethyl-[2-(diphenylphosphino)ferrocenyl]methylamin (FcPN) Umsätze von 33 bzw. 59% erzielt werden (Tabelle 7, Einträge G, H).^[37]



Schema 41

Tabelle 7. Versuche zur Kupplung von Komplex **111** mit *m*TolBr.

Eintrag	Reaktionsbedingungen	Umsatz (% , GC)[a]
A	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (12.5 mol%), PPh_3 (50 mol%), 25 °C	0
B	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (12.5 mol%), PPh_3 (50 mol%), 45 °C	<5%
C	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (3 mol%), 25 °C	0
D	$\text{Pd}(\text{dba})_2$ (5 mol%), 92b (15 mol%), $\text{KO}t\text{Bu}$, 25 °C	0
E	$\text{Pd}(\text{dba})_2$ (5 mol%), 92c (15 mol%), 25 °C	5
F	Kein Pd-Katalysator	0
G	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 mol%), 92c (12 mol%), 25 °C	33
H	$[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ (2 mol%), FcPN (4 mol%), 40 °C	59

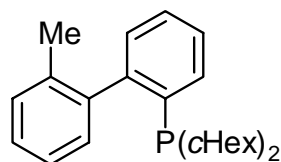
[a] Umsatz von **111** zu **112** unter folgender Annahme: Anteil **111a** + Anteil **112b** = 100%**92c**

Abb. 5

In der Rohmischung der beiden letztgenannten Reaktionen (Einträge G, H) wurde das Produkt in der Form zweier Isomere **112a** und **112b** gefunden, die nicht getrennt werden konnten und

F	Pd(OAc) ₂ (4 mol%), 92c (8 mol%), 65 °C	86
G	Pd(OAc) ₂ (4 mol%), 92c (8 mol%), 85 °C	82
H	Pd(OAc) ₂ (4 mol%), 92c (8 mol%), 65 °C, in MTBE	79
I	Pd(OAc) ₂ (4 mol%), 92c (8 mol%), 65 °C, in Et ₂ O/THF 1:1	63
J	Pd(OAc) ₂ (1 mol%), 92c (2 mol%), 65 °C	83
K	Kein Katalysator	0

[a] Umsatz von **114** zu **116** unter folgender Annahme: Anteil **114** + Anteil **116** = 100%

Während der Einsatz von [Pd(C₃H₅)Cl]₂/FcPN bei der Kupplung von **111** mit dem Bromaromaten **115** noch zu einem Umsatz von 59% führte (Tabelle 7, Eintrag H), erwies sich dieses Katalysator-System in der analogen Reaktion mit **114** als wenig geeignet und ergab einen Umsatz von lediglich 12% bei 45 °C (Tabelle 8, Eintrag A). Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C sank dieser Wert auf 8% (Eintrag B). Aufgrund der fehlenden Konstanz in den Ergebnissen der Kupplungsreaktionen mit [Pd(C₃H₅)Cl]₂/FcPN wurden weitere Versuche an diesem System unterlassen.

Als universeller einsetzbar erwies sich die Kombination von Palladiumacetat mit 2-Dicyclohexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**). Bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C wurde ein Umsatz von 55% erreicht (Eintrag D), der durch Erhöhung der Temperatur auf 65 °C auf 86% gesteigert werden konnte (Eintrag F). Die weitere Erhöhung der Temperatur auf 85 °C ergab ebenso wie der Einsatz von *tert*-Butyl-methylether (MTBE) als Lösungsmittel keine Verbesserung des Umsatzes (Einträge G, H). Bei Verwendung eines 1:1-Gemisches von Et₂O/THF als Lösungsmittel verschlechterte sich der Umsatz auf 63% (Eintrag I).

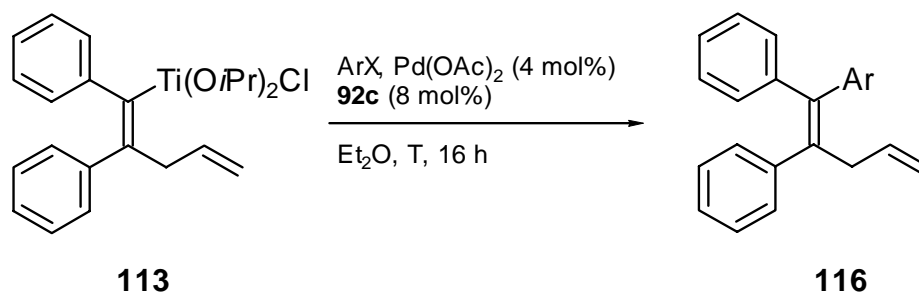
Die Leistungsfähigkeit des Katalysators Pd(OAc)₂/**92c** wurde durch die Verringerung des Pd-Anteils auf 1 mol% und den dabei resultierenden Umsatz von 83% unter Beweis gestellt (Eintrag J).

3.3. Darstellung von (1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)benzol-Derivaten

Unter Verwendung der bis zu diesem Zeitpunkt besten Reaktionsbedingungen (Tabelle 8, Eintrag F) wurde der auf Diphenylacetylen (**88**) und Allylchlorid (**110**) basierende Titankomplex **114** mit diversen Arylbromiden umgesetzt, um die Anwendungsbreite der vorliegenden Kupplungsreaktion in Bezug auf verschiedene funktionelle Gruppen zu untersuchen.

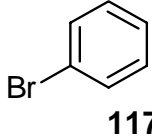
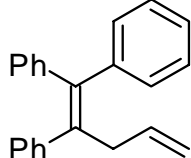
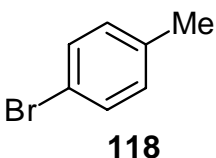
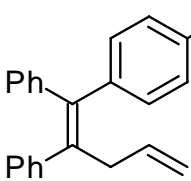
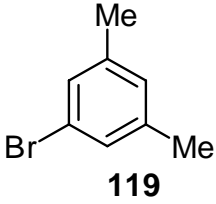
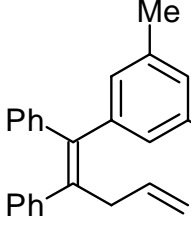
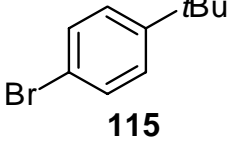
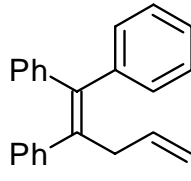
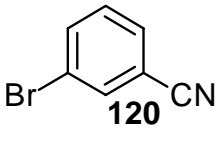
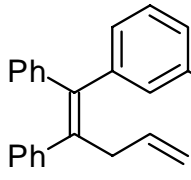
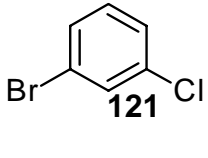
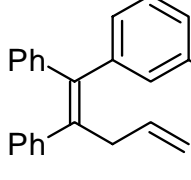
Der Einsatz von Brombenzol (**117**) sowie den Alkyl-substituierten Brombenzol-Derivaten **118**, **119** und **115** ergab nach säulenchromatographischer Trennung des Rohgemisches an Kieselgel die entsprechenden 1,2-(Diphenylpenta-1,4-dienyl)-benzol-Derivate **116a-d** in Ausbeuten von 34–42% (Tabelle 9). Auch 3-Brombenzonitril (**120**) und 3-Bromchlorbenzol (**121**) konnten mit Komplex **114** zu den Produkten **116e** und **116f** umgesetzt werden, wobei (1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-3-chlorbenzols (**116f**) lediglich in einer Ausbeute von 19% isoliert werden konnte. Eine konkurrierende Kupplung über das Chloratom des 3-Bromchlorbenzols (**121**) kommt als ausbeutemindernder Faktor allerdings nicht in Betracht, da im ¹H-NMR-Spektrum des Rohgemisches neben **116f** kein zweites Kupplungsprodukt gefunden werden konnte.

In sämtlichen Reaktionen konnten als Nebenprodukte in wechselnden Anteilen Biphenyle aus der Homokupplung der zugesetzten Brombenzol-Derivate sowie die Kupplungsprodukte aus den jeweiligen Brombenzol-Derivaten mit überschüssigem Isopropylmagnesiumchlorid gefunden werden. Zudem enthielten die Rohmischungen jeweils geringe Anteile des Hydrolyseprodukts 1,2-Diphenylpenta-1,4-dien (**114**). Die Isolierung der Produkte durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel führte daher besonders in den Fällen der reinen Kohlenwasserstoffe **116a-d** aufgrund der geringen Polarität der Produkte und der Nebenprodukte zu Mischfraktionen, die nicht in die ermittelten isolierten Ausbeuten eingehen und somit ausbeutemindernd wirken. Desweiteren ist bei der Beurteilung der Versuchsergebnisse die Tatsache zu beachten, dass bei der Hydrolyse des Komplexes **113** 1,2-Diphenylpenta-1,4-dien (**114**) in einer Ausbeute von lediglich 71% isoliert werden konnte (siehe Schema 42). Unter Berücksichtigung dieser nur begrenzten Verfügbarkeit des Kupplungspartners **113** erscheinen die erzielten Ausbeuten von 34–42% akzeptabel.



Schema 44

Tabelle 9. Darstellung der (1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-benzol-Derivate **116a-f**.

Eintrag	ArX	Produkt	Ausbeute (%) ^[a]
A	 117	 116a	34
B	 118	 116b	37
C	 119	 116c	34
D	 115	 116d	42
E	 120	 116e	41
F	 121	 116f	19

[a] isolierte Ausbeute

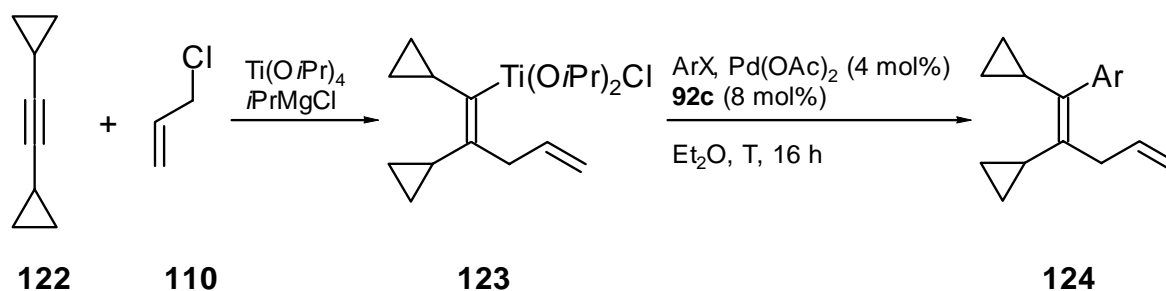
Verschiedene weitere Arylhalogenide wurden eingesetzt, sie lieferten jedoch kein Produkt oder nur Spuren eines Kupplungsproduktes (Tabelle 10). So erfolgte bei Zugabe von 4-Bromphenol zur Lösung des Titan-Komplexes **113** eine exotherme Reaktion, vermutlich infolge der Alkoholyse von **113** (Eintrag A). Die gleiche Beobachtung wurde bei dem Versuch der Kupplung von 4-Nitrobrombenzol, 4'-Bromacetanilid sowie 4-Brom-3,5-dimethylpyrazol gemacht (Einträge B-D). In allen vier Fällen konnte kein Kupplungsprodukt isoliert werden. Auch bei Verwendung von Phenyltoluol-4-sulfonat und Chlorbenzol wurde kein Umsatz erzielt (Einträge E-F). Lediglich die Reaktion von Iodbenzol mit **113** ergab das **116a** in einer Ausbeute von nur 12% (Eintrag G). Durch gaschromatographische Analyse der Rohmischung wurde der vollständige Umsatz des Iodbenzols festgestellt, jedoch wurden neben **116a** große Mengen des Homokupplungsproduktes Biphenyl und des Hydrolyseproduktes **114** gefunden. Offenbar steigt bei Einsatz von Aryliodiden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{hk} der Homokupplung stärker als die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{kk} der Kreuzkupplung, so dass nach kurzer Zeit sämtliches Iodbenzol in der konkurrierenden Homokupplung verbraucht ist. In einem abschliessenden Versuch wurde die Kupplung im Eintopfverfahren unter Zugabe des Isopropylmagnesiumchlorids zu sämtlichen anderen an der Reaktion beteiligten Substanzen vorgenommen. Dabei wurde **116a** in einer Ausbeute von 27% erhalten, was gegenüber der Ausbeute von 34% im zweistufigen Verfahren eine leichte Verschlechterung darstellt (Eintrag H). Im zweitgenannten Verfahren scheinen die Ausbeuteverluste durch Eintrag von Feuchtigkeit aus der Luft und nachfolgender teilweiser Hydrolyse des Komplexes **113** geringer zu sein als die Ausbeuteverluste im Eintopfverfahren, die durch die Beeinträchtigung des Katalysators durch Reaktion mit Isopropylmagnesiumchlorid hervorgerufen werden könnten.

Tabelle 10. Versuche zur Kupplung des Komplexes **113** mit verschiedenen Halogenaromaten.

Eintrag	ArX	Ausbeute 116 (%)
A	4-Bromphenol	0
B	4-Nitrobrombenzol	0
C	4-Brom-3,5-dimethylpyrazol	0
D	4'-Bromacetanilid	0
E	PhOTs	0
F	PhCl	0
G	PhI	12
H	PhBr, Eintopfverfahren	27

3.4. Darstellung von (1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)benzol-Derivaten

Nachdem sich der auf Diphenylacetylen basierende Komplex **113** als geeignete Kupplungskomponente erwiesen hat, wurde das nach einer Vorschrift von DE MEIJERE et al.^[74] dargestellte Dicyclopropylacetylen (**122**) ebenfalls zur Bildung des analogen Komplexes **123** eingesetzt und der generierte Komplex unter Palladium-Katalyse zu (1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)benzol-Derivaten umgesetzt (Schema 45). Die Cyclopropylgruppen von **122** weisen spezielle elektronische Eigenschaften auf, indem sie ein besonders guter Donor für Elektronenmangelzentren sind.^[75,76] Inwieweit diese Tatsache einen Einfluss auf die Bildung von **123** und die nachfolgende Kreuzkupplungsreaktion hat, sollte untersucht werden.

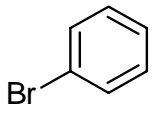
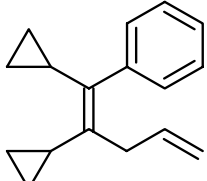
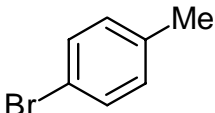
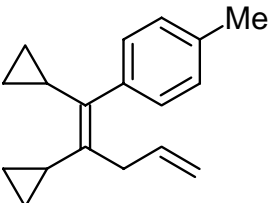
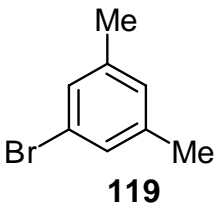
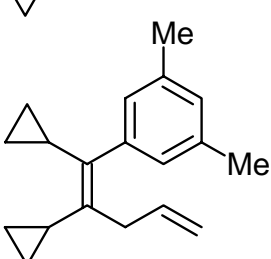
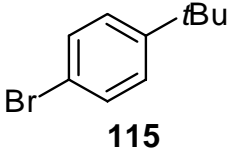
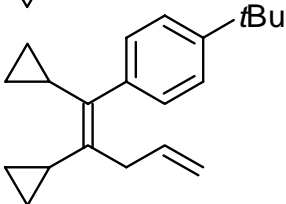


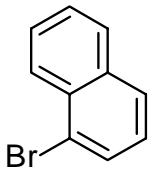
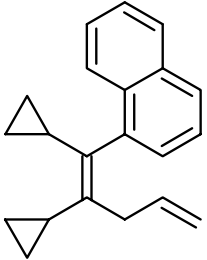
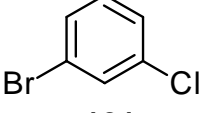
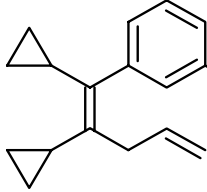
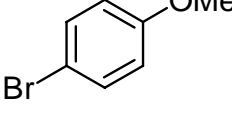
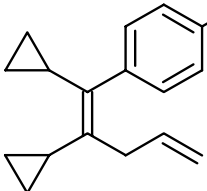
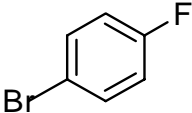
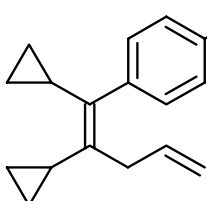
Schema 45

Ausgehend von **123** konnten wie im Falle der Reaktion von **113** die Kupplungsprodukte der Alkyl-substituierten Brombenzol-Derivate **124a-d** in Ausbeuten von 25–46% isoliert werden. Zusätzlich wurde 1-Bromnaphthalin (**125**) eingesetzt, wobei 1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)naphthalin (**124e**) in einer Ausbeute von 33% erhalten wurde. Auch die die funktionalisierten Aromaten 3-Bromchlorbenzol (**121**), 4-Bromanisol (**126**) und 4-Bromfluorbenzol (**127**) ergaben in Ausbeuten von 22–44% die entsprechenden Kupplungsprodukte **124f-h**.

Vergleicht man die Ausbeuten der Reaktionen von **113** und **123**, so kann kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die oben erwähnten Donoreigenschaften der Cyclopropylgruppen üben offenbar keinen für die Reaktion relevanten Einfluss auf den Komplex **123** oder den Ablauf der Reaktion aus. Vielmehr traten bei allen Reaktionen mit **123** wiederum die Probleme der nicht-trivialen Isolierung der Produkte durch die geringe Polarität aller in der Rohmischung vorhandene Verbindungen auf.

Tabelle 11. Darstellung der (1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-benzol-Derivate **124a-h**.

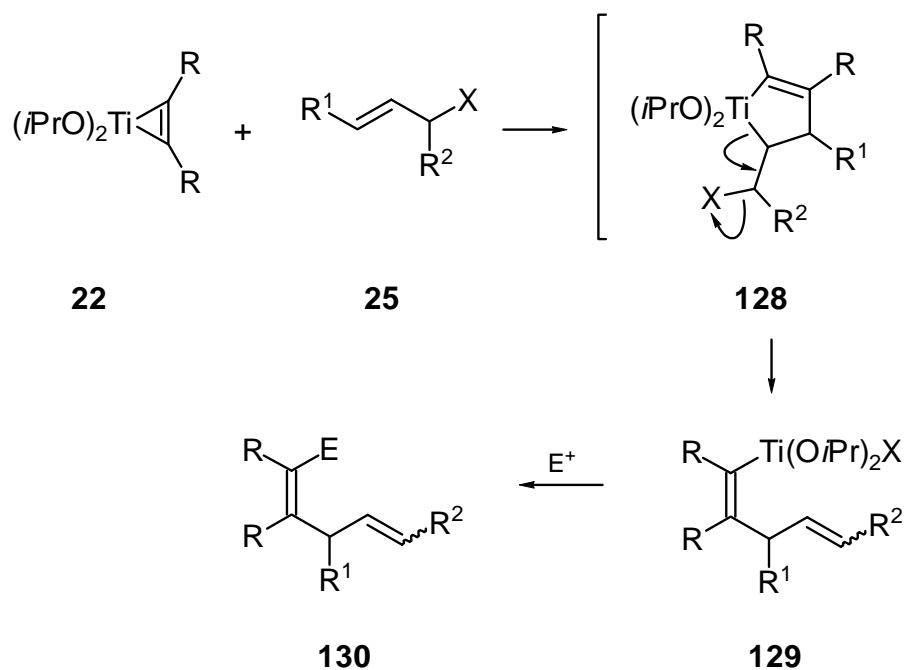
Eintrag	ArX	Produkt	Ausbeute (%) ^[a]
A	 117		124a 33
B	 118		124b 46
C	 119		124c 25
D	 115		124d 43

E	 125	 124e	33
F	 121	 124f	22
G	 126	 124g	34
H	 127	 124h	44

[a] isolierte Ausbeute

3.5. Darstellung von (1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)benzol- und (1,2-Diphenylhexa-1,4-dienyl)benzol-Derivaten

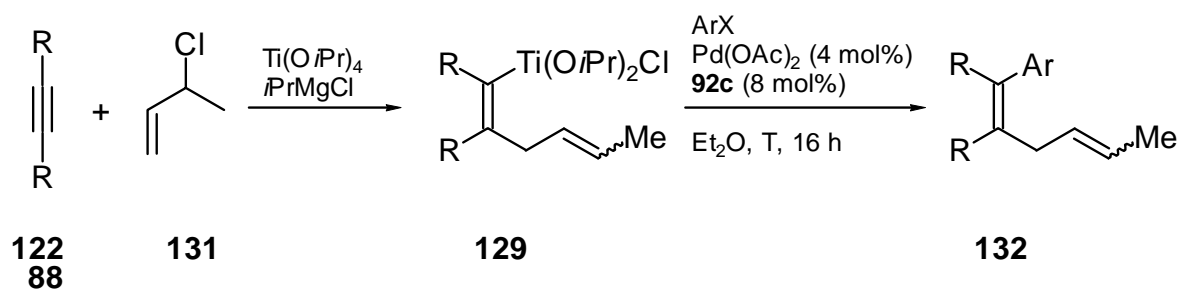
SATO et al. konnten zeigen, dass auch in α - und γ -Stellung substituierte Allyl-Derivate **25** zur Bildung von Komplexen des Typs **129** geeignet sind^[77]. Die Ausbildung der neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist dabei vorrangig in der γ -Stellung der Allylkomponente zu beobachten. Aus diesem Grund konnten bei Einsatz von But-3-enylethylcarbonat, welches formal in γ -Stellung methyliertes Allylethylcarbonat darstellt, nur sehr geringe Ausbeuten von **130** erhalten werden. Hingegen wurden bei Verwendung des in α -Stellung substituierten 2-Methylbut-3-enylethylcarbonat Ausbeuten von **130** von bis zu 75% erreicht^[77]. Das Produkt **130** trat dabei bezüglich der Doppelbindung in 4-Position als Gemisch der *E*- und *Z*-Isomeren in Verhältnissen von bis zu 1.5:1 auf, bei Einsatz von **25** mit $R^2 = \text{Me}$ betrug das *E/Z*-Verhältnis 3:1.



Schema 46

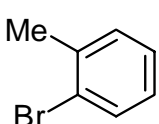
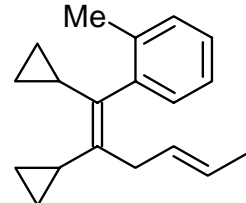
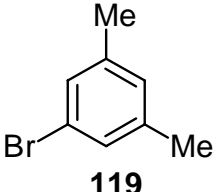
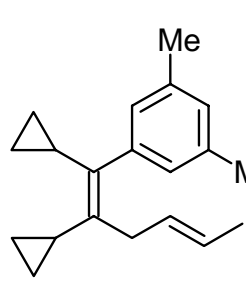
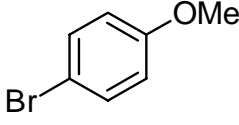
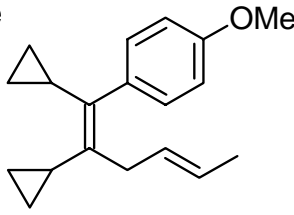
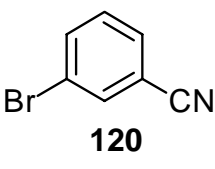
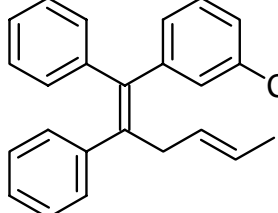
Um das Produktspektrum der schon an den Komplexen **113** und **123** durchgeführten Kreuzkupplungsreaktion zu erweitern, wurden Komplexe des Typs **129** mit $\text{R}^1 = \text{H}$ und $\text{R}^2 = \text{Me}$ unter den etablierten Reaktionsbedingungen umgesetzt. Zu diesem Zweck kam statt Allylchlorid (**110**) 3-Chlorbuten (**131**) zum Einsatz.

Sowohl die auf Dicyclopropylacetylen basierenden Komplexe **129a** als auch der aus Diphenylacetylen dargestellte Komplex **129b** konnten zu den entsprechenden 1,4-Dienyl-Verbindungen **132a-d** umgesetzt werden. Dabei waren die Ausbeuten von 33–41% fast identisch mit denjenigen, die in den analogen Reaktionen unter Verwendung von Allylchlorid (siehe Tabellen 9, 11) isoliert wurden. Allerdings erhielt man die Produkte wie erwartet als Gemisch der *E*- und *Z*-Isomeren, die sich säulenchromatographisch nur schlecht trennen ließen. Die Isomerenverhältnisse lagen zwischen 2.4:1 bei **132d** und 4:1 bei **132b** und entsprachen damit ungefähr den von SATO et al. ermittelten Verhältnissen für die einfache Hydrolyse von Komplexen des Typs **129**.



Schema 47

Tabelle 12. Kupplungsreaktionen von Komplex **129** mit verschiedenen Bromaromaten.

Eintrag	ArX	Produkt	<i>E/Z</i> [a]	Ausbeute (%) ^[b]
A	 133		3:1	28
B	 119		4:1	37
C	 126		2.7:1	35
D	 120		2.4:1	41

[a] *E/Z*-Verhältnisse aus ¹H-NMR-Spektren der Rohgemische [b] isolierte Gesamtausbeute von *E*- und *Z*-Isomer.

Neben 3-Chlorbuten (**131**) wurde auch 1-Brom-3-methylbut-2-en (**134**) zur Herstellung des intermediären Titankomplexes und die anschließende Palladium-katalysierte Kupplung desselben verwendet, allerdings konnte kein Produkt isoliert werden. Offenbar ist die γ -

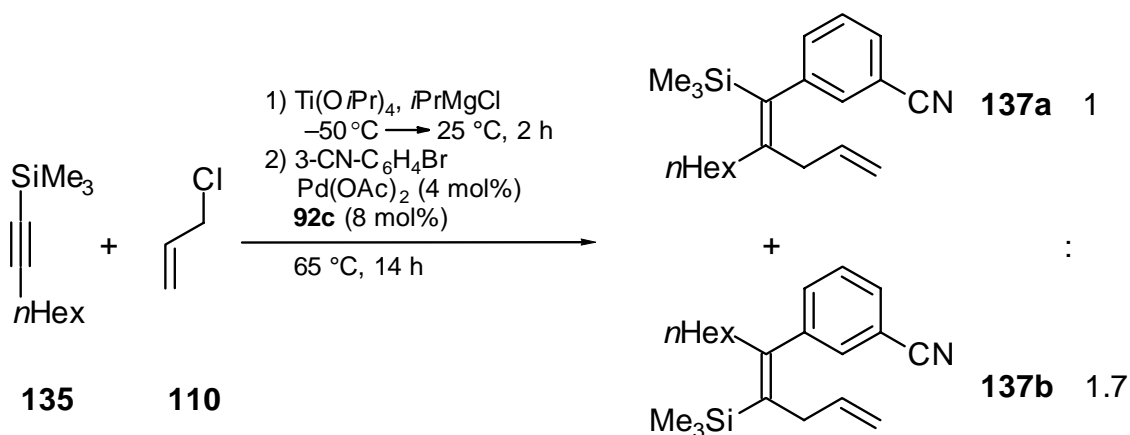
Tabelle 13

Eintrag	T, °C	t, h	Isomerenverhältnis 136a:136b [a]
A	25	0	25:1
B	60	14	1.2:1

[a] Bestimmung durch $^1\text{H-NMR}$ des Rohgemisches.

Bei einer Reaktionsführung analog der Vorschrift von SATO et al. konnte wie erwartet fast ausschließlich **136a** gefunden werden (Eintrag A). In einer analogen Reaktion, bei der die Reaktionsmischung nach zweistündigem Erwärmen auf Raumtemperatur zusätzlich für 14 h auf 60 °C erwärmt wurde (Eintrag B), ergab sich hingegen ein Isomerenverhältnis **136a:136b** von 1.2:1. Demnach muß ein Teil des nach zwei Stunden gebildeten Titankomplexes **136a** durch die Temperaturerhöhung zu **136b** isomerisiert sein.

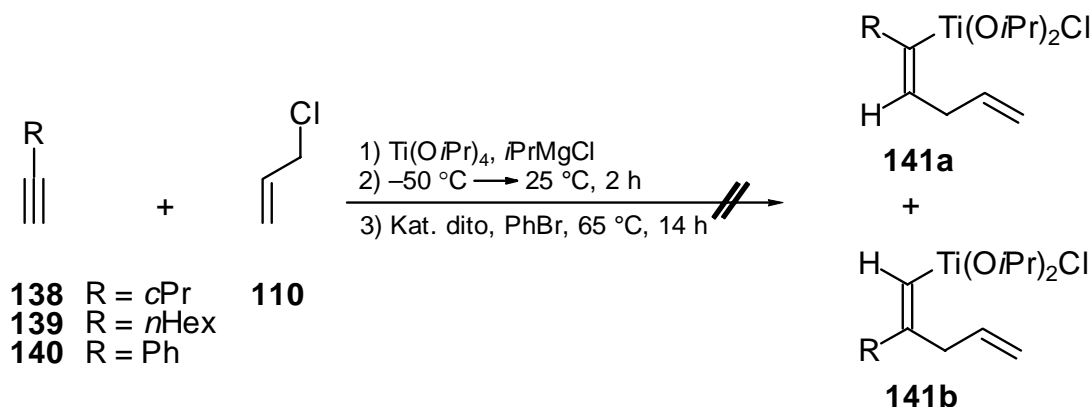
Für den Einsatz von 1-(Trimethylsilyl)-1-octin (**135**) in der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung ergab sich hieraus das Problem der fehlenden Selektivität bezüglich der Regioisomerie, da für eine erfolgreiche Kupplung eine Temperatur von 60 °C erforderlich ist. Diese Annahme wurde durch den experimentellen Befund bestätigt. So ergab die Reaktion von 1-(Trimethylsilyl)-1-octin (**135**), Allylchlorid (**110**) und 3-Brombenzonitril (**120**) in einer Ausbeute von 47% das entsprechende Kupplungsprodukt als Gemisch der Isomere 3-(2-Allyl-1-trimethylsilyl-oct-1-enyl)-benzonitril (**137a**) und 3-[1-(1-Trimethylsilyl-but-3-enyliden)-heptyl]-benzonitril (**137b**) in einem Verhältnis von 1:1.7. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohgemisches waren neben den **137a** und **137b** noch Spuren des Hydrolyseprodukts **136a** zu finden. Offenbar ist die Transmetallierung am Kohlenstoffatom in der α -Stellung zum Trimethylsilyl-Substituenten (siehe **137a**) gegenüber der β -Stellung (siehe **137b**) benachteiligt.



Schema 50

3.6.2. Versuch der Kreuzkupplung unter Einsatz terminaler Alkine

Alle Versuche, Komplexe des Typs **27** ausgehend von terminalen Alkinen darzustellen und diese in die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung einzubringen, verliefen erfolglos. Bei Einsatz von Cyclopropylacetylen (**138**), 1-Octin (**139**) und Phenylacetylen (**140**) konnten weder Kupplungsprodukte noch Hydrolyseprodukte eines hypothetischen Komplexes **141** nachgewiesen werden (Schema 51).



Schema 51

Sehr wahrscheinlich wird das terminale Alkin durch das zugegebene Isopropylmagnesiumchlorid deprotoniert und steht somit für die weitere Reaktion gemäß Schema 51 nicht mehr zur Verfügung.

C. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

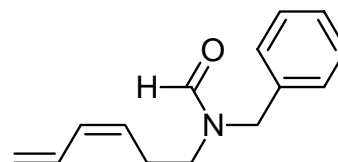
IR-Spektroskopie: Bruker IFS 66 (FT-IR), Perkin-Elmer 298. – ^1H -NMR-Spektroskopie: Bruker AM 250 (250 MHz), Bruker AMX 300 (300 MHz), Varian Unity 300 (300 MHz), Varian Inova 500 (500 MHz); Referenzen: $\delta = 0.00$ ppm für Tetramethylsilan, 7.15 für $[\text{D}_5]$ -Benzol, 7.26 für Chloroform. Charakterisierung der Signalaufspaltung: br = verbreitertes Signal, s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, m = Multipllett, m_c = zentriertes Multipllett, dd = doppeltes Dublett, dt = Dublett eines Triplettts, ddd = doppeltes Dublett eines Dublettts, dq = Dublett eines Quartetts, tt = Triplett eines Triplettts, ddt = doppeltes Dublett eines Triplettts, AB = Signalaufspaltung entspricht einem AB-Spektrum. Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet; die entsprechenden Kopplungskonstanten sind als Betrag angegeben. Abkürzungen für Zuordnung der Signale: cPr-H = cyclopropylisch, Aryl-H = phenylisch. Bei nicht eindeutiger Zuordnung werden jeweils alle möglichen Wasserstoffatome angegeben. – ^{13}C -NMR-Spektroskopie: Bruker AM 250 (62.9 MHz), Varian Unity (75.4 MHz); Referenzen: $\delta = 77.0$ ppm für Deuteriochloroform, 128.0 für $[\text{D}_6]$ -Benzol. Die Multiplizität der Signale wurde durch die DEPT-Aufnahmetechnik (DEPT = distortionless enhancement by polarisation transfer) bestimmt und ist wie folgt angegeben; DEPT: + = primäre oder tertiäre (positives DEPT-Signal), – = sekundäre (negatives DEPT-Signal), C_{quart} = quartäre C-Atome (DEPT-Signalintensität Null). Abkürzungen und Zuordnung der Signale: cPr = cyclopropylisch, Phenyl-C = phenylisch. Bei nicht eindeutiger Zuordnung werden jeweils alle möglichen Kohlenstoffatome mit Sternen gekennzeichnet. – MS: Varian MAT 95. – HRMS (hochauflösende MS): Varian MAT 311 A; korrekte HRMS = vorgewählter Ionen-Peak stimmt bei $R \gg 10000$ mit einer Fehlerbreite von ± 2 ppm mit der exakten Masse überein. – Säulenchromatographie (SC): Chromatographische Trennungen erfolgten an Merck Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm, 230–400 mesh) als Normal- bzw. an Macherey-Nagel Kieselgel 60 (0.040–0.063 mm, 200–400 mesh) als Flash-Chromatographie nach Still. Die Säulendimensionen werden als "Säulendurchmesser \times Höhe der Säule" angegeben. Alle Laufmittel wurden destilliert verwendet. – Dünnschichtchromatographie (DC): Macherey-

Nagel Fertigfolien: Alugram Sil G/UV₂₅₄; Merck DC-Fertigfolien: Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminiumfolie. Detektion unter UV-Licht bei 254 nm, Entwicklung mit Molybdätophosphorsäure-Tauchreagenz (10proz. Lsg. in Ethanol). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Universität Göttingen. – Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach üblichen Laboratoriumsmethoden gewonnen. Alle Umsetzungen mit Übergangsmetallkomplexen und Metallalkylen wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. – Nicht gesondert aufgeführte Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

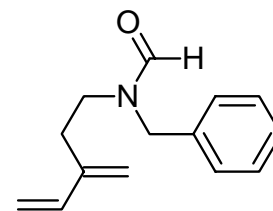
2. Darstellung der Verbindungen

2.1. Synthesen zu Kapitel 1

(*Z*)-*N*-Benzyl-*N*-hexa-3,5-dienylformamid [(*Z*)-**49**]: Eine Lösung von 2.04 g (8.11 mmol) (*Z*)-Hexa-3,5-dienyl-*p*-toluolsulfonat (**59**) in 1 mL Acetonitril wurde bei 25 °C zu einer Lösung von 2.35 g (21.9 mmol) Benzylamin in 16 mL Acetonitril getropft. Die Reaktionsmischung wurde 6 h bei 60 °C gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen (20 mL). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Man erhielt eine Mischung aus Benzylamin und (*Z*)-*N*-Benzyl-*N*-hexa-3,5-dienylamin. Dieses Gemisch wurde in 15 mL Ethylformiat gelöst und die Lösung 24 h unter Refluxieren erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Esters im Vakuum und Säulenchromatographie (Silica, Ether/Pentan, 1:1) erhielt man 1.09 g (62%, basierend auf dem Tosylat) der Titelverbindung (*Z*)-**49** ($R_f = 0.36$) als farbloses Öl. – IR (film): $\nu = 3085 \text{ cm}^{-1}$ (Aryl-H), 3028, 2932 (CH_2), 2863, 2771, 1675 (CO), 1496, 1424, 1398, 1362, 1306, 1258, 1196, 1078, 1002, 965, 911, 741, 703, 650, 617, 591. – $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): Rotamer A: $\delta = 2.38$ (q, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H, 2-H), 3.20 (t, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H, 1-H), 4.40 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 5.10–5.42 (m, 3 H, 6- H_{trans} , 6- H_{cis} , 3-H), 6.08 (d, $^3J = 10.8 \text{ Hz}$, 1 H, 4-H), 6.38–6.60 (m_c, 1 H, 5-H), 7.19–7.41 (m, 5 H, Aryl-H), 8.18 (s, 1 H, CHO); Rotamer B: $\delta = 2.38$ (q, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H, 2-H), 3.29 (t, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H, 1-H), 4.55 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 5.10–5.42 (m, 3 H, 6- H_{trans} , 6- H_{cis} , 3-H), 6.08 (d, $^3J = 10.8 \text{ Hz}$, 1 H, 4-H), 6.38–6.60 (m_c, 1 H, 5-H), 7.19–7.41 (m, 5 H, Aryl-H), 8.28 (s, 1 H, CHO). – $^{13}\text{C NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): Rotamer A: $\delta = 25.57$ (–, C-2), 41.70 (–, C-1), 46.33 (–, CH_2Ph), 118.03 (–, C-6), 126.67 (+, C-Aryl), 127.45 (+, 2 C, C-Aryl), 127.93 (+, C-3), 128.64 (+, 2 C, C-Aryl), 131.16 (+, C-4'), 131.61 (+, C-5), 135.99 (Cquart, C-Aryl), 162.75 (+, CHO); Rotamer B: $\delta = 26.70$ (–, C-2), 45.32 (–, C-1), 51.62 (–, CH_2Ph), 118.79 (–, C-6), 127.56 (+, C-Aryl'), 128.03 (+, 2 C, C-Aryl), 128.13 (+, C-3), 128.83 (+, 2 C, C-Aryl), 131.40 (+, C-4), 132.04 (+, C-5), 136.31 (Cquart, C-Aryl), 162.83 (+, CHO). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 215 (18) [M^+], 148 (37) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 91 (100) [CH_2Ph^+], 80 (7), 65 (5), 41 (2). – $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$ (215.3): ber. C, 78.10; H, 7.96; gef.: C, 78.33; H, 8.28.



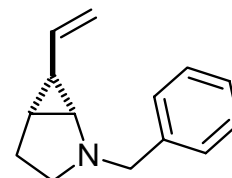
N-Benzyl-*N*-(3-methylenpent-4-enyl)formamid (**62**): Die Titelverbindung wurde analog zu Verbindung (*Z*)-**49** dargestellt. Ausgehend von 2.32 g (13.2 mmol) 3-Methylenpent-4-enylmesylat (**61**) erhielt man 2.08 g (73%, bezogen auf das Mesylat) der Titelverbindung ($R_f = 0.36$, Silica, CH_2Cl_2 /Diethylether/Pentan, 1:1:1) als farbloses Öl. – IR (film): $\nu = 3087 \text{ cm}^{-1}$ (Aryl-H), 3030, 3004, 2935 (CH_2), 2865, 1675 (CO), 1594 (C=C), 1496, 1429, 1398, 1368, 1303, 1204, 1180, 1078, 995, 969, 904,



821, 740, 703, 607, 590. – ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): Rotamer A: $\delta = 2.40$ (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, 2-H), 3.28 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, 1-H), 4.38 (s, 2 H, CH_2Ph), 4.94–5.28 [m, 4 H, 5-H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{vin})\text{CH}_2$], 6.32 (dd, $^3J = 10.8$ Hz, $^3J = 17.7$ Hz, 1 H, 4-H), 7.19–7.38 (m, 5 H, Aryl-H), 8.11 (s, 1 H, CHO); Rotamer B: $\delta = 2.40$ (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, 2-H), 3.35 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, 1-H), 4.55 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.94–5.28 [m, 4 H, 5-H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{vin})\text{CH}_2$], 6.32 (dd, $^3J = 10.8$ Hz, $^3J = 17.7$ Hz, 1 H, 4-H), 7.19–7.38 (m, 5 H, Aryl-H), 8.28 (s, 1 H, CHO). – ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): Rotamer A: $\delta = 29.04$ (–, C-2), 41.68 (–, C-1), 45.40 (–, CH_2Ph), 113.92 (–, C-5), 117.60 [(–, $\text{CH}_2\text{C}(\text{vin})\text{CH}_2$)], 127.50 (+, 2 C, C-Aryl), 127.59 (+, C-Aryl), 128.64 (+, 2 C, C-Aryl), 136.09 (Cquart, C-Aryl), 137.74 (+, C-4), 142.01 (Cquart, C-3), 162.68 (+, CHO); Rotamer B: $\delta = 30.76$ (–, C-2), 45.27 (–, C-1), 51.77 (–, CH_2Ph), 114.00 (–, C-5), 118.74 [(–, $\text{CH}_2\text{C}(\text{vin})\text{CH}_2$)], 128.05 (+, C-Aryl), 128.20 (+, 2 C, C-Aryl), 128.81 (+, 2 C, C-Aryl), 136.38 (Cquart, C-Aryl), 137.96 (+, C-4), 143.09 (Cquart, C-3), 162.95 (+, CHO). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 215 (18) [M^+], 148 (17), 124 (7), 91 (100) [CH_2Ph^+], 65 (7), 41 (3). – $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$ (215.3): ber. C, 78.10; H, 7.96; gef. C, 77.93; H, 8.11.

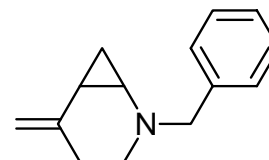
Allgemeine Arbeitsvorschrift für die intramolekulare Cyclopropanierung (AAV1):

exo-2-Benzyl-6-vinyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (**50**): 19.5 mL (25.2 mmol) Cyclohexylmagnesiumbromid (1.3 N Lösung in Et_2O) wurden bei 0 °C während 90 min langsam in eine Lösung von 1.50 g (6.97 mmol) (*Z*)-*N*-Benzyl-*N*-hexa-3,5-dienylformamid [(*Z*)-**49**] und 2.38 g (8.36 mmol) Titan(IV)tetraisopropoxid in 60 mL THF getropft. Nachdem 24 h bei 25 °C gerührt worden war, wurden 5 mL Wasser zugegeben. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und mit Diethylether (2 × 30 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 mL ges. NaCl-Lösung extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, Säulenchromatographie (Silica, Pentan/Ether, 9:1) erhielt



man 438 mg (32%) der Verbindung **50** ($R_f=0.28$) als farbloses Öl. – IR (film): $\nu = 3083 \text{ cm}^{-1}$, 3062 (Aryl-CH), 3028 (Aryl-CH), 2930, 2868, 2813, 1633, 1491, 1453, 1377, 1358, 1282, 1251, 1203, 1142, 1075, 1046, 1029, 982, 890, 861, 841, 743, 699, 650. – $^1\text{HNMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.53$ (ddd, $^3J = 3.7 \text{ Hz}$, $^3J = 4.2 \text{ Hz}$, $^3J = 6.2 \text{ Hz}$, 1 H, 5-H), 1.75 (ddd, $^3J = 2.0 \text{ Hz}$, $^3J = 3.7 \text{ Hz}$, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$, 1 H, 6-H), 1.90–2.10 (m, 3 H, 3-H, 4-H), 2.58 (dd, $^3J = 2.0 \text{ Hz}$, $^3J = 6.2 \text{ Hz}$, 1 H, 1-H), 2.90–2.97 (m, 1 H, 3-H), 3.64 (AB, d, $J = 10.3 \text{ Hz}$, 1 H, CH_2Ph), 3.70 (AB, d, $^2J = 10.3 \text{ Hz}$, 1 H, CH_2Ph), 4.82 (dd, $^2J = 1.8 \text{ Hz}$, $^3J = 10.3 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.93 (dd, $^2J = 1.8 \text{ Hz}$, $^3J = 17.1 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.40 (ddd, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J = 10.3 \text{ Hz}$, $^3J = 17.1 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.22–7.36 (m, 5 H, Aryl-H). – $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 18.32$ (+, C-5), 24.07 (+, C-6), 26.74 (–, C-4), 49.06 (–, C-3), 50.05 (+, C-1), 58.74 (–, CH_2Ph), 110.80 (–, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 126.99 (+, 2 C, C-Aryl), 128.23 (+, C-Aryl), 129.12 (+, 2 C, C-Aryl), 138.36 (–, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 138.89 (Cquart, C-Aryl). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 199 (4) [M^+], 172 (21) [$\text{M}^+ - \text{CH}=\text{CH}_2$], 159 (43) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_4$], 133 (13), 124 (12), 110 (7), 104 (3), 91 (100) [CH_2Ph^+], 68 (5), 65 (10), 55 (4), 42 (33). $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$: 199.1361 (korrekte HRMS). – $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$ (199): ber. C 84.37; H 8.60; N 7.03; gef. C 84.20; H 8.70.

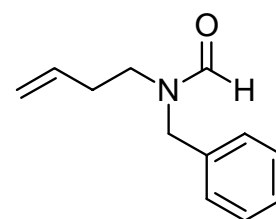
2-Benzyl-5-methylen-2-azabicyclo[4.1.0]heptan (**68**): Gemäß AAV1 wurden 0.78 g (3.62 mmol) *N*-benzyl-*N*-(3-methylenpent-4-enyl)formamid (**62**), 1.19 mL (4.03 mmol) Titan(IV)tetraisopropoxid in 55 mL THF und 14.0 mL (11.2 mmol) Cyclohexylmagnesiumbromid (0.80 N in Diethylether) zur Reaktion gebracht. Nach Säulenchromatographie (Silica, Pentan/Diethylether, 8:1 mit 0.7% NEt_3) erhielt man



66.4 mg (9%) der Titelverbindung **68** ($R_f=0.34$) als farbloses Öl. – IR (film): $\nu = 3073 \text{ cm}^{-1}$, 3027, 2922, 2849, 2806, 1704, 1639, 1601, 1494, 1453, 1365, 1352, 1316, 1270, 1203, 1159, 1120, 1073, 1028, 878, 820, 758, 736, 698. – $^1\text{HNMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.59$ (ddd, $^3J = 1.2 \text{ Hz}$, $^3J = 3.4 \text{ Hz}$, $^3J = 5.4 \text{ Hz}$, 1 H, 7-H), 0.73 (dt, $^3J = 4.5 \text{ Hz}$, $^2J = 5.4 \text{ Hz}$, $^3J = 5.4 \text{ Hz}$, 1 H, 7-H), 1.70 (ddd, $^3J = 2.3 \text{ Hz}$, $^3J = 3.4 \text{ Hz}$, $^3J = 5.4 \text{ Hz}$, 1 H, 6-H), 2.13–2.35 (m, 3 H, 3-H, 4-H), 2.51 (ddd, $^3J = 1.2 \text{ Hz}$, $^3J = 2.3 \text{ Hz}$, $^3J = 4.5 \text{ Hz}$, 1 H, 1-H), 2.58–2.64 (m, 1 H, 3-H), 3.65 (AB, d, $^2J = 13.1 \text{ Hz}$, 1 H, CH_2Ph), 3.77 (AB, d, $^2J = 13.1 \text{ Hz}$, 1 H, CH_2Ph), 4.83 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4.95 (s, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 7.23–7.41 (m, 5 H, Aryl-H). – $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , zusätzl. DEPT): $\delta = 8.31$ (–, C-7), 17.12 (+, C-6), 30.66 (–, C-4), 37.57 (+,

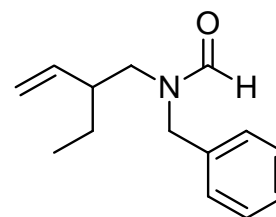
C-1), 47.22 (–, CH₂Ph), 61.47 (–, C-3), 109.84 (–, C=CH₂), 126.91 (+, C-Aryl), 128.18 (+, 2 C, C-Aryl), 129.04 (+, 2 C, C-Aryl), 138.86 (Cquart., C-Aryl), 143.90 (Cquart., C-5). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 199 (25) [M⁺], 184 (8), 122 (5) [M⁺ – Ph], 108 (9) [M⁺ – CH₂Ph], 91 (100) [CH₂Ph⁺], 79 (12), 65 (15). – 199.1361 (korrekte HRMS).

N-Benzyl-*N*-but-3-enylformamid (**74e**): Eine Lösung von 8.12 g (36.0 mmol) But-3-enyltoluol-4-sulfonat in 20 mL Acetonitril wurde bei 25 °C während 15 min zu einer Lösung von 9.47 g (88.4 mmol) Benzylamin in 40 mL Acetonitril getropft. Nachdem 24 h bei 60 °C gerührt worden war, filtrierte man den Niederschlag ab und wusch ihn mit 20 mL Acetonitril. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, das Rohprodukt in 100 mL Diethylether gelöst und mit 50 mL 10%iger wässriger NaHCO₃-Lösung sowie 10 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 6.14 g einer Mischung aus Benzylamin und *N*-Benzyl-*N*-but-3-enylamin. Dieses Gemisch wurde in 60 mL Ethylformiat gelöst und 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Esters im Vakuum und Säulenchromatographie (Silica, Diethylether) erhielt man 4.71 g (69%) der Verbindung **74e** (*R_f* = 0.4). – IR (film): ν = 3065 cm^{–1} (Aryl-CH), 3030 (Aryl-CH), 3004 (Aryl-CH), 2978, 2931, 2864, 2772, 1671, 1496, 1426, 1398, 1304, 1268, 1205, 1114, 1078, 1029, 1002, 973, 918, 741, 703, 607. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): Rotamer A: δ = 2.21 (q, ³*J* = 6.9 Hz, 2 H, 2-H), 3.18 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 2 H, 1-H), 4.36 (s, 2 H, CH₂Ph), 4.95–5.09 (m, 4-H, 2 H), 5.66 (m_c, 1 H, 3-H), 7.15–7.40 (m, 5 H, Aryl-H), 8.15 (s, 1 H, CHO); Rotamer B: δ = 2.21 (q, ³*J* = 6.9 Hz, 2 H, 2-H), 3.28 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 2 H, 1-H), 4.52 (s, 2 H, CH₂Ph), 4.95–5.09 (m, 2 H, 4-H), 5.66 (m_c, 1 H, 3-H), 7.15–7.40 (m, 5 H, Aryl-H), 8.24 (s, 1 H, CHO). – ¹³CNMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): Rotamer A: δ = 31.42 (–, C-2), 41.33 (–, C-1), 46.27 (–, CH₂Ph), 116.91 (–, C-4), 127.46 (+, C-4'), 128.04 [+ , 2 C, C-2'(6')], 128.64 [+ , 2 C, C-3'(5')], 133.94 (+, C-3), 136.08 (Cquart., C-1'), 162.83 (+, CHO); Rotamer B: δ = 32.60 (–, C-2), 45.28 (–, C-1), 51.36 (–, CH₂Ph), 118.03 (–, C-4), 127.57 (+, C-4'), 128.16 [+ , 2 C, C-2'(6')], 128.85 [+ , 2 C, C-3'(5')], 134.94 (+, C-3), 136.40 (Cquart., C-1'), 162.91 (+, CHO). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 189 (4) [M⁺], 148 (18) [M⁺ – C₃H₅], 130 (1), 92 (6), 91 (100) [CH₂Ph⁺], 73 (3), 65 (10), 60 (6), 51 (3), 41 (3) [C₃H₅⁺]. – C₁₂H₁₅NO (189.3): ber. C, 76.16; H, 7.99; N, 7.40; gef. C, 75.89; H, 7.70; N, 7.35.



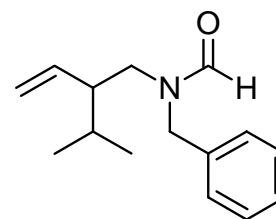
Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der Homoallylformamide **74a-d** (AAV2):

N-Benzyl-*N*-(2-ethylbut-3-enyl)formamid (**74a**): 7.65 mL (17.2 mmol) Ethylmagnesiumchlorid (2.25 N in Et₂O) wurden bei 40 °C langsam (15 min) zu einer Lösung von 1.24 mL (6.89 mmol) *N*-Benzylpyrrolin (**69**) und 2.44 mL (8.27 mmol) Titan(IV)tetraisopropoxid in 40 mL Diethylether getropft. Nachdem 3 h bei -40 °C gerührt worden war,

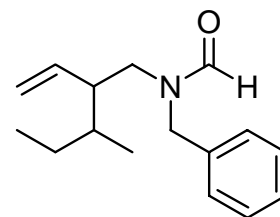


wurden 10 mL 1 N HCl zugegeben. Nachdem der Niederschlag farblos geworden war, wurde die wässrige Phase durch Zugabe von 1 N NaOH auf pH = 9 gebracht und mit Diethylether extrahiert (3 × 20 mL). Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in 30 mL Ethylformat gelöst und 2 d bei 60 °C gerührt. Der Ester wurde im Vakuum entfernt. Säulenchromatographie [Silica, Pentane/Diethylether (2:1)] ergab 613 mg (41%) der Titelverbindung **74a** (*R_f* = 0.30) als farbloses Öl. – IR (film): ν = 3067 cm⁻¹, 3030, 2963, 2930, 2874, 2772, 1675, 1497, 1456, 1430, 1399, 1363, 1270, 1214, 1155, 1115, 1078, 1029, 996, 973, 918, 822, 742, 703, 679, 608, 592. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): Rotamer A: δ = 0.82 (t, ³*J* = 7.3 Hz, 3 H, CH₃), 1.19 (m_c, 2 H, CH₂CH₃), 2.15 (m_c, 1 H, 2-H), 3.03 (AB, d, ³*J* = 8.2 Hz, 1 H, 1-H), 3.18 (AB, d, ³*J* = 8.2 Hz, 1 H, 1-H), 4.34 (AB, d, ²*J* = 14.6 Hz, 1 H, NCH₂), 4.69 (AB, d, ²*J* = 14.6 Hz, 1 H, NCH₂), 4.95–5.12 (m, 2 H, 4-H), 5.35–5.60 (m, 1 H, 3-H), 7.15–7.39 (m, 5 H, Aryl-H), 8.11 (s, 1 H, CHO); Rotamer B: δ = 0.82 (t, ³*J* = 7.3 Hz, 3 H, CH₃), 1.34 (m_c, 2 H, CH₂CH₃), 2.27 (m_c, 1 H, 2-H), 3.04 (AB, d, ³*J* = 6.4 Hz, 1 H, 1-H), 3.17 (AB, d, ³*J* = 6.4 Hz, 1 H, 1-H), 4.37 (s, 2 H, NCH₂), 4.95–5.12 (m, 2 H, 4-H), 5.35–5.60 (m, 1 H, 3-H), 7.15–7.39 (m, 5 H, Aryl-H), 8.28 (s, 1 H, CHO). – ¹³CNMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): Rotamer A: δ = 11.42 (+, CH₃), 24.78 (–, CH₂CH₃), 44.19 (+, CHCH₂CH₃), 45.69 (–, NCH₂CH), 51.10 (–, CH₂Ph), 116.67 (–, C-4), 127.49 (+, 2 C, C-Aryl), 127.57 (+, C-Aryl), 128.63 (+, 2 C, C-Aryl), 136.02 (Cquart, C-Aryl), 138.74 (+, C-3), 163.12 (+, CHO); Rotamer B: δ = 11.45 (+, CH₃), 25.11 (–, CH₂CH₃), 44.22 (+, CHCH₂CH₃), 45.83 (–, NCH₂CH), 51.67 (–, CH₂Ph), 117.81 (–, C-4), 128.29 (+, 2 C, C-Aryl), 128.02 (+, C-Aryl), 128.84 (+, 2 C, C-Aryl), 136.37 (Cquart, C-Aryl), 139.90 (+, C-3), 163.23 (+, CHO). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 217 (16) [M⁺], 202 (1) [M⁺ – CH₃], 188 (1) [M⁺ – C₂H₅], 173 (4), 148 (45), 136 (4), 91 (100) [CH₂Ph⁺], 65 (6), 41 (4). – 217.1467 (korrekte HRMS). – C₁₄H₁₉NO (217.3): ber. C, 77.38; H, 8.81; N, 6.45; gef. C, 77.12; H, 8.66; N, 6.22.

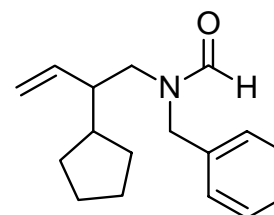
N-Benzyl-*N*-(2-isopropylbut-3-enyl)formamid (**74b**): Gemäß AAV2 ergaben 6.70 mL (17.2 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.57 N in Et₂O), 1.24 mL (6.89 mmol) *N*-Benzylpyrrolin (**69**) und 2.44 mL (8.27 mmol) Titan(IV)tetraisopropoxid in 40 mL Diethylether 621 mg (39%) der Titelverbindung **74b** (*R*_f = 0.30) als farbloses Öl. – IR (film): $\nu = 3067\text{ cm}^{-1}$, 3030, 2959, 2873, 1674, 1496, 1429, 1399, 1369, 1270, 1215, 1164, 1121, 1078, 1029, 1001, 918, 821, 743, 702, 607. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): Rotamer A: $\delta = 0.81$ (d, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H, CH₃), 0.83 (d, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H, CH₃), 1.55 [sept, ³*J* = 6.7 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂], 2.07 (m_c, 1 H, 2-H), 3.02 (ABM, dd, ³*J* = 10.0 Hz, ²*J* = 14.0 Hz, 1 H, 1-H), 3.33 (ABM, dd, ³*J* = 10.0 Hz, ²*J* = 14.0 Hz, 1 H, 1-H), 4.19 (AB, d, ²*J* = 14.8 Hz, 1 H, NCH₂), 4.79 (AB, d, ²*J* = 14.8 Hz, 1 H, NCH₂), 4.96 (dd, ²*J* = 1.8 Hz, ³*J* = 17.1 Hz, 1 H, 4-H), 5.07 (dd, ²*J* = 1.8 Hz, ³*J* = 10.0 Hz, 1 H, 4-H), 5.47 (dt, ³*J* = 10.0 Hz, ³*J* = 17.1 Hz, 1 H, 3-H), 7.17 (m, 5 H, Aryl-H), 8.08 (s, 1 H, CHO); Rotamer B: $\delta = 0.82$ (d, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H, CH₃), 0.84 (d, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H, CH₃), 1.55 [sept, ³*J* = 6.7 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂], 2.19 (m_c, 1 H, 2-H), 3.12 (ABM, d, ²*J* = 14.0 Hz, 1 H, 1-H), 3.17 (ABM, d, ²*J* = 14.0 Hz, 1 H, 1-H), 4.30 (AB, d, ²*J* = 15.6 Hz, 1 H, NCH₂), 4.38 (AB, d, ²*J* = 15.6 Hz, 1 H, NCH₂), 4.98 (dd, ²*J* = 1.8 Hz, ³*J* = 17.1 Hz, 1 H, 4-H), 5.12 (dd, ²*J* = 1.8 Hz, ³*J* = 10.0 Hz, 1 H, 4-H), 5.47 (dt, ³*J* = 10.0 Hz, ³*J* = 17.1 Hz, 1 H, 3-H), 7.17 (m, 5 H, Aryl-H), 8.26 (s, 1 H, CHO). – ¹³CNMR (62.9 MHz, CDCl₃): Rotamer A: $\delta = 18.53$ (CH₃), 20.70 (CH₃), 29.27 [CH₂(CH₃)₂], 43.93 (NCH₂CH), 48.43 [CHCH₂(CH₃)₂], 49.08 (CH₂Ph), 117.44 (C-4), 127.55 (2 C, C-Aryl), 127.59 (C-Aryl), 128.64 (2 C, C-Aryl), 135.99 (C-Aryl), 136.54 (C-3), 163.09 (CHO); Rotamer B: $\delta = 18.69$ (CH₃), 20.70 (CH₃), 29.77 [CH₂(CH₃)₂], 45.55 (NCH₂CH), 48.62 [CHCH₂(CH₃)₂], 51.51 (CH₂Ph), 118.78 (C-4), 128.03 (C-Aryl), 128.38 (2 C, C-Aryl), 128.84 (2 C, C-Aryl), 136.37 (C-Aryl), 137.79 (C-3), 163.23 (CHO). – MS (DCI, 70 eV), *m/z* (%): 463 (21) [2M + H⁺], 249 (100) [M + NH₄⁺], 232 (70) [M + H⁺]. – 231.1623 (korrekte HRMS). – C₁₅H₂₁NO (231.3): ber. C, 77.88; H, 9.15; N, 6.05; gef. C, 78.25; H, 8.99; N, 5.97.



N-Benzyl-*N*-(2-*sec*-butylbut-3-enyl)formamid (**74c**): Gemäß AAV2 ergaben 23.5 mL (40.0 mmol) *n*-Butylmagnesiumchlorid (1.7 N in Et₂O), 2.70 mL (14.2 mmol) *N*-Benzylpyrrolin (**69**) und 6.00 mL (20.2 mmol) Titan(IV)tetraisopropoxid in 90 mL Diethylether 1.59 g (46%) **74c** (*R*_f = 0.26) als farbloses Öl. – IR (film): $\nu = 3066 \text{ cm}^{-1}$, 3029, 2962, 2930, 2875, 1675 (C=O), 1496, 1455, 1429, 1381, 1271, 1213, 1163, 1119, 1077, 1000, 970, 917, 741, 701, 607. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): Rotamere A+B: $\delta = 0.78\text{--}0.86$ (m, 6 H, CH₃, 1'-H, 4'-H), 1.01–1.11 (m, 1 H, 2'-H), 1.08–1.20 (m, 2 H, 3'-H), 2.09–2.42 (m, 1 H, 2-H), 2.99–3.39 (m, 2 H, 1-H), 4.25–4.76 (m, 2 H, CH₂Ph), 4.91–5.17 (m, 2 H, 4-H), 5.34–5.68 (m, 1 H, 3-H), 7.17–7.38 (m, 5 H, Aryl-H), 8.08+8.24 (s, 1 H, CHO). – ¹³CNMR (50.3 MHz, CDCl₃, APT): Rotamer A: $\delta = 11.39$ (+, C-3'), 14.68 (+, C-4'), 28.94 (–, C-2'), 35.63 (+, C-1'), 44.01 (–, C-1), 45.64 (+, C-2), 49.95 (–, CH₂Ph), 117.49 (–, C-4), 127.44 (+, 2 C, C-Aryl), 127.49 (+, C-Aryl), 128.27 (+, 2 C, C-Aryl), 135.75 (+, C-3), 135.87 (–, C-Aryl), 163.01 (+, CHO); Rotamer B: $\delta = 11.39$ (+, C-3'), 14.93 (+, C-4'), 29.01 (–, C-2'), 36.13 (+, C-1'), 45.49 (–, C-1), 45.79 (+, C-2), 51.41 (–, CH₂Ph), 118.66 (–, C-4), 128.20 (+, 2 C, C-Aryl), 128.53 (+, C-Aryl), 128.74 (+, 2 C, C-Aryl), 136.26 (–, C-Aryl), 137.15 (+, C-3), 163.18 (+, CHO). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 245 (10) [M⁺], 201 (3), 188 (4), 148 (53), 136 (3), 110 (4), 91 (100), 65 (1). – 245.1780 (korrekte HRMS). – C₁₆H₂₃NO (245.4): ber. C, 78.32; H, 9.45; N, 5.71; gef. C, 78.35; H, 9.22; N, 5.76.



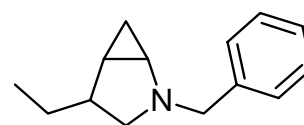
N-Benzyl-*N*-(2-cyclopentylbut-3-enyl)formamid (**74d**): Gemäß AAV2 ergaben 2.70 mL (14.2 mmol) *N*-Benzylpyrrolin (**69**), 6.00 mL (20.2 mmol) Titan(IV)tetraisopropoxid und 33.3 mL (40.0 mmol) Cyclopentylmagnesiubromid (1.2 N in THF) 1.14 g (31%) **74d** (*R*_f = 0.12) als farbloses Öl. – IR (film): $\nu = 3065 \text{ cm}^{-1}$, 3028, 2952, 2866, 2784, 1674 (C=O), 1495, 1430, 1398, 1350, 1269, 1205, 1155, 1077, 996, 972, 916, 742, 701, 609, 592. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): Rotamere A+B: $\delta = 0.99\text{--}1.23$ (m, 2 H, *c*Pent-H), 1.35–1.77 (m, 7 H, *c*Pent-H), 2.03–2.31 (m, 1 H, 2-H), 2.93–3.38 (m, 2 H, 1-H), 4.11–4.39 (m, 2 H, CH₂Ph), 4.79–5.12 (m, 2 H, 4-H), 5.40–5.69 (m, 1 H, 3-H), 7.16–7.39 (m, 5 H, Aryl-H), 8.07+8.25 (s, 1 H, CHO). – ¹³CNMR (50.3 MHz, CDCl₃, DEPT): Rotamer A: $\delta = 24.94$ (–, C-2'), 25.20 (–, C-5'), 30.15 (+, C-1'), 30.40 (–, C-4'), 41.64 (–, C-3'), 45.04 (–, C-1), 47.95 (+, C-2), 50.24 (–, CH₂Ph), 116.58 (–, C-4), 127.57 (+, 2 C,



C-Aryl), 128.00 (+, C-Aryl), 128.82 (+, 2 C, C-Aryl), 136.01 (Cquart, C-Aryl), 138.05 (+, C-3), 162.99 (+, CHO); Rotamer B: δ = 24.97 (–, C-2'), 25.26 (–, C-5'), 30.31 (+, C-1'), 30.55 (–, C-4'), 42.16 (–, C-3'), 45.62 (–, C-1), 48.15 (+, C-2), 51.61 (–, CH₂Ph), 118.06 (–, C-4), 128.42 (+, 2 C, C-Aryl), 128.62 (+, C-Aryl), 131.88 (+, 2 C, C-Aryl), 136.38 (Cquart, C-Aryl), 139.38 (+, C-3), 163.23 (+, CHO). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 257 (25) [M⁺], 213 (13), 188 (4), 148 (65), 136 (5), 122 (9), 91 (100), 65 (3). – 257.1780 (korrekte HRMS). – C₁₇H₂₃NO (257.4): ber. C, 79.33; H, 9.01; N, 5.44; gef. C, 79.94; H, 8.93; N, 5.29.

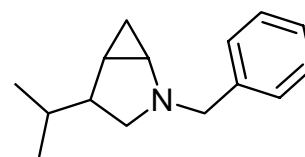
2-Benzyl-4-ethyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (**75a**): Gemäß AAV1 ergaben 613 mg (2.82 mmol) *N*-benzyl-*N*-(2-ethylbut-3-enyl)formamid (**74a**),

1.00 mL (3.38 mmol) Titan(IV)tetraisopropoxid in 50 mL THF und 5.72 mL (9.32 mmol) Cyclohexylmagnesiumbromid (1.63 N

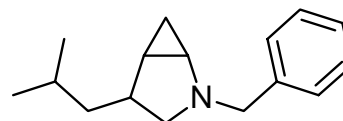


in Diethylether) nach Säulenchromatographie (Silica, Pentan/Diethylether, 20:1) 463 mg (82%) **75a** (*R_f* = 0.25) als farbloses Öl. – *exo*-**75a**: IR (film): ν = 3064 cm⁻¹, 3028, 2960, 2925, 2809, 1678, 1650, 1604, 1494, 1454, 1378, 1351, 1137, 1075, 1029, 908, 838, 740, 698, 646, 527. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.12 (dt, ²*J* = 5.8 Hz, ³*J* = 5.8 Hz, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H, 6-H), 0.69 (ddd, ³*J* = 2.7 Hz, ³*J* = 4.3 Hz, ²*J* = 5.8 Hz, 1 H, 6-H), 0.94 (t, ³*J* = 7.3 Hz, 3 H, CH₃), 1.25 (ddd, ³*J* = 4.3 Hz, ³*J* = 5.8 Hz, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H, 5-H), 1.47 (q, ³*J* = 7.3 Hz, 2 H, CH₃CH₂), 1.94–2.05 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 2.66 (dt, ³*J* = 2.7 Hz, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H, 1-H), 2.68 (d, ²*J* = 8.6 Hz, 1 H, 3-H), 3.55 (AB, d, ²*J* = 13.0 Hz, CH₂Ph), 3.70 (AB, d, ²*J* = 13.0 Hz, CH₂Ph), 7.22–7.41 (m, 5 H, Aryl-H). – ¹³CNMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 2.14 (–, C-6), 12.32 (+, C-5), 19.84 (+, CH₃), 28.01 (–, CH₂CH₃), 40.51 (+, C-1), 41.95 (+, C-4), 53.69 (–, C-3), 58.95 (–, CH₂Ph), 126.68 (+, C-Aryl), 128.09 (+, 2 C, C-Aryl), 128.77 (+, 2 C, C-Aryl), 139.73 (Cquart, C-Aryl). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 201 (31) [M⁺], 186 (5) [M⁺ – CH₃], 172 (74) [M⁺ – C₂H₅], 158 (5), 124 (1), 110 (3), 91 (100) [CH₂Ph⁺], 65 (8), 55 (3), 41 (5). – 201.1517 (korrekte HRMS). – C₁₄H₁₉N (201.3): ber. C, 83.53; H 9.51; N, 6.96; gef. C, 83.80; H, 9.52; N, 7.12.

2-Benzyl-4-isopropyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (**75b**): Gemäß AAV1 ergaben 621 mg (2.68 mmol) *N*-benzyl-*N*-(2-isopropylbut-3-enyl)formamid (**74b**), 0.95 mL (3.2 mmol) Titan(IV)tetraisopropoxid in 50 mL THF und 5.4 mL (8.8 mmol) Cyclohexylmagnesiumbromid (1.63 N in Diethylether) nach Säulenchromatographie (Silica, Pentan/-Diethylether, 20:1) 445 mg (77%) **75b** ($R_f = 0.25$) als farbloses Öl. – *exo*-**75b**: IR (film): $\nu = 3064 \text{ cm}^{-1}$, 3028, 2997, 2956, 2927, 2806, 1495, 1453, 1386, 1368, 1350, 1162, 1142, 1029, 1003, 907, 856, 823, 740, 698. – $^1\text{HNMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.13$ (dt, $^2J = 5.8 \text{ Hz}$, $^3J = 5.8 \text{ Hz}$, $^2J = 8.5 \text{ Hz}$, 1 H, 6-H), 0.64 (ddd, $^3J = 2.7 \text{ Hz}$, $^3J = 4.3 \text{ Hz}$, $^2J = 5.8 \text{ Hz}$, 1 H, 6-H), 0.94 (d, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 0.97 (d, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 1.29 (ddd, $^3J = 4.3 \text{ Hz}$, $^3J = 5.8 \text{ Hz}$, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 1 H, 5-H), 1.69 [sep, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.89–2.02 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 2.67 (dt, $^3J = 2.7 \text{ Hz}$, $^3J = 5.8 \text{ Hz}$, 1 H, 1-H), 2.78 (d, $^2J = 9.8 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 3.52 (AB, d, $^2J = 13.1 \text{ Hz}$, 1 H, CH_2Ph), 3.72 (AB, d, $^2J = 13.1 \text{ Hz}$, 1 H, CH_2Ph), 7.21–7.40 (m, 5 H, Aryl-H). – $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 2.66$ (–, C-6), 17.78 (+, C-5), 20.38 (+, CH_3), 20.54 (+, CH_3), 31.72 [+ , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 41.39 (+, C-1), 47.12 (+, C-4), 52.34 (–, C-3), 59.05 (–, CH_2Ph), 126.60 (+, C-Aryl), 128.08 (+, 2 C, C-Aryl), 128.55 (+, 2 C, C-Aryl), 140.03 (Cquart, C-Aryl). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 215 (29) [M^+], 200 (21) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 186 (5), 172 (95) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 146 (5), 120 (4), 91 (100) [CH_2Ph^+], 65 (4), 41 (3). – 215.1674 (korrekte HRMS). – $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$ (215.3): ber. C, 83.67; H, 9.83; N, 6.50; gef. C, 83.39; H, 10.10; N, 6.39.

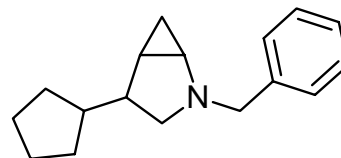


2-Benzyl-4-sec-butyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (**75c**): Gemäß AAV1 ergaben 1.25 g (5.09 mmol) *N*-benzyl-*N*-(2-*sec*-butylbut-3-enyl)formamid (**74c**), 1.83 mL (6.20 mmol) Titan(IV)tetraisopropoxid in 50 mL of THF und 7.67 mL (16.8 mmol) Cyclohexylmagnesiumbromid (2.19 N in Diethylether) nach Säulenchromatographie (Silica, Pentan/Diethylether, 20:1) 871 mg (74%) **75c** ($R_f = 0.24$) als farbloses Öl. – *exo*-**75c**: IR (film): $\nu = 3064 \text{ cm}^{-1}$, 3028, 2959, 2906, 2809, 1495, 1453, 1380, 1352, 1256, 1161, 1143, 1073, 1028, 1003, 978, 904, 852, 738, 697, 650. – $^1\text{HNMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.08$ (m_c , 1 H, 6-H), 0.53 (m_c , 1 H, 6-H), 0.87 (t, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, 3 H, 4'-H), 0.99 (d, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 3 H, 1'-H), 1.01 (m_c , 1 H, 5-H), 1.19 (m_c , 1 H, 3'-H), 1.36 (m_c , 1 H, 2'-H), 1.44 (m_c , 1 H, 3'-H), 1.87 (dd, $^2J = 10.1 \text{ Hz}$, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 1.97 (m_c , 1 H,



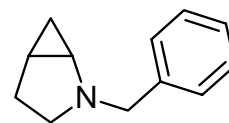
4-H), 2.56 (m_c, 1 H, 1-H), 2.67 (d, ²J = 10.1 Hz, 1 H, 3-H), 3.44 (d, ²J = 12.8 Hz, 1 H, CH₂Ph), 3.63 (d, ²J = 12.8 Hz, 1 H, CH₂Ph), 7.11–7.46 (m, 5 H, Aryl-H). – ¹³CNMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 2.82 (–, C-6), 11.94 (+, C-4'), 16.41 (+, C-1'), 17.11 (+, C-5), 27.31 (–, C-3'), 38.76 (+, C-2'), 41.75 (+, C-1), 45.40 (+, C-4), 53.22 (–, C-3), 59.01 (–, CH₂Ph), 126.59 (+, C-Aryl), 128.09 (+, 2 C, C-Aryl), 128.56 (+, 2 C, C-Aryl), 140.03 (Cquart, C-Aryl). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 229 (18) [M⁺], 214 (17) [M⁺ – CH₃], 200 (11), 172 (99) [M⁺ – *sec*-butyl], 146 (3), 91 (100) [CH₂Ph⁺], 65 (4), 41 (6). – 229.1830 (korrekte HRMS). – C₁₆H₂₃N (229.4): ber. C, 83.79; H, 10.11; N, 6.11; gef. C, 83.68; H, 9.98; N, 5.79.

2-Benzyl-4-cyclopentyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (**75d**): Gemäß AAV1 ergaben 1.10 g (4.27 mmol) *N*-Benzyl-*N*-(2-cyclopentylbut-3-enyl)formamid (**74d**), 1.54 mL (5.22 mmol) Titan(IV)tetraisopropoxid in 50 mL THF und 6.45 mL (14.2 mmol) Cyclohexylmagnesiumbromid (2.19 N in Diethylether) nach Säulen-



chromatographie (Silica, Pentane/Diethylether, 20:1) 882 mg (85%) **75d** (*R_f* = 0.14) als farbloses Öl. – *exo*-**75d**: IR (film): ν = 3027 cm⁻¹, 2929, 2852, 1495, 1451, 1349, 1256, 1205, 1137, 1073, 1028, 970, 846, 739, 698, 556. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.07 (m_c, 1 H, 6-H), 0.64 (m_c, 1 H, 6-H), 1.19 (m_c, 2 H, *cpent*-H), 1.15 (m_c, 1 H, 5-H), 1.55 (m_c, 4 H, *cpent*-H), 1.65–2.04 (m, 5 H, 3-H, 4-H, *cpent*-H), 2.64 (m_c, 1 H, 1-H), 2.79 (d, ²J = 9.3 Hz, 1 H, 3-H), 3.52 (d, ²J = 12.0 Hz, 1 H, CH₂Ph), 3.70 (d, ²J = 12.0 Hz, 1 H, CH₂Ph), 7.20–7.38 (m, 5 H, Aryl-H). – ¹³CNMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): δ = 2.18 (–, C-6), 19.12 (+, C-5), 25.25 (–, C-2'), 25.49 (–, C-5'), 31.12 (–, C-3'), 31.48 (–, C-4'), 40.81 (+, C-1'), 43.96 (+, C-4), 46.27 (+, C-1), 53.33 (–, C-3), 59.03 (–, CH₂Ph), 126.68 (+, C-Aryl), 128.10 (+, 2 C, C-Aryl), 128.77 (+, 2 C, C-Aryl), 139.69 (Cquart, C-Aryl). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 241 (25) [M⁺], 212 (8), 172 (100) [M⁺ – *cpent*], 158 (9), 134 (3), 91 (80), 82 (7), 41 (4). – 241.1830 (korrekte HRMS). – C₁₇H₂₃N (241.4): ber. C, 84.59; H, 9.60; N, 5.80; gef. C, 84.63; H, 9.56; N, 5.67.

N-Benzyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (**75e**): 14.2 mL (26.3 mmol) Cyclohexylmagnesiumbromid (1.85 N Lösung in Et₂O) wurden bei 0 °C während 90 min zu einer Lösung von 1.50 g (7.93 mmol) *N*-benzyl-*N*-but-3-enylformamid (**74e**) und 2.70 g (9.50 mmol) Titan(IV)tetraisopropoxid in 120 mL THF gegeben. Nachdem 24 h bei 25 °C gerührt worden war, wurden 6 mL Wasser zugegeben. Der weisse Niederschlag wurde abfiltriert, mit THF (3 × 30 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen mit 10 mL ges. NaCl-Lösung extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in 30 mL 1 N Schwefelsäure gelöst. Nach Extraktion der organischen Phase mit Pentan (5 × 20 mL) wurde der pH-Wert durch Zugabe von 1 N NaOH auf pH = 13 gebracht, und die basische Phase wurde mit Et₂O (3 × 30 mL) extrahiert. Nach Trocknung der etherischen Phasen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 1.16 g (84%) der Titelverbindung **75e** als farbloses Öl. Für eine analytische Probe wurde das Produkt einer Kugelrohrdestillation unterzogen (1 mbar, 140 °C). – IR (film): $\nu = 3064 \text{ cm}^{-1}$ (Aryl-CH), 3028 (Aryl-CH), 2998, 2929, 2866, 2810, 1494, 1453, 1347, 1288, 1253, 1157, 1135, 1075, 1008, 963, 907, 816, 751, 698, 645. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.09$ (dt, ³*J* = 5.8 Hz, ²*J* = 8.2 Hz, 1 H, 6-H), 0.73 (ddd, ³*J* = 2.8 Hz, ³*J* = 4.2 Hz, ²*J* = 8.2 Hz, 1 H, 6-H), 1.40 (m_c, 1 H, 5-H), 1.80–2.10 (m, 3 H, 3-H, 4-H), 2.65 (dt, ³*J* = 2.8 Hz, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H, 1-H), 2.89 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, 3-H), 3.60 (AB, d, ²*J* = 12.5 Hz, 1 H, CH₂Ph), 3.66 (AB, d, ²*J* = 12.5 Hz, 1 H, CH₂Ph), 7.20–7.42 (m, 5 H, Aryl-H). – ¹³CNMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 1.44$ (–, C-6), 14.92 (+, C-5), 26.74 (–, C-4), 40.78 (+, C-1), 48.22 (–, C-3), 59.00 (–, CH₂Ph), 126.79 (+, C-Aryl), 128.12 (+, 2 C, C-Aryl), 128.91 (+, 2 C, C-Aryl), 139.37 (Cquart, C-Aryl). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 173 (59) [M⁺], 158 (6), 144 (3), 120 (2), 104 (4), 96 (13) [M⁺ – C₆H₅⁺], 91 (100) [CH₂Ph⁺], 82 (14) [M⁺ – CH₂Ph⁺], 65 (12), 55 (13), 41 (6). – C₁₂H₁₅N (173.3): ber. C, 83.19; H, 8.73; N, 8.08; gef. C, 83.12; H, 8.43; N, 8.13.



2.2. *Synthesen zu Kapitel 2.2.*

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Palladium-katalysierten Kupplung von 90 mit Brombenzol (117) (AAV9): Variante A: Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden zu einer Lösung von 154 mg (0.617 mmol) Titanocendichlorid in 6 mL THF 0.81 mL (1.30 mmol) *n*BuLi (1.6 M Lösung in Hexan) getropft. Nachdem 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt worden war, wurden 110 mg (0.617 mmol) Diphenylacetylen (**88**) hinzugegeben und die Lösung 15 min auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Nach erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 69.4 mg (0.309 mmol) Palladiumacetat, 161 mg (0.617 mmol) Triphenylphosphan und 0.065 mL (0.62 mmol) Brombenzol (**117**) in 5 mL THF über eine Kanüle zugegeben und die Lösung 14 h auf $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Durch Zugabe von 4 mL Wasser wurde hydrolysiert. Die wäßrige Phase wurde mit Ether extrahiert (3 x 5 mL) und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Die gaschromatographische Analyse zeigte kein Kupplungsprodukt 1,1,2-Triphenylethen (**91**).

Variante B: Die Reaktion erfolgte gemäß AAV9, allerdings wurde die Lösung mit Komplex **90** zu der Lösung von Palladiumacetat, Triphenylphosphan und Brombenzol (**117**) gegeben. Die gaschromatografische Analyse zeigte kein Kupplungsprodukt 1,1,2-Triphenylethen (**91**).

Variante C: Die Reaktion erfolgte gemäß AAV9, allerdings wurde Komplex **90** in der Gegenwart von Palladiumacetat, Triphenylphosphan und Brombenzol (**117**) generiert. Die gaschromatographische Analyse zeigte kein Kupplungsprodukt 1,1,2-Triphenylethen (**91**).

Variante D: Die Reaktion erfolgte gemäß AAV9, allerdings wurde vor der Zugabe von Palladiumacetat, Triphenylphosphan und Brombenzol (**117**) der Komplex **90** 1 h auf $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die gaschromatographische Analyse zeigte kein Kupplungsprodukt 1,1,2-Triphenylethen (**91**).

Variante E: Gemäß AAV9 wurden 154 mg (0.617 mmol) Titanocendichlorid, 0.81 mL (1.30 mmol) *n*BuLi (1.6 M Lösung in Hexan), 110 mg (0.617 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 45.8 mg (0.05 mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 28.8 mg (0.09 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92a**) und 0.065 mL (0.62 mmol) Brombenzol (**117**) zur Reaktion gebracht. Dabei wurde vor Zugabe des Katalysators der Komplex **90** 1 h auf $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die gaschromatographische Analyse zeigte Spuren des Kupplungsprodukts 1,1,2-Triphenylethen (**91**).

Variante F: Gemäß AAV9 wurden 154 mg (0.617 mmol) Titanocendichlorid, 0.81 mL (1.30 mmol) *n*BuLi (1.6 M Lösung in Hexan), 110 mg (0.617 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 45.8 mg (0.05 mmol) Pd₂(dba)₃, 28.8 mg (0.09 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92a**) und 0.065 mL (0.62 mmol) Brombenzol (**117**) zur Reaktion gebracht. Dabei wurde vor Zugabe des Katalysators der Komplex **90** 15 h auf 70 °C erwärmt. Die gaschromatographische Analyse zeigte kein Kupplungsprodukt 1,1,2-Triphenylethen (**91**).

Variante G: Gemäß AAV9 wurden 154 mg (0.617 mmol) Titanocendichlorid, 0.81 mL (1.30 mmol) *n*BuLi (1.6 M Lösung in Hexan), 110 mg (0.617 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 45.8 mg (0.05 mmol) Pd₂(dba)₃, 28.8 mg (0.09 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92a**) und 0.104 mL (0.926 mmol) Iodbenzol zur Reaktion gebracht. Die gaschromatographische Analyse zeigte Spuren des Kupplungsprodukts 1,1,2-Triphenylethen (**91**).

Variante H: Gemäß AAV9 wurden 154 mg (0.617 mmol) Titanocendichlorid, 0.81 mL (1.30 mmol) *n*BuLi (1.6 M Lösung in Hexan), 110 mg (0.617 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 45.8 mg Pd₂(dba)₃, 60.8 mg (0.185 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**) und 0.065 mL (0.62 mmol) Brombenzol (**117**) zur Reaktion gebracht. Die gaschromatographische Analyse zeigte Spuren des Kupplungsprodukts 1,1,2-Triphenylethen (**91**).

Variante I: Gemäß AAV9 wurden 154 mg (0.617 mmol) Titanocendichlorid, 0.81 mL (1.30 mmol) *n*BuLi (1.6 M Lösung in Hexan), 110 mg (0.617 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 45.8 mg Pd₂(dba)₃, 60.8 mg (0.185 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**) und 0.065 mL (0.62 mmol) Brombenzol (**117**) zur Reaktion gebracht. Dabei wurde 14 h bei 25 °C gerührt. Die gaschromatographische Analyse zeigte kein Kupplungsprodukt 1,1,2-Triphenylethen (**91**).

Variante J: Gemäß AAV9 wurden 154 mg (0.617 mmol) Titanocendichlorid, 0.81 mL (1.30 mmol) *n*BuLi (1.6 M Lösung in Hexan), 110 mg (0.617 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 45.8 mg Pd₂(dba)₃, 60.8 mg (0.185 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**), 65.4 mg (0.617 mmol) Na₂CO₃ und 0.065 mL (0.62 mmol) Brombenzol (**117**) zur Reaktion gebracht. Die gaschromatographische Analyse zeigte kein Kupplungsprodukt 1,1,2-Triphenylethen (**91**).

Variante K: Gemäß AAV9 wurden 154 mg (0.617 mmol) Titanocendichlorid, 0.81 mL (1.30 mmol) *n*BuLi (1.6 M Lösung in Hexan), 110 mg (0.617 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 45.8 mg Pd₂(dba)₃, 60.8 mg (0.185 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**), 69.2 mg (0.617 mmol) KO^{*t*}Bu und 0.065 mL (0.62 mmol) Brombenzol (**117**) zur Reaktion gebracht. Die gaschromatographische Analyse zeigte kein Kupplungsprodukt 1,1,2-Triphenylethen (**91**).

2.3. Synthesen zu Kapitel 2.3.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Palladium-katalysierten Kupplung von m-Bromtoluol mit Diphenylacetylen (88) (AAV3): Zu einer Lösung von 199.6 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**) und 397 mL (1.34 mmol) Titan-tetraisopropylat in 5 mL Diethylether wurden bei -78 °C tropfenweise 1.32 mL (2.64 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et₂O) gegeben. Innerhalb von 2 h wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf -50 °C erwärmt und dann durch eine Kanüle in ein Reaktionsgefäß mit einer Lösung von 204 µL *m*-Bromtoluol (1.68 mmol), einem Katalysator und einem Liganden überführt. Nachdem 14 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde die Reaktionsmischung unter Eiskühlung mit 2 mL 1 N HCl hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (3 x 3 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Abnahme einer Probe für die gaschromatographische Analyse das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan, R_f = 0.35) gereinigt.

Darstellung von 1-(1,2-Diphenylvinyl)-3-methylbenzol (98):

Variante A: Nach AAV3 wurden 110 mg (0.617 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 219 µL (0.741 mmol) Titan-tetraisopropylat, 0.74 mL (1.5 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et₂O), 139 mg (0.617 mmol) Palladiumacetat, 324 mg Triphenylphosphan und 97 µL (0.93 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Es konnte kein **91** nachgewiesen werden.

Variante B: Nach AAV3 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 397 µL (1.34 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.32 mL (2.64 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et₂O), 51.28 mg (0.056 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 88.13 mg (0.336 mmol)

Triphenylphosphan und 204 μL (1.68 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Es konnte kein **98** nachgewiesen werden.

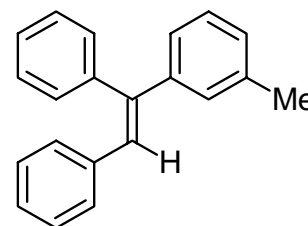
Variante C: Nach AAV3 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 397 μL (1.34 mmol) Titan-tetra-isopropylat, 1.32 mL (2.64 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et_2O), 51.28 mg (0.056 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 118 mg (0.336 mmol) Tri(*p*-methoxyphenyl)phosphan und 204 μL (1.68 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Es konnte kein **98** nachgewiesen werden.

Variante D: Nach AAV1 wurden 98.8 mg (0.56 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 199 μL (0.671 mmol) Titan-tetra-isopropylat, 0.67 mL (1.34 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et_2O), 12.6 mg (0.056 mmol) Palladiumacetat, 238 mg (1.12 mmol) Kaliumphosphat und 102 μL (0.84 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Es konnte kein **98** nachgewiesen werden.

Variante E: Nach AAV3 wurden 98.8 mg (0.56 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 199 μL (0.671 mmol) Titan-tetra-isopropylat, 0.67 mL (1.34 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et_2O), 18.3 mg (0.028 mmol) $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 22.0 mg (0.084 mmol) Triphenylphosphan, 238 mg (1.12 mmol) Kaliumphosphat und 102 μL (0.84 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Es konnte kein **98** nachgewiesen werden.

Variante F: Nach AAV3 wurden 98.8 mg (0.56 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 199 μL (0.671 mmol) Titan-tetra-isopropylat, 0.67 mL (1.34 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et_2O), 15.4 mg (0.056 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und 102 μL (0.84 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Es konnte kein **98** nachgewiesen werden.

Variante G: Nach AAV3 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 397 μL (1.34 mmol) Titan-tetra-isopropylat, 1.32 mL (2.64 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et_2O), 51 mg (0.056 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 110 mg (0.336 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**) und 204 μL (1.68 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhielt man 30 mg (10%,



GC: 17%) **98** (Silica, Pentan, $R_f = 0.35$). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der

Literatur zitierten überein. – $^1\text{HNMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.35$ (s, 3 H, CH_3), 6.94–7.38 (m, 14 H, Aryl-H).[78]

Variante H: Nach AAV3 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 397 μL (1.34 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.32 mL (2.64 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et_2O), 51 mg (0.056 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 110 mg (0.336 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl, 126 mg (1.12 mmol) Kaliumtertbutanolat und 204 μL (1.68 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhielt man 67 mg (22%, GC: 27%) **98** (Silica, Pentan, $R_f = 0.35$) als farbloses Öl.

2.4. Synthesen zu Kapitel 2.3.1.

Variante A: Nach AAV3 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 397 μL (1.34 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.32 mL (2.64 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et_2O), 51 mg (0.056 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 110 mg (0.336 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**), 126 mg (1.12 mmol) Kaliumtertbutanolat und 204 μL (1.68 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Dabei wurde 14 h bei einer Temperatur von $-55\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches wurden die Produkte 1-(1,2-Diphenylvinyl)-3-methylbenzol (**98**), 1,2-Diphenylethen (**93**) und 1,2,3,4-Tetraphenylacetylen (**95**) in einem relativen Verhältnis (ungeeicht) von 0:1:0 nachgewiesen.

Variante B: Nach AAV3 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 397 μL (1.34 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.32 mL (2.64 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et_2O), 51.28 mg (0.056 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 110 mg (0.336 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**), 126 mg (1.12 mmol) Kaliumtertbutanolat und 204 μL (1.68 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Dabei wurde 14 h bei einer Temperatur von $-45\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches wurden die Produkte 1-(1,2-Diphenylvinyl)-3-benzol (**98**), 1,2-Diphenylethen (**93**) und 1,2,3,4-Tetraphenylacetylen (**95**) in einem relativen Verhältnis (ungeeicht) von 0:14:1 nachgewiesen.

Variante C: Nach AAV3 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 397 μ L (1.34 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.32 mL (2.64 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et₂O), 51.28 mg (0.056 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 110 mg (0.336 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**), 126 mg (1.12 mmol) Kaliumtertbutanolat und 204 μ L (1.68 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Dabei wurde 14 h bei einer Temperatur von 0 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches wurden die Produkte 1-(1,2-Diphenylvinyl)-3-benzol (**98**), 1,2-Diphenylethen (**93**) und 1,2,3,4-Tetraphenylacetylen (**95**) in einem relativen Verhältnis (ungeeicht) von 2.6:2.5:1 nachgewiesen.

Variante D: Nach AAV3 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 397 μ L (1.34 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.32 mL (2.64 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et₂O), 51.28 mg (0.056 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 110 mg (0.336 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**), 126 mg (1.12 mmol) Kaliumtertbutanolat und 204 μ L (1.68 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Dabei wurde 14 h bei einer Temperatur von 25 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches wurden die Produkte 1-(1,2-Diphenylvinyl)-3-benzol (**98**), 1,2-Diphenylethen (**93**) und 1,2,3,4-Tetraphenylacetylen (**95**) in einem relativen Verhältnis (ungeeicht) von 5.7:1:1.9 nachgewiesen.

2.5. Synthesen zu Kapitel 2.3.2.

Versuche zur Synthese von 1-(1,2-Diphenylvinyl)-3-methylbenzol (**98**):

Variante A: Nach AAV3 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 447 μ L (1.34 mmol) Titan-tetraisobutoxid, 1.32 mL (2.64 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et₂O), 51.28 mg (0.056 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 110 mg (0.336 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**), 126 mg (1.12 mmol) Kaliumtertbutanolat und 204 μ L (1.68 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Man erhielt **98** in einer Ausbeute von 17% (GC).

Variante B: Nach AAV3 wurden 99 mg (0.56 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 282 mg (0.67 mmol) Titan-tetraphenoxid, 0.67 mL (1.34 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et₂O), 25.6 mg (0.028 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 55.2 mg (0.168 mmol) 2-Di-*t*-

butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**), 62.8 mg (0.56 mmol) Kaliumtertbutanolat und 101 μ L (0.84 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Es konnte kein **98** nachgewiesen werden.

Variante C: Nach AAV3 wurden 99 mg (0.56 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 397 μ L (1.34 mmol) Titantetraisopropylat, 1.32 mL (2.64 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et₂O), 25.6 mg (0.028 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 55.2 mg (0.168 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**), 62.8 mg (0.56 mmol) Kaliumtertbutanolat und 101 μ L (0.84 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Man erhielt **98** in einer Ausbeute von 19% (GC).

Variante D: Nach AAV3 wurden 99 mg (0.56 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 397 μ L (1.34 mmol) Titantetraisopropylat, 2.52 mL (5.04 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et₂O), 25.6 mg (0.028 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 55.2 mg (0.168 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**), 62.8 mg (0.56 mmol) Kaliumtertbutanolat und 101 μ L (0.84 mmol) *m*-Bromtoluol zur Reaktion gebracht. Man erhielt **98** in einer Ausbeute von <5% (GC).

Variante E: Zu einer Lösung von 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 397 μ L (1.34 mmol) Titantetraisopropylat, 51.28 mg (0.056 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 110 mg (0.336 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**), 126 mg (1.12 mmol) Kaliumtertbutanolat und 204 μ L (1.68 mmol) *m*-Bromtoluol in 10 mL Et₂O wurden bei –78 °C 1.32 mL (2.64 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et₂O) getropft. Der weitere Reaktionsverlauf wurde gemäß AAV3 durchgeführt. Man erhielt **98** in einer Ausbeute von <5% (GC).

Variante F: Zu einer Lösung von 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**) und 397 μ L (1.34 mmol) Titantetraisopropylat in 5 mL Et₂O wurden bei –78 °C langsam 1.32 mL (2.64 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et₂O) getropft. Innerhalb von 2 h wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf –50 °C erwärmt und dann durch eine Kanüle in ein auf –50 °C gekühltes Reaktionsgefäß mit einer Lösung von 51.28 mg (0.056 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 110 mg (0.336 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**), 126 mg (1.12 mmol) Kaliumtertbutanolat und 204 μ L (1.68 mmol) *m*-Bromtoluol in 5 mL Et₂O überführt. Innerhalb von 3 h wurde die Reaktionsmischung auf

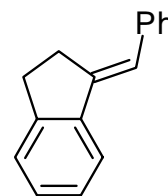
Raumtemperatur erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhielt man 101 mg (33%, GC: 40%) **98** (Silica, Pentan, $R_f = 0.35$).

Variante G: Die Reaktion wurde analog Variante F durchgeführt, jedoch mit insgesamt 20 mL Et₂O als Reaktionsmedium. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhielt man 106 mg (35%, GC: 45%) **98** (Silica, Pentan, $R_f = 0.35$).

2.6. Synthesen zu Kapitel 2.3.3.

Versuch der Cyclisierung von 1-Phenyl-3-(2'-bromphenyl)-1-propin (100): Zu einer Lösung von 152 mg (0.56 mmol) 1-Phenyl-3-(2'-bromphenyl)-1-propin (**100**) und 199 μ L (0.67 mmol) Titan-tetra-isopropylat in 4 mL Et₂O wurden bei -78°C langsam 0.66 mL (1.32 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et₂O) getropft. Innerhalb von 2 h wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf -50°C erwärmt und dann durch eine Kanüle in ein auf -50°C gekühltes Reaktionsgefäß mit einer Lösung von 25.6 mg (0.028 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 55.17 mg (0.168 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**) und 62.8 mg (0.56 mmol) Kaliumtertbutanolat in 5 mL Et₂O überführt. Innerhalb von 3 h wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Durch GCMS- und ¹H-NMR-Analyse des Rohgemisches wurden 1-Phenyl-3-(2'-bromphenyl)-1-propen (**104**) und nicht identifizierbare Substanzen nachgewiesen.

1-Benzylidenindan (107): Zu einer Lösung von 160 mg (0.56 mmol) 1-Phenyl-4-(2'-bromphenyl)-1-butin (**102**) und 199 μ L (0.67 mmol) Titan-tetra-isopropylat in 4 mL Et₂O wurden bei -78°C langsam 0.66 mL (1.32 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M in Et₂O) getropft. Innerhalb von 2 h wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf -50°C erwärmt und dann durch eine Kanüle in ein auf -50°C gekühltes Reaktionsgefäß mit einer Lösung von 25.6 mg (0.028 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 55.17 mg (0.168 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**) und 62.8 mg (0.56 mmol) Kaliumtertbutanolat in 5 mL Et₂O überführt. Innerhalb von 3 h wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach



säulenchromatographischer Reinigung erhielt man 13 mg (11%) **107** (Silica, Pentan, $R_f = 0.27$). – $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.15$ (s, 4 H, 2-H, 3-H), 7.00 (s, 1 H, C=CH), 7.25–7.47 (m, 6 H, Aryl-H), 7.50 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, Aryl-H), 7.62–7.66 (m, 1 H, Aryl-H). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 206 (80) [M^+], 191 (11), 178 (6), 152 (2), 128 (20), 115 (21), 101 (17), 91 (100) [$\text{Ph}(\text{CH}_3)^+$], 76 (6), 63 (5), 51 (3).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den aus der Literatur bekannten überein.^[73]

2.7. Synthesen zu Kapitel 3.2.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV4):

Variante A: Zu einer Lösung von 113 μL (0.56 mmol) (Trimethylsilyl)-1-hexin (**109**), 0.046 mL (0.56 mmol) Allylchlorid und 0.207 mL (0.70 mmol) Titan-tetraisopropylat wurden bei -50 °C 0.67 mL (1.34 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O) getropft. Nachdem die Reaktionsmischung während 2 h auf Raumtemperatur erwärmt wurde, wurde eine Lösung von 15.7 mg (0.07 mmol) Palladiumacetat, 73.4 mg (0.28 mmol) Triphenylphosphan und 0.082 mL (0.67 mmol) 3-Methylbrombenzol zugegeben. Nachdem 14 h bei 25 °C gerührt worden war, wurde durch Zugabe von 5 mL Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 5 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte kein Umsatz von **111** zu **112** festgestellt werden.

Variante B: Nach AAV4 wurden 113 μL (0.56 mmol) (Trimethylsilyl)-1-hexin (**109**), 0.046 mL (0.56 mmol) Allylchlorid, 0.207 mL (0.70 mmol) Titan-tetraisopropylat, 0.67 mL (1.34 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 15.7 mg (0.07 mmol) Palladiumacetat, 73.4 mg (0.28 mmol) Triphenylphosphan und 0.082 mL (0.67 mmol) 3-Methylbrombenzol zur Reaktion gebracht. Es wurde 14 h bei 45 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte ein Umsatz zu **112** von weniger als 5% festgestellt werden.

Variante C: Nach AAV4 wurden 113 μL (0.56 mmol) (Trimethylsilyl)-1-hexin (**109**), 0.046 mL (0.56 mmol) Allylchlorid, 0.207 mL (0.70 mmol) Titan-tetraisopropylat, 0.67 mL (1.34 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 8.4 mg (0.017 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh})_3$ und 0.082 mL (0.67 mmol) 3-Methylbrombenzol zur Reaktion gebracht. Es

wurde 14 h bei 25 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte kein Umsatz zu **112** festgestellt werden.

Variante D: Nach AAV4 wurden 113 μL (0.56 mmol) (Trimethylsilyl)-1-hexin (**109**), 0.046 mL (0.56 mmol) Allylchlorid, 0.21 mL (0.70 mmol) Titan-tetraisopropylat, 0.67 mL (1.34 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 26 mg (0.028 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 20 mg (0.067 mmol) 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**), 63 mg (0.56 mmol) KO^iBu und 0.082 mL (0.67 mmol) 3-Methylbrombenzol zur Reaktion gebracht. Es wurde 14 h bei 25 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte kein Umsatz zu **112** festgestellt werden.

Variante E: Nach AAV4 wurden 113 μL (0.56 mmol) (Trimethylsilyl)-1-hexin (**109**), 0.046 mL (0.56 mmol) Allylchlorid, 0.21 mL (0.70 mmol) Titan-tetraisopropylat, 0.67 mL (1.34 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 26 mg (0.028 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 31 mg (0.084 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.082 mL (0.67 mmol) 3-Methylbrombenzol zur Reaktion gebracht. Es wurde 14 h bei 25 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte ein Umsatz zu **112** von 5% festgestellt werden.

Variante F: Nach AAV4 wurden 113 μL (0.56 mmol) (Trimethylsilyl)-1-hexin (**109**), 0.046 mL (0.56 mmol) Allylchlorid, 0.207 mL (0.70 mmol) Titan-tetraisopropylat, 0.67 mL (1.34 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O) und 0.082 mL (0.67 mmol) 3-Methylbrombenzol zur Reaktion gebracht. Es wurde 14 h bei 45 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte kein Umsatz zu **112** festgestellt werden.

Variante G: Nach AAV4 wurden 113 μL (0.56 mmol) (Trimethylsilyl)-1-hexin (**109**), 0.046 mL (0.56 mmol) Allylchlorid, 0.207 mL (0.70 mmol) Titan-tetraisopropylat, 0.67 mL (1.34 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 7 mg (0.03 mmol) Palladiumacetat, 25 mg (0.067 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.082 mL (0.67 mmol) 3-Methylbrombenzol zur Reaktion gebracht. Es wurde 14 h bei 25 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte ein Umsatz zu **112** von 33% festgestellt werden.

Variante H: Nach AAV4 wurden 113 μL (0.56 mmol) (Trimethylsilyl)-1-hexin (**109**), 0.046 mL (0.56 mmol) Allylchlorid, 0.207 mL (0.70 mmol) Titan-tetraisopropylat, 0.67 mL (1.34 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 4 mg (0.01 mmol) $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, 10 mg (0.022 mmol) *N,N*-Dimethyl-[2-(diphenylphosphino)ferrocenyl]-methylamin (FcPN) und 0.082 mL (0.67 mmol) 3-Methylbrombenzol zur Reaktion gebracht. Es wurde 14 h bei 40 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte ein Umsatz zu **112** von 59% festgestellt werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV5):

Variante A: Zu einer Lösung von 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid und 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat in 6 mL Diethylether wurden bei -50 °C 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O) getropft. Nachdem die Reaktionsmischung während 2 h auf Raumtemperatur erwärmt wurde, wurden im Argon-Gegenstrom 18 mg (0.045 mmol) $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, 22.4 mg (0.049 mmol) *N,N*-Dimethyl-[2-(diphenylphosphino)ferrocenyl]methylamin (FcPN) und 0.194 mL (1.12 mmol) 4-*tert*-Butyllbrombenzol (**115**) zugegeben. Nachdem 14 h bei 45 °C gerührt worden war, wurde durch Zugabe von 5 mL Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 5 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte ein Umsatz von 12% zu 1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-4-*tert*-butylbenzol (**116d**) festgestellt werden.

Variante B: Nach AAV5 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 18 mg (0.045 mmol) $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, 22.4 mg (0.049 mmol) *N,N*-Dimethyl-[2-(diphenylphosphino)ferrocenyl]methylamin (FcPN) und 0.194 mL (1.12 mmol) 4-*tert*-Butyllbrombenzol (**115**) zur Reaktion gebracht. Es wurde 14 h bei 60 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte ein Umsatz von 8% zu **116d** festgestellt werden.

Variante C: Nach AAV5 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.097 mL (1.1 mmol) Allylbromid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.194 mL

(1.12 mmol) 4-*tert*-Butyllbrombenzol (**115**) zur Reaktion gebracht. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte ein Umsatz von 57% zu **116d** festgestellt werden.

Variante D: Nach AAV5 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.194 mL (1.12 mmol) 4-*tert*-Butyllbrombenzol (**115**) zur Reaktion gebracht. Es wurde 14 h bei 45 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte ein Umsatz von 55% zu **116d** festgestellt werden.

Variante E: Nach AAV5 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 21 mg (0.022 mmol) Palladium-dibenzylidenaceton, 17 mg (0.045 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.194 mL (1.12 mmol) 4-*tert*-Butyllbrombenzol (**115**) zur Reaktion gebracht. Es wurde 14 h bei 65 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte ein Umsatz von 35% zu **116d** festgestellt werden.

Variante F: Nach AAV5 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.194 mL (1.12 mmol) 4-*tert*-Butyllbrombenzol (**115**) zur Reaktion gebracht. Es wurde 14 h bei 65 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte ein Umsatz von 86% zu **116d** festgestellt werden.

Variante G: Nach AAV5 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.194 mL (1.12 mmol) 4-*tert*-Butyllbrombenzol (**115**) zur Reaktion gebracht. Es wurde 14 h bei 85 °C

gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte ein Umsatz von 82% zu **116d** festgestellt werden.

Variante H: Nach AAV5 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.194 mL (1.12 mmol) 4-*tert*-Butyllbrombenzol (**115**) zur Reaktion gebracht. Statt Diethylether wurde *tert*-Butylmethylether verwendet und es wurde 14 h bei 65 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte ein Umsatz von 79% zu **116d** festgestellt werden.

Variante I: Nach AAV5 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.194 mL (1.12 mmol) 4-*tert*-Butyllbrombenzol (**115**) zur Reaktion gebracht. Statt Diethylether wurden ein Gemisch aus 3 mL THF und 3 mL Ether verwendet. Es wurde 14 h bei 65 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte ein Umsatz von 63% zu **116d** festgestellt werden.

Variante J: Nach AAV5 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 2.5 mg (0.0056 mmol) Palladiumacetat, 7.5 mg (0.021 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.194 mL (1.12 mmol) 4-*tert*-Butyllbrombenzol (**115**) zur Reaktion gebracht. Es wurde 14 h bei 65 °C gerührt. Durch gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte ein Umsatz von 83% zu **116d** festgestellt werden.

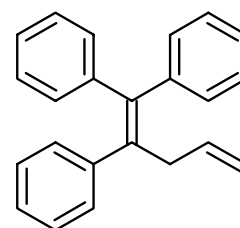
Variante K: Nach AAV5 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O) und 0.194 mL (1.12 mmol) 4-*tert*-Butyllbrombenzol (**115**) zur Reaktion gebracht. Es wurde 14 h bei 65 °C gerührt. Durch

gaschromatographische Analyse des Rohgemisches konnte kein Umsatz zu **116d** festgestellt werden.

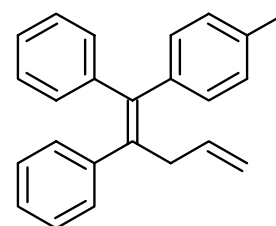
2.8. Synthesen zu Kapitel 3.3.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kreuzkupplung von Vinyltitan(III)-Komplexen 27 (AAV6):

1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)benzol (116a): Zu einer Lösung von 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid und 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat wurden bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O) getropft. Nachdem die Reaktionsmischung während 2 h auf Raumtemperatur erwärmt wurde, wurden im Argon-Gegenstrom 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-cyclo-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.118 mL (1.12 mmol) Brombenzol (**117**) zugegeben. Nachdem 14 h bei $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt worden war, wurde durch Zugabe von 5 mL Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 5 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Dichlormethan = 10:1) ergab 110 mg (33%) der Titelverbindung ($R_f = 0.30$) als farblosen Feststoff. – ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.27$ (dt, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 6.2$ Hz, 2 H, 3-H), 4.96 (dq, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 10.0$ Hz, 1 H, 1-H), 5.02 (dq, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 17.0$ Hz, 1 H, 1-H), 5.75 (ddt, $^3J = 6.2$ Hz, $^3J = 10.0$ Hz, $^3J = 17.0$ Hz, 1 H, 4-H), 6.89–7.37 (m, 14 H, Aryl-H). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 296 (100) [M^+], 281 (11) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 256 (12), 252 (17), 230 (32), 205 (92), 181 (17), 178 (25), 165 (29), 152 (13), 129 (42), 115 (30), 91 (61), 77 (15) [Ph^+], 51 (12), 41 (9). Die spektroskopischen Daten entsprechen den aus der Literatur bekannten.^[35]

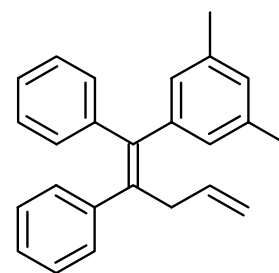


1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-4-methylbenzol (116b): Gemäß AAV6 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-cyclo-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl



(**92c**) und 0.138 mL (1.12 mmol) 4-Methylbrombenzol (**118**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Dichlormethan = 8:1) ergab 128 mg (37%) der Titelverbindung ($R_f = 0.35$) als farblosen Feststoff. – IR (KBr): $\nu = 3078 \text{ cm}^{-1}$, 3055, 3022, 2921, 2867, 1950, 1900, 1726, 1675, 1636, 1598, 1576, 1559, 1540, 1510, 1491, 1443, 1408, 1379, 1275, 1212, 1181, 1111, 1073, 1029, 1000, 915, 829, 804, 757, 728, 699, 645, 615, 568, 502. – $^1\text{HNMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.40$ [s, 3 H, $\text{Ph}(\text{CH}_3)$], 3.31 (dt, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, 2 H, 3-H), 4.99 (dq, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, $^3J = 10.1 \text{ Hz}$, 1 H, 1-H), 5.03 (dq, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, $^3J = 16.9 \text{ Hz}$, 1 H, 1-H), 5.79 (ddt, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, $^3J = 10.1 \text{ Hz}$, $^3J = 16.9 \text{ Hz}$, 1 H, 4-H), 6.91–7.20 (m, 14 H, Aryl-H). – $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 21.19$ [+ , $\text{Ph}(\text{CH}_3)$], 40.39 (–, C-3), 115.74 (–, C-5), 125.85 (+, Phenyl-C), 126.16 (+, Phenyl-C), 127.37 (+, 2 C, Phenyl-C), 127.74 (+, 2 C, Phenyl-C), 128.77 (+, 2 C, Phenyl-C), 129.49 (+, 2 C, Phenyl-C), 129.80 (+, 2 C, Phenyl-C), 130.78 (+, 2 C, Phenyl-C), 136.43 (+, C-4), 137.57 (Cquart, Phenyl-C*), 140.29 (Cquart, C-1*), 140.62 (Cquart, Phenyl-C*), 142.32 (Cquart, Phenyl-C*), 143.09 (Cquart, C-2*). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 310 (100) [M^+], 295 (12) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 265 (6), 252 (10), 232 (5), 219 (33) [$\text{M}^+ - \text{Ph}(\text{CH}_3)$], 205 (20), 181 (16), 178 (23), 165 (17), 152 (6), 129 (6), 119 (10), 105 (9), 91 (23) [$\text{Ph}(\text{CH}_3)^+$], 77 (11) [Ph^+], 51 (6). $\text{C}_{24}\text{H}_{22}$ (310.4): ber. C, 92,86; H, 7,14; gef. C, 92,59; H, 7,06.

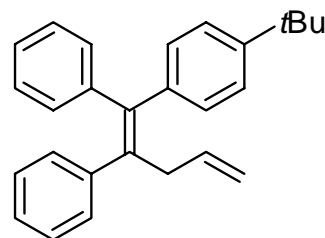
1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-3,5-dimethylbenzol (**116c**): Gemäß AAV6 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.152 mL (1.12 mmol) 3,5-Dimethylbrombenzol (**119**)



zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Dichlormethan = 4:1) ergab 124 mg (34%) der Titelverbindung ($R_f = 0.27$) als farblosen Feststoff. – IR (KBr): $\nu = 3055 \text{ cm}^{-1}$, 3026, 2917, 2864, 2734, 1726, 1700, 1670, 1599, 1492, 1443, 1378, 1323, 1266, 1233, 1177, 1131, 1072, 1031, 1000, 915, 855, 738, 701, 604, 568, 538, 517. – $^1\text{HNMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.34$ [s, 6 H, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2$], 3.29 (d, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, 2 H, 3-H), 4.95–5.06 (m, 2 H, 5-H), 5.78 (ddt, $^3J = 6.1 \text{ Hz}$, $^3J = 10.4 \text{ Hz}$, $^3J = 17.1 \text{ Hz}$, 1 H, 4-H), 6.93–7.19 (m, 13 H, Aryl-H). – $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 21.29$ [+ , 2 C, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2$], 40.59 (–

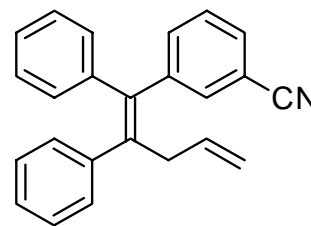
, C-3), 115.58 (–, C-5), 125.82 (+, Phenyl-C), 126.15 (+, Phenyl-C), 127.35 (+, 4 C, Phenyl-C), 127.74 (+, 2 C, Phenyl-C), 128.46 (+, Phenyl-C), 129.81 (+, 2 C, Phenyl-C), 130.70 (+, 2 C, Phenyl-C), 136.54 (+, C-4), 137.42 (Cquart, 2 C, C-3', C-5'), 137.62 (Cquart, C-1*), 140.81 (Cquart, Phenyl-C*), 142.28 (Cquart, Phenyl-C*), 142.90 (Cquart, Phenyl-C*), 143.00 (Cquart, C-2*). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 324 (100) [M^+], 309 (47) [$M^+ - CH_3$], 294 (7) [$M^+ - 2 CH_3$], 252 (5), 233 (29), 219 (18) [$M^+ - Ph(CH_3)_2$], 205 (22), 178 (16), 141 (6), 129 (15), 115 (11), 91 (23), 84 (58), 77 (5) [Ph^+], 47 (12). – $C_{25}H_{24}N$ (324.5): ber. C, 92.54; H, 7.46; gef. C, 92.23; H, 7.33.

1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-4-tert-butylbenzol (**116d**): Gemäß AAV6 wurden 150 mg (0.842 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.073 mL (0.84 mmol) Allylbromid, 0.25 mL (0.84 mmol) Titan-tetraisopropylat, 0.84 mL (1.68 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.147 mL (0.84 mmol) 4-*tert*-Butylbrombenzol (**115**)



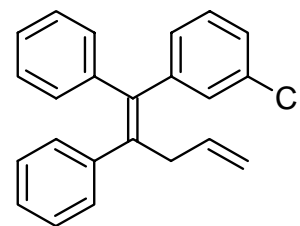
zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 125 mg (42%) der Titelverbindung ($R_f = 0.28$) als farblosen Feststoff. – IR (KBr): $\nu = 3079\text{ cm}^{-1}$, 3051, 3019, 2960, 2921, 1957, 1885, 1601, 1495, 1441, 1280, 1177, 1071, 1027, 998, 917, 759, 691, 536, 510. – 1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.36$ [s, 9 H, $Ph(CH_3)_3$], 3.31 (dt, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 6.1$ Hz, 2 H, 3-H), 4.99 (dq, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 10.0$ Hz, 1 H, 1-H), 5.03 (dq, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 17.0$ Hz, 1 H, 1-H), 5.79 (ddt, $^3J = 6.1$ Hz, $^3J = 10.0$ Hz, $^3J = 17.0$ Hz, 1 H, 4-H), 6.90–7.38 (m, 14 H, Aryl-H). – ^{13}C NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$, DEPT): $\delta = 31.39$ [+], $PhC(CH_3)_3$], 34.52 [Cquart, $PhC(CH_3)_3$], 40.36 (–, C-3), 115.84 (–, C-5), 124.88 (+, 2 C, Phenyl-C), 125.84 (+, Phenyl-C), 126.13 (+, Phenyl-C), 127.35 (+, 2 C, Phenyl-C), 127.72 (+, 2 C, Phenyl-C), 129.14 (+, 2 C, Phenyl-C), 129.82 (+, 2 C, Phenyl-C), 130.85 (+, 2 C, Phenyl-C), 136.54 (+, C-4), 137.50 (Cquart, Phenyl-C*), 140.03 (Cquart, C-1*), 140.62 (Cquart, Phenyl-C*), 142.32 (Cquart, Phenyl-C*), 143.13 (Cquart, C-2*), 149.58 143.13 (Cquart, Phenyl-C). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 352 (100) [M^+], 337 (8) [$M^+ - CH_3$], 312 (3), 295 (25), 252 (5), 223 (7), 217 (30), 205 (10), 167 (6), 147 (2), 115 (4), 91 (32), 57 (26), 41 (5). – 352.5182 (korrekte HRMS).

1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-3-benzonitril (**116e**): Gemäß AAV6 wurden 150 mg (0.84 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.069 mL (0.84 mmol) Allylchlorid, 0.25 mL (0.84 mmol) Titan-tetraisopropylat, 0.84 mL (1.68 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 9 mg (0.04 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 138 mg (0.76 mmol) 3-Brombenzonitril (**120**) zur



Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Dichlormethan = 4:3) ergab 146 mg (41%) der Titelverbindung ($R_f = 0.35$) als farblosen Feststoff. – IR (KBr): $\nu = 3079 \text{ cm}^{-1}$, 3057, 3026, 2927, 2230 (CN), 1724, 1675, 1637, 1598, 1576, 1491, 1478, 1443, 1415, 1266, 1178, 1156, 1075, 1029, 1000, 915, 801, 783, 738, 699, 652, 601, 573, 515, 464. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.25$ (d, ³ $J = 6.1$ Hz, 2 H, 3-H), 5.04 (dd, ² $J = 1.5$ Hz, ³ $J = 9.8$ Hz, 1 H, 5-H), 5.05 (dd, ² $J = 1.5$ Hz, ³ $J = 17.1$ Hz, 1 H, 5-H), 5.76 (ddt, ³ $J = 6.1$ Hz, ³ $J = 9.8$ Hz, ³ $J = 17.1$ Hz, 1 H, 4-H), 6.85–6.92 (m, 2 H, Aryl-H), 7.04–7.11 (m, 3 H, Aryl-H), 7.14–7.20 (m, 5 H, Aryl-H), 7.48 (d, $J = 7.3$ Hz, Aryl-H), 7.54–7.64 (m, 3 H, Aryl-H). – ¹³CNMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 40.66$ (–, C-3), 112.61 (Cquart, C-3'), 116.63 (–, C-5), 119.10 (Cquart, CN), 126.81 (+, Phenyl-C), 127.04 (+, Phenyl-C), 128.06 (+, 2 C, Phenyl-C), 128.26 (+, 2 C, Phenyl-C), 129.30 (+, Phenyl-C), 129.87 (+, 2 C, Phenyl-C), 130.83 (+, Phenyl-C*), 131.02 (+, 2 C, Phenyl-C), 133.50 (+, Phenyl-C*), 134.40 (+, C-4*), 135.89 (+, C-5*), 138.82 (Cquart, Phenyl-C*), 139.87 (Cquart, C-1*), 141.65 (Cquart, C-2*), 142.01 (Cquart, Phenyl-C*), 144.56 (Cquart, Phenyl-C*). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 321 (100) [M⁺], 306 (26), 277 (18), 243 (20) [M⁺ – Ph], 230 (69), 205 (41), 190 (23), 178 (20), 165 (15), 129 (54), 91 (49), 77 (Ph⁺), 51 (14), 41 (5). – 309.4098 (korrekte HRMS).

1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-3-chlorbenzol (**116f**): Gemäß AAV6 wurden 199 mg (1.12 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**)



und 0.132 mL (1.12 mmol) 3-Bromchlorbenzol (**121**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Dichlormethan = 8:1) ergab 70 mg (19%) der Titelverbindung ($R_f = 0.30$) als farblosen Feststoff. – IR (KBr): $\nu = 3077 \text{ cm}^{-1}$, 3057, 3021,

1948, 1734, 1675, 1591, 1562, 1491, 1472, 1443, 1407, 1277, 1176, 1094, 1079, 998, 911, 780, 733, 698. – $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 3.26 (dt, $^3J = 1.5$ Hz, $^3J = 6.4$ Hz, 2 H, 3-H), 5.01 (dq, $^{2/4}J = 1.5$ Hz, $^3J = 10.1$ Hz, 1 H, 5-H), 5.03 (dq, $^{2/4}J = 1.5$ Hz, $^3J = 17.1$ Hz, 1 H, 5-H), 5.75 (ddt, $^3J = 6.4$ Hz, $^3J = 10.1$ Hz, $^3J = 17.1$ Hz, 1 H, 4-H), 6.88–6.93 (m, 2 H, Aryl-H), 7.02–7.10 (m, 3 H, Aryl-H), 7.10–7.21 (m, 6 H, Aryl-H), 7.26–7.34 (m, 3 H, Aryl-H). – $^{13}\text{C NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 40.42 (–, C-3), 116.07 (–, C-5), 126.19 (+, Phenyl-C), 126.48 (+, Phenyl-C), 127.00 (+, 4 C, Phenyl-C), 127.54 (+, 2 C, Phenyl-C), 127.84 (+, Phenyl-C), 129.35 (+, 2 C, Phenyl-C), 130.70 (+, 2 C, Phenyl-C), 131.11 (+, Phenyl-C), 133.91 (+, C-4), 135.87 (Cquart, 2 C), 138.72 (Cquart, C-1*), 139.25 (Cquart, Phenyl-C*), 141.67 (Cquart, Phenyl-C*), 142.08 (Cquart, Phenyl-C*), 144.82 (Cquart, C-2*). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 330 (100) [M^+], 318 (34), 280 (13), 252 (55), 239 (24), 217 (18), 205 (28), 178 (22), 165 (32), 129 (21), 105 (24), 81 (21), 77 (19), 51 (14), 41 (8). – $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{Cl}$ (330.9): ber. C, 83.50; H, 5.79; gef. C, 83.36; H, 5.56.

Reaktionen A–F: Alle Reaktionen wurden gemäß AAV6 durchgeführt. Als Kupplungspartner wurden 4-Bromphenol (Eintrag A), 4-Nitrobrombenzol (Eintrag B), 4-Brom-3,5-dimethylpyrazol (Eintrag C), 4'-Bromacetanilid (Eintrag D), Phenyl-*p*-toluolsulfonat (Eintrag E) und Chlorbenzol (Eintrag F) verwendet. In keinem Fall konnte ein entsprechendes Kupplungsprodukt isoliert werden.

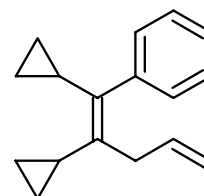
1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)benzol (**116a**): Variante G: Gemäß AAV6 wurden 150 mg (0.84 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.069 mL (0.84 mmol) Allylchlorid, 0.25 mL (0.84 mmol) Titan-tetraisopropylat, 0.84 mL (1.68 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 9 mg (0.04 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclohexyl*phosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 228 mg (1.12 mmol) Iodbenzol zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Dichlormethan = 10:1) ergab 40 mg (12%) der Titelverbindung ($R_f = 0.30$) als farblosen Feststoff. Die spektroskopischen Daten entsprechen den aus der Literatur bekannten.^[35]

1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)benzol (**116a**): Variante H: Gemäß AAV6 wurden 150 mg (0.84 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.069 mL (0.84 mmol) Allylchlorid, 0.25 mL (0.84 mmol) Titan-tetraisopropylat, 0.84 mL (1.68 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M

Lösung in Et₂O), 9 mg (0.04 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.118 mL (1.12 mmol) Brombenzol (**117**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Dichlormethan = 10:1) ergab 89 mg (27%) der Titelverbindung ($R_f = 0.30$) als farblosen Feststoff. Die spektroskopischen Daten entsprechen den aus der Literatur bekannten.^[35]

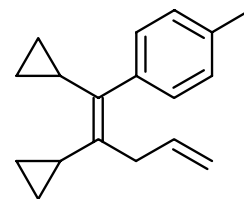
2.9. Synthesen zu Kapitel 3.4.

1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-benzol (**124a**): Gemäß AAV6 wurden 0.143 mL (1.12 mmol) Dicyclopropylacetylen (**122**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.118 mL

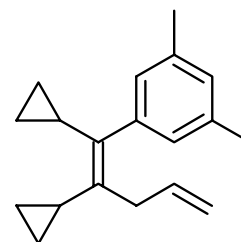


(1.12 mmol) Brombenzol (**117**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 83 mg (33%) der Titelverbindung ($R_f = 0.33$) als farbloses Öl. – IR (film): $\nu = 3082$ (C=C) cm^{-1} , 3007 (Aryl-CH), 1959, 1727, 1701, 1669, 1653, 1636, 1617, 1598, 1577, 1559, 1540, 1521, 1491, 1448, 1425, 1387, 1226, 1175, 1071, 1030, 993, 915, 821, 755, 705, 668, 551, 430. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.18$ (dt, ³*J* = 4.1 Hz, ³*J* = 5.8 Hz, 2 H, *cPr*-H), 0.56–0.65 (m, 4 H, *cPr*-H), 0.73–0.81 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.86 (tt, ³*J* = 5.5 Hz, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H, 1'''-H*), 2.17 (tt, ³*J* = 5.5 Hz, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H, 1''-H*), 2.35 (dt, ³*J* = 1.5 Hz, ³*J* = 6.1 Hz, 2 H, 3-H), 4.87 (dq, ²*J* = 1.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, ³*J*_{trans} = 17.0 Hz, 1 H, 5-H), 4.89 (dq, ²*J* = 1.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, ³*J*_{cis} = 10.5 Hz, 1 H, 5-H), 5.69 (tt, ³*J* = 6.1 Hz, ³*J*_{cis} = 10.5 Hz, ³*J*_{trans} = 17.0 Hz, 1 H, 4-H), 6.93–6.98 (m, 2 H, Aryl-H), 7.18–7.31 (m, 3 H, Aryl-H). $\delta = 4.76$ (–, 2 C, C-2''', C-3'''), 5.81 (–, 2 C, C-2'', C-3''), 12.83 (+, C-1'''), 13.59 (+, C-1''), 35.57 (–, C-3), 114.52 (–, C-5), 126.05 (+, C-4'), 127.50 (+, 2 C, C-2', C-6'), 129.56 (+, 2 C, C-3', C-5'), 133.27 (Cquart, C-1'), 137.83 (+, C-4), 139.85 (Cquart, C-2*), 139.95 (Cquart, C-1*). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 224 (10) [M⁺], 196 (31) [M⁺ – CH₂CH₂], 183 (18) [M⁺ – *c*Propyl], 167 (17), 155 (32), 129 (31), 105 (100), 91 (29), 77 (58), 69 (26), 51 (18), 41 (23). C₁₇H₂₀ (224.3): ber. C, 91.01; H, 8.99; gef. C, 90.85; H, 9.06.

1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-4-methylbenzol (**124b**): Gemäß AAV6 wurden 0.143 mL (1.12 mmol) Dicyclopropylacetylen (**122**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-cyclo-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.138 mL (1.12 mmol) 4-Methylbrombenzol (**118**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 122 mg (46%) der Titelverbindung ($R_f = 0.34$) als farbloses Öl. – IR (film): $\nu = 3084 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 3006 (Aryl-CH), 2923, 2078, 1911, 1726, 1667, 1608, 1511, 1460, 1450, 1426, 1408, 1383, 1232, 1179, 1109, 1027, 994, 941, 820, 742. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.20$ (dt, ³J = 3.6 Hz ³J = 5.4 Hz, 2 H, 2''-H*, 3''-H*), 0.56–0.64 (m, 4 H, 2'''-H*, 3'''-H*, 2''-H*, 3''-H*), 0.76 (m_c, 2 H, 2'''-H*, 3'''-H*), 1.86 (tt, ³J = 5.5 Hz, ³J = 8.5 Hz, 1 H, 1'''-H*), 2.16 (tt, ³J = 5.2 Hz, ³J = 8.5 Hz, 1 H, 1''-H*), 2.33 [s, 3 H, Ph(CH₃)], 2.38 (d, ³J = 6.1 Hz, 2 H, 3-H), 4.85–4.94 (m, 2 H, 5-H), 5.70 (ddt, ³J = 6.1 Hz, ³J = 9.1 Hz, ³J = 18.0 Hz, 1 H, 4-H), 6.85 (AB, d, ²J = 8.0 Hz, 3'-H, 5'-H*), 7.08 (AB, d, ²J = 8.0 Hz, 2'-H, 6'-H*). – ¹³CNMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 4.72$ (–, 2 C, C-2''', C-3'''), 5.81 (–, 2 C, C-2'', C-3''), 12.84 (+, C-1'''), 13.58 (+, C-1''), 21.09 [+ , Ph(CH₃)], 35.65 (–, C-3), 114.43 (–, C-5), 128.21 (+, 2 C, C-3', C-5'*), 129.41 (+, 2 C, C-2', C-6'), 133.15 (Cquart, C-4'), 135.43 (Cquart, C-1'*), 136.86 (Cquart, C-1*), 137.96 (+, C-4), 139.81 (Cquart, C-2*). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 238 (22) [M⁺], 210 (100), 197 (58), 182 (67), 169 (48), 167 (46), 165 (44), 155 (37), 141 (21), 128 (24), 115 (28), 105 (55), 91 (36), 79 (23), 65 (10), 51 (8), 41 (21). – C₁₄H₁₇N (238.4): ber. C, 90.70; H, 9.30; N, 6.51; gef. C, 90.56; H, 9.11.

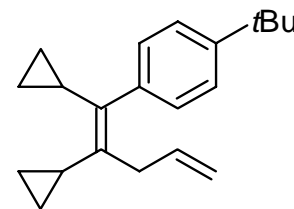


1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-3,5-dimethylbenzol (**124c**): Gemäß AAV6 wurden 0.143 mL (1.12 mmol) Dicyclopropylacetylen (**122**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-cyclo-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.152 mL (1.12 mmol) 3,5-Dimethylbrombenzol (**119**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 71 mg (25%) der Titelverbindung ($R_f = 0.30$) als farbloses Öl. – IR (film): $\nu = 3082$ (C=C) cm^{-1} , 3007 (Aryl-CH), 2919, 2864, 1727, 1636, 1600, 1458, 1379, 1174, 1027, 903,



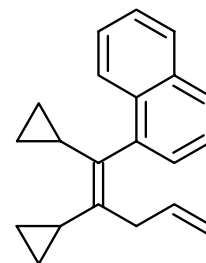
853, 712, 414. – $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.21 (dt, 3J = 4.3 Hz, 3J = 6.1 Hz, 2 H, 2''-H*, 3'''-H*), 0.55–0.63 (m, 4 H, 2'''-H*, 3'''-H*, 2''-H*, 3''-H*), 0.75 (m_c, 2 H, 2'''-H*, 3'''-H*), 1.84 (tt, 3J = 6.1 Hz, 3J = 8.5 Hz, 1 H, 1'''-H*), 2.14 (tt, 3J = 5.2 Hz, 3J = 8.5 Hz, 1 H, 1''-H*), 2.27 [s, 6 H, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2$], 2.38 (d, 3J = 6.1 Hz, 2 H, 3-H), 4.82–4.93 (m, 2 H, 5-H), 5.70 (ddt, 3J = 6.1 Hz, 3J = 10.5 Hz, 3J = 16.8 Hz, 4-H), 6.57 (s, 2 H, 2'-H, 6'-H), 6.83 (s, 1 H, 4'-H). – $^{13}\text{C NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 4.85 (–, 2 C, C-2''', C-3'''), 5.83 (–, 2 C, C-2'', C-3''), 12.84 (+, C-1'''), 13.54 (+, C-1''), 21.28 [+ , 2 C, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2$], 35.88 (–, C-3), 114.35 (–, C-5), 127.31 (+, 2 C, C-2', C-6'), 127.62 (+, C-4'), 132.92 (Cquart, C-1'), 136.72 (Cquart, 2 C, C-3', C-5'), 138.11 (+, C-4), 139.80 (Cquart, C-2*), 140.09 (Cquart, C-1*). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 252 (27) [M^+], 237 (12) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 224 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2$], 211 (63) [$\text{M}^+ - c\text{Propyl}$], 195 (26), 183 (53) [$\text{M}^+ - c\text{Propyl} - \text{CH}_2\text{CH}_2$], 169 (41), 165 (38), 153 (19), 128 (22), 119 (53), 105 (27) [$\text{Ph}(\text{CH}_3)_2^+ - \text{H}$], 91 (29), 77 (18), 53 (6), 41 (18). – $\text{C}_{19}\text{H}_{24}$ (252.4): ber. C, 90.42; H, 9.58; gef. C, 90.39; H, 9.61.

1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-4-tert-butylbenzol (**124d**): Gemäß AAV6 wurden 0.11 mL (0.84 mmol) Dicyclopropylacetylen (**122**), 0.068 mL (0.84 mmol) Allylchlorid, 0.25 mL (0.84 mmol) Titan-tetraisopropylat, 0.84 mL (1.68 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 9 mg (0.04 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.146 mL (0.84 mmol) 4-*t*-Butylbrombenzol (**115**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 88 mg (43%) der Titelverbindung (R_f = 0.31) als farbloses Öl. – IR (film): ν = 3082 cm^{-1} (C=C), 3006, 2963, 2868, 1734, 1700, 1685, 1669, 1653, 1636, 1607, 1576, 1559, 1540, 1507, 1457, 1457, 1395, 1363, 1269, 1173, 1110, 1025, 994, 908, 837, 705, 668, 594. – $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.17 (dt, 3J = 4.1 Hz, 3J = 5.8 Hz, 2 H, 2''-H*, 3'''-H*), 0.53–0.60 (m, 4 H, 2'''-H*, 3'''-H*, 2''-H*, 3''-H*), 0.73 (m_c, 2 H, 2'''-H*, 3'''-H*), 1.28 [s, 9 H, $\text{PhC}(\text{CH}_3)_3$], 1.82 (tt, 3J = 5.8 Hz, 3J = 8.7 Hz, 1 H, 1'''-H*), 2.14 (tt, 3J = 5.3 Hz, 3J = 8.3 Hz, 1 H, 1''-H*), 2.34 (dt, 4J = 1.5 Hz, 3J = 6.2 Hz, 2 H, 3-H), 4.85 (dq, 4J = 1.5 Hz, 3J = 17.0 Hz, 1 H, 1-H), 4.87 (dq, 4J = 1.5 Hz, 3J = 9.9 Hz, 1 H, 1-H), 5.67 (ddt, 3J = 6.2 Hz, 3J = 9.9 Hz, 3J = 17.0 Hz, 1 H, 2-H), 6.84 (d, 3J = 8.3 Hz, AB-System, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.22 (d, 3J = 8.3 Hz, AB-System, 2 H, 2'-H, 6'-H). – $^{13}\text{C NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 4.81 (–, 2 C, C-2''', C-3'''), 5.82 (–,



2 C, C-2", C-3"), 12.86 (+, C-1""), 13.68 (+, C-1"), 31.39 [+ , 3 C, PhC(CH₃)₃], 34.35 [+ , PhC(CH₃)₃], 35.71 (–, C-3), 114.42 (–, C-5), 124.27 (+, 2 C, C-2', C-6'*), 129.07 (+, 2 C, C-3', C-5'*), 133.13 (Cquart, C-2*), 136.73 (Cquart, C-1*), 138.16 (+, C-4), 139.84 (Cquart, Phenyl-C), 148.65 (Cquart, C-4'). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 280 (13) [M⁺], 265 (5) [M⁺ – CH₃], 252 (71), 239 (32), 223 (14), 195 (18), 181 (17), 167 (21), 155 (16), 141 (22), 129 (15), 117 (19), 107 (28), 91 (56), 79 (50), 67 (20), 57 (100), 41 (57). – C₁₇H₂₃N (241.4): ber. C, 89.94; H, 10.06; gef. C, 89.65; H, 9.82.

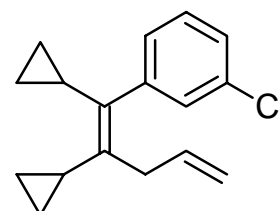
1-(1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)naphthalin (124e): Gemäß AAV6 wurden 0.143 mL (1.12 mmol) Dicyclopropylacetylen (**122**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Dicyclohexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.156 mL (1.12 mmol) 1-Bromnaphthalin (**125**) zur Reaktion gebracht.



Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 103 mg (33%) der Titelverbindung (*R_f* = 0.35) als farbloses Öl. – IR (film): ν = 3081 cm⁻¹, 3058, 3005, 2976, 1734, 1617, 1591, 1505, 1426, 1394, 1241, 1173, 1049, 1015, 990, 908, 803, 783, 668. – ¹HNMR (300 MHz, CDCl₃): δ = –0.21 (tt, *J* = 4.2 Hz, ³*J* = 5.5 Hz, 1 H, *cPr*-H), 0.26 (tt, *J* = 3.9 Hz, *J* = 5.5 Hz, 1 H, *cPr*-H), 0.47 (ddt, *J* = 4.3 Hz, ³*J* = 5.8 Hz, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H, *cPr*-H), 0.62–0.77 (m, 3 H, *cPr*-H), 0.80–0.93 (m, 2 H, *cPr*-H), 1.99 (tt, ³*J* = 5.5 Hz, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H, 1''-H*), 2.26 (dt, ⁴*J* = 1.5 Hz, ³*J* = 6.4 Hz, 2 H, 3-H), 2.36 (tt, ³*J* = 5.5 Hz, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H, 1''-H*), 4.76 (dq, ²*J* = 1.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, ³*J*_{trans} = 16.5 Hz, 1 H, 5-H), 4.82 (dq, ²*J* = 1.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, ³*J*_{cis} = 10.1 Hz, 1 H, 5-H), 5.62 (tt, ³*J* = 6.4 Hz, ³*J*_{cis} = 10.1 Hz, ³*J*_{trans} = 16.5 Hz, 1 H, 4-H), 7.03 (dd, ⁴*J* = 1.2 Hz, ³*J* = 6.7 Hz, 1 H, Naphthyl-H), 7.39 (dd, ³*J* = 7.0 Hz, ³*J* = 8.2 Hz, 1 H, Naphthyl-H), 7.43–7.49 (m, 2 H, Naphthyl-H), 7.74 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1 H, Naphthyl-H), 7.80–7.90 (m, 2 H, Naphthyl-H). – ¹³CNMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 4.94 (–, 2 C, C-2''', C-3'''), 5.28 (–, 2 C, C-2'', C-3''), 5.86 (+, C-1'''), 5.95 (+, C-1''), 36.26 (–, C-3), 114.60 (–, C-5), 124.91 (+, C-Naphthyl), 125.51 (+, C-Naphthyl), 125.58 (+, C-Naphthyl), 126.13 (+, C-Naphthyl), 126.78 (+, C-Naphthyl), 126.78 (+, C-Naphthyl), 128.03 (+, C-Naphthyl), 132.60 (+, C-Naphthyl), 133.39 (+, C-Naphthyl), 134.97 (+, C-Naphthyl), 137.06 (Cquart, C-1*), 137.39 (Cquart, C-2*), 137.66 (+, C-4). MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 274 (100) [M⁺], 259 (12), 246 (50), 233 (72), 217 (49), 203 (68), 191 (59), 178 (33), 165 (69), 152 (38), 141 (53),

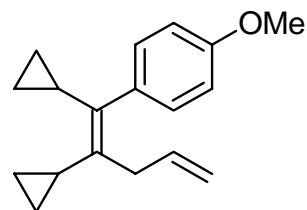
128 (13), 115 (19), 105 (11), 91 (16), 79 (13), 67 (6), 41 (18). C₂₁H₂₂ (274.4): ber. C, 91.92; H, 8.08; gef. C, 91.74; H, 7.80.

1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-3-chlorbenzol (**124f**): Gemäß AAV6 wurden 0.143 mL (1.12 mmol) Dicyclopropylacetylen (**122**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-cyclo-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.132 mL (1.12 mmol) 3-Chlorbrombenzol zur Reaktion

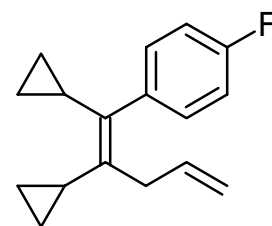


gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 63 mg (22%) der Titelverbindung ($R_f = 0.35$) als farbloses Öl. – IR (film): $\nu = 3081 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 3005, 2976, 2908, 1938, 1870, 1637, 1592, 1562, 1469, 1427, 1406, 1366, 1348, 1292, 1243, 1209, 1173, 1127, 1091, 1078, 1015, 1023, 993, 950, 909, 888, 810, 790, 776, 732, 719, 701, 689, 555, 416. – ¹HNMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.18$ (dt, $^2J = 4.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}} = 5.6 \text{ Hz}$, 2 H, 2''-H, 3''-H), 0.58 (dt, $^2J = 4.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}} = 5.6 \text{ Hz}$, 2 H, 2'''-H, 3'''-H), 0.64 (ddd, $^2J = 3.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}} = 5.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis}} = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, 2''-H, 3''-H), 0.77 (ddd, $^2J = 3.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}} = 5.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis}} = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, 2'''-H, 3'''-H), 1.86 (tt, $^3J = 5.6 \text{ Hz}$, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 1 H, 1'''-H), 2.12 (tt, $^3J = 5.6 \text{ Hz}$, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 1 H, 1''-H), 2.33 (dt, $^4J = 1.7 \text{ Hz}$, $^3J = 5.8 \text{ Hz}$, 2 H, 3-H), 4.86 (dq, $^2J = 1.7 \text{ Hz}$, $^4J = 1.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}} = 16.8 \text{ Hz}$, 1 H, 5-H), 4.92 (dq, $^2J = 1.7 \text{ Hz}$, $^4J = 1.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis}} = 10.2 \text{ Hz}$, 1 H, 5-H), 5.67 (tt, $^3J = 5.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis}} = 10.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}} = 16.8 \text{ Hz}$, 1 H, 4-H), 6.83–6.88 (m, 1 H, Aryl-H), 6.97 (m_c, 1 H, 2'-H), 7.17–7.20 (m, 2 H, Aryl-H). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 258 (37) [M⁺], 230 (100) [M⁺ – CH₂CH₂], 217 (61) [M⁺ – CH₂CH=CH₂], 189 (60) [M⁺ – CH₂CH₂ – CH₂CH=CH₂], 175 (42), 165 (83), 152 (94), 141 (32), 125 (47), 115 (30), 105 (22), 91 (29), 79 (23), 51 (11), 41 (32). – 258.7901 (korrekte HRMS).

1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-4-methoxybenzol (124g): Gemäß AAV6 wurden 0.143 mL (1.12 mmol) Dicyclopropylacetylen (**122**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-cyclo-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.141 mL (1.12 mmol) 4-Methoxybrombenzol (**126**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Dichlormethan = 5:1) ergab 98 mg (34%) der Titelverbindung ($R_f = 0.30$) als farbloses Öl. – IR (film): $\nu = 3080$ cm⁻¹ (C=C), 3002 (CH-Aryl), 2974, 2953, 2907, 2834 (OCH₃), 2063, 1887, 1727, 1668, 1637, 1607, 1574, 1510, 1464, 1441, 1384, 1284, 1244, 1175, 1104, 1037, 993, 939, 907, 870, 835, 758, 736, 667, 624, 605, 569. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.16$ (dt, ³J = 4.2 Hz, ³J = 5.5 Hz, 2 H, 2''-H*, 3''-H*), 0.54–0.63 (m, 4 H, 2'''-H*, 3'''-H*, 2''-H*, 3''-H*), 0.75 (mc, 2 H, 2'''-H*, 3'''-H*), 1.84 (tt, ³J = 5.5 Hz, ³J = 8.5 Hz, 1 H, 1'''-H*), 2.14 (tt, ³J = 5.5 Hz, ³J = 8.5 Hz, 1 H, 1''-H*), 2.36 (d, ³J = 6.1 Hz, 2 H, 3-H), 3.79 (s, 3 H, OCH₃), 4.82–4.93 (m, 2 H, 5-H), 5.68 (ddt, ³J = 6.1 Hz, ³J = 10.9 Hz, ³J = 17.1 Hz, 1 H, 4-H), 6.79 (d, ³J = 8.9 Hz, AB-System, 2 H, 3'-H, 5'-H), 6.87 (d, ³J = 8.9 Hz, AB-System, 2 H, 2'-H, 6'-H). – ¹³CNMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 4.65$ (–, 2 C, C-2''', C-3'''), 5.81 (–, 2 C, C-2'', C-3'''), 12.81 (+, C-1'''), 13.64 (+, C-1''), 35.58 (–, C-3), 55.09 (+, OCH₃), 112.87 (+, 2 C, C-3', C-5'), 114.46 (–, C-5), 130.57 (–, 2 C, C-2', C-6'), 132.09 (Cquart, C-1*), 133.36 (Cquart, C-2*), 137.96 (+, C-4), 139.42 (Cquart, C-1'), 160.81 (Cquart, C-4'). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 254 (10) [M⁺], 226 (100), 213 (64), 198 (11), 185 (39), 172 (25), 153 (22), 134 (23), 128 (28), 121 (49), 115 (46), 105 (12), 91 (33), 77 (35), 51 (13), 41 (42). – C₁₈H₂₂O (254.4): ber. C, 84.99; H, 8.72; gef. C, 84.73; H, 8.48.



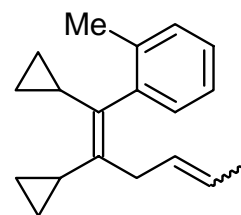
1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-4-fluorbenzol (124h): Gemäß AAV6 wurden 0.143 mL (1.12 mmol) Dicyclopropylacetylen (**122**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-cyclo-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.122 mL (1.12 mmol) 4-Bromfluorbenzol (**127**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 119 mg (44%) der



Titelverbindung ($R_f = 0.38$) als farbloses Öl. – IR (film): $\nu = 3083 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 3008 (Aryl-CH), 2930, 1900, 1725, 1600, 1508, 1499, 1412, 1384, 1224, 1157, 1093, 1062, 1031, 995, 840, 753, 594, 546, 517. – $^1\text{HNMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.12$ (dt, $^2J = 4.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}} = 5.5 \text{ Hz}$, 2 H, 2''-H, 3''-H), 0.56 (dt, $^2J = 4.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}} = 5.5 \text{ Hz}$, 2 H, 2'''-H, 3'''-H), 0.59 (ddd, $^2J = 4.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}} = 5.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis}} = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H, 2''-H, 3''-H), 0.74 (ddd, $^2J = 4.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}} = 5.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis}} = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H, 2'''-H, 3'''-H), 1.84 (tt, $^3J = 5.5 \text{ Hz}$, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 1 H, 1'''-H), 2.12 (tt, $^3J = 5.5 \text{ Hz}$, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 1 H, 1''-H), 2.31 (dt, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, $^3J = 6.2 \text{ Hz}$, 2 H, 3-H), 4.83 (dq, $^2J = 1.5 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}} = 16.5 \text{ Hz}$, 1 H, 5-H), 4.87 (dq, $^2J = 1.5 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis}} = 10.5 \text{ Hz}$, 1 H, 5-H), 5.67 (tt, $^3J = 6.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis}} = 10.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}} = 16.5 \text{ Hz}$, 1 H, 4-H), 6.87–6.99 (m, 4 H, Aryl-H). – $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 4.73$ (–, 2 C, C-2''', C-3'''), 5.81 (–, 2 C, C-2'', C-3'''), 12.81 (+, C-1'''), 13.59 (+, C-1'''), 35.39 (–, C-3), 114.40 (+, d, $^2J = 21.0 \text{ Hz}$, 2 C, C-3', C-5'), 114.65 (–, C-5), 131.02 (+, d, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 2 C, C-2', C-6'), 133.96 (Cquart, C-1*), 135.71 (Cquart, d, $^4J = 3.4 \text{ Hz}$, C-2*), 137.56 (+, C-4), 138.78 (Cquart, C-2*), 161.38 (Cquart, d, $^1J = 244.4 \text{ Hz}$, C-4'). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 242 (6) [M^+], 214 (30), 201 (18), 190 (33), 173 (21), 165 (26), 147 (25), 133 (24), 123 (100), 109 (41), 95 (39), 69 (65), 41 (51). $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{F}$ (242.3): ber. C, 84.26; H, 7.90; gef. C, 84.30; H, 7.60.

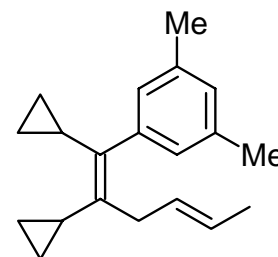
2.10. Synthesen zu Kapitel 3.5.

(1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)-2-methylbenzol (**132a**): Gemäß AAV6 wurden 0.143 mL (1.12 mmol) Dicyclopropylacetylen (**122**), 0.113 mL (1.12 mmol) 3-Chlorbuten (**131**), 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-cyclo-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.152 mL (1.12 mmol) 2-Methylbrombenzol (**133**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 79 mg (28%) der Titelverbindung ($R_f = 0.35$) als farbloses Öl. Das *E/Z*-Verhältnis betrug 3:1. (*E*)-Isomer: – IR (film): $\nu = 3084 \text{ cm}^{-1}$, 3068, 3008, 2973, 2928, 2737, 1918, 1724, 1671, 1599, 1486, 1456, 1379, 1239, 1175, 1100, 1055, 1027, 991, 972, 943, 867, 817, 753, 733, 646, 470. – $^1\text{HNMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.08$ (dt, $^3J = 5.5 \text{ Hz}$, $^3J = 9.5 \text{ Hz}$, 1 H, *cPr*-H), 0.25 (dt, $^3J = 5.2 \text{ Hz}$, $^3J = 9.2 \text{ Hz}$, 1 H, *cPr*-H), 0.46–0.82 (m, 6 H, *cPr*-H), 1.58 (d, $^3J = 6.1 \text{ Hz}$, 2 H,



6-H), 1.83 (tt, $^3J = 5.5$ Hz, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, 1'''-H*), 2.15 [s, 3 H, Ph(CH₃)], 2.15–2.27 (m, 3 H, 3-H, 1''-H*), 2.19 (mc, 1 H, 1''-H*), 5.06–5.34 (m, 2 H, 4-H, 5-H), 6.79 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 1 H, Aryl-H), 7.02–7.16 (m, 3 H, Aryl-H). – ¹³CNMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 4.05 (–, C-2''*), 4.45 (–, C-3''*), 5.69 (–, C-2''*), 5.77 (–, C-3''*), 12.66 (+, C-1''*), 12.96 (+, C-1''*), 17.90 (–, C-6), 19.53 (+, PhCH₃), 34.80 (C-3), 124.75 (+, Phenyl-C*), 124.92 (+, C-4*), 126.39 (+, Phenyl-C*), 129.32 (+, Phenyl-C), 129.59 (+, Phenyl-C*), 129.92 (+, C-5*), 133.70 (Cquart, C-1*), 136.65 (Cquart, C-2*), 138.10 (Cquart, Phenyl-C), 138.78 (Cquart, Phenyl-C). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 252 (18) [M⁺], 237 (7), 223 (9), 211 (22), 197 (39), 181 (37), 169 (46), 155 (48), 145 (57), 129 (100), 105 (91), 91 (96), 69 (67), 65 (31), 41 (62). – C₁₉H₂₄ (252.4): ber. C, 90.42; H, 9.58; gef. C, 90.40; H, 9.20.

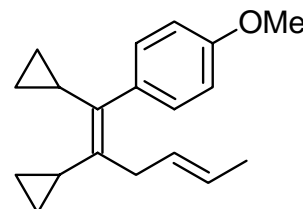
1-(1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)-3,5-dimethylbenzol (132b): Gemäß AAV6 wurden 0.143 mL (1.12 mmol) Dicyclopropylacetylen (**122**), 0.113 mL (1.12 mmol) 3-Chlorbuten (**131**), 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetra-isopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid



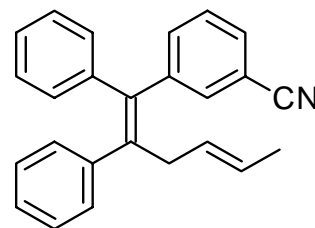
(2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-cyclo-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.152 mL (1.12 mmol) 3,5-Dimethylbrombenzol (**119**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 110 mg (37%) der Titelverbindung (*R_f* = 0.35) als farbloses Öl. Das *E/Z*-Verhältnis betrug 4:1. (*E*)-Isomer: – IR (film): ν = 3083 (C=C) cm⁻¹, 3006 (Aryl-CH), 2971, 2919, 2863, 2733, 1726, 1672, 1600, 1449, 1377, 1324, 1254, 1174, 1028, 968, 898, 854, 819, 761, 708, 598, 456. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.21 (dt, $^3J = 4.0$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz, 2 H, 2''-H*, 3''-H*), 0.56–0.64 (m, 4 H, 2'''-H*, 3'''-H*, 2''-H*, 3''-H*), 0.76 (mc, 2 H, 2'''-H*, 3'''-H*), 1.62 (d, $^3J = 5.5$ Hz, 3 H, 6-H), 1.84 (tt, $^3J = 5.6$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H, 1'''-H*), 2.13 (tt, $^3J = 5.6$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H, 1''-H*), 2.29 [s, 6 H, Ph(CH₃)₂], 2.30 (d, 2 H, 3-H), 5.15–5.37 (m, 2 H, 4-H, 5-H), 6.57 (s, 2 H, 2'-H, 6'-H), 6.84 (s, 1 H, 4'-H). – ¹³CNMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 4.76 (–, 2 C, C-2''*, C-3''*), 5.71 (–, 2 C, C-2'', C-3''*), 12.81 (+, C-1''*), 13.47 (+, C-1''*), 17.89 (+, C-6), 21.25 [+ , 2 C, Ph(CH₃)₂], 34.59 (–, C-3), 124.73 (+, C-5*), 127.42 (+, 2 C, C-2', C-6'), 127.48 (+, C-4'), 130.30 (+, C-4*), 133.69 (Cquart, C-1*), 136.59 (Cquart, 2 C, C-3', C-5'), 139.36 (Cquart, C-2*), 139.81 (Cquart, C-1'). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 266 (44) [M⁺], 238 (100) [M⁺ – CHCH₃], 223 (37), 211 (64) [M⁺ – *c*Propyl], 195 (38), 183 (66), 169 (43), 165 (36),

145 (24), 133 (95), 119 (83), 105 (56) $[\text{Ph}(\text{CH}_3)_2^+ - \text{H}]$, 91 (38), 77 (27), 55 (24), 41 (24). – $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}$ (266.4): ber. C, 90.16; H, 9.48; gef. C, 90.4; H, 9.61.

1-(1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)-4-methoxybenzol (**132c**): Gemäß AAV6 wurden 0.143 mL (1.12 mmol) Dicyclopropylacetylen (**122**), 0.113 mL (1.12 mmol) 3-Chlorbuten (**131**), 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et_2O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-cyclo-hexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 0.141 mL (1.12 mmol) 4-Methoxybrombenzol (**126**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Dichlormethan = 5:1) ergab 104 mg (35%) der Titelverbindung ($R_f = 0.25$) als farbloses Öl. Das *E/Z*-Verhältnis betrug 2.7:1. (*E*)-Isomer: – IR (film): $\nu = 3079 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 3003 (CH-Aryl), 2958, 2934, 2838 (OCH_3), 1734, 1700, 1684, 1653, 1606, 1510, 1457, 1377, 1277, 1245, 1175, 1108, 1040, 967, 834, 824, 810, 736, 702, 557, 515. – ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.18$ (dt, $^3J = 4.3 \text{ Hz}$, $^3J = 5.8 \text{ Hz}$, 2 H, 2''-H*, 3''-H*), 0.56–0.64 (m, 4 H, 2'''-H*, 3'''-H*, 2''-H*, 3''-H*), 0.76 (mc, 2 H, 2'''-H*, 3'''-H*), 1.62 (d, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, 2 H, 6-H), 1.84 (tt, $^3J = 5.5 \text{ Hz}$, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 1 H, 1'''-H*), 2.14 (tt, $^3J = 5.5 \text{ Hz}$, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 1 H, 1''-H*), 2.32 (d, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, 2 H, 3-H), 3.79 (s, 3 H, OCH_3), 5.19–5.36 (m, 2 H, 4-H, 5-H), 6.81 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, AB-System, 2 H, 3'-H, 5'-H), 6.88 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, AB-System, 2 H, 2'-H, 6'-H). – ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 4.64$ (–, 2 C, C-2''', C-3'''), 5.75 (–, 2 C, C-2'', C-3''*), 12.88 (+, C-1'''), 13.66 (+, C-1''*), 17.89 (+, C-6), 34.48 (–, C-3), 55.04 (+, OCH_3), 112.87 (+, 2 C, C-3', C-5'), 124.77 (+, C-5*), 130.26 (+, C-6*), 130.65 (+, C-2', C-6'), 132.26 (Cquart, C-2*), 134.30 (Cquart, C-1*), 138.76 (Cquart, C-1*), 157.83 (Cquart, C-4'). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 268 (6) $[\text{M}^+]$, 240 (52) $[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2]$, 227 (32), 213 (14), 198 (5), 185 (19), 176 (27), 159 (10), 145 (9), 135 (100), 121 (53), 115 (13), 91 (14), 77 (29), 69 (13), 55 (8), 41 (18).



1-(1,2-Diphenylhexa-1,4-dienyl)-3-benzonitril (**132d**): Gemäß AAV6 wurden 150 mg (0.84 mmol) Diphenylacetylen (**88**), 0.85 mL (0.84 mmol) 3-Chlorbuten (**131**), 0.25 mL (0.84 mmol) Titan-tetraiso-propylat, 0.84 mL (1.68 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid



30 mg (0.082 mmol) 2-Di-*cyclo*-hexylphosphino-2'-methyl-biphenyl (**92c**) und 138 mg (0.76 mmol) 3-Brombenzonitril (**120**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Dichlor-methan = 4:1) ergab 115 mg (41%) der Titelverbindung ($R_f = 0.20$) als gelben Feststoff. Das *E/Z*-Verhältnis betrug 2.4:1. (*E*)-Isomer: – IR (KBr): $\nu = 3057 \text{ cm}^{-1}$, 3023, 2971, 2917, 2230 (CN), 1724, 1669, 1598, 1576, 1491, 1478, 1419, 1378, 1266, 1178, 1157, 1076, 1030, 1000, 970, 914, 801, 738, 701, 622, 595, 562, 463. – ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.62$ (d, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, 3 H, 6-H), 3.16 (d, $^3J = 5.5 \text{ Hz}$, 2 H, 3-H), 5.28–5.47 (m, 2 H, 4-H, 5-H), 6.85–6.88 (m, 2 H, Aryl-H), 7.03–7.08 (m, 3 H, Aryl-H), 7.12–7.21 (m, 5 H, Aryl-H), 7.45–7.65 (m, 4 H, Aryl-H). – ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 18.32$ (+, C-6), 39.59 (–, C-3), 112.50 (Cquart, C-3'), 119.15 (Cquart, CN), 126.71 (+, Phenyl-C), 126.91 (+, Phenyl-C), 127.06 (+, Phenyl-C), 128.00 (+, 2 C, Phenyl-C), 128.18 (+, 2 C, Phenyl-C), 128.27 (+, Phenyl-C), 129.23 (+, Phenyl-C), 129.87 (+, 2 C, Phenyl-C), 130.71 (+, C-4*), 131.03 (+, 2 C, C-5*), 133.66 (+, Phenyl-C*), 134.49 (+, Phenyl-C*), 138.17 (Cquart, Phenyl-C*), 140.76 (Cquart, C-1*), 141.87 (Cquart, C-2*), 142.14 (Cquart, Phenyl-C), 144.64 (Cquart, Phenyl-C). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 335 (43) [M^+], 320 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 306 (26), 277 (6), 257 (5), 244 (17), 207 (22), 165 (5), 143 (18), 130 (37), 105 (76), 83 (69), 77 (40) [Ph^+], 49 (100). – 323.4366 (korrekte HRMS).

2.11. Synthesen zu Kapitel 3.6.

3-(2-Allyl-1-trimethylsilyloct-1-enyl)-benzonitril (**137a**) und 3-[1-(1-Trimethylsilylbut-3-enyliden)-heptyl]-benzonitril (**137b**): Gemäß AAV6 wurden 0.262 mL (1.12 mmol) 1-(Trimethylsilyl)-1-octin (**135**), 0.091 mL (1.1 mmol) Allylchlorid, 0.331 mL (1.12 mmol) Titan-tetraisopropylat, 1.09 mL (2.24 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid (2.0 M Lösung in Et₂O), 10 mg (0.045 mmol) Palladiumacetat, 30 mg (0.082 mmol) 2-Di-cyclohexylphosphino-2'-methylbiphenyl (**92c**) und 204 mg (1.12 mmol) 3-Brombenzonitril (**120**) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Dichlormethan = 2:1) ergab 172 mg (47%) der Titelverbindungen ($R_f = 0.30$) als farbloses Öl als Isomerengemisch im Verhältnis **137a/137b** = 1:1.7.

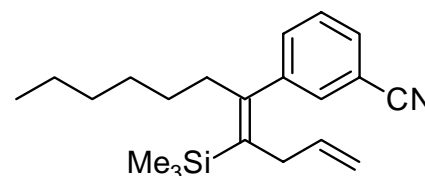
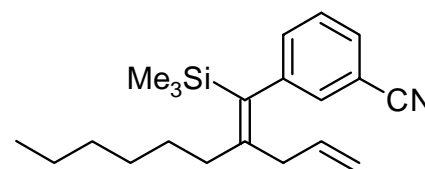
3-(2-Allyl-1-trimethylsilyloct-1-enyl)-benzonitril (**137a**):

– IR (film): $\nu = 3078 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 2955, 2928, 2857,

2230, 1718, 1637, 1600, 1573, 1475, 1467, 1408, 1378, 1250, 1148, 1094, 994, 966, 914, 839, 797, 760, 724, 699, 629, 562, 474. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.02$ [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.81 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, 11-H), 1.01–1.36 (m, 8 H, 7-H, 8-H, 9-H 10-H), 1.77 (mc, 2 H, 6-H), 3.04 (d, ³J = 6.4 Hz, 2 H, 3-H), 5.07–5.17 (m, 2 H, 1-H), 5.81 (ddt, ³J = 6.4 Hz, ³J = 10.4 Hz, ³J = 16.8 Hz, 1 H, 2-H), 7.12 (dt, ⁴J = 1.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, 1 H, 6'-H), 7.18 (t, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, 2'-H), 7.37 (t, ³J = 7.5 Hz, 1 H, 5'-H), 7.45 (dt, ⁴J = 1.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, 1 H, 4'-H). ¹³CNMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 0.71$ [+ , Si(CH₃)₃], 13.97 (+, C-11), 22.39 (–, C-10), 28.17 (–, C-9*), 29.15 (–, C-8*), 31.34 (–, C-7*), 33.08 (–, C-6), 39.23 (–, C-3), 111.89 (Cquart, C-3'), 116.53 (–, C-1), 119.22 (Cquart, CN), 128.68 (+, C-4'*), 128.73 (+, C-5'*), 131.45 (+, C-2'), 132.78 (+, C-2'), 136.40 (+, C-2), 138.14 (Cquart, C-5), 146.75 (Cquart, C-1'), 152.63 (Cquart, C-4) . – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 325 (23) [M⁺], 310 (18) [M⁺ – CH₃], 284 (20) [M⁺ – CH₃ – CN], 254 (37) [M⁺ – 3xCH₃ – CN], 240 (8), 160 (9), 147 (5), 73 (100) [TMS⁺], 59 (14), 45 (6), 41 (4).

3-[1-(1-Trimethylsilylbut-3-enyliden)-heptyl]-benzonitril (**137b**): – IR (film):

$\nu = 3079 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 2956, 2928, 2858, 2230, 1729, 1687, 1637, 1600, 1573, 1475, 1467, 1409, 1378, 1250, 1170, 1095, 997, 968, 911, 839, 800, 760, 726, 698, 630, 600, 471. – ¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.03$ [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.91 (t, ³J = 6.7 Hz, 3 H, 11-H), 1.24–1.54 (m, 8 H, 7-H, 8-H, 9-H 10-H), 2.25 (mc,



2 H, 6-H), 2.55 (dt, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 6.7$ Hz, 2 H, 3-H), 4.85 (dq, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 16.8$ Hz, 1 H, 1-H), 4.93 (dq, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 10.1$ Hz, 1 H, 1-H), 5.81 (ddt, $^3J = 6.4$ Hz, $^3J = 10.1$ Hz, $^3J = 16.8$ Hz, 1 H, 2-H), 7.11 (dt, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H, 6'-H), 7.17 (t, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, 2'-H), 7.35 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H, 5'-H), 7.44 (dt, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H, 4'-H). – ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): $\delta = 0.73$ [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 14.06 (+, C-11), 22.61 (–, C-10), 29.22 (–, C-9*), 29.63 (–, C-8*), 31.79 (–, C-7*), 35.34 (–, C-6), 37.89 (–, C-3), 111.89 (Cquart, C-3'), 115.74 (–, C-1), 119.22 (Cquart, CN), 128.70 (+, C-4'*), 128.82 (+, C-5'*), 131.40 (+, C-2'), 132.70 (+, C-6'), 135.92 (+, C-2), 137.82 (Cquart, C-5), 146.65 (Cquart, C-1'), 152.43 (Cquart, C-4). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 325 (24) [M^+], 310 (14) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 284 (19) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CN}$], 254 (35) [$\text{M}^+ - 3\text{xCH}_3 - \text{CN}$], 240 (8), 160 (13), 117 (7), 73 (100) [TMS^+], 59 (12), 45 (7), 41 (6). – $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{SiN}$ (325.6): ber. C, 77.47; H, 9.60; N, 4.30; gef. C, 77.25; H, 9.61; N, 4.27.

D. Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wurden intramolekulare Titan-vermittelte Cyclopropanierungsreaktionen von Carbonsäureamiden nach einer von DE MEIJERE et al. entwickelten Methode durchgeführt.

Zur Verbesserung der literaturbekannten Synthese von *exo*-2-Benzyl-6-vinyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (**50**) aus (*E*)-*N*-Benzyl-*N*-hexa-3,5-dienylformamid [(*E*)-**49**] wurde der konfigurationsisomere Cyclisierungsvorläufer (*Z*)-*N*-Benzyl-*N*-hexa-3,5-dienylformamid [(*Z*)-**49**] synthetisiert und unter den Bedingungen der Titan-vermittelten Cyclopropanierung umgesetzt. Mit einer Ausbeute von 32% konnte gegenüber der Cyclisierung von (*E*)-**49** keine signifikante Verbesserung erreicht werden. In einem weiteren Optimierungsversuch ergab die Cyclopropanierung des ebenfalls isomeren Vorläufers *N*-Benzyl-*N*-(3-methylenpent-4-enyl)formamid (**62**), der in vier Stufen aus 2-Chlorbutadien dargestellt wurde, nicht das erwartete Produkt **50**, sondern in geringer Ausbeute das bicyclische *N*-Benzyl-5-methylen-2-azabicyclo[4.1.0]heptan (**68**).

Durch eine neuartige Titan-vermittelte Carbomagnesierung wurden aus *N*-Benzylpyrrolin unter Ringöffnung 2-Alkyl-3-butenylamine synthetisiert, die durch Reaktion mit Ameisensäureethylester zu den *N*-Benzyl-*N*-(2-alkylbut-3-enyl)formamiden **74a-d** (Alkyl R: Et, *i*Pr, *sec*Bu, *c*Pen) umgesetzt wurden. Unter den oben erwähnten Bedingungen der Titan-vermittelten Cyclopropanierung konnten die Formamide **74a-d** in Ausbeuten von 74–85% zu den *N*-Benzyl-4-alkyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexanen **75a-d** transformiert werden. Dabei wurden **75a-d** in *exo/endo*-Verhältnissen von 3:1 (Alkyl = Et) bis 10:1 (Alkyl = *sec*Bu) gebildet.

Im zweiten Teil der Arbeit sollten verschiedene Titan-Komplexe ungesättigter Verbindungen unter Palladium-Katalyse mit Arylhalogeniden gekuppelt werden.

Unter Verwendung verschiedener Katalysatoren wurden Kupplungsversuche von (η^2 -Diphenylacetylen)titanocen **90** mit Brombenzol durchgeführt. Nur der Einsatz des Katalysators Palladiumdibenzylidenaceton mit 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methylbiphenyl **92a** bzw. 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl **92b** ergab Spuren des Produktes 1,1,2-Triphenylethen (**91**). Die Insertion von Diphenylacetylen in die Titan-Kohlenstoff-Bindung von

90 verminderte den Anteil von **91** in der Reaktionsmischung dramatisch und war damit verantwortlich für die schlechte Ausbeute an **91**.

Die anvisierte Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion konnte schließlich durch den Einsatz von (η^2 -Diphenylacetylen)titandiisopropylat (**97**) erreicht werden. Unter Verwendung des Katalysators Palladiumdibenzylidenaceton mit 2-Di-*t*-butylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92b**) wurde aus der Reaktion von **97** mit 3-Bromtoluol in mäßiger Ausbeute von 31% (1,2-Diphenyl-vinyl)-3-methylbenzol (**98**) isoliert. Der die Ausbeute limitierende Faktor war auch hier die eingeschränkte Verfügbarkeit von **97** durch Insertion von Diphenylacetylen (**88**) in die Titan-Kohlenstoffbindung von **97**. In einer intramolekularen Variante dieser Reaktion wurde aus 1-Phenyl-4-(2'-bromphenyl)-1-butin (**102**) in schlechter Ausbeute das bicyclische Kupplungsprodukt 1-Benylidenindan (**107**) erhalten.

In einer neuartigen Palladium-katalysierten Dreikomponenten-Reaktion konnten verschiedene aus einem Alkin und einem Allylhalogenid generierte Vinyltitan-Komplexe des Typs **27** mit Brombenzol-Derivaten gekuppelt werden. Ausgehend von Diphenylacetylen und Allylchlorid wurden die (1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)benzol-Derivate **116a-f** durch Katalyse mit Palladiumacetat und 2-Dicyclohexylphosphino-2'-methoxybiphenyl (**92c**) in Ausbeuten von 19–42% dargestellt. In analoger Weise erhielt man aus Dicyclopropylacetylen (**122**), Allylchlorid und verschiedenartig substituierten Brombenzol-Derivaten eine Reihe von (1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)benzol-Derivaten (**124a-h**). Die Produktpalette konnte um die Gruppe der (1,2-Diphenylhexa-1,4-dienyl)benzol- bzw. (1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)benzol-Derivate **132d** und **132a-c** erweitert werden, indem zur Bildung des Vinyltitan-Komplexes des Typs **27** statt Allylchlorid 2-Chlorbuten (**131**) verwendet wurde. Bei Einsatz des unsymmetrischen 1-(Trimethylsilyl)-1-octins (**135**) wurden in einem Verhältnis von 1:1.7 die regioisomeren Produkte 3-(2-Allyl-1-trimethylsilyloct-1-enyl)benzonnitril (**137a**) und 3-[1-(1-Trimethylsilylbut-3-enyliden)-heptyl]benzonnitril (**137b**) isoliert. Terminale Alkine können nicht für die Kupplungsreaktion verwendet werden, wie erfolglose Versuche mit Cyclopropylacetylen, 1-Octin und Phenylacetylen zeigten.

E. Literatur und Anmerkungen

- [1] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1320–1367.
- [2] (a) D. Yang, Y.-C. Yip, M.-W. Tang, M.-K. Wong, J.-H. Zheng, K.-K. Cheung, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 491–492. (b) D. Yang, M.-K. Wong, Y.-C. Yip, X.-C. Wnag, M.-W. Tang, J.-H. Zheng, K.-K. Cheung, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5943–5952. (c) Y. Tu, Z.-X. Wang, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9806–9807. (d) S. E. Denmark, Z. Wu, *Synlett* **1999**, 847.
- [3] (a) Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615. (b) U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 496. (c) C. Agami, F. Meyneir, C. Puchot, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1031–1038
- [4] K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243–4244.
- [5] CN-Kupplungen: (a) F. Y. Kwong, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 793–796. (b) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1999**, *38*, 2413–2416. (c) L. Jiang, G. E. Job, A. Klapars, A., S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3667–3669.
- [6] CO-Kupplungen: (a) G. Nordmann, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4978–4979. (b) M. Wolter, G. Nordmann, G E. Job, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 973–976. (c) Übersichtsartikel: A. R. Muci, S. L. Buchwald, *Topics in Current Chemistry*, N. Miyaura, Ed., Springer-Verlag: Berlin, Germany, **2001**, *Vol. 219*, 131–209.
- [7] (a) J. F. Hartwig, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2046. (b) Q. Shelby, N. Kataoka, G. Mann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10718.
- [8] (a) R.F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345–390. (b) J. Tsuji, *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer-Verlag, Berlin **1980**. (c) S. Bräse, A. de Meijere in *Metal-Catalysed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim **1998**, 99–166.
- [9] (a) V. Farina, V. Krishnamurty, W. J. Scott, *Org. React.* **1997**, *50*, 1–65. (b) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524. (c) T. N. Mitchell in *Metal-Catalysed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim **1998**, 167–202.

- [10] (a) A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 178–184. (b) A. Suzuki, *Organic Synthesis in Japan, Past, Present and Future*, Tokyo Kagaku Dozin, Tokyo **1992**, 441.
- [11] A. Fürstner, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2582–2609.
- [12] Zur Taxol-Synthese siehe: (a) K.C. Nicolaou, Z. Yang, J. J. Liu, H. Ueno, P. G. Nantermet, R. K. Guy, C. F. Clairborne, J. Renaud, E. A. Couladouros, K. Paolvannan, E. J. Sorensen, *Nature (London)* **1994**, 367, 630–633. (b) K. C. Nicolaou, R. K. Guy, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2079. (c) R. A. Holton, C. Somoza, H.-B. Kim, F. Liang, R. J. Biediger, P. D. Boatman, M. Shindo, C. C. Smith, S. Kim, H. Nadizadeh, Y. Suzuki, C. Tao, P. Vu, S. Tang, P. Zhang, K. K. Murthi, L. N. Gentile, J. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1597–1598. (d) J. J. Masters, J. T. Link, L. B. Snyder, W. B. Young, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1723.
- [13] (a) M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, 1. Aufl., Springer, Berlin **1986**. (b) D. Seebach, B. Weidmann, L. Widler, in *Modern Synthetic Methods. Transition Metal in Organic Synthesis*, Ed.: R. Scheffald, Otto Salle Verlag, Frankfurt **1983**, 3, 217. (c) C. Ferreri, G. Palumbo, R. Caputo, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Eds.: B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press, Oxford **1991**, 1, 139–172.
- [14] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6392–6394.
- [15] Palladium-Preis am 9.12.2003: 209 US\$/Feinunze
- [16] Ferrotitan-Preis am 9.12.2003: 8.21 US\$/kg
- [17] Übersicht: (a) R. O. Duthaler, A. Hafner in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 1, M. Beller, C. Bolm, Eds, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 447.
- [18] (a) O. G. Kulinkovich, S. V. Sviridov, D. A. Vasilevski, T. S. Prityckaja, *Zh. Org. Khim.* **1989**, 25, 2244–2245. (b) O.G. Kulinkovich, S. V. Sviridov, D. A. Vasilevski, *Synthesis* **1991**, 234. (c) C. M. Williams, A. de Meijere, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 3699–3702. (d) C. M. Williams, V. Chaplinski, P. R. Schreiner, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7695–7698. (e) G.-D. Tebben, C. Stratmann, K. Rauch, C. M. Williams, A. de Meijere, *Org. Lett.* **2003**, 5, 483–485. (f) A. de Meijere, C. M. Williams, A. Kourdioukov, S. V. Sviridov, V. Chaplinski, M. Kordes, A. I. Savchenko, C. Stratmann, M. Noltemeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3789–3801. (g) M. Gensini, S. I. Kozhushkov, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, M. Es-Sayed, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2499–2507.
- [19] J. H. Lee, C. H. Chang, H. Kim, J. K. Cha, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 291–292.

- [20] (a) V. Chaplinski, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 491–492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 413–414. (b) V. Chaplinski, H. Winsel, M. Kordes, A. de Meijere, *Synlett* **1997**, 111–114.
- [21] (a) V. Chaplinski, *Dissertation*, Universität Göttingen **1997**. (b) M. Kordes, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen **1996**. (c) H. Winsel, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen **1997**. (d) M. Kordes, *Dissertation*, Universität Göttingen **1999**. (e) H. Winsel, *Dissertation*, Universität Göttingen **2000**. (f) R. Langer, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen **2000**.
- [22] J. Lee, J. K. Cha, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1584–1585.
- [23] E. Vilmaier, T. Goerz, *Synthesis* **1998**, 739–744.
- [24] (a) J. P. Parrish, D. B. Kastrinsky, I. Hwang, D. L. Boger, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8984–8990. (b) T. Bando, H. Iida, Z.-F. Tao, A. Narita, N. Fukuda, T. Yamori, H. Sugiyama, *Chem. & Bio.* **2003**, *10*, 751–758. (c) K. Yamada, T. Kurokawa, H. Tokuyama, F. Hidetoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6630–6631.
- [25] M. Gensini, S. I. Kozhushkov, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, M. Es-Sayed, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2499–2507.
- [26] Übersicht: (a) O. G. Kulinkovich, A. de Meijere, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2789–2834. (b) F. Sato, H. Urabe, S. Okamoto, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2835–2886.
- [27] (a) K. Harada, H. Urabe, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3203–3206. (b) T. Hamada, D. Suzuki, H. Urabe, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7342–7344. (c) V. Launay, I. Beaudet, J.-P. Quintard, *Synlett* **1997**, 821.
- [28] (d) N. L. Hungerford, W. Kitching, *Chem. Commun.* **1996**, 1697. (e) N. L. Hungerford, W. Kitching, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1839.
- [29] Y. Gao, Y. Yoshida, F. Sato, *Synlett* **1997**, 1353–1354.
- [30] (a) A. Kasatkin, T. Nakagawa, S. Okamoto, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3881–3882. (b) S. Hikichi, Y. Gao, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2867–2870. (c) A. Kasatkin, F. Sato, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2848.
- [31] (a) S. Yamaguchi, R.-Z. Jin, K. Tamao, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10060–10062. (b) E. Block, M. Birringer, C. He, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1604–1607. (c) H. Urabe, T. Hata, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4261–4264. (d) Y. Yamamoto, T. Ohno, K. Itoh, *Chem. Commun.* **1999**, 1543–1544.
- [32] (a) Y. Takayama, Y. Gao, F. Sato, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 851. (b) Y. Takayama, S. Okamoto, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8351. (c) T. Yamazaki, H. Urabe, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7333–7336. (d) A. D.

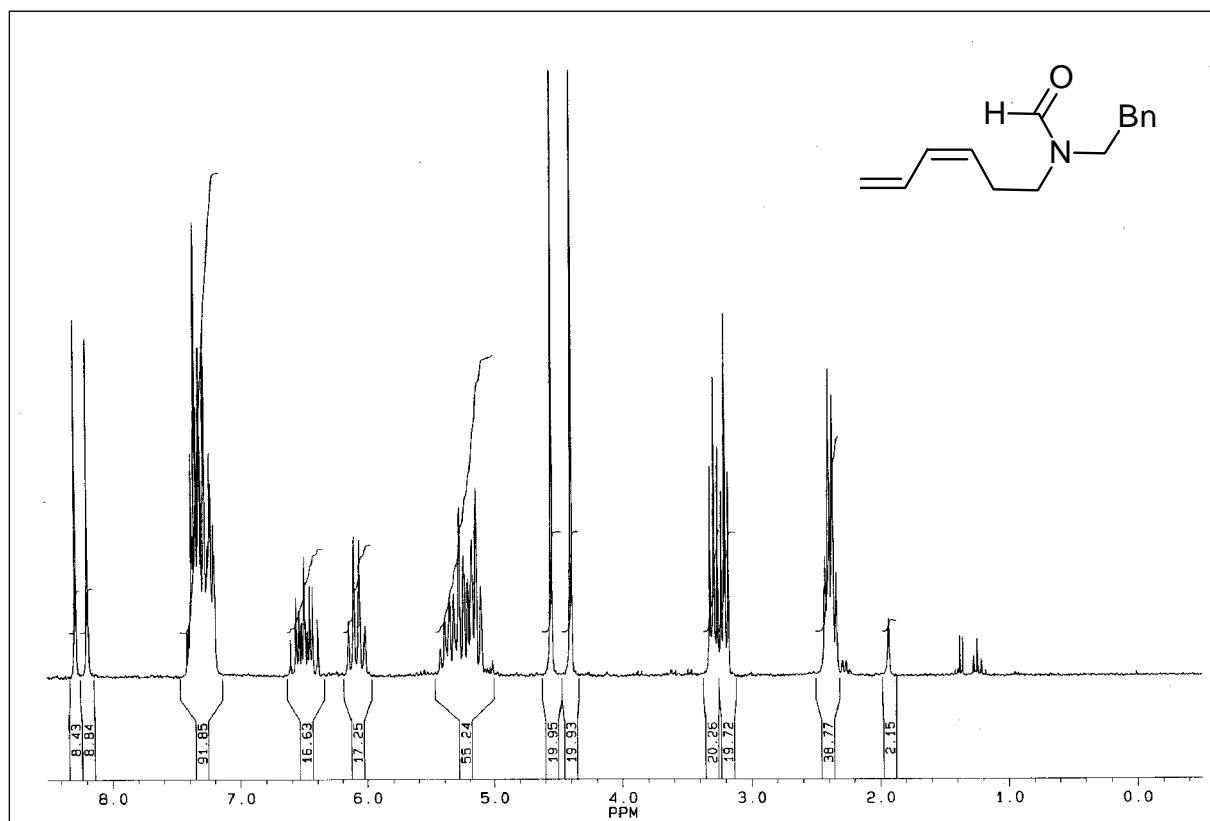
- Campbell, T. M. Raynham, R. J. K. Taylor, *Chem. Commun.* **1999**, 245. (e)
Y. Takayama, S. Okamoto, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3559–3560. (f)
S. Okamoto, Y. Takayama, Y. Gao, F. Sato, *Synthesis* **2000**, 975–979.
- [33] Urabe, H.; Sato, F. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6756.
- [34] N. Okukado, D. E. Van Horn, W. L. Klima, E. Negishi, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1027–1030.
- [35] R. Hara, Y. Nishihara, P. D. Landré, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 447–450.
- [36] (a) Kupfer-katalysierte Sn²⁺-Allylierung: M. Arai, B. H. Lipshutz, E. Nakamura, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5709–5718. (b) Palladium-katalysierte Allylierung: A. N. Kasatkin, A. N. Kulak, G. A. Tolstikov, S. I. Lomakina, *Izv. Akad. Nauk., Ser. Khim.* **1988**, 2159–2166; *Chem. Abstr.* **1989**, *110*, 231227. (c) Siehe auch: A. N. Kasatkin, A. Kulak, G. A. Tolstikov, *Izv. Akad. Nauk., Ser. Khim.* 1987, 391–396; *Chem. Abstr.* **1988**, *108*, 38014.
- [37] J. W. Han, N. Tokunaga, T. Hayashi, *Synlett* **2002**, *6*, 871–874.
- [38] D. Sun, L. H. Hurley, *Biochemistry* **1992**, *31*, 2822–2829.
- [39] L. H. Hurley, M. A. Warpehoski, C.-S. Lee, J. P. McGovren, T. A. Scahill, R. C. Kelly, M. A. Mitchell, N. A. Wicnienski, I. Gebhard, P. D. Johnson, V. S. Bradford, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4633–4649.
- [40] A. de Meijere, C. M. Williams, A. Kourdioukov, S. V. Sviridov, V. Chaplinski, M. Kordes, A. I. Savchenko, C. Stratmann, M. Noltemeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3789–3801.
- [41] M. Gensini, S. I. Kozhushkov, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, M. Es-Sayed, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2499–2507.
- [42] S. Okamoto, M. Iwakubo, K. Kobayashi, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6984–6990.
- [43] G.-D. Tebben, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen, **2000**.
- [44] C. M. Williams, V. Chaplinski, P. R. Schreiner, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7695–7698.
- [45] E.-i. Negishi, T. Takahashi, *Synthesis* **1988**, 1–19.
- [46] G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 506–509.
- [47] Herrn Karsten Rauch sei gedankt für die Darstellung des Vorläufers (*Z*)-**49** sowie für die Ausführung der anschließenden Cyclisierung zu **50**.

- [48] R. Rossi, A. Carpita, M. G. Qurici, M. L. Gaudenzi, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 631–637.
- [49] M. H. P. J. Aerrsens, R. van der Heiden, S. Heus, L. Brandsma, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 3421–3425.
- [50] S. F. Martin, S. A. Williamson, R. P. Gist, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5170–5180.
- [51] Darstellung Mesylat aus Oxiran
- [52] (a) U. M. Dzhemilev, O. S. Vostrikova, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 43–51. (b) H. Lehmkuhl, *Bull. Soc. Chim. Fr. II* **1967**, 87.
- [53] (a) A. H. Hoveyda, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5079–5080. (b) A. F. Hourri, M. T. Didiuk, Z. Xu, N. R. Horan, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6614–6624. (c) D. P. Lewis, R. J. Whitby, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4541–4550. (d) N. Uesaka, M. Mori, K. Okamura, T. Date, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4542–4547.
- [54] M. Schlosser (Editor), *Organometallics in Synthesis*, Wiley, New York **1994**.
- [55] (a) E. Negishi, D. E. Van Horn, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3168–3170. (b) P. Vincent, J. P. Beaucourt, L. Pichat, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 63–64.
- [56] V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. J. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197–206.
- [57] C. Lefeber, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 179–188.
- [58] H. G. Alt, G. S. Hermann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 159–169.
- [59] M. L. Steigerwald, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5027–5041.
- [60] R. Mizojiri, H. Urabe, F. Sato, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6217–6222.
- [61] K. Harada, H. Urabe, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3203–3206.
- [62] Y. Gao, K. Harada, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5913–5916.
- [63] M. G. Thorn, J. E. Hill, S. A. Waratuke, E. S. Johnson, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8630–8641.
- [64] N. Mézailles, N. Avarvari, D. Bourissou, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **1998**, *17*, 2677–2679.
- [65] J. M. Fox, X. Huang, A. Chieffi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1360–1370.
- [66] (a) V. B. Shur, V. V. Burlakov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 77–83. (b) V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197–206. (c)

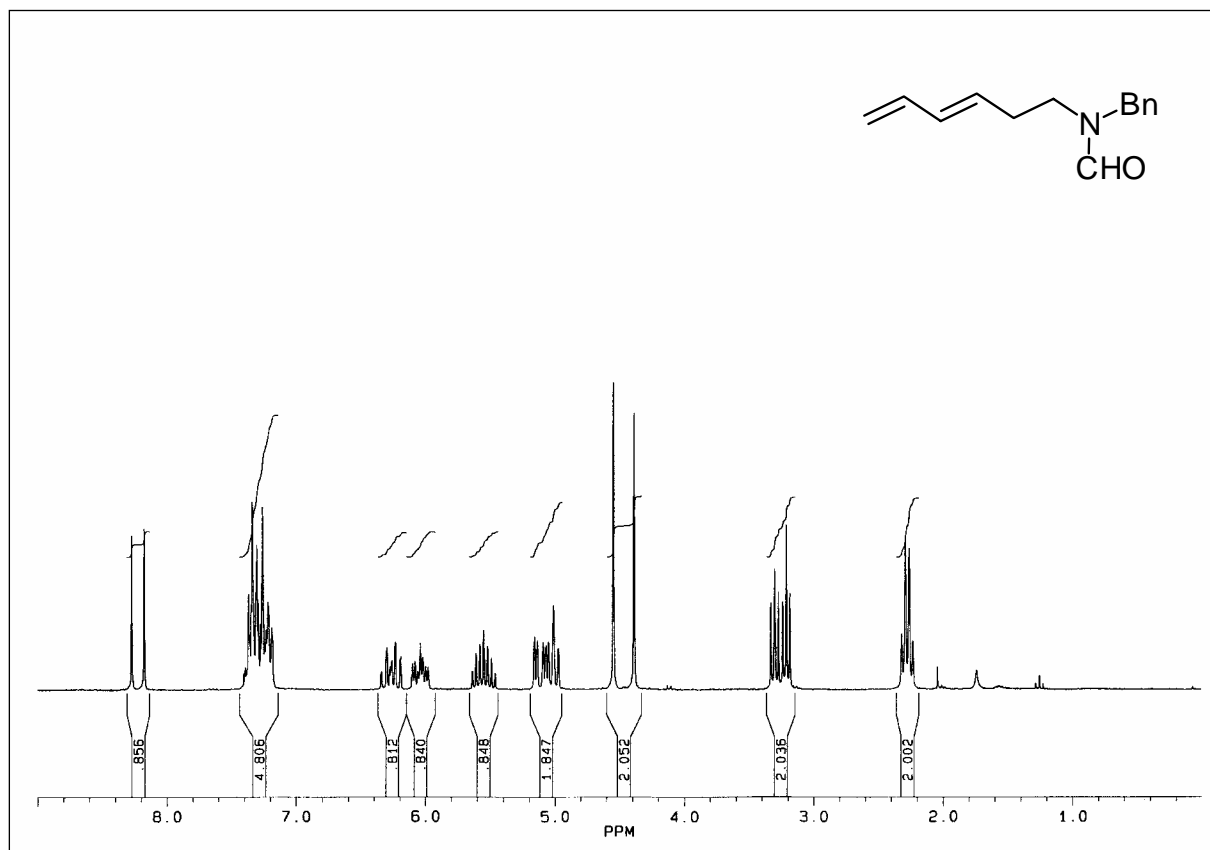
- U. Rosenthal, C. Lefebber, P. Arndt, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 221–223.
- [67] (a) A. Maercker, A. Groos, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 210. (b) C. Lefebber, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 179–188.
- [68] (a) D. Thomas, N. Peulecke, V. V. Burlakov, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, R. Beckhaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 919–924.
- [69] *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 271–274.
- [70] Zu **100** siehe: M. Oku, S. Arai, K. Katayama, T. Shioiri, *Synlett* **2000**, *4*, 493–494.
- [71] Zu **102** siehe: (a) S. Ma, L. Wang, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3497–3498.
- [72] M. J. Plater, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **1997**, *19*, 2897–2902.
- [73] R.-T. Wang, F.-L. Chou, F.-T. Luo, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4846–4849.
- [74] H.-C. Miltzer, S. Schömenauer, C. Otte, C. Puls, J. Hain, S. Bräse, A. de Meijere, *Synthesis* **1993**, 998–1012.
- [75] (a) A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867–884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 809–826. (b) K. B. Wiberg, *Methods of Org. Chem.* (Houben-Weyl), 4th ed. 1952–, Vol. E17a, **1998**, S. 1–27.
- [76] T. T. Tidwell in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, S. 565–632.
- [77] S. Okamoto, Y. Takayama, Y. Gao, F. Sato, *Synthesis* **2000**, *7*, 975–979.
- [78] P. Hong, *Chem. Lett.* **1979**, 339–342.

F. Spektrenanhang

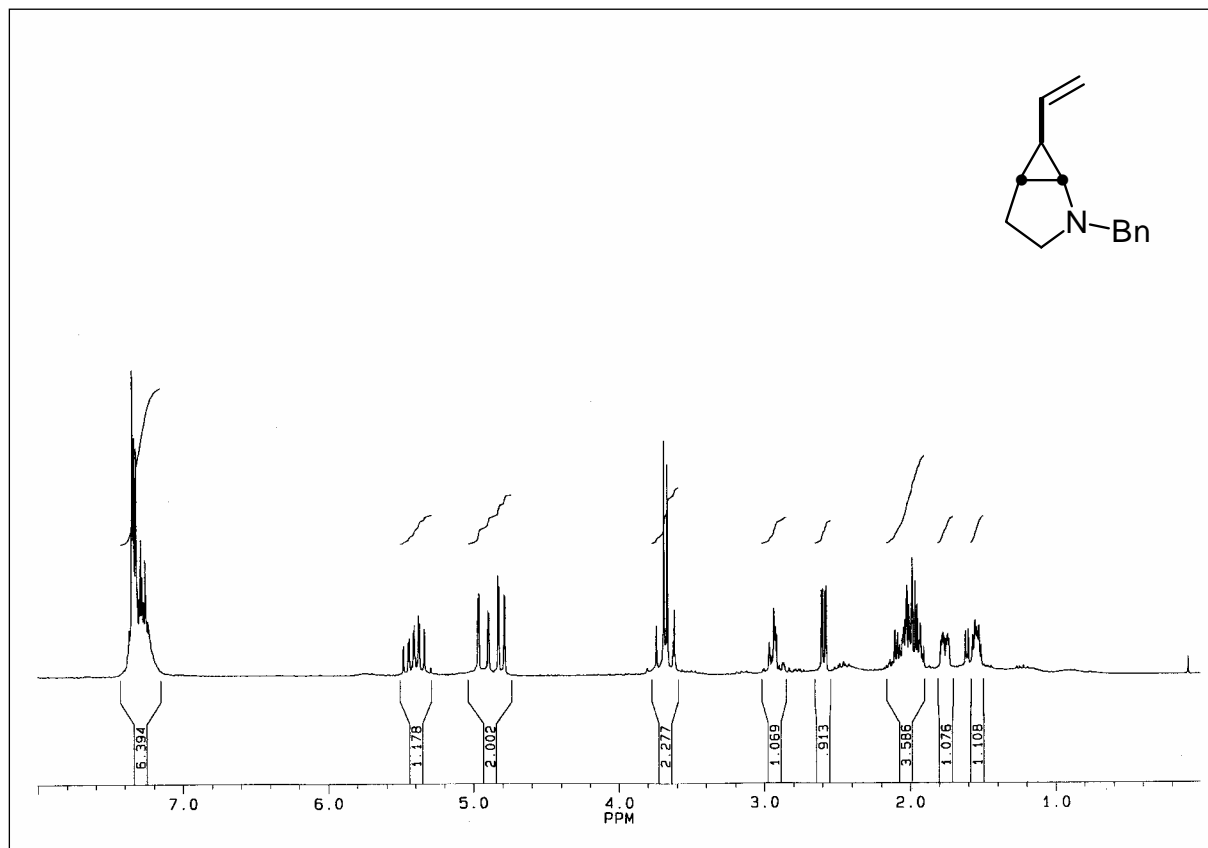
1. ^1H -NMR-Spektren
2. ^{13}C -NMR-Spektren



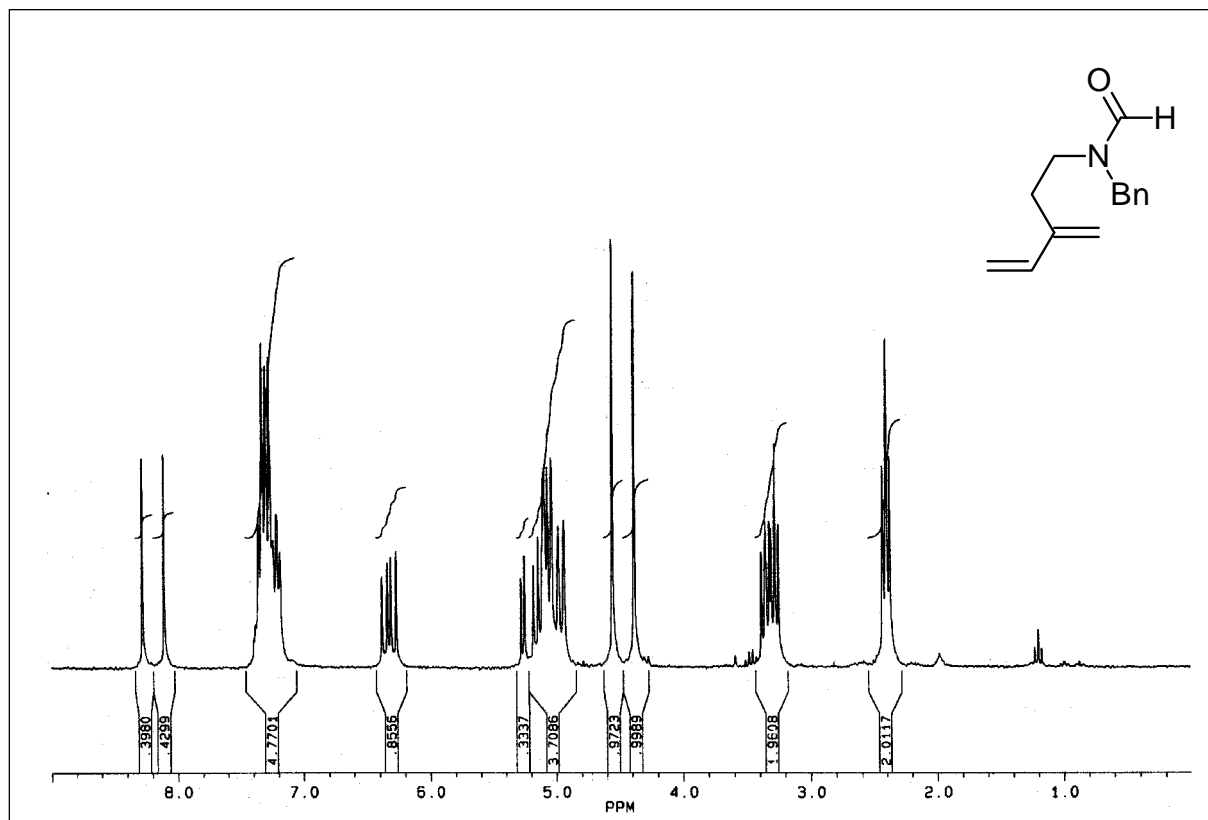
N-Benzyl-*N*-hexa-3,5-dienylformamid [(*Z*)-49]



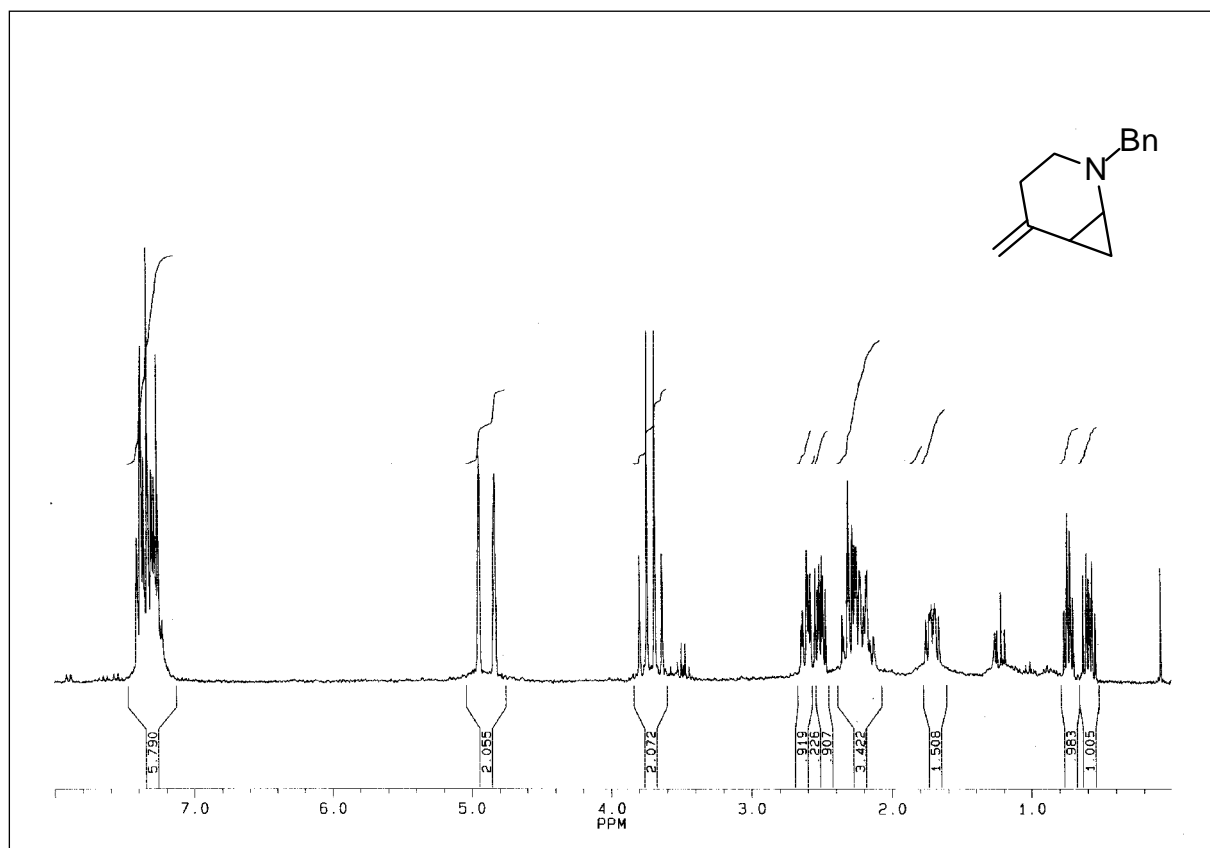
N-Benzyl-*N*-hexa-3,5-dienylformamid [(*E*)-49]



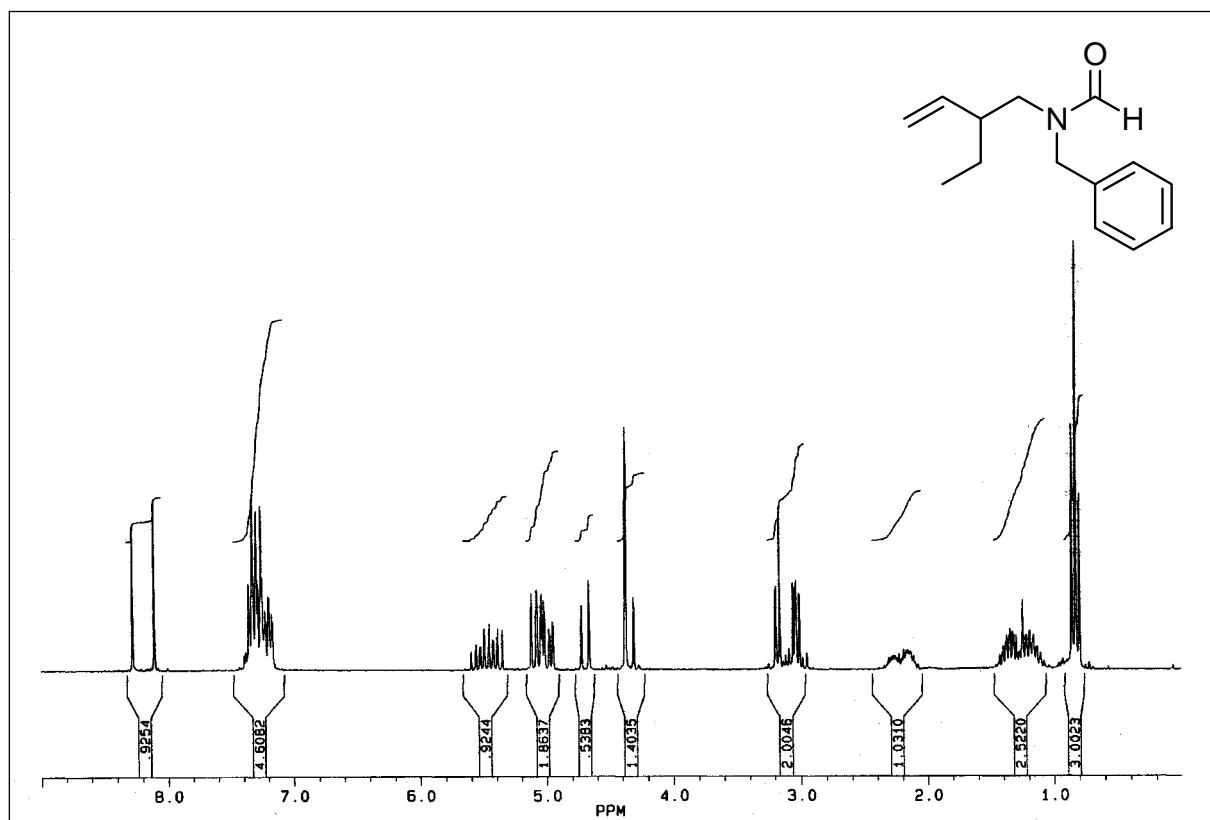
exo-2-Benzyl-6-vinyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (**50**)



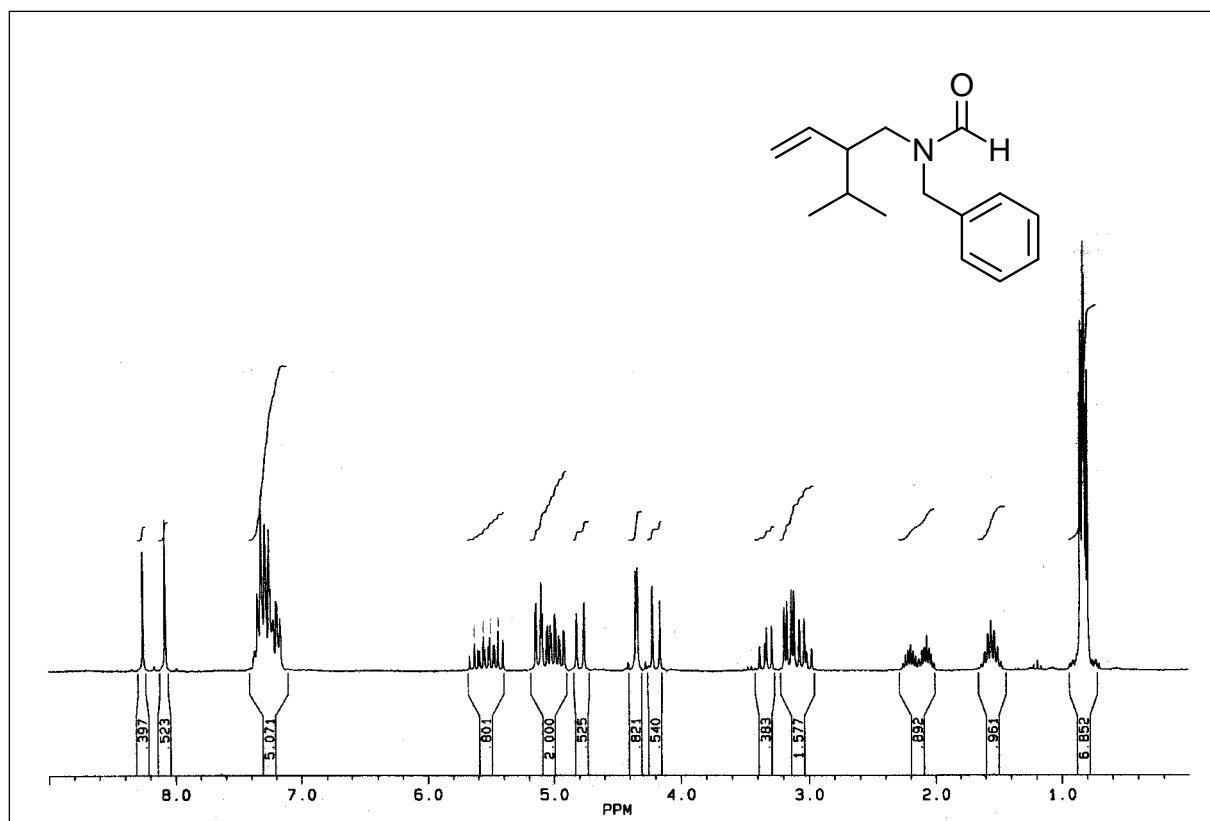
N-Benzyl-*N*-(3-methylenpent-4-enyl)formamid (**62**)



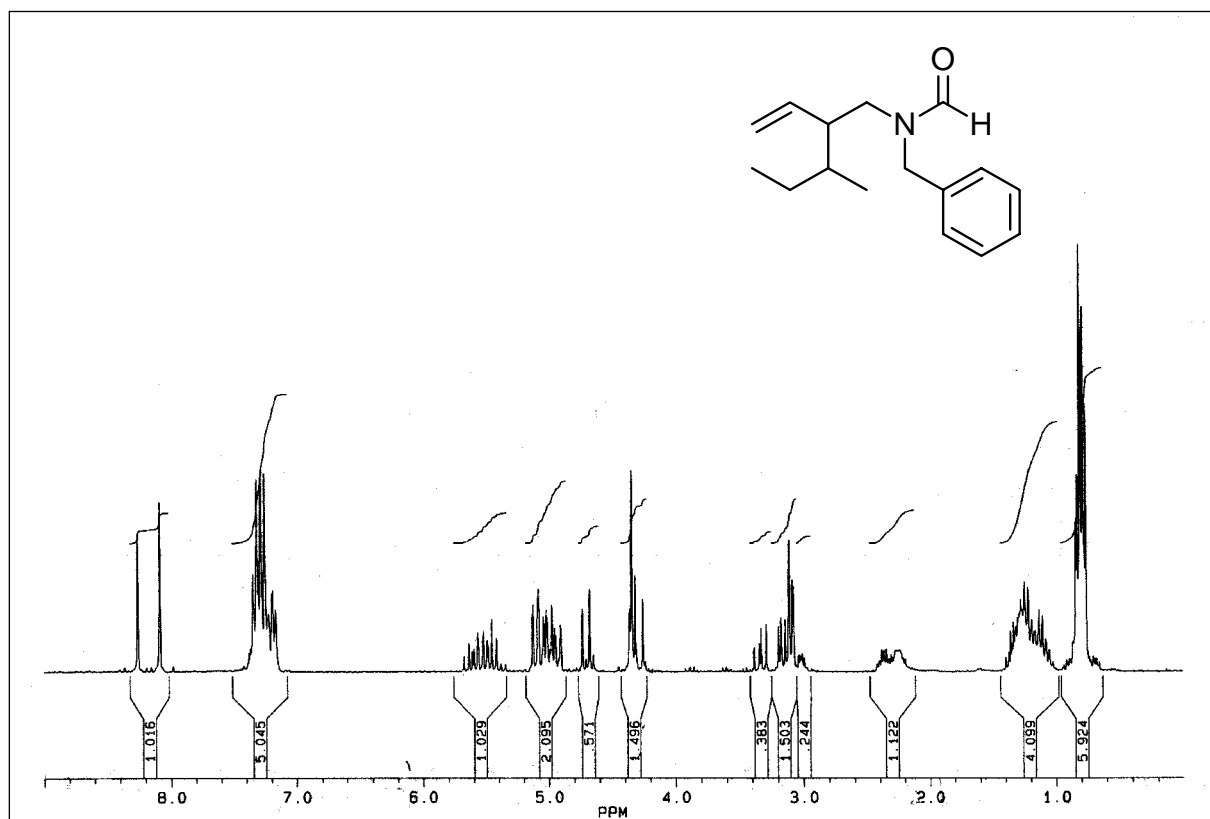
N-Benzyl-5-methylen-2-azabicyclo[4.1.0]heptan (68)



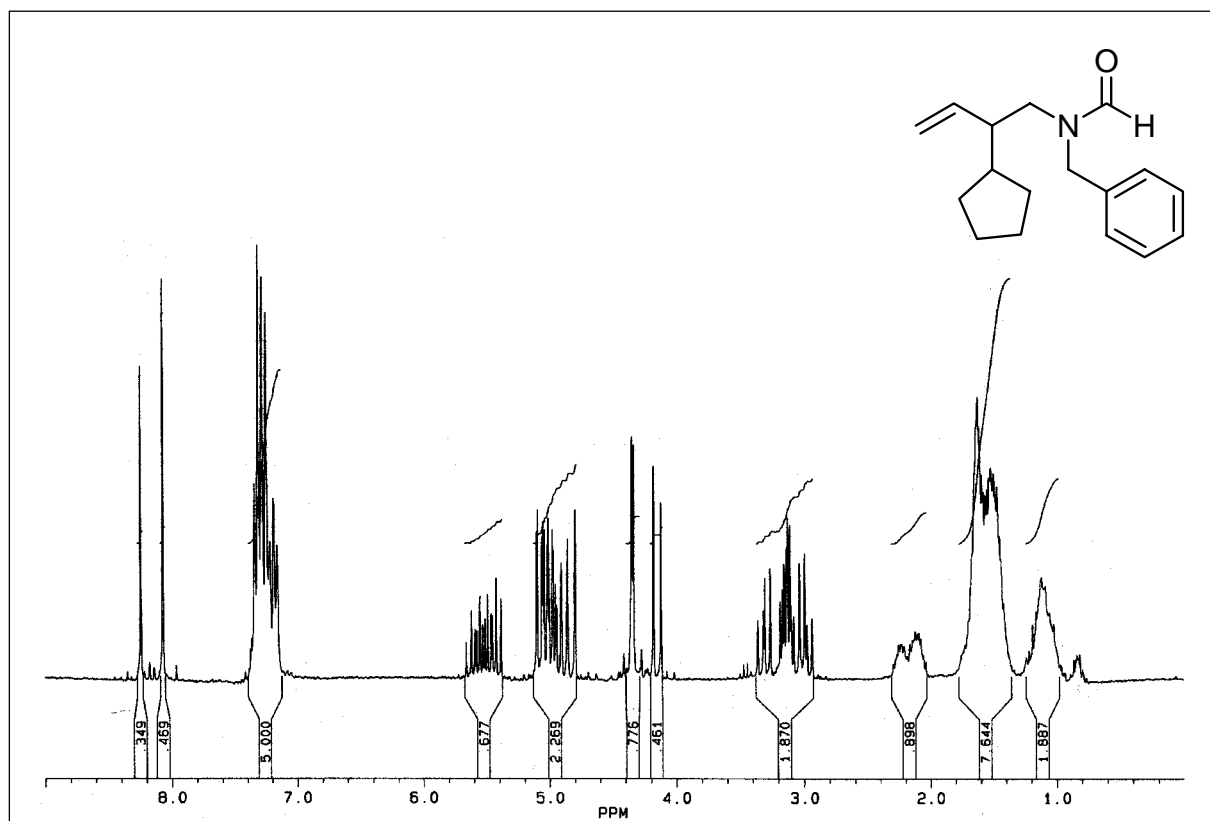
N-Benzyl-N-(2-ethylbut-3-enyl)formamid (74a)



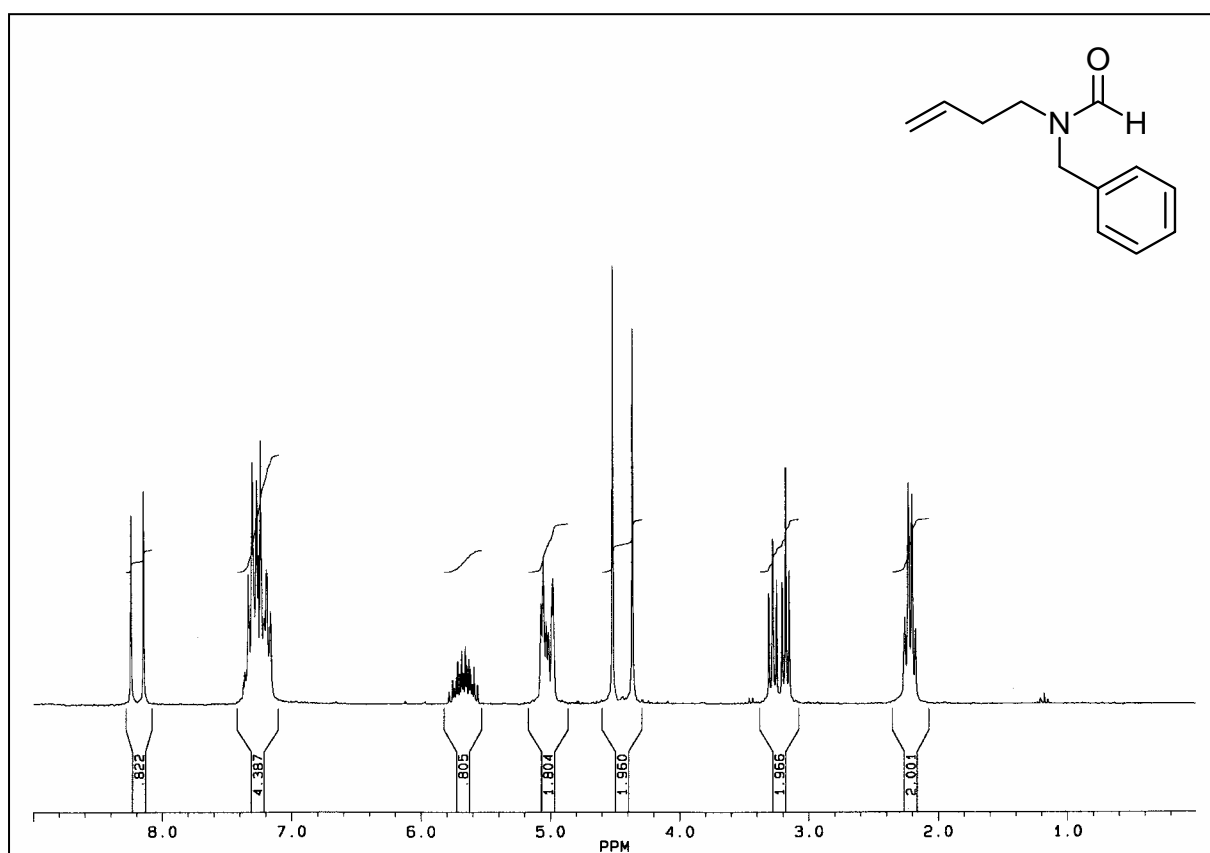
N-Benzyl-*N*-(2-isopropylbut-3-enyl)formamid (74b)



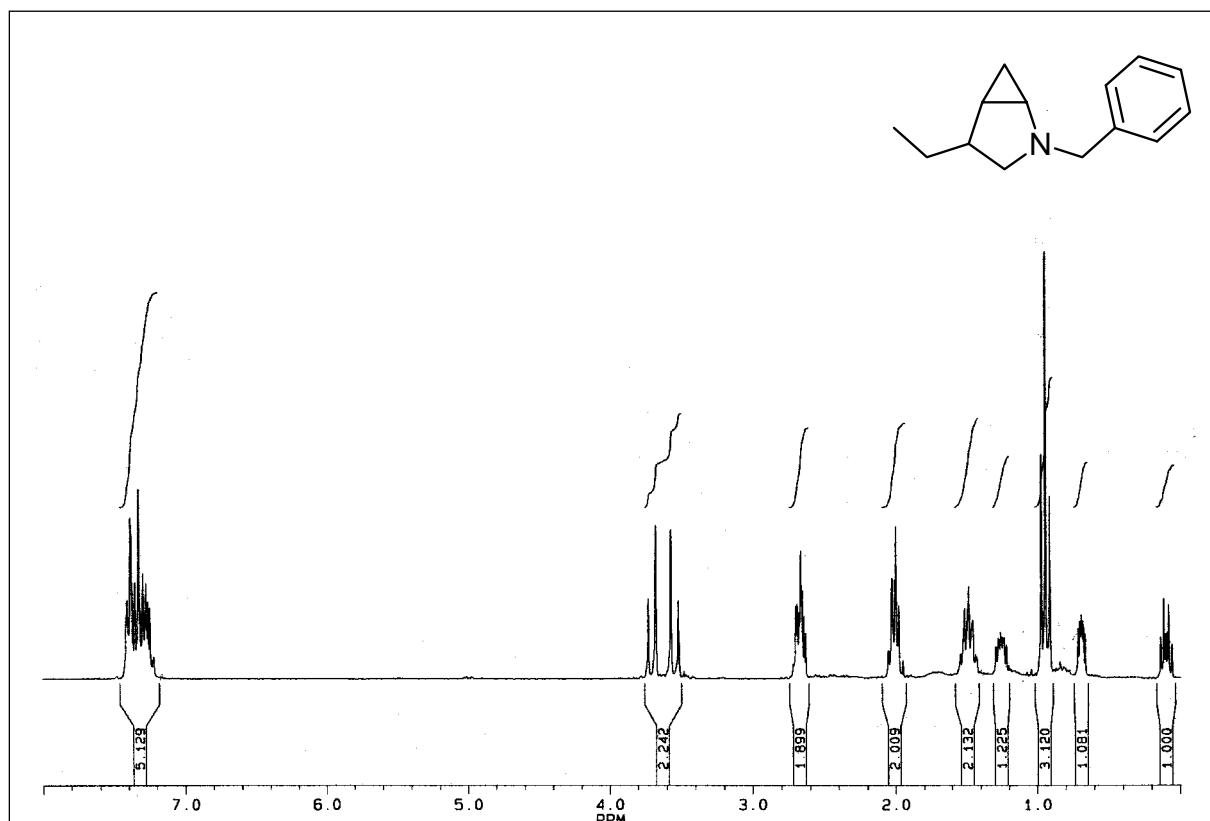
N-Benzyl-*N*-(2-sec-butylbut-3-enyl)formamid (74c)



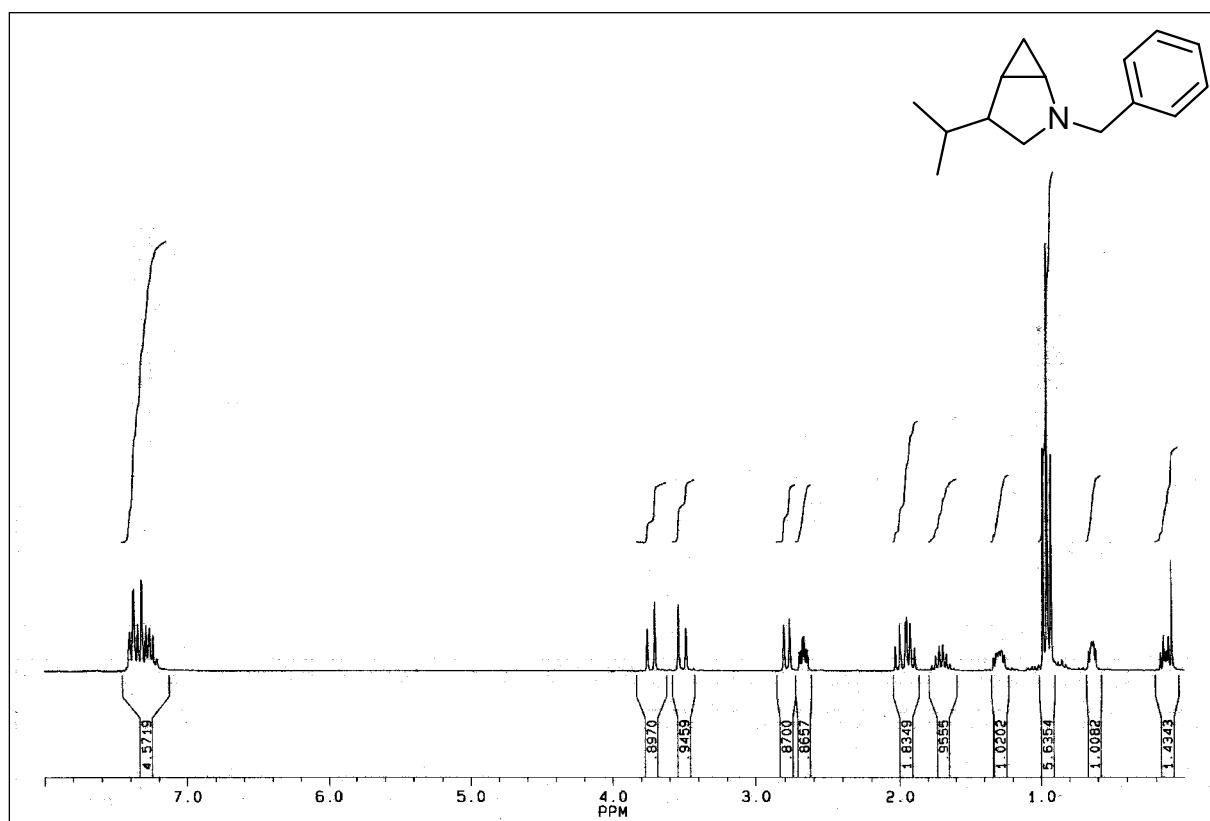
N-Benzyl-*N*-(2-cyclopentylbut-3-enyl)formamid (74d)



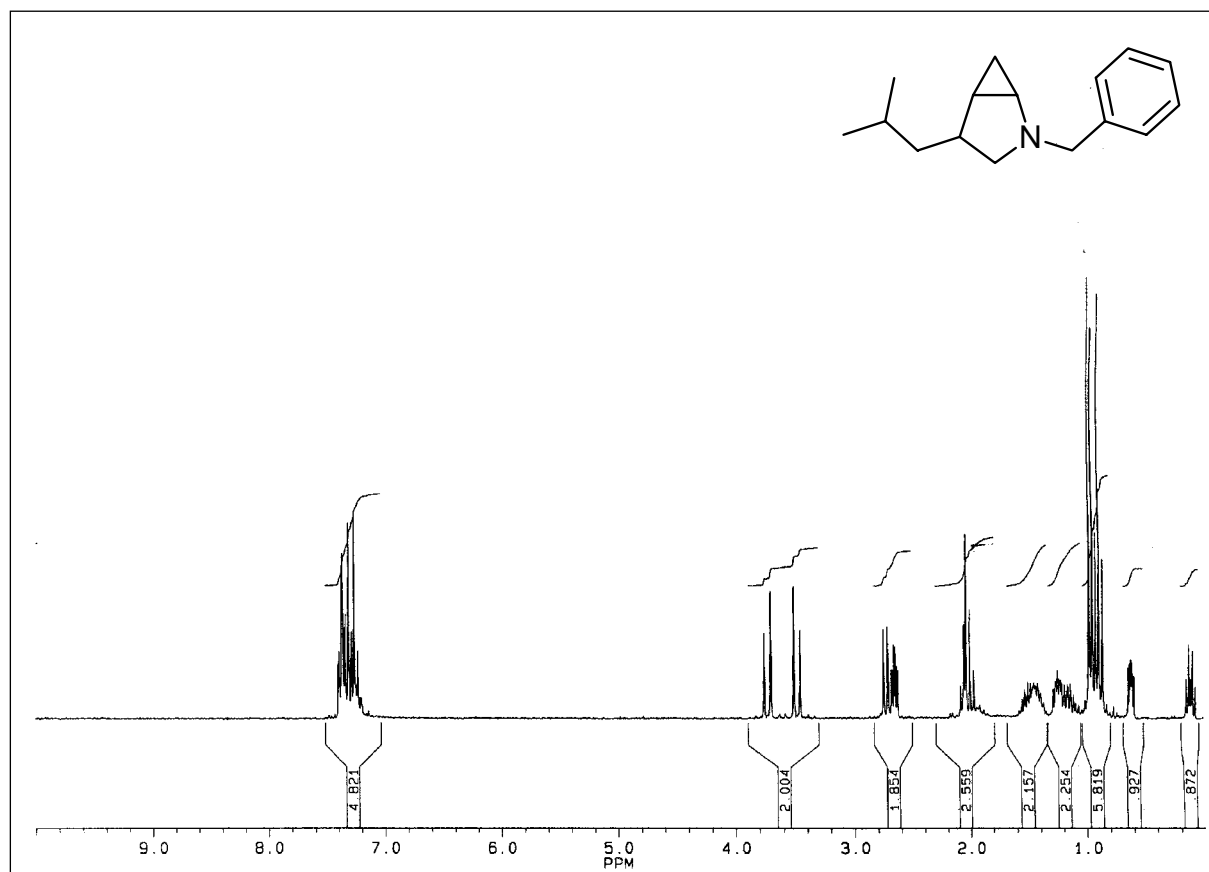
N-Benzyl-*N*-but-3-enylformamid (74e)



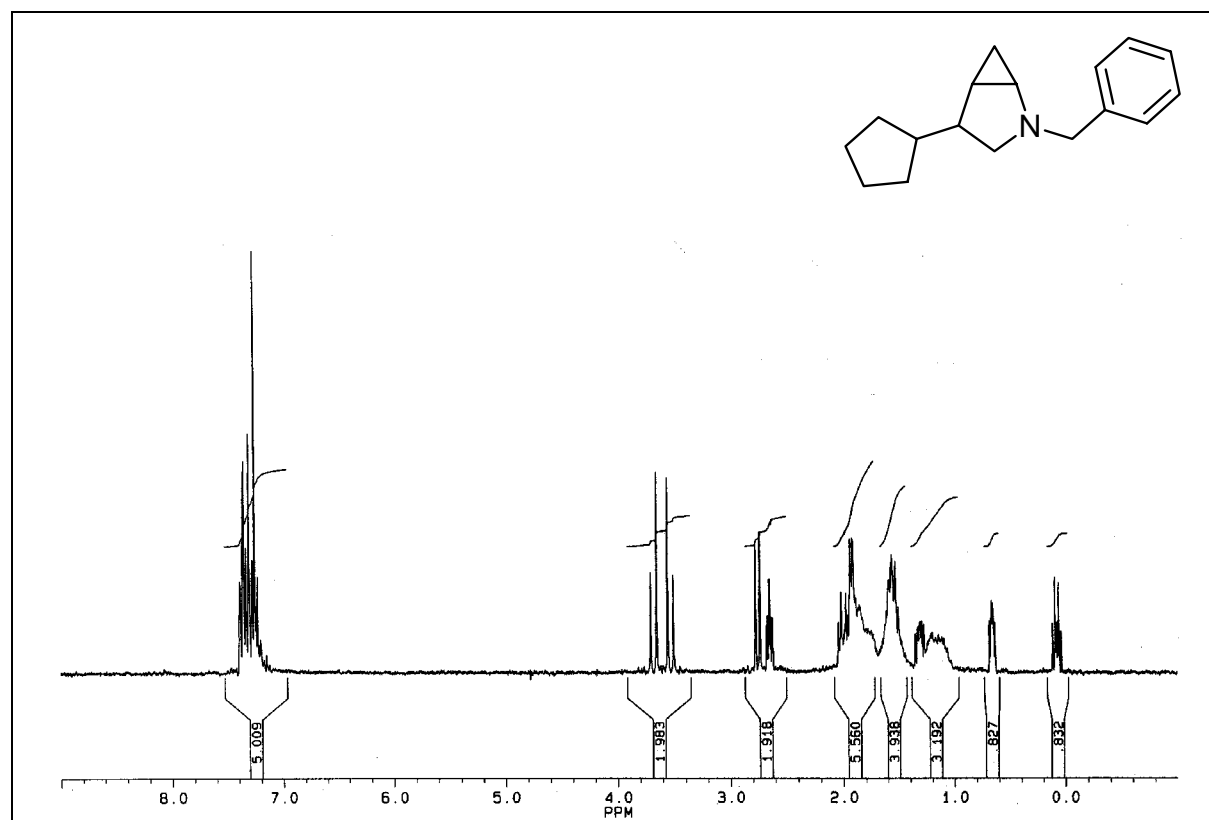
2-Benzyl-4-ethyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (75a)



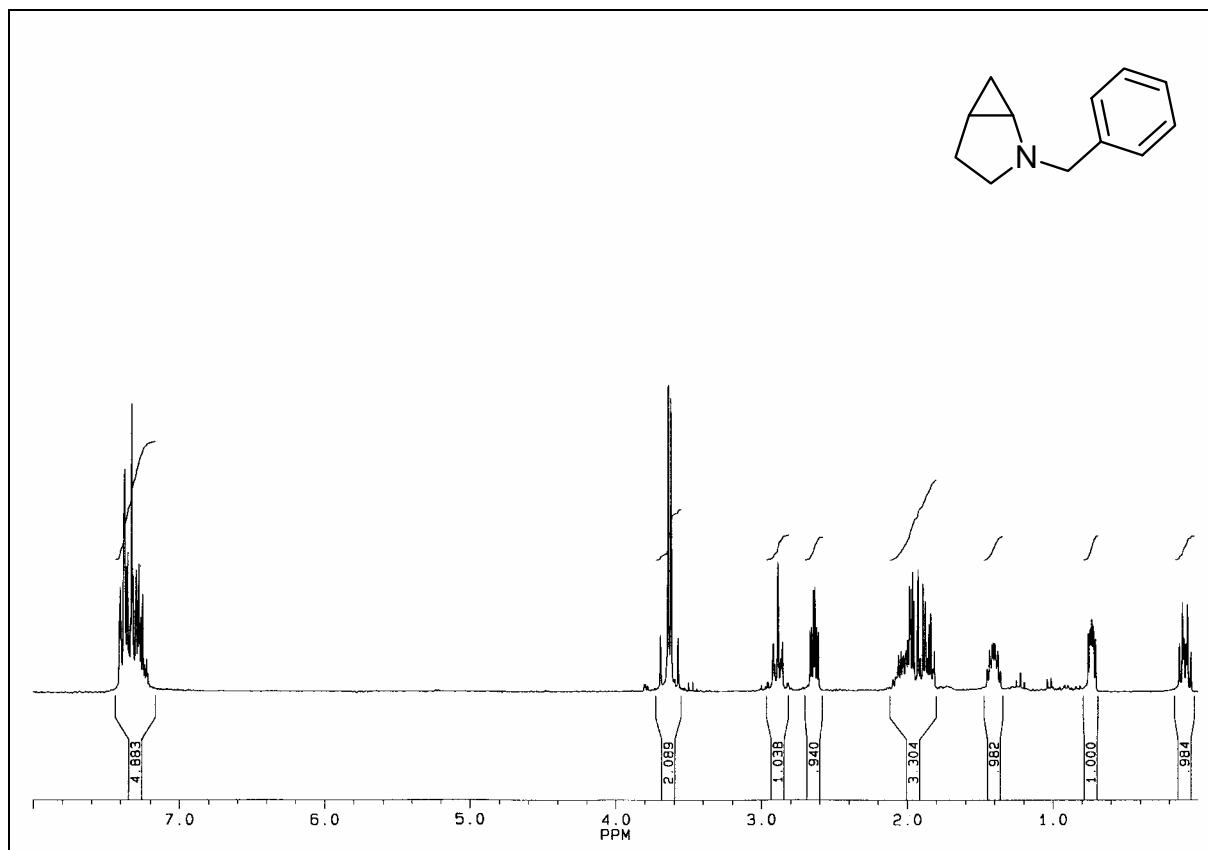
2-Benzyl-4-isopropyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (75b)



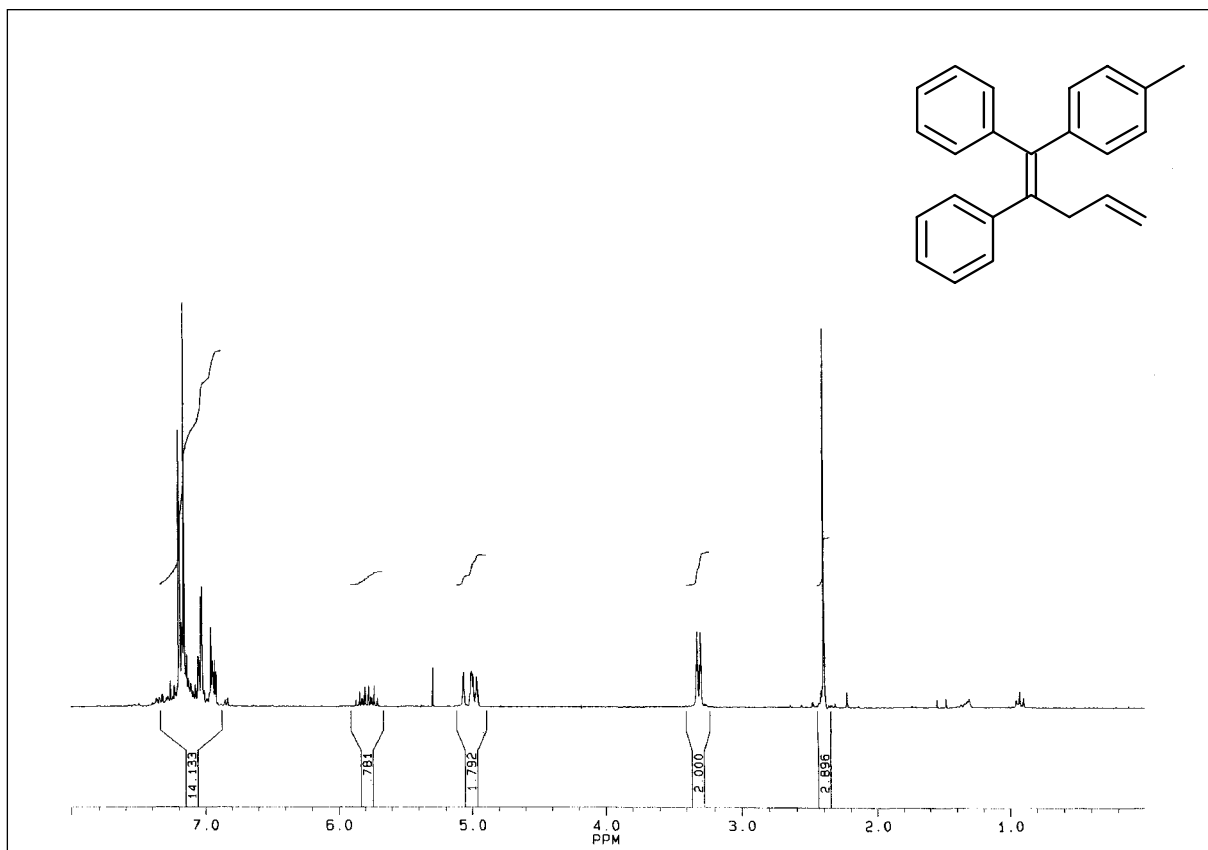
2-Benzyl-4-sec-butyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (75c)



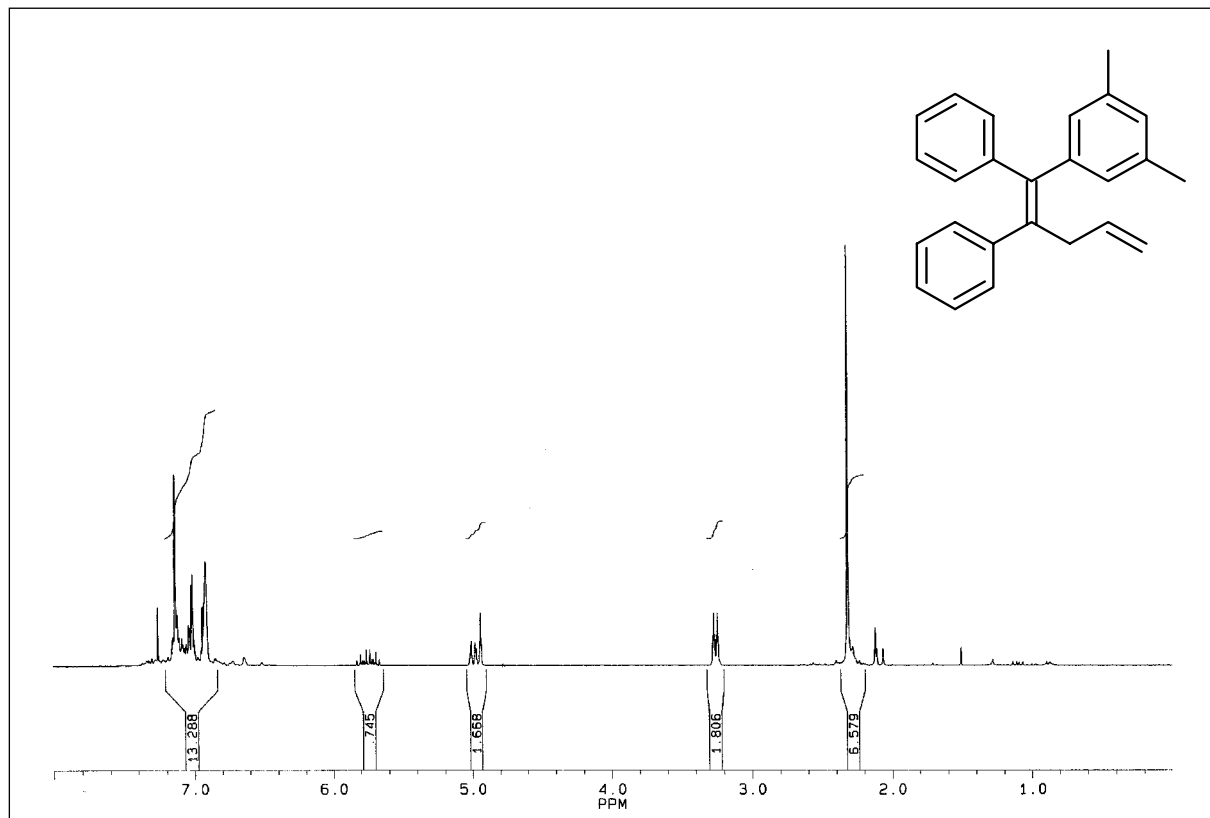
2-Benzyl-4-cyclopentyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (75d)



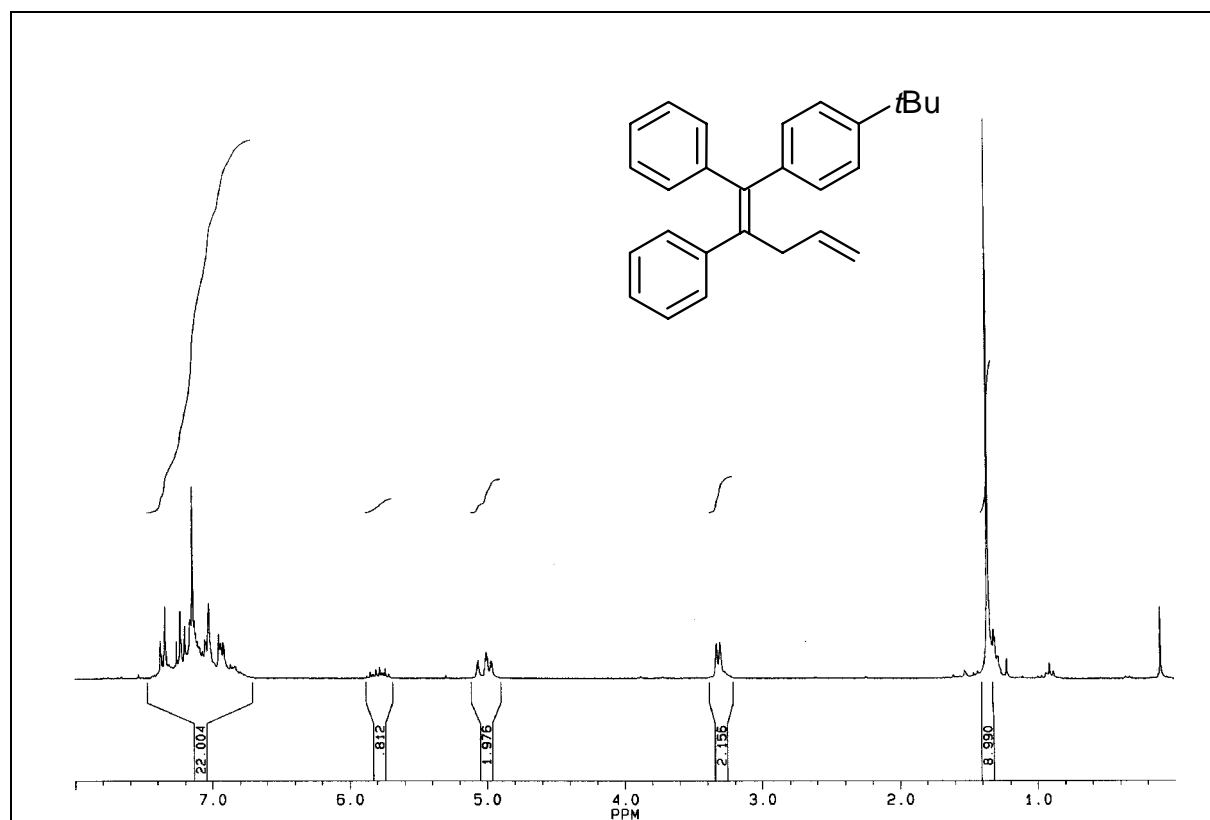
N-Benzyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (75e)



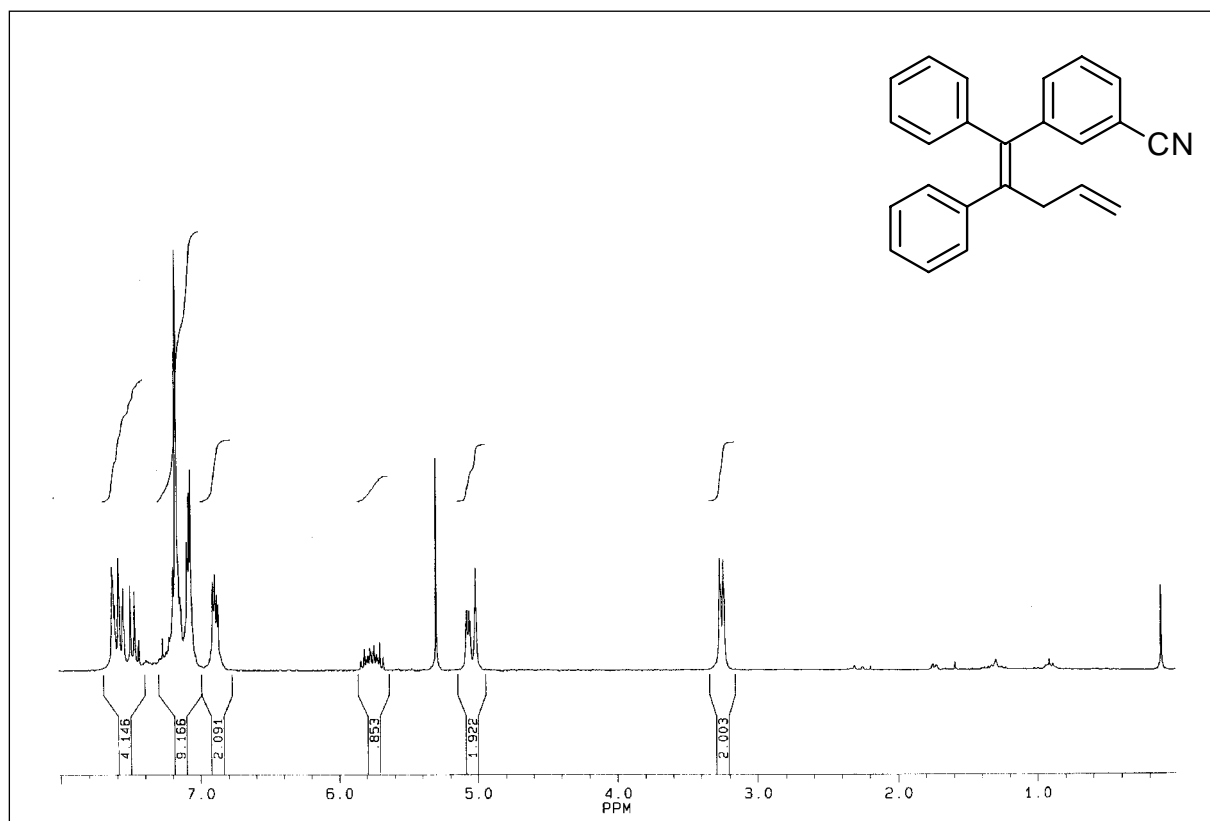
1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-4-methylbenzol (116b)



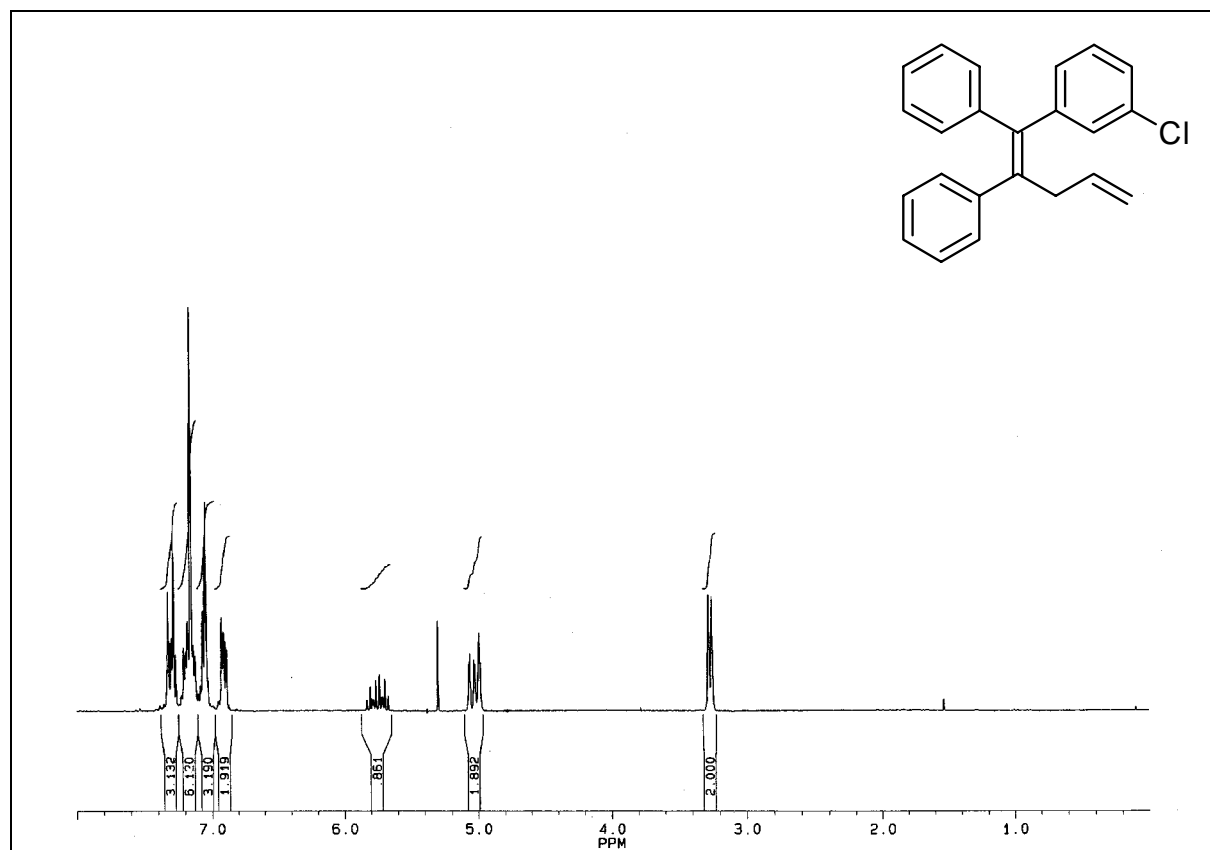
1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-3,5-dimethylbenzol (**116c**)



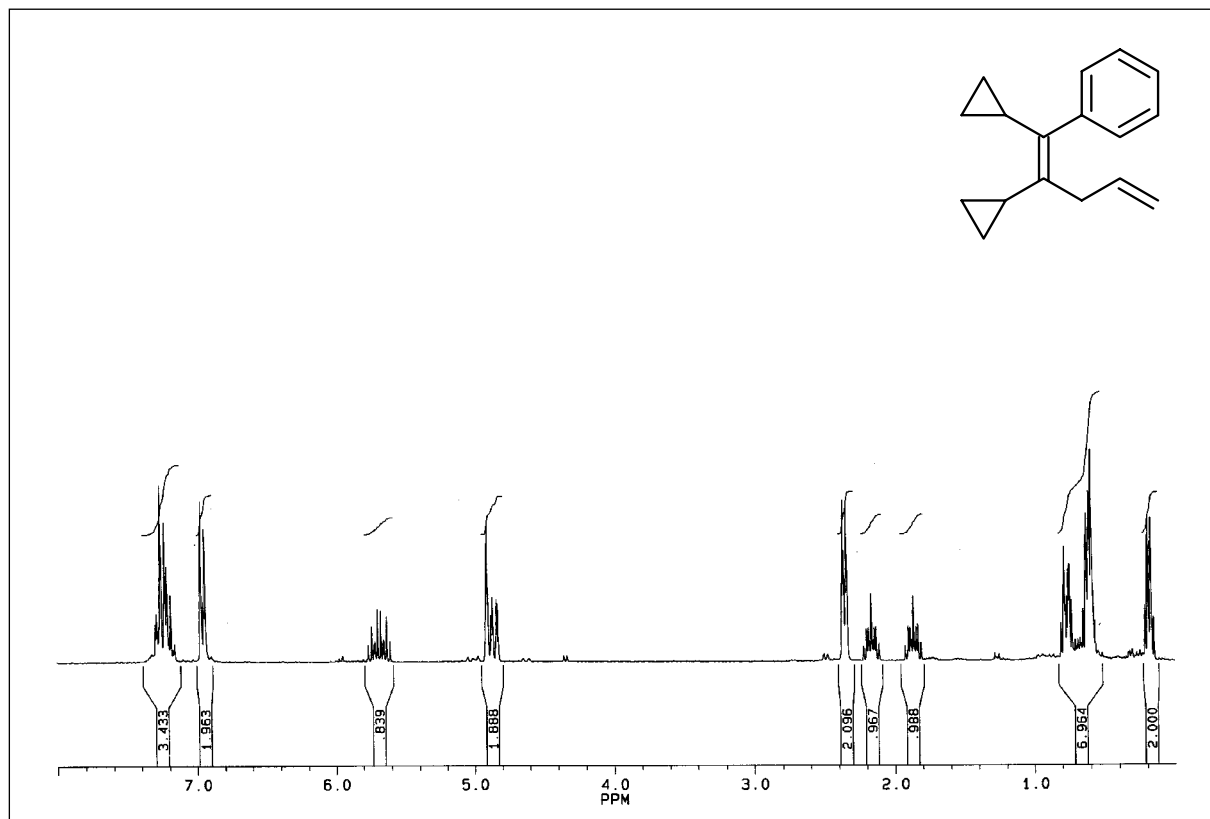
1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-4-tert-butylbenzol (**116d**)



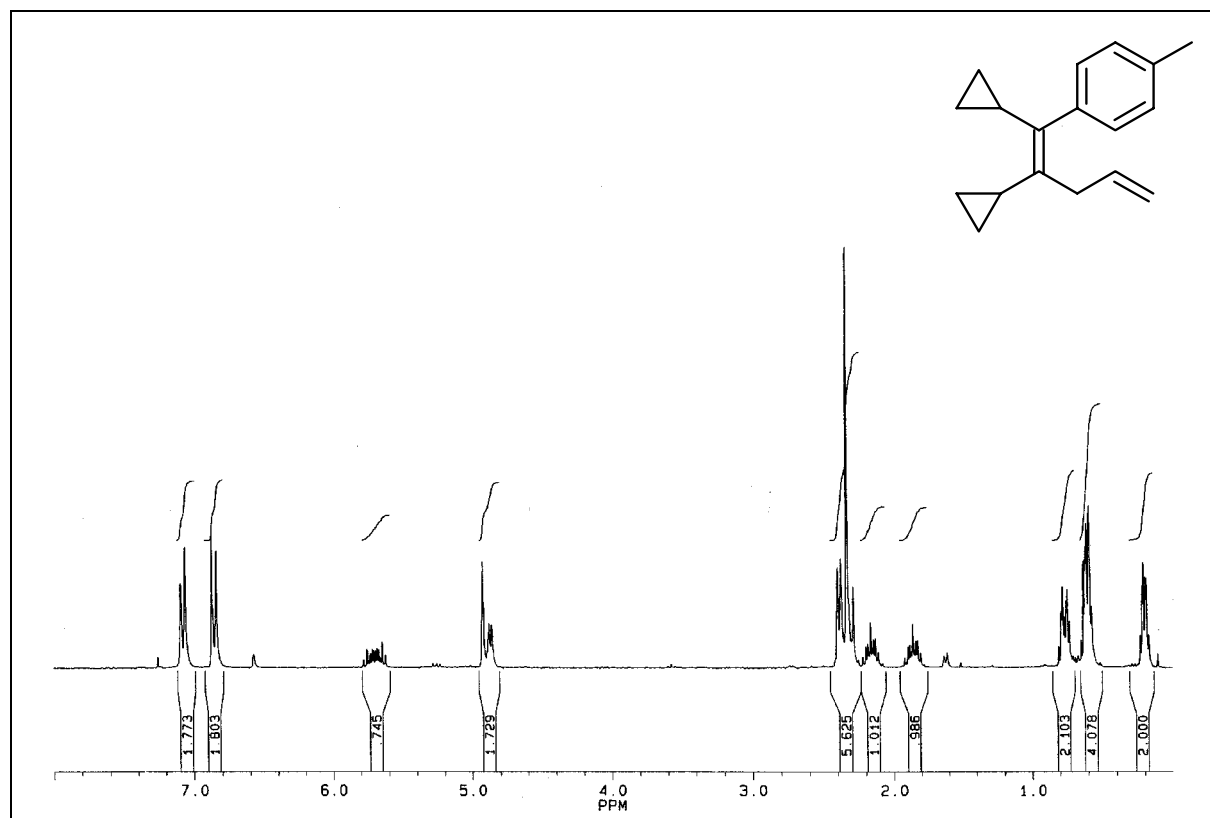
1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-3-benzonitril (116e)



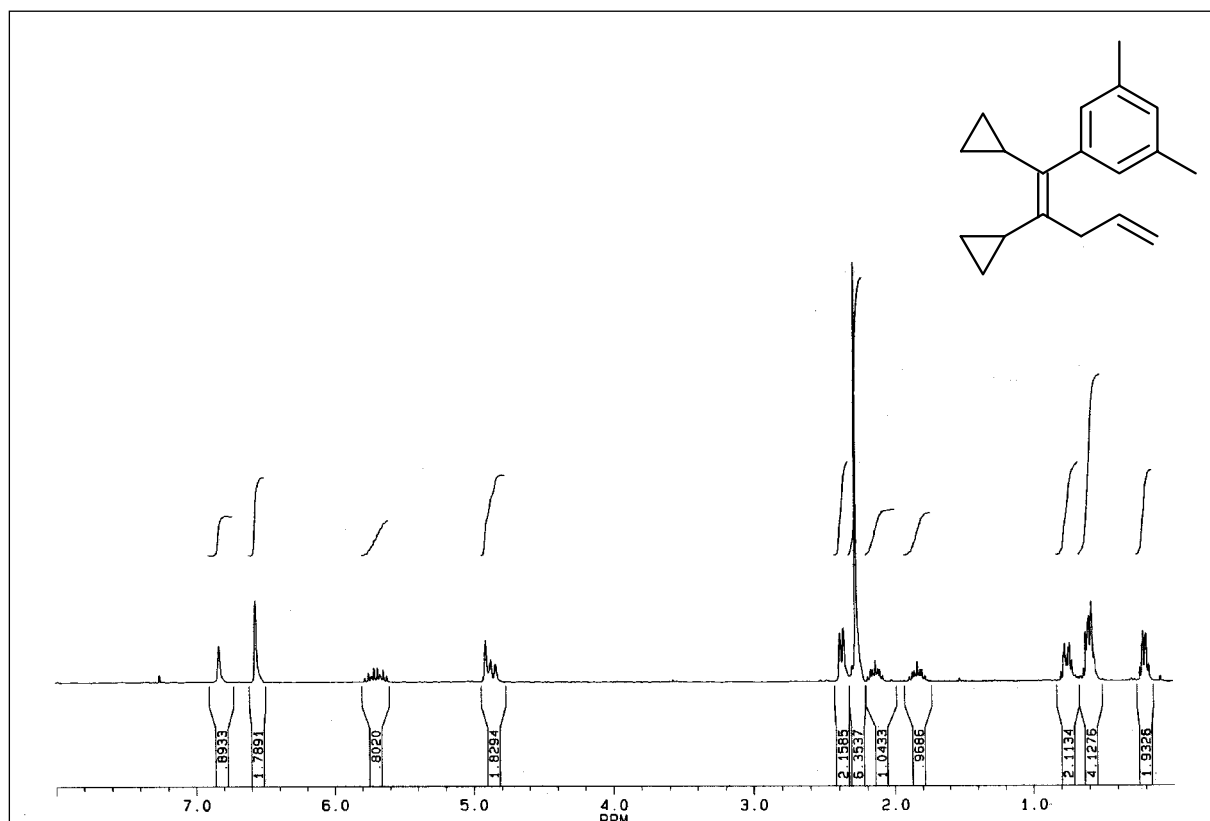
1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-3-chlorbenzol (116f)



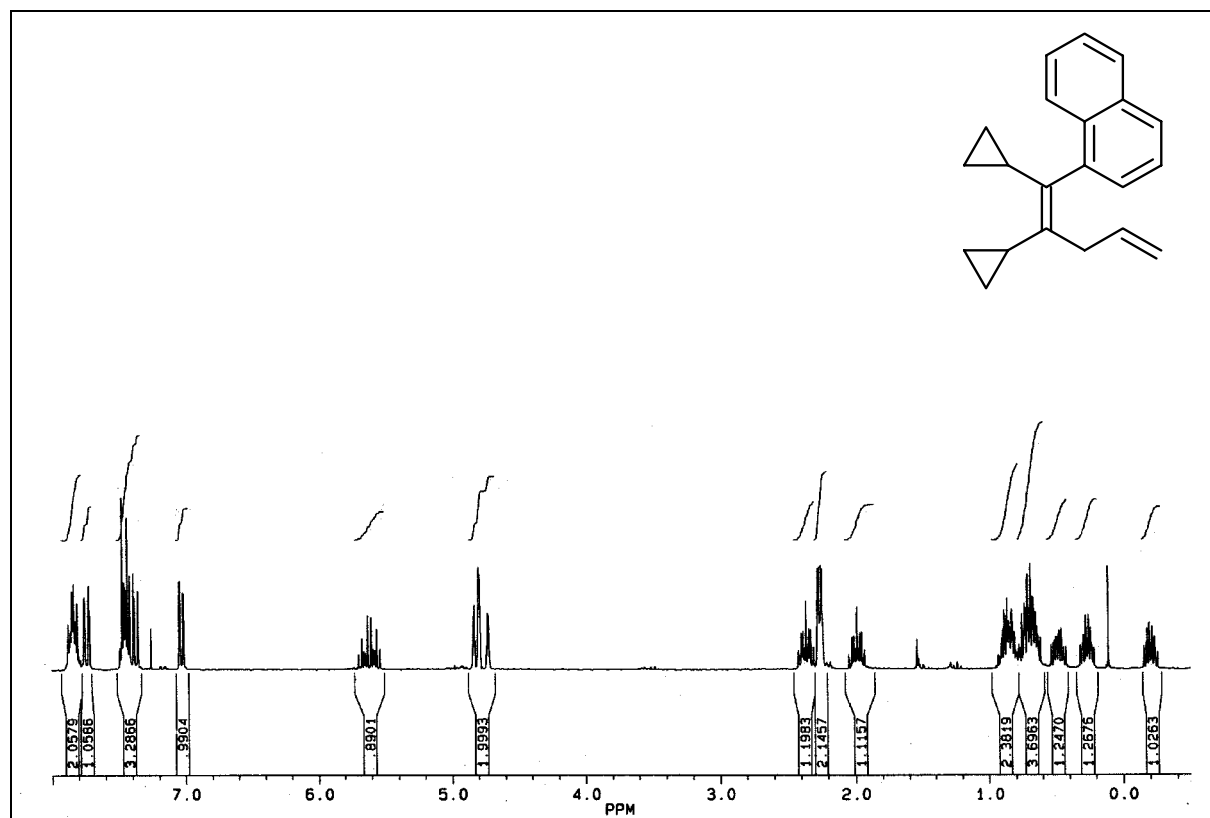
1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-benzol (124a)



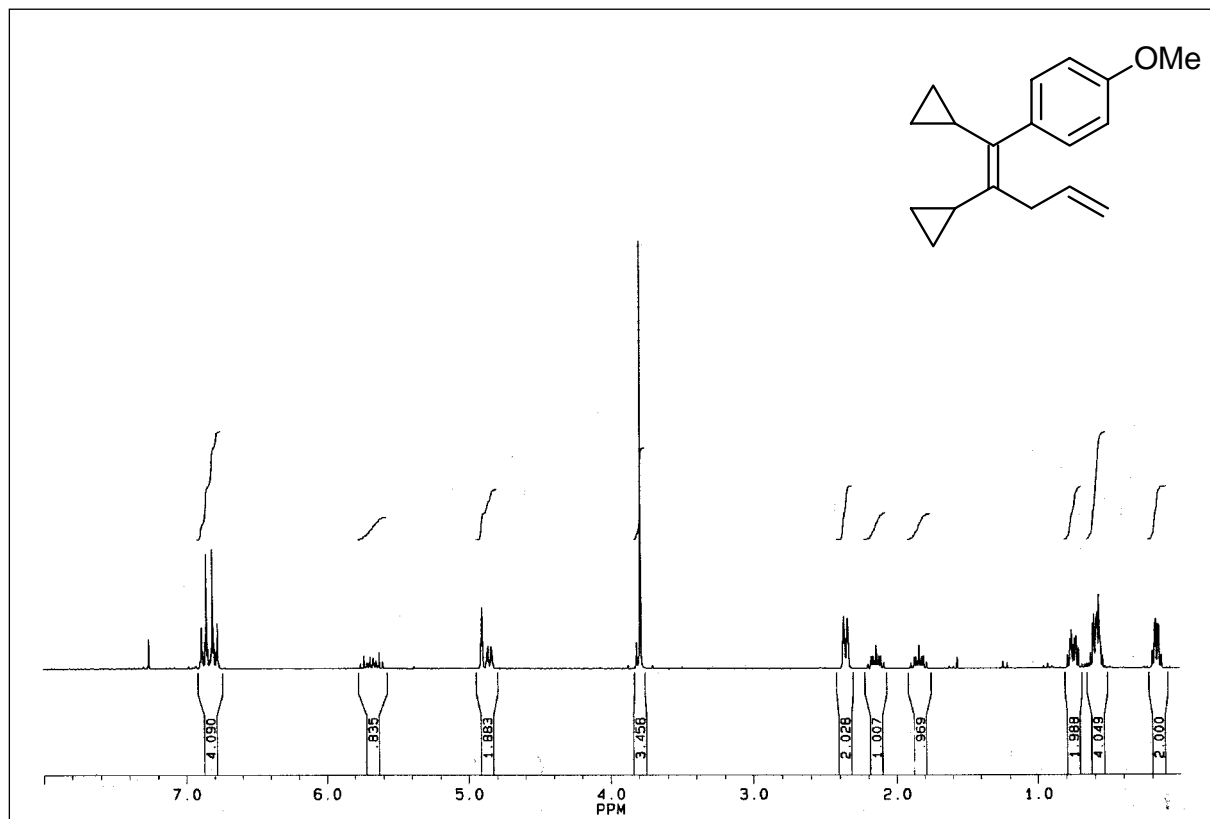
1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-4-methylbenzol (124b)



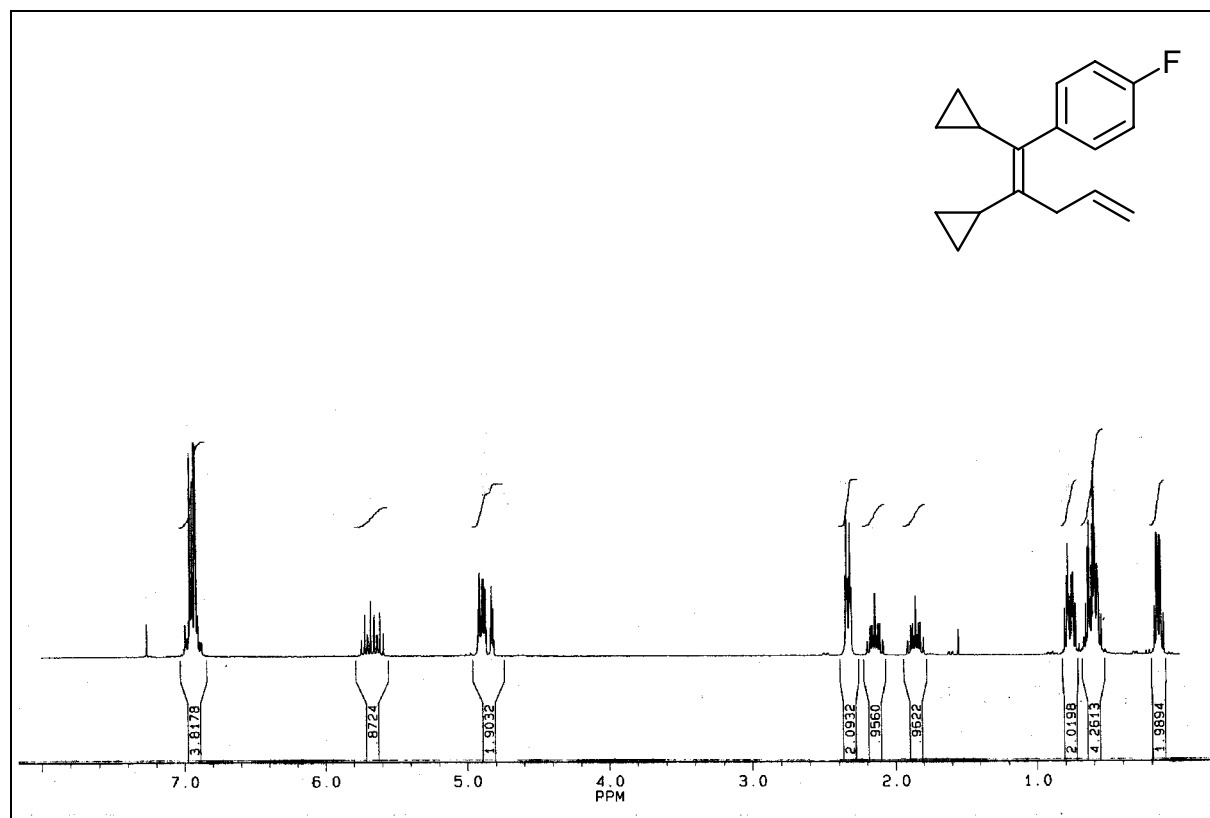
1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-3,5-dimethylbenzol (124c)



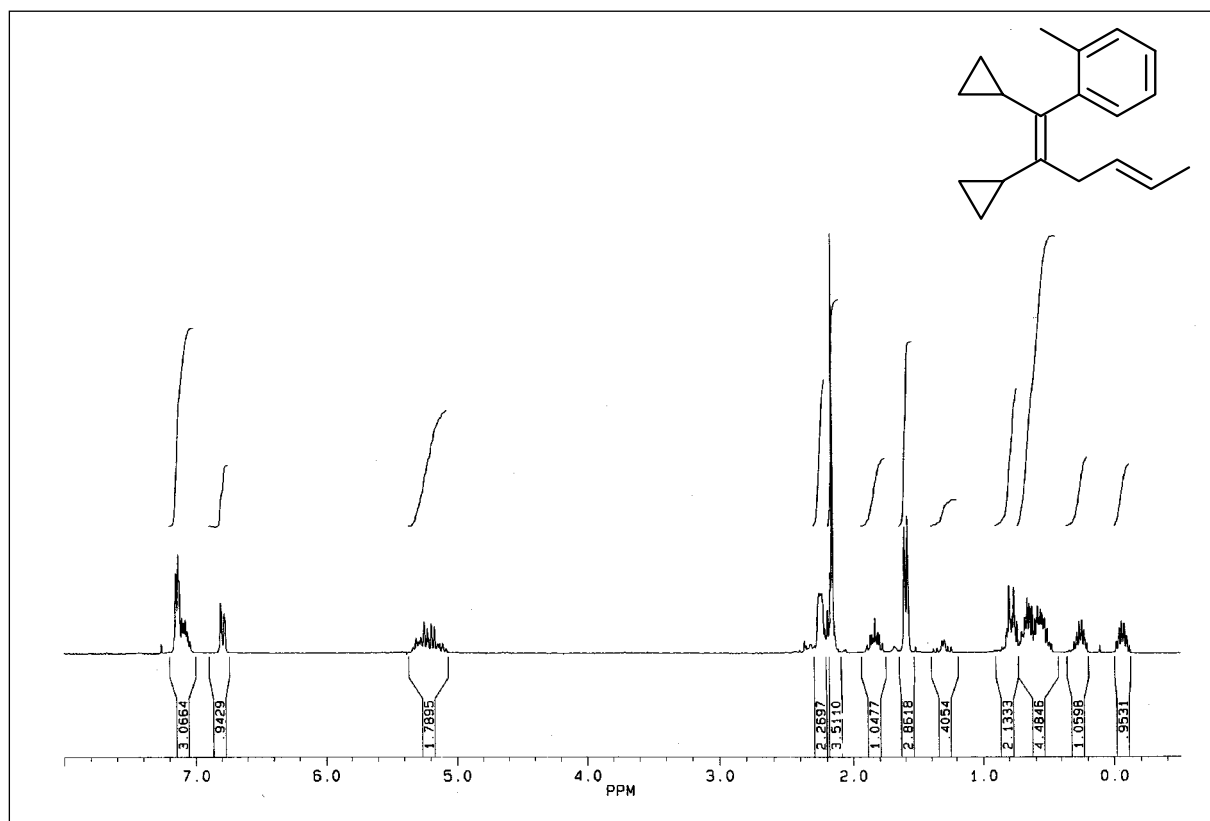
1-(1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)naphthalin (124e)



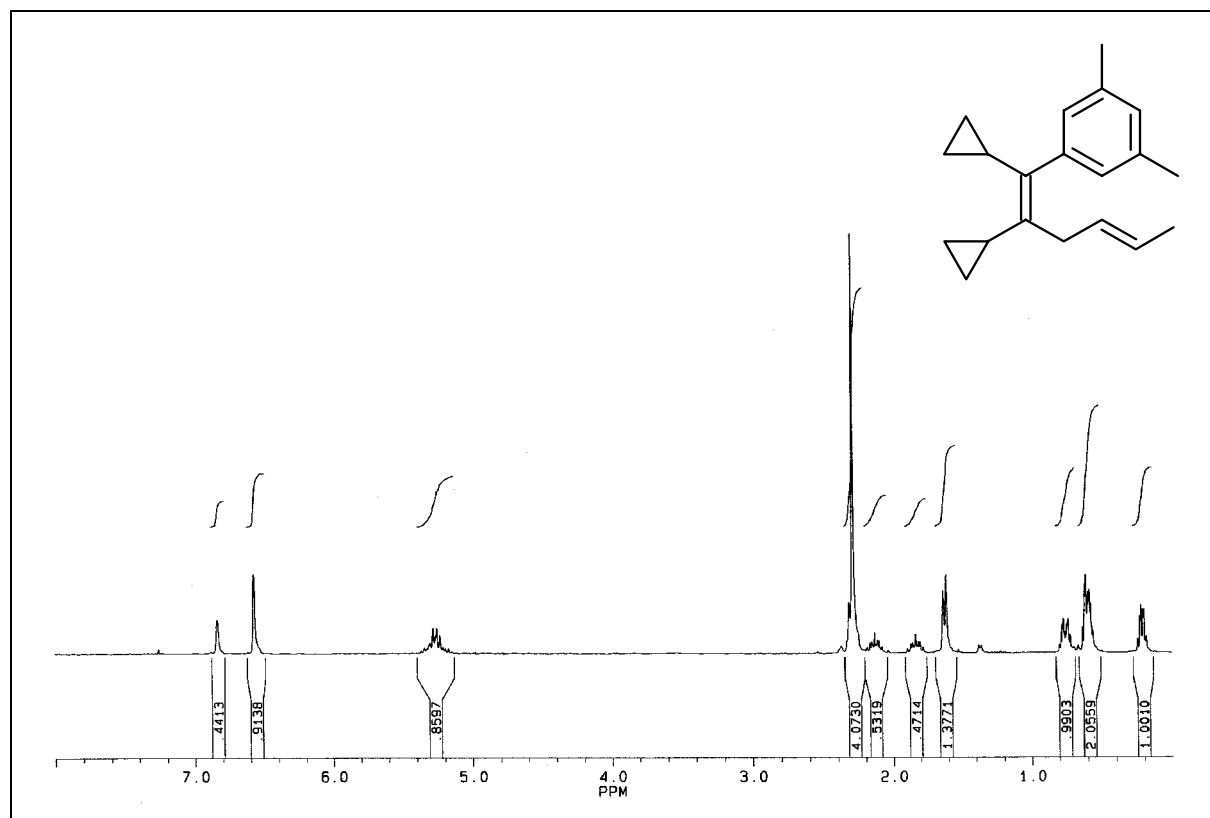
1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-4-methoxybenzol (**124g**)



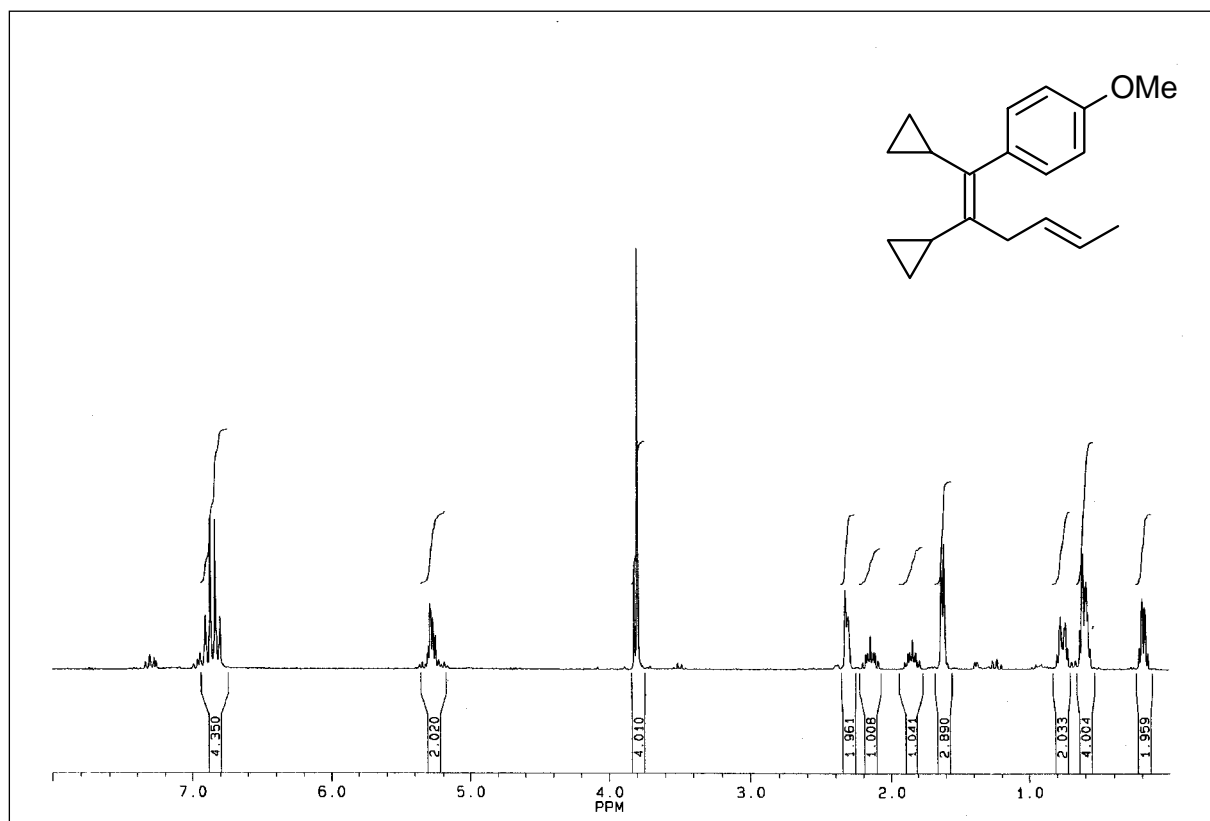
1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-4-fluorbenzol (**124h**)



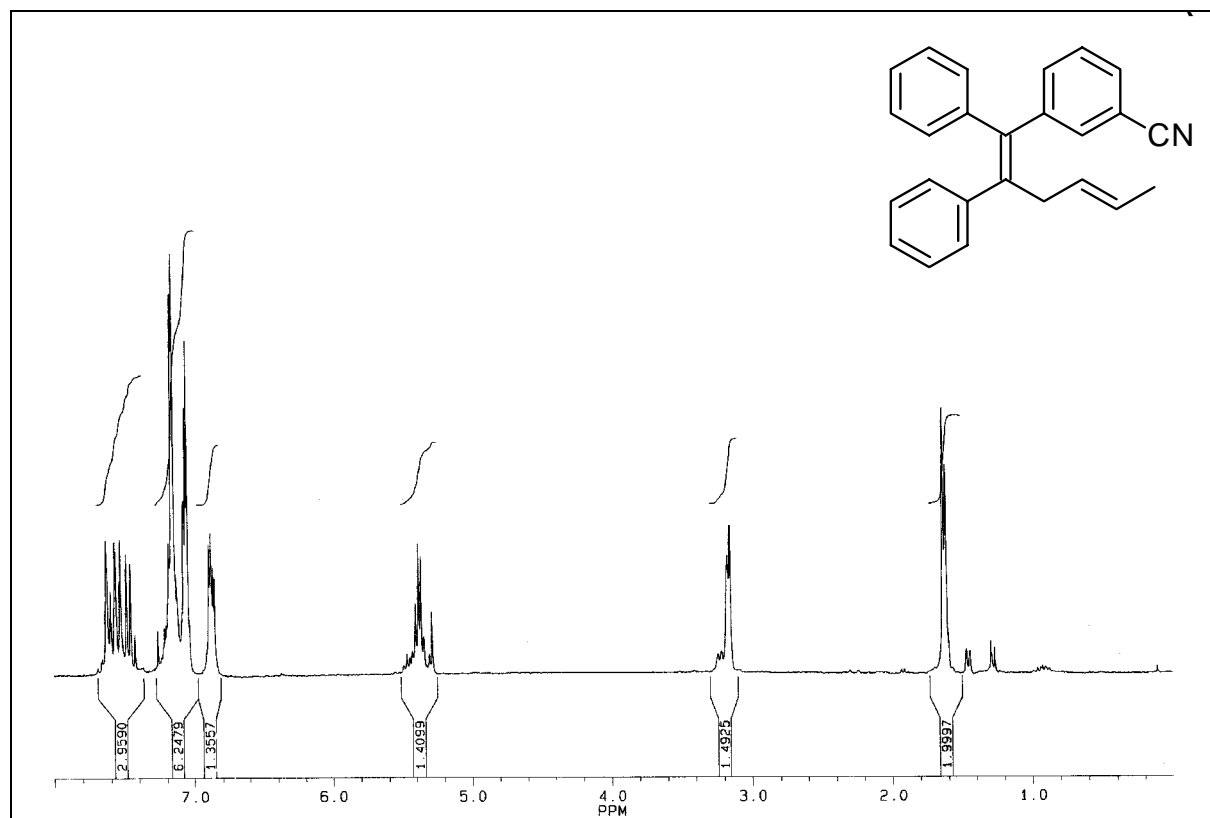
(1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)-2-methylbenzol (132a)



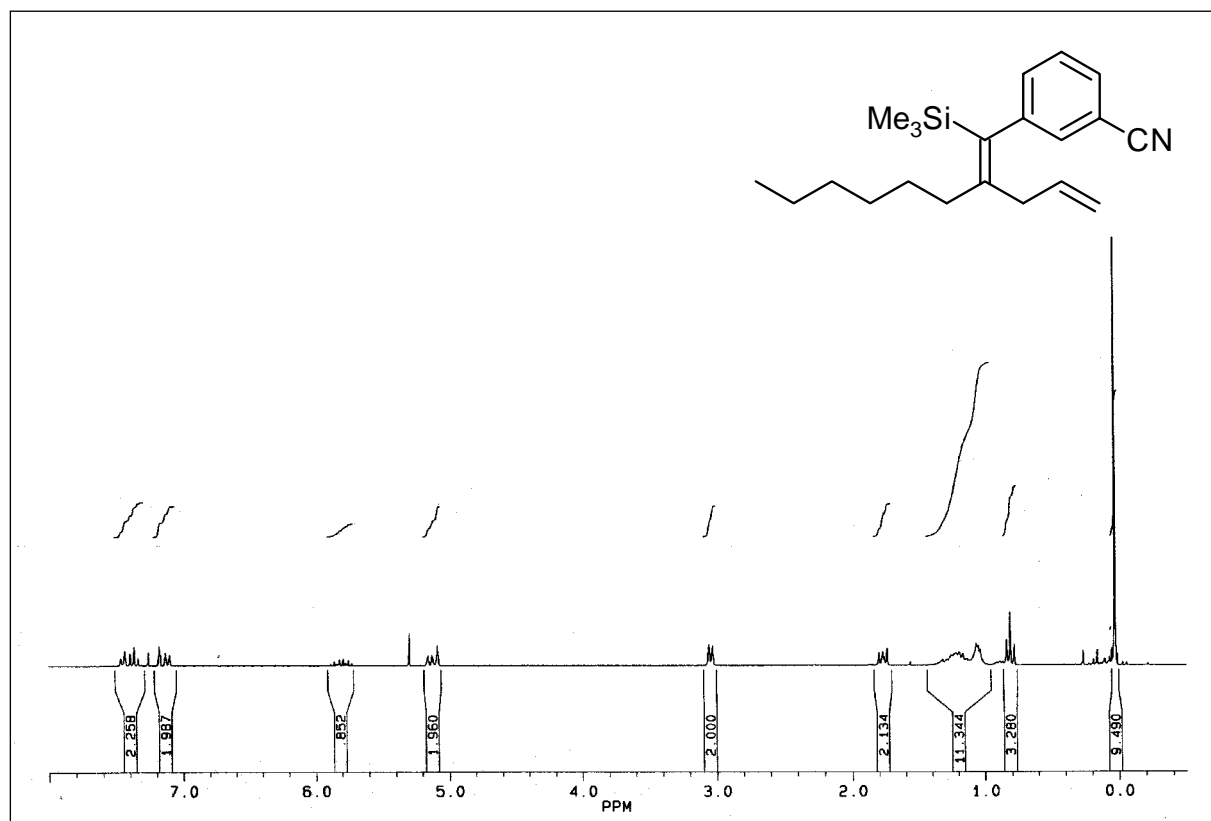
1-(1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)-3,5-dimethylbenzol (132b)



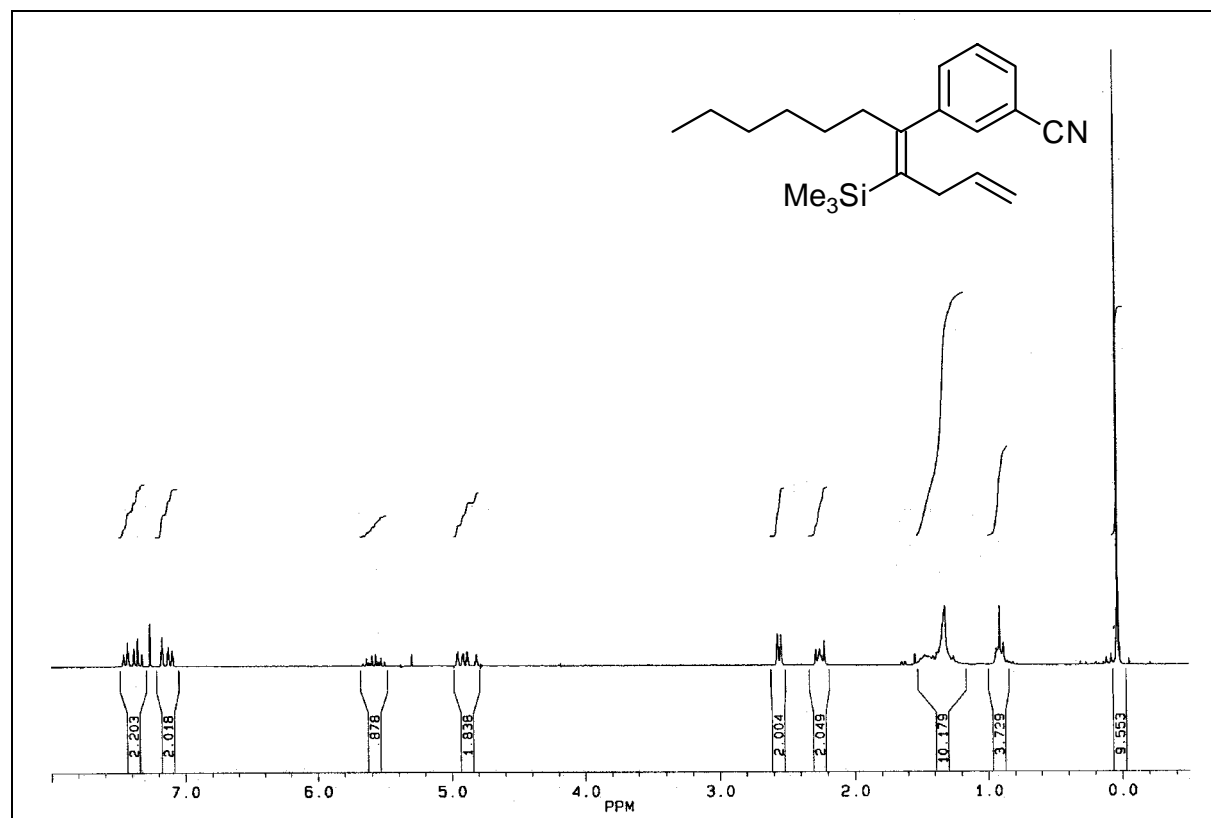
1-(1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)-4-methoxybenzol (132c)



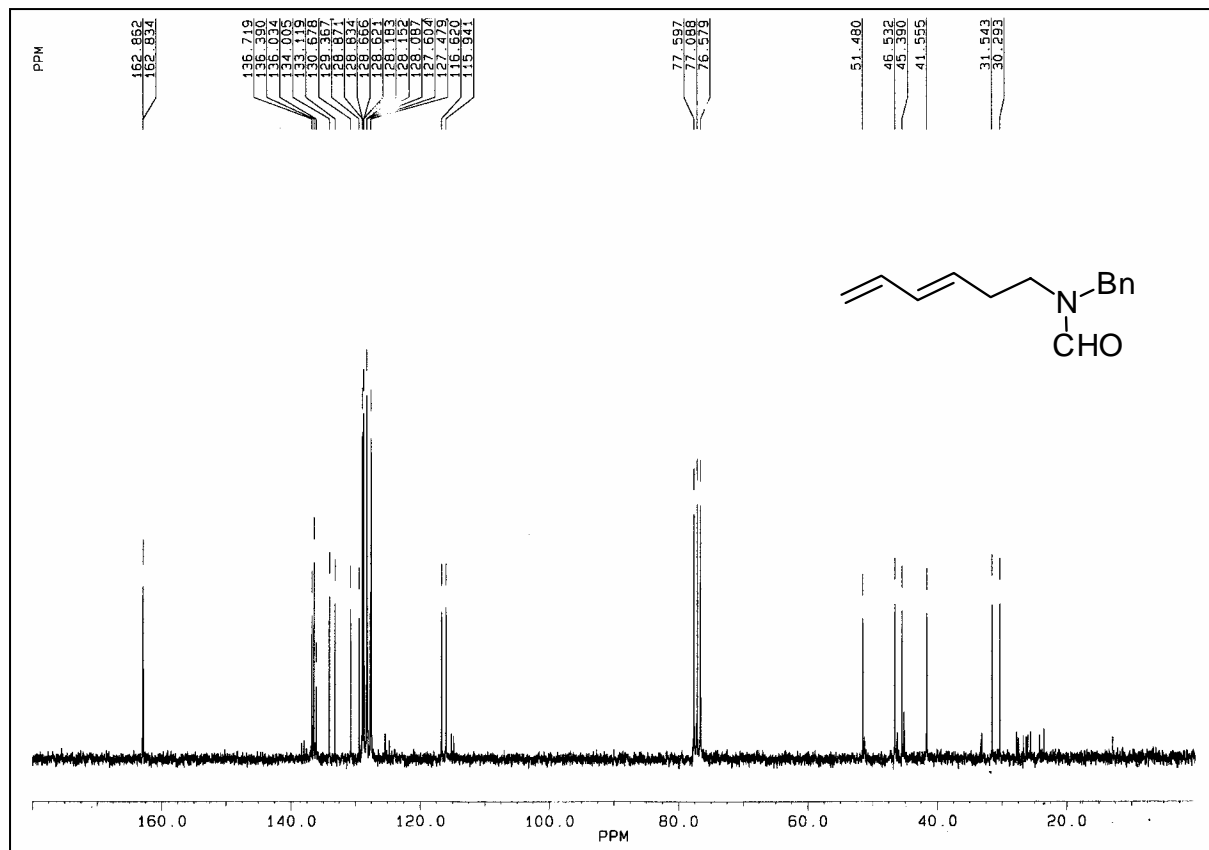
1-(1,2-Diphenylhexa-1,4-dienyl)-3-benzonitril (132d)



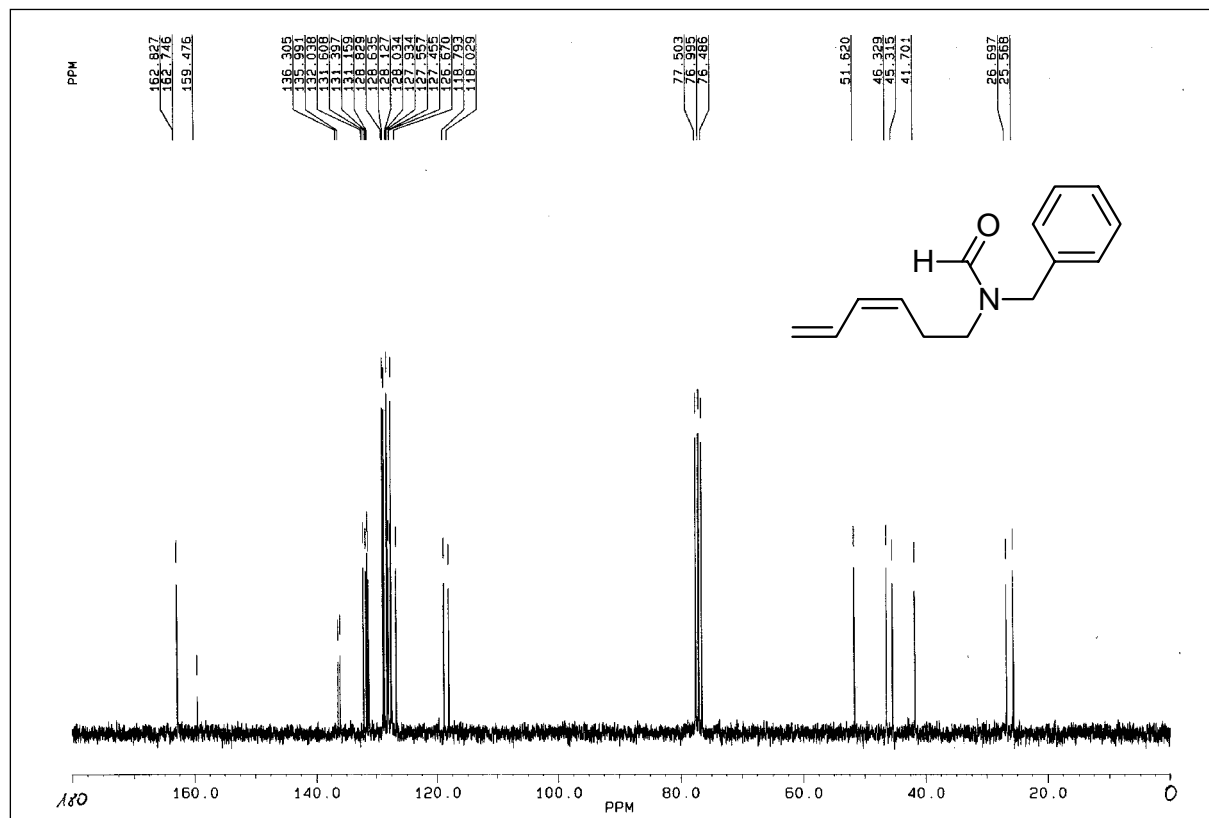
3-(2-Allyl-1-trimethylsilyloct-1-enyl)-benzonitril (137a)



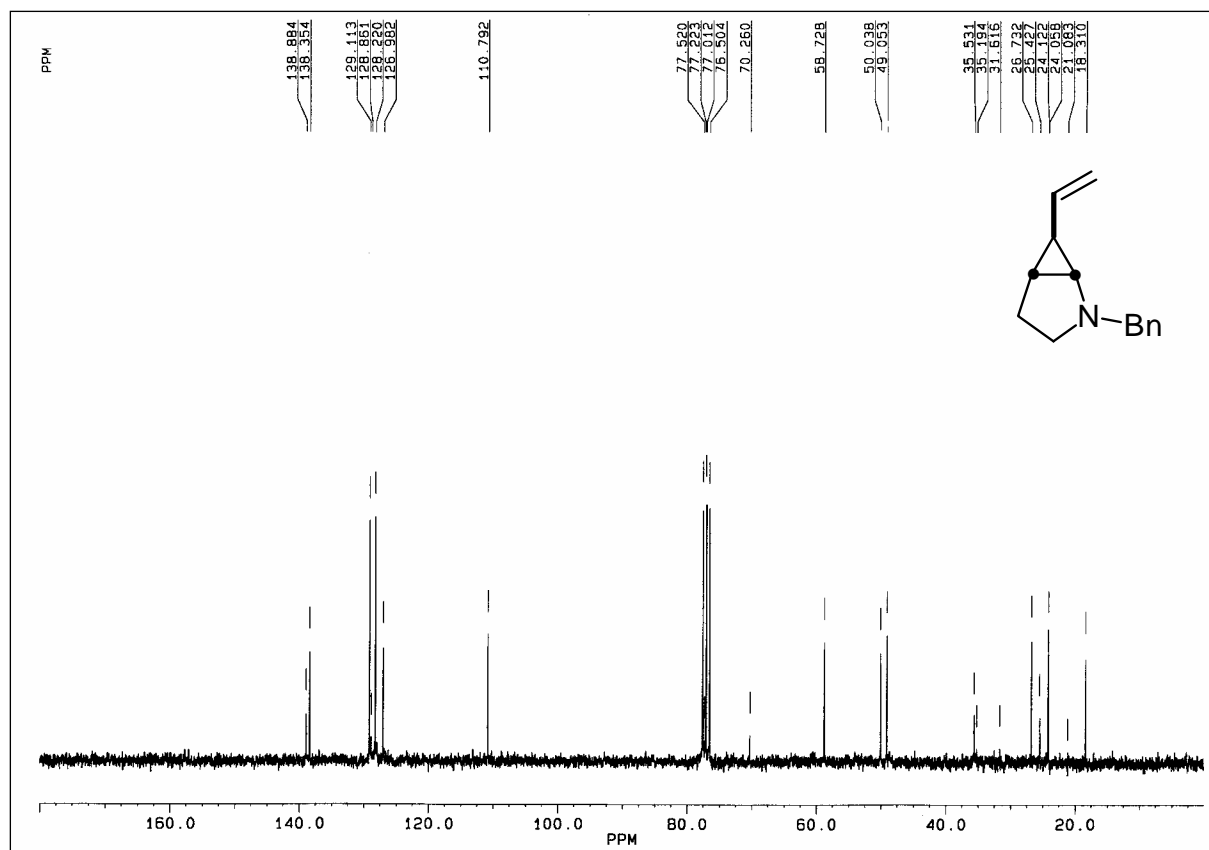
3-[1-(1-Trimethylsilylbut-3-enylidene)-heptyl]-benzonitril (137b)



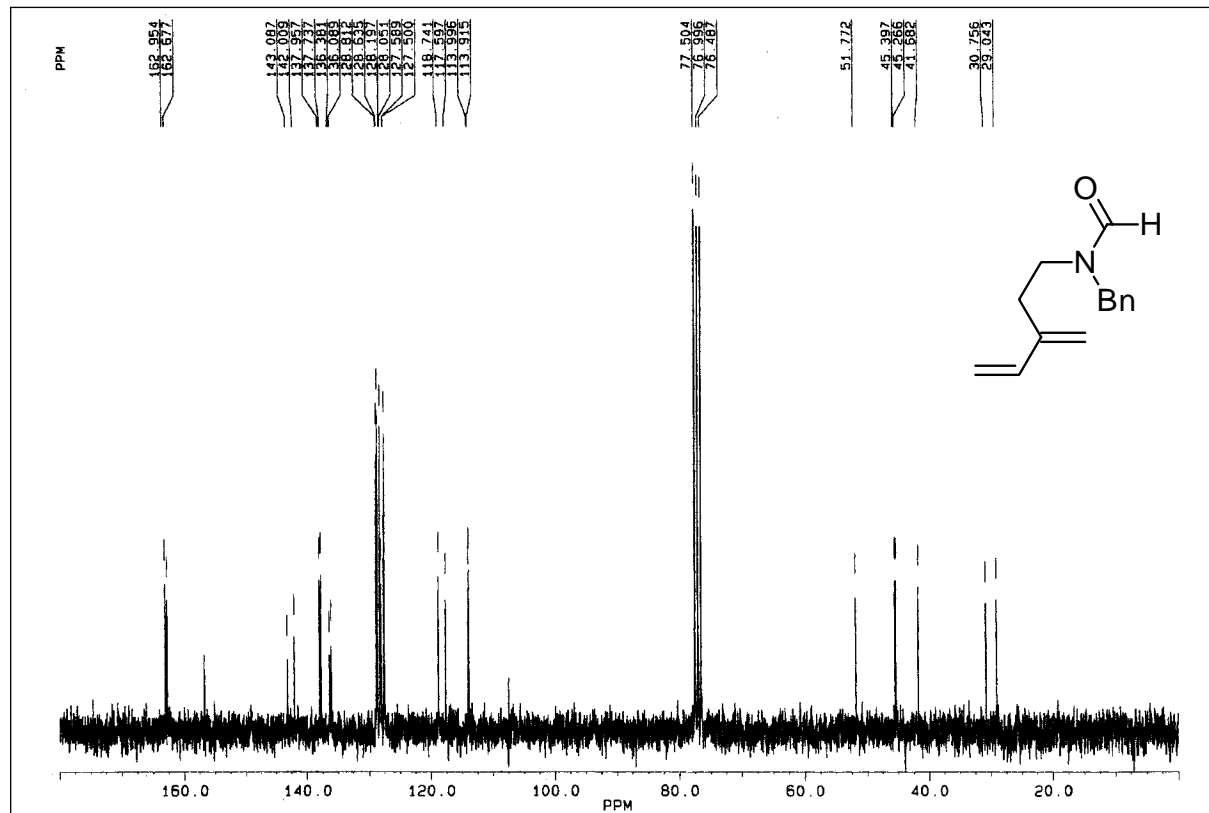
(E)-N-Benzyl-N-hexa-3,5-dienylformamid [(E)-49]



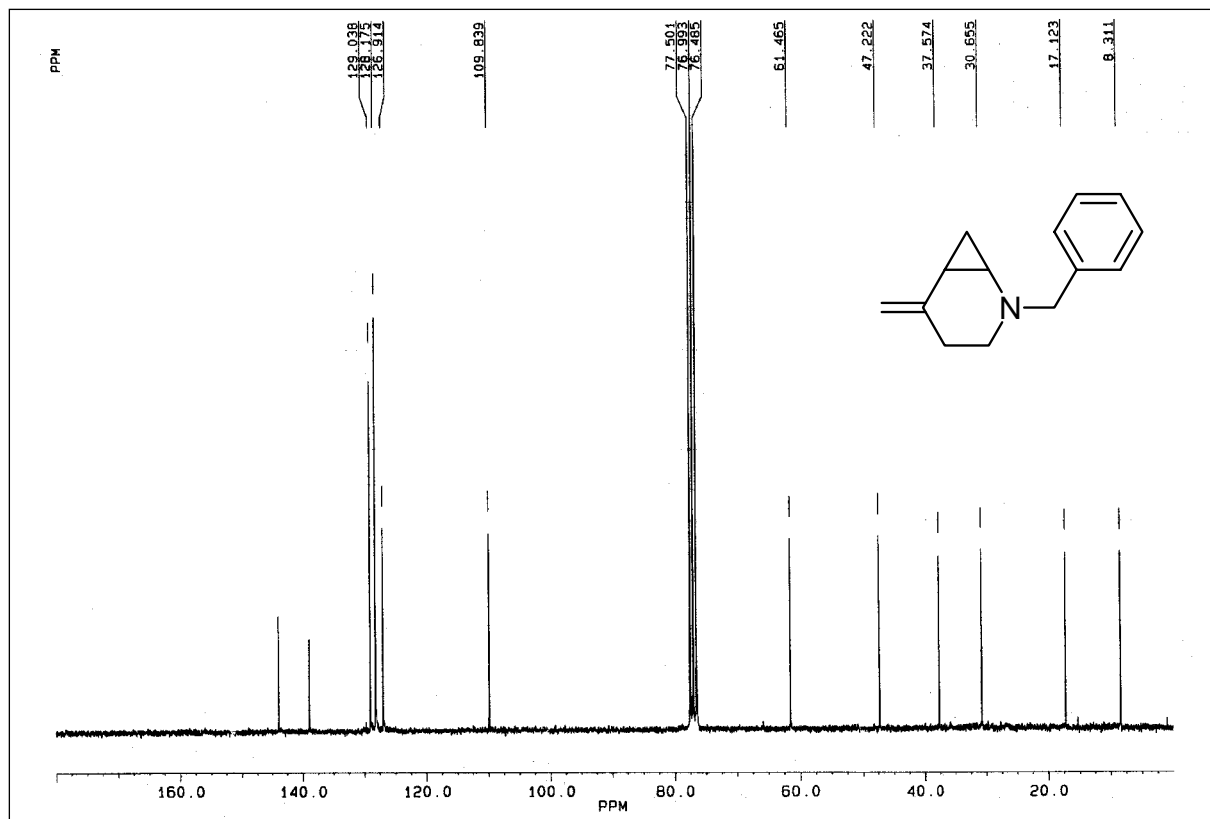
(Z)-N-Benzyl-N-hexa-3,5-dienylformamid [(Z)-49]



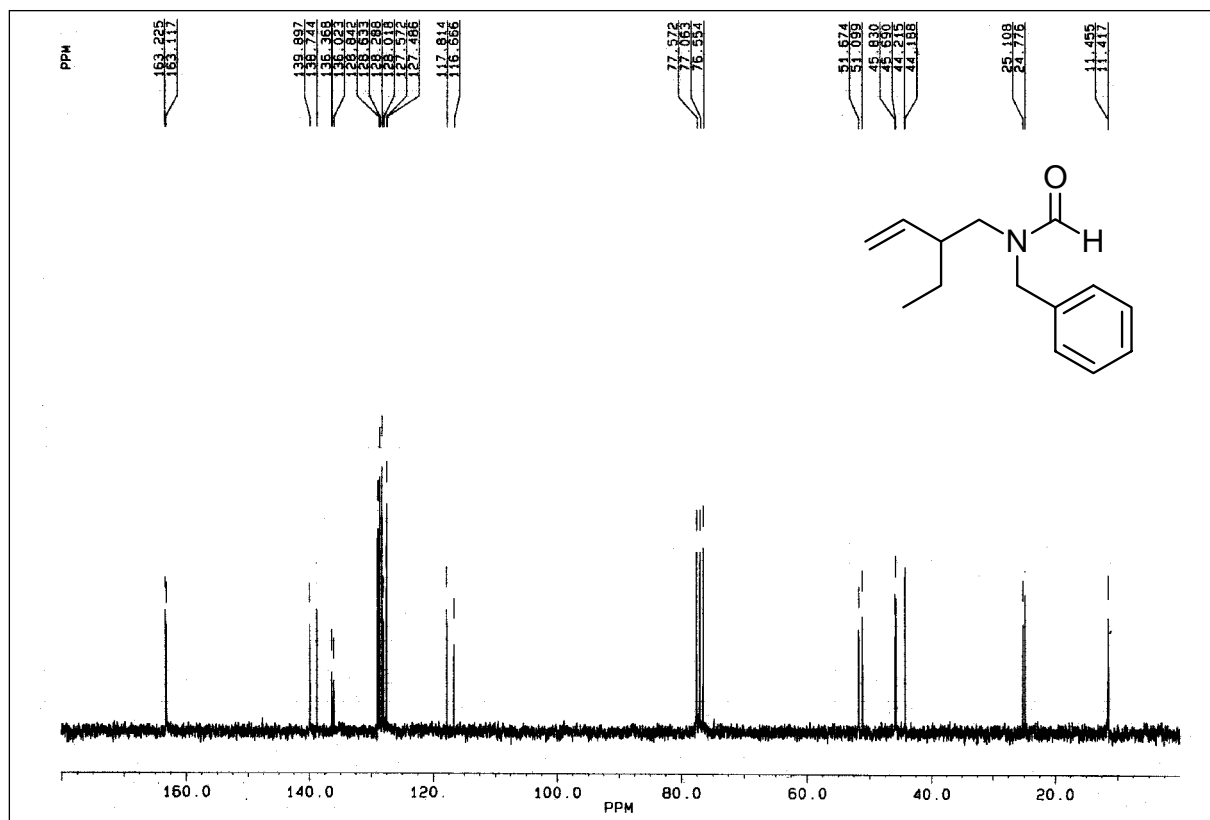
exo-2-Benzyl-6-vinyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (**50**)



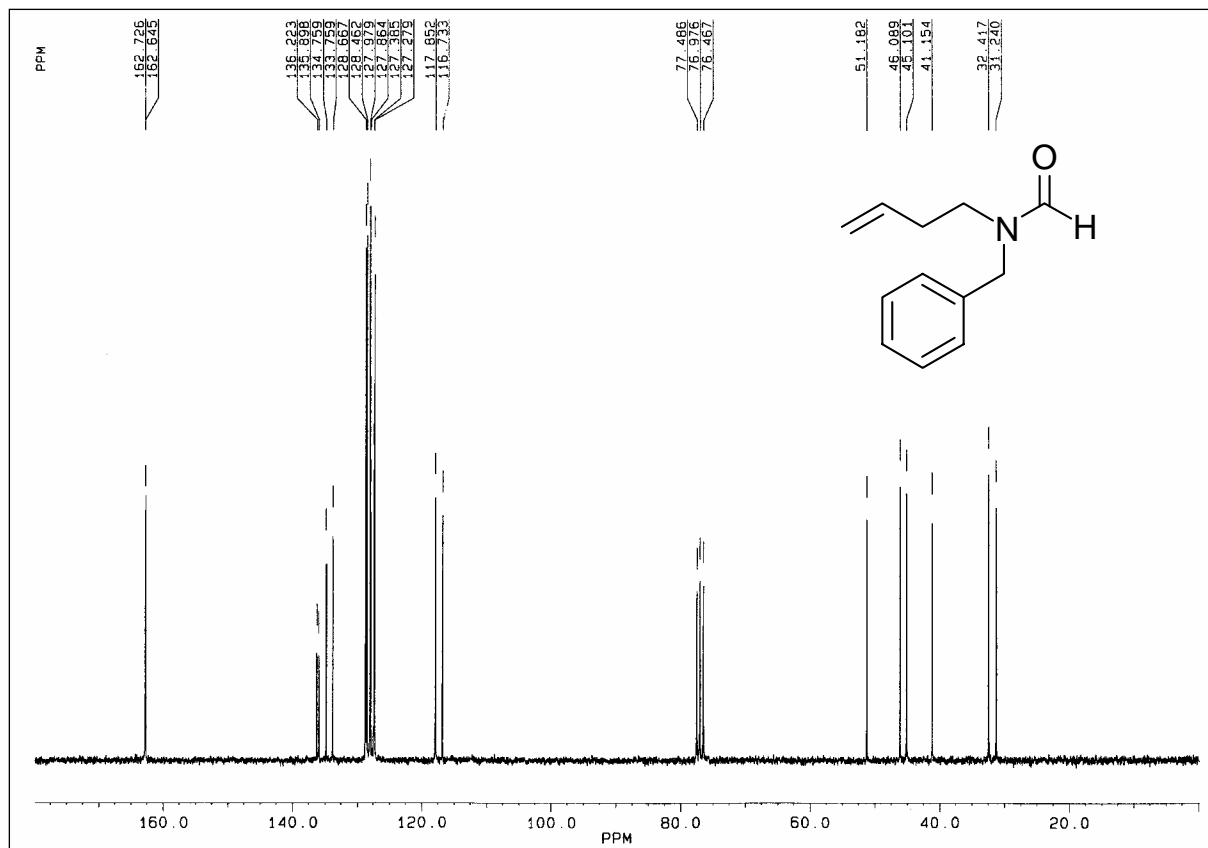
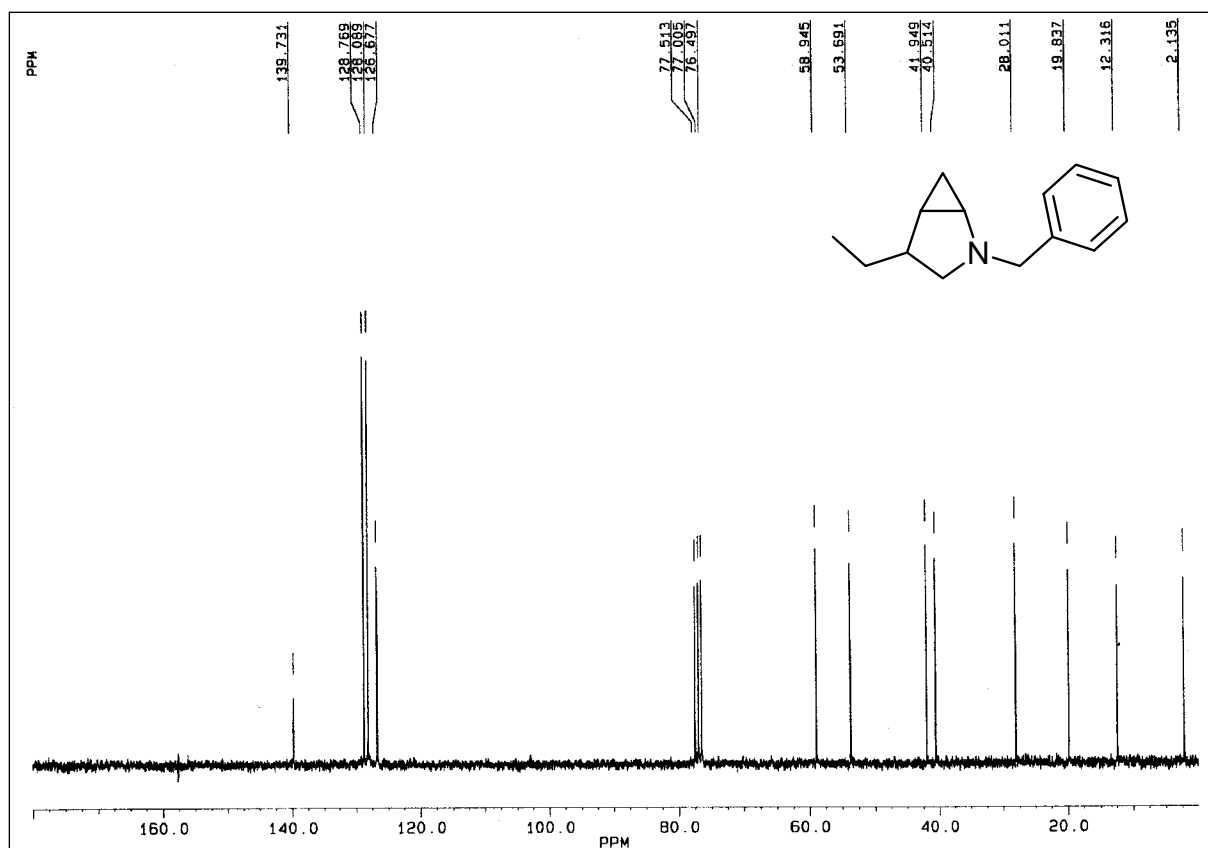
N-Benzyl-*N*-(3-methylenpent-4-enyl)formamid (**62**)



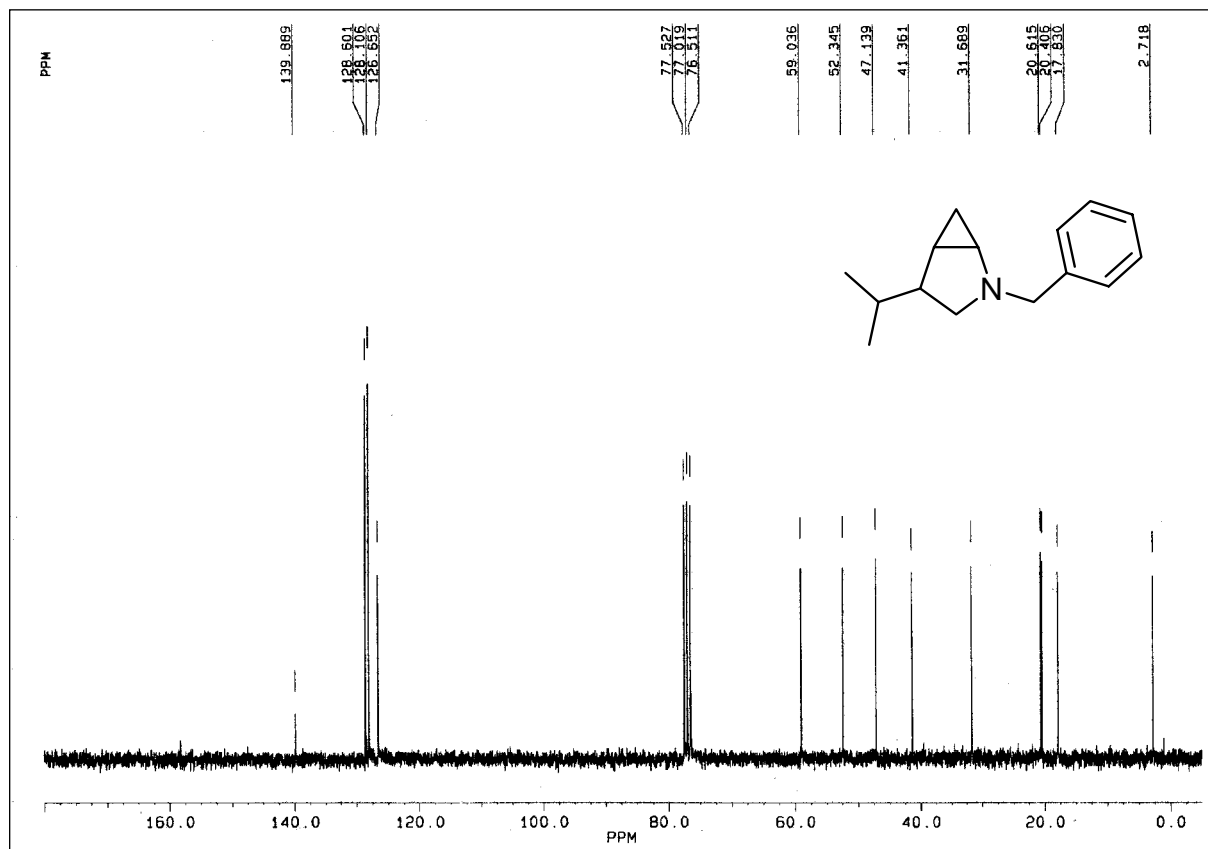
2-Benzyl-5-methylen-2-azabicyclo[4.1.0]heptan (68)



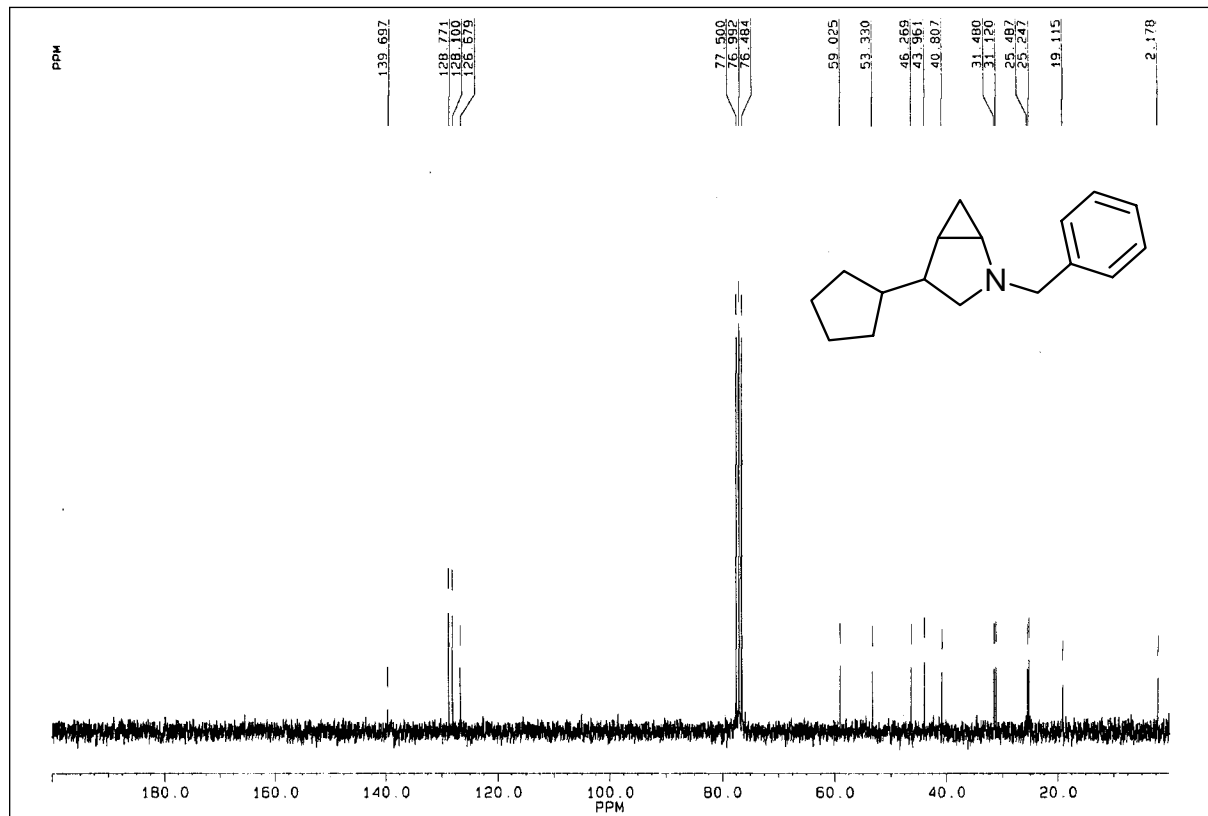
N-Benzyl-N-but-3-enylformamid (74a)

*N*-Benzyl-*N*-but-3-enylformamid (74e)

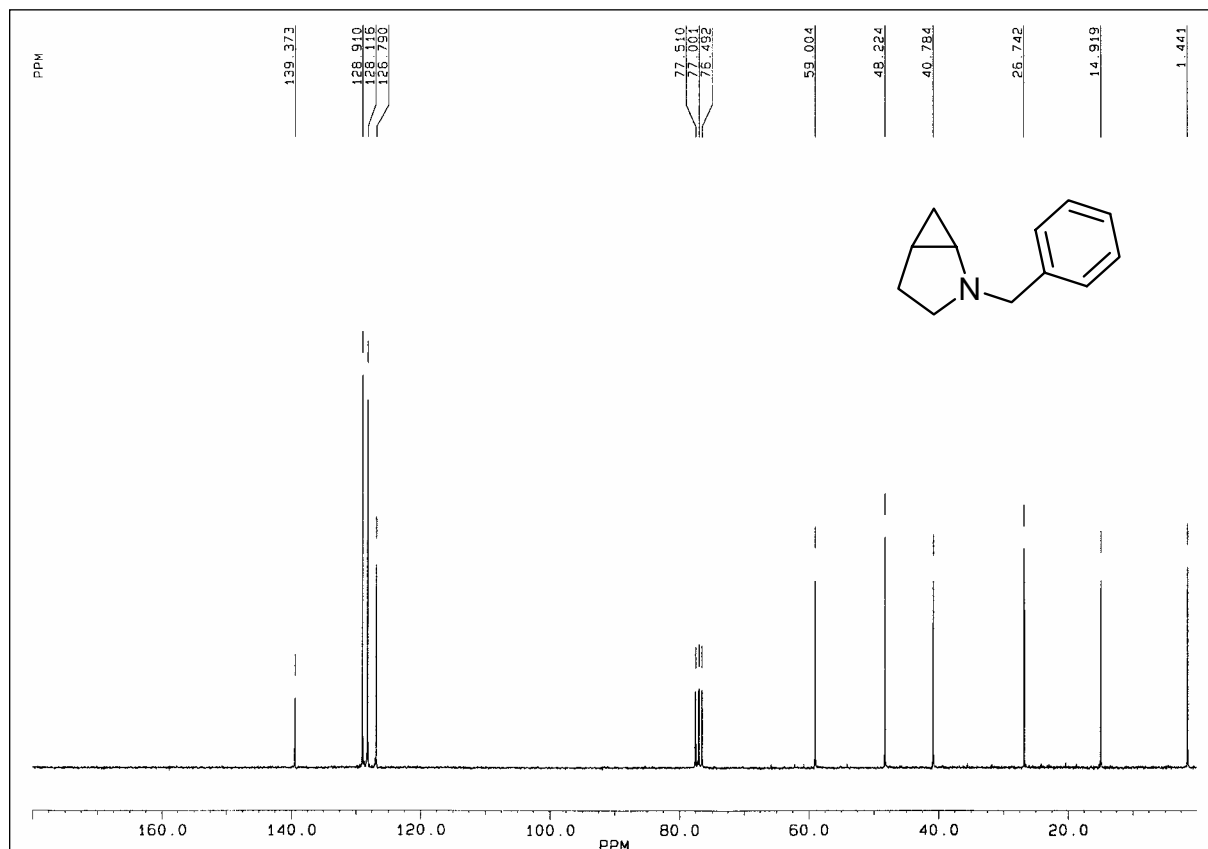
2-Benzyl-4-ethyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (75a)



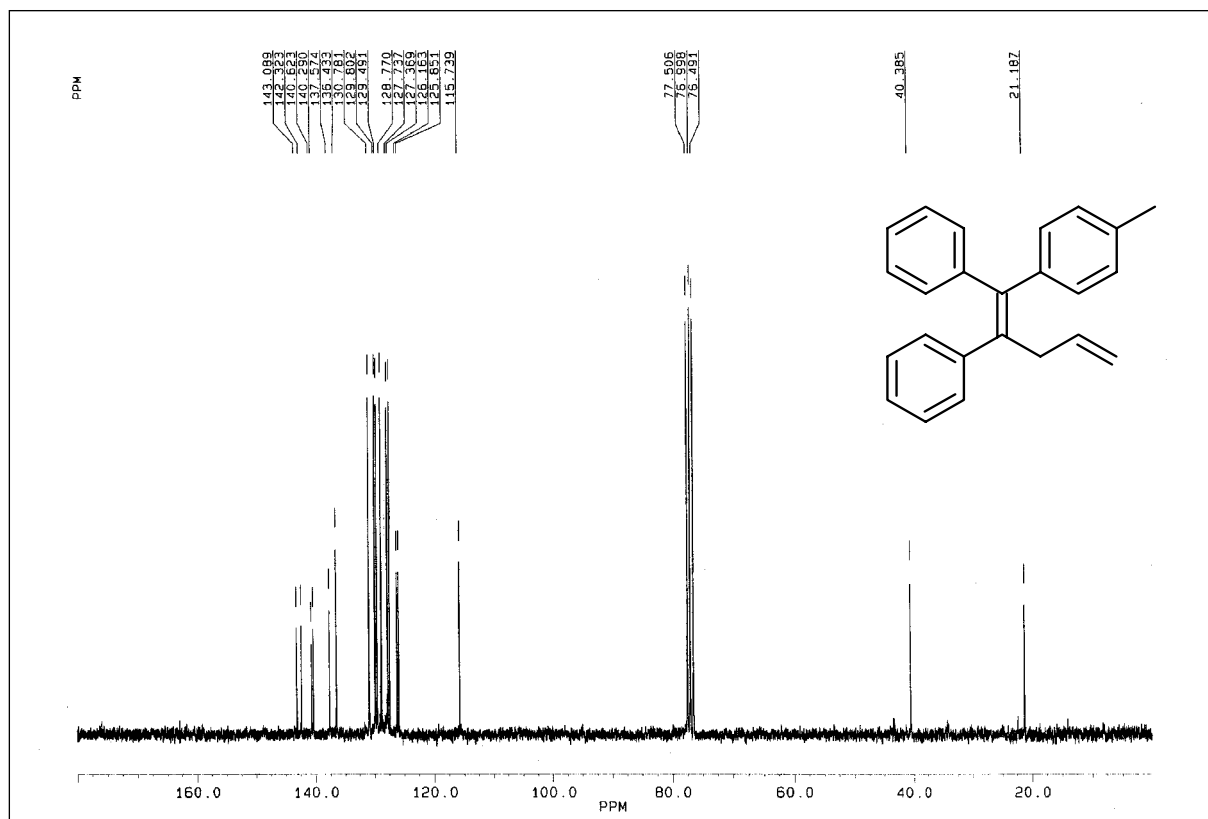
2-Benzyl-4-isopropyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (75b)



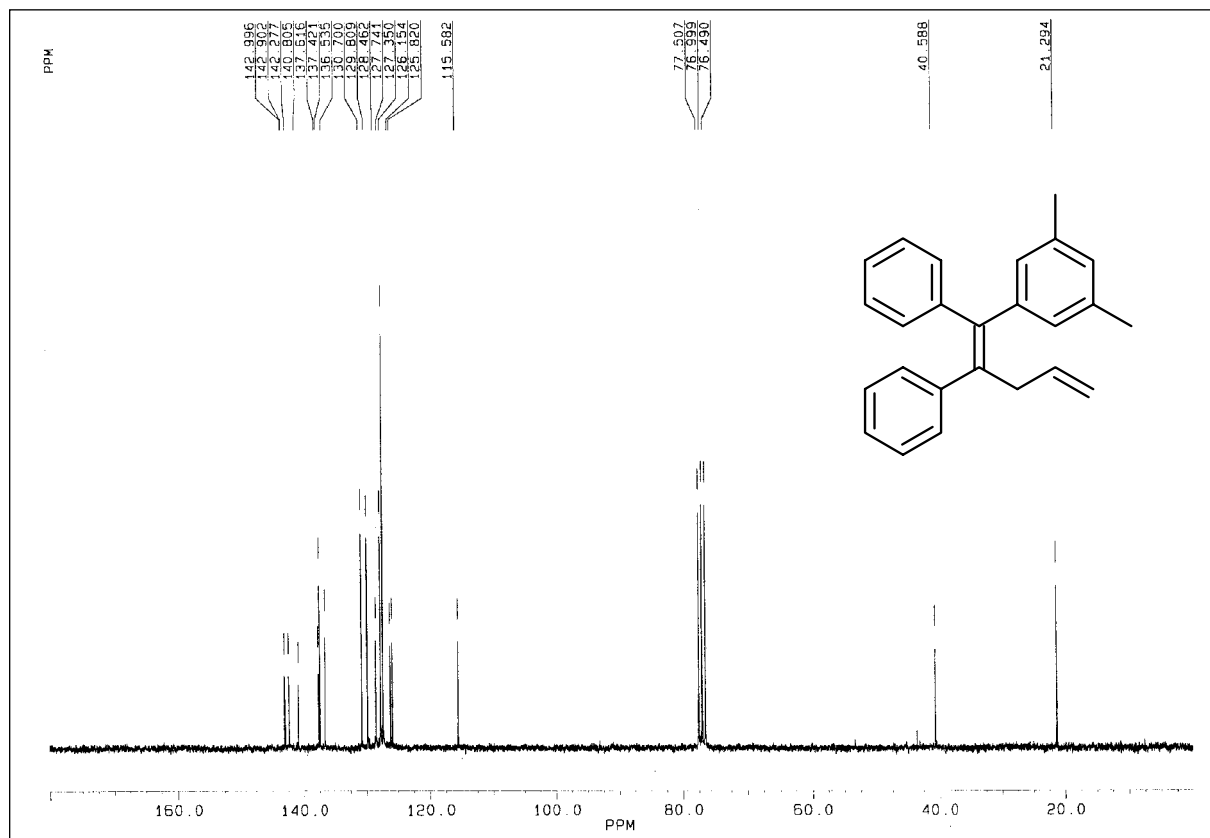
2-Benzyl-4-cyclopentyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan (75d)



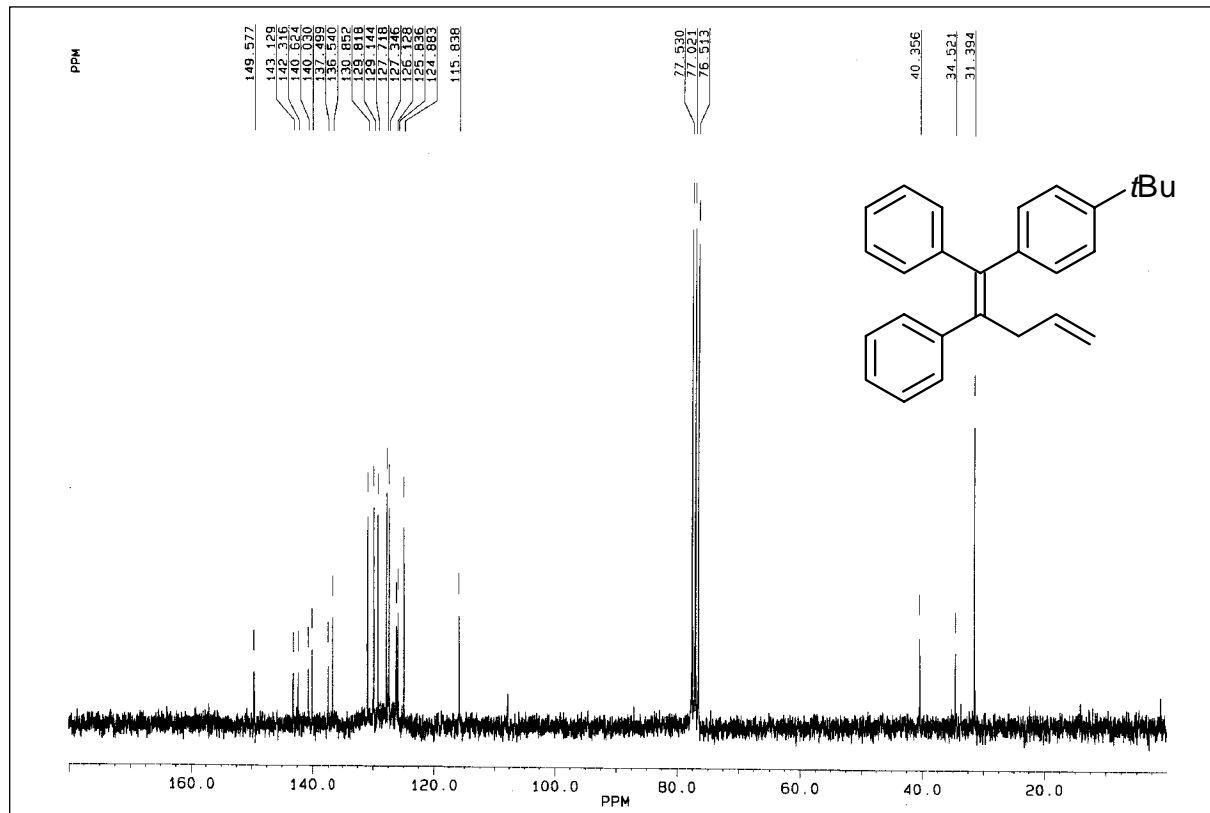
N-Benzyl-2-aza-bicyclo[3.1.0]hexan (**75e**)



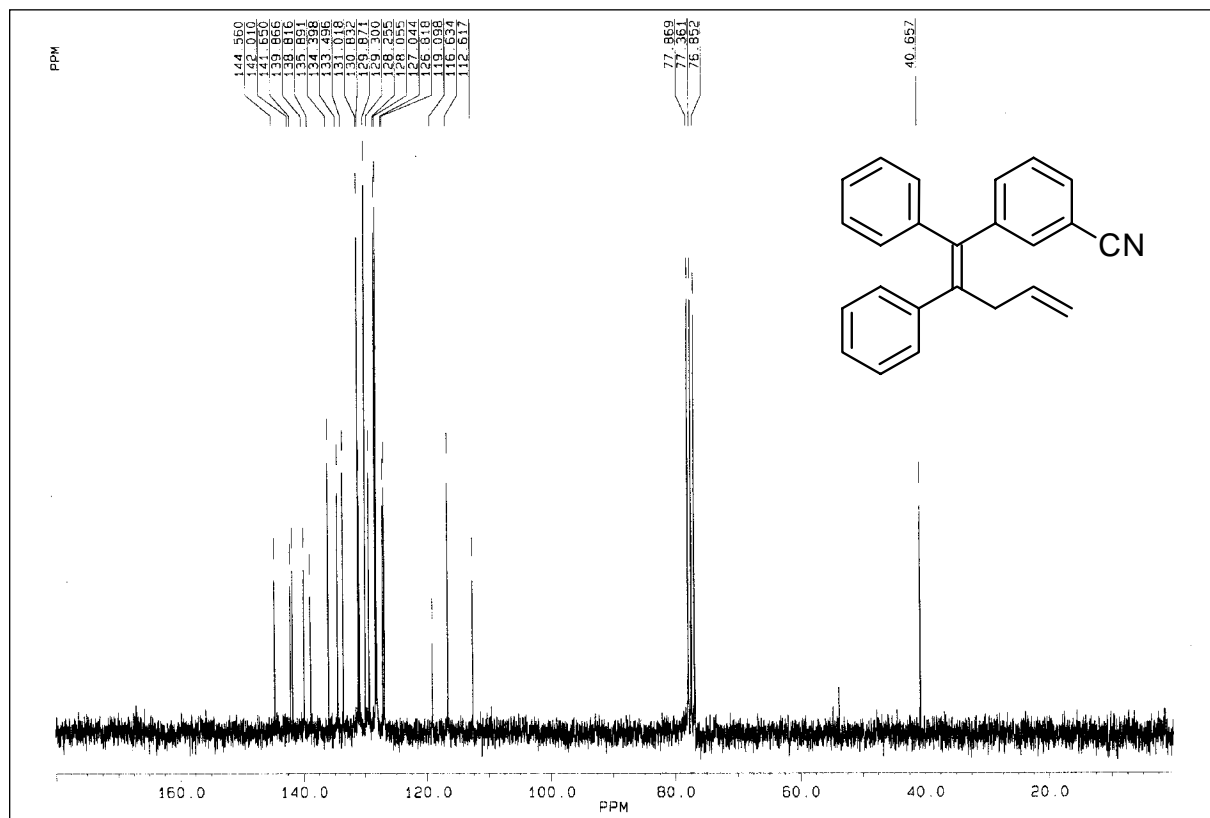
1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-4-methylbenzol (**116b**)



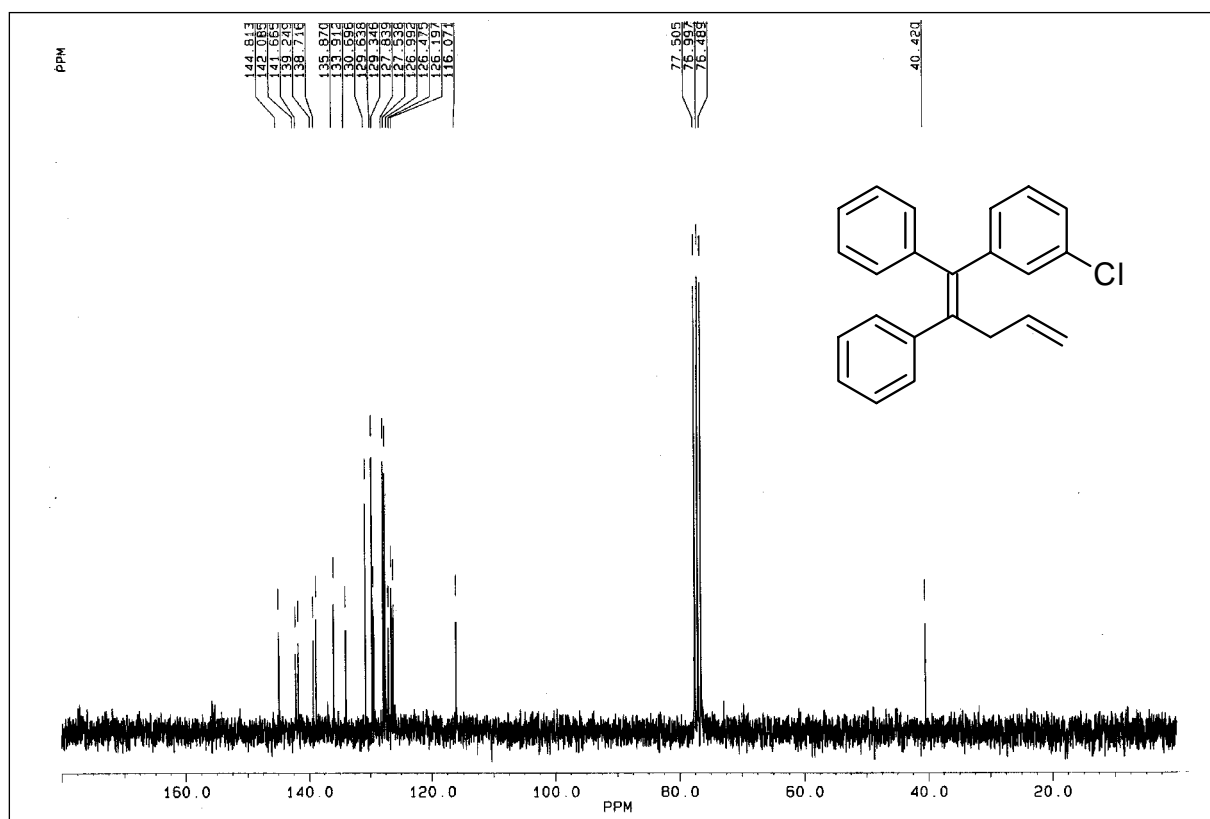
1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-3,5-dimethylbenzol (**116c**)



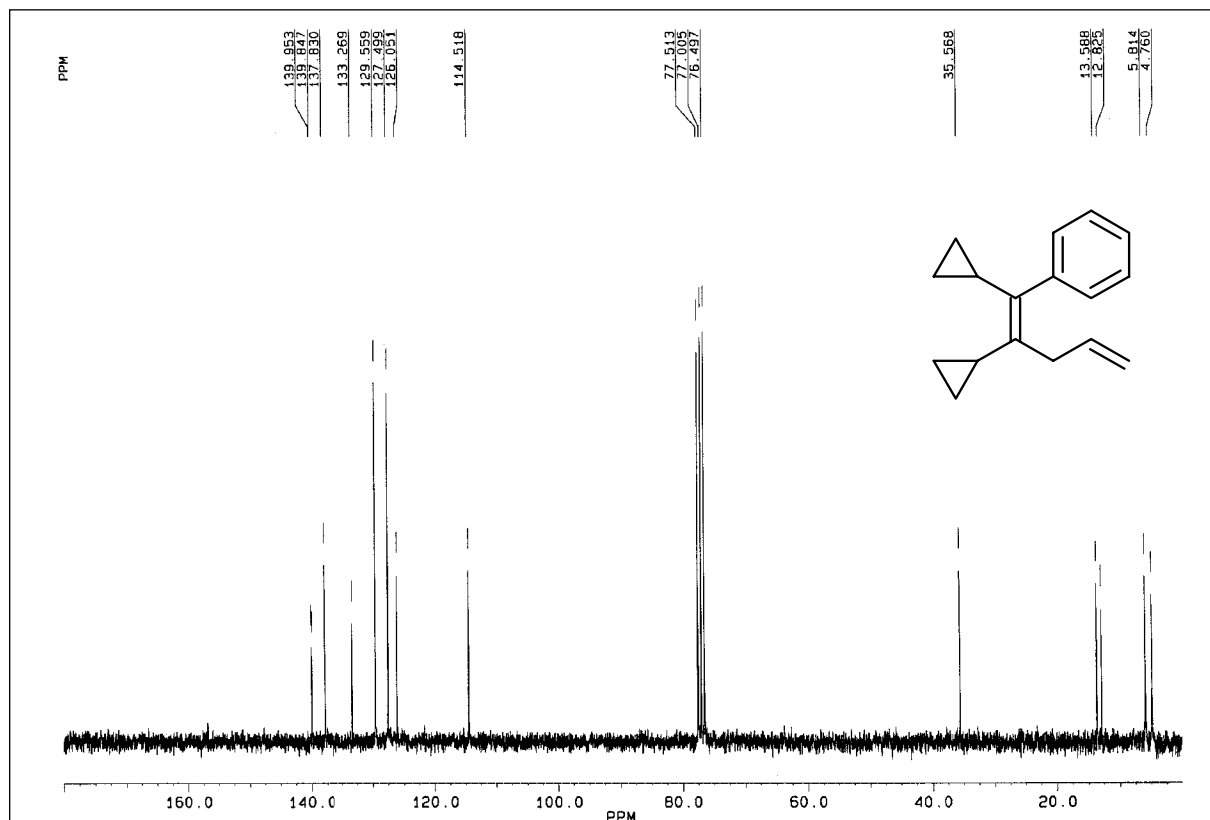
1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-4-tert-butylbenzol (**116d**)



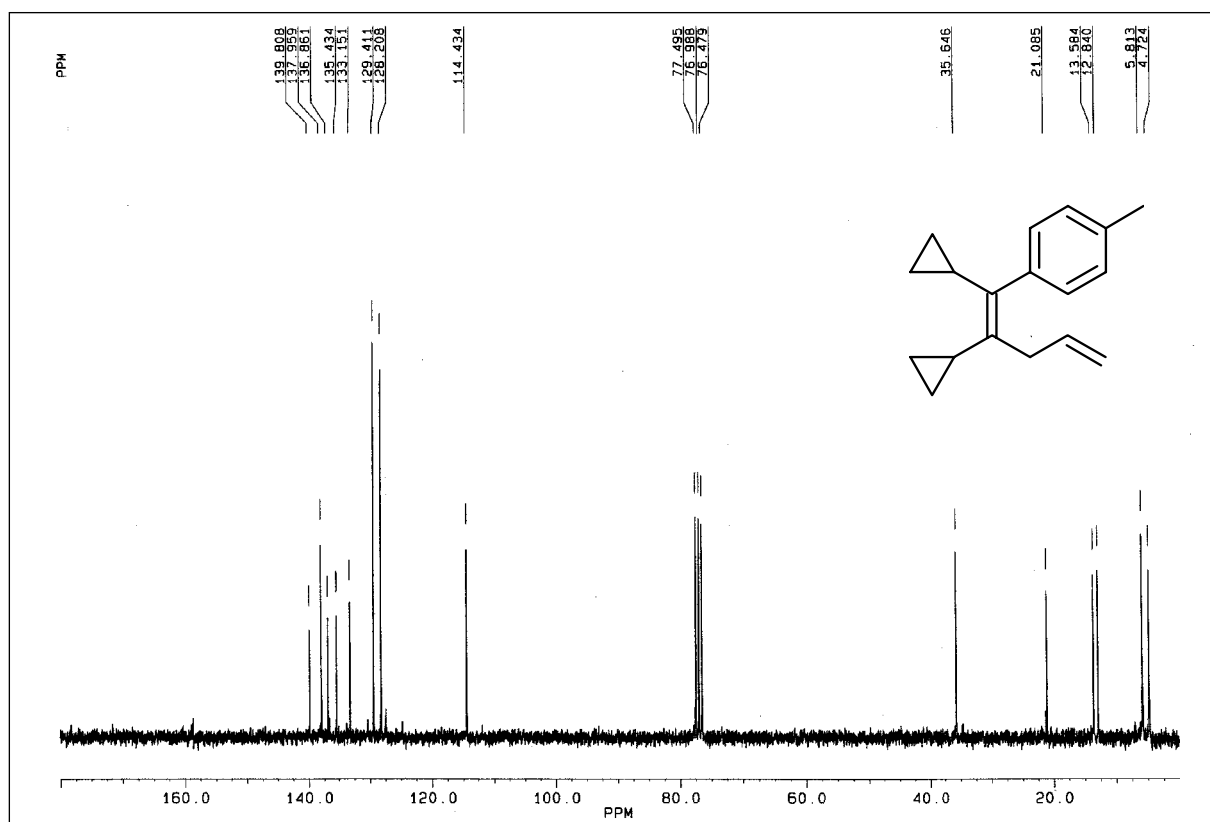
1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-3-benzonitril (116e)



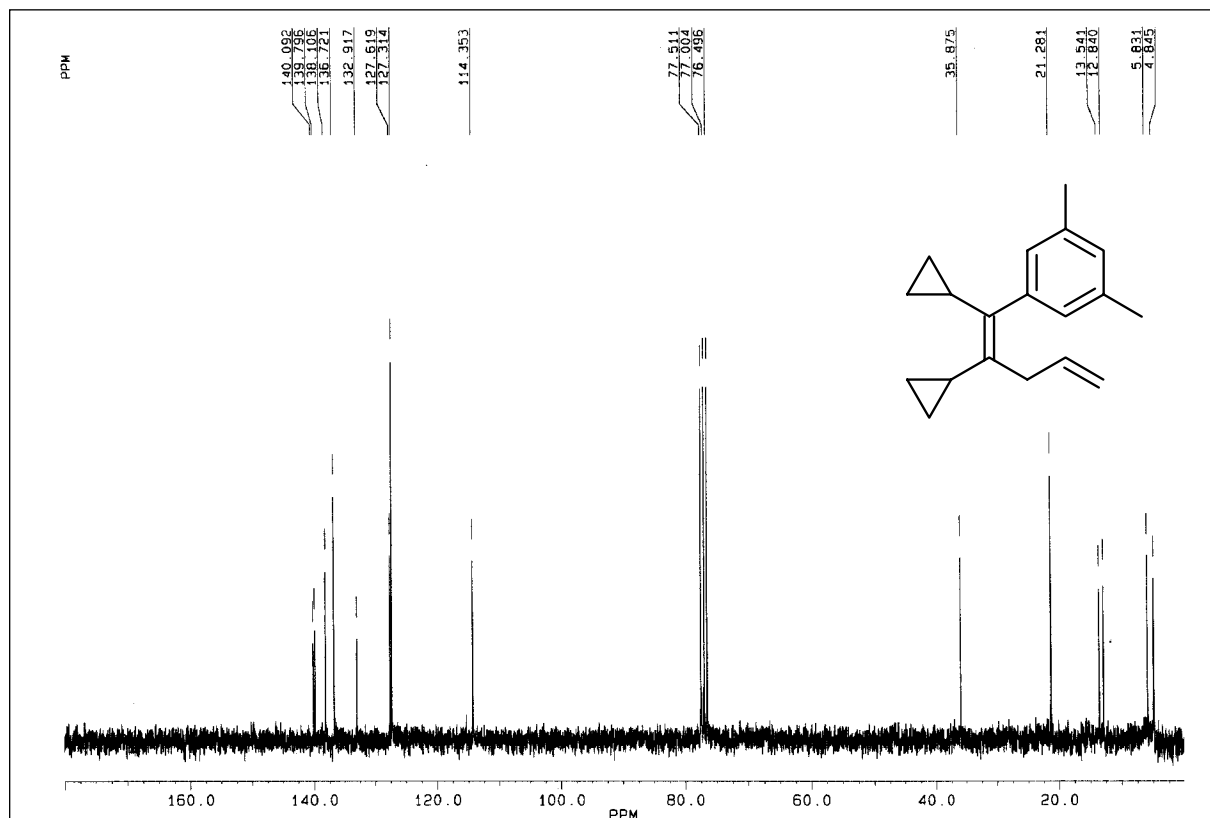
1-(1,2-Diphenylpenta-1,4-dienyl)-3-chlorbenzol (116f)



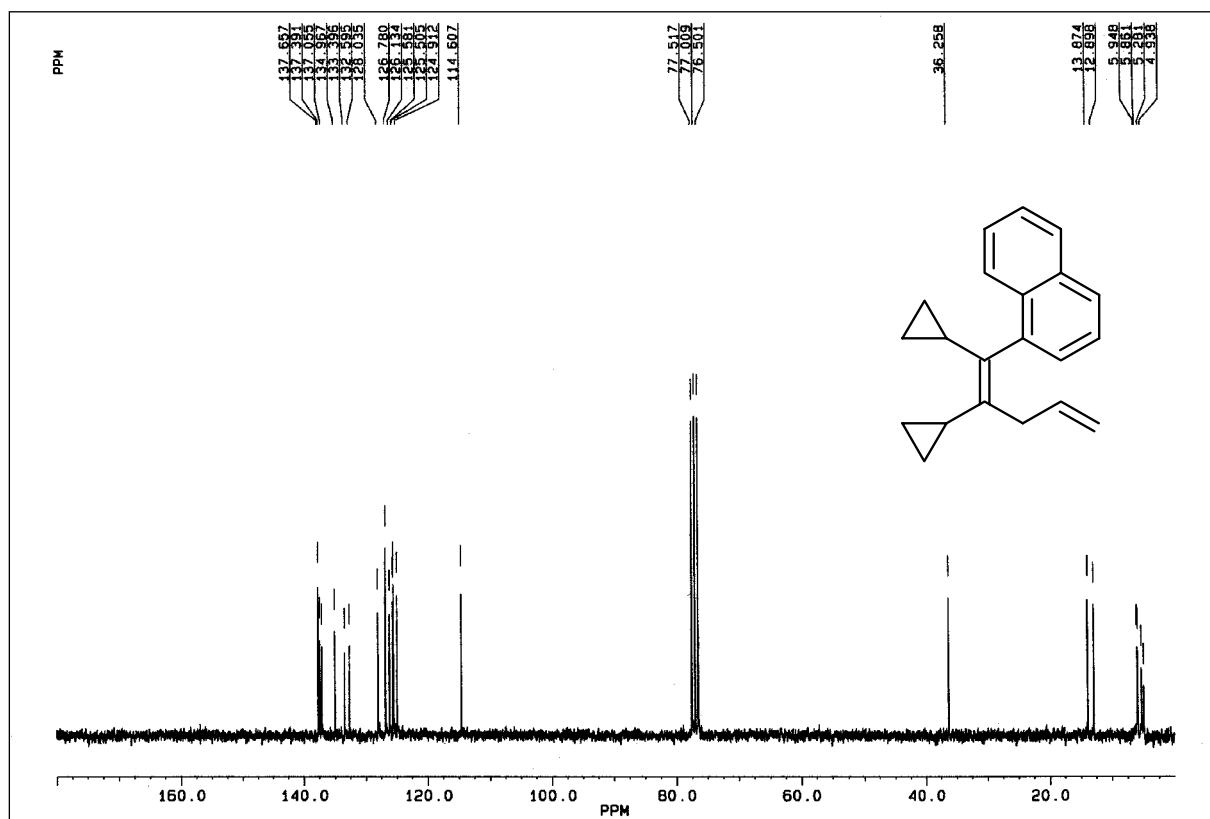
1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-benzol (124a)



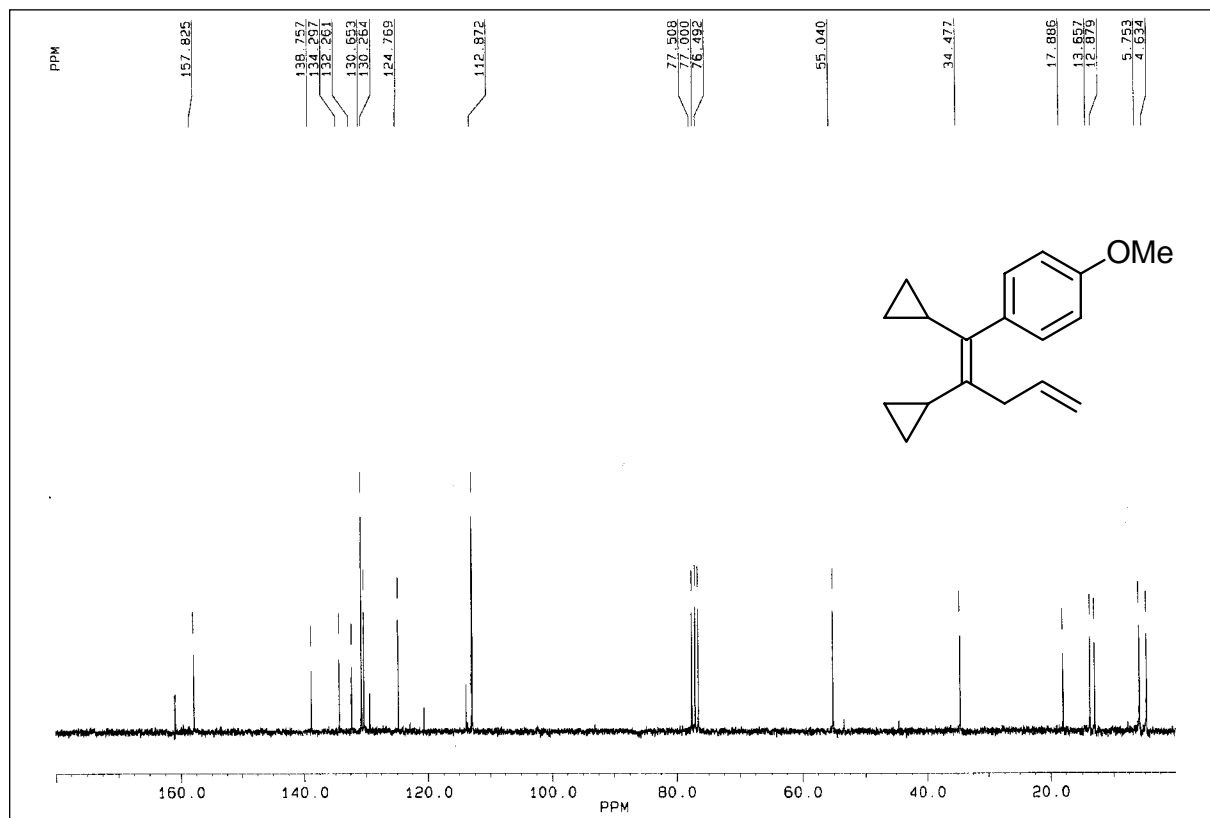
1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-4-methylbenzol (124b)



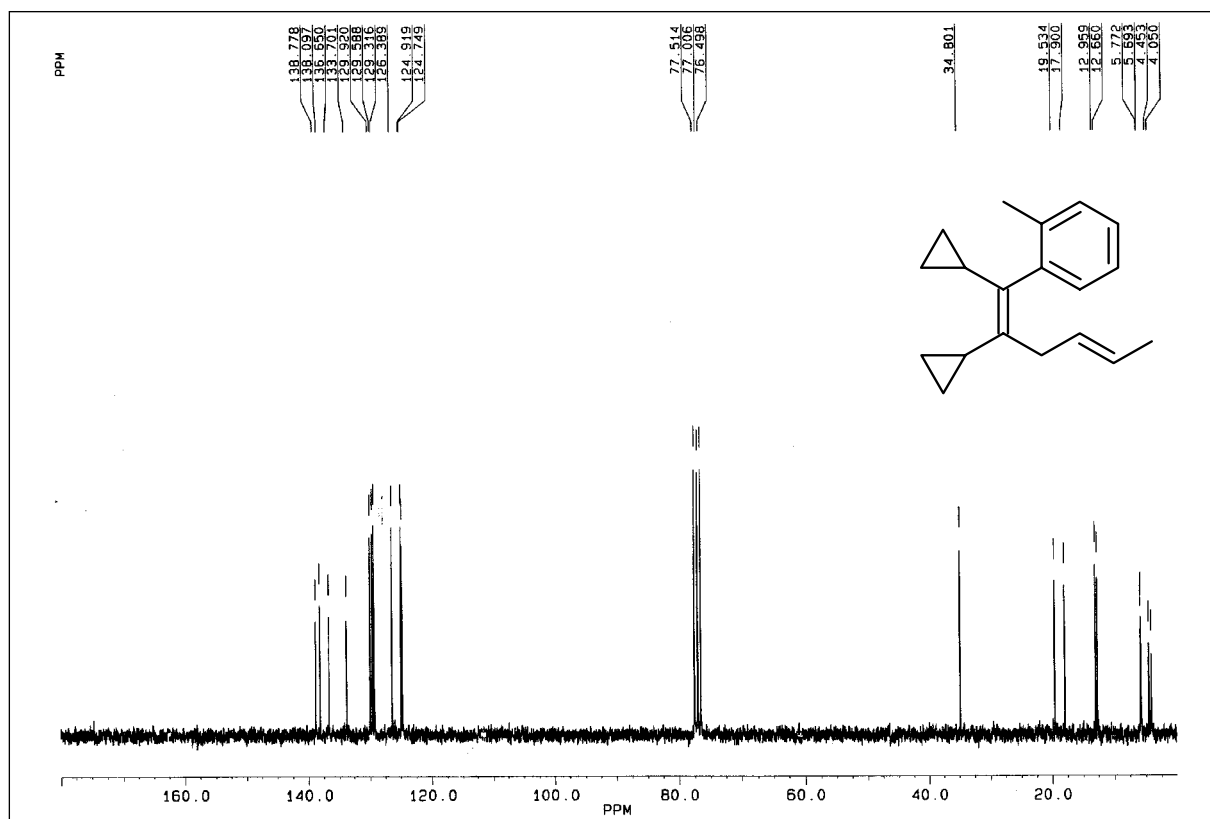
1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-3,5-dimethylbenzol (124c)



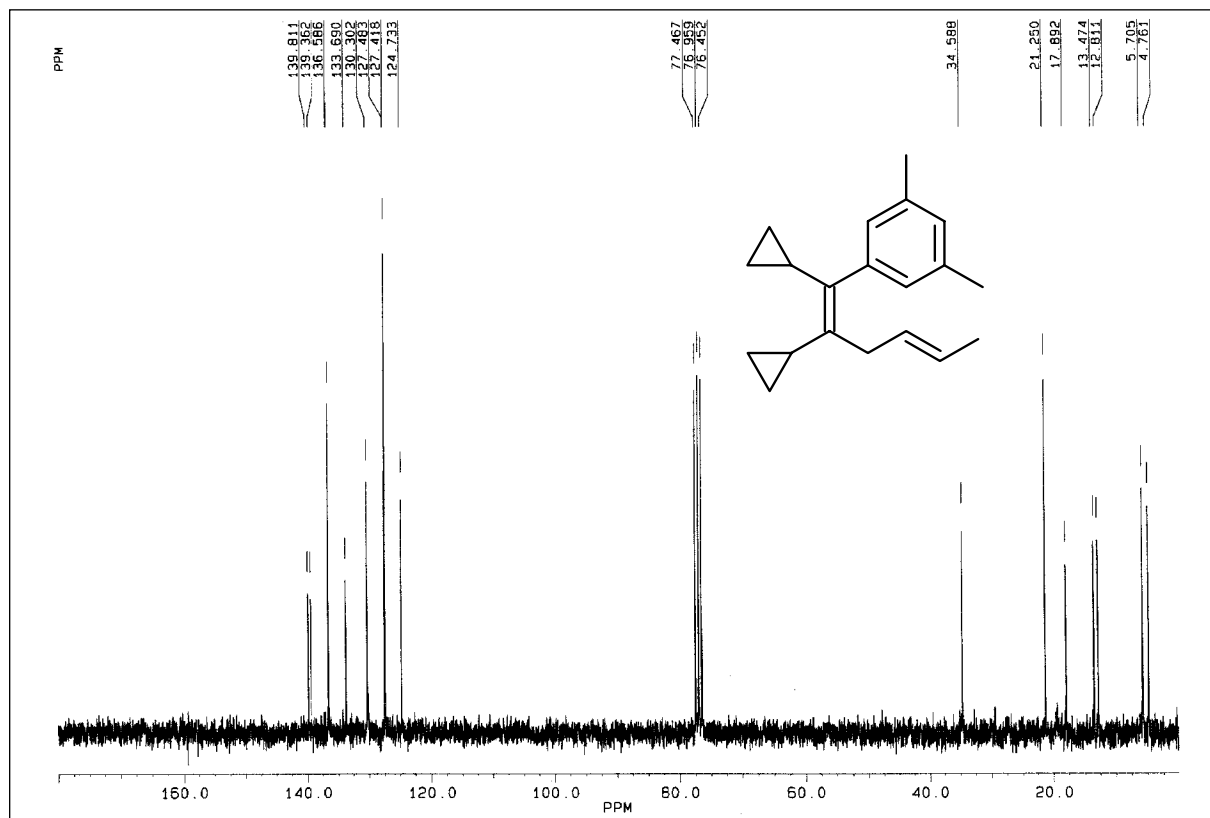
1-(1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)naphthalin (124e)



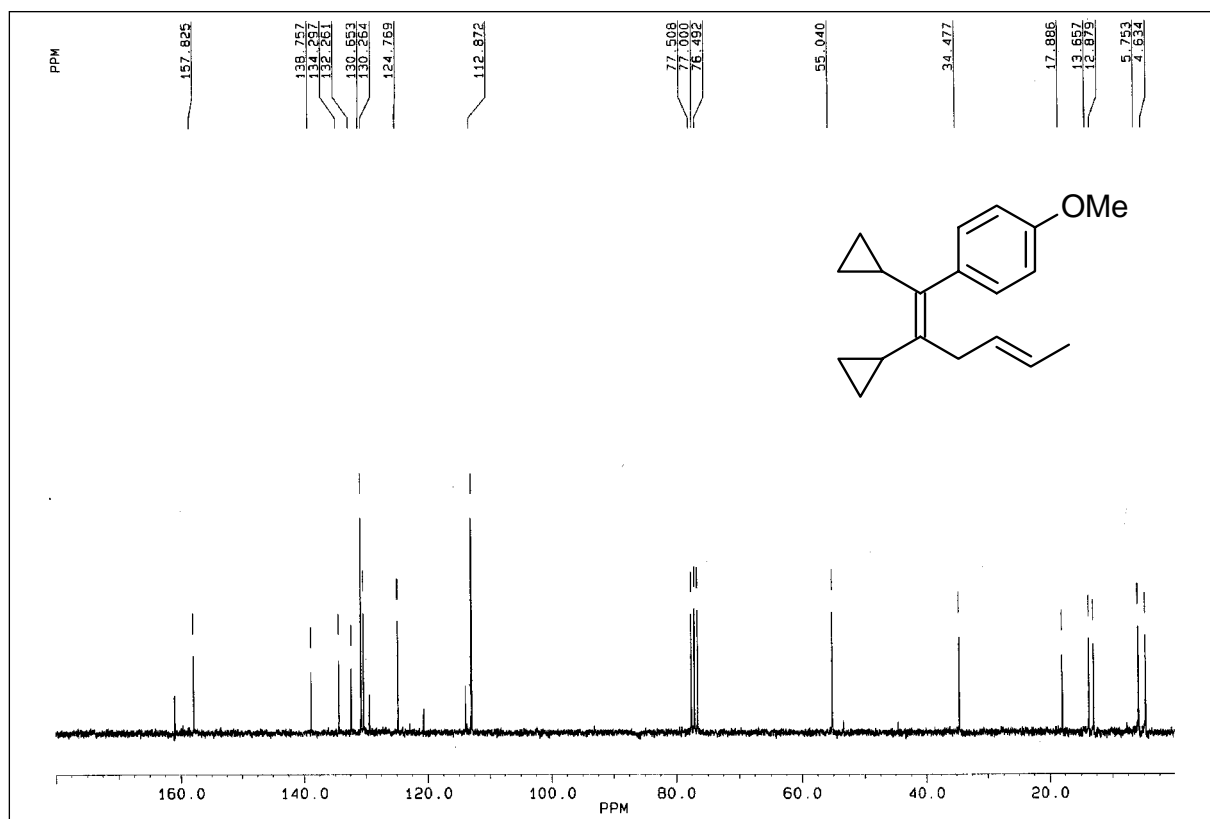
1-(1,2-Dicyclopropylpenta-1,4-dienyl)-4-methoxybenzol (124g)



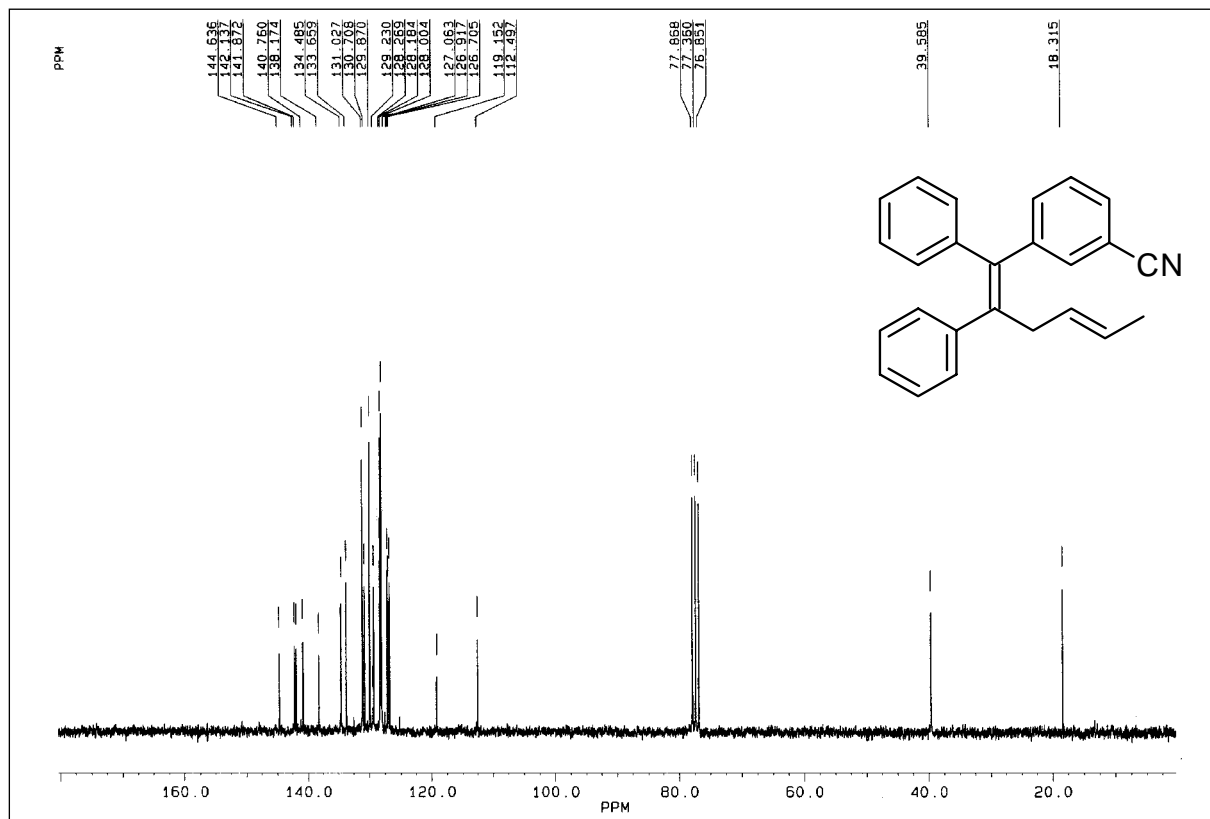
1-(1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)-2-methylbenzol (132a)



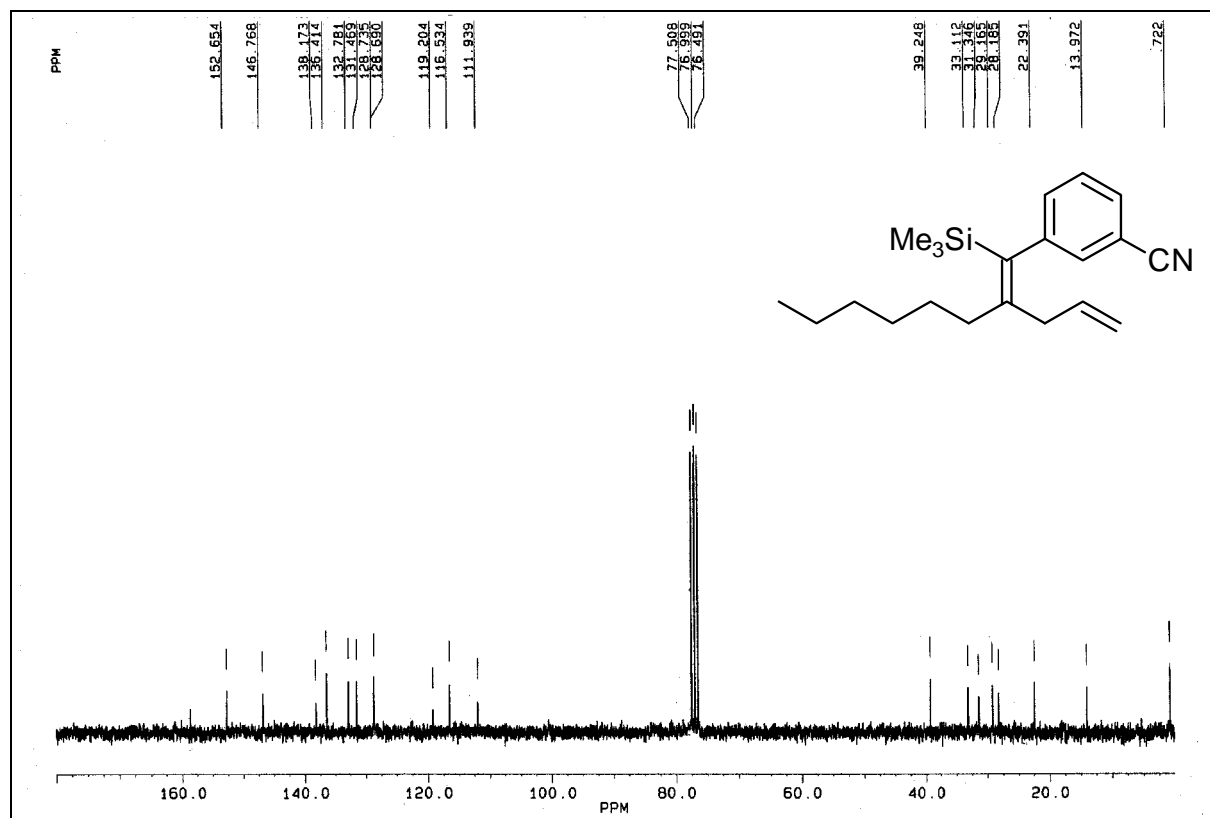
1-(1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)-3,5-dimethylbenzol (132b)



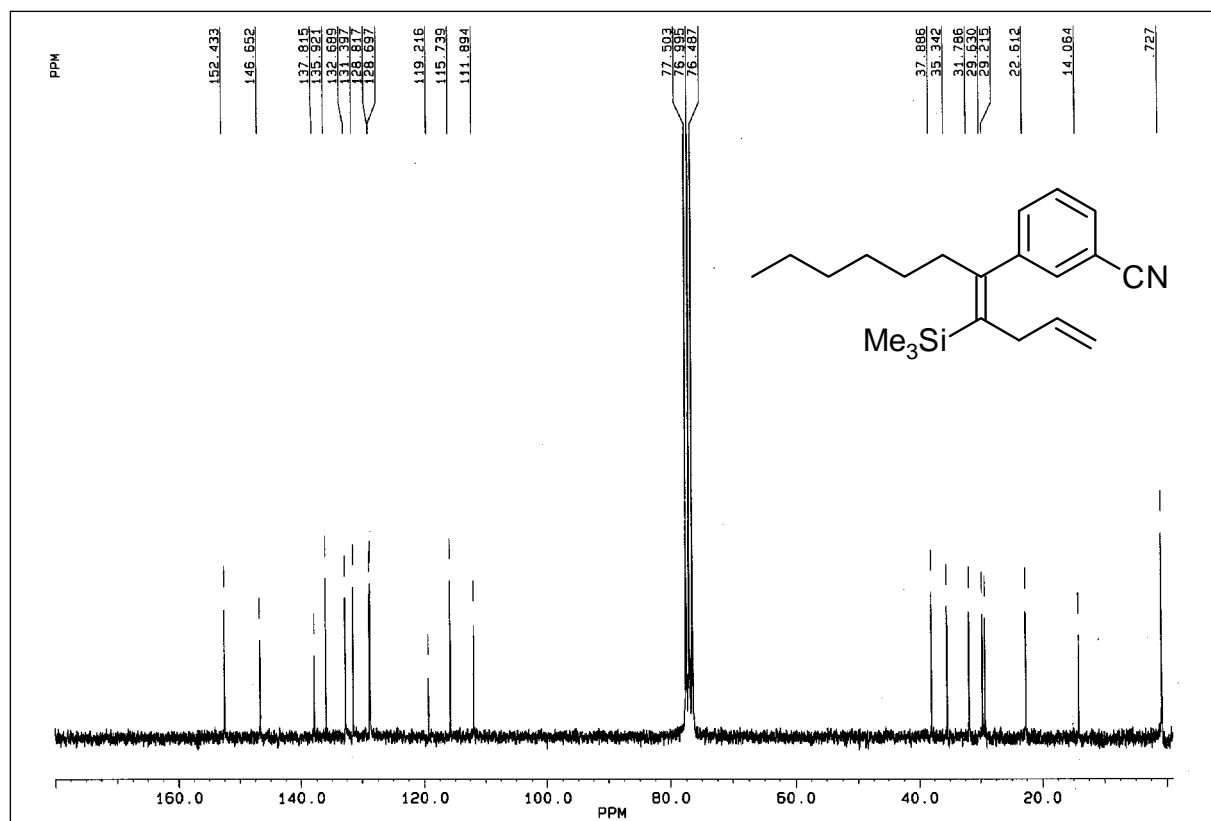
1-(1,2-Dicyclopropylhexa-1,4-dienyl)-4-methoxybenzol (132c)



1-(1,2-Diphenylhexa-1,4-dienyl)-3-benzonitril (132d)



3-(2-Allyl-1-trimethylsilyloct-1-enyl)-benzonitril (137a)



3-[1-(1-Trimethylsilylbut-3-enylidene)-heptyl]-benzonitril (137b)

Danksagungen

Ich danke Herr Prof. Armin de Meijere für die Überlassung des interessanten Themas und für die Möglichkeit, einen Teil der Dissertation bei Prof. S. L. Buchwald am MIT in Boston durchzuführen.

Bei Herrn Prof. Steven L. Buchwald bedanke ich mich für seine Gastfreundschaft und die anregenden Gespräche über Chemie und vieles andere.

Für den wissenschaftlichen Unterricht an der Universität Göttingen und dem Massachusetts Institute of Technology danke ich den Herrn Professoren und Dozenten J. Belzner, R. Brückner, S. L. Buchwald, U. Diederichsen, G. Fu, A. Gansäuer, G. F. Kahl, H. Laatsch, H. Lackner, K. Luther, A. de Meijere, A. Meller, E. Puschmann, H. W. Roesky, P. Schreiner, J. Schroeder, M. Suhm, J. Troe, H. G. Wagner, A. Zeeck.

Ich danke Herrn R. Machinek und Herrn Dr. H. Frauendorf für die Aufnahme von NMR-Spektren bzw. Massenspektren und ihre große Hilfsbereitschaft bei der Diskussion struktureller Fragen. Herrn F. Hambloch sei gedankt für die Durchführung der Elementaranalysen und der GCM-Spektren.

Frau G. Keil-Knepel, Frau H. Langerfeld, Herrn Stefan Beußhausen, Herrn Daniel Frank und besonders Herrn Karsten Rauch danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Bei André Janssen, Regina von Essen, Michael Limbach und Stefan Redlich bedanke ich mich recht herzlich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für zahlreiche interessante Diskussionen und das gute Arbeitsklima danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe de Meijere.

An André, James und Hermann: danke für den Spaß, den wir im Labor hatten. Und André: die Musik war nicht immer gut.

Dank gebührt auch meiner Familie und besonders meinen Eltern, ohne die ich diese Arbeit nicht hätte durchführen können. Ein spezieller Dank geht an Anne für viel Verständnis und ihre Liebe während der letzten Jahre.

Lebenslauf

Am 8.10.1975 wurde ich als zweites Kind von Gerhard Tebben und seiner Ehefrau Kerrin Tebben, geb. Guse, als deutscher Staatsbürger in Vechta geboren.

Im August 1982 erfolgte die Einschulung in die Grundschule in Vechta. Anschliessend besuchte ich in der Zeit von August 1986 bis Juli 1988 die Orientierungsstufe in Vechta und von August 1988 bis 1995 das Gymnasium Antonianum in Vechta, wo ich am 16. Mai das Abitur bestand.

Im Anschluss daran absolvierte ich von Juli 1995 bis April 1996 meinen Grundwehrdienst beim Fallschirmjägerbataillon 272 in Wildeshausen.

Zum Sommersemester 1996 nahm ich das Chemiestudium an der Georg-August-Universität zu Göttingen auf und absolvierte die Diplom-Vorprüfung am 4. Mai 1998.

Unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. de Meijere fertigte ich meine Diplomarbeit mit dem Thema „*Intramolekulare Titan-vermittelte Cyclopropanierung von Carbonsäureamiden zum Aufbau von Azabicyclo[n.1.0]alkanen*“ an. Am 28. Juni 2000 wurde mir der akademische Grad „Diplom-Chemiker“ verliehen.

Im August 2000 war ich Teilnehmer am *100. Internationalen Ferienkurs für Studenten* der BASF AG in Ludwigshafen.

Im September 2000 begann ich im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. de Meijere meine Dissertation mit dem Titel „*Intramolekulare Titan-vermittelte Aminocyclopropanierung als Zugang zu N-Benzyl-4-alkyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexanen – Synthese von tri- und tetrasubstituierten Alkenen durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Alkin-Titan-Komplexen*“, an der ich seit dieser Zeit arbeite. Von August 2001 bis August 2002 führte ich die Arbeiten zu meinem Dissertationsprojekt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. S. L. Buchwald am Massachusetts Institute of Technology in Cambridge, Massachusetts durch. Während dieser Zeit wurde ich von der Gottlieb Daimler- und Karl Benz-Stiftung gefördert.

In der Zeit von April 2001 bis Juli 2001 sowie von Oktober 2002 bis Juli 2003 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Göttingen mit der Betreuung der Studenten der Medizin und der Chemie beauftragt. Seit September 2002 werde ich von der Studienstiftung des deutschen Volkes gefördert.

Von November bis Dezember 2002 nahm ich erfolgreich an einem Kurs zur allgemeinen Pharmakologie und Toxikologie am Universitätsklinikum Göttingen teil.