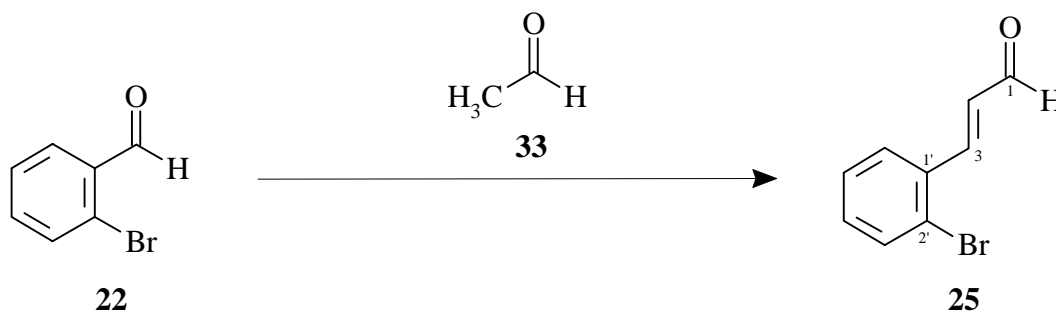


2. Herstellung der α,β -ungesättigten Kupplungskomponenten

2.1. *E*-3-(2-Bromphenyl)-propenal (**25**)



Eine Emulsion aus 1.85 g (10.0 mmol) 2-Brombenzaldehyd (**22**), 616 mg (14.0 mmol) Acetaldehyd (**33**), 300 mg (5.35 mmol) KOH und 30 ml Wasser wird unter N_2 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Neutralisation mit 0.5 g konz. Salzsäure extrahiert man dreimal mit je 10 ml Essigsäureethylester. Die vereinigten Extrakte werden über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 4:1): $R_f = 0.64$ (**22**), 0.38 (**25**), 0.00. Das Produktgemisch trennt man durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE 4:1) auf. Isoliert werden die Fraktionen mit $R_f = 0.64$ (694 mg, 38 % **22**) und $R_f = 0.38$ (**25**); Ausb.: 991 mg (47 %; 76 % bezogen auf zurückgewonnenes Edukt) **25**, gelblicher Feststoff mit Schmp. 66 °C; Lit. ^[54]: 67 °C.

C₉H₇BrO (211.06 g/mol): Ber.: C 51.22 H 3.34
 Gef.: C 51.33 H 3.37

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3042 \text{ cm}^{-1}$ (w), 1677 (s, CO), 1515 (w), 1585 (w), 1558 (w), 1461 (w), 1440 (w), 1425 (w), 1390 (w), 1313 (w), 1286 (w), 1247 (w), 1158 (w), 1133 (m), 1108 (m), 1050 (w), 1007 (m), 976 (m), 875 (w), 750 (w), 667 (w), 605 (w), 595 (w), 447 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 211 nm (4.17), 228 (4.12), 233 (4.09, sh), 280 (4.36).

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 6.66 (dd, *J* = 15.9, 7.7 Hz, 1H, 2-H), 7.28 (m, 1H), 7.37 (m, 1H), 7.64-7.67 (m, 2H), 7.88 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, 3-H), 9.77 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, 1-H).

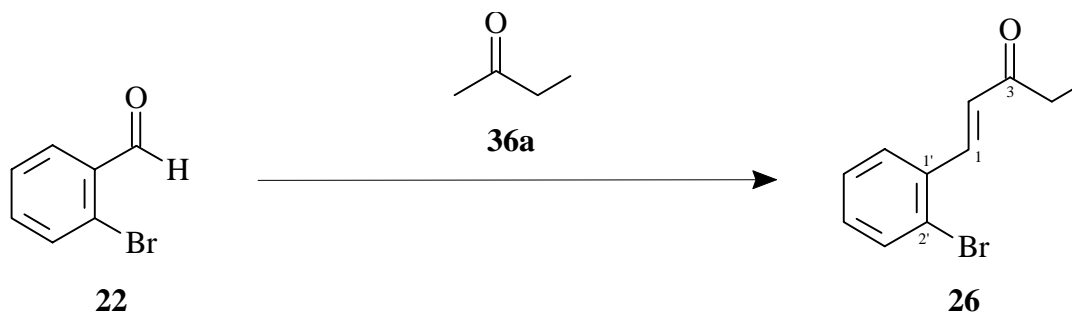
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 125.74 (s, C-2'), 127.96 (d), 128.05 (d), 130.77 (d), 132.12 (d), 133.67 (d), 133.87 (s, C-1'), 150.52 (d, C-3), 193.41 (d, C-1).

MS (70 eV, 40 °C); *m/z* (%): 212/210 (13/13) [M⁺], 131 (100) [M⁺-Br], 103 (33), 102 (32), 77 (26), 76 (10), 75 (17), 51 (21).

2.2. 1-Aryl-1-penten-3-one

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Ein Gemisch aus 1.85 g (10.0 mmol) 2-Brombenzaldehyd (**22**), 132 mg (7.50 Mol-%) Co(OAc)₂, 117 mg (7.50 Mol-%) 2,2'-Bipyridin, 10 ml Methylketon und 10 ml wasserfreiem DMF wird unter N₂ in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 2 Tage bei 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittelgemisch wird am Rotationsverdampfer (Badtemperatur 50 °C, 10 mbar) abdestilliert und der weinrote Rückstand mit 50 ml Wasser und 10 ml Essigsäureethylester aufgenommen. Die wäßrige Phase extrahiert man zweimal mit je 10 ml Essigsäureethylester, filtriert die vereinigten Extrakte über Kieselgel und entfernt das Lösungsmittel. Das Produktgemisch wird durch Destillation oder Flash-Chromatographie gereinigt.

2.2.1. *E*-1-(2-Bromphenyl)-1-penten-3-on (**26**)



Ein Gemisch aus 1.85 g (10.0 mmol) 2-Brombenzaldehyd (**22**), 132 mg (7.50 Mol-%)

Co(OAc)₂, 117 mg (7.50 Mol-%) 2,2'-Bipyridin, 10.0 ml (8.0 g, 0.11 mmol) 2-Butanon (**36a**) und 10 ml wasserfreiem DMF wird gemäß der Arbeitsvorschrift 2.2. unter N₂ in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 2 Tage bei 80 °C erhitzt. Mehrfache Flash-Chromatographie (Hexan/Dichlormethan 3:1) liefert 1.98 g (8.3 mmol, 83 %) **26**, gelbliches Öl.

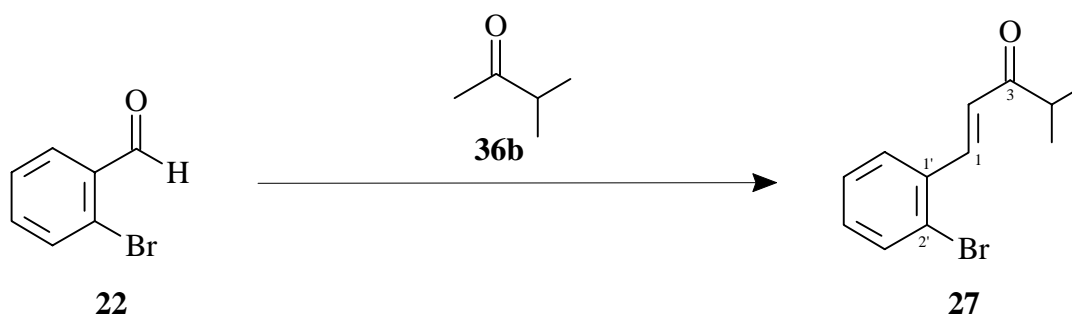
C₁₁H₁₁BrO (239.11 g/mol)

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.19 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, 5-H), 2.75 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, 4-H), 6.64 (d, *J* = 16.3 Hz, 2-H), 7.24 (m, 1H), 7.33 (m, 1H), 7.61 (m, 2H), 7.92 (d, 1H, *J* = 16.3 Hz, 1-H).

Die ¹H-NMR Daten stimmen mit den Literaturangaben überein^[55].

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 8.14 (q, C-5), 33.60 (t, C-4), 125.56 (s, C-2'), 127.67 (d), 127.73 (d), 128.81 (d), 131.21 (d), 133.39 (d), 134.63 (s, C-1'), 140.62 (d, C-1), 200.66 (s, C-3).

2.2.2. *E*-1-(2-Bromphenyl)-4-methyl-1-penten-3-on (**27**)



Ein Gemisch aus 1.85 g (10.0 mmol) 2-Brombenzaldehyd (**22**), 132 mg (7.50 Mol-%) Co(OAc)₂, 117 mg (7.50 Mol-%) 2,2'-Bipyridin, 10 ml (7.9 g, 93 mmol) 3-Methyl-2-butanon (**36b**) und 10 ml wasserfreiem DMF wird gemäß der Arbeitsvorschrift 2.2. in einem verschlossenen Reaktionsgefäß unter N₂ bei 80 °C 2 d umgesetzt. Destillation im Kugelrohrföfen bei 135 °C/0.5 mbar ergibt 2.41 g (95 %) Keton **27**, gelbliches Öl.

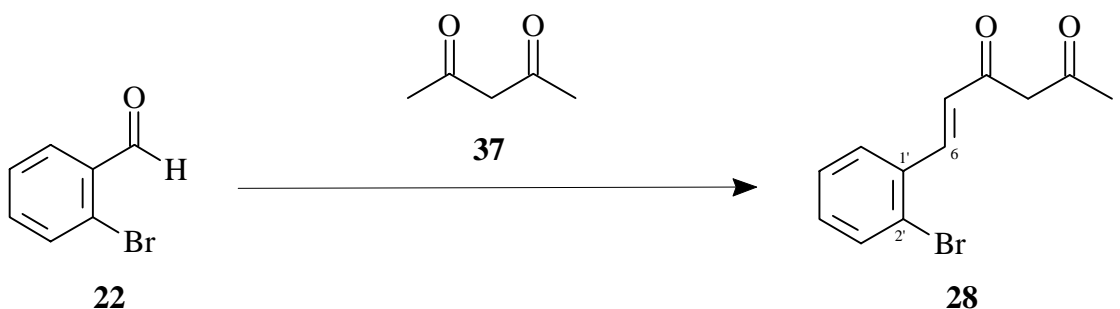
C₁₂H₁₃BrO (253.14 g/mol)

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (d, J = 6.9 Hz, 6H, 5-H), 3.00 (sept., J = 6.9 Hz, 1H, 4-H), 6.70 (d, J = 16.1 Hz, 1H, 2-H), 7.22 ("td", " J " = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.33 ("td", " J " = 7.3, 0.6 Hz, 1H), 7.60-7.65 (m, 2H), 7.96 (d, J = 16.1 Hz, 1H, 1-H).

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein^[22].

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 18.49 (q, C-5), 38.82 (d, C-4), 125.64 (s, C-2'), 127.33 (d), 127.68 (d), 127.70 (d), 131.15 (d), 133.41 (d), 134.78 (s, C-1'), 140.78 (d, C-1), 203.47 (s, C-3).

2.3. *E*-6-(2-Bromphenyl)-5-hexen-2,4-dion (28)



Eine Suspension aus 610 mg (15.2 mmol, 60 % in Mineralöl) NaH in 40 ml wasserfreiem THF wird innerhalb von 5 Minuten bei 0 °C unter N₂ mit 1.50 g (15.0 mmol) 2,4-Pentadion (**37**) versetzt und der Reaktionsansatz 0.5 h gerührt. Im Laufe von 5 min werden 9.50 ml (15.2 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft und die Reaktionsmischung wird eine weitere 0.5 h gerührt. Zu dem Reaktionsansatz gibt man 2.59 g (14.0 mmol) 2-Brombenzaldehyd (**22**) und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Die rote Lösung wird durch tropfenweise Zugabe von 50 ml 1M Salzsäure hydrolysiert, die organische Phase mit 20 ml Wasser und 20 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel destilliert man ab und erhitzt das Reaktionsgemisch (DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 1:1): R_f = 0.84, 0.58, 0.28, 0.19, 0.00) unter Zusatz von 0.19 g (1.0 mmol) pTsoH 40 h in 30 ml Benzol am Wasserabscheider. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der in 30 ml Essigsäureethylester und 0.5 ml Triethylamin aufgenommene Rückstand wird mit 20 ml Wasser und 20 ml ges. NaCl-Lö-

sung gewaschen. Nach einer Filtration über Kieselgel destilliert man das Lösungsmittel ab und reinigt das Rohprodukt (DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 1:1) $R_f = 0.85, 0.58$ (**28**), 0.25, 0.00.) durch Flash-Chromatographie (Petrolether/MTBE 2:1). Ausb.: 2.56 g (68 %) **28**, gelber Feststoff mit Schmp. 88 °C.

C₁₂H₁₁BrO₂ (267.12 g/mol): Ber.: C 53.96 H 4.15
 Gef.: C 53.89 H 4.14

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3055 \text{ cm}^{-1}$ (w), 1640 (m), 1596 (s), 1464 (m), 1433 (s), 1357 (w), 1309 (w), 1286 (w), 1264 (w), 1234 (w), 1159 (w), 1047 (w), 1023 (m), 1001 (w), 969 (s), 942 (w), 876 (w), 858 (w), 776 (s), 746 (s), 720 (m), 660 (w), 544 (w), 497 (w), 441 (w).

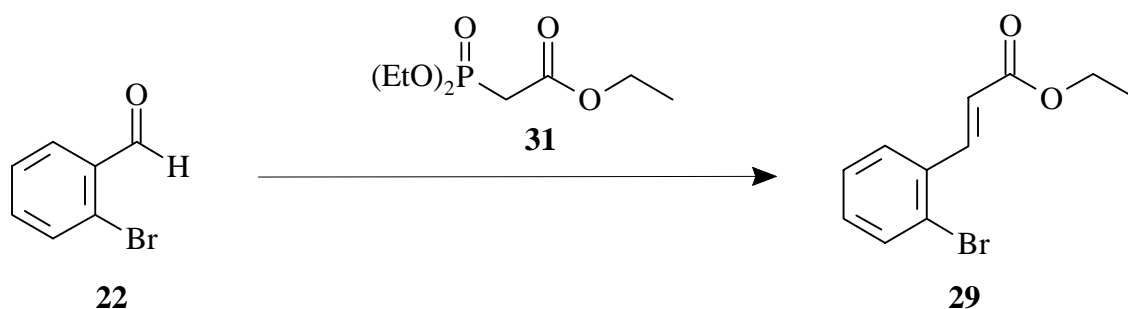
UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 210 nm (3.98), 232 (3.83), 304 (4.08), 357 (4.02).

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.18$ (s, 3H, 1-H), 5.68 (s, 1H, 3-H), 6.40 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H, 5-H), 7.19 ("td", " J " = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.32 ("td", $J = 7.8, 0.8$ Hz, 1H), 7.58-7.61 (m, 2H, 4'-H, 5'-H), 7.94 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H, 6-H), 15.23 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 27.30$ (q, C-1), 101.46 (d, C-3), 125.38 (s), 125.48 (d), 127.52 (d), 127.67 (d), 130.12 (d), 133.50 (d), 138.02 (d), 175.97 (s, C-4), 198.51 (C-2, s).

MS (70 eV; 80 °C); m/z (%): 268/266 (27/29) [M^+], 211/209 (11/12), 188 (13), 187 (100) [M^+ -Br], 171 (11), 145 (45), 144 (36), 126 (15), 111 (19), 102 (20), 101 (11), 85 (14), 75 (13), 69 (15), 51 (12), 43 (81) [CH_3CO^+].

2.4. *E*-3-(2-Bromphenyl)-acrylsäureethylester (**29**)



Eine Suspension aus 3.70 g (20.0 mmol) 2-Brombenzaldehyd (**22**), 4.92 g (21.0 mmol) Phosphonoessigsäuretriethylester (**31**) und 526 mg (22.0 mmol) LiOH in 25 ml THF wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsansatz wird über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. DC (Petrolether/MTBE 5:1): $R_f = 0.66$ (**29**), 0.11, 0.00. Das Produktgemisch wird durch Flash-Chromatographie (Petrolether/MTBE 10:1) gereinigt. Die Fraktion mit $R_f = 0.66$ wird isoliert: 4.79 g (94 %) **29**, farbloses Öl.

$C_{11}H_{11}BrO_2$ (255.11 g/mol)

1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.33$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 4.26 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 6.37 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H, 2-H), 7.19 ("t", " J " = 7.8 Hz, 1H), 7.29 ("t", " J " = 8.2 Hz, 1H), 7.57 (m, 1H), 7.60 (m, 1H), 8.03 ($J = 15.9$ Hz, 1H, 3-H).

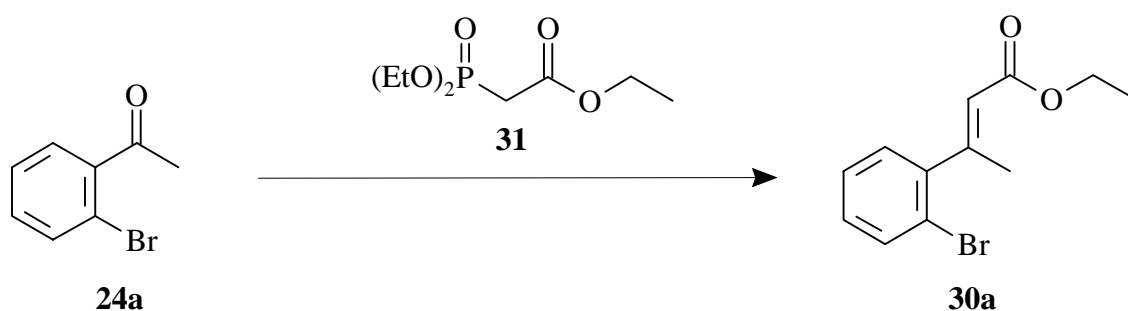
^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 14.31$ (q, CH_2CH_3), 60.69 (t, CH_2CH_3), 121.18 (d, 2-H), 125.29 (s, C-2'), 127.70 (d), 127.77 (d), 131.13 (d), 133.43 (d), 134.60 (s, C-1'), 142.91 (d, C-3), 166.37 (s, C-1).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein^[56].

2.5. 3-Aryl-but-2-ensäureethylester

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 2.81 g (12.5 mmol) Phosphonoessigsäuretriethylester (**31**) in 20 ml wasserfreiem THF wird bei 0 °C unter N₂ innerhalb von 5 min tropfenweise mit 8.0 ml (12 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt und 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 10.0 mmol Acetophenon **24** in 5 ml wasserfreiem THF wird 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Den Reaktionsansatz hydrolysiert man mit 15 ml 1 M Salzsäure und extrahiert dreimal mit 10 ml Essigsäureethylester. Die vereinigten Extrakte werden über Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produktgemisch durch Flash-Chromatographie aufgetrennt.

2.5.1. 3-(2-Bromphenyl)-but-2-ensäureethylester (**30a**)



1.99 g (10.0 mmol) 2-Bromacetophenon (**24a**) werden mit 2.81 g (12.5 mmol) Phosphonoessigsäuretriethylester (**31**) gemäß der Arbeitsvorschrift 2.5. umgesetzt und das Produktgemisch (DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 10:1): $R_f = 0.68, 0.57$ (*E*-**30a**), 0.44 (*Z*-**30a**), 0.00.) durch Flash-Chromatographie Petrolether/MTBE 15:1 aufgetrennt:

1. Fraktion: 1.62 g (60 %) *E*-**30a**, farbloses Öl.

C₁₂**H**₁₃**BrO**₂ (269.14 g/mol)

Ber.: C 53.55 H 4.87

Gef.: C 53.76 H 4.87

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3056 cm⁻¹ (w), 2979 (w), 1715 (s, CO₂), 1641 (m), 1558 (w), 1466 (m), 1432 (w), 1366 (w), 1339 (w), 1287 (m), 1246 (m), 1176 (s), 1121 (w), 1091 (w), 1042 (w), 1026 (w), 878 (w), 760 (m), 656 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 224 nm (4.05), 243 (3.84, sh).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₂CH₃), 2.48 (d, J = 1.5 Hz, 3H, 4-H), 4.22 (q, J = 7.2 Hz, 2H, CH₂CH₃), 5.80 (q, J = 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.15 (m, 1H), 7.16 (m 1H), 7.28 ("td", " J " = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 7.55 (m, 1H).

NOE-Differenzspektrum (500.1 MHz, CDCl₃):

Spin-Sättigung bei δ = 2.48: 2.48 (-100.0 %, 3H, CCH₃), 4.22 (+0.93 %, 2H, CH₂CH₃), 5.80 (+0.96 %, 1H, CHCO₂), 7.15 (+1.13 %, 1H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 14.25 (q, CH₂CH₃), 20.32 (q, C-4), 59.93 (t, CH₂CH₃), 120.46 (d, C-2), 120.62 (s, C-1'), 127.32 (d), 128.81 (d), 129.09 (d), 132.96 (d), 144.64 (s), 156.94 (s), 166.26 (s, C-1).

MS (70 eV; 120 °C); m/z (%): 270/268 (4/4) [M⁺], 225/223 (20/21) [M⁺-C₂H₅O], 190 (12), 189 (77) [M⁺-Br], 162 (20), 161 (100) [M⁺-Br-C₂H₄], 144 (13) [M⁺-Br-C₂H₅O], 117 (18), 116 (58), 115 (78), 105 (12), 89 (13), 58 (14), 39 (11).

2. Fraktion: 833 mg (31 %) **Z-30a**, farbloses Öl.

C₁₂H₁₃BrO₂ (269.14 g/mol)	Ber.:	C 53.55	H 4.87
	Gef.:	C 53.55	H 4.85

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3053 cm⁻¹ (w), 2981 (m), 2908 (w), 1723 (s, CO₂), 1646 (w), 1589 (w), 1563 (w), 1469 (m), 1428 (m), 1372 (m), 1352 (w), 1279 (m), 1233 (s), 1164 (s), 1121 (w), 1093 (w), 1046 (m), 1025 (m), 947 (w), 868 (w), 756 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 217 nm (4.15).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), 2.14 (d, J = 1.5 Hz, 3H, 4-H), 3.96 (q, J = 7.1 Hz, 2H, CH₂CH₃), 5.99 (q, J = 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.06

("dd", "*J*" = 7.5, 1.7 Hz, 1H), 7.14 (m, 1H), 7.29 ("td", "*J*" = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 7.55 ("dd", "*J*" = 7.9, 1.1 Hz, 1H).

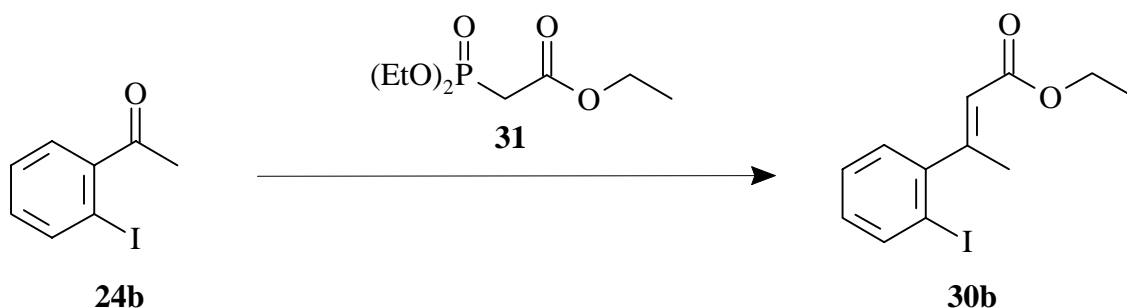
NOE-Differenzspektrum (500.1 MHz, CDCl₃):

Spin-Sättigung bei $\delta = 2.14$: $\delta = 2.14$ (-100.0 %, 3H, 4-H), 5.99 (+4.99 %, 1H, 2-H), 7.06 (+1.23 %, 1H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.84$ (q, CH₂CH₃), 25.94 (q, C-4), 59.68 (t, CH₂CH₃), 119.72 (d, C-2), 120.21 (s, C-2'), 127.08 (d), 127.74 (d), 128.49 (d), 132.33 (d), 142.46 (s), 154.50 (s), 164.93 (s, C-1).

MS (70 eV; 120 °C); *m/z* (%): 225/223 (16/17) [M⁺-C₂H₅O], 190 (15), 189 (89) [M⁺-Br], 162 (21), 161 (100) [M⁺-Br-C₂H₄], 144 (11) [M⁺-Br-C₂H₅O], 117 (19), 116 (57), 115 (80), 105 (14), 91 (12), 89 (14), 58 (14), 39 (13).

2.5.2. 3-(2-Iodphenyl)-but-2-ensäureethylester (30b)



2.46 g (10.0 mmol) 2-Iodacetophenon (**24b**) werden mit 2.81 g (12.5 mmol) Phosphonoessigsäuretriethylester (**31**) gemäß der Arbeitsvorschrift 2.5. umgesetzt und das Produktgemisch (DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 10:1): *R_f* = 0.77, 0.70 (*E*-**30b**), 0.66, 0.54 (*Z*-**30b**), 0.33, 0.00.) durch Flash-Chromatographie (Petrolether/MTBE 20:1) aufgetrennt:

1. Fraktion: 1.97 g (62 %) *E*-**30b**, farbloses Öl.

C₁₂H₁₃IO₂ (316.14 g/mol): Ber.: C 45.59 H 4.14
 Gef.: C 45.60 H 4.11

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3055 cm⁻¹ (w), 2979 (m), 1712 (s, CO₂), 1641 (m), 1582 (w), 1554 (w), 1461 (m), 1428 (m), 1366 (m), 1338 (m), 1284 (m), 1245 (m), 1177 (s), 1115 (w), 1088 (w), 1042 (m), 1014 (m), 945 (w), 877 (m), 760 (m), 742 (w), 647 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 222 nm (4.25, sh).

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), 2.45 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H, 4-H), 4.22 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH₂CH₃), 5.75 (q, *J* = 1.4 Hz, 1H, 2-H), 6.99 (m, 1H), 7.12 ("dd", "*J*" = 7.6, 1.7 Hz, 1H), 7.33 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 7.84 ("dd", "*J*" = 7.9, 1.2 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.32 (q, CH₂CH₃), 20.68 (q, C-4), 59.99 (t, CH₂CH₃), 95.25 (s, C-2'), 120.81 (d, C-2), 127.85 (d), 128.17 (d), 129.07 (d), 139.56 (d), 148.82 (s), 159.13 (s), 166.33 (s, CO₂).

MS (70 eV; 120 °C); *m/z* (%): 316 (0.26) [M⁺], 271 (12), 189 (65) [M⁺-I], 162 (14), 161 (100) [M⁺-I-C₂H₄], 144 (30) [M⁺-I-C₂H₅O], 117 (11), 116 (25), 115 (71), 105 (11).

2. Fraktion: 840 mg (27 %) *Z*-**30b**, farbloses Öl.

C₁₂H₁₃IO₂ (316.14 g/mol): Ber.: C 45.59 H 4.14
 Gef.: C 45.51 H 4.11

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3051 cm⁻¹ (w), 2980 (m), 2906 (w), 1724 (s, CO₂), 1645 (m), 1584 (w), 1465 (m), 1440 (m), 1426 (m), 1371 (m), 1351 (w), 1279 (m), 1231 (s), 1159 (s), 1116 (w), 1090 (w), 1046 (m), 1012 (m), 959 (w), 867 (w), 756 (m), 646 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 221 nm (4.08).

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), 2.13 (d, J = 1.5 Hz, 3H, 4-H), 3.97 (q, J = 7.1 Hz, 2H, CH₂CH₃), 5.98 (q, J = 1.5 Hz, 1H, 2-H), 6.98 ("ddd", " J " = 7.8, 7.4, 1.7 Hz, 1H), 7.05 ("dd", " J " = 7.6, 1.7 Hz, 1H), 7.34 ("td", J = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 7.83 ("dd", J = 7.9, 1.1 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.90 (q, CH₂CH₃), 26.13 (q, C-4), 59.74 (t, CH₂CH₃), 95.15 (s, C-2'), 119.87 (d, C-2), 126.78 (d), 127.95 (d), 128.44 (d), 138.83 (d), 146.70 (s), 156.99 (s), 164.85 (s, C-1).

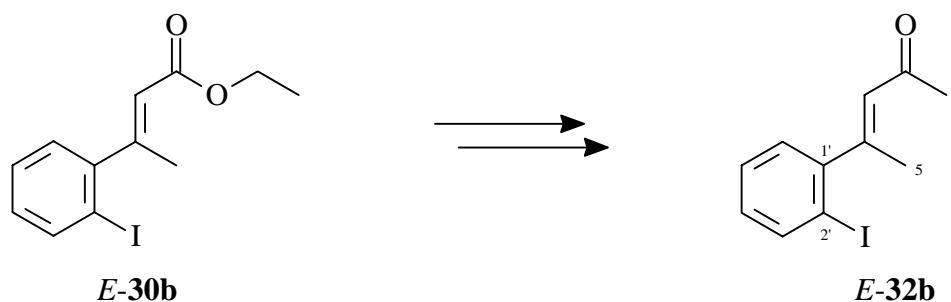
MS (70 eV; 35 °C); m/z (%): 316 (0.07) [M⁺], 271 (6), 189 (59) [M⁺-I], 162 (11), 161 (100) [M⁺-I-C₂H₄], 144 (17) [M⁺-I-C₂H₅O], 117 (7), 116 (16), 115 (53), 105 (10), 91 (7), 89 (7), 63 (5), 39 (5).

2.6. 4-Aryl-3-penten-2-one

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 5.0 mmol Ester und 1.56 g (7.50 mmol) Dimethyltitanocen^[57] in 25 ml wasserfreiem THF wird unter N₂ unter Rückfluß (Badtemperatur 70 °C) 64 h erhitzt. Das Reaktionsgemisch rührt man 1 h bei Raumtemperatur mit 10 ml 1 M Salzsäure und trennt die organische Phase ab. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 20 ml MTBE extrahiert und die vereinigten Extrakte über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert, die nichtflüchtigen Nebenprodukte durch Destillation bei 125 °C/0.5 mbar im Kugelrohrföfen abgetrennt und das Produktgemisch durch Flash-Chromatographie gereinigt.

MS (70 eV; 120 °C); m/z (%): 240/238 (7/7) [M⁺], 225/223 (5/6) [M⁺-CH₃], 160 (16), 159 (100) [M⁺-Br], 144 (16), 116 (54), 115 (37), 89 (8), 58 (8), 43 (32) [C₂H₃O⁺].

2.6.2. *E*-4-(2-Iodphenyl)-3-penten-2-on (*E*-32b)



1.90 g (6.00 mmol) Ester *E*-30b werden gemäß der Arbeitsvorschrift 2.6. mit 1.42 g (6.82 mmol) Dimethyltitanocen umgesetzt. Das Rohprodukt (DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 5:1): $R_f = 0.70$ (*E*-30b), 0.56 (*E*-32b), 0.00) wird durch Flash-Chromatographie in Petrolether/MTBE 20:1 aufgetrennt. Isoliert werden die Fraktionen mit $R_f = 0.78$ (793 mg, 42 % *E*-30b) und $R_f = 0.56$; Ausb.: 864 mg (50 %; 86 % bezogen auf zurückgewonnenes Edukt) *E*-32b, gelbliches Öl.

C₁₁H₁₁IO (286.11 g/mol): Ber.: C 46.18 H 3.88
 Gef.: C 46.45 H 3.84

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3051$ cm⁻¹ (w), 3002 (w), 1688 (s), 1613 (s), 1554 (w), 1461 (m), 1428 (m), 1355 (m), 1282 (w), 1258 (w), 1244 (w), 1182 (m), 1039 (w), 1014 (m), 963 (w), 857 (w), 756 (m), 721 (w), 662 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 228 nm (4.11), 268 (3.56, sh).

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.28$ (s, 3H, 1-H), 2.41 (d, $J = 1.4$ Hz, 3H, 5-H), 6.13 (q, $J = 1.3$ Hz, 1H, 3-H), 6.99 ("td", $J = 7.4, 1.7$ Hz, 1H), 7.13 (ddd, $J = 7.5, 1.8, 0.2$ Hz, 1H), 7.34 ("td", $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1H), 7.85 (ddd, $J = 7.9, 1.2, 0.3$ Hz, 1H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 20.95 (q, C-5), 31.97 (q, C-1), 95.35 (s, C-2'), 127.57 (d), 127.72 (d), 128.14 (d), 129.05 (d), 139.44 (d), 148.66 (s, C-1'), 157.10 (s, C-4), 198.79 (s, C-2).

MS (70 eV; 25 °C); *m/z* (%): 286 (0.5) [M⁺], 160 (17), 159 (100) [M⁺-I], 144 (31), 117 (5), 116 (23), 115 (39), 91 (9), 89 (8), 63 (6), 43 (39) [C₂H₃O⁺], 39 (6).