

# Gold(I)-katalysierte Dearomatisierungsreaktionen von Propargylarylethern zum Aufbau polycyclischer Grundgerüste

## **Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

**Nina Semleit**

geboren in Mülheim an der Ruhr

Fakultät für Chemie

Institut für Organische Chemie

Universität Duisburg-Essen

**2023**

# DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

*Offen im Denken*

ub | universitäts  
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

**DOI:** 10.17185/duepublico/78993

**URN:** urn:nbn:de:hbz:465-20230911-091550-1

Alle Rechte vorbehalten.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2019 bis Juni 2023 an der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Gebhard Haberhauer angefertigt.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie Zitate kenntlich gemacht habe. Ich erkläre weiterhin, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt, beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Essen, den 03.07.2023

-----

Nina Semleit

Gutachter: Prof. Dr. Gebhard Haberhauer

Prof. Dr. Jens Voskuhl

Vorsitzende: Prof. Dr. Katrin F. Domke

Tag der Disputation: 01.09.2023



## **Danksagung**

Hiermit bedanke ich mich recht herzlich bei allen Personen, die mich bei der Anfertigung der Doktorarbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Gebhard Haberhauer, der es mir ermöglichte, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen und großes Interesse an dem Fortschritt meiner Forschung zeigte. Außerdem möchte ich ihm für die Anfertigung der quantenchemischen Rechnungen und dazugehörigen Abbildungen danken.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Jens Voskuhl ganz herzlich für die Übernahme des Koreferats und für die Beantwortung aller meiner Fragen.

Hannah Siera, Zoe Scheller, Jonas Fax, Alyssa Daniels, Lea Umlauf, Dr. Mathis Kreuzahler und Dr. Saber Mehrparvar danke ich für die humorvolle und angenehme Atmosphäre im Arbeitskreis.

Frau Petra Schneider, Frau Katrin Steiger, Frau Burcu Yücel und Frau Enola Sobel danke ich besonders für die tatkräftige Unterstützung bei Synthesen und Durchführung der Analysen.

Bei dem gesamten Arbeitskreis Schrader möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre in der 5. Etage bedanken.

Herrn Dr. Torsten Schaller und Herrn Dr. Felix Niemeyer danke ich vielmals für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Herrn Dr. Florian Uteschil, Frau Gudrun Heinrich und Herrn Maximilian Schindeldecker danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich in jeder Lebenslage voll und ganz unterstützt haben und mich die Probleme meines Unialltags haben vergessen lassen. Ohne eure Unterstützung wäre ich nicht so weit gekommen.

Meinem Freund Tim schulde ich den größten Dank für die Geduld, Liebe und Fürsorge, die er mir in den letzten Jahren entgegenbrachte.



## Publikationsliste

Zum Teil wurden die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse bereits veröffentlicht und auf internationalen Konferenzen in Form von Präsentationen und Posterpräsentationen vorgestellt.

### Publikationen in chemischen Fachzeitschriften, die Teil dieser Arbeit sind:

1. "Gold(I)-Catalyzed Allene-Diene-Alkyne Coupling Reaction to Polycycles" N. Semleit, M. Kreuzahler, G. Haberhauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 6629–6634.
2. "Controlling the Gold(I)-Catalyzed 1,5-Allenene Reaction: Construction of Fused Rings with Excellent Diastereoselectivity" N. Semleit, G. Haberhauer, *Org. Lett.* **2021**, 23, 24, 9635–9639.
3. "Gold(I)-Catalyzed Dearomatization–Allenene Reaction for the Construction of Polycycles with Excellent Diastereoselectivity" N. Semleit, G. Haberhauer, *Synthesis* **2023**, akzeptiert zur Publikation (DOI: 10.1055/a-2109-1642).

### Publikationen in chemischen Fachzeitschriften, die nicht Teil dieser Arbeit sind:

4. "Gold Catalysis of Non-Conjugated Haloacetylenes" H. Siera, N. Semleit, M. Kreuzahler, G. Haberhauer, *Synthesis* **2021**, 53, 1457–1470.
5. "Bisstibane–Distibane conversion via consecutive single-electron oxidation and reduction reaction" A. Gehlhaar, H. M. Weinert, C. Wölper, N. Semleit, G. Haberhauer, S. Schulz, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 6682–6685.
6. "C–H Activation of Unbiased C(sp<sup>3</sup>)–H Bonds: Gold(I)-Catalyzed Cycloisomerization of 1-Bromoalkynes" R. Miguélez, N. Semleit, C. Rodríguez-Arias, P. Mykhailiuk, J. M. González, G. Haberhauer, P. Barrio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**; e202305296, *Angew. Chem.* **2023**, e202305296.

### Posterpräsentation:

ORCHEM 2022 – 22. Lecture Conference, "Controlling the Gold(I)-Catalyzed 1,5-Allenene Reaction" Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Deutschland, **2022**.

### Vortrag:

ACS Spring 2023 – Crossroads of Chemistry, "Gold(I)-Catalyzed Construction of Fused Rings via 1,5-Allenene Reactions", Indianapolis Convention Center, USA, **2023**.



---

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Summary.....</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>14</b>
3.1	Wissenschaftlicher Hintergrund.....	14
3.1.1	Aromatizität .....	14
3.1.1.1	Dearomatisierungen.....	16
3.1.2	Gold-Katalyse.....	19
3.1.2.1	Ligandeneffekte.....	23
3.1.2.2	Homogene Gold-Katalyse von Alkinen .....	25
3.1.2.3	Homogene Gold-Katalyse von Allenen .....	28
3.1.2.4	Gold-katalysierte Dearomatisierungen.....	31
3.2	Aufgabenstellung.....	36
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>38</b>
4.1	Gold(I)-katalysierte Reaktion von Propargylarylethern mit Alkinen .....	38
4.1.1	Gold(I)-katalysierte Reaktion von Phenylpropargylethern mit Alkinen .....	38
4.1.1.1	Konzept und Strukturaufklärung.....	38
4.1.1.2	Reaktionsoptimierung .....	45
4.1.1.3	Anwendungsbreite .....	46
4.1.1.4	Mechanismus.....	49
4.1.2	Gold(I)-katalysierte Reaktion von 1-Naphthylpropargylethern mit Alkinen .....	54
4.1.2.1	Konzept und Strukturaufklärung.....	54
4.1.2.2	Reaktionsoptimierung .....	60
4.1.2.3	Anwendungsbreite .....	61
4.1.2.4	Mechanismus.....	63
4.2	Gold(I)-katalysierte Reaktion von Propargylarylethern mit Nukleophilen .....	65
4.2.1	Gold(I)-katalysierte Reaktion von 1-Naphthylpropargylethern mit Nukleophilen.....	65

---

4.2.1.1	Konzept und Strukturaufklärung.....	65
4.2.1.2	Reaktionsoptimierung .....	70
4.2.1.3	Anwendungsbreite .....	71
4.2.1.4	Mechanismus .....	76
4.2.2	Gold(I)-katalysierte Reaktion von Phenylpropargylethern mit Nukleophilen ..	79
4.2.2.1	Konzept und Strukturaufklärung.....	79
4.2.2.2	Anwendungsbreite .....	82
4.2.2.3	Mechanismus .....	85
4.2.3	Gold(I)-katalysierte Reaktion von 2-Naphthylpropargylethern mit Nukleophilen.....	86
4.2.3.1	Konzept und Strukturaufklärung.....	86
4.2.3.2	Mechanismus .....	94
4.3	Mechanistischer Vergleich der Dearomatisierungsreaktionen von Propargylarylethern .....	95
4.4	Ausblick .....	99
<b>5</b>	<b>Präparativer Teil.....</b>	<b>101</b>
5.1	Anmerkungen zum präparativen Teil.....	101
5.2	Anmerkungen zu den quantenchemischen Rechnungen.....	102
5.3	Synthesevorschriften .....	104
5.3.1	Synthese der Phenylpropargylether .....	104
5.3.2	Synthese der 1-Naphthylpropargylether.....	121
5.3.3	Synthese der 2-Naphthylpropargylether.....	141
5.3.4	Gold-katalysierte Reaktionen der Phenylpropargylether mit Alkinen .....	151
5.3.5	Gold-katalysierte Reaktionen der 1-Naphthylpropargylether mit Alkinen .....	189
5.3.6	Gold-katalysierte Reaktionen der 1-Naphthylpropargylether mit Nukleophilen.....	201
5.3.7	Gold-katalysierte Reaktionen der Phenylpropargylether mit Nukleophilen ..	251

---

5.3.8	Gold-katalysierte Reaktion des 2-Naphthylpropargylethers mit .....	
	Nukleophilen.....	273
<b>6</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>277</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>283</b>
7.1	NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen .....	283
7.2	Kristallstrukturdaten.....	314
7.3	Lebenslauf .....	316

---

## Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
APCI	engl.: <i>atmospheric pressure chemical ionization</i>
Äq.	Äquivalent(e)
ATR	engl.: <i>attenuated total reflection</i>
Bn	Benzyl
COSY	engl.: <i>correlation spectroscopy</i>
DAC	engl.: <i>dual activation catalyst</i>
DC	Dünnschichtchromatographie
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DIAD	Azodicarbonsäurediisopropylester
DIPEA	Diisopropylethylamin
d.Th.	der Theorie
ee	Enantiomerenüberschuss (engl.: <i>enantiomeric excess</i> )
EI	Elektronenstoßionisation
er	Enantiomerenverhältnis (engl.: <i>enantiomeric ratio</i> )
ESI	Elektrospray-Ionisation
et al.	und andere ( <i>et alii</i> )
h	Stunde (engl.: <i>hour</i> )
HMBC	engl.: <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HSQC	engl.: <i>heteronuclear single quantum coherence</i>

---

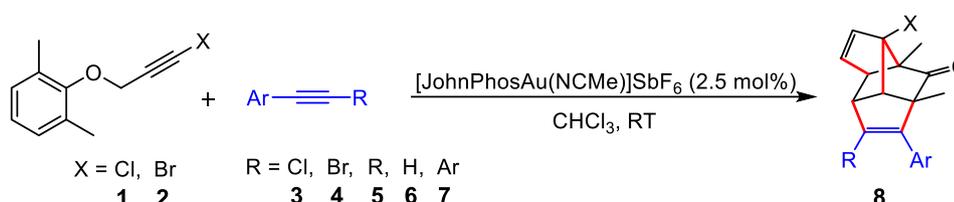
HR	engl.: <i>high resolution</i>
Int	Intermediat
IR	Infrarot
Kat.	Katalysator
MOM	Methoxymethyl
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i> )
NOESY	engl.: <i>nuclear overhauser enhancement spectroscopy</i>
p.a.	<i>pro analysi</i>
ppm	engl.: <i>parts per million</i>
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TFA	Trifluoracetat
THF	Tetrahydrofuran
TS	Übergangszustand (engl. <i>transition state</i> )
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbar
δ	chemische Verschiebung



# 1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollte die mono Gold(I)-katalysierte Haloalkinylierung mit nicht-konjugierten Alkinen als eine neue Möglichkeit zur Knüpfung von C–C-Bindungen untersucht werden. Dafür wurden Propargylarylether als Modellsystem ausgewählt, bei denen ein Halogenatom am Propargylrest gebunden ist. Im Laufe der Gold(I)-katalysierten Untersuchungen konnte schnell festgestellt werden, dass die ausgewählten Propargylarylether unter Gold(I)-Katalyse nicht in einer Haloalkinylierungsreaktion reagieren. Stattdessen konnte mittels Strukturaufklärung die Bildung komplexer Polycyclen aufgedeckt werden.

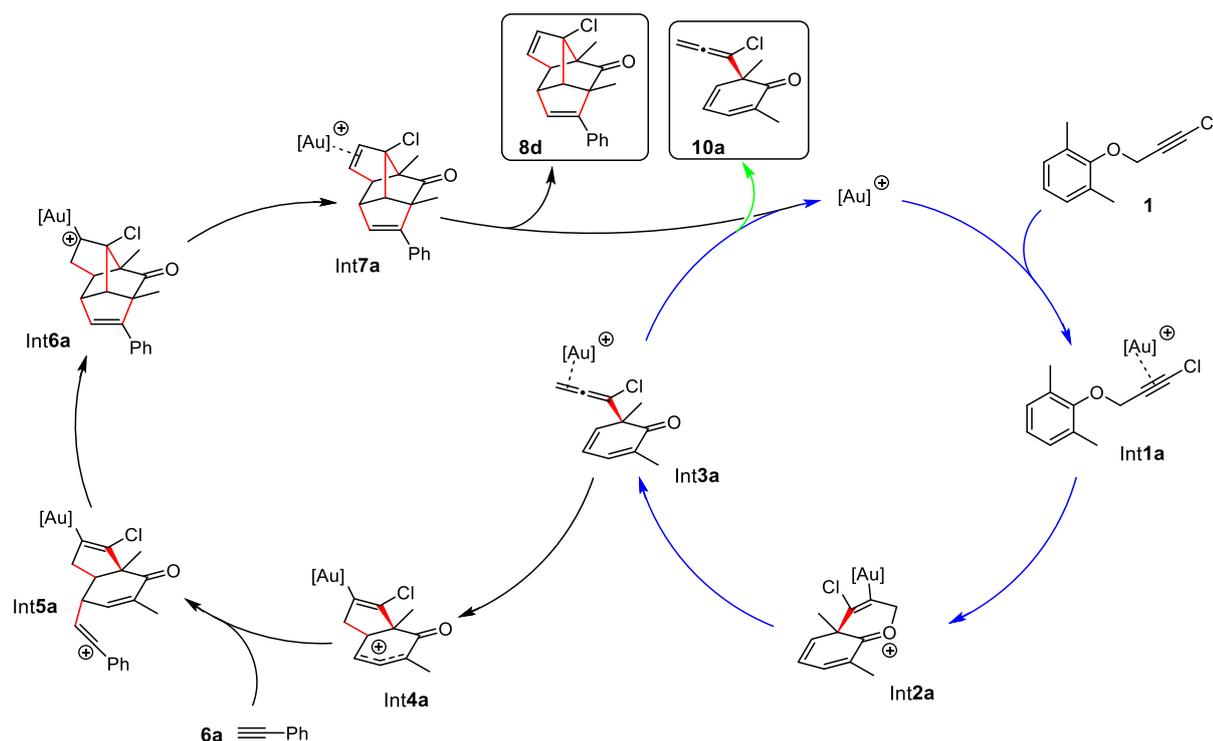
Zuerst wurde die Gold(I)-katalysierte Reaktion des Phenylpropargylethers **1** untersucht. Erste Experimente in der Reaktion mit einem Arylalkylalkin **5** zeigten eine intermolekulare Reaktion zu dem Tetracyclus **8** (Schema 1.1). Die Reaktion läuft unter Gold(I)-Katalyse mit [JohnPhosAu(NCMe)]SbF<sub>6</sub> als Katalysator in Chloroform bei Raumtemperatur ab. Nach nur zwei Stunden Reaktionszeit findet ein vollständiger Umsatz der Edukte zu einem einzigen Hauptprodukt statt. Insgesamt konnten durch Variation der eingesetzten Alkine 16 Polycyclen **8** mit Ausbeuten bis zu 77% hergestellt werden. Der Phenylpropargylether kann sowohl als Chloralkin **1**, als auch als Bromalkin **2** eingesetzt werden. Zusätzlich werden in der intermolekularen Reaktion verschiedene Halogenalkine, Arylalkylalkine, terminale Alkine und Diarylalkine toleriert. Die besten Ausbeuten wurden mit elektronenreichen Diarylalkinen erzielt.



**Schema 1.1:** Gold(I)-katalysierte Dearomatisierungsreaktion der Phenylpropargylether **1** und **2** mit Arylalkinen zu den Polycyclen **8**. Neu geknüpfte C–C-Bindungen sind rot markiert.

Bei dem entstandenen Produkt handelt es sich um einen hochkomplexen Tetracyclus, dessen Entstehung detaillierter mechanistischer Untersuchungen bedurfte. Dafür wurden sowohl quantenchemische Rechnungen als auch experimentelle Befunde zur Hilfe gezogen (Schema 1.2). Durch Experimente mit Dichloro(2-picolinato)gold(III) (**9**) konnte das Allenen **10** als Zwischenprodukt der Reaktion identifiziert werden. Letzteres konnte durch den zuvor genannten Katalysator isoliert und charakterisiert werden. In einer anschließenden Gold(I)-katalysierten Reaktion des Allenen **10** mit einem Alkin entsteht der Polycyclus **8**. Die erste Sequenz der Reaktion ist demnach eine dearomatisierende Claisen-Umlagerung in die

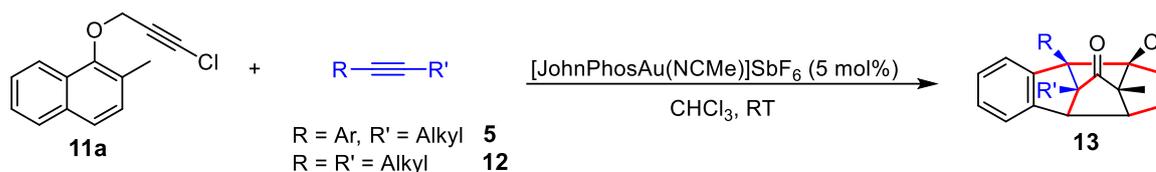
*ortho*-Position des Phenylrings. Weitere Experimente zeigten, dass die zweite Sequenz der Reaktion mit einer intramolekularen 5-*endo*-Cyclisierung zwischen der Allen-Einheit und der C–C-Doppelbindung über das bicyclische System **Int4a** beginnt. Die experimentellen Funde konnten durch quantenchemische Rechnungen weiter bekräftigt werden. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Schema 1.2 in einem Katalysezyklus zusammengefasst. Die Reaktion kann hier in zwei Sequenzen eingeteilt werden: Die erste Sequenz stellt die Claisen-Umlagerung zum Allenen **10a** dar. Wenn ein Gold(III)-Katalysator in der Reaktion verwendet wird, kann die Reaktion nach der ersten Sequenz beendet und das Allenen **10a** isoliert werden. Unter Verwendung eines Gold(I)-Katalysators und in Anwesenheit eines konjugierten Alkins findet die Weiterreaktion zum Polycyclus **8d** wie folgt statt: Die Allen-Einheit cyclisiert intramolekular mit der C–C-Doppelbindung zu dem Carbokation **Int4a**. Hier erfolgt nun ein nukleophiler Angriff durch das Alkin **6a**. Zuletzt kommt es zur Ausbildung von zwei neuen C–C-Bindungen und Dekomplexierung, wobei das Produkt **8d** hervorgeht. Somit kann innerhalb eines einzigen Reaktionsschrittes ein hochkomplexer Polycyclus unter Ausbildung fünf neuer C–C-Bindungen gebildet werden.



**Schema 1.2:** Möglicher Katalysezyklus für die Gold(I)-katalysierte Dearomatisierung von Phenylpropargylether **1** zum Allenen **10a** (blauer Zyklus) und die Allen-Dien-Alkin-Kupplung mit dem Polycyclus **8d** als Produkt (schwarzer Zyklus). [Au]<sup>+</sup> = JohnPhos<sup>+</sup>.<sup>[1]</sup>

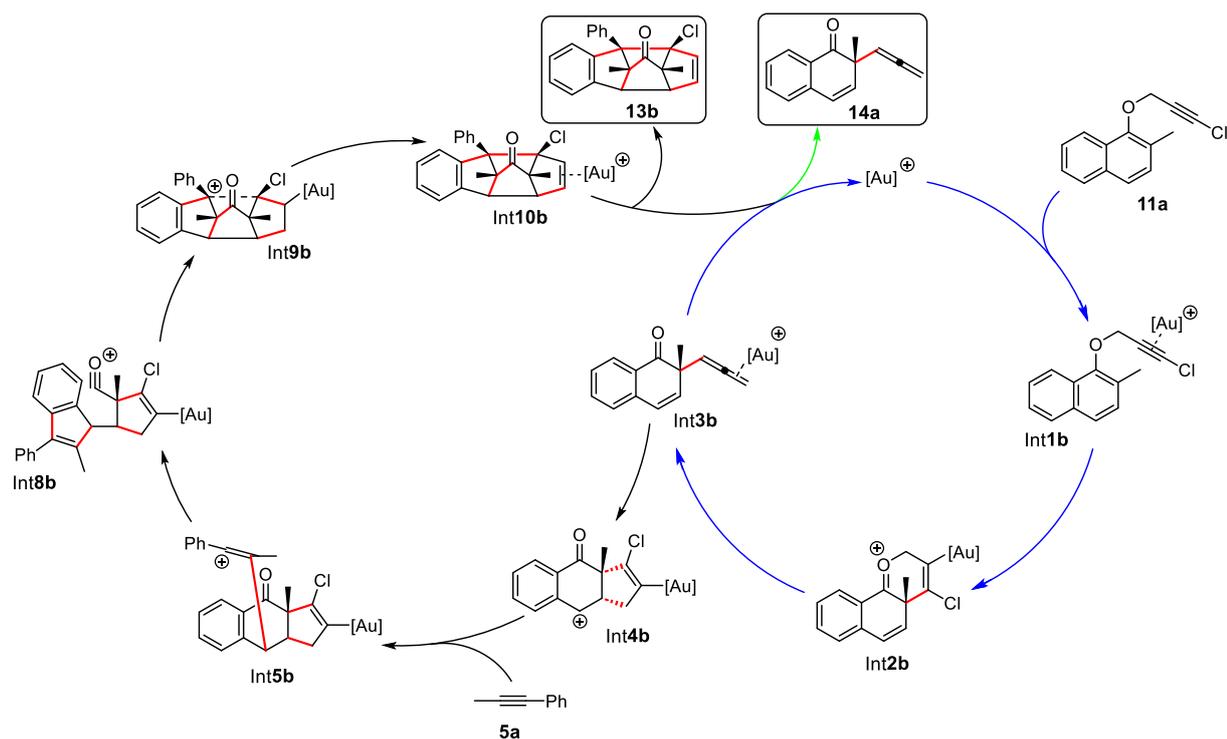
Angesichts der Tatsache, dass der erste Schritt der oben gezeigten Reaktion eine dearomatisierende Claisen-Umlagerung ist, wurde für die nächsten Untersuchungen der 1-Naphthylpropargylether **11a** als Modellsystem ausgewählt. Da die Dearomatisierung von

Naphthalin weniger Energie benötigt als die Dearomatisierung von Benzol, sollte bei diesem Strukturmotiv unter Gold(I)-Katalyse eine analoge Reaktion ablaufen. Die experimentellen Untersuchungen wurden mit [JohnPhosAu(NCMe)]SbF<sub>6</sub> als Katalysator und einem Arylalkylalkin **5** in Chloroform bei Raumtemperatur für vier Stunden durchgeführt. Bei dieser Reaktion wurde erneut ein komplexer Polycyclus **13** unter Dearomatisierung gebildet (Schema 1.3). Eine Untersuchung der Anwendungsbreite ergab, dass Arylalkyl- und Dialkylalkine innerhalb der Reaktion toleriert werden. Für beide Alkintypen konnte jeweils ein Beispiel erfolgreich in der Reaktion eingesetzt werden.



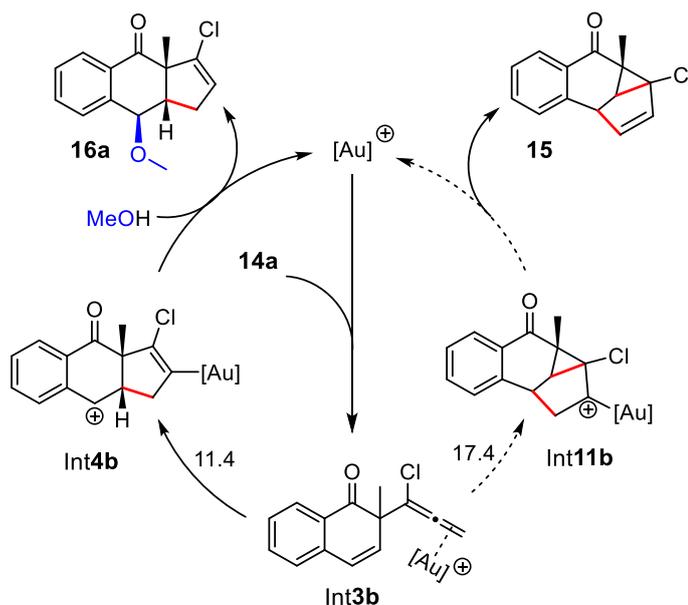
**Schema 1.3:** Gold(I)-katalysierte Dearomatisierungsreaktion des 1-Naphthylpropargylethers **11a** mit Arylalkylalkinen und Dialkylalkinen zu den Polycyclen **13**. Neu geknüpfte C–C-Bindungen sind rot markiert.

Eine Kombination aus Experimenten und quantenchemischen Rechnungen lieferte den möglichen Katalysezyklus, der in Schema 1.4 zu sehen ist. Analog zu dem Phenylpropargylether **1** kann die Reaktion in zwei Sequenzen eingeteilt werden, wobei die erste Sequenz die dearomatisierende Claisen-Umlagerung zu dem Allenen **14a** darstellt. Es findet als Start der zweiten Sequenz eine intramolekulare Cyclisierung zu dem benzylstabilisierten Kation Int**4b** und ein anschließender nukleophiler Angriff des Alkins an das Kation statt. Als nächstes läuft eine *ipso*-Substitution am Aromaten ab, bei der das Vinylkation das Elektrophil und das Acylkation die Abgangsgruppe darstellt. Zuletzt kommt es zum Ringschluss und zur 1,2-Hydridumlagerung, wobei das Produkt **13b** nach der Dekomplexierung erhalten wird. Innerhalb dieser Reaktion werden sechs neue C–C-Bindungen in nur einem einzigen Reaktionsschritt gebildet.



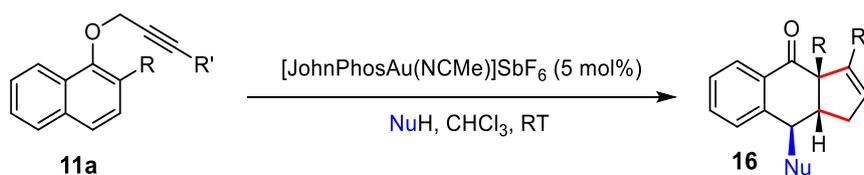
**Schema 1.4:** Möglicher Katalysezyklus für die Gold(I)-katalysierte Dearomatisierung von **11a** zu dem Allenen **14a** (blauer Zyklus) und die anschließende Kupplung mit dem Alkin **5a** unter Bildung des Polycyclus **13b** als Produkt (schwarzer Zyklus). [Au]<sup>+</sup> = JohnPhos<sup>+</sup>.

Die Ergebnisse der oben dargestellten Reaktionen haben die dearomatisierende Claisen-Umlagerung als ersten Schritt des Mechanismus aufgedeckt. Unter Verwendung des Gold(III)-Katalysators **9** kann die Reaktion auf dieser Stufe beendet und das entsprechende Allenen **14a** isoliert werden. Daher wurden die bereits veröffentlichten Gold-katalysierten Reaktionen von 1,5-Allenenen genauer betrachtet. Die typischen Reaktionen für Letztere unter Gold-Katalyse sind Cycloadditionsreaktionen. In dieser Arbeit sollte daraufhin untersucht werden, ob durch das Design der Reaktanden die Reaktion in Richtung einer Cyclisierung anstatt einer Cycloaddition gelenkt werden kann, obwohl typischerweise Cycloadditionsreaktionen auftreten. Das nach der Claisen-Umlagerung und intramolekularen Reaktion gebildete Carbokation Int**4b** ist benzylstabilisiert und könnte daher die Cyclisierungsreaktion favorisieren. Um diese Hypothese zu bestätigen, wurden zunächst quantenchemische Rechnungen durchgeführt, bei denen die Cycloaddition des 1,5-Allenens **14a** mit dessen Cyclisierung verglichen wurden (Schema 1.5). Ein Vergleich der Aktivierungsbarrieren der Reaktion zeigt, dass die Cyclisierung mit +11.4 kcal/mol gegenüber der Cycloaddition mit +17.4 kcal/mol bevorzugt ablaufen sollte. Daher wurde die Reaktion im nächsten Schritt experimentell untersucht.



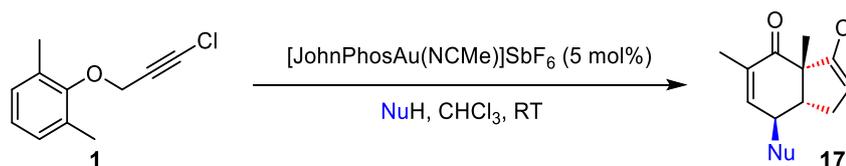
**Schema 1.5:** Durch B3LYP-D3BJ(SMD) berechneter Katalysezyklus der Gold(I)-katalysierten Reaktionen des 1,5-Allenens **14a**. Die freien Energien  $\Delta G$  der Übergangszustände sind auf dem Reaktionspfeil zu finden und in kcal/mol in Relation zu Int3b angegeben.  $[\text{Au}]^+ = \text{JohnPhosAu}^+.[2]$

Experimentelle Untersuchungen des 1-Naphthylpropargylethers **11a** mit unterschiedlichen Nucleophilen haben unter Gold(I)-Katalyse erfolgreich den postulierten 6–6–5-Cyclus **16** hervorgebracht, welcher ein häufiges Strukturmotiv in Naturstoffen und pharmazeutischen Produkten darstellt (Schema 1.6). Es konnten Sauerstoff- und Kohlenstoffnucleophile innerhalb der Reaktion eingesetzt werden. Neben aliphatischen Alkoholen werden auch Phenole toleriert, die zum Teil den nucleophilen Angriff sowohl über das Sauerstoffatom als auch über ein Kohlenstoffatom des aromatischen Ringsystems ausüben können. Weiterhin konnte eine Vielzahl an elektronenreichen Aromaten verwendet werden, wobei das Produkt **16** mit Ausbeuten bis zu 95% isoliert werden konnte. Auch Alkene können innerhalb dieser Reaktion als Nucleophile eingesetzt werden. Im Produkt findet hier eine Migration der Doppelbindung statt, wobei Regioisomere entstehen. Es konnte erfolgreich ein Scale-Up der Reaktion durchgeführt werden, der das Produkt mit ähnlichen Ausbeuten wie bei den kleineren Ansätzen hervorbrachte.



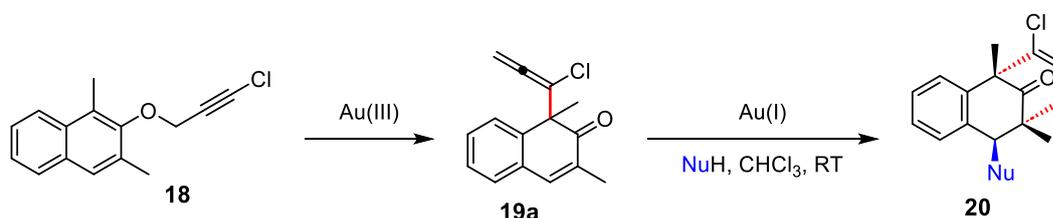
**Schema 1.6:** Gold(I)-katalysierte Dearomatisierungsreaktion des 1-Naphthylpropargylethers **11a** mit Sauerstoff- und Kohlenstoffnucleophilen zu dem 6–6–5-Cyclus **16**. Neue intramolekular geknüpfte C–C-Bindungen sind rot markiert.

Die oben gezeigte Gold(I)-katalysierte Reaktion konnte weiterhin auf den Phenylpropargylether **1** ausgedehnt werden. Auch hier konnten verschiedene Kohlenstoff- und Sauerstoffnucleophile eingesetzt werden und es findet eine Cyclisierung zu dem 6–5-Bicyclus **17** statt (Schema 1.7). Es konnten insgesamt zehn Bicyclen **17** isoliert werden. Weiterhin wurde die Synthese auf ein System ausgeweitet, welches ein stereogenes Zentrum an der Propargyleinheit besitzt. Bei dessen Reaktion mit 1,3,5-Trimethoxybenzol ist hier nur ein Enantiomer entstanden, was zeigt, dass innerhalb der Reaktion ein diastereoselektiver Chiralitätstransfer stattfinden kann.



**Schema 1.7:** Gold(I)-katalysierte Dearomatisierungsreaktion des Phenylpropargylethers **1** mit Kohlenstoff- und Sauerstoffnucleophilen zu dem 6–5-Bicyclus **17**. Neue intramolekular geknüpfte C–C-Bindungen sind rot markiert.

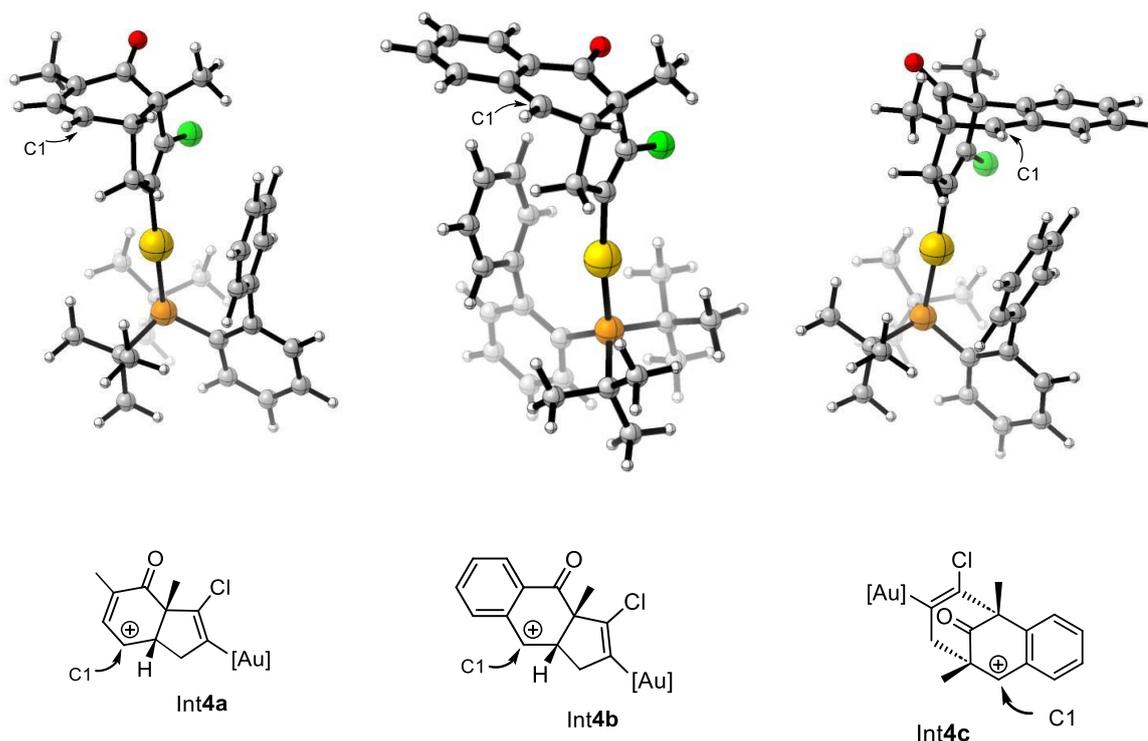
Der 2-Naphthylpropargylether **18** wurde als letztes Strukturmotiv in der Dearomatisierungsreaktion untersucht. Die Claisen-Umlagerung erfolgt in die 1-Position, wobei das Allenen **19a** gebildet wird. Durch eine anschließende 6-*endo*-Cyclisierung und intermolekulare Reaktion mit 1,3,5-Trimethoxybenzol konnte der Polycyclus **20** isoliert werden (Schema 1.8). Die Ausbeute liegt bei 15% und die Reaktion konnte nicht auf weitere Nucleophile ausgeweitet werden. Quantenchemische Rechnungen haben ergeben, dass die Aktivierungsbarriere für die intramolekulare Cyclisierung bei +16.3 kcal/mol liegt. Aufgrund der hohen Aktivierungsbarriere ist die geringe Ausbeute und Toleranz gegenüber weiteren Nucleophilen nicht weiter verwunderlich.



**Schema 1.8:** Gold(I)-katalysierte Dearomatisierungsreaktion des 2-Naphthylpropargylethers **18** mit 1,3,5-Trimethoxybenzol zu dem Polycyclus **20**. Neue intramolekular geknüpfte C–C-Bindungen sind rot markiert.

Die oben genannten Reaktionen laufen unter exzellenter Diastereoselektivität ab. Es konnte jeweils nur ein Diastereomer als Enantiomerenpaar isoliert werden, weshalb bestimmte Intermediate durch quantenchemische Rechnungen genauer untersucht wurden. Es ist bei den entscheidenden Intermediaten Int**4b** und Int**4c** zu erkennen, dass der Katalysator das

Carbokation C1 von einer Seite abschirmt (Abbildung 1.1). Dies geschieht, da eine T-förmige edge-to-face Wechselwirkung zwischen dem Substrat und der *ortho*-Phenylgruppe des Katalysators vorliegt. Bei dem Intermediat Int4a wird das Carbokation C1 durch den Katalysator dynamisch mittels Rotation von einer Seite abgeschirmt. Der Angriff des Nucleophils an das Carbokation C1 kann also bei allen Intermediaten Int4a, Int4b und Int4c nur von der gegenüberliegenden Seite des Katalysators erfolgen, was die Diastereoselektivität der Reaktionen erklärt.



**Abbildung 1.1:** Molekularstruktur der Intermediate Int4a, Int4b und Int4c berechnet durch B3LYP-D3BJ. [Au]<sup>+</sup> = JohnPhosAu<sup>+</sup>.

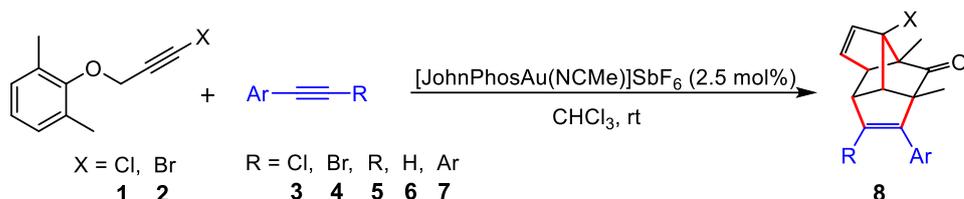
## 2 Summary

In the present work, a novel approach to C–C bond formations was investigated by exploring the use of mono gold(I)-catalyzed haloalkynylation reactions with non-conjugated alkynes. For this purpose, propargyl aryl ethers were chosen as model systems, with a halogen attached to the propargylic unit. During the gold(I)-catalyzed studies, it was established that the selected propargyl aryl ethers did not undergo haloalkynylation under gold(I)-catalysis. Instead, structural clarification revealed the formation of complex polycycles.

First, the gold(I)-catalyzed reaction of the phenyl propargyl ether **1** was investigated. Initial experiments in the reaction with an aryl alkyl alkyne **5** showed an intermolecular reaction with the formation of the tetracycle **8** (Scheme 2.1). The reaction proceeds under gold(I) catalysis

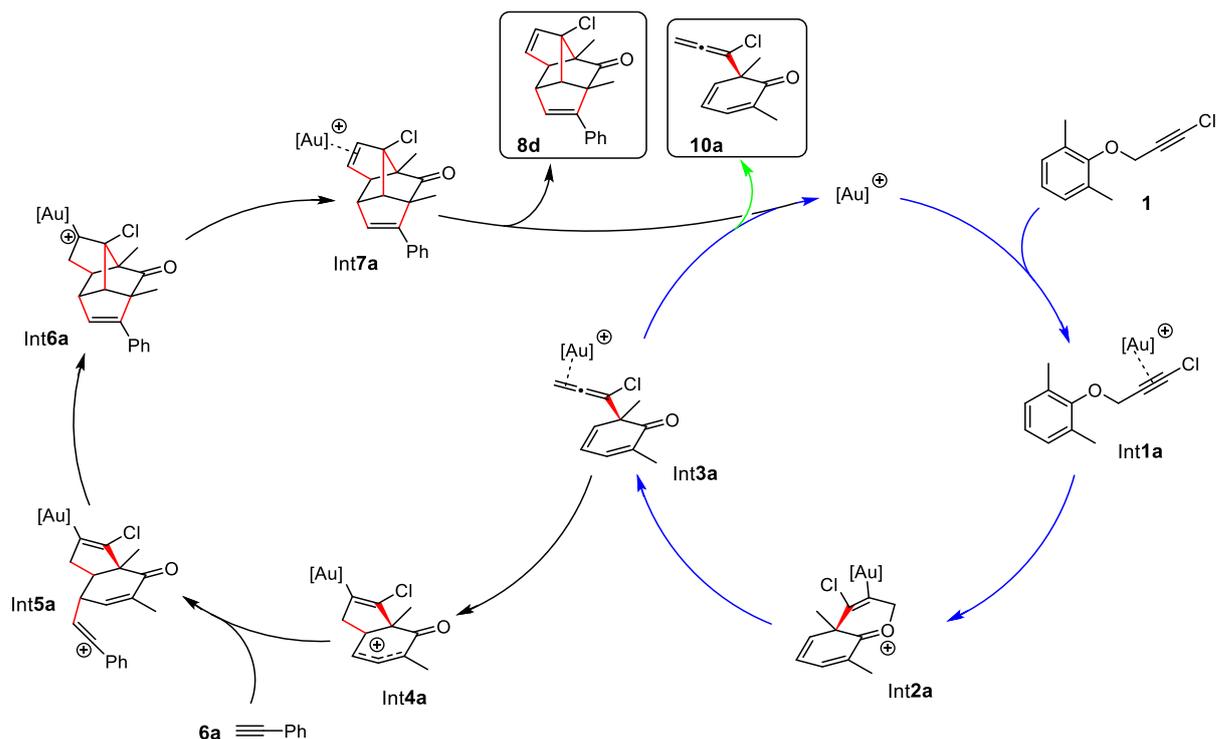
## 2 Summary

in chloroform at room temperature with [JohnPhosAu(NCMe)]SbF<sub>6</sub> as catalyst. After only two hours of reaction time, complete conversion of the reactants to a single major product occurs. A total of 16 polycycles **8** were prepared with yields up to 77% by varying the alkynes used. The phenyl propargyl ether can be used as both chloroalkyne **1** and bromoalkyne **2**. In addition, various haloalkynes, aryl alkyl alkynes, terminal alkynes and diarylalkynes are tolerated in the intermolecular reaction. The best yields were obtained with electron-rich diarylalkynes.



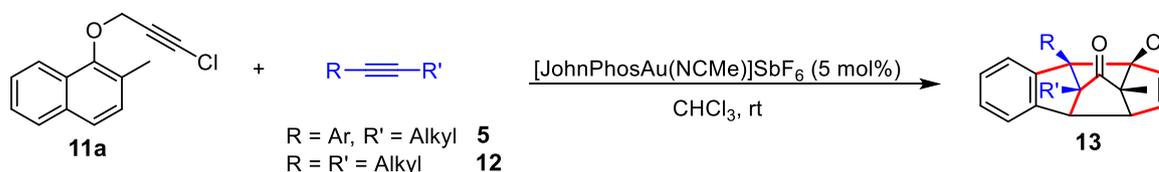
**Scheme 2.1:** Gold(I)-catalyzed dearomatization of phenyl propargyl ether **1** with aryl alkynes leading to polycycles **8**. Newly formed C–C bonds are marked red.

The formation of the resulting product, a highly complex tetracycle, required more detailed mechanistic investigations. Quantum chemical calculations as well as experimental findings were used for this purpose (Scheme 2.2). Experiments with dichloro(2-pyridine-carboxylato)gold(III) **9** identified the allenene **10** as an intermediate of the reaction. The latter could be isolated and characterized by the previously mentioned catalyst. In a subsequent gold(I)-catalyzed reaction of the allenene **10** with an alkyne, the polycycle **8** is formed. Accordingly, the first sequence of the reaction is a dearomative Claisen rearrangement to the *ortho*-position of the phenyl ring. Further experiments showed that the second sequence of the reaction starts with an intramolecular 5-*endo* cyclization between the allene unit and the C–C double bond via the bicyclic system Int**4a**. The experimental findings were further corroborated by quantum chemical calculations. The results of the calculations are summarized in a catalytic cycle in Figure 2.1, where the reaction can be divided into two sequences. The first sequence involves the Claisen rearrangement to form allenene **10a**. If a gold(III) catalyst is used, the reaction can be terminated after the first sequence and the allenene **10a** can be isolated. However, when a gold(I) catalyst is utilized, the reaction progresses further through the second sequence to produce the polycycle **8** in the presence of a conjugated alkyne. The mechanism can be described as follows: The allene unit undergoes intramolecular cyclization with the C–C double bond leading to the formation of carbocation Int**4a**. Here, a nucleophilic attack by alkyne **6a** can occur. Finally, formation of two new C–C bonds takes place along with decomplexation, resulting in the formation of product **8d**. Thus, within a single reaction step, a highly complex polycycle can be obtained with the formation of five new C–C bonds.



**Scheme 2.2:** Proposed catalytic cycle for the gold(I)-catalyzed dearomatization of phenyl propargyl ether **1** resulting in the formation of allenene **10a** (blue cycle) and allene-diene-alkyne-coupling leading to polycycle **8d** (black cycle).  $[\text{Au}]^+$  = JohnPhosAu $^+$ .<sup>[1]</sup>

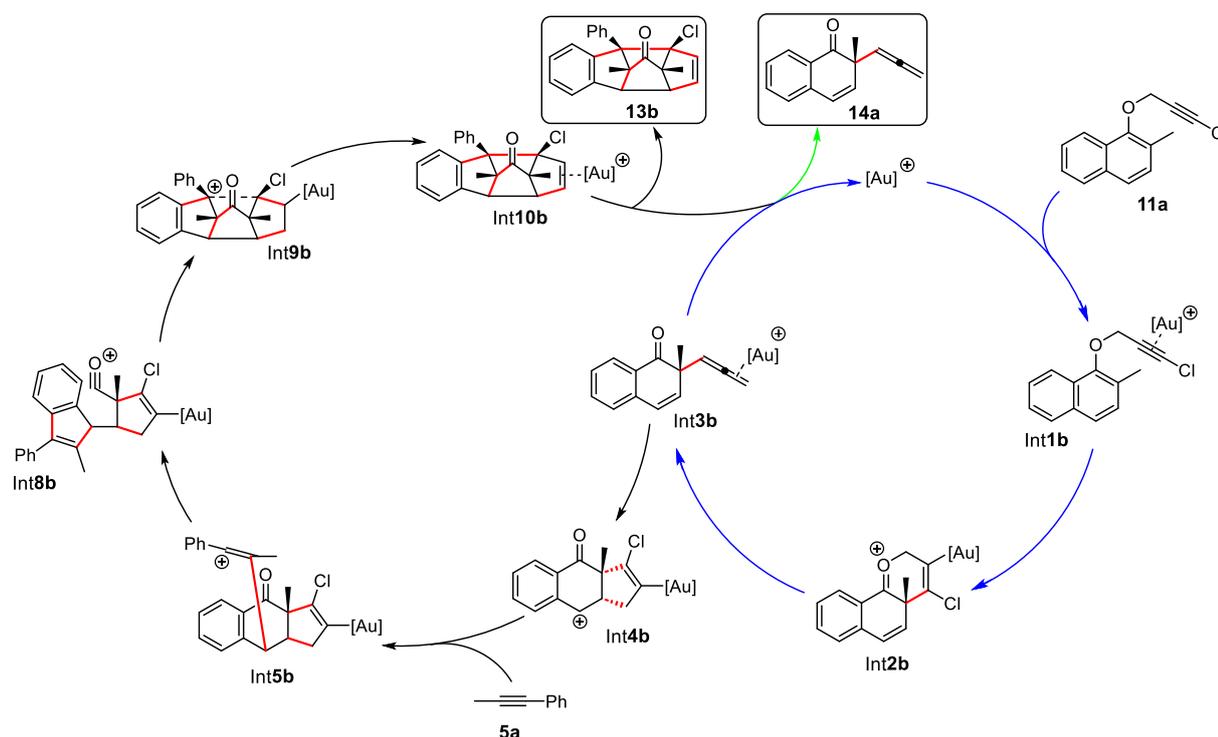
Considering that the initial step of the reaction involves a dearomative Claisen rearrangement, the 1-naphthyl propargyl ether **11a** was chosen as the next model system. Since the dearomatization of naphthalene requires less energy than the dearomatization of benzene, an analogous reaction should occur under gold(I) catalysis for this structural motif. Using  $[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$  as catalyst and an aryl alkyl alkyne **5**, the reaction was carried out in chloroform at room temperature for four hours. Here, the complex polycycle **13** was formed under dearomatization (Scheme 2.3). An examination of the scope of the reaction showed that aryl alkyl and dialkyl alkynes were tolerated within the reaction. For both alkyne types, one example each was successfully used in the reaction.



**Scheme 2.3:** Gold(I)-catalyzed dearomatization of 1-naphthyl propargyl ether **11a** with aryl alkyl alkynes and dialkyl alkynes resulting in the formation of polycycle **13**. Newly formed C–C bonds are marked red.

## 2 Summary

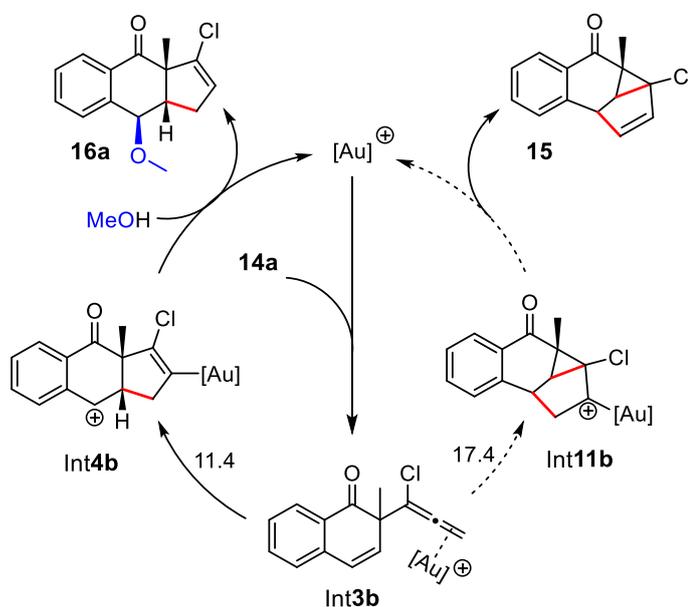
A combination of experiments and quantum chemical calculations provided the proposed catalytic cycle shown in Scheme 2.4. Analogous to the phenyl propargyl ether **1**, the reaction can be divided into two sequences; the first sequence being the dearomative Claisen rearrangement to the allenene **14a**. An intramolecular cyclization to the benzylic cation Int**4b** occurs as the start of the second sequence, followed by nucleophilic attack of the alkyne on the cation. Next, an *ipso*-substitution proceeds on the aromatic moiety with the vinyl cation being the electrophile and the acyl cation being the leaving group. Finally, ring closure and 1,2-hydride shift occurs, yielding product **13b** after decomplexation. In this reaction, six new C–C bonds are formed in only a single reaction step.



**Scheme 2.4:** Proposed catalytic cycle for the gold(I)-catalyzed dearomatization of **11a** resulting in the formation of allenene **14a** (blue cycle) and subsequent cyclization with alkyne **5a** leading to polycycle **13b** (black cycle).  $[\text{Au}]^+ = \text{JohnPhosAu}^+$ .

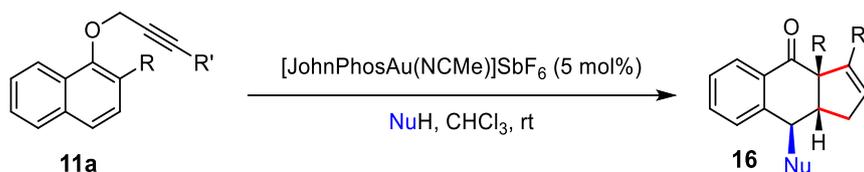
The results of the reactions presented above have shown that the dearomative Claisen rearrangement is the first step of the mechanism in both reactions. Using the gold(III) catalyst **9**, the reaction can be terminated at this step and the corresponding allenene can be isolated. Therefore, the previously published gold-catalyzed reactions of 1,5-allenenes were studied in more detail. The typical reaction for 1,5-allenenes under gold catalysis are cycloaddition reactions. The objective of this study was to investigate the possibility of steering the reaction towards cyclization instead of cycloaddition by design of the reactants. The carbocation Int**4b** formed after the Claisen rearrangement and intramolecular reaction is stabilized by the benzylic group and should therefore favor the cyclization reaction. Quantum

chemical calculations were conducted to verify this hypothesis by comparing the cycloaddition of the 1,5-allenene **14a** with its cyclization (Scheme 2.5). A comparison of the activation barriers of the reaction showed that the cyclization with +11.4 kcal/mol should proceed preferentially compared to the cycloaddition with +17.4 kcal/mol. Therefore, the reaction was investigated experimentally in the next step.



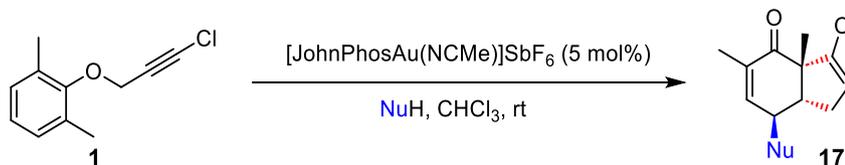
**Scheme 2.5:** By means of B3LYP-D3BJ(SMD) calculated catalytic cycle for the gold(I)-catalyzed reaction of 1,5-allenenes **14a**. Free energies  $\Delta G$  of the transition states are shown on the arrow in kcal/mol and in relation to the intermediate Int3b.  $[\text{Au}]^+ = \text{JohnPhosAu}^+$ .<sup>[2]</sup>

Experimental studies of 1-naphthyl propargyl ether **11a** with different nucleophiles have successfully produced the proposed 6–6–5 cycle **16** under gold(I) catalysis, which is a common structural motif in natural products and pharmaceuticals (Scheme 2.6). Both oxygen and carbon nucleophiles can be used in the reaction. In addition to aliphatic alcohols, phenols are also tolerated, some of which can exert nucleophilic attack through both the oxygen atom and a carbon atom of the aromatic moiety. Furthermore, a variety of electron-rich aromatic systems are tolerated, with product **16** isolated in yields up to 95%. Alkenes can also be used as nucleophiles within this reaction. Here, double bond migration occurs in the product, yielding in the formation of regioisomers. A scale-up of the reaction was successfully carried out, leading to **16** with yields similar to the smaller scale.



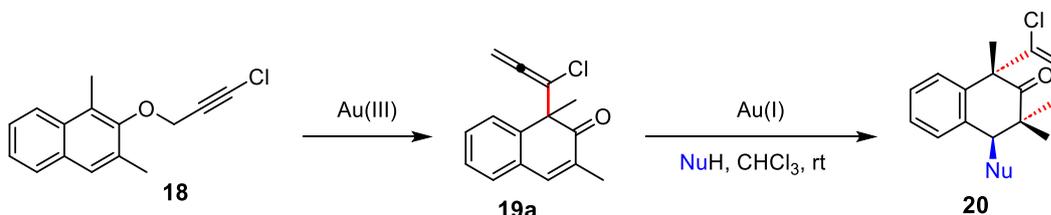
**Scheme 2.6:** Gold(I)-catalyzed dearomatization of 1-naphthyl propargyl ether **11a** with oxygen and carbon nucleophiles resulting in the formation of 6–6–5 cycle **16**. New intramolecularly formed C–C bonds are marked red.

The gold(I)-catalyzed reaction shown above could be further extended to the phenyl propargyl ether **1**. Again, various carbon and oxygen nucleophiles could be used and cyclization to the bicycle **17** occurs (Scheme 2.7). A total of ten bicycles **17** could be isolated. Furthermore, the synthesis was extended to a system possessing a stereogenic center at the propargylic unit. Here, the reaction with 1,3,5-trimethoxybenzene yielded only one enantiomer. Thus, a diastereoselective chirality transfer occurs.



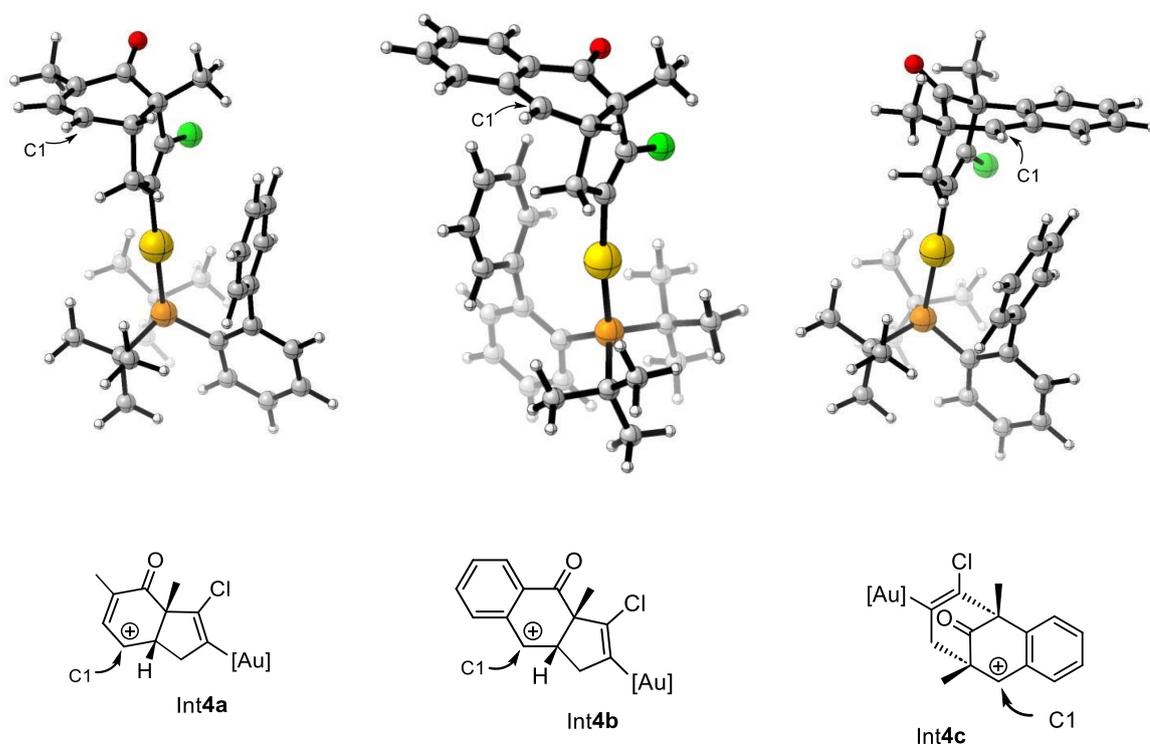
**Scheme 2.7:** Gold(I)-catalyzed dearomatization of phenyl propargyl ether **1** with carbon and oxygen nucleophiles resulting in the formation of bicycle **17**. New intramolecularly formed C–C bonds are marked red.

The 2-naphthyl propargyl ether **18** was investigated as the final structural motif in the dearomatization reaction (Scheme 2.8). The dearomative Claisen rearrangement occurs at the 1-position, forming the allenene **19a**. Subsequent 6-*endo* cyclization and intermolecular reaction with 1,3,5-trimethoxybenzene lead to the polycycle **20** with a yield of 15%. The reaction could not be extended to other nucleophiles. Quantum chemical calculations revealed that the activation barrier for the intramolecular cyclization is +16.3 kcal/mol. Therefore, the low yield and tolerance to additional nucleophiles is not surprising.



**Scheme 2.8:** Gold(I)-catalyzed dearomatization of 2-naphthyl propargyl ether **18** with 1,3,5-trimethoxybenzene resulting in the formation of polycycle **20**. New intramolecularly formed C–C bonds are marked red.

The reactions above proceed under excellent diastereoselectivity. In each case, only one diastereomer could be isolated as an enantiomeric pair, which is why the intermediates of the reaction were investigated in more detail by quantum chemical calculations (Figure 2.1). It is evident, that in the crucial intermediates **Int4b** and **Int4c** the catalyst shields the carbocation **C1** from one side. This occurs because there is a T-shaped edge-to-face interaction between the substrate and the *ortho*-phenyl group of the catalyst. In the intermediate **Int4a**, the carbocation **C1** is dynamically blocked by the catalyst by means of rotation. Thus, the attack of the nucleophile on the carbocation **C1** can only occur from the opposite side of the catalyst in all crucial intermediates **Int4a**, **Int4b** and **Int4c**, which explains the diastereoselectivity of the reactions.



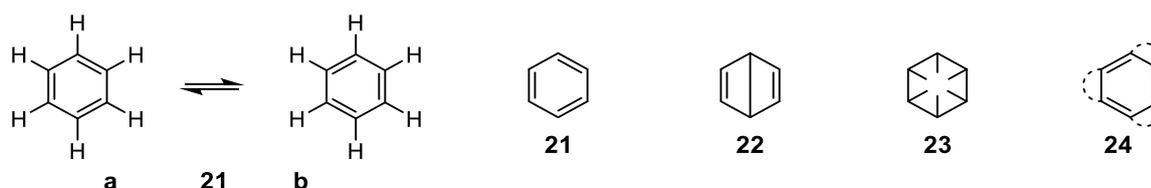
**Figure 2.1:** Molecular structure of intermediates **Int4a**, **Int4b** und **Int4c** calculated by B3LYP-D3BJ.  $[\text{Au}]^+ = \text{JohnPhosAu}^+$ .

## 3 Einleitung

### 3.1 Wissenschaftlicher Hintergrund

#### 3.1.1 Aromatizität

Eine der größten Errungenschaften in der Organischen Chemie ist die Entdeckung der Tetravalenz des Kohlenstoffatoms, welche in den Jahren 1857 und 1858 unabhängig voneinander von den Chemikern Kekulé und Couper publiziert wurden.<sup>[3-5]</sup> Ihre Art Bindungen zu beschreiben, wird heute noch verwendet. Sie waren die ersten Wissenschaftler, die postulierten, dass manche Valenzen des Kohlenstoffatoms ungesättigt bleiben können und dass es zwischen zwei Kohlenstoffatomen mehr als eine Bindung geben kann. Heutzutage werden solche Verbindungen als ungesättigte Kohlenwasserstoffe bezeichnet, zu denen zum Beispiel Ethylen  $C_2H_4$ , Ethin  $C_2H_2$  oder Benzol  $C_6H_6$  gezählt werden. Die erste Beschreibung von Benzol wurde bereits im Jahr 1825 von Faraday publiziert.<sup>[6]</sup> Er konnte damit eine neue Klasse von organischen Molekülen entdecken, die im Gegensatz zu den damaligen aliphatischen Substanzen andere chemische Eigenschaften aufwies (ungewöhnliche Stabilität, Substituierungs- statt Additionsreaktionen, die eigentlich für olefinische Verbindungen erwartet werden sowie problematische Charakterisierung von Isomeren, etc.). Früher wurden Substanzen, die diese ungewöhnlichen Eigenschaften besaßen als Aromaten bezeichnet, was hauptsächlich durch ihren eigenartigen, doch auch angenehmen, Geruch entstanden ist.<sup>[7]</sup> Die Problematik, die zwischen der damals postulierten Struktur und der Reaktivität von Benzol einherging, wurde von Kekulé gelöst, als er erstmalig eine cyclische Struktur für Benzol vorschlug.<sup>[8]</sup> Hierbei sind die sechs Kohlenstoffe in einem Cyclus miteinander verbunden, haben unerfüllte Valenzen und jeweils eine Bindung zu einem Wasserstoffatom. Nach weiteren Experimenten von verschiedenen Wissenschaftlern konnte Kekulé eine noch genauere Struktur vorschlagen, bei der sich innerhalb der cyclischen, symmetrischen Struktur die Einfach- und Doppelbindungen sehr schnell ineinander umwandeln, was durch die beiden Resonanzformen **21a** und **21b** dargestellt ist. Da zu diesem Zeitpunkt die Resonanz im Aromaten noch nicht bekannt war, haben andere Wissenschaftler noch weitere Strukturvorschläge gemacht (Abbildung 3.1).<sup>[9-11]</sup>

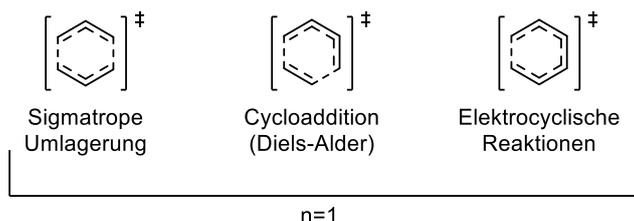


**Abbildung 3.1:** Frühe Vorschläge für die Struktur von Benzol nach Kekulé (**21**, 1865)<sup>[8]</sup>, Staedeler „Dewar“ (**22**, 1869)<sup>[12-13]</sup>, Meyer-Armstrong-Baeyer (**23**, 1872)<sup>[14-16]</sup> und Thiele (**24**, 1899)<sup>[17]</sup>.

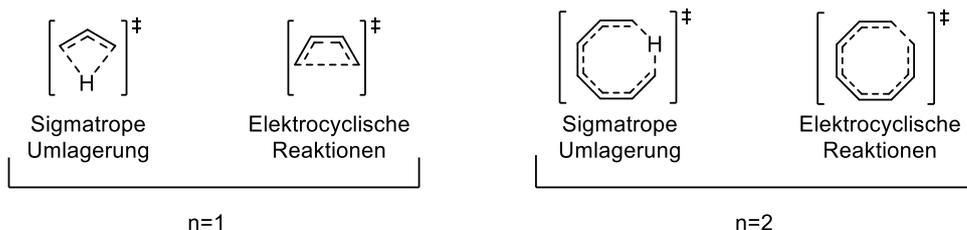
Heutzutage gibt es viele Kriterien und Modelle zur Bestimmung von Aromatizität. Mit zu den ersten Modellen zur Erkennung von aromatischen, organischen Verbindungen zählen die von Hückel und Pauling. Während die Methode von Hückel auf Molekülorbitalen beruht<sup>[18-19]</sup>, handelt es sich bei der Methode von Pauling um eine auf Valenzbindungen und deren Resonanz aufgebauten Methode<sup>[20-24]</sup>. Wie schon erwähnt, beruht das Modell von Hückel auf Molekülorbitalen, welche aus der Linearkombination von Atomorbitalen entstehen. Durch diese Methode ist es möglich die chemische Reaktivität von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen hervorzusagen. Hierbei ist auch die berühmte Hückel-Regel entstanden, die besagt, dass ein Aromat  $4n+2$   $\pi$ -Elektronen besitzen muss, die in einem cyclischen, planaren System konjugiert vorliegen müssen. Im Jahr 1964 wurde die Methode von Hückel noch von Heilbronner auf cyclische, konjugierte Kohlenwasserstoffe erweitert, die auch eine Möbius-Topologie der p-Atomorbitale erlaubt.<sup>[25-26]</sup> Alle Verbindungen, die  $4n$   $\pi$ -Elektronen besitzen werden hier als anti-aromatisch eingestuft, solange sie keine Möbius-Topologie besitzen. Die Hückel-Regel ist keine unfehlbare Definition von Aromatizität und kann daher eher nur als Richtlinie angesehen werden. Generell sollte Aromatizität eher als vielschichtiges und komplexes Konzept betrachtet werden.<sup>[18-19, 25-26]</sup>

Zwischen den Jahren 1966 und 1971 konnte Zimmerman verschiedene Reaktionen und deren Intermediate in die Hückel, bzw. Heilbronner-Möbius-Topologien einordnen.<sup>[27-30]</sup> Er hat dabei Reaktionen wie zum Beispiel electrocyclische Reaktionen, sigmatrope Umlagerungen oder Cycloadditionen betrachtet (Abbildung 3.2). Bei thermisch ablaufenden Reaktionen, wie  $4n$  electrocyclischen Reaktionen oder sigmatropen Umlagerungen, konnte er aromatische Möbius-Systeme identifizieren und charakterisieren. Eine Besonderheit bei seinen Entdeckungen und Aufklärungen war die Übereinstimmung zwischen den Übergangszuständen mit einer aromatischen oder anti-aromatischen Hückel-Möbius-Topologie und den Geometrien, die von Woodward und Hoffmann zuvor beschrieben wurden.<sup>[31-36]</sup>

a)  $4n+2$  Hückel-aromatische Übergangszustände



b)  $4n$  Möbius-aromatische Übergangszustände



**Abbildung 3.2:** Darstellung verschiedener aromatischer, thermisch erlaubter Übergangszustände in pericyclischen Reaktionen.<sup>[27-30]</sup>

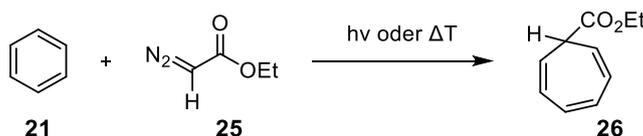
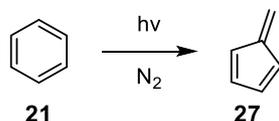
#### 3.1.1.1 Dearomatisierungen

Aromatische Systeme können in einer Vielzahl von Naturstoffen, Pharmazeutika und anderen funktionellen Materialien wiedergefunden werden. Angesichts der weit verbreiteten Verwendung aromatischer Systeme in der Industrie und der akademischen Welt wurde ein erheblicher Schwerpunkt auf die Entwicklung neuer Synthesemethoden und Funktionalisierungen solcher Moleküle gelegt. Im Gegensatz dazu wurden Dearomatisierungsreaktionen, bei denen einfache Startmaterialien zu komplexen Systemen umgewandelt werden, deutlich weniger untersucht. Besonders bedeutend sind Dearomatisierungsreaktionen bei der Bildung von quartären Kohlenstoff-Stereozentren, die in vielen Naturprodukten vertreten sind. Außerdem werden bei Dearomatisierungsreaktionen häufig Spiro- oder verbrückte Cyclen gebildet, wodurch komplexe, polycyclische Systeme aufgebaut werden können.<sup>[37]</sup> Aufgrund der hohen Verfügbarkeit von Aromaten und Heteroaromaten, stellt die katalytische Dearomatisierung von aromatischen Systemen mittels oxidativer Prozesse oder C–C-Knüpfungsreaktionen eine begehrte Methode dar, um komplexe organische Moleküle aufzubauen.<sup>[37-41]</sup>

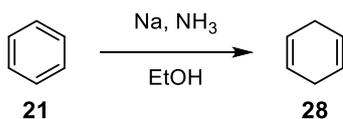
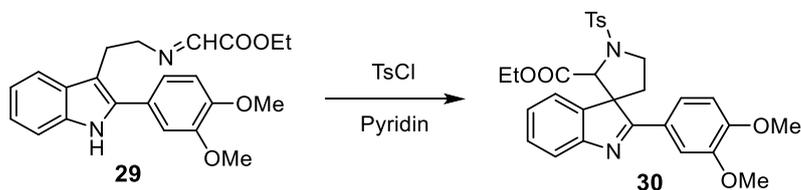
Dearomatisierungsreaktionen können bis zum frühen 19. Jahrhundert zurückdatiert werden. Zu dieser Zeit gab es unterschiedliche Studien zu Hydrierungs-, photochemischen, übergangsmetallkatalysierten und enzymkatalysierten Prozessen. Zu den ersten Dearomatisierungsreaktionen gehört die Ringerweiterung von Benzol zu Cycloheptatrien, die von Buchner im Jahr 1885 veröffentlicht wurde (Schema 3.1a).<sup>[42]</sup> Die Reaktion verläuft mit Ethyldiazoacetat (EDA) unter thermischen oder photochemischen Bedingungen. In den

letzten Jahren wurde die Reaktion auch unter Verwendung verschiedener Metallkatalysatoren durchgeführt.<sup>[43]</sup> Im Jahr 1957 konnten Blair und Bryce-Smith Benzol durch Bestrahlung mit Licht zu Fulven umsetzen (Schema 3.1b).<sup>[44]</sup> Diese Reaktion galt zum damaligen Zeitpunkt als „erstes Beispiel für eine direkte Isomerisierung eines Aromaten zu einem nicht-aromatischen Kohlenwasserstoff-System“.<sup>[44]</sup> Eine weitere sehr bekannte Dearomatisierungsreaktion ist die Hückel-Birch-Reduktion (Schema 3.1c).<sup>[45]</sup> Hierbei wird Benzol mit elementarem Lithium oder Natrium in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Die Reaktion läuft mit Hilfe von solvatisierten Elektronen über anionische Radikale in einer Redoxreaktion ab, wobei 1,4-Cyclohexadien als Produkt entsteht.<sup>[26]</sup> Eine der ersten Anwendungen von Dearomatisierungsreaktionen in der Naturstoffsynthese wurde von Woodward und Kollegen bei ihrer Synthese von Strychnin beschrieben.<sup>[46]</sup> Hier wird in einem Reaktionsschritt Indol dearomatisiert, wodurch das polycyclische Grundgerüst aufgebaut wird (Schema 3.1d).

a) Buchner-Reaktion

b) Isomerisierung von Benzol zu Fulven nach Blair *et al.*

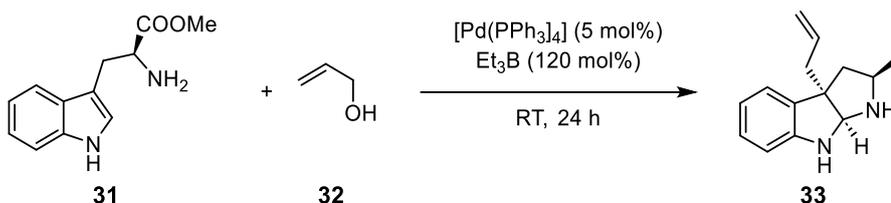
c) Hückel-Birch-Reaktion

d) Dearomatisierungsschritt in der Strychnin-Synthese von Woodward *et al.*

**Schema 3.1:** Dearomatisierungsreaktionen von Benzol. a) Dearomatisierung durch Ringerweiterung nach Buchner<sup>[43]</sup>; b) Dearomatisierung durch Isomerisierung zu Fulven nach Blair *et al.*<sup>[44]</sup> c) Dearomatisierung durch Reduktion nach Birch<sup>[45]</sup> und d) Dearomatisierungsschritt in der Synthese von Strychnin nach Woodward *et al.*<sup>[46]</sup>

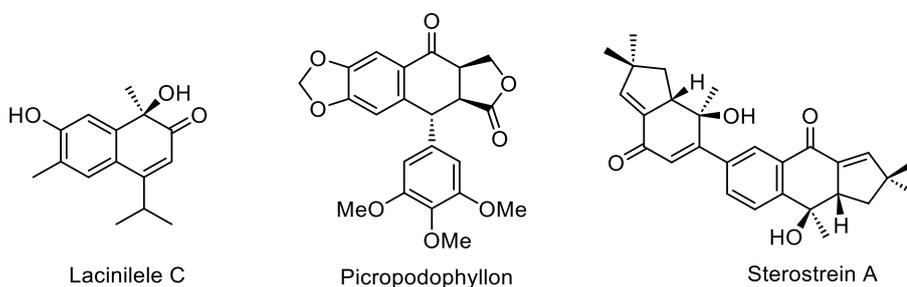
### 3 Einleitung

Ein Beispiel für eine Übergangsmetallkatalysierte Dearomatisierung lieferten Tamaru *et al.* im Jahr 2005.<sup>[47]</sup> Sie konnten Indole mit Allylkoholen **32** unter Palladiumkatalyse innerhalb einer selektiven C3-Allylierung umsetzen (Schema 3.2). Von besonderem Interesse ist allerdings, dass sie die Allylierung von L-Tryptophanmethylester **31** untersucht haben. Sie konnten selektiv das *endo*-Diastereomer **33** mit einer Ausbeute von bis zu 76% isolieren. Die beiden Aminogruppen müssen in der Reaktion nicht geschützt werden, was zwei zusätzliche Reaktionsschritte erspart.<sup>[47]</sup>



**Schema 3.2:** Pd-katalysierte, dearomatisierende Allylierung von L-Tryptophanmethylester (**31**) zum *endo*-Diastereomer **33**.<sup>[47]</sup>

Während die Dearomatisierung von stickstoffhaltigen Arylsystemen schon viel untersucht wurde, stellt die Dearomatisierung von ausschließlich kohlenstoffhaltigen Aromaten eine größere Herausforderung dar. Begründet kann diese Tatsache durch regioselektive Probleme und die geringe Nukleophilie werden.<sup>[38]</sup> Im Bereich der katalytischen Dearomatisierung sind besonders Naphthyl-Derivate in den Fokus gerückt (vgl. Kapitel 3.1.2.4). Sie können mit Hilfe von stark aktivierten Elektrophilen entweder durch oxidative Prozesse, wie zum Beispiel Hydroxylierung<sup>[48]</sup>, Aminierung<sup>[49]</sup> oder Halogenierung<sup>[50]</sup> oder durch C–C-Knüpfungsreaktionen in der 1-Position dearomatisiert werden. Hierbei können Naphthalinon-Derivate hergestellt werden, welche sich als strukturelles Motiv in bioaktiven Substanzen und Naturstoffen wiederfinden lassen (Abbildung 3.3).<sup>[38, 51-53]</sup>



**Abbildung 3.3:** Naturstoffe mit einem Naphthalinon-Grundgerüst.

### 3.1.2 Gold-Katalyse

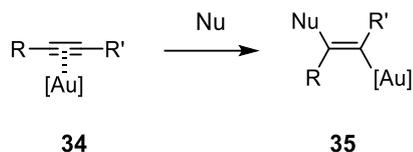
Viele Jahre galt Gold in der Organischen und Anorganischen Chemie als katalytisch inaktive Spezies. Erst in den letzten Jahrzehnten wird die Aktivierung von C–C-Mehrfachbindungen durch Gold-Komplexe intensiv untersucht.<sup>[54-68]</sup> Begonnen hat das Interesse an Gold-katalysierten Reaktionen im Jahr 1973, als Wells *et al.* erstmalig eine Gold-katalysierte Hydrierung von Alkenen beschreiben konnten.<sup>[69]</sup> Der nächste Durchbruch in der Gold-Katalyse wurde dann etwa zehn Jahre später erzielt, als zwei Forscher unabhängig voneinander zeigen konnten, wie gut sich Gold-Katalysatoren in der Synthese eignen. Yamada *et al.* untersuchten hierbei die Oxidation von CO bei niedrigen Temperaturen<sup>[70]</sup>, während Hutchings die Hydrochlorierung von Ethin zu Vinylchlorid beschrieb.<sup>[71]</sup> Bei beiden Projekten war der effektivste Metallkatalysator ein Gold-Katalysator. Die meisten Gold-katalysierten Reaktionen tolerieren sowohl Sauerstoff als auch saure Protonen.<sup>[71-72]</sup> Diese Erkenntnis wurde schon sehr früh gewonnen, weshalb in der Gold-Katalyse weder unter Luft- noch unter Wasserausschluss gearbeitet werden muss. Wenn verwandte Übergangsmetallkomplexe in gleichen Reaktionen eingesetzt werden, ist der Gold-Katalysator meistens deutlich aktiver als die anderen Übergangsmetallkatalysatoren.<sup>[55]</sup>

Gold kann in den Oxidationsstufen 0, +I und +III vorliegen. Solange kein stabilisierender Ligand gebunden ist, findet in wässriger Lösung bei einem Gold(I)-Substrat eine Disproportionierung zu Gold(III) und Gold(0) statt. Sowohl Gold(I) als auch Gold(III) bevorzugen einen assoziativen Mechanismus zum Ligandenaustausch. Im Vergleich zu anderen Metallkatalysatoren ändert der Gold-Komplex im Laufe einer Reaktion nicht seine Oxidationsstufe, was eine Besonderheit der Gold-Katalyse ausmacht. Bei stöchiometrischen, organischen Reaktionen kann Gold nur selten eingesetzt werden, da es ein hohes Oxidationspotential besitzt und deswegen Substrate schnell oxidieren kann und selbst reduziert wird.<sup>[55]</sup>

Wie bereits schon erwähnt, sind Gold-Komplexe in der Lage C–C-Mehrfachbindungen zu aktivieren.<sup>[54, 63, 67, 73-74]</sup> Hierbei stellen Alkine, neben Allenen und Alkenen, eines der am häufigsten untersuchten Struktur motive dar. Aufgrund der elektronischen Struktur der C–C-Dreifachbindungen eignen sie sich besonders gut für die Aktivierung durch Gold-Komplexe. Sie besitzen zwei orthogonale, mit jeweils zwei Elektronen besetzte  $\pi$ -Orbitale. Bei Annäherung eines Metallzentrums an das Alkin können mit dem d-Orbital des Metalls sowohl das  $\pi$ -Orbital senkrecht zur Metall-Koordination als auch das  $\pi$ -Orbital in der Ebene der Metall-Koordination wechselwirken. Ohne die Metall-katalysierte Aktivierung können Alkine meist nur mit sehr starken Nucleophilen reagieren. Bei Verwendung eines Metall-Katalysators kann allerdings auch die Reaktion mit schwachen Nucleophilen

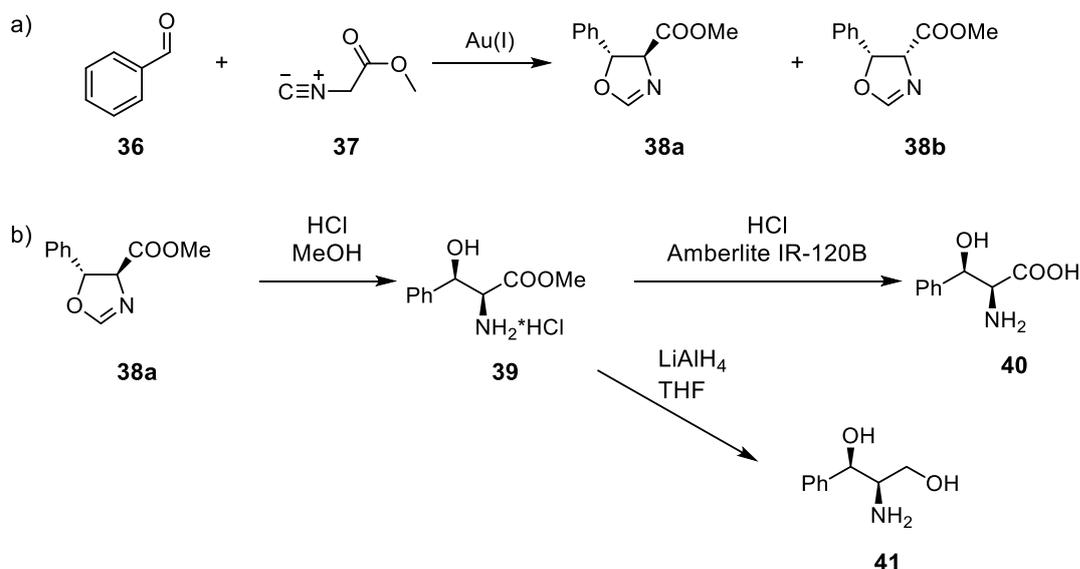
### 3 Einleitung

ermöglicht werden, da hier die Elektronendichte am Alkin verringert und die Elektrophilie erhöht wird (Schema 3.3).<sup>[54-55, 75]</sup>



**Schema 3.3:** Aktivierung eines Alkins durch einen Gold-Komplex und anschließende Reaktion mit einem Nukleophil.

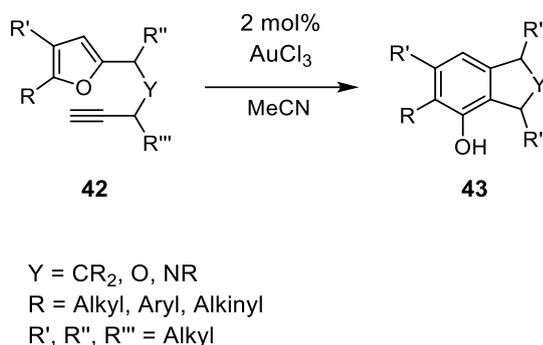
Eine der ersten Reaktionen in der homogenen Gold(I)-Katalyse wurde von Ito *et al.* beschrieben.<sup>[76]</sup> Sie haben die asymmetrische Aldolkondensation des Isocyanoacetats **37** mit dem Aldehyd **36** erstmalig unter Gold(I)-Katalyse im Jahr 1986 veröffentlicht (Schema 3.4). Innerhalb des Gold-Komplexes haben sie einen chiralen Ferrocenyolphosphin-Liganden verwendet. Das Produkt **38** dieser Reaktion ist optisch aktiv und wurde mit einer hohen Diastereo- und Enantioselektivität gebildet. Dieses Produkt konnte später als Zwischenprodukt bei der Synthese von optisch aktiven  $\beta$ -Hydroxyaminosäuren **40** genutzt werden.<sup>[76]</sup>



**Schema 3.4:** a) Gold(I)-katalysierte asymmetrische Aldolreaktion;<sup>[76]</sup> b) Synthese von optisch aktiven  $\beta$ -Hydroxyaminosäuren ausgehend von dem Isocyanoacetat **37** und dem Aldehyd **36**.<sup>[76]</sup>

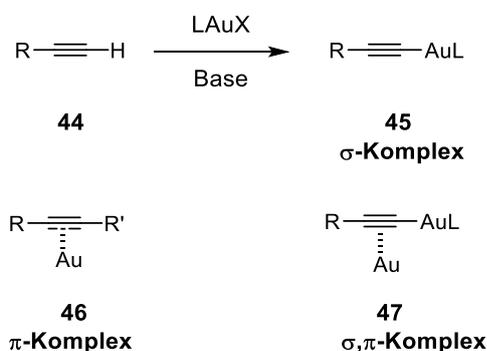
Einen weiteren Durchbruch in der frühen homogenen Gold-Katalyse erzielten Hashmi *et al.* im Jahr 2001.<sup>[77]</sup> Die heute als Hashmi-Phenol-Synthese bezeichnete Reaktion, stellt die Cycloisomerisierung von Furan-Derivaten **42** zu den annelierten Arenen **43** dar. Die höchsten Ausbeuten konnten bei dieser Reaktion unter Verwendung von Gold(III)chlorid erzielt werden und es werden sowohl Alkyl- als auch Aryl- und Alkynyl-Substituenten toleriert.

Innerhalb eines Reaktionsschrittes werden hier vier bis fünf neue Bindungen geknüpft und es findet ein intramolekularer Transfer des Sauerstoffatoms statt (Schema 3.5).<sup>[77]</sup>



**Schema 3.5:** Gold(III)-katalysierte Hashmi-Phenol-Synthese.<sup>[77]</sup>

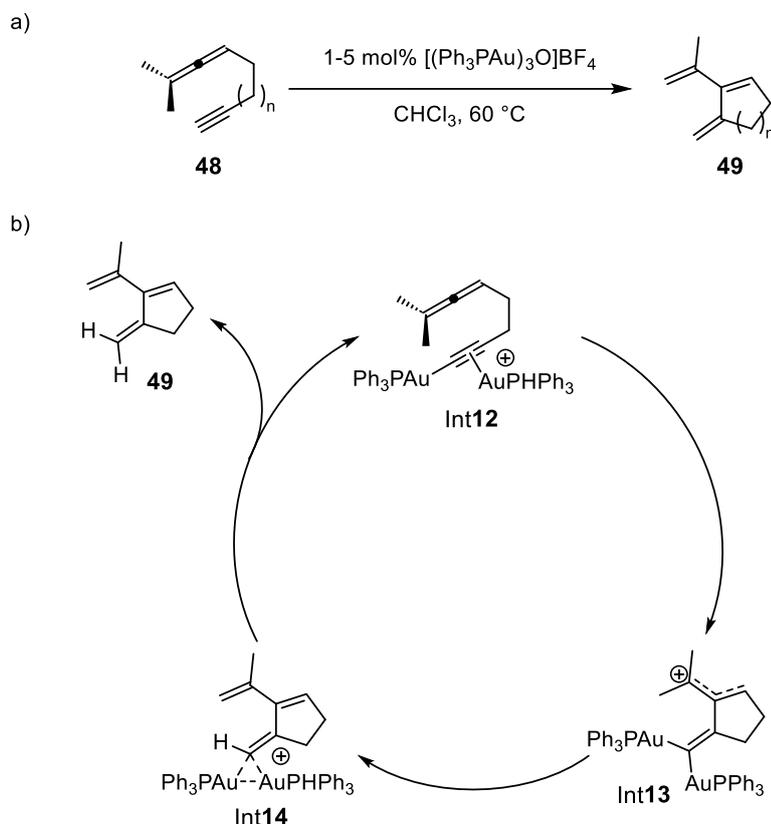
Wird in einer Gold-katalysierten Reaktion ein terminales Alkin eingesetzt, kann der Metall-Komplex auf zwei verschiedene Arten an das Alkin koordinieren. Einerseits ist die zuvor schon besprochene Bildung eines  $\pi$ -Komplexes möglich. Unter Anwesenheit einer Base kann es allerdings auch zu einer Deprotonierung des terminalen Alkins kommen, wonach ein  $\sigma$ -Komplex in Form des Gold-Acetylids **45** gebildet wird. Diese Acetylde können isoliert werden, ohne dass ein Nukleophil an der Alkynyl-Einheit angreift. Es gibt auch Verbindungen bei denen simultan die Ausbildung eines  $\sigma$ -Komplexes und  $\pi$ -Komplexes stattfindet. Eine solche Aktivierung der C–C-Mehrfachbindungen wird als duale Gold-Katalyse bezeichnet (Schema 3.6).<sup>[75, 78]</sup>



**Schema 3.6:** Aktivierungsmöglichkeiten eines Alkins durch einen Metall-Komplex unter Ausbildung eines  $\sigma$ -Komplexes **45**,  $\pi$ -Komplexes **46** und  $\sigma,\pi$ -Komplexes **47**.

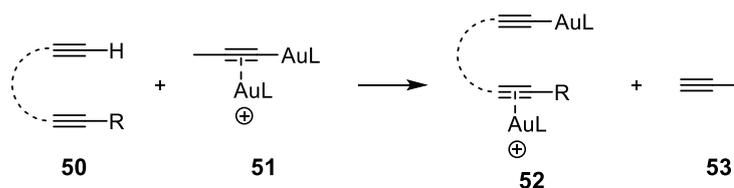
Im Jahr 2008 konnten Toste *et al.* die ersten Indizien für die duale Gold-Katalyse liefern.<sup>[79]</sup> Sie haben die Cycloisomerisierung von Alleninen **48** zu den Trienen **49** untersucht. Sie postulierten für die Reaktionen erstmalig einen Reaktionsmechanismus, bei dem zwei Gold-Komplexe beteiligt sind (Schema 3.7). Hierbei findet zunächst eine nukleophile Addition der Allen-Doppelbindung an ein kationisches Phosphin-Gold-komplexiertes Phosphin-Gold-Acetylid statt. Es wird in einer 5-*endo-dig*-Cyclisierung das tertiäre Allylkation

Int13 gebildet. Anschließend folgt eine intramolekulare 1,5-Wasserstoffumlagerung. Nach der Protodesaurierung kann das Produkt als Trien **49** isoliert werden.<sup>[79]</sup>



**Schema 3.7:** a) Gold(I)-katalysierte Allenin-Cycloisomerisierung und b) vorgeschlagener Katalyse-cyclus der Allenin-Cycloisomerisierung.<sup>[79]</sup>

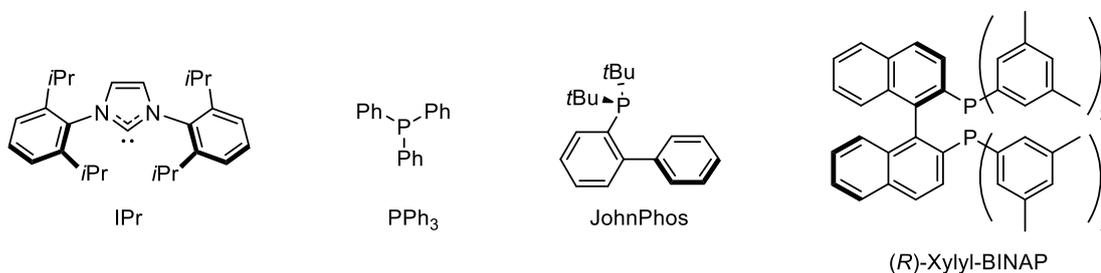
Hashmi *et al.* konnten später Digold-Komplexe herstellen und sie als Katalysatoren für die duale Gold-Katalyse einsetzen.<sup>[80]</sup> Die dual aktivierten Katalysatoren sind luftstabil und können demnach einfach gelagert und hergestellt werden. Sie ermöglichen die schnelle Initiierung der Reaktion ohne den Gebrauch von Additiven für die Acetylid Bildung. Die Bildung von Nebenprodukten wird durch die schnelle Initiierung der Reaktion verhindert. Als dualen Gold-Katalysator haben sie  $\sigma,\pi$ -Komplexe ausgehend von Propin-Derivaten hergestellt und konnten an einigen ausgewählten Beispielen zeigen, dass der Katalysator sogar ohne eine Optimierung der Reaktionsbedingungen die Ausbeuten der Reaktionen verbessert (Schema 3.8). Diese von Hashmi *et al.* vorgestellten DACs (engl.: *dual-activation catalysts*) konnten in der heutigen dualen Gold-Katalyse aufgrund ihrer oben aufgezählten Vorteile schon häufig verwendet werden.<sup>[81-85]</sup>



**Schema 3.8:** Aktivierung durch einen dual aktivierten Katalysator.<sup>[80]</sup>

### 3.1.2.1 Ligandeneffekte

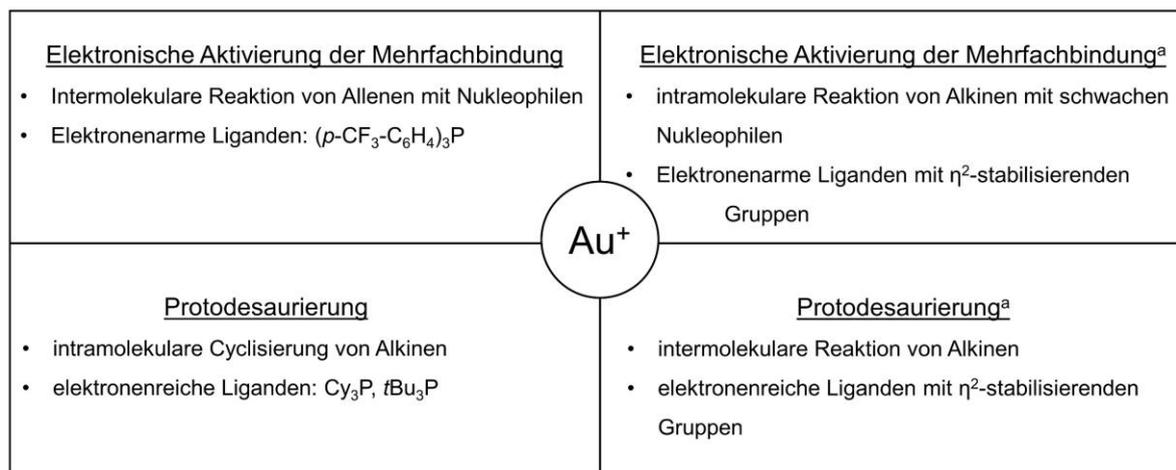
Am häufigsten werden in Gold(I)-Komplexen für die Metallkatalyse von organischen Reaktionen NHC- oder Phosphin-Liganden verwendet, während Gold(III)-Komplexe oft einfache Halogenide oder N,O-Liganden besitzen. Durch Modifikation der Struktur können die chemischen Eigenschaften der Liganden leicht verändert werden, wodurch zum Teil eine starke Änderung der katalytischen Aktivität hervorgerufen werden kann. Phosphin-Liganden sind ebenso wie NHC-Liganden  $\sigma$ -Donatoren und  $\pi$ -Akzeptoren. Eine Besonderheit der NHC-Liganden ist, dass sie zusätzlich noch  $\pi$ -Donatoren sind. Beide Ligandentypen sind in der Lage starke Au-L-Bindungen auszubilden. Heutzutage gibt es eine Vielzahl an möglichen Liganden, wie zum Beispiel sterisch modifizierte, elektronisch modifizierte oder chirale Liganden.<sup>[86]</sup> In Abbildung 3.4 sind einige ausgewählte Beispiele für häufig eingesetzte Liganden dargestellt.



**Abbildung 3.4:** Darstellung beispielhaft ausgewählter NHC- und Phosphin-Liganden in der Gold-Katalyse.

Im Jahr 2012 wurde unter anderem von Xu *et al.* der Einfluss von Liganden auf die drei Phasen der meisten Gold-katalysierten Reaktionen untersucht und veröffentlicht.<sup>[87]</sup> Zu diesen Phasen gehören: 1) die Bildung eines Vinyl-Gold-Intermediates durch elektronische Aktivierung der C–C-Mehrfachbindung; 2) die Bildung des Produktes durch Protodesaurierung und Regenerierung des kationischen Gold-Katalysators; 3) der Zerfall des aktiven Gold-Katalysators. Sie haben dabei Gold-katalysierte Reaktionen in vier Kategorien aufgeteilt und jeder Kategorie einen geeigneten Liganden zugeordnet. Die Einteilung in Kategorien erfolgte nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion und ob die Deaktivierung des Katalysators von Bedeutung ist. Die Ergebnisse dieser Aufteilung sind in Abbildung 3.5 dargestellt.<sup>[87]</sup>

### 3 Einleitung



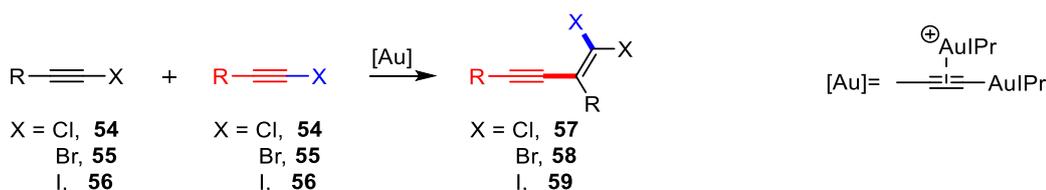
**Abbildung 3.5:** Die vier Kategorien von Gold-katalysierten Reaktionen mit dem jeweils geeignetsten Liganden nach Xu *et al.* Einteilung der Kategorien nach geschwindigkeitsbestimmendem Schritt (unterstrichen). <sup>a</sup> Deaktivierung des Katalysators ist von Bedeutung.<sup>[87]</sup>

Trotz der Erkenntnisse aus verschiedenen Studien zu Ligandeneffekten scheint die Optimierung des Katalysators und Gegenions oftmals eher zufällig zu sein, was durch eine Analyse der im Jahr 2017 veröffentlichten Publikationen zum Thema Gold-Katalyse ersichtlich wurde.<sup>[88]</sup> Bei 31% der Veröffentlichungen wurde nur der Ligand des Katalysators variiert, während bei 32% zuerst der Ligand und anschließend das Gegenion geändert wurde. Bei 10% der Publikationen findet zuerst eine Variation des Gegenions und dann des Liganden und bei 4% ausschließlich des Gegenions statt. Demnach wird also bei mehr als der Hälfte der veröffentlichten Publikationen der Einfluss der Liganden in den Fokus gesetzt. Hashmi *et al.* konnten bei ihren Untersuchungen ein strategisches Konzept für das Katalysatorscreening in Gold-katalysierten Reaktionen entwickeln.<sup>[88]</sup> Sie konnten zeigen, dass die Variation der Gegenionen einen signifikanten Einfluss auf die Reaktivität ausübt. Der Einfluss des Gegenions konnte innerhalb der dort durchgeführten Experimente als deutlich höher eingestuft werden als der Einfluss der Liganden. Bei nahezu allen aufgeführten Beispielen ist innerhalb einer bestimmten Reaktion das beste Gegenion für einen beliebigen Gold-Komplex auch das beste Gegenion für alle anderen Gold-Komplexe. Durch diese Erkenntnis konnten sie ein strategisches Konzept entwickeln, womit die Reaktionsoptimierung effizienter gestaltet werden kann: Zuerst werden in einem Screening A drei Liganden ausgewählt, die mit allen zur Verfügung stehenden Gegenionen getestet werden. In einem anschließenden Screening B wird dann das aus dem Screening A beste Gegenion bei allen anderen Liganden eingesetzt. So wird verhindert, dass eine sehr hohe Anzahl an Liganden-Gegenion-Kombinationen getestet werden muss und die Vorgehensweise beim Katalysatorscreening wird vereinfacht und einheitlicher.<sup>[88]</sup>

### 3.1.2.2 Homogene Gold-Katalyse von Alkinen

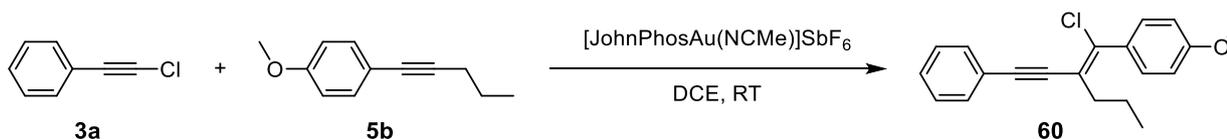
In der homogenen Gold-Katalyse sind besonders Halogenacetylene von großem Interesse. Sie können sowohl bei der Haloalkinylierung von Alkenen, als auch von Alkinen eingesetzt werden. Das Besondere hierbei ist, dass nach der Reaktion neben der neu geknüpften C–C-Bindung noch eine weitere reaktive Gruppe in Form des Halogenatoms eingebaut wird. Ein häufiges Problem bei der Katalyse von solchen Acetylenen liegt darin einen Katalysator zu finden, bei dem es nicht zu einer Weiterreaktion mit dieser reaktiven Gruppe kommt. Daher ist die Entdeckung von Reaktionen, bei denen bestimmte funktionelle Gruppen nicht abreagieren, sondern im Produkt enthalten bleiben von sehr großem Interesse. Für Halogenacetylene ist eine solche Reaktion zum Beispiel die Haloalkinylierung, die im Weiteren genauer betrachtet wird.

Die erste Gold(I)-katalysierte Haloalkinylierung von Alkinen wurde im Jahr 2015 von Hashmi *et al.* publiziert.<sup>[89]</sup> Sie konnten Arylalkine zu den jeweiligen Kopf-Schwanz-Dimerisierungsprodukten umsetzen (Schema 3.9). Diese Reaktion war zum oben genannten Zeitpunkt eine der ersten, bei denen im Produkt noch eine Alkineinheit vorhanden ist. Bis dahin war es sonst schwer zu gewährleisten, dass nicht alle C–C-Dreifachbindungen durch den Gold-Katalysator umgesetzt werden. Eine weitere Besonderheit der Reaktion besteht darin, dass sie durch einen DAC katalysiert wurde. Es konnte gezeigt werden, dass Iodalkine in einer intermolekularen, atom-ökonomischen Reaktion erfolgreich eingesetzt werden können. Die resultierenden Produkte dieser Haloalkinylierung sind *gem*-dihalogenierte Enine, die als weit verbreitetes Ausgangsmaterial in der organischen Chemie für eine Vielzahl von Reaktionen dienen.<sup>[89]</sup>



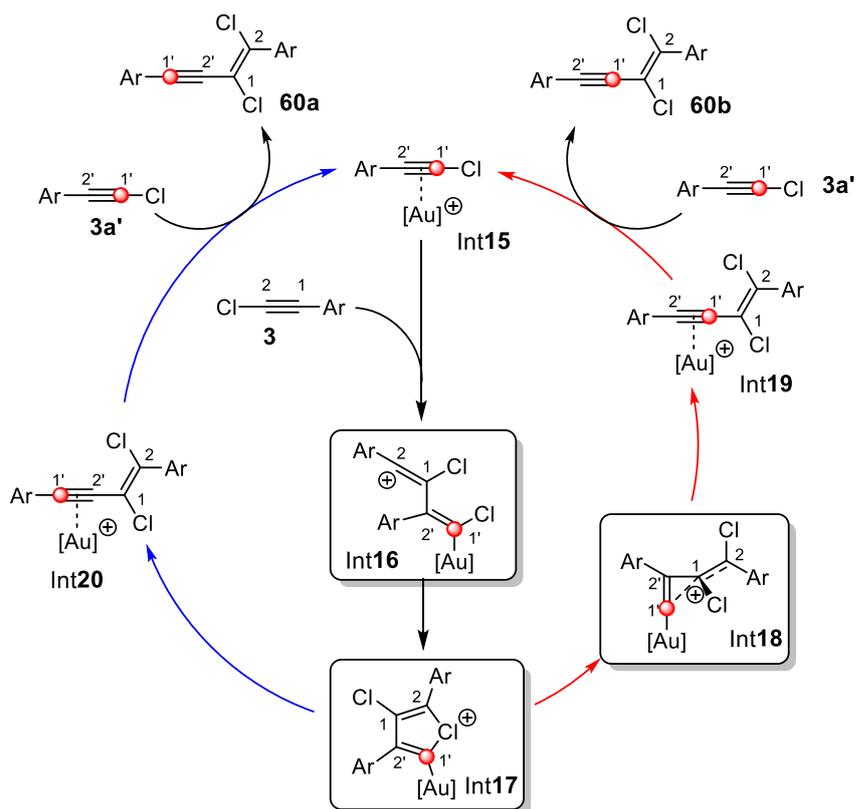
**Schema 3.9:** Haloalkinylierung von Alkinen mittels dualer Gold(I)-Katalyse.<sup>[89]</sup>

Eine weitere Haloalkinylierungsreaktion konnte M. Kreuzahler im Arbeitskreis im Jahr 2019 veröffentlichen, wobei es sich um die erste mono Gold(I)-katalysierte Haloalkinylierung von Arylacetylenen handelt.<sup>[90]</sup> Hierbei entstanden gegensätzlich zu den Ergebnissen von Hashmi *et al.*<sup>[89]</sup> die Kopf-Kopf-Dimere, die sowohl stereo- als auch regioselektiv gebildet wurden (Schema 3.10). Innerhalb der Reaktion konnten zu einem späteren Zeitpunkt sogar aryl- und alkylsubstituierte, wie auch terminale Alkine mit Ausbeuten bis zu 90% umgesetzt werden.<sup>[91]</sup>



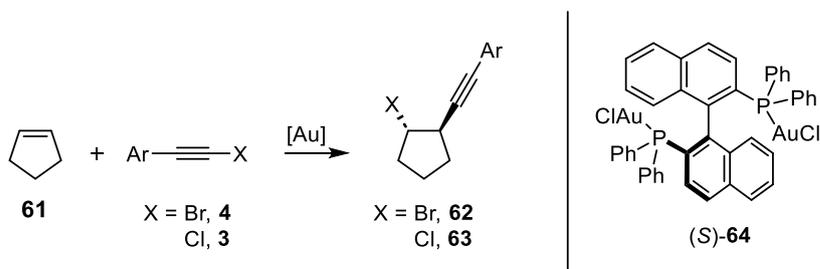
**Schema 3.10:** Erste mono Gold(I)-katalysierte Haloalkinylierung von Arylalkinen.<sup>[90]</sup>

Von besonders großem Interesse war bei dieser Reaktion die genauere Betrachtung des Mechanismus durch quantenchemische Berechnungen. Zunächst wurde ein Mechanismus formuliert, bei dem ein 1,3-Chlorshift von statten geht. Um den Mechanismus durch experimentelle Betrachtungen zu bestätigen, wurden  $^{13}\text{C}$ -Markierungsexperimente durchgeführt, bei denen der zuvor postulierte Mechanismus allerdings nicht bestätigt werden konnte. Daher wurden weitere quantenchemische Rechnungen durchgeführt, wonach sich der Mechanismus aus Schema 3.11 ergab: Zunächst findet eine 1,2'-Verknüpfung zwischen dem  $\pi$ -Komplex Int15 und dem Chloracetylen **3** statt. Dabei entsteht das Vinylkation Int16, welches nachfolgend durch eine Cyclisierung zum Chloroniumion Int17 stabilisiert wird. Die Weiterreaktion dieses Chloroniumions Int17 kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen: Einerseits kann eine Arylumlagerung zur Ausbildung des  $\pi$ -Komplexes Int20 führen. Andererseits kann es zu einer Alkenylumlagerung zu dem Cyclopropenylmethylkation Int18 und der darauffolgenden Ausbildung des  $\pi$ -Komplexes Int19 kommen. Obwohl die Struktur, die auf den unterschiedlichen Wegen gebildeten Produkte zunächst gleich aussieht, wird schnell klar, dass bei Einsatz eines  $^{13}\text{C}$ -markierten C1-Atoms das markierte Kohlenstoffatom je nach Mechanismus an unterschiedlichen Stellen vorzufinden ist. Interessanterweise werden bei dieser Reaktion beide Mechanismen durchlaufen, was durch die  $^{13}\text{C}$ -Markierungsexperimente bestätigt werden konnte. Die beiden Produkte **60a** und **60b** werden in einem Verhältnis von 87/13 gebildet. Das als Zwischenprodukt gebildete Cyclopropenylmethylkation wurde bisher noch nicht in der Gold(I)-Katalyse als Zwischenprodukt beschrieben und ist somit sehr neuartig und weckt großes Interesse.<sup>[90-92]</sup>



**Schema 3.11:** Mechanismus zur Gold(I)-katalysierten Haloalkinylierung von Arylalkinen.<sup>[90-92]</sup>

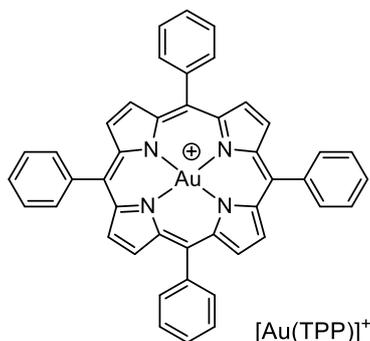
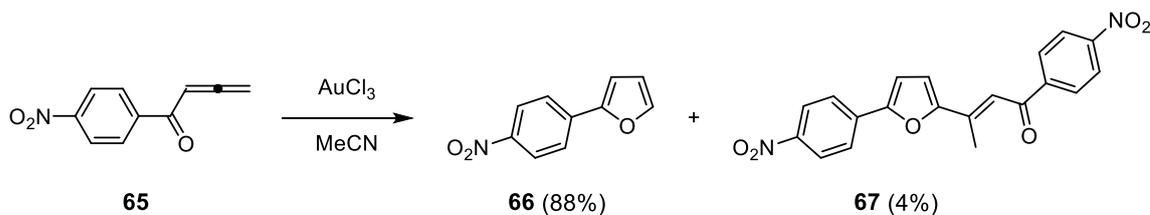
Neben der Haloalkinylierung von Alkinen, bei der Enine als Produkt gebildet werden, wurde in der Gold-Katalyse auch die Haloalkinylierung von Alkenen untersucht. Díez, Fernández und Lassaletta *et al.* haben hierzu die erste enantioselektive Bromalkinylierung von Cyclopenten gezeigt (Schema 3.12).<sup>[93]</sup> Dafür haben sie chirale Gold(I)-Katalysatoren verwendet, bei denen (*S*)-BINAP als Ligand eingesetzt wurde. Während die Bromalkinylierung von Cyclopenten mit diesem Katalysator das entsprechende Produkt mit einem Enantiomerenverhältnis von 94/6 lieferte, führte die Chloralkinylierung von Cyclopenten zu deutlich geringeren Werten (85/15 *er*). Diese Methode zur enantioselektiven Haloalkinylierung von Alkenen zeigt gegenüber dem eingesetzten Halogen also eine große Empfindlichkeit.<sup>[93]</sup>



**Schema 3.12:** Enantioselektive Gold(I)-katalysierte Haloalkinylierung von Cyclopenten mit (*S*)-**64**.<sup>[93]</sup>

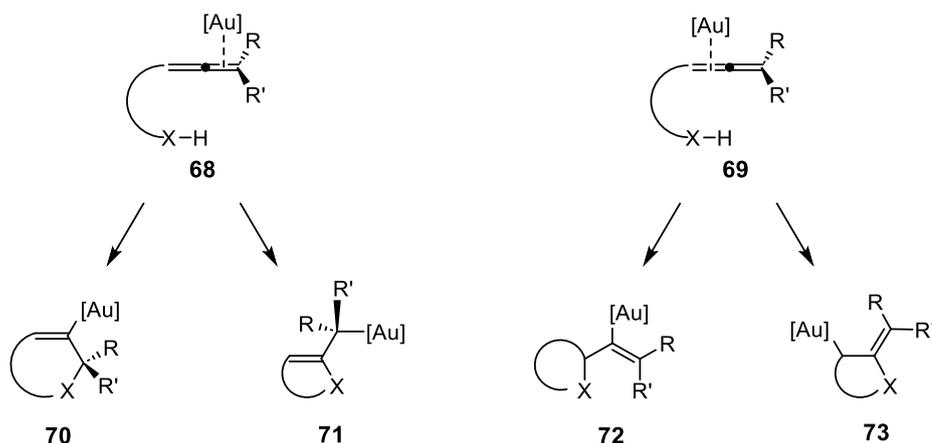
#### 3.1.2.3 Homogene Gold-Katalyse von Allenen

In der homogenen Gold-Katalyse stellen Allene neben Alkinen eine häufig verwendete Substanzklasse dar.<sup>[59, 68, 94-98]</sup> Aufgrund des kumulierten Diens galten Allene lange Zeit als instabile Verbindungen, weshalb sie in der synthetischen Anwendung erst später untersucht wurden. In den letzten 30 Jahren haben sie allerdings vermehrt Aufmerksamkeit bekommen, was auf ihre interessanten Merkmale und Eigenschaften zurückzuführen ist. Dazu gehören unter anderem die Axialchiralität des verlängerten Tetraedersystems und die erhöhte Reaktivität im Vergleich zu einfachen Alkenen. Zusätzlich wurde eine Vielzahl an Naturprodukten, die eine Allen-Einheit enthalten, isoliert und charakterisiert. Mittlerweile sind ungefähr 150 Naturprodukte bekannt,<sup>[99]</sup> die eine allenische oder kumulierte Einheit besitzen, was einen weiteren Grund für die vermehrte Aufmerksamkeit für ihre Synthese darstellt.<sup>[100]</sup> Allene werden nun auch in Anwendungsgebieten eingesetzt, in denen sie zuvor begrenzt vorgekommen sind, wie zum Beispiel in der Radikalchemie oder bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen.<sup>[95]</sup> Heterocyclische Verbindungen können zum Beispiel durch die intramolekulare Reaktion der Allen-Einheit mit Heteronukleophilen wie Sauerstoff- oder Stickstoffderivaten gebildet werden.<sup>[97-98]</sup> Zu der ersten Addition eines Heteroatoms an ein Allen zählt die von Hashmi *et al.* publizierte Cycloisomerisierung von  $\alpha$ -Allenylketonen **65** (Schema 3.13).<sup>[101]</sup> Mit dieser Reaktion konnten Furan-Systeme aufgebaut werden, welche in der Reaktion bis zu diesem Zeitpunkt nur durch andere Übergangsmetallkatalysatoren, wie zum Beispiel Palladium oder Silber gebildet wurden. Im Gegensatz zu den anderen Übergangsmetallen stellte sich Gold in einigen Eigenschaften als überlegen heraus. Eine der auffälligsten Verbesserungen ist die Reaktionszeit, die sich auf gerade mal eine Minute unter Gold-Katalyse verkürzt hat. Innerhalb der Reaktion wird neben dem gewünschten Produkt **66** allerdings auch noch das Dimerisierungsprodukt **67** als Nebenprodukt gebildet. Später konnten Che *et al.* durch Modifizierung des Gold-Katalysators zu dem Gold(III)-Komplex  $[\text{Au}(\text{TPP})]^+$  die Bildung des Dimerisierungsproduktes unterbinden, sodass ausschließlich das Furan-Derivat **66** gebildet wird.<sup>[102]</sup>



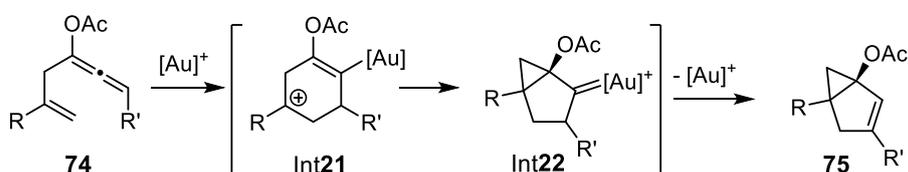
**Schema 3.13:** Gold(III)-katalysierte Cycloisomerisierung von Allenylketon **65** zu Furan **66** und dem Dimerisierungsprodukt **67**.<sup>[101]</sup>  $[\text{Au}(\text{TPP})]$  als Katalysator, mit dem die Bildung des Dimerisierungsproduktes **67** unterbunden wird.<sup>[102]</sup>

Eine Besonderheit von Allenen ist, dass das katalytische Goldzentrum an zwei verschiedenen Stellen koordinieren kann (Schema 3.14). Bei intramolekularen Cyclisierungsreaktionen durch den Angriff eines Nucleophils können zum Beispiel vier verschiedene Produkte gebildet werden.<sup>[97]</sup> Es ist einerseits eine *endo*-Cyclisierung und andererseits eine *exo*-Cyclisierung möglich. Bei den meisten Reaktionen werden allerdings die Gold-Komplexe **70** und **71** bevorzugt gebildet. Ein nukleophiler Angriff an das zentrale Allen-Kohlenstoffatom, wie bei den Produkten **71** und **73** ist eher ungewöhnlich. Die Regioselektivität der Reaktionen ist hier stark abhängig von der Struktur des eingesetzten Eduktes, im Besonderen von der Länge der Alkylkette zwischen der Allen-Einheit und dem Nucleophil.<sup>[97]</sup>



**Schema 3.14:** Gold-katalysierte Aktivierungsmöglichkeiten von Allenen und die möglichen Produkte in einer intramolekularen Cyclisierung durch den Angriff eines Nukleophils an ein Allen.<sup>[97]</sup>

Ist neben der Allen-Einheit noch eine weitere Doppelbindung vorhanden, koordiniert der Gold(I)-Komplex bevorzugt an die Allen-Einheit. Das durch den Gold-Komplex aktivierte Allen kann dann die Doppelbindung angreifen, wobei sich ein Alkylkation ausbildet.<sup>[95, 103-104]</sup> Die Reaktion kann entweder durch einen nukleophilen Angriff oder durch eine Deprotonierung beendet werden. Welche Reaktion stattfindet, ist abhängig von mehreren Faktoren, wie zum Beispiel den Substituenten an den Mehrfachbindungen, der relativen Position der Allen- zur Alken-Einheit oder den Reaktionsbedingungen. Typischerweise handelt es sich bei dem Nukleophil um ein weiteres Kohlenstoffatom der Allen-Einheit und es findet eine [2+2]- oder [2+3]-Cycloaddition statt.<sup>[95]</sup> Bei nicht-aktivierten 1,5-Allenen bildet sich zum Beispiel das kationische Intermediat Int21 durch eine 6-*endo*-Cyclisierung.<sup>[104-106]</sup> Dieses cyclisiert dann im zweiten Schritt zu dem Carben Int22. Eine anschließende 1,2-Hydridverschiebung und Abspaltung des Gold-Komplexes führt zur Bildung des Bicyclus 75, den bereits Buzas und Gagosz isolieren konnten (Schema 3.15).<sup>[105]</sup>



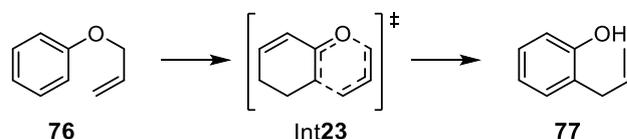
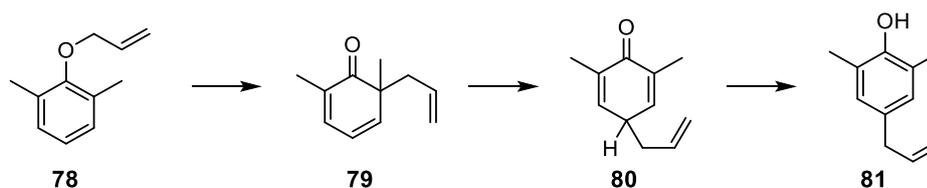
R = H	R' = Ph, <b>75a</b> , 98%
Me	Ph, <b>75b</b> , 97%
H	<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <b>75c</b> , 99%
Me	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <b>75d</b> , 99%
CH <sub>2</sub> OAc	Me, <b>75e</b> , 72%

**Schema 3.15:** Reaktion des 1,5-Allenens **74** mit JohnPhosAuNTf<sub>2</sub> als Katalysator zum Bicyclus **75**.<sup>[44]</sup>

### 3.1.2.4 Gold-katalysierte Dearomatisierungen

Dearomatisierungsreaktionen können über eine große Vielzahl an Reaktionstypen verlaufen, die in Kapitel 3.1.1.1 zum Teil bereits genannt wurden. Im Weiteren werden sigmatrope Umlagerungen genauer betrachtet, besonders die Claisen-Umlagerung, bei der es sich um eine Umlagerung von Allylaryl- bzw. Allylvinylethern handelt, die für diese Arbeit von Relevanz ist.<sup>[107]</sup> Neben Allylvinylethern können bei der Claisen-Reaktion auch Propargylvinylether eingesetzt werden. Mechanistisch gesehen handelt es sich typischerweise um eine pericyclische [3,3]-sigmatrope Umlagerung, die konzertiert verläuft. Im Laufe der Reaktion wird eine neue C–C-Bindung geknüpft, während eine C–O-Bindung gebrochen wird. Bei Allylarylethern findet die Umlagerung üblicherweise in die *ortho*-Position des Aromaten statt. Sind allerdings beide *ortho*-Positionen durch Substituenten blockiert, kann auch eine Umlagerung in die *para*-Position erfolgen, wobei von einer *para*-Claisen-Umlagerung gesprochen wird. Der Mechanismus der Reaktion lässt sich wie folgt beschreiben: Es findet zunächst eine Claisen-Umlagerung in die *ortho*-Position des Aromaten statt, wobei es zu einer Dearomatisierung kommt. Da keine Rearomatisierung möglich ist, erfolgt im Anschluss eine Cope-Umlagerung in die *para*-Position mit einer darauffolgenden Tautomerisierung, die zum aromatischen Produkt führt (Schema 3.16).<sup>[108]</sup>

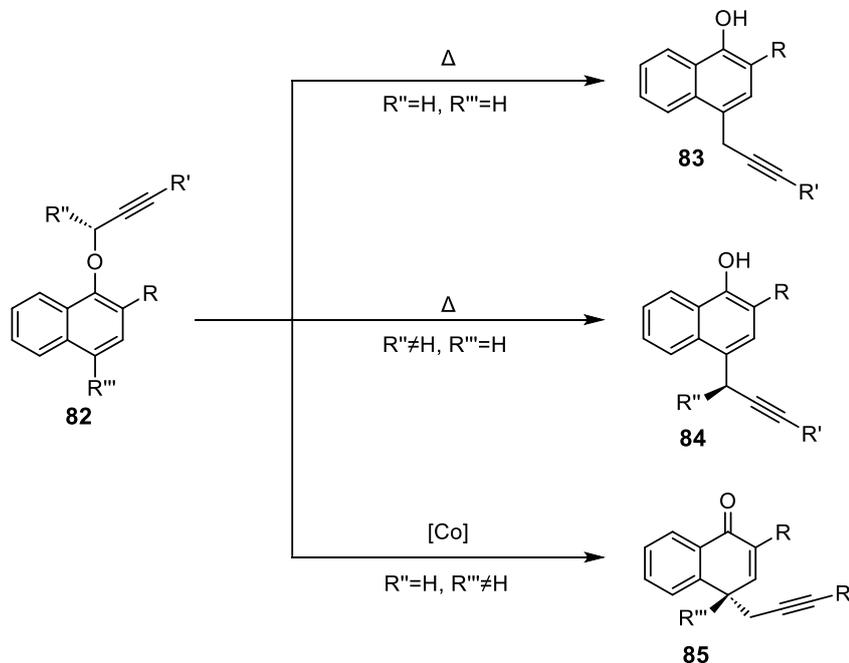
a) Claisen-Umlagerung

b) *para*-Claisen-Umlagerung

**Schema 3.16:** Schemenhafte Darstellung für a) Claisen-Umlagerung und b) *para*-Claisen-Umlagerung.

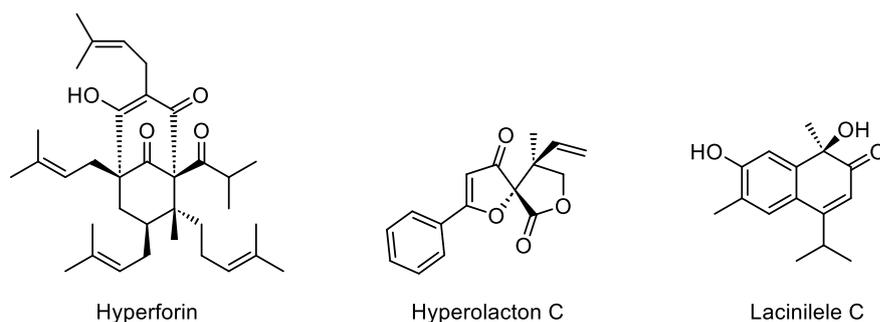
Ein Beispiel für eine *para*-Claisen-Umlagerung lieferten Feng und Liu *et al.* im Jahr 2022.<sup>[109]</sup> Dabei haben sie 1-Naphthylpropargylether bei hohen Temperaturen umgesetzt, wobei *para*-propargylierte Systeme gebildet wurden (Schema 3.17). Die Voraussetzung für diese Reaktion ist, dass die *ortho*-Position des aromatischen Systems durch einen Substituenten blockiert sein muss. Ist zusätzlich auch noch die *para*-Position blockiert, läuft innerhalb der Reaktion eine Dearomatisierung zu dem Produkt **85** ab. Sie konnten die Reaktion mit Hilfe eines chiralen Cobaltkatalysators auch enantioselektiv durchführen, wobei sie die

Produkte **85a** und **85b** mit einem Enantiomerenüberschuss von bis zu 93% isolieren konnten. Wurden chirale Propargylether als Edukte eingesetzt, so konnte ein Chiralitätstransfer auf das Produkt beobachtet werden. Insgesamt konnten sie 57 Produkte isolieren, bei denen eine *para*-Claisen-Umlagerung abgelaufen ist.<sup>[109]</sup>



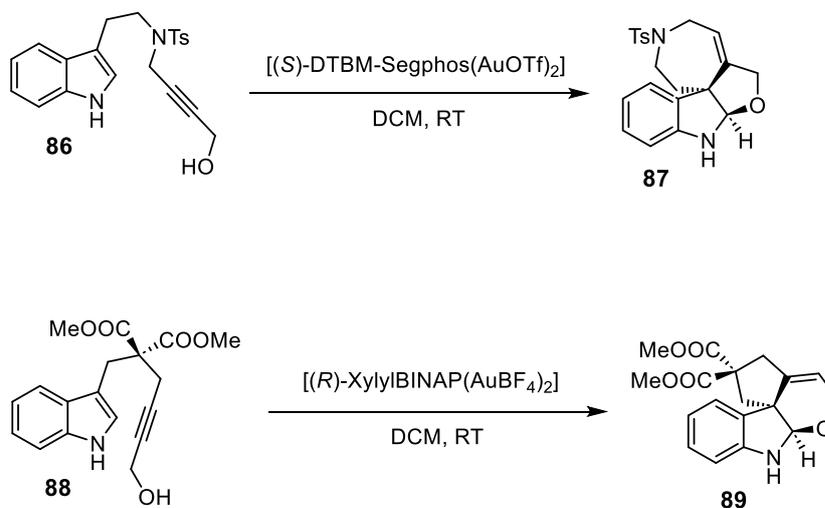
**Schema 3.17:** *para*-Claisen-Umlagerung der 1-Naphthylpropargylether **82**.<sup>[109]</sup>

Bei der Reaktion von Feng und Liu *et al.* wurden durch die Claisen-Umlagerung Produkte gebildet, bei denen quartäre Stereozentren entstehen, an denen ausschließlich Kohlenstoffatome gebunden sind.<sup>[109]</sup> Die Herstellung solcher quartären Kohlenstoffatome stellt eine große Herausforderung dar, die durch Umlagerungsreaktionen, wie zum Beispiel die Claisen-Umlagerung gelöst werden können. Besonders für die Synthese von Naturstoffen ist die Entwicklung von Reaktionen wichtig, bei denen quartäre Stereozentren gebildet werden. In der USA enthalten etwa 12% der Top 200 verkauften, verschreibungspflichtigen Medikamente quartäre Stereozentren in ihrer Struktur.<sup>[110]</sup> Eine weitere Besonderheit ist die Entwicklung von Synthesen von  $\alpha$ -quartären Carbonylkohlenstoffen, da auch dies ein häufiges Strukturmerkmal bei Naturstoffen und pharmazeutischen Produkten ist. Beispiele für solche Naturstoffe stellen zum Beispiel Hyperforin, Hyperolacton C oder Lacinilele C dar, welche in der Medizin als Beruhigungsmittel oder Antidepressivum<sup>[111]</sup> eingesetzt werden können (Abbildung 3.6).<sup>[112-113]</sup>



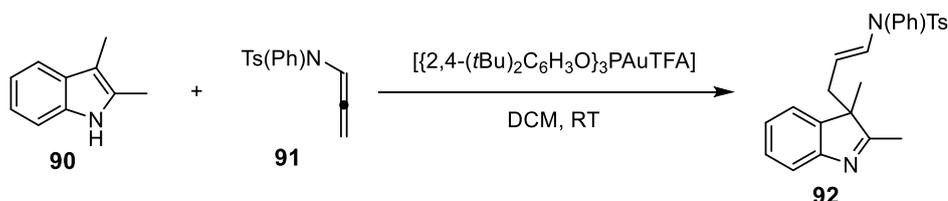
**Abbildung 3.6:** Naturstoffe mit  $\alpha$ -quartären Carbonylkohlenstoffen.

Im Rahmen von Gold(I)-katalysierten Dearomatisierungen konnten besonders elektronenreiche Aromaten und Heteroaromaten erfolgreich eingesetzt werden. So gibt es einige Beispiele zur Dearomatisierung von Indolen, Naphtholen und Phenolen, wobei meistens eine intramolekulare Reaktion mit einer aktivierten oder auch nicht-aktivierten Alkin-Einheit abläuft. Ein Beispiel für eine Gold-katalysierte Dearomatisierungsreaktion von einem Indol-Derivat zeigten Bandini *et al.* im Jahr 2011 (Schema 3.18).<sup>[114-115]</sup> Die Synthese verläuft mit einem chiralen Katalysator stereoselektiv, wobei das tetracyclische Indolin **87** entstanden ist. Mechanistisch gesehen findet zunächst ein Angriff der aktivierten Alkin-Einheit an die C3-Position des Indol-Gerüsts statt. Dabei kann die Regioselektivität stark von dem eingesetzten Edukt abhängen. Bei dem Tryptamin-Derivat **86** findet bevorzugt eine 7-*endo-dig*-Cyclisierung statt. Die vorhandene Hydroxygruppe kann im Laufe der Reaktion das Iminium-Ion abfangen, wodurch das Produkt **87** gebildet wird. Im Gegensatz dazu bevorzugt das Indol-Derivat **88** eine 5-*exo-dig*-Cyclisierung, wobei nach einem analogen Abfangen des Iminium-Ions durch die Hydroxygruppe das Produkt **89** entsteht. So konnten zwei verschiedene polycyclische Grundgerüste mit einer einzigen Synthesevorschrift aufgebaut werden.<sup>[114-115]</sup>



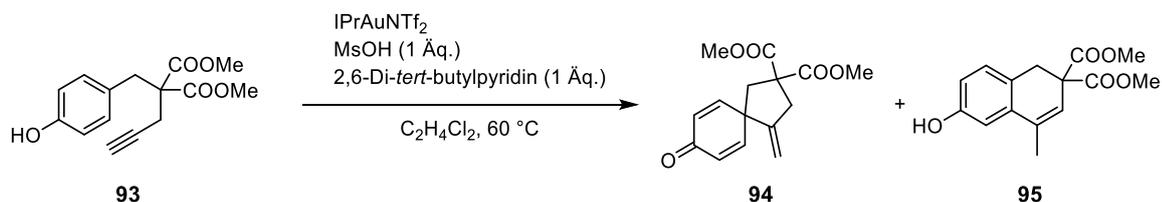
**Schema 3.18:** Gold(I)-katalysierte asymmetrische Dearomatisierung von Indol-Derivaten **86** und **88** zu den Polycyclen **87** und **89**.<sup>[114-115]</sup>

Bandini *et al.* konnten neben der oben gezeigten intramolekularen Dearomatisierung von Indol-Derivaten auch Varianten zur intermolekularen Dearomatisierung zeigen.<sup>[116]</sup> Dafür haben sie 2,3-substituierte Indol-Derivate **90** verwendet und diese mit Allenylamiden **91** umgesetzt (Schema 3.19). Innerhalb der Reaktion findet ein Angriff an die C3-Position statt, wonach das Produkt **92** gebildet wird. Insgesamt konnten sie die Anwendungsbreite auf 19 Systeme mit Ausbeuten bis zu 98% erweitern. Die Regioselektivität ist stark abhängig von dem eingesetzten Gegenion, wobei sich TFA<sup>-</sup> am besten geeignet hat.<sup>[116]</sup>



**Schema 3.19:** Gold-katalysierte intermolekulare Dearomatisierung des 2,3-substituierten Indols **90** zu dem Indolenin-Derivat **92**.<sup>[116]</sup>

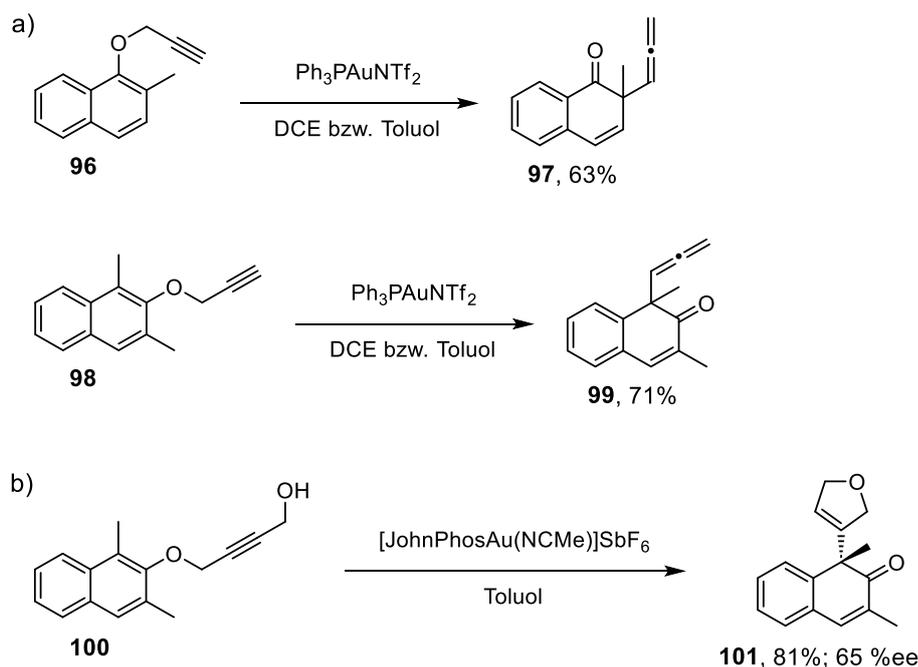
Auch in der Gold-Katalyse wurden die Dearomatisierungen von stickstoffhaltigen Heteroaromaten im Vergleich zu ausschließlich kohlenstoffhaltigen Aromaten deutlich vermehrt untersucht. Hamada *et al.* waren die erste Arbeitsgruppe, die eine Gold-katalysierte Dearomatisierung von Phenol-Derivaten beschrieben haben (Schema 3.20).<sup>[117]</sup> Sie konnten durch eine intramolekulare *ipso*-Friedel-Crafts-Alkenylierung die Cyclisierung zwischen dem terminalen Alkin und dem Phenol gewährleisten. Als Katalysator haben sie IPrAuNTf<sub>2</sub> benutzt und mussten Methansulfonsäure und 2,6-Di-*tert*-butylpyridin in stöchiometrischen Verhältnissen einsetzen. Als Produkt ging bei der Reaktion der Spirocyclus **94** hervor, wobei ein exocyclisches Alken gebildet wird. Sie konnten ihre Cyclisierungsmethode außerdem auch zur Synthese von verschiedenen Dihydronaphthalin-Derivaten **95** verwenden.<sup>[117]</sup>



**Schema 3.20:** Gold(I)-katalysierte Cyclisierung via *ipso*-Friedel-Crafts-Alkenylierung.<sup>[117]</sup>

Während Hamada *et al.* die Dearomatisierung bei einem Phenol-Derivat untersucht haben, konnten Bandini und Gagné unabhängig voneinander im Jahr 2017 die Gold-katalysierte Dearomatisierung von Naphthol-Derivaten beschreiben. Bei beiden Reaktionen handelt es sich um eine dearomatisierende Claisen-Umlagerung von Naphthylpropargylethern, wobei Gagné *et al.* die ersten waren, die eine solche Dearomatisierung veröffentlichten.<sup>[53]</sup> Dafür setzten sie die Naphthylpropargylether **96** und **98** ein, wobei die *ortho*-Positionen stets mit

einer Methylgruppe substituiert wurden (Schema 3.21a). Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur in Toluol als Lösungsmittel und  $\text{Ph}_3\text{PAuNTf}_2$  als Katalysator durchgeführt. Die Produkte enthalten einen stereogenen, quartären  $\alpha$ -Carbonylkohlenstoff und eine Allen-Einheit und konnten in Ausbeuten bis zu 90% isoliert werden. Die Synthese des Spirocyclus **101** konnten Bandini *et al.* durch Gold-Katalyse hervorrufen, sobald sie anstelle des 2-Naphthylpropargylethers **98** den propargylischen Alkohol **100** einsetzten.<sup>[38]</sup> Sie konnten die Reaktion außerdem enantioselektiv mit  $(R)$ -Xylyl-BINAP( $\text{AuCl}$ )<sub>2</sub>/ $\text{AgNTf}_2$  als Katalysator durchführen und erhielten dabei das entsprechende Produkt mit einem Enantiomerenüberschuss von 65% (Schema 3.21b).

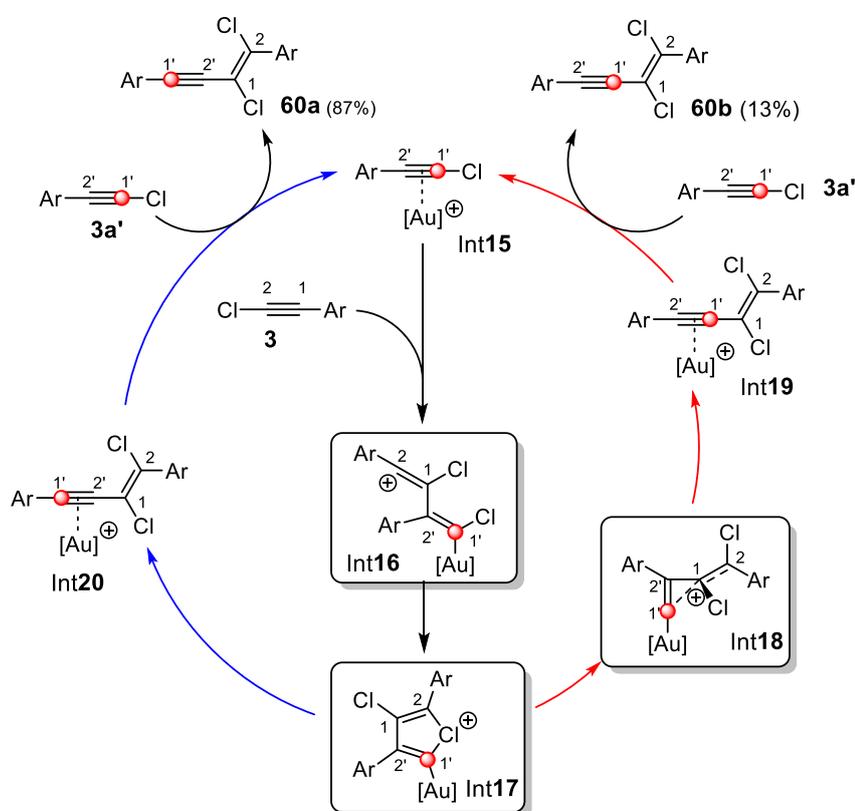


**Schema 3.21:** a) Gold(I)-katalysierte Dearomatisierung von Naphthylpropargylethern **96** und **98**.<sup>[53]</sup>  
 b) Enantioselektive Gold(I)-katalysierte Dearomatisierung des 2-Naphthylpropargylethers **100** mit anschließender Cyclisierung zum Spirocyclus **101**.<sup>[38]</sup>

Im Laufe der Jahre wurden noch weitere Methoden entwickelt, um mittels Gold(I)-katalysierter Dearomatisierungsreaktionen verschiedene Polycyclen herzustellen. Besonders anspruchsvoll ist dabei die Bildung von quartären Kohlenstoff-Stereozentren, die für die Herstellung von Naturstoffen und pharmazeutischen Verbindungen von Bedeutung sind.

## 3.2 Aufgabenstellung

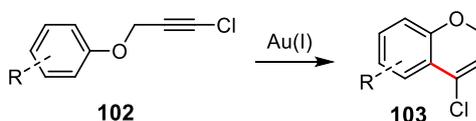
Vorherige Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe haben sich mit der Haloalkynylierung von Arylalkinen beschäftigt, wobei M. Kreuzahler hierbei die erste mono Gold(I)-katalysierte Haloalkynylierung von Arylalkinen nachweisen konnte.<sup>[90-92]</sup> Dabei konnten verschiedenste Arylhalogenacetylene unter Gold(I)-Katalyse mit Kohlenstoffnucleophilen wie zum Beispiel Alkinen und Alkenen umgesetzt werden. Wie in Kapitel 3.1.2.2 schon ausführlicher erklärt, kann die Reaktion über zwei verschiedene Mechanismen ablaufen, wobei bei beiden Reaktionspfaden das Gleiche Produkt entsteht. Durch <sup>13</sup>C-Markierungsexperimente konnte hier gezeigt werden, dass die Reaktion tatsächlich über beide Reaktionspfade abläuft und die jeweiligen Produkte **60a** und **60b** in einem Verhältnis von 87/13 vorliegt (Schema 3.22).



**Schema 3.22:** Gold(I)-katalysierte Haloalkynylierung von Arylalkinen über zwei unterschiedliche Reaktionspfade zu einem Produkt. Aufklärung des Reaktionsmechanismus durch <sup>13</sup>C-Markierungsexperimente.<sup>[90-92]</sup>

Da die Gold-katalysierten Reaktionen von Arylhalogenacetylenen erfolgreich in unserem Arbeitskreis untersucht werden konnten, sollte daraufhin die Dimerisierung von nicht-konjugierten Halogenacetylenen untersucht werden. Dazu wurden zunächst Propargylarylether **102** als Strukturmotiv ausgewählt, da diese in nur zwei Reaktionsschritten von leicht zugänglichen, günstigen Edukten synthetisiert werden können. Bei der Gold(I)-katalysierten Reaktion von solchen Strukturen konnte im Arbeitskreis festgestellt

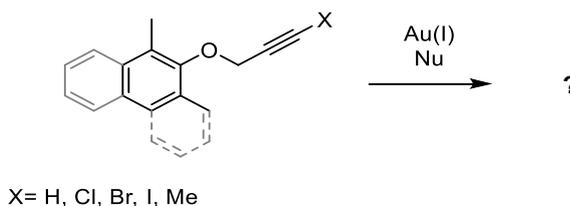
werden, dass immer eine Cyclisierung in die *ortho*-Position des Aromaten stattfindet. Es entstehen die entsprechenden Chromen-Derivate **103**, die in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden können (Schema 3.23).



**Schema 3.23:** Schematische Darstellung der Gold(I)-katalysierten Cyclisierung des Propargylarylethers **102** zu dem Chromen-Derivat **103**.<sup>[118]</sup>

Diese Erkenntnisse haben zu der folgenden Frage geführt: Kann die Haloalkynylierung mit nicht-konjugierten Halogenacetylenen erzwungen werden, indem die beiden *ortho*-Positionen des Arylsystems durch Methylgruppen blockiert sind. Dadurch sollte die intramolekulare Cyclisierung unterbunden werden, sodass nun die intermolekulare Reaktion favorisiert werden sollte.

Aus diesem Grund werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht-konjugierte Halogenalkyne in Form von Propargylarylethern verwendet, wobei die *ortho*-Positionen der Aromaten durch Methyl- oder andere funktionelle Gruppen substituiert sind. Drei verschiedene Arylsysteme wurden ausgewählt: ein Phenylsystem (schwarz), ein 1-Naphthylsystem (grau gestrichelt) und ein 2-Naphthylsystem (grau) (Schema 3.24). Hier stellt sich die Frage, ob die unterschiedlichen Arylreste einen signifikanten Einfluss auf die jeweiligen Reaktionen haben und ob je nach Rest auch unterschiedliche Produkte erhalten werden können.



**Schema 3.24:** Zu untersuchende Gold(I)-katalysierte Reaktionen von Propargylphenylethern (schwarz), 1-Naphthylpropargylethern (grau gestrichelt) und 2-Naphthylpropargylethern (grau) mit Nucleophilen.

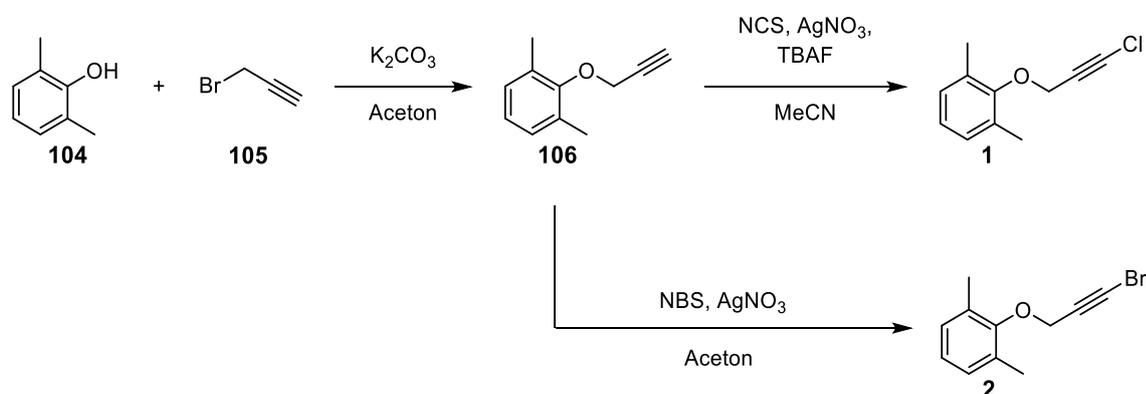
## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Gold(I)-katalysierte Reaktion von Propargylarylethern mit Alkinen

#### 4.1.1 Gold(I)-katalysierte Reaktion von Phenylpropargylethern mit Alkinen

##### 4.1.1.1 Konzept und Strukturaufklärung

Der Phenylpropargylether **1** wurde für erste Gold-katalysierte Untersuchungen als Modellsubstanz ausgewählt. Die Konjugation des Alkins zum Aromaten ist hier unterbrochen und die beiden *ortho*-Positionen sind durch Methylgruppen blockiert, wodurch die Cyclisierung zu dem Chromen-Derivat **103** verhindert werden sollte. Das Alkin ist durch ein Halogen-Atom substituiert, um eine Funktionalisierung des Produktes zu ermöglichen. Dieses Strukturmotiv wurde außerdem ausgewählt, da es in nur zwei Reaktionsschritten ausgehend von günstigen Edukten hergestellt werden kann (Schema 4.1). Im ersten Schritt findet eine Propargylierung von 2,6-Dimethylphenol (**104**) durch Propargylbromid statt. Als schwache Base wird in dieser Reaktion Kaliumcarbonat eingesetzt. Im zweiten Schritt wird das Alkin mittels *N*-Chlorsuccinimid nach einer Vorschrift von Giulia *et al.*<sup>[119]</sup> zu dem Chloracetylen **1** umgesetzt, während durch *N*-Bromsuccinimid nach einer Vorschrift von M. Kreuzahler aus dem Arbeitskreis das Bromacetylen **2** entsteht.<sup>[120]</sup>



**Schema 4.1:** Synthese des Chloracetylens **1** und des Bromacetylens **2**.

Über NMR-spektroskopische Untersuchungen und weitere analytische Methoden (Massenspektrometrie, IR, UV) konnte die Herstellung der gewünschten Produkte bestätigt werden. Beispielhaft ist in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 das  $^1H$ -NMR- und das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum des Phenylpropargylethers **1** aufgeführt.

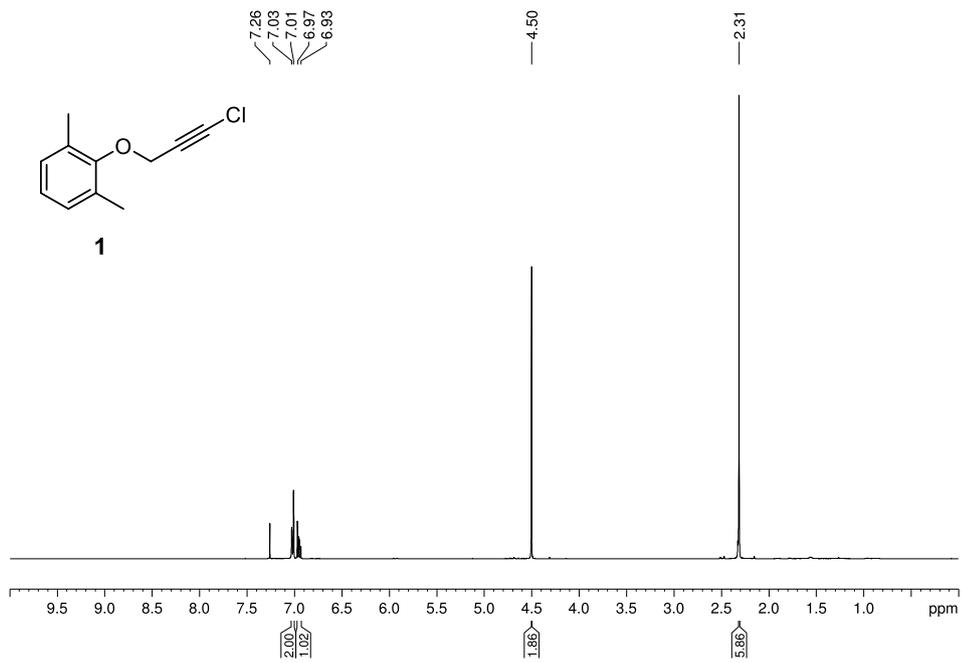


Abbildung 4.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **1** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 400 MHz.

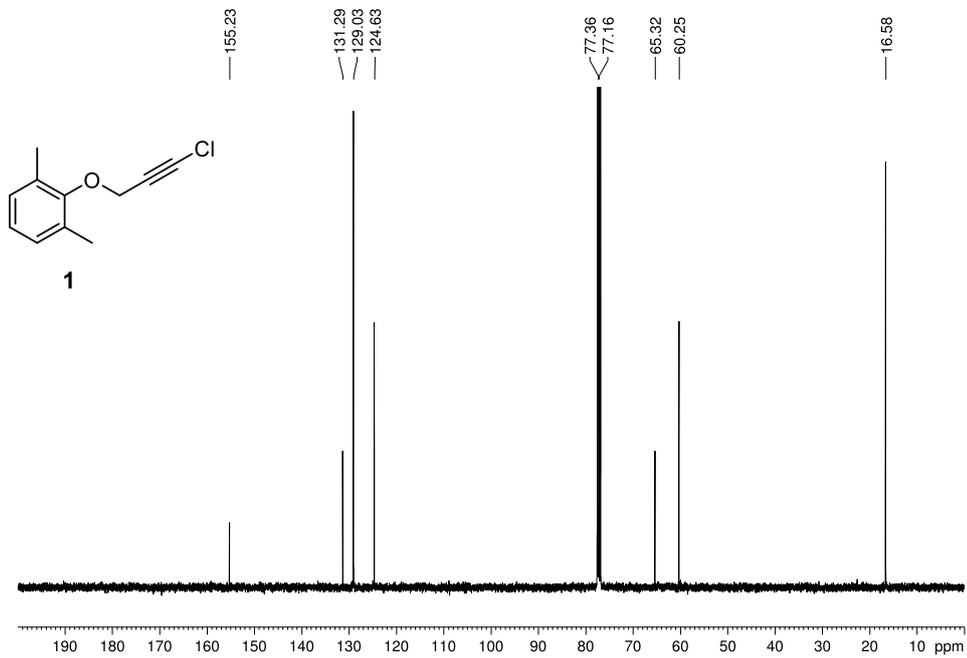
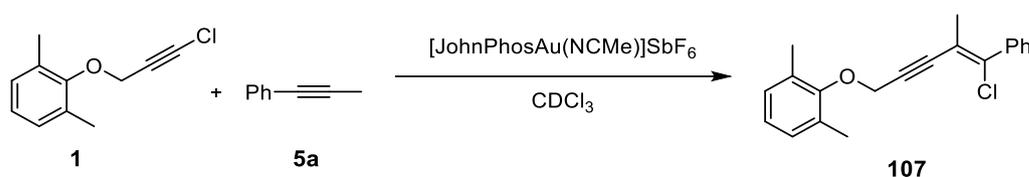


Abbildung 4.2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **1** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 100 MHz.

## 4 Experimenteller Teil

Da der Benzolring der Verbindung **1** eine lokale Spiegelsymmetrie aufweist, fallen die beiden Methylgruppen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in ein einziges Singulett mit einem Integral von sechs Protonen zusammen. Bei einer chemischen Verschiebung von 4.5 ppm ist das Signal der Methylengruppe zu sehen. Die aromatischen Signale ergeben insgesamt ein Integral von drei Protonen und bestätigen in 2D-NMR-Spektren das Substitutionsmuster des Aromaten. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die alkinischen Signale bei einer chemischen Verschiebung von 65.3 und 77.4 ppm zu finden.

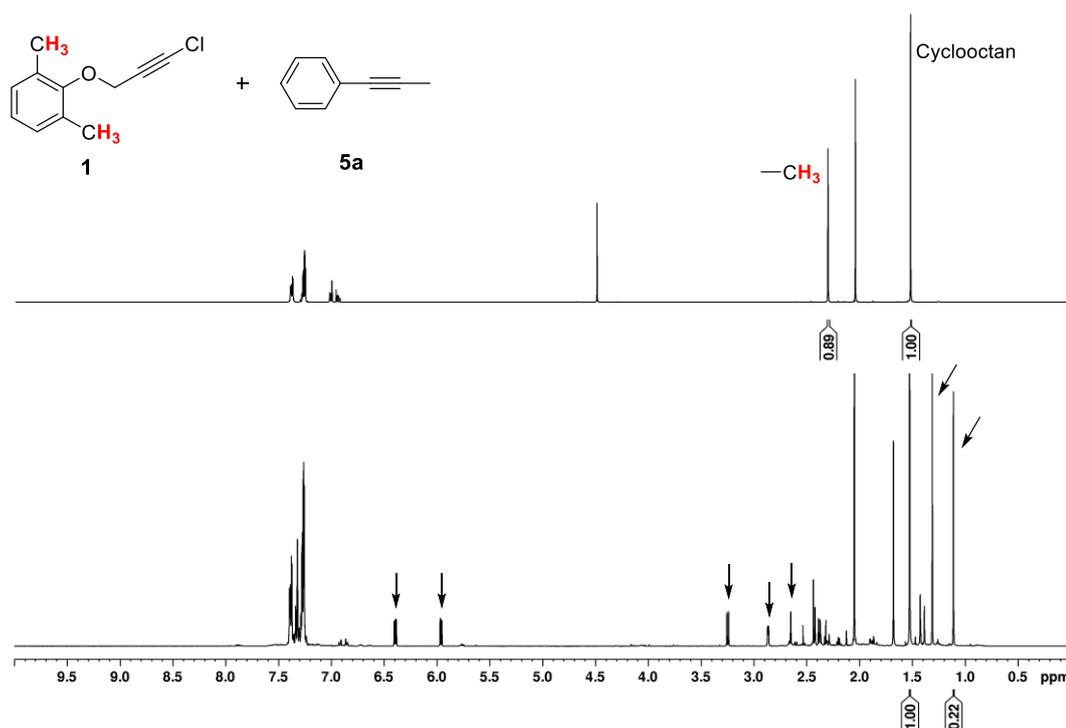
Nachdem der Phenylpropargylether **1** erfolgreich hergestellt werden konnte, wurde im nächsten Schritt die Gold-katalysierte Haloalkinylierungsreaktion untersucht. Dafür wurde ein NMR-Experiment durchgeführt, bei dem das nicht-konjugierte Alkin **1** mit dem konjugierten Alkin **5a** umgesetzt werden soll. Es soll überprüft werden, ob hier die Haloalkinylierung zum Enin **107** erzwungen werden kann (Schema 4.2). Aufgrund der Vorarbeiten von Mitarbeitern im Arbeitskreis<sup>[90-91]</sup> wird als Katalysator  $[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$  und als Lösungsmittel zunächst deuteriertes Chloroform eingesetzt.



**Schema 4.2:** Im NMR-Experiment getestete Haloalkinylierung des Phenylpropargylethers **1** und des Alkins **5a** mit  $[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$  in deuteriertem Chloroform.

In der vorliegenden Arbeit ist die Vorgehensweise bei NMR-Experimenten stets gleich und wird daher einmal exemplarisch beschrieben. Die Edukte werden mit einem internen Standard im gewählten Lösungsmittel gelöst. Die Konzentration der Propargylarether beträgt 0.1 M. Als interner Standard wird Cyclooctan oder Hexamethylbenzol verwendet. Der interne Standard wird so ausgewählt, dass er im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Überlappung mit anderen Signalen hat und dient zur Bestimmung der NMR-Ausbeute. Bevor der Katalysator zu dieser Mischung hinzugegeben wird, wird eine Nullprobe als  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Im Anschluss daran wird der Katalysator zu dem Eduktgemisch hinzugegeben und es werden stündlich  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gemessen, um den Verlauf der Reaktion zu verfolgen. Zur Bestimmung der NMR-Ausbeute wird die Methode von Griffith *et al.*<sup>[121]</sup> verwendet. Im Spektrum der Nullprobe und des Rohproduktes werden jeweils das Signal des internen Standards und eines Referenzsignals integriert. Als Referenzsignale eignen sich besonders Signale, die als Singulett vorliegen, wie zum Beispiel eine am Aromaten gebundene Methylgruppe. Mit der Software *Topspin 3.6.5* der Firma *Bruker* wird die Halbwertsbreite der zu integrierenden Peaks bestimmt. Die Integralgrenze werden daraufhin ausgehend vom Zentrum des Signals auf ein dreifaches der Halbwertsbreite nach

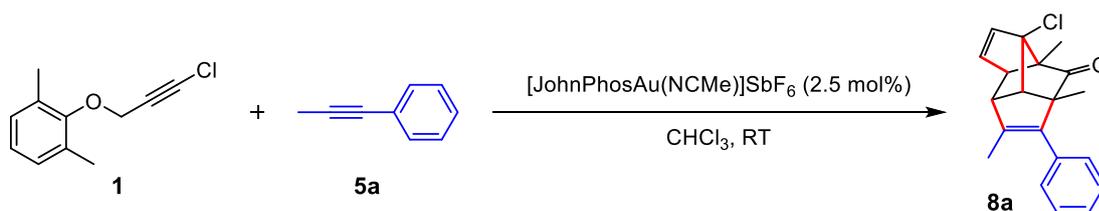
rechts und links gesetzt. Das Signal des internen Standards wird auf 1.00 normiert und die NMR-Ausbeute kann durch Division der Integrale des Produktes durch die Integralfäche des Eduktes bestimmt werden. Zu beachten ist hierbei das Protonenverhältnis der beiden zu vergleichenden Signale. Wird zum Beispiel ein Signal, welches sechs Protonen abbildet mit einem Signal, welches drei Protonen abbildet verglichen, so muss dies bei der Division der Integrale zur Bestimmung der NMR-Ausbeute berücksichtigt werden.



**Abbildung 4.3:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindung **1**, Alkin **5a** und Cyclooctan als internem Standard in deuteriertem Chloroform bei 400 MHz vor der Zugabe eines Katalysators (oben) und zwei Stunden nach der Zugabe von 5 mol% [JohnPhosAu(NCMe)]SbF<sub>6</sub> bei Raumtemperatur (unten). Neue, zum Hauptprodukt gehörige Signale sind mit Pfeilen markiert.

Die Gold(I)-katalysierte Reaktion des nicht-konjugierten Alkins **1** mit dem konjugierten Alkin **5a** wurde durch stündliche  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen verfolgt (Abbildung 4.3). Bereits nach zwei Stunden Reaktionszeit konnte ein vollständiger Umsatz der Edukte wahrgenommen werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde ein einziges Hauptprodukt mit einer NMR-Ausbeute von 49% identifiziert. Es wurden Nebenprodukte gebildet, die jeweils eine maximale Ausbeute von 5% aufweisen. Anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte die Bildung des Enins, also des Haloalkinylierungsproduktes, schnell ausgeschlossen werden, da bei einer chemischen Verschiebung von ca. 4.5 ppm kein Signal für die Methylengruppe von **1** zu

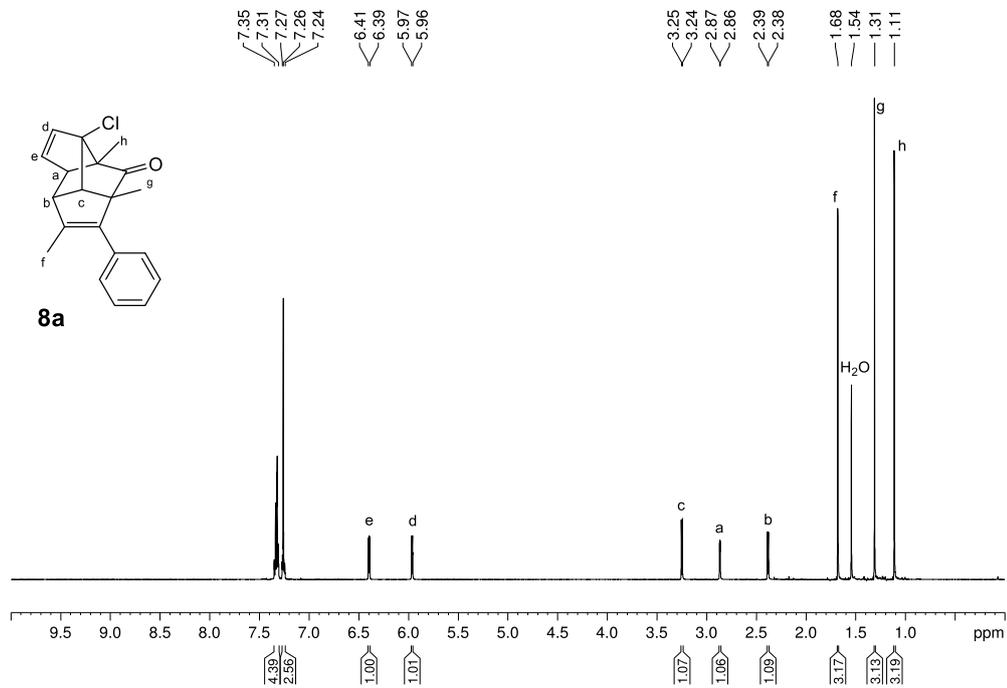
sehen ist. Die Signale bei 6.0 und 6.4 ppm geben einen Hinweis darauf, dass sich im Produkt zwei olefinische Protonen befinden, die nicht zu einem aromatischen Ringsystem gehören. Das Signal der Methylgruppe von **5a** hat keine signifikante chemische Verschiebung erfahren, was darauf hindeutet, dass es noch am Aromaten gebunden ist. Interessant ist allerdings die Aufspaltung der Methylgruppen von **1** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Im Produkt spalten die Methylgruppen in zwei Singulets mit einem jeweiligen Integral von drei Protonen auf. Dies lässt darauf schließen, dass eine Substitution am Aromaten stattgefunden hat und der Aromat von **1** somit nicht mehr symmetrisch ist. Die chemische Verschiebung dieser beiden Signale bedarf ebenfalls genauerer Betrachtung: Sie liegen bei 1.1 und 1.3 ppm und sind damit stark ins Hochfeld verschoben. Die Verschiebung deutet darauf hin, dass die beiden Methylgruppen nun an  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen gebunden sind, was allerdings eine Dearomatisierung der Verbindung **1** voraussetzen würde. Um diese Erkenntnisse in eine mögliche Struktur des Produktes zu verwandeln, wurde das Experiment im präparativen Maßstab wiederholt und das isolierte Produkt wurde durch diverse Methoden charakterisiert. Eine vollständige Strukturaufklärung durch NMR-Spektroskopie ergab, dass es sich bei dem gebildeten Produkt um den Tetracyclus **8a** handelt (Schema 4.3).



**Schema 4.3:** Gold(I)-katalysierte Reaktion des Phenylpropargylethers **1** mit dem Alkin **5a** zu dem Polycyclus **8a**.

Eine Auswahl an NMR-Spektren sind in Abbildung 4.4–Abbildung 4.6 zu sehen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist das Signal bei 215 ppm auffällig, welches auf eine Carbonylgruppe, die nur aus einer Dearomatisierung resultieren kann, hindeutet. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wurde auch bestätigt, dass die beiden Methylgruppen aus **1** nun an aliphatischen Kohlenstoffatomen gebunden sind (C-8 und C-9) und im HMBC-Spektrum über eine  $^3\text{J}$ -Fernkupplung mit dem Carbonylkohlenstoff wechselwirken. Das H,H-COSY-Spektrum zeigt, dass die beiden olefinischen Protonen (H-d und H-e) an benachbarten Kohlenstoffatomen liegen und eins der aliphatischen Protonen (H-a) mit einem der olefinischen (H-e) wechselwirkt. Besonders aussagekräftig bei der Strukturaufklärung ist das NOESY-Spektrum der Verbindung, wobei Wechselwirkungen zwischen räumlich benachbarten Protonen zu sehen sind. Zwei der aliphatischen Protonen zeigen hier eine räumliche Nähe zu jeweils einer Methylgruppe aus **1** (H-g zu H-c bzw. H-h zu H-a). Demnach hat tatsächlich eine vollständige Dearomatisierung von **1** stattgefunden. Das dritte

aliphatische Signal zeigt interessanterweise eine Wechselwirkung zur Methylgruppe von **5a** (H-f und H-b). Anhand dieser spektroskopischen Daten und den mechanistischen Überlegungen konnte das entstandene Produkt als Polycyclus **8a** identifiziert werden.



**Abbildung 4.4:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **8a** aufgenommen in CDCl<sub>3</sub> bei 400 MHz. Die Zuordnung ausgewählter Signale wird durch Buchstaben gekennzeichnet.

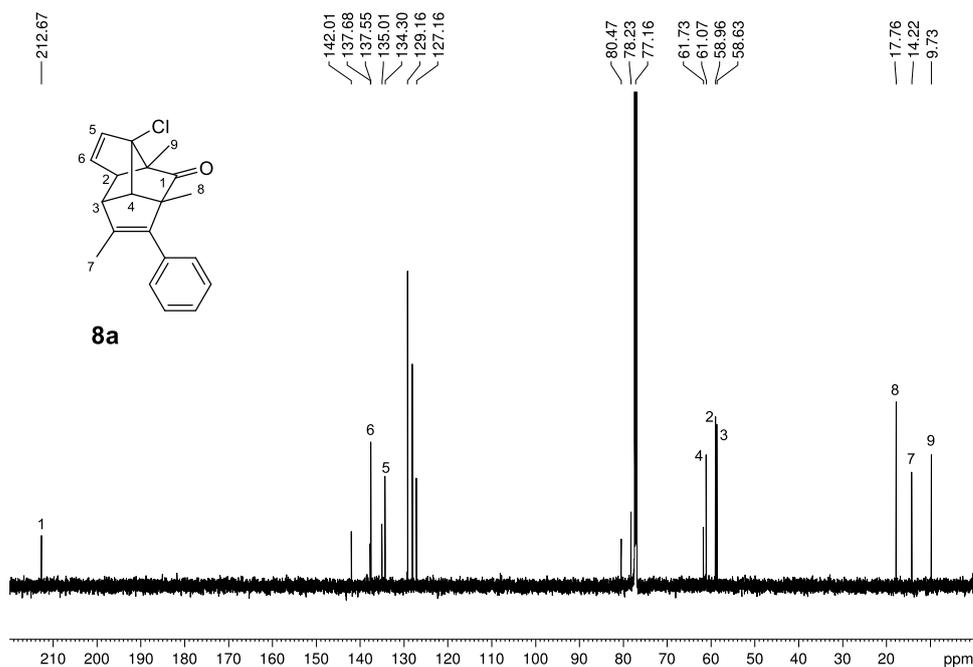


Abbildung 4.5:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **8a** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 100 MHz. Die Zuordnung ausgewählter Signale wird durch Zahlen gekennzeichnet.

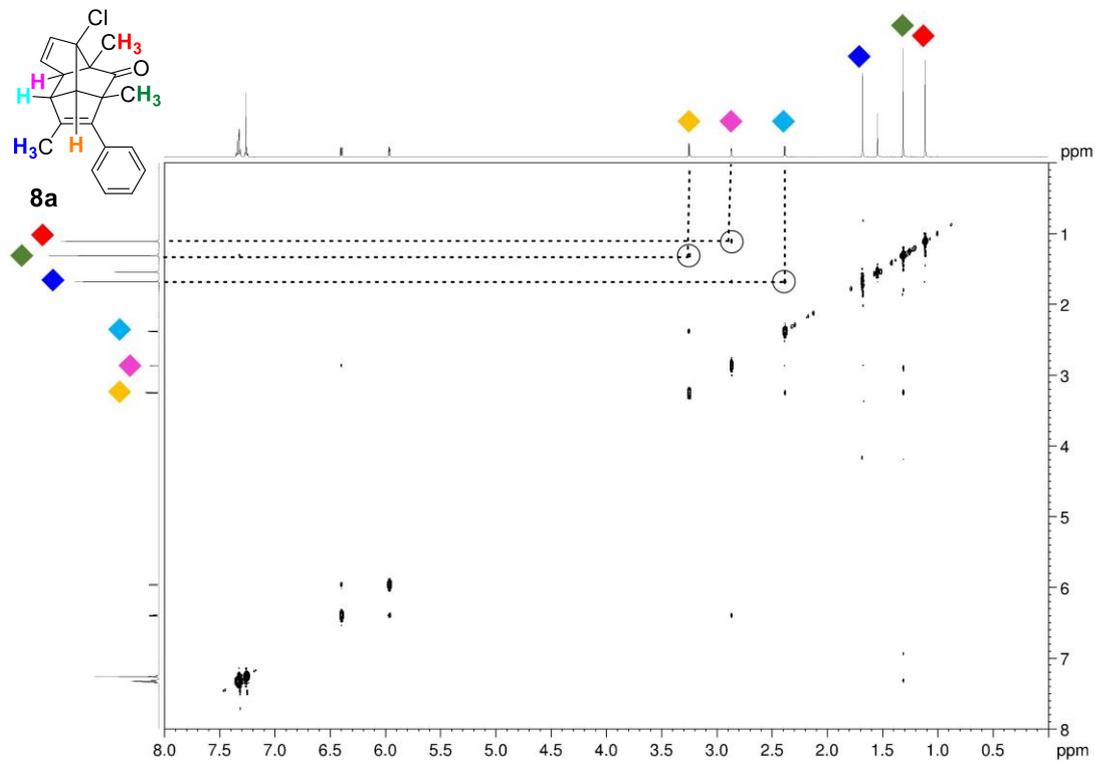
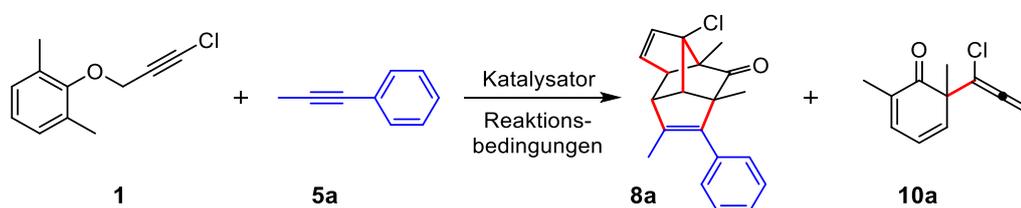


Abbildung 4.6: NOESY-NMR-Spektrum der Verbindung **8a** in  $\text{CDCl}_3$  bei 600 MHz und Raumtemperatur. Die Korrelationen der benachbarten Protonen sind farbig markiert.

### 4.1.1.2 Reaktionsoptimierung

Da die NMR-Ausbeute der Reaktion bei 49% lag, wurde im nächsten Schritt eine Optimierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dafür wurden zuerst die Liganden und die Gegenionen des Katalysators variiert. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Chloroform gewählt und das stöchiometrische Verhältnis von Phenylpropargylether **1**, Alkin **5a** und Katalysator beträgt 1/2/0.05. Um die NMR-Ausbeuten zu bestimmen, wurde Cyclooctan als interner Standard hinzugegeben. Die Ergebnisse der Reaktionsoptimierung sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

**Tabelle 4.1:** Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Gold-katalysierte Reaktion von Ether **1** mit Alkin **5a**.<sup>a[1]</sup>



Eintrag	Katalysator	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]	
			Cyclooctenone <b>8a</b>	Allene <b>10a</b>
1	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> (5 mol%) <sup>[122]</sup>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	49	--
2	<sup>t</sup> BuXPhosAuNTf <sub>2</sub> (5 mol%) <sup>[123]</sup>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	30	--
3	CyJohnPhosAuCl (5 mol%)/ AgSbF <sub>6</sub> (10 mol%)	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	38	--
4	Me <sub>3</sub> PAuCl (5 mol%)/ AgSbF <sub>6</sub> (10 mol%)	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	--	--
5	IPrAuCl (5 mol%) <sup>[123]</sup> / AgNTf <sub>2</sub> (10 mol%)	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	24	13
6	Dichloro(2-picolinato)gold(III) (5 mol%) <sup>[124]</sup>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	--	98
7	JohnPhosAuCl (5 mol%)/ AgNTf <sub>2</sub> (10 mol%) <sup>[123]</sup>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	37	--
8	JohnPhosAuCl (5 mol%)/ NaBARF <sub>24</sub> (10 mol%)	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	9	42
9	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> (2.5 mol%)	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	52	--
10	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> (1 mol%)	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	--	19
11	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> (2.5 mol%)	RT, 2 h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	43	--
12	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> (2.5 mol%)	RT, 2 h, DCM	40	--
13	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> (2.5 mol%)	RT, 2 h, DCE	26	--
14	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> (2.5 mol%)	-10 °C, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	37	23
15	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> (2.5 mol%)	0 °C, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	44	9
16 <sup>b</sup>	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> (2.5 mol%)	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	49	--
17 <sup>c</sup>	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> (2.5 mol%)	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	34	--

<sup>a</sup> Ausbeuten wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie durch Nutzung von Cyclooctan als internem Standard ermittelt. Falls nicht anders erwähnt, beträgt die Konzentration des Phenylpropargylethers **1** 0.15 M und Alkin **5a** wurde in 2 Moläquivalenten eingesetzt. <sup>b</sup> 3 Moläquivalente von Alkin **5a** wurden eingesetzt. <sup>c</sup> 1 Moläquivalent von Alkin **5a** wurde hinzugefügt.

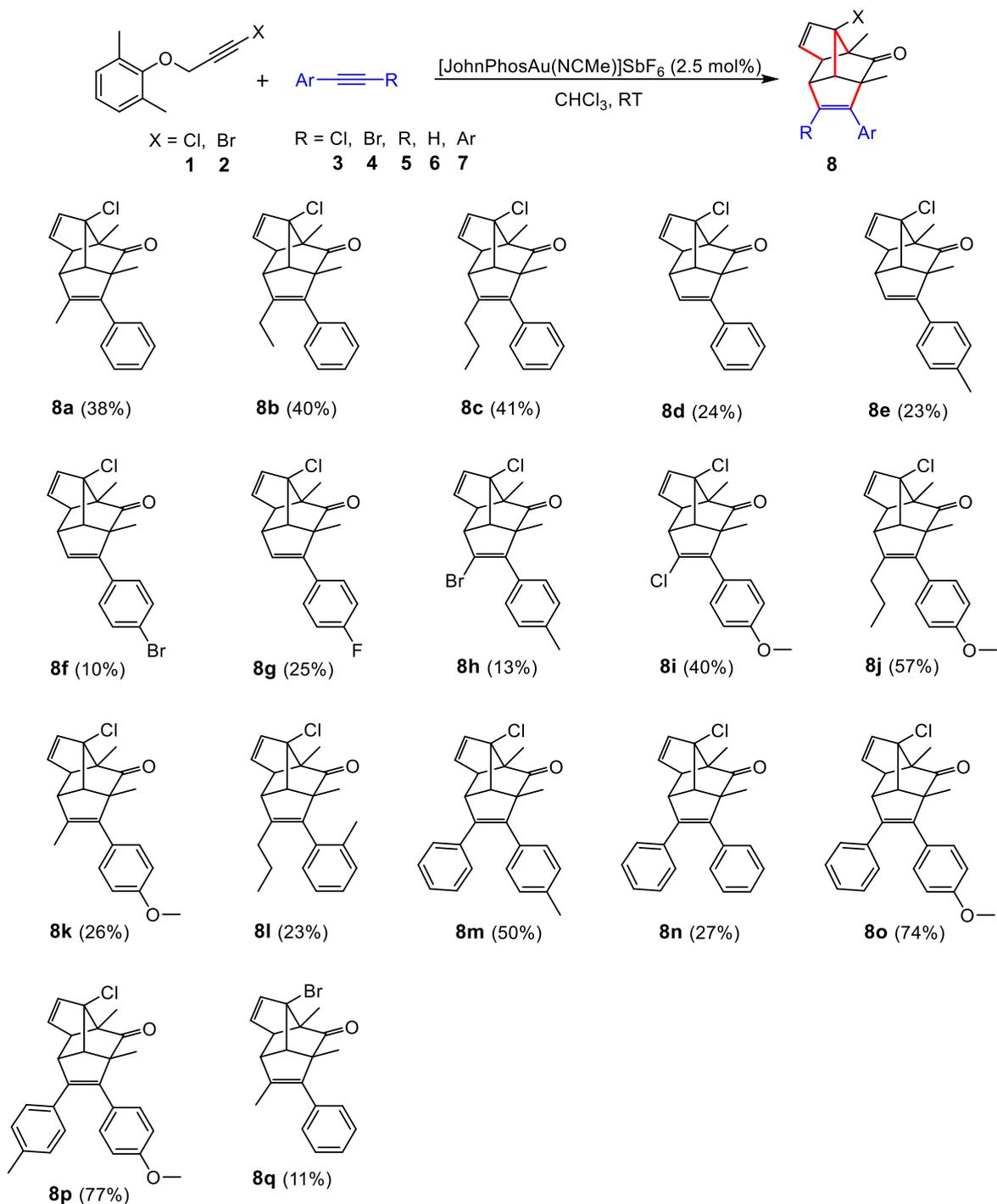
Die Nutzung anderer Buchwald-Liganden führt nicht zu einer Erhöhung der Ausbeuten (Einträge 2–3). Werden sterisch anspruchsvolle Liganden, wie zum Beispiel Xphos verwendet, sinkt die Ausbeute auf 30%. Andere Ligandentypen wie Triphenylphosphin oder NHC-Liganden erhöhen die Ausbeute ebenfalls nicht (Einträge 4–5). Wird Triphenylphosphin als Ligand eingesetzt, kann selbst nach Heizen der Reaktionslösung kein Umsatz der Edukte beobachtet werden. Bei Verwendung des NHC-Liganden kann zusätzlich zum Polycyclus noch die Bildung eines weiteren Nebenproduktes mit einer NMR-Ausbeute von 13% erkannt werden. Mit Hilfe von NMR-Spektroskopie konnte Letzteres als Allenen **10a** identifiziert werden. Interessant ist, dass die Nutzung des Gold(III)-Komplexes ausschließlich zur Bildung des Allenen **10a** mit einer Ausbeute von 98% führt (Eintrag 6). Hier kann auch nach Erhitzen der Reaktionslösung keine intermolekulare Reaktion beobachtet werden, womit sich dieser Katalysator hervorragend eignet, um das Allenen **10a** zu isolieren. Nachdem die Variation der Liganden des Gold-Komplexes keinen Erfolg zeigte, wurde der Einsatz verschiedener Gegenionen untersucht (Einträge 7–8). Wird  $\text{BARF}_{24}^-$  als Gegenion verwendet, kann der Polycyclus nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur nur mit einer Ausbeute von 9% hergestellt werden, während das Allenen **10a** zu 42% gebildet wurde. Durch die Verringerung der stöchiometrischen Äquivalente von Phenylpropargylether **1** zu Alkin **5a** ist es möglich die Ausbeute auf 52% zu erhöhen (Einträge 9–10). Eine Änderung des Lösungsmittels sowie der Temperatur oder der Konzentration hatte keine Ausbeutensteigerung zufolge (Einträge 11–17). Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Reaktion in Chloroform bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden mit 2.5 mol%  $[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$  als Katalysator die besten Ausbeuten liefert.

### 4.1.1.3 Anwendungsbreite

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen wurde im nächsten Schritt die Vielfalt an herzustellenden Polycyclen untersucht. Die Reaktionen wurden im präparativen Maßstab durchgeführt und die isolierten Produkte sind in Schema 4.4 dargestellt. Zunächst wurde die Alkylkette am Arylalkin verlängert. Die Länge der Alkylkette hat keinen Einfluss auf die Ausbeute der Reaktion (**8a-c**). Terminale Alkine konnten erfolgreich in der Reaktion umgesetzt werden, wobei nicht relevant ist, ob sich am Aromaten in *para*-Position eine Methylgruppe (**8e**) oder Fluor (**8g**) befindet. Allerdings ist zu beobachten, dass die Einführung eines Bromsubstituenten eine Verringerung der Ausbeute hervorruft (**8f**). Halogenierte Arylalkine konnten ebenfalls erfolgreich in der Reaktion eingesetzt werden. Das untersuchte Chloralkin **3a** führte mit einer Ausbeute von 40% zum gewünschten Produkt **8i**, während das Bromalkin **4a** nur eine Ausbeute von 13% an Produkt **8h** hervorbrachte. Innerhalb der Reaktion werden ebenfalls verschiedene Substituenten am aromatischen Rest toleriert. Das

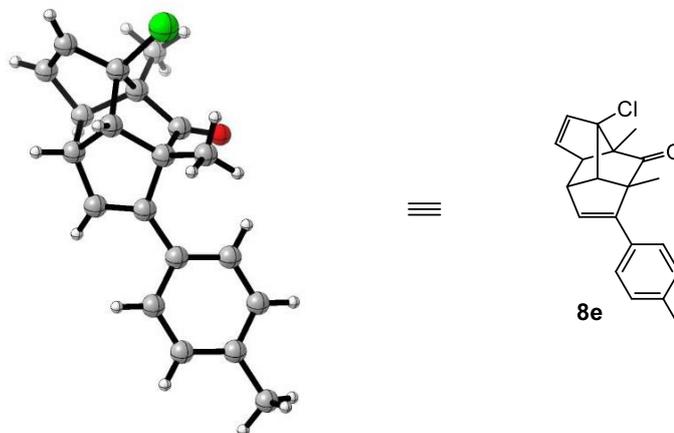
Einbringen einer elektronenschiebenden Methoxygruppe in *para*-Position am Aromaten hat eine Steigerung der Ausbeute zufolge, solange eine Propinkette am Alkin gebunden ist (**8j**). Wird letztere durch eine Methylgruppe ersetzt, ist eine signifikante Verringerung der Ausbeute zu beobachten (**8k**). Durch einen Substituenten in *ortho*-Position verringert sich die Ausbeute auf 23%, was mit hoher Wahrscheinlichkeit der sterischen Hinderung zuzuschreiben ist (**8l**). Werden Diarylacetylene eingesetzt, kann die Ausbeute sogar auf 77% gesteigert werden (**8p**). Hierbei wurde beobachtet, dass die Substituenten an den beiden Arylsystemen einen großen Einfluss auf die Ausbeuten haben: Je elektronenschiebender die Substituenten, desto höher sind die Ausbeuten der Polycyclen. Bei unsymmetrischen Diarylalkinen befindet sich der elektronenreichere Aromat an der Position näher der Carbonylgruppe. Wird das Bromalkin **2** in der Reaktion verwendet, ist die Ausbeute an Polycyclus **8q** sehr gering (11%). Durch Dünnschichtchromatographie und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnte bei diesem Edukt festgestellt werden, dass selbst nach einer Woche Reaktionszeit kein vollständiger Umsatz zum Polycyclus stattgefunden hat. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte, dass neben kleinen Mengen an Polycyclus **8q** noch große Mengen an Allenenen **9b** entstanden sind.

## 4 Experimenteller Teil



**Schema 4.4:** Anwendungsbreite der Gold(I)-katalysierten Kupplung der Halogenacetylene **1** und **2** mit den Alkinen **3-7**.<sup>[1]</sup>

Nach einigen Kristallisationsversuchen konnte ein Einkristall des Polycyclus **8e** hervorgebracht werden, welcher mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurde. Die Untersuchungen konnten die Bildung des polycyclischen Grundgerüsts **8** eindeutig nachweisen. Die Kristallstruktur der Verbindung **8e** ist in Abbildung 4.7 dargestellt.



**Abbildung 4.7:** Kristallstruktur des Polycyclus **8e**.

#### 4.1.1.4 Mechanismus

Um mögliche Zwischenprodukte und den Mechanismus dieser komplexen Reaktion aufzuklären, wurden zunächst verschiedenste Experimente durchgeführt (Schema 4.5). Als Erstes wurde untersucht, ob es sich bei dem Allenen **10a**, welches in den NMR-Experimenten beobachtet werden konnte, wirklich um ein Zwischenprodukt der Reaktion handelt. Die Experimente der Reaktionsoptimierung haben gezeigt, dass dieses Produkt durch den Gold(III)-Katalysator selektiv hergestellt werden kann. Daher wurde zunächst ein präparativer Ansatz durchgeführt, indem der Phenylpropargylether **1** mit dem Gold(III)-Katalysator in Chloroform umgesetzt wurde. Zu beachten ist hier, dass kein zweites Alkin **5** hinzugegeben, sondern lediglich die Reaktion von **1** untersucht wurde. Mit einer Ausbeute von 57% konnte das Allenen **10a** isoliert werden. Die Entstehung des Allens kann durch seine charakteristischen Signale in der NMR-Spektroskopie bestätigt werden: Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 4.8) ist das Signal der Methylengruppe des Allens bei einer chemischen Verschiebung von 5.25–5.36 ppm mit der typischen Aufspaltung für Allene zu sehen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 4.9) liegt das Signal für das zentrale Kohlenstoffatom des Allens bei einer chemischen Verschiebung von 205 ppm. Die Aufspaltung des Signals im  $^1\text{H}$ -NMR- und die Verschiebung des genannten Signals im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum stellen charakteristische Merkmale von Allenen dar.

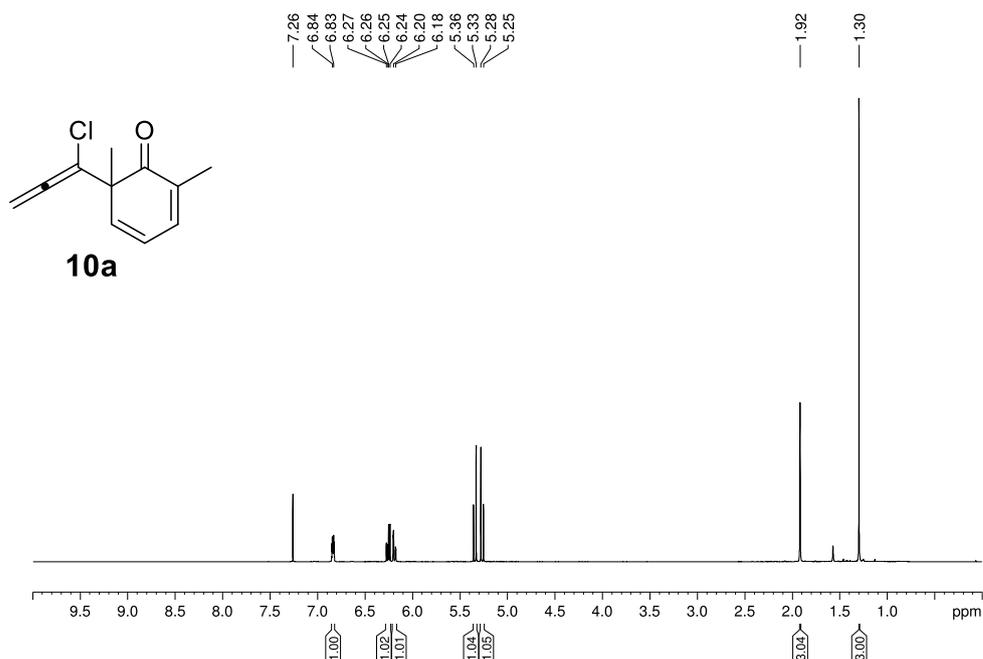


Abbildung 4.8: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **10a** aufgenommen in CDCl<sub>3</sub> bei 400 MHz.

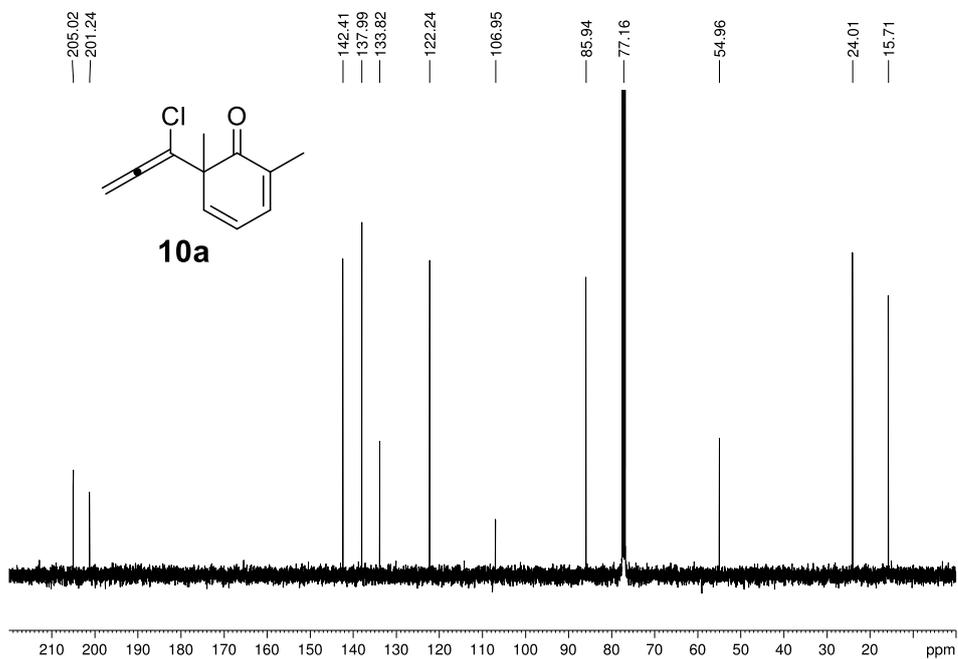
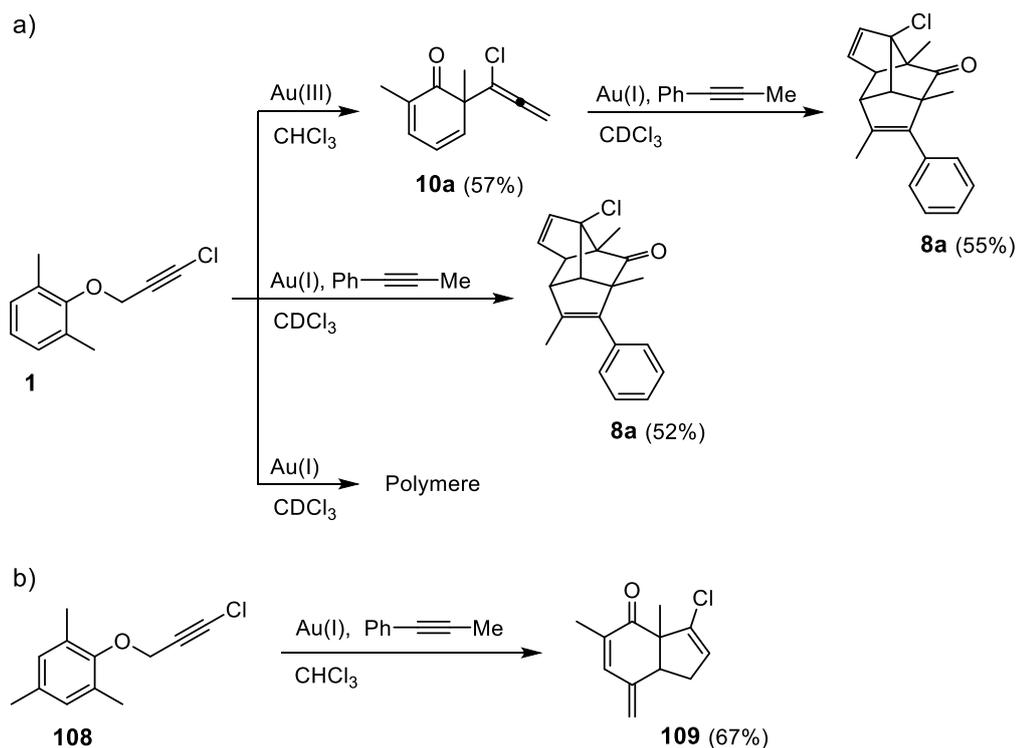


Abbildung 4.9: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung **10a** aufgenommen in CDCl<sub>3</sub> bei 100 MHz.

In einem zweiten, separaten Reaktionsschritt wurde dann das isolierte Allenen **10a** mit den Alkin **5a** unter den optimierten Reaktionsbedingungen in einem NMR-Experiment umgesetzt. Bei dieser Reaktion konnte die Bildung des Polycyclus **8a** mit einer Ausbeute von 55%

beobachtet werden, was eindeutig zeigt, dass das Allenen **10a** ein Zwischenprodukt in dieser Kaskadenreaktion ist. Demnach muss eine Claisen-Umlagerung zum Allenen mechanistisch der erste Reaktionsschritt sein. Da die NMR-Ausbeute bei der Herstellung des Produktes **8a** ausgehend vom Phenylpropargylether **1** nur geringfügig niedriger ist, als die ausgehend vom Allenen **10a** wird die Reaktion zukünftig ausgehend vom Phenylpropargylether **1** durchgeführt. Damit bleibt die Isolierung eines Zwischenproduktes erspart und die Reaktion kann in einer One-Pot-Synthese durchgeführt werden.

Weiterhin ist die Gold(I)-katalysierte Reaktion von Phenylpropargylether **1** ohne Zugabe eines zweiten Alkins zur Aufklärung des Mechanismus von großem Interesse. Im NMR-Experiment konnte ein vollständiger Umsatz des Eduktes beobachtet werden. Allerdings ist die Reaktion nicht selektiv, sondern es entsteht ein Gemisch aus Oligomeren, die durch Säulenchromatographie nicht aufgetrennt werden konnten. Hier kann vermutet werden, dass in dem ersten Reaktionsschritt durch eine Claisen-Umlagerung das Allenen **10a** entsteht. Dieses kann dann in einem weiteren Reaktionsschritt mit der Dien-Einheit aus **10a** zu oligomeren Strukturen reagieren (Schema 4.5).



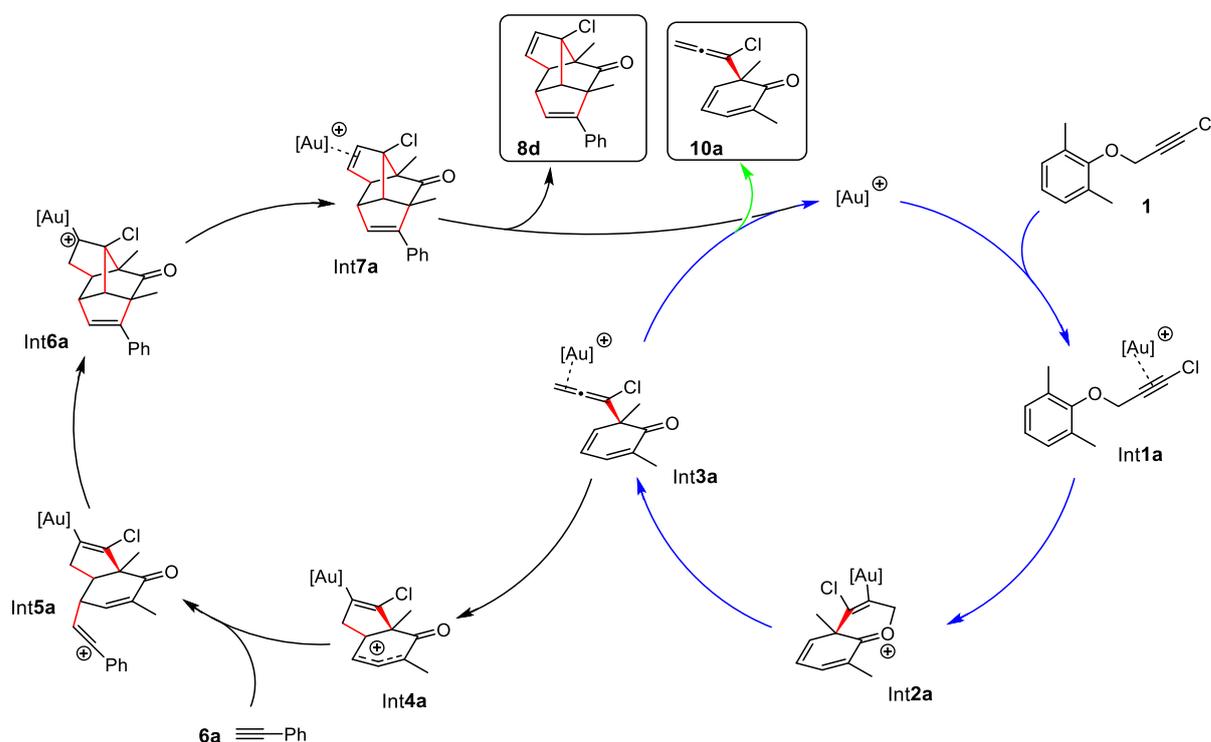
**Schema 4.5:** Gold-katalysierte Reaktionen des Phenylpropargylethers **1** und **108** zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus.<sup>[1]</sup>

Als nächstes wurde der Schritt nach der Claisen-Umlagerung zum Allenen untersucht. Dafür wurde bei Phenylpropargylether **1** zusätzlich zu den beiden *ortho*-Positionen noch die *para*-Position durch eine Methylgruppe substituiert, sodass ein Angriff des Alkins **5a** an diese Position unterbunden wird. Der Phenylpropargylether **108** wurde dafür unter den optimierten Reaktionsbedingungen mit dem Alkin **5a** umgesetzt. Es konnte ein Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 67% isoliert werden, wobei es sich um den Bicyclus **109** handelt. Dieser Bicyclus konnte unabhängig davon, ob Alkin **5a** hinzugegeben wurde oder nicht, isoliert werden. Dass der Bicyclus **109** gebildet wird, bestärkt die Vermutung, dass das im ersten Reaktionsschritt gebildete Allenen **10a** mit der Dien-Einheit reagiert und ein Fünfring entsteht. Das daraus resultierende Kation in *para*-Position zur Carbonylgruppe kann durch eine Deprotonierung stabilisiert werden. Bei der Reaktion von Phenylpropargylether **1** mit dem Alkin **5a** wird das Carbokation vermutlich nukleophil von dem Alkin **5a** angegriffen und die Reaktion somit weitergeführt. Diese experimentellen Ergebnisse zeigen also, dass in dem ersten Reaktionsschritt eine Claisen-Umlagerung zum Allenen **10a** stattfindet. Letzteres reagiert dann mit der Dien-Einheit zu einem 6–5-Bicyclus. Das daraus resultierende Carbokation kann dann vom Alkin **5a** nukleophil angegriffen werden. Beeindruckend ist, dass alleine in den ersten beiden Reaktionsschritten zwei neue C–C-Bindungen geknüpft werden.

Durch quantenchemische Rechnungen konnten die oben genannten Indizien bezüglich des Mechanismus weiter bekräftigt werden. Die Rechnungen wurden mit der Software Gaussian 16<sup>[125]</sup> durchgeführt. Für alle in dieser Arbeit vorkommenden quantenchemischen Rechnungen wurde analog vorgegangen, weshalb die Vorgehensweise nun nur einmal exemplarisch beschrieben wird: Für die Optimierung der geometrischen Parameter wurde das Dichtefunktional B3LYP<sup>[126-128]</sup> zusammen mit der Dispersionskorrektur von Becke-Johnson<sup>[129]</sup> (D3BJ) angewendet. Für die Elemente C, H, O, P und Cl wurde als Basissatz 6-31G(d)<sup>[130-131]</sup> und für Au def2-TZVP+ECP<sup>[132-133]</sup> verwendet. Die Singlepoint-Rechnungen der optimierten Strukturen wurden mit B3LYP-D3BJ und den Basissätzen def2-TZVP+ECP<sup>[132-133]</sup> für Au und 6-311++G(d,p)<sup>[134-137]</sup> für C, H, O, P und Cl durchgeführt. Mit Hilfe des SMD-Modells<sup>[138]</sup> oder des PCM-Modells<sup>[139]</sup> konnten Lösungsmittelleffekte mit einbezogen werden und es wurde Chloroform als Lösungsmittel der Reaktion betrachtet. Die Methoden und Basissätze wurden für alle in dieser Arbeit aufgeführten Rechnungen analog durchgeführt, sofern nichts anderes beschrieben wird.

Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen sind nachfolgend als Katalysezyklus dargestellt, welcher aus zwei Sequenzen besteht (Schema 4.6). In der ersten Sequenz wird das Gold-komplexierte Allenen Int**3a** über eine zweiseitige Gold-katalysierte Claisen-Umlagerung aus dem Gold-komplexierten Alkin Int**1a** gebildet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei die Cyclisierung zum Oxonium-Ion Int**2a**.

Nach der Bildung des Oxonium-Ions Int2a findet eine Umlagerung zum Allenen-Gold-Komplex Int3a statt. Das Gold-komplexierte Allenen Int3a wird in beiden Reaktionssequenzen durchlaufen und stellt einen Gabelpunkt des Katalysezyklus dar: Einerseits kann eine Dekomplexierung zum Allenen 10a führen. Andererseits kann mit der Addition des Alkins 6a die zweite Sequenz eingeleitet werden, wobei zunächst eine intramolekulare 5-*endo*-Cyclisierung zu dem  $\sigma$ -Komplex Int4a stattfindet. Die anschließende Addition des Alkins 6a führt zur Bildung des Komplexes Int5a. Bei dem  $\sigma$ -Komplex Int5a handelt es sich um ein Vinylkation, welches durch den Phenylring stabilisiert wird. Als nächstes wird der eben gebildete  $\sigma$ -Komplex Int5a durch die intramolekulare Knüpfung von zwei C–C-Bindungen in das Gold-stabilisierte Carbokation Int6a umgewandelt. Durch einen 1,2-Hydridshift entsteht der  $\pi$ -Komplex Int7a. Der letzte Schritt ist die Dekomplexierung, nach welcher das Produkt 8d entsteht. Aus den quantenchemischen Rechnungen geht hervor, dass der Beginn der zweiten Sequenz und somit die intramolekulare Cyclisierung gegenüber der Bildung des Allens bevorzugt ist. Damit würde auch eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gefunden werden: Wird Phenylpropargylether 1 mit einem Gold(I)-Katalysator ohne Anwesenheit eines Alkins umgesetzt, sind als Hauptprodukt eine Vielzahl an Oligomeren und nicht das Allenen 10a zu sehen.



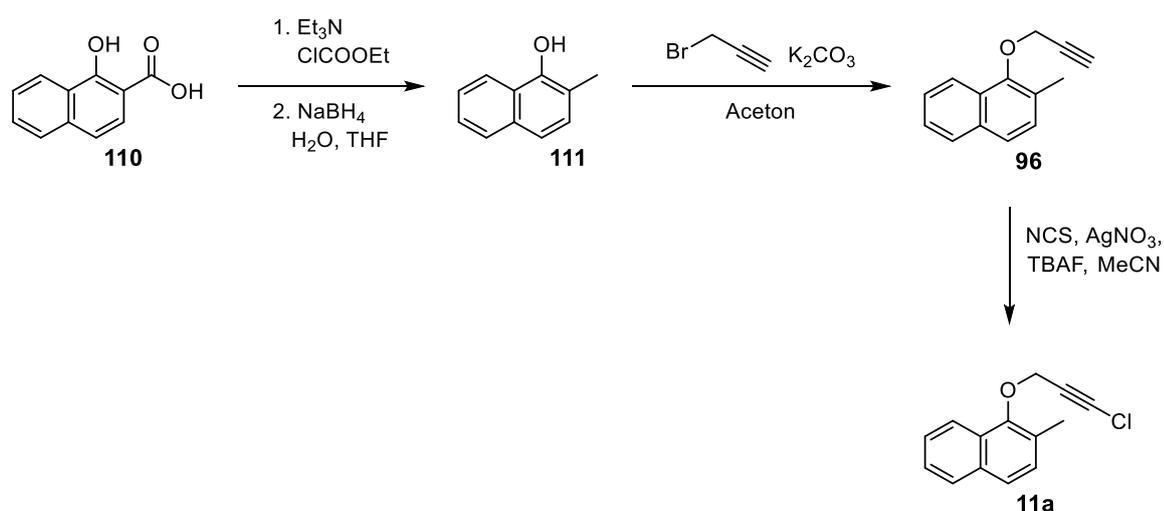
**Schema 4.6:** Möglicher Katalysezyklus für die Gold(I)-katalysierte Dearomatisierung des Ethers 1 zum Allenen 10a (blauer Cyclus) und die Allen-Dien-Alkin-Kupplung mit dem Polycyclus 8d als Produkt (schwarzer Cyclus).<sup>[1]</sup>

Insgesamt werden in der Reaktion in nur einem einzigen Reaktionsschritt fünf neue C–C-Bindungen geknüpft. Es können von leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien hochkomplexe Polycyclen hergestellt werden, bei denen zwei quartäre  $\alpha$ -Carbonyl-Kohlenstoffzentren gebildet werden. Die Reaktion ist höchst atom-ökonomisch und zeigt, dass sich Gold-Katalyse hervorragend eignet, um komplexe, polycyclische Systeme herzustellen.

#### 4.1.2 Gold(I)-katalysierte Reaktion von 1-Naphthylpropargylethern mit Alkinen

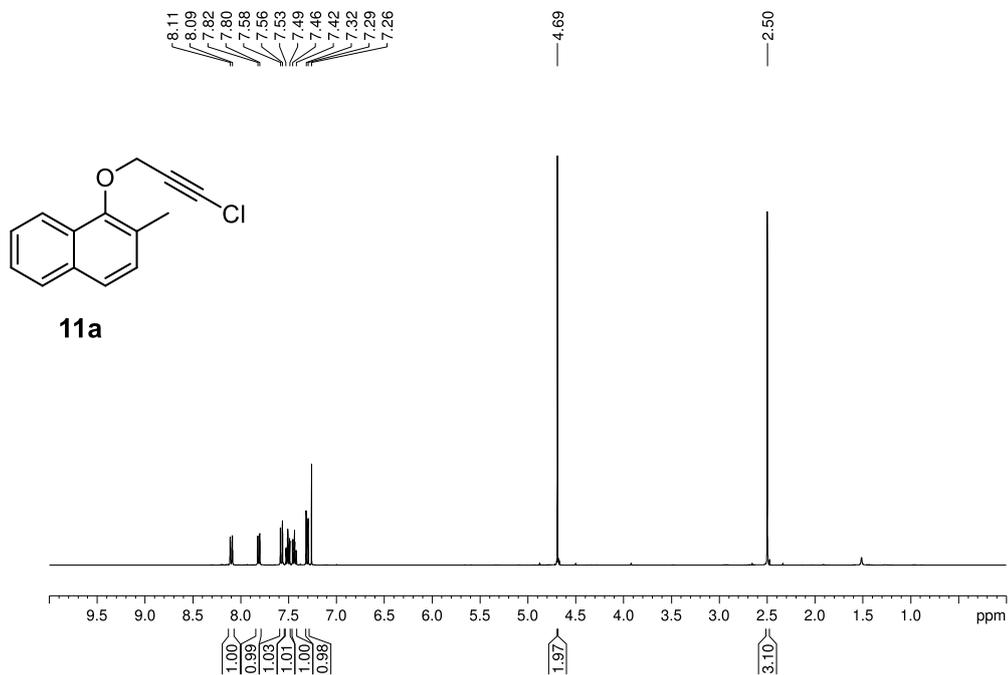
##### 4.1.2.1 Konzept und Strukturaufklärung

Nachdem die Gold(I)-katalysierte Reaktion des Phenylpropargylethers **1** mit verschiedenen Alkinen ausgiebig untersucht wurde, sollte im nächsten Schritt diese Dearomatisierungsreaktion auf andere Arylpropargylether zur Bildung verschiedener polycyclischer Systeme ausgeweitet werden. Aus diesem Grund wurde als nächstes System der 1-Naphthylpropargylether **11a** ausgewählt. Wie auch bei den Phenyl-Analoga wird bei diesem Modellsystem die *ortho*-Position durch eine funktionelle Gruppe besetzt. Dadurch soll die Cyclisierung in die *ortho*-Position verhindert und eine Dearomatisierung durch eine Claisen-Umlagerung erzwungen werden. Das Modellsystem **11a** konnte in einer dreistufigen Synthese hergestellt werden. Dazu wurde die Carbonsäure **110** zuerst nach einer Vorschrift von Carbrera *et al.*<sup>[140]</sup> zu 2-Methyl-1-naphthol (**111**) umgesetzt. Anschließend findet die Propargylierung und Chlorierung, wie zuvor schon bei den Phenylpropargylethern beschrieben, statt. Das Produkt **11a** konnte mit im letzten Reaktionsschritt mit einer Ausbeute von 92% gewonnen werden (Schema 4.7).

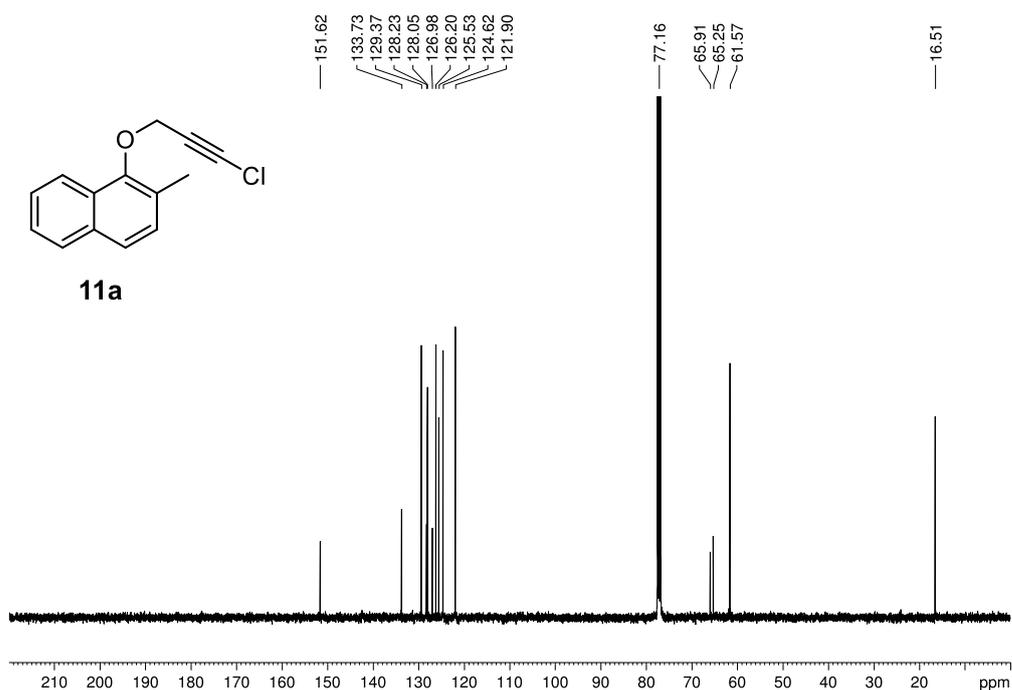


**Schema 4.7:** Synthese des 1-Naphthylpropargylethers **11a**.

In Abbildung 4.10 ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und in Abbildung 4.11 das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **11a** dargestellt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt das Signal der Methylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von 2.5 ppm und das der Methylengruppe bei 4.7 ppm. Die Signale der aromatischen Protonen sind bei einer chemischen Verschiebung von 7.3–8.1 ppm zu sehen und bilden insgesamt sechs Protonen ab. Neben den aromatischen Signalen zwischen 121.9–151.6 ppm, dem Methylensignal bei 61.6 ppm und dem Methylsignal bei 16.5 ppm, sind im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum noch die Signale für die alkinischen Kohlenstoffatome bei 65.3 und 65.9 ppm zu erkennen.

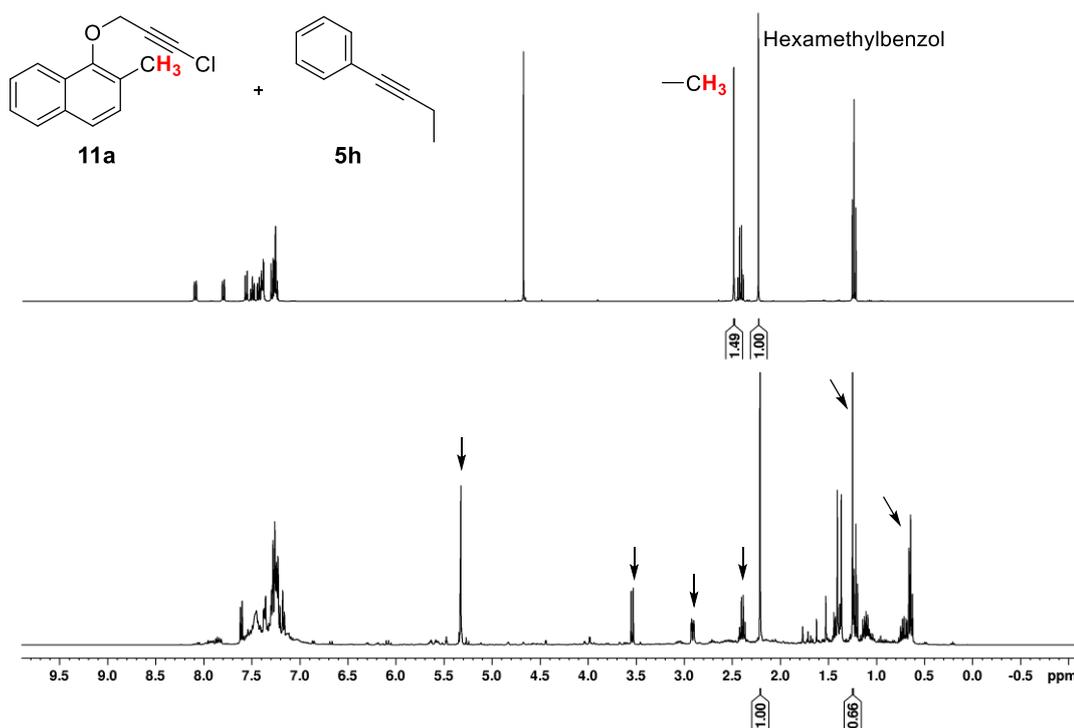


**Abbildung 4.10:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **11a** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 400 MHz.



**Abbildung 4.11:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung **11a** aufgenommen in CDCl<sub>3</sub> bei 100 MHz.

Nach erfolgreicher Synthese des gewünschten Systems wurde zunächst die intermolekulare Reaktion mit Alkinen untersucht. Dabei stellte sich die Frage, ob die Bildung eines hochkomplexen Polycyclus ebenfalls möglich ist. Die Reaktion wurde zunächst in einem NMR-Experiment untersucht. Hierbei wurde der 1-Naphthylpropargylether **11a** mit 1-Phenyl-1-butin (**5h**) in deuteriertem Chloroform bei Raumtemperatur mit [JohnPhosAu(NCMe)]SbF<sub>6</sub> als Katalysator umgesetzt. Als interner Standard wurde Hexamethylbenzol benutzt und die Reaktion wurde nach vier Stunden bei Raumtemperatur beendet. Nach dieser Reaktionszeit konnte ein vollständiger Umsatz des Eduktes **11a** beobachtet werden. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Nullprobe (oben) und der Rohproduktlösung (unten) sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Da ein neues Signal für die Methylgruppe aus **5h** zu sehen ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion intermolekular abgelaufen ist. Die Methylgruppe des Ethers **11a** liegt nach beendeter Reaktion hochfeldverschoben vor, was auf eine Dearomatisierung hinweist. Im olefinischen Bereich ist ein neues Signal zu sehen, welches eine nicht-aromatische Doppelbindung vermuten lässt. Zuletzt liegen zwischen 2.0–3.7 ppm drei neue Signale vor, weshalb eine Dearomatisierung ebenfalls vermutet wird.

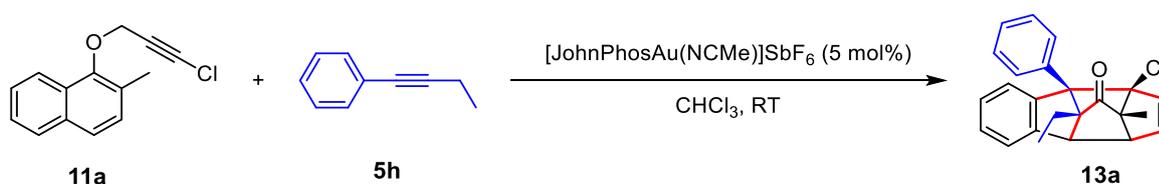


**Abbildung 4.12:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindung **11a**, Alkin **5h** und Hexamethylbenzol als internem Standard in deuteriertem Chloroform bei 400 MHz vor der Zugabe eines Katalysators (oben) und zwei Stunden nach der Zugabe von 5 mol% [JohnPhosAu(NCMe)]SbF<sub>6</sub> bei Raumtemperatur (unten). Neue, zum Hauptprodukt gehörige Signale sind mit Pfeilen markiert.

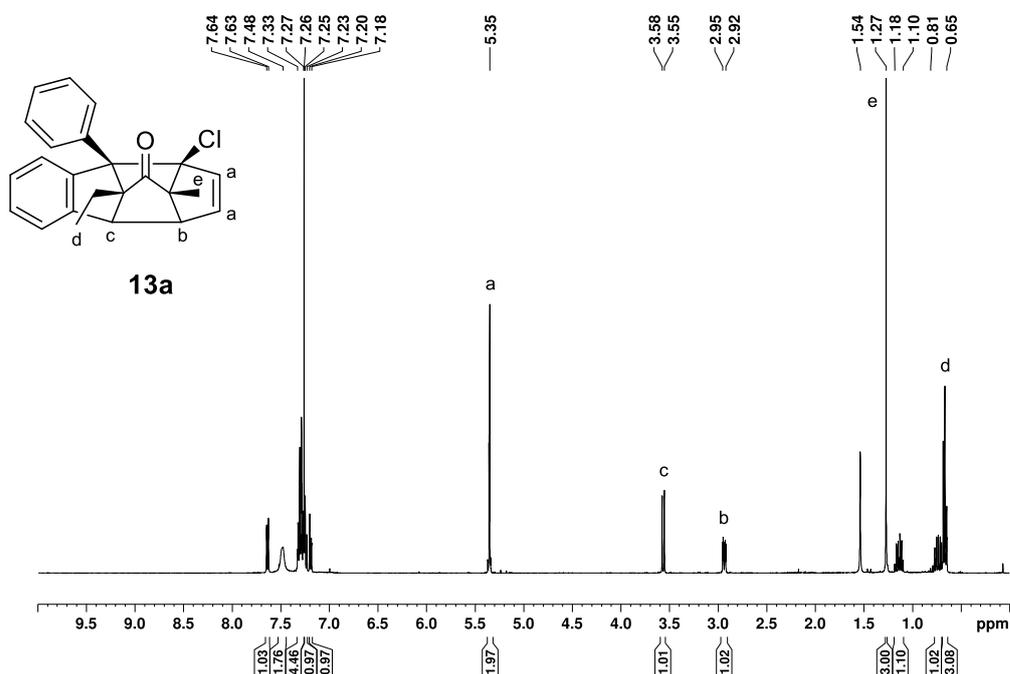
Da im NMR-Experiment ein vollständiger Umsatz der Edukte und die Bildung eines Hauptproduktes zu sehen ist, wurde die Reaktion daraufhin im präparativen Maßstab wiederholt, sodass das gebildete Produkt isoliert und die Struktur durch NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden konnte. Hierbei konnte festgestellt werden, dass es sich bei dem gebildeten Produkt um den Polycyclus **13a** handelt (Schema 4.8). NMR-Spektren der isolierten Verbindung sind in Abbildung 4.13–Abbildung 4.15 dargestellt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die Summe der Integrale im aromatischen Bereich (vier Protonen), dass innerhalb der Reaktion eine Dearomatisierung stattgefunden haben muss. Dieser Verdacht wird nur noch weiter durch die Anzahl der aromatischen Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bekräftigt. Bei einer chemischen Verschiebung von 5.4 ppm ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Signal für olefinische Protonen (H-a) mit einem Integral von zwei zu sehen. Durch 2D-NMR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass diese beiden Protonen an benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden sein müssen. Das Alkin ist vollständig zu  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen abreagiert, wobei durch

## 4 Experimenteller Teil

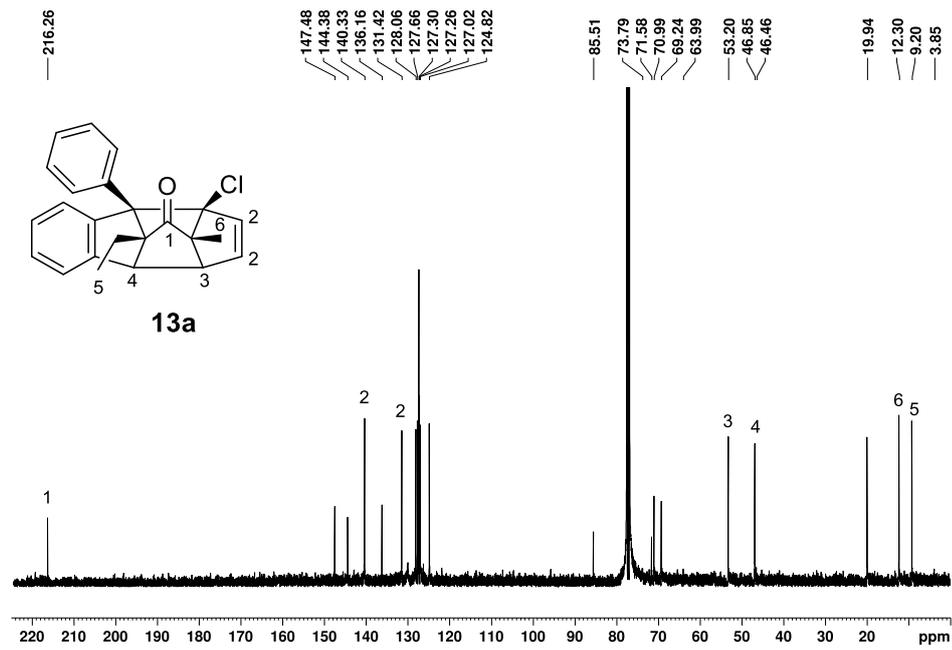
2D-NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte, dass eine Bindung zu dem Carbonylkohlenstoff und eine Bindung zu dem aromatische Ring aus **11a** ausgebildet wurde. Es muss innerhalb der Reaktion demnach ein Acylshift stattgefunden haben, welcher aus mechanistischer Sicht von sehr großem Interesse ist. Beim Zusammenführen aller gewonnenen Erkenntnisse, konnte das Produkt als Polycyclus **13a** identifiziert werden. Wie schon zuvor bei dem Phenylpropargylether entsteht auch bei dem Naphthylanalogon in der Gold(I)-katalysierten Reaktion mit einem Alkin als Kohlenstoffnukleophil ein sehr komplexer Polycyclus. In nur einem einzigen Reaktionsschritt werden dabei sechs neue C–C-Bindungen geknüpft.



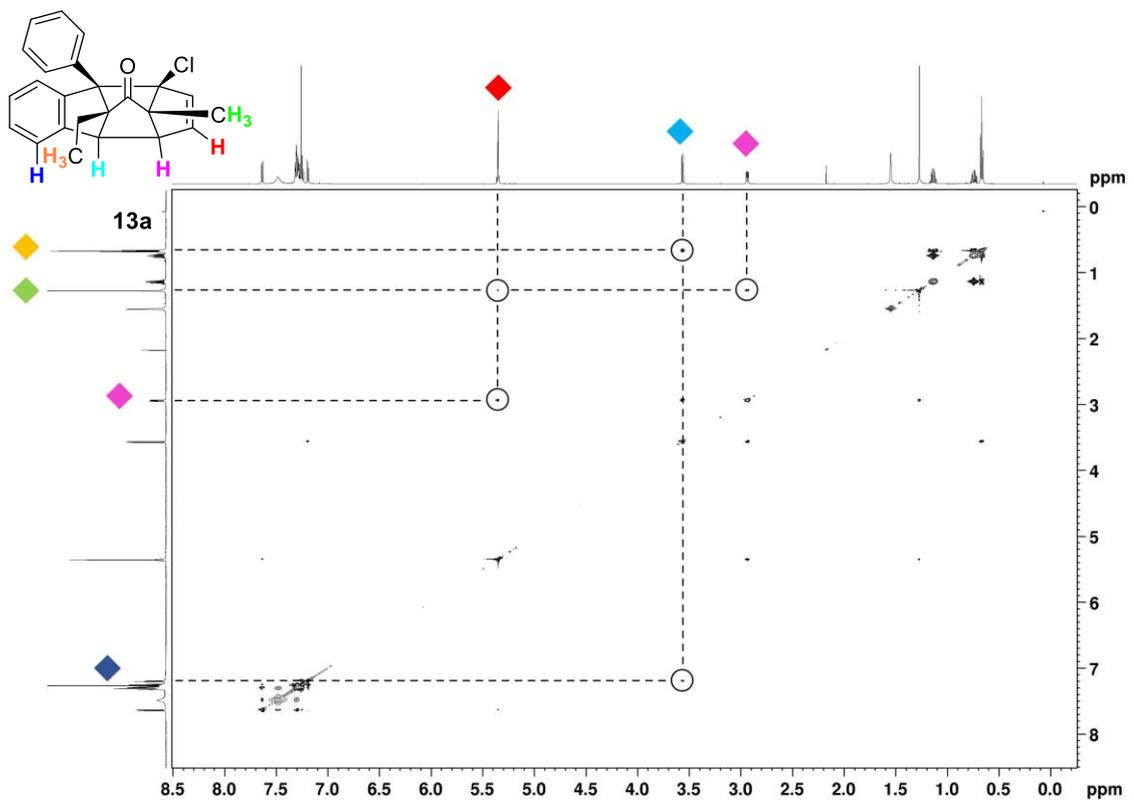
**Schema 4.8:** Gold(I)-katalysierte Reaktion des 1-Naphthylpropargylethers **11a** mit dem Alkin **5h** zu dem Polycyclus **13a**.



**Abbildung 4.13:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **13a** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 400 MHz. Die Zuordnung ausgewählter Signale wird durch Buchstaben gekennzeichnet.



**Abbildung 4.14:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **13a** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 100 MHz. Die Zuordnung ausgewählter Signale wird durch Zahlen gekennzeichnet.



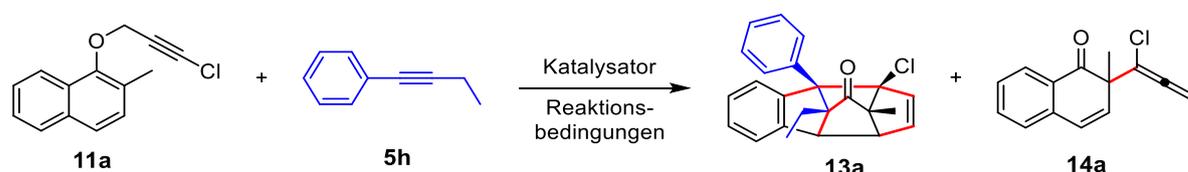
**Abbildung 4.15:** NOESY-NMR-Spektrum des Polycyclus **13a** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 600 MHz bei Raumtemperatur. Die Korrelationen der benachbarten Protonen sind farbig markiert.

#### 4.1.2.2 Reaktionsoptimierung

Da die Reaktion im ersten NMR-Experiment nur mit einer Ausbeute von 44% abgelaufen ist, wurde im nächsten Schritt eine Reaktionsoptimierung durchgeführt (Tabelle 4.2). Bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen wird nach dem in Kapitel 3.1.2.1 beschriebenen, strategischen Konzept von Hashmi *et al.* vorgegangen.<sup>[88]</sup> Als Ausgangsmaterialien wurden der 1-Naphthylpropargylether **11a** und das Alkin **5h** genutzt. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für vier Stunden in deuteriertem Chloroform mit 5 mol% des Katalysators durchgeführt. Im ersten Schritt der Reaktionsoptimierung wurden die Gegenionen unter Verwendung der Liganden JohnPhosAuCl und IPrAuCl variiert (Einträge 2–6). Hierbei ist eine große Abhängigkeit der Ausbeuten von den Gegenionen zu beobachten. Wird zum Beispiel BArF<sub>24</sub><sup>-</sup> als Gegenion eingesetzt, kann das gewünschte Produkt mit beiden Gold-Komplexen nicht gebildet werden (Einträge 4 und 6). Es ist ein anderes Hauptprodukt zu sehen, wobei es sich um das Allenen **14a** handelt. Letzteres ist ein Zwischenprodukt der Reaktion, was aus den vorherigen Beobachtungen der Phenylpropargylether abgeleitet werden kann. Das Gegenion SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> führt bei beiden Liganden zu den höchsten Ausbeuten und wird daher in den nachfolgenden Optimierungen, sofern möglich, als Gegenion eingesetzt. Hervorzuheben gilt noch, dass bei allen Kombinationen die Ausbeute von 44% aus dem ersten Experiment nicht übertroffen wurde. Der NHC-Ligand IPr katalysiert die Reaktion im Vergleich zu JohnPhos mit schlechteren Ausbeuten. Werden andere Buchwald-Liganden eingesetzt, kann bei großen Liganden, wie zum Beispiel <sup>t</sup>BuXPhosAuNTf<sub>2</sub> oder auch BrettPhosAuNTf<sub>2</sub>, das Produkt mit einer Ausbeute von maximal 11% gebildet werden (Einträge 7–10). Hier ist noch ein Anteil an Zwischenprodukt **14a** von 38% vorhanden. Andere Phosphin-Liganden wie Triphenylphosphin oder Trimethylphosphin erhöhen die Ausbeute an Produkt **13a** nicht (Einträge 11–12). Der Gold(III)-Katalysator führt selektiv zur Bildung des Zwischenproduktes **14a** mit einer Ausbeute von 90% (Eintrag 13). Wie schon aus den vorhergegangenen Kapiteln bekannt, eignet sich dieser Katalysator zur Isolierung des Zwischenproduktes **14a**, was durch einen präparativen Ansatz mit einer Ausbeute von 98% an **14a** bestätigt werden konnte. Bei allen Variationen der Liganden und Gegenionen ist zu beachten, dass die Reaktionszeit stark variiert. Während für [JohnPhosAu(NCMe)]SbF<sub>6</sub> zur vollständigen Umsetzung der Edukte zum gewünschten Polycyclus **11a** nur eine Reaktionszeit von vier Stunden benötigt wird, beträgt die Reaktionszeit bei den anderen Katalysatoren meistens 24 Stunden. Zuletzt wurde der Einfluss des Lösungsmittels bei der Reaktion genauer evaluiert, wobei die Ausbeuten sowohl in DCM als auch in DCE nicht verbessert wurden (Einträge 14–15). Eine erfolgreiche Ausbeuteerhöhung konnte bei der Veränderung der stöchiometrischen Äquivalente der Edukte erzielt werden. Wird der 1-Naphthylpropargylether **11a** in einem zweifachen Überschuss eingesetzt, so kann das Produkt **13a** mit einer Ausbeute von 51% gebildet werden (Eintrag 16). Nach diesen

Experimenten konnten die optimierten Reaktionsbedingungen wie folgt festgelegt werden: Der 1-Naphthylpropargylether **11a** und das Alkin **5h** werden in einem Verhältnis von 2/1 mit 5 mol% [JohnPhosAu(NCMe)]SbF<sub>6</sub> als Katalysator umgesetzt. Außerdem wird die Reaktion in Chloroform bei Raumtemperatur für vier Stunden durchgeführt.

**Tabelle 4.2:** Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Gold-katalysierte Reaktion von **11a** mit **5h**.<sup>a</sup>



Eintrag	Katalysator	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]	
			Cyclus <b>13a</b>	Allenen <b>14a</b>
1	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> (5 mol%)	RT, 4 h, CDCl <sub>3</sub>	44	--
2	JohnPhosAuCl (5 mol%)/ AgSbF <sub>6</sub> (10 mol%)	RT, 4 h, CDCl <sub>3</sub>	27	--
3	JohnPhosAuCl (5 mol%)/ AgNTf <sub>2</sub> (10 mol%)	RT, 12 h, CDCl <sub>3</sub>	18	--
4	JohnPhosAuCl (5 mol%)/ NaBARF <sub>24</sub> (10 mol%)	RT, 4 h, CDCl <sub>3</sub>	--	61
5	IPrAuCl (5 mol%)/ AgSbF <sub>6</sub> (10 mol%)	RT, 24 h, CDCl <sub>3</sub>	22	--
6	IPrAuCl (5 mol%)/ NaBARF <sub>24</sub> (10 mol%)	RT, 24 h, CDCl <sub>3</sub>	--	44
7	XPhosAu(NCMe)SbF <sub>6</sub> (5 mol%)	RT, 24 h, CDCl <sub>3</sub>	33	--
8	BrettPhosAuNTf <sub>2</sub> (5 mol%)	RT, 24 h, CDCl <sub>3</sub>	11	38
9	<sup>t</sup> BuXPhosAuNTf <sub>2</sub> (5 mol%)	RT, 24 h, CDCl <sub>3</sub>	10	38
10	CyJohnPhosAuCl (5 mol%)/ AgSbF <sub>6</sub> (10 mol%)	RT, 24 h, CDCl <sub>3</sub>	40	--
11	Ph <sub>3</sub> PAuCl (5 mol%)/ AgSbF <sub>6</sub> (10 mol%)	RT, 24 h, CDCl <sub>3</sub>	23	--
12	Me <sub>3</sub> PAuCl (5 mol%)/ AgSbF <sub>6</sub> (10 mol%)	RT, 24 h, CDCl <sub>3</sub>	14	--
13	Dichloro(2-picolinato)gold(III) (5 mol%)	RT, 24 h, CDCl <sub>3</sub>	--	90
14	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> (5 mol%)	RT, 4 h, DCM	22	--
15	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> (5 mol%)	RT, 4 h, DCE	20	--
16 <sup>b</sup>	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> (5 mol%)	RT, 4 h, CDCl <sub>3</sub>	51	--

<sup>a</sup> Ausbeuten wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie durch Nutzung von Hexamethylbenzol als internem Standard ermittelt. Falls nicht anders erwähnt, beträgt die Konzentration des 1-Naphthylpropargylethers **11a** 0.1 M und Alkin **5h** wurde in 1 Moläquivalenten eingesetzt.

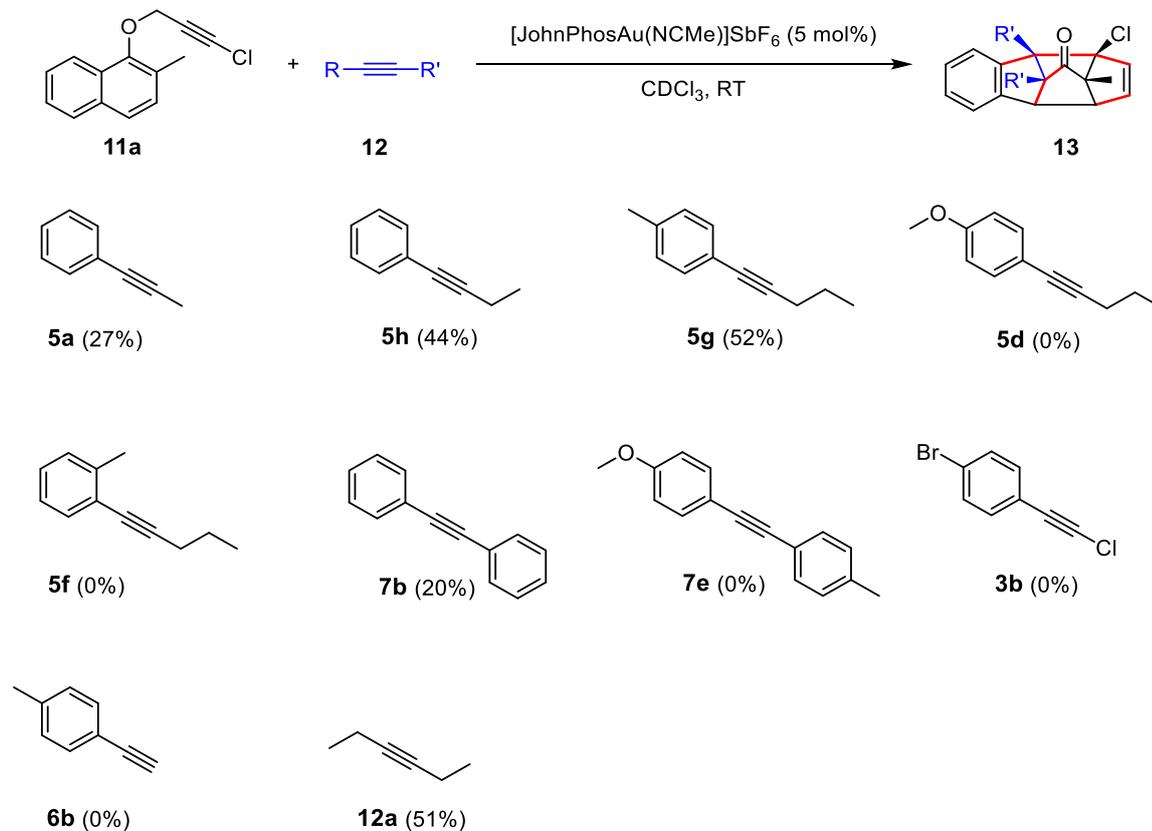
<sup>b</sup> 2 Moläquivalente von 1-Naphthylpropargylether **11a** wurden eingesetzt.

#### 4.1.2.3 Anwendungsbreite

Nachdem die optimalen Reaktionsbedingungen durch NMR-Experimente aufgedeckt wurden, wurde die Bandbreite der möglich einsetzbaren Edukte untersucht, indem die Arylalkine variiert wurden (Schema 4.9). Dafür wurden zunächst NMR-Experimente durchgeführt, wonach dann bei erfolgreichem Umsatz die präparativen Ansätze inklusive der Isolierung der Produkte erfolgte. Neben 1-Phenyl-1-butin (**5h**) wurden auch noch andere Arylalkylalkine getestet. Wird wie bei 1-Phenyl-1-propin (**5a**) eine kürzere Alkylkette in der

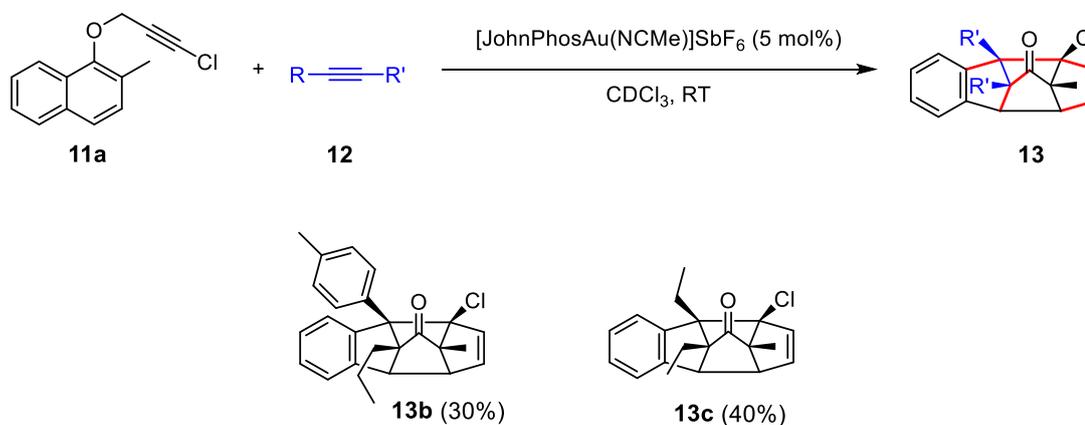
## 4 Experimenteller Teil

Reaktion eingesetzt, ist eine signifikante Verringerung der NMR-Ausbeute auf 27% zu beobachten. Das Anbringen einer Methylgruppe in *para*-Position bringt eine Erhöhung der Ausbeute mit sich (**5g**). Wird eine elektronenschiebende Gruppe am Phenylring substituiert, kann lediglich die Bildung des Allenens **14a** erreicht werden. Das Alkin **5d** hat sich dabei jedoch vollständig umgesetzt, wobei kein selektives Produkt gebildet wurde, sondern eine Polymerisation von statten geht. Das Einführen einer Methylgruppe in *ortho*-Position bringt dieselben Ergebnisse hervor, wie bei der zuvor beschriebenen Reaktion mit Alkin **5d**. Die Nutzung des Diarylalkins **7e** führt zur Bildung eines Produktgemisches, wobei kein Produkt mit mehr als 5% NMR-Ausbeute gebildet wird. Bei der Reaktion mit Diphenylethin (**7b**) wird das gewünschte Produkt zwar gebildet, allerdings kann im NMR-Experiment nur eine Ausbeute von ca. 20% festgestellt werden, weshalb ein präparativer Ansatz nicht aussichtsreich wäre. Hier werden mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Vielzahl an Produkten und Polymeren gebildet, welche im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht identifizierbar sind. Das Chloralkin **3b** und das terminale Alkin **6b** können in der intermolekularen Reaktion nicht eingesetzt werden. Hier entsteht alleinig das Allenen **14a**. Zuletzt wurde ein Dialkylalkin **12a** in der Reaktion eingesetzt, wobei das gewünschte Produkt mit einer NMR-Ausbeute von 51% gebildet werden konnte.



**Schema 4.9:** In der Gold(I)-katalysierten Reaktion mit dem 1-Naphthylpropargylether **11a** im NMR-Experiment getestete Alkine. NMR-Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

In der obigen Gold(I)-katalysierten Reaktion zum Polycyclus können also Dialkylalkine und Arylalkylalkine erfolgreich eingesetzt werden. In einem präparativen Ansatz wurde jeweils ein Beispiel für die verschiedenen Alkintypen umgesetzt, wobei die Polycyclen **13b** und **13c** isoliert werden konnten (Schema 4.10). Das Produkt **13c** wurde mit einer Ausbeute von 40% gebildet, während das Produkt **13b** mit einer Ausbeute von 30% isoliert werden konnte.



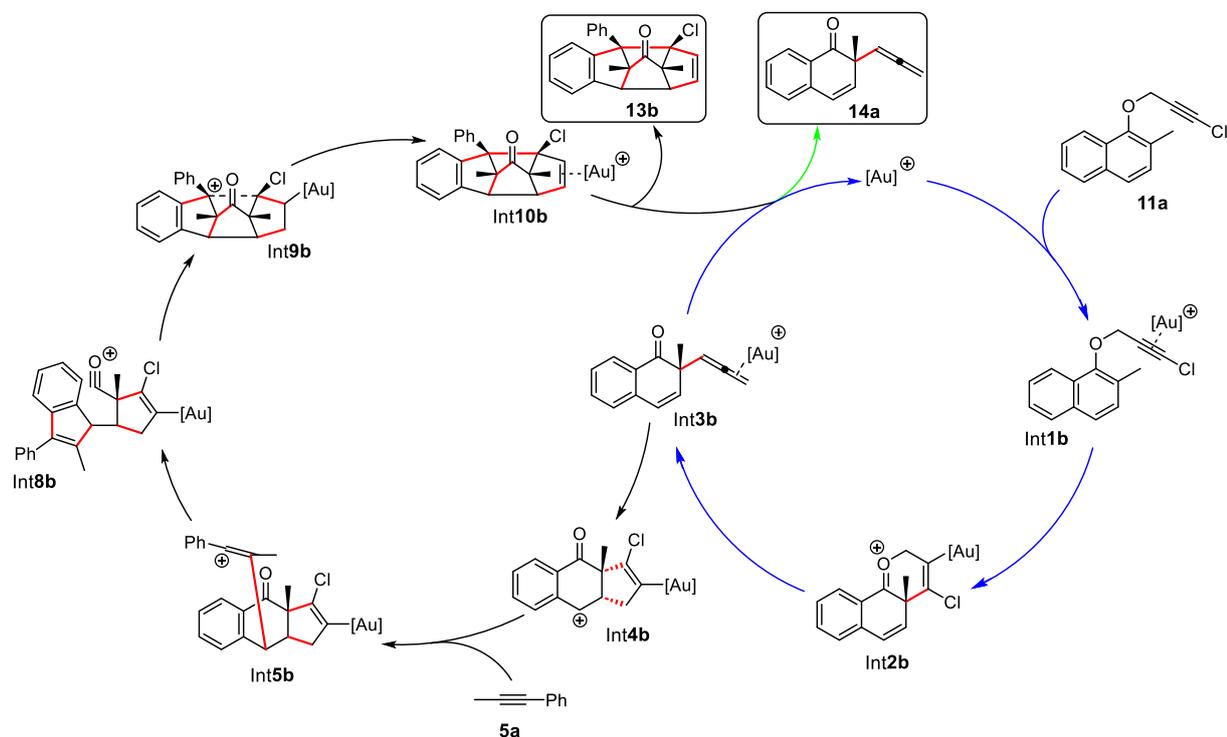
**Schema 4.10:** Anwendungsbreite der Gold(I)-katalysierten Reaktion von 1-Naphthylpropargyl-ether **11a** mit Alkinen **5g** und **12a**, zu den Polycyclen **13b** und **13c**.

#### 4.1.2.4 Mechanismus

Zur Aufklärung des Mechanismus wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt, dessen Ergebnisse in Form eines Katalysezyklus in Schema 4.11 abgebildet sind. Die erste Sequenz der Reaktion beginnt mit einer Claisen-Umlagerung zum Allen-Gold-Komplex **Int3b**. Die Umlagerung läuft nicht konzertiert, sondern über das Oxonium-Ion **Int2b** als Intermediat ab. Die Bildung des Oxonium-Ions **Int2b** ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Der Allen-Gold-Komplex **Int3b** kann dann im zweiten Schritt der Sequenz mit der nicht-aromatischen Doppelbindung cyclisieren, wobei das Benzylkation **Int4b** gebildet wird. Es findet eine 5-*endo*-Cyclisierung statt, wonach das Alkin **5a** nun das benzylstabilisierte Kation **Int4b** angreifen kann. Die Regioselektivität des Angriffs kann durch das entstehende Vinylkation **Int5b** begründet werden. Letzteres kann durch den benachbarten Phenylring stabilisiert werden und wird daher bevorzugt gebildet. Als nächstes findet eine *ipso* Substitution am Aromaten zu dem  $\sigma$ -Komplex **Int8b** statt, bei der das Vinylkation das Elektrophil und das Acylkation die Abgangsgruppe darstellt. Die Abspaltung des Acylkations kann formell als die Umkehrreaktion einer Friedel-Crafts-Acylierung gesehen werden. Da es sich bei der Friedel-Crafts-Acylierung eigentlich um eine irreversible Reaktion handelt, ist dieser neuartige Mechanismus besonders bedeutend. Prinzipiell handelt es sich bei diesem Reaktionsschritt um eine simultan ablaufende Kupplung und Spaltung einer C–C-Bindung, worauf eine 5-*endo*-Cyclisierung zum Benzylkation **Int9b** folgt. Die letzten Schritte der

## 4 Experimenteller Teil

Reaktionssequenz sind der Ringschluss und 1,2-Hydridshift. Das gewünschte Produkt **13b** kann nach einer Dekomplexierung erhalten werden.



**Schema 4.11:** Möglicher Katalysezyklus für die Gold(I)-katalysierte Dearomatisierung des Ethers **11a** zum Allenen **14a** (blauer Zyklus) und die anschließende Kupplung mit dem Alkin **5a** unter Bildung des Polycyclus **13b** als Produkt (schwarzer Zyklus).

Die Gold(I)-katalysierte Dearomatisierungsreaktion von Arylpropargylethern konnte also erfolgreich auf 1-Naphthyl-derivate ausgeweitet werden. Innerhalb der intermolekularen Reaktion mit einem Alkin kommt es zur Ausbildung eines hochkomplexen Polycyclus, welcher sowohl mit Dialkylalkinen als auch mit Arylalkylalkinen gebildet werden kann. Die mechanistischen Untersuchungen zeigten einen ungewöhnlichen Mechanismus mit einer Claisen-Umlagerung in der ersten Sequenz und einer *ipso*-Substitution am Aromaten in der zweiten Sequenz, wobei ein Vinylkation als Elektrophil und ein Acylkation als Abgangsgruppe reagiert. Insgesamt werden in nur einem einzigen Reaktionsschritt sechs neue C–C-Bindungen geknüpft.

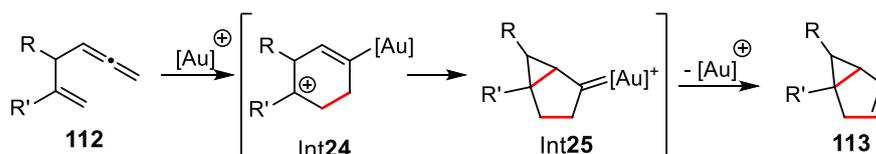
## 4.2 Gold(I)-katalysierte Reaktion von Propargylarylethern mit Nukleophilen

### 4.2.1 Gold(I)-katalysierte Reaktion von 1-Naphthylpropargylethern mit Nukleophilen

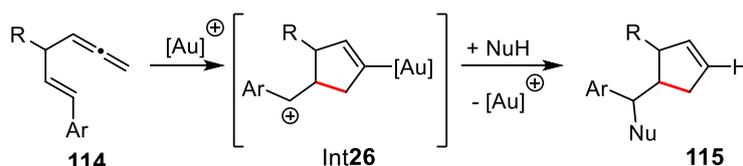
#### 4.2.1.1 Konzept und Strukturaufklärung

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Gold(I)-katalysierte Reaktion der Arylpropargylether **1** und **11** mit verschiedensten Alkinen unter Bildung von hochkomplexen Polycyclen beschrieben. Besonders faszinierend waren dabei die mechanistischen Untersuchungen der Reaktionen. Es konnten durch quantenchemische Rechnungen Kaskadenreaktionen aufgedeckt werden, bei denen zwei Katalysezyklen durchlaufen werden. Interessanterweise kann die Reaktion nach dem ersten Katalysezyklus, bei dem eine Claisen-Umlagerung zu 1,5-Allenen stattfindet, unterbrochen werden, indem der Gold(III)-Katalysator **9** eingesetzt wird. Diese Erkenntnis hat dazu geführt, die Gold-katalysierten Reaktionen von nicht-aktivierten 1,5-Allenen genauer zu untersuchen.

a) Gold(I)-katalysierte Cycloaddition von nicht-aktivierten 1,5-Allenen



b) Konzept dieser Arbeit

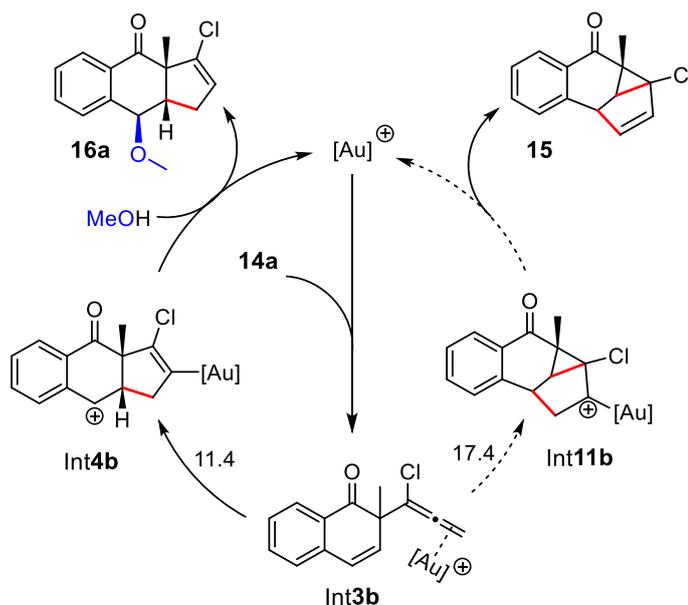


**Schema 4.12:** a) Gold(I)-katalysierte Cycloaddition von nicht-aktivierten 1,5-Allenen zu dem Bicyclus **113**. b) In dieser Arbeit herausgearbeitetes Konzept der 5-*endo*-Cyclisierung von 1,5-Allenen über ein benzylisches Carbokation, welches anschließend mit Nukleophilen zu dem Cyclus **115** reagieren kann.

Bereits veröffentlichten Gold-katalysierten Reaktionen von nicht-aktivierten 1,5-Allenen konnte entnommen werden, dass sie typischerweise in einer Cycloadditionsreaktion reagieren (Schema 4.12). Das dabei entstehende Carbokation **Int25** lagert zu dem Gold-Carben **Int26** um. Durch eine Protodesaurierung kommt es dann im letzten Reaktionsschritt typischerweise zur Ausbildung eines Bicyclus. Neben dieser Reaktion wäre allerdings noch ein zweiter Reaktionspfad denkbar, bei dem das 1,5-Allen nicht eine Cycloadditionsreaktion durchläuft, sondern eine Cyclisierung unter Ausbildung eines

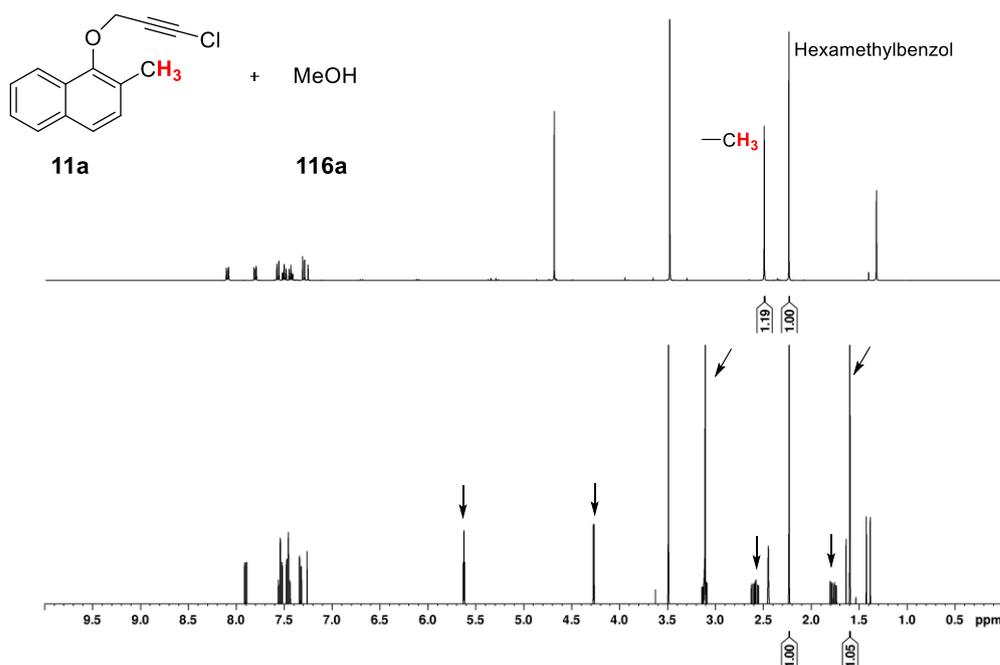
exocyclischen Carbokations Int**27**. Wird Letzteres durch die Einführung bestimmter Gruppen stabilisiert, sollte ein Angriff eines Nucleophils möglich sein. Dabei kann nach der Abspaltung des Gold-Komplexes der Fünfring **115** entstehen. Die Stabilisierung des Kations kann durch Einführung einer Doppelbindung bzw. eines Benzolrestes gewährleistet werden. Die Änderung des typischen Reaktionsverhaltens von nicht-aktivierten 1,5-Allenen von einer Cycloaddition zu einer Cyclisierung durch Design der Edukte stellt das Konzept dieses Forschungsprojektes dar.

Das oben erstellte Konzept wurde im ersten Schritt mittels quantenchemischer Rechnungen überprüft, bevor es experimentell erforscht wurde. Die beiden möglichen Reaktionswege wurden ausgehend von dem 1,5-Allen **14a** berechnet und in dem Katalysezyklus in Schema 4.13 miteinander verglichen. Zunächst koordiniert der Gold-Komplex an die Allen-Einheit des Substrats **14a**, wobei das Intermediat Int**3b** entsteht. Das Intermediat wird in den folgenden Rechnungen als Referenz verwendet und daher auf eine Energie von 0.0 kcal/mol normiert. Nachdem der Gold-Komplex an die Allen-Einheit koordiniert, sind zwei verschiedene mechanistische Wege denkbar. Einerseits kann eine [2+3]-Cycloaddition stattfinden, bei der das Intermediat Int**11b** über zwei neue C–C-Knüpfungen gebildet wird. Letzteres kann durch eine Protodesaurierung zu dem entsprechenden Produkt **15** reagieren. Andererseits kann eine 5-*endo*-Cyclisierung stattfinden, bei der über eine neue C–C-Knüpfung der Fünfring Int**4b** als Intermediat entsteht. In diesem Intermediat wird das Carbokation durch die benachbarte aromatische Einheit stabilisiert und kann in einem anschließenden Reaktionsschritt mit einem Nucleophil reagieren. Durch Abspaltung des Gold-Komplexes entsteht bei diesem Reaktionstyp der 6–6–5-Ring **16a**. Werden die beiden möglichen Reaktionspfade miteinander verglichen, fällt sofort auf, dass die Cyclisierung gegenüber der Cycloaddition eindeutig favorisiert wird. Die Änderung der freien Energie  $\Delta G$  des Übergangszustandes der Cyclisierung beträgt 11.4 kcal/mol, während diese bei der Cycloaddition mit 17.4 kcal/mol um 6 kcal/mol höher liegt. Die 5-*endo*-Cyclisierung zum Intermediat Int**4b** sollte demnach eindeutig favorisiert stattfinden und verhindert die unter Gold(I)-Katalyse typischerweise ablaufende Cycloaddition.



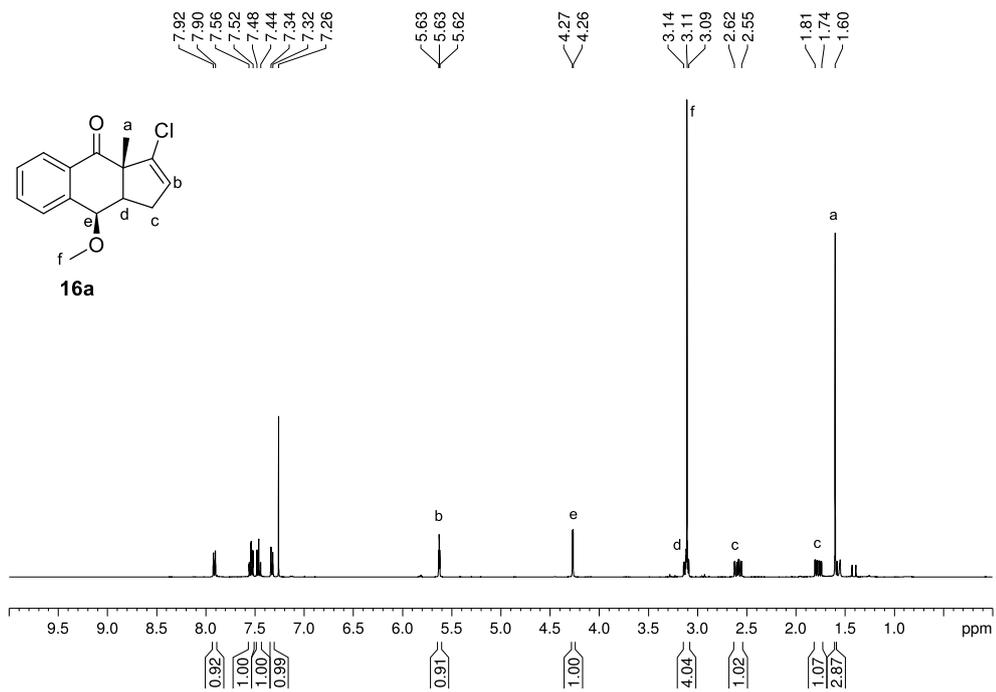
**Schema 4.13:** Durch B3LYP-D3BJ(SMD) berechneter Katalysezyklus der Gold(I)-katalysierten Reaktion des 1,5-Allenens **14a**. Die Änderungen der freien Energien  $\Delta G$  der Übergangszustände sind auf dem Reaktionspfeil zu finden und in kcal/mol in Relation zu **Int3b** angegeben.  $[Au]^+$  = JohnPhosAu<sup>+</sup>.<sup>[2]</sup>

Nachdem die quantenchemischen Rechnungen das Konzept bestätigt haben, wurde die Reaktion in einem NMR-Experiment untersucht. Dafür wurden der Ether **11a** und Methanol in deuteriertem Chloroform mit  $[JohnPhosAu(NCMe)]SbF_6$  als Katalysator in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1/2/0.05 umgesetzt (Abbildung 4.16). Um die NMR-Ausbeute zu bestimmen, wurde Hexamethylbenzol als interner Standard hinzugegeben und nach der Methode von Griffiths *et al.* integriert.<sup>[121]</sup> Nach zwei Stunden Reaktionszeit ist die Bildung zu einem einzigen Hauptprodukt mit einer NMR-Ausbeute von 88% zu sehen. Die neuen Signale deuten auf eine intermolekulare Reaktion hin und lassen die Bildung des Cyclisierungsproduktes **16a** vermuten.

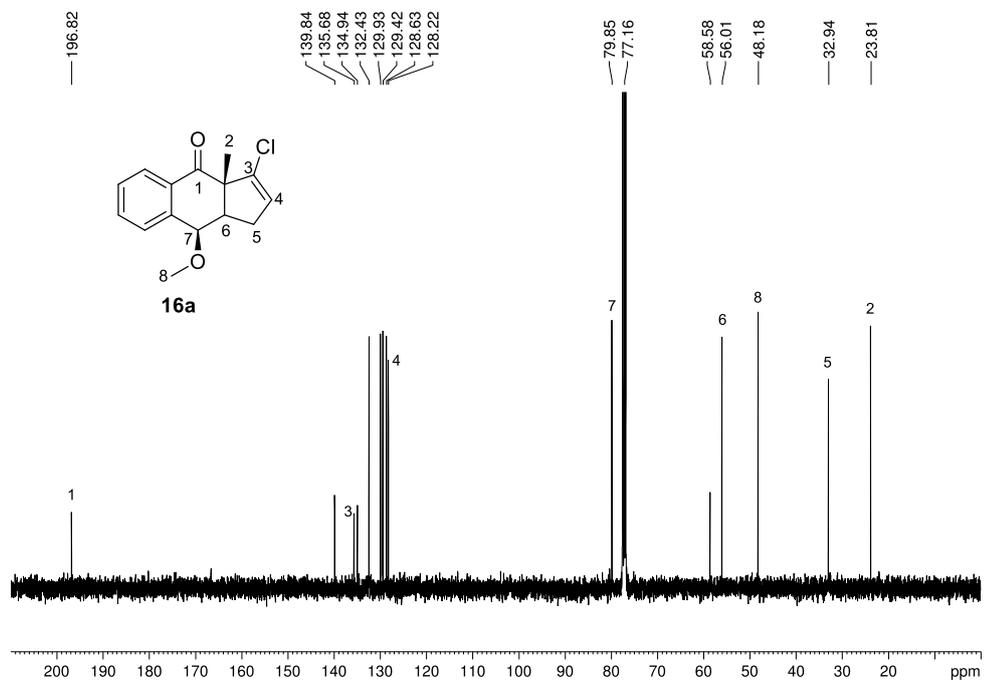


**Abbildung 4.16:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindung **11a**, Methanol und Hexamethylbenzol als internem Standard in deuteriertem Chloroform bei 400 MHz vor der Zugabe eines Katalysators (oben) und zwei Stunden nach der Zugabe von 5 mol% [JohnPhosAu(NCMe)]SbF<sub>6</sub> bei Raumtemperatur (unten). Neue, zum Hauptprodukt gehörige Signale sind mit Pfeilen markiert.

Um die Struktur des gebildeten Produktes endgültig aufzuklären, wurde das Experiment im präparativen Maßstab wiederholt und von dem isolierten Produkt eine vollständige analytische Charakterisierung durchgeführt, wobei das Hauptprodukt als 6–6–5-Tricyclus **16a** identifiziert werden konnte. Das HR-Massenspektrum bestätigt, dass bei der Reaktion eine intermolekulare Reaktion zwischen dem 1-Naphthylpropargylether **11a** und Methanol abgelaufen ist. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gibt es vier Signale, die bei genauerer Betrachtung einen Hinweis auf die mögliche Struktur der Verbindung liefern (Abbildung 4.17). Die Methylgruppe (H-a) aus **11a** ist stark ins Hochfeld verschoben, was vermuten lässt, dass sie an einem sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom gebunden ist. Diese Vermutung konnte durch die Auswertung des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums belegt werden, was bedeutet, dass der Benzolring dearomatisiert wurde. Das kann auch durch das charakteristische Signal des Carbonylkohlenstoffes (C-1) im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bestätigt werden (Abbildung 4.18). Ein weiteres Indiz für die Dearomatisierung ist die hohe Anzahl an Protonen im aliphatischen Bereich. Hier sind zwei Signale (H-c) zu sehen, die eine große Aufspaltung aufweisen und darauf hindeuten, dass ein Fünfring mit einer Methylengruppe vorliegt, bei der eine diastereotopie Aufspaltung der beiden Protonen stattfindet.



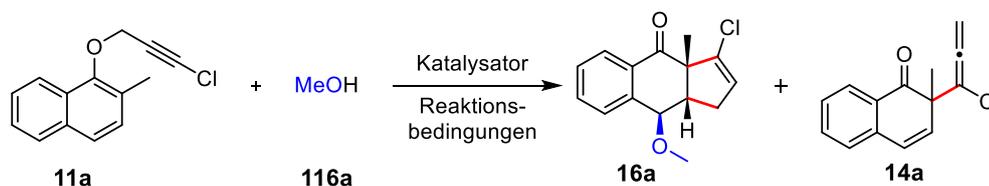
**Abbildung 4.17:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **16a** aufgenommen in CDCl<sub>3</sub> bei 400 MHz. Die Zuordnung ausgewählter Signale wird durch Buchstaben gekennzeichnet.



**Abbildung 4.18:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung **16a** aufgenommen in CDCl<sub>3</sub> bei 100 MHz. Die Zuordnung ausgewählter Signale wird durch Zahlen gekennzeichnet.

#### 4.2.1.2 Reaktionsoptimierung

Nach der Aufklärung der Struktur wurde eine Optimierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt (Tabelle 4.3). Die Reaktion von 1-Naphthylpropargylether **11a** mit Methanol wurde hierfür als Standard in deuteriertem Chloroform in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1/2 bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Konzentration von 1-Naphthylpropargylether **11a** beträgt 0.1 M und der Katalysator wurde mit 5 mol% eingesetzt. Zunächst wurden wie zuvor schon beschrieben nach der Methode von Hashmi *et al.*<sup>[88]</sup> zuerst die Gegenionen mit den Liganden JohnPhos und IPr variiert (Einträge 2–7). Dabei konnte festgestellt werden, dass es sich bei  $\text{SbF}_6^-$  um das Gegenion mit den besten Ausbeuten handelt. Wird  $\text{BARF}_{24}^-$  als Gegenion eingesetzt, kann ein vollständiger Umsatz des Eduktes beobachtet werden, wobei neben dem gewünschten 6–6–5-Tricyclus **16a** noch ein zweites Produkt zu sehen ist. Dabei handelt es sich um ein Zwischenprodukt, das Allenen **14a**, was durch die vorherigen Experimente aus Kapitel 4.1.2.2 schnell identifiziert werden konnte. Somit ist die Reaktion bei der Nutzung von  $\text{BARF}_{24}^-$  als Gegenion noch nicht vollständig zum Produkt abgelaufen und benötigt eine längere Reaktionsdauer. Ein Vergleich der beiden Liganden zeigt, dass der Buchwald-Ligand JohnPhos bessere Ausbeuten hervorbringt als der NHC-Ligand IPr (Einträge 1–7). Nachdem  $\text{SbF}_6^-$  als bestes Gegenion identifiziert wurde, wurden nun die Liganden, sofern möglich, mit dem oben genannten Gegenion variiert. Werden andere Phosphin-Liganden verwendet, kann keine Verbesserung der Ausbeute festgestellt werden (Einträge 8–13). Erwähnenswert ist hier allerdings, dass die Ausbeuten bei allen Buchwald-Liganden bei über 70% liegt, was die Zuverlässigkeit der Reaktion widerspiegelt (Einträge 8–11). Bei Trimethylphosphin als Ligand ist keine Bildung des Produktes, sondern lediglich des Allenens **14a** zu beobachten (Eintrag 13). Wie schon in den vorherigen Kapiteln beobachtet werden konnte, entsteht bei der Reaktion mit dem Gold(III)-Katalysator ausschließlich das Allenen **14a** in guten Ausbeuten (Eintrag 14). Da die Änderung der Liganden keine Verbesserung der Ausbeute offenbart hat, wurde  $[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$  für diese Reaktion als Katalysator ausgewählt. Die Änderung des Lösungsmittels zu DCM oder DCE zeigt auch keine Erhöhung der Ausbeute (Einträge 15–16), ebenso wenig, wie die Änderung des stöchiometrischen Verhältnisses von Methanol oder des Katalysators (Einträge 17–20). Diese Ergebnisse haben zur folgenden Erkenntnis für die optimierten Reaktionsbedingungen geführt: Der 1-Naphthylpropargylether **11a** (0.1 M) wird in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1/2 mit dem Nukleophil in Chloroform bei Raumtemperatur für zwei Stunden mit 5 mol%  $[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$  als Katalysator umgesetzt.

**Tabelle 4.3:** Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Gold-katalysierte Reaktion von **11a** mit Methanol.<sup>a</sup>

Eintrag	Katalysator	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]	
			Cyclus <b>16a</b>	Allenen <b>14a</b>
1	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub> <sup>[122]</sup>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	88	--
2	JohnPhosAuCl/ AgSbF <sub>6</sub>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	75	--
3	JohnPhosAuCl/ AgNTf <sub>2</sub> <sup>[123]</sup>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	55	--
4	JohnPhosAuCl/ NaBARF <sub>24</sub>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	36	46
5	IPrAuCl <sup>[123]</sup> / AgSbF <sub>6</sub>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	61	--
6	IPrAuCl/ AgNTf <sub>2</sub>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	55	--
7	IPrAuCl <sup>[123]</sup> / NaBARF <sub>24</sub>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	31	36
8	<sup>t</sup> BuXPhosAuNTf <sub>2</sub> <sup>[123]</sup>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	79	--
9	CyJohnPhosAuCl/ AgSbF <sub>6</sub>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	76	--
10	XPhosAu(NCMe)SbF <sub>6</sub>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	78	--
11	BrettPhosAuNTf <sub>2</sub>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	80	--
12	Ph <sub>3</sub> PAuCl/ AgSbF <sub>6</sub>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	65	--
13	Me <sub>3</sub> PAuCl (5 mol%)/ AgSbF <sub>6</sub> (10 mol%)	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	--	57
14	Dichloro(2-picolinato)gold(III) <sup>[124]</sup>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	--	88
15	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	RT, 2 h, DCM	82	--
16	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	RT, 2 h, DCE	53	--
17 <sup>b</sup>	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	56	--
18 <sup>c</sup>	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	84	--
19 <sup>d</sup>	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	83	--
20 <sup>e</sup>	[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	RT, 2 h, CDCl <sub>3</sub>	23	60

<sup>a</sup> Ausbeuten wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie durch Nutzung von Hexamethylbenzol als internem Standard ermittelt. Falls nicht anders erwähnt, beträgt die Konzentration des 1-Naphthylpropargylethers **11a** 0.1 M und Methanol wurde in 2 Moläquivalenten eingesetzt.

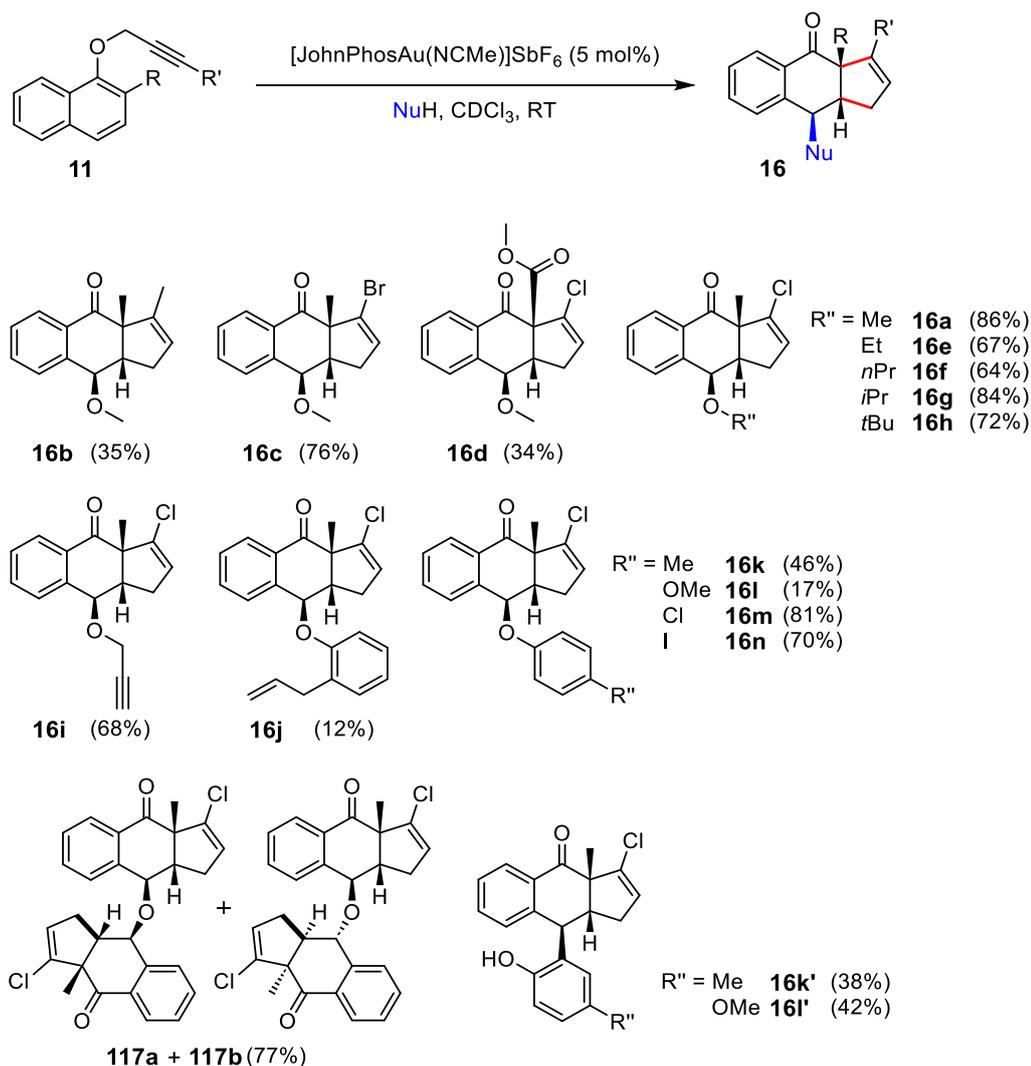
<sup>b</sup> 1 Moläquivalente von Methanol wurde eingesetzt. <sup>c</sup> 3 Moläquivalente von Methanol wurde eingesetzt

<sup>d</sup> 2.5 mol% Katalysator wurden eingesetzt. <sup>e</sup> 1 mol% Katalysator wurde eingesetzt.

#### 4.2.1.3 Anwendungsbreite

Da das Strukturmotiv des Produktes **16a** auch in Naturprodukten wie zum Beispiel Sterostrein oder Podophyllonen vorhanden ist, ist die Erkundung der Anwendungsbreite der Reaktion von besonders großem Interesse (Schema 4.14). Neben dem Chloracetylen **11a** können in der Reaktion auch das entsprechende Methylacetylen **11b** und das Bromacetylen **11c** verwendet werden. Hierbei ist auffällig, dass die Halogenalkyne eine deutlich bessere Ausbeute erzielen als das analoge Alkylalkin. Weiterhin ist interessant, dass neben der Methylgruppe in 2-Position auch ein Ester als funktionelle Gruppe toleriert wird, wobei in nachfolgenden Reaktionen eine große Bandbreite an Funktionalisierungen möglich wäre. Als

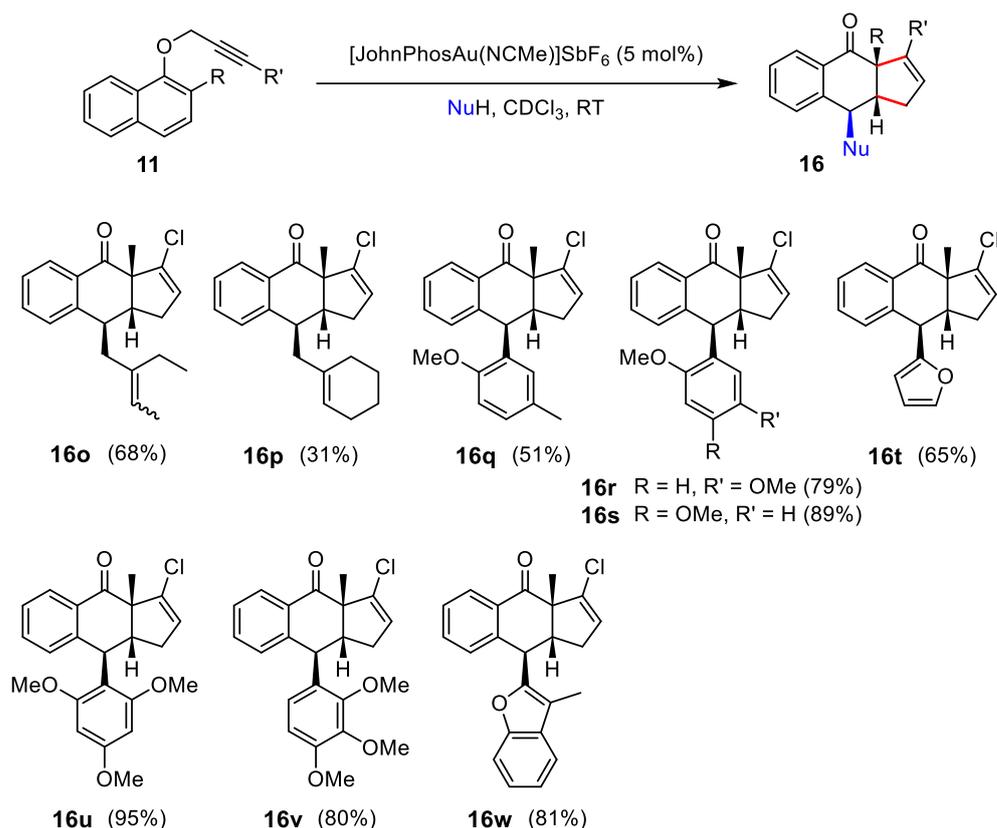
Nukleophile wurden zunächst Sauerstoffnukleophile in der Reaktion getestet. Neben Methanol eignen sich viele andere aliphatische Alkohole in dieser Reaktion, wobei die Produkte in Ausbeuten von 60-80% isoliert werden konnten (**16e-h**). Auch Propargylalkohol kann als Nukleophil eingesetzt werden, wobei das Produkt **16i** Funktionalisierungen an der Alkin-Einheit ermöglicht. Ein weiterer Erfolg ist die Möglichkeit Phenol-Derivate in der Reaktion einsetzen zu können. In *para*-Position werden hier Substituenten, wie eine Methylgruppe (**16k**), eine Methoxygruppe (**16l**) oder Halogene (**16m-n**) toleriert. Ein elektronenreicher Aromat, wie zum Beispiel 4-Methoxyphenol liefert bei einem Angriff über das Sauerstoffatom allerdings nur sehr geringe Ausbeuten von 17%. Auch die Nutzung von 2-Allylphenol bringt nur eine geringe Ausbeute von 12% hervor. Da 2-Allylphenol neben dem Sauerstoffatom noch ein zweites Nukleophil (Doppelbindung der Allylgruppe) besitzt, finden hier wahrscheinlich Polymerisationen statt, die die geringe Ausbeute erklären. Für mechanistische Untersuchungen wurde der 1-Naphthylpropargylether **11a** ohne die Zugabe eines Nukleophils in der Gold(I)-Katalyse untersucht. Hier wurde die Hypothese aufgestellt, dass das entstandene benzyliche Kation intramolekular zu einem Bicyclus reagiert, wie es für 1,5-Allenene aus den vorangegangenen Arbeiten bekannt ist. Das Ergebnis dieser Untersuchung sind die beiden Diastereomere **117a-b**, die mittels Massenspektrometrie identifiziert wurden. Diese Produkte werden wahrscheinlich durch eine Reaktion des benzylichen Kations mit Wasser aus dem Lösungsmittel gebildet. Der dabei entstandene Alkohol kann dann als Nukleophil in der Reaktion mit einem weiteren benzylichen Kation fungieren.



**Schema 4.14:** Anwendungsbreite der Gold(I)-katalysierten Reaktion der 1-Naphthylpropargyl-ether **11** mit verschiedenen Sauerstoffnucleophilen unter den optimierten Reaktionsbedingungen.<sup>[2]</sup>

Da die Reaktion mit 4-Methoxyphenol eine sehr niedrige Ausbeute an Produkt **16l** hervorbrachte, wurde sie noch einmal in einem NMR-Experiment wiederholt. Hierbei konnte schnell die Bildung eines zweiten Hauptproduktes festgestellt werden, welches anschließend in einem präparativen Ansatz isoliert wurde. Die NMR-spektroskopische Auswertung zeigte, dass es sich um das Produkt **16l'** handelt (Schema 4.14). Bei der Gold(I)-katalysierten Reaktion von 1-Naphthylpropargylethern mit Nucleophilen kann also bei einem elektronenreichen Phenolderivat nicht nur das Sauerstoffatom als Nucleophil angreifen, sondern auch ein Kohlenstoffatom des aromatischen Ringsystems. Mit diesen neuen Erkenntnissen wurde die Reaktion mit 4-Methylphenol erneut durchgeführt. Auch hier kann das über den Kohlenstoff verbrückte Produkt **16k'** isoliert werden. Weitere Kohlenstoff-Nucleophile wurden dann mit dem Ziel, das benzyliche Kation abzufangen, eingesetzt (Schema 4.15). Erfreulicherweise konnten dabei elektronenreiche Aromaten und

Alkene verwendet werden, welche in einer Abfolge von Addition und Protodesaurierung reagieren. Die Reaktion mit elektronenreichen Aromaten ist formell gesehen eine Friedel-Crafts-Alkylierung, die nach den Regeln der Zweitsubstitution an Aromaten abläuft. Dabei kann folgende Tendenz erkannt werden: Je elektronreicher der Aromat, desto höher ist die Ausbeute. So kann zum Beispiel bei der Nutzung von 1,3,5-Trimethoxybenzol eine präparative Ausbeute von 95% erreicht werden (**16u**). Die Reaktion von **11a** mit Alkenen führt unter Migration der Doppelbindung zur Bildung von Regioisomeren (**16o-p**).

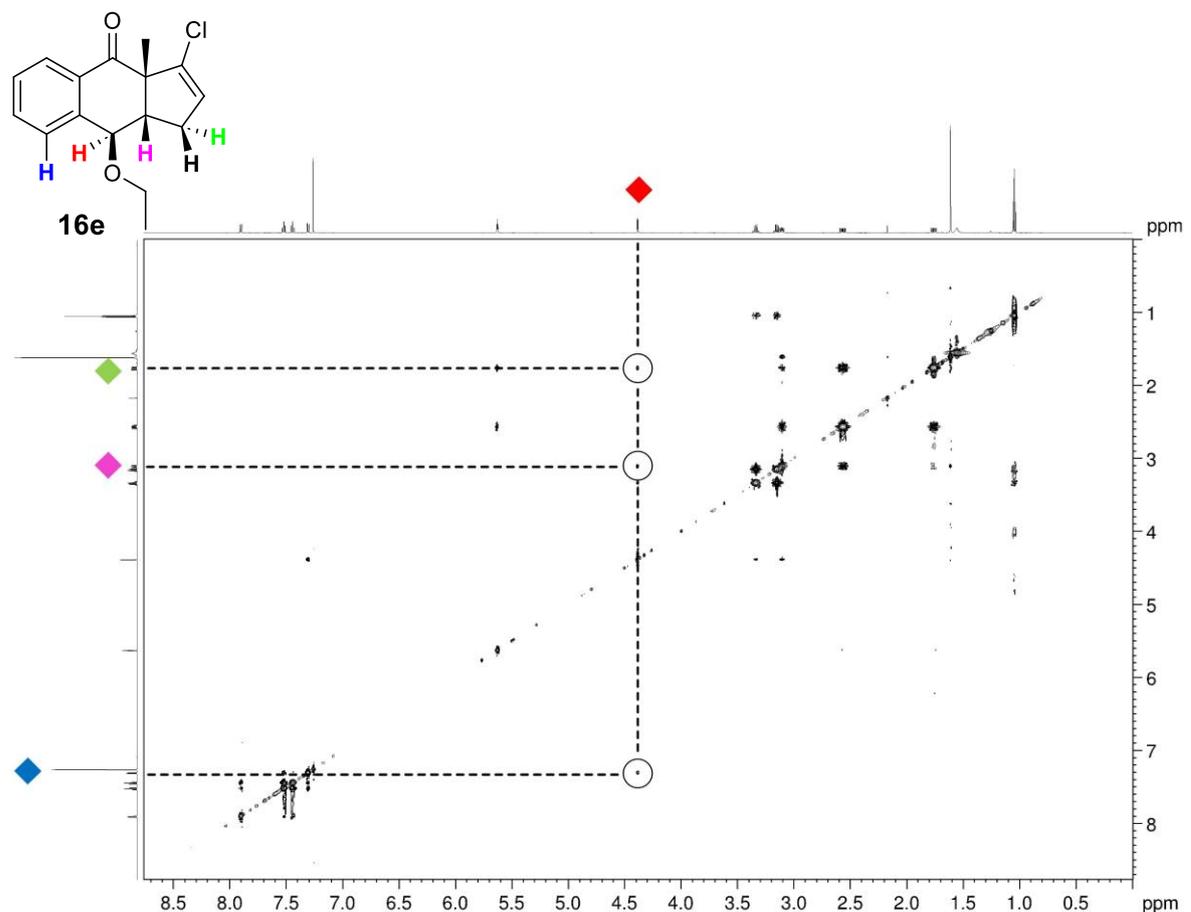


**Schema 4.15:** Anwendungsbreite der Gold(I)-katalysierten Reaktion der 1-Naphthylpropargylether **11** mit verschiedenen Kohlenstoffnucleophilen unter den optimierten Reaktionsbedingungen.<sup>[2]</sup>

Da die Reaktion im präparativen Maßstab Ausbeuten bis zu 95% erreicht, wurde als nächstes ein Scale-Up untersucht. Dafür wurde der 1-Naphthylpropargylether **11a** mit einer Stoffmenge von 1 mmol mit Methanol als Nucleophil umgesetzt. Die restlichen Reaktionsbedingungen wurden analog zu den Optimierungen eingehalten. Nach einer Reaktionszeit von nur zwei Stunden konnte laut Dünnschichtchromatographie ein vollständiger Umsatz des limitierenden Eduktes erkannt werden und die Reaktion wurde somit unterbrochen und aufgearbeitet. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung konnte das Produkt **16a** mit einer Ausbeute von 81% isoliert werden. Bemerkenswert ist,

dass diese Ausbeute vergleichbar ist mit der aus dem kleineren Ansatz (86%). Der Scale-Up ist also ohne Probleme möglich und kann eventuell noch weiter erhöht werden.

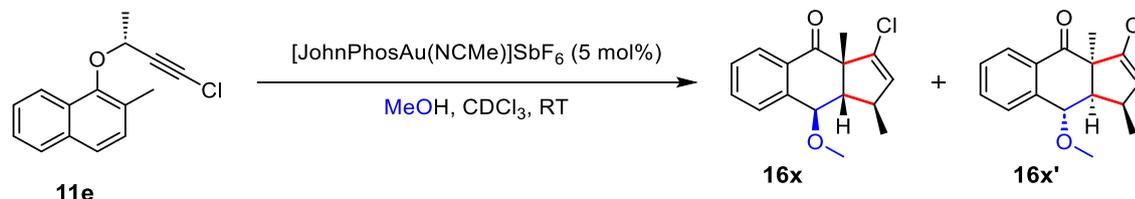
Neben der vielseitigen Anwendungsbreite ist diese Reaktion außerdem aufgrund ihrer exzellenten Diastereoselektivität von großem Interesse. Von allen Produkten konnte nur ein einziges Diastereomer als Enantiomerenpaar isoliert werden, was mittels NOESY-Spektren des Produktes **16e** nachgewiesen werden konnte (Abbildung 4.19). Hier ist bei beiden Produkten eindeutig eine Wechselwirkung zwischen dem aliphatischen Proton (rot) und einem Proton der Methylengruppe (grün) zu beobachten. Die Wechselwirkung mit dem zweiten Proton der Methylengruppe (schwarz) bleibt aus.



**Abbildung 4.19:** NOESY NMR-Spektrum der Verbindung **16e** in  $\text{CDCl}_3$  bei 600 MHz bei Raumtemperatur. Die Korrelationen der benachbarten Protonen sind farbige markiert.

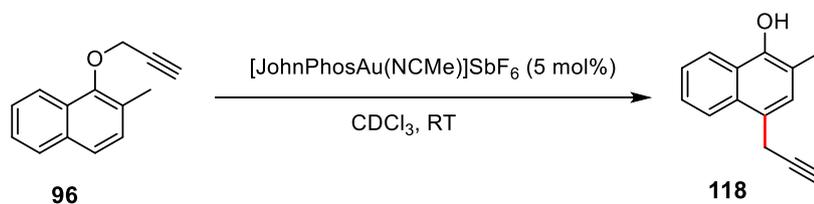
## 4 Experimenteller Teil

In einem Versuch bei der Reaktion ein enantiomerenreines Produkt zu erhalten, wurde an der Propargyleinheit des Halogenacetylen **11** ein stereogenes Zentrum eingeführt. Durch Einführung eines Stereozentrums an der Propargyl-Einheit der Verbindung **11e** konnten die entsprechenden Produkte **16x** bzw. **16x'** als Diastereomere mit einem Verhältnis 60/40 isoliert werden. Das Stereozentrum an der Propargyl-Einheit hat also kaum Einfluss auf die Diastereoselektivität der Reaktion (Schema 4.16).



**Schema 4.16:** Gold(I)-katalysierte Reaktion von 1-Naphthylpropargylether **11e** mit Methanol unter den optimierten Reaktionsbedingungen zu den Diastereomeren **16x** und **16x'**.

Wie zuvor schon erwähnt, werden bei dieser Reaktion verschiedene Substituenten an der Alkin-Einheit von **11** toleriert. Interessanterweise entsteht bei der Reaktion des terminalen Alkins **96** mit oder ohne Zugabe eines Nukleophils das Produkt **118** als Hauptprodukt (Schema 4.17). Hier hat eine Umlagerung der propargylischen Einheit in *para*-Position stattgefunden. Eine solche Umlagerung ist für Phenylpropargylether bzw. Phenylallylether bereits bekannt. Es handelt sich um eine *para*-Claisen-Umlagerung, die zuvor in Kapitel 3.1.2.4 besprochen wurde.<sup>[141-142]</sup>

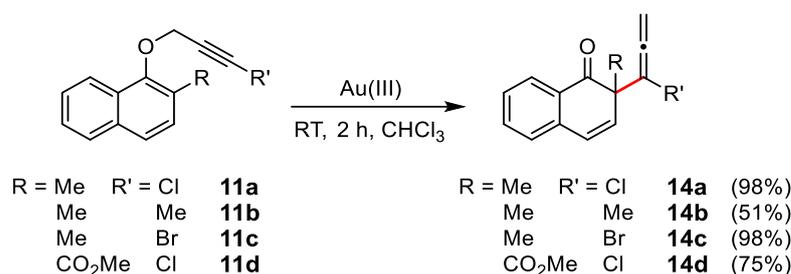


**Schema 4.17:** Gold(I)-katalysierte *para*-Claisen-Umlagerung der propargylischen Einheit ausgehend von **96**.

### 4.2.1.4 Mechanismus

Zur Aufklärung des Mechanismus wurden eine Reihe von Experimenten durchgeführt. Um zu zeigen, dass es sich bei dem Allenen **14a** um ein Zwischenprodukt der Reaktion handelt, wurde es mit dem Gold(III)-Katalysator isoliert und im nächsten Schritt mit einem Nukleophil unter Gold(I)-Katalyse umgesetzt (Schema 4.18). Das Allenen **14** konnte erfolgreich mit verschiedenen Substituenten an der Alkin-Einheit isoliert werden. Wenn ein Halogenatom an der Alkin-Einheit gebunden ist, können die Allenene **14a-b** mit Ausbeuten von 98% isoliert

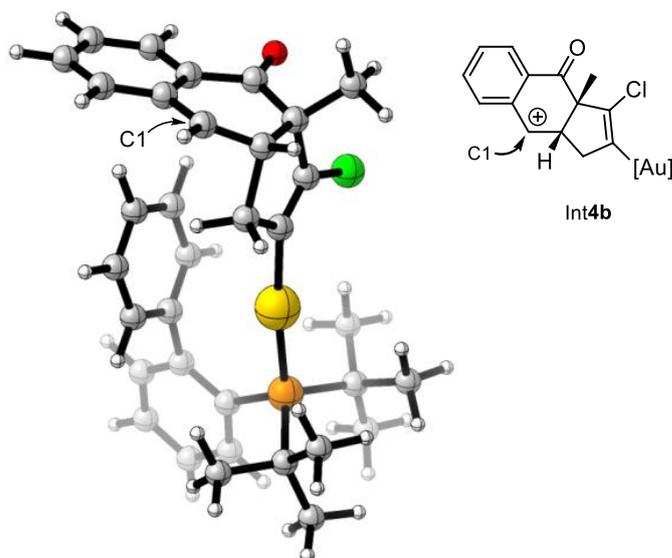
werden. Handelt es sich bei dem Alkin um ein Methylalkin sinkt die Ausbeute signifikant auf 51% ab, was die vergleichbar niedrige Ausbeute in der Reaktion mit Nucleophilen erklärt. Ist in *ortho*-Position ein Ester anstelle der Methylgruppe gebunden, kann das Allenen **14d** mit einer Ausbeute von 75% isoliert werden. Werden die isolierten Allenene nun in einem zweiten Reaktionsschritt mit [JohnPhosAu(NCMe)]SbF<sub>6</sub> als Katalysator und Methanol als Nucleophil umgesetzt, können die entsprechenden Tricyclen **16a-d** hergestellt werden (Schema 4.14). Diese Experimente weisen darauf hin, dass die Allenene **14** das Ausgangsprodukt der Cyclisierung darstellen und somit ein Zwischenprodukt der Reaktion von 1-Naphthylpropargylethern **11** mit Nucleophilen sind. Mechanistisch läuft also auch hier zuerst die Umlagerung zum Allenen **14** ab, welches dann in einem zweiten Reaktionsschritt zum Produkt **16** cyclisieren kann. Interessanterweise ist der Unterschied zwischen den Ausbeuten bei der Gold(I)-katalysierten Reaktion ausgehend vom Allenen **14** und ausgehend vom 1-Naphthylpropargylether **11** so gering, dass die Reaktion in nur einem einzigen Reaktionsschritt ausgehend vom 1-Naphthylpropargylether **11** durchgeführt wurde. Damit wird die Isolierung eines Zwischenproduktes umgangen und die Reaktion in einer One-Pot-Synthese durchgeführt. Der weitere Verlauf der Reaktion wurde mittels quantenchemischer Rechnungen bereits in Kapitel 4.2.1.1 genauer behandelt.



**Schema 4.18:** Gold(III)-katalysierte Synthese der 1,5-Allenene **14a-d** über eine Umlagerung ausgehend von den 1-Naphthylpropargylethern **11a-d**.

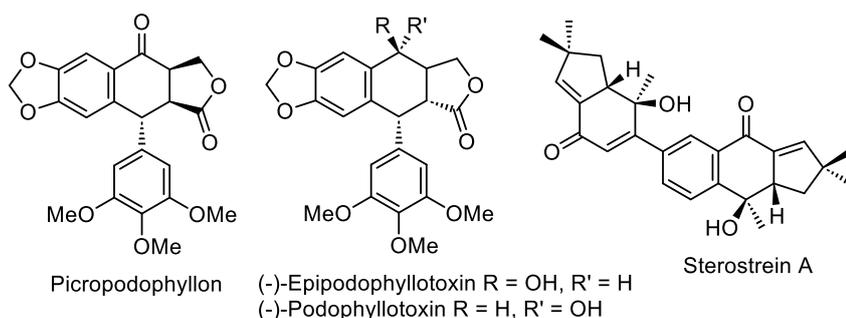
Da die Reaktion unter exzellenter Diastereoselektivität abläuft, wurde das Intermediat Int**4b** mittels quantenchemischer Rechnungen genauer betrachtet. Die Molekularstruktur des Intermediats ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Hier ist gut zu erkennen, dass der Katalysator das Carbokation von einer Seite abschirmt. Dies geschieht, da eine T-förmige edge-to-face Wechselwirkung zwischen dem Substrat und der *ortho*-Phenylgruppe des Katalysators vorliegt. Diese verhindert also den Angriff des Nucleophils von der unteren Seite und erklärt somit die exzellente Stereoselektivität, die bei der Reaktion beobachtet werden kann. Im nächsten Schritt wurde der Angriff eines Nucleophils an das Carbokation aus Int**4b** von beiden Seiten (oben und unten) berechnet. Wird bei den Berechnungen ein kleines Nucleophil, wie zum Beispiel Methanol verwendet, beträgt die Energiedifferenz des Angriffs von den unterschiedlichen Seiten mehr als 8 kcal/mol, wodurch der ausschließliche Angriff

des Nucleophils von oben, also von der Seite auf der nicht der Katalysator steht, erklärt werden kann. Bei dieser Reaktion konnten die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen gut in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen gebracht werden.



**Abbildung 4.20:** Molekularstruktur des Intermediats **Int4b** berechnet durch B3LYP-D3BJ.  $[\text{Au}]^+ = \text{JohnPhosAu}^+.$ <sup>[2]</sup>

Die innerhalb der Reaktion entstehenden 6–6–5-annelierten Ringsysteme sind ein häufiges Strukturmotiv in Naturstoffen und pharmazeutischen Substanzen. Als Beispiele sind in Abbildung 4.21 Picropodophyllon, (-)-Epipodophyllotoxin, (-)-Podophyllotoxin und Sterostrein A dargestellt. Podophyllotoxine sind in der Natur vorkommende Aryltetralin Cyclolignane und lassen sich durch ihre Carbonyl- oder Hydroxygruppe und einen elektronenreichen Aromaten in 1,4-Position des zentralen Sechsrings charakterisieren. Bei (-)-Epipodophyllotoxin handelt es sich zum Beispiel um ein Aglycon von Etoposid und Teniposid, welche als Antitumor Medikamente eingesetzt werden. Daher ist die Entwicklung einer Synthesemethode ausgehend von günstigen, leicht herzustellenden Edukten zu 6–6–5-Ringsystemen mit Toleranz verschiedenster funktioneller Gruppen von großer Bedeutung und sollte weiter untersucht werden.

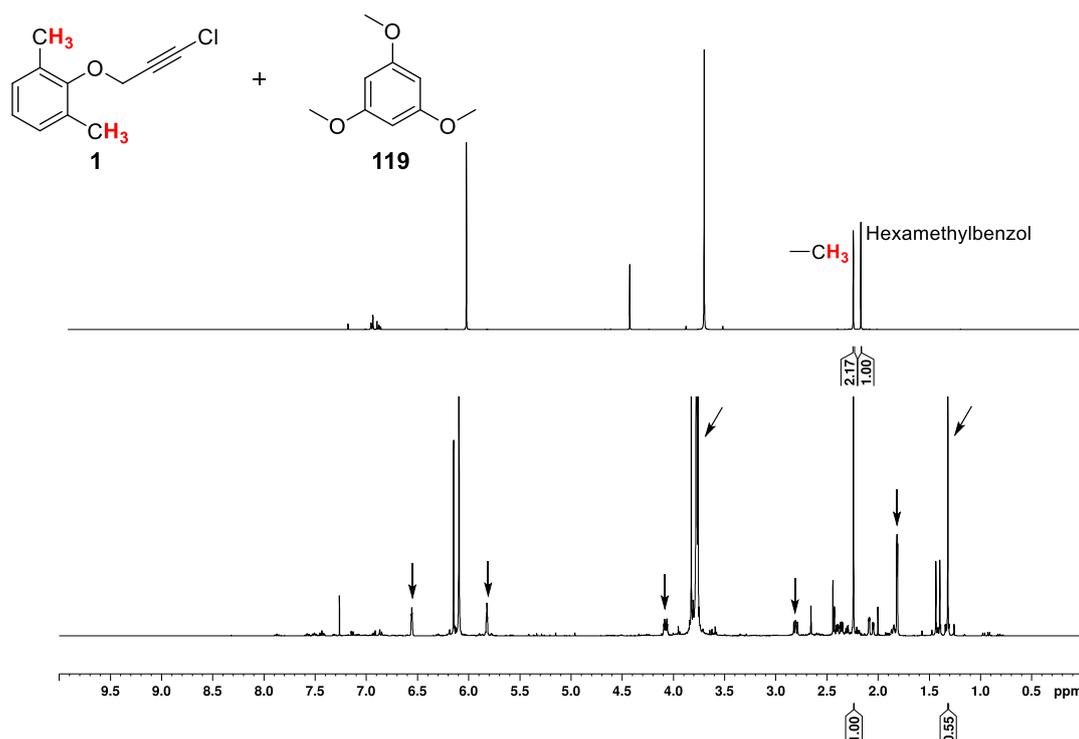


**Abbildung 4.21:** Repräsentative Naturstoffe, die 6–6–5-annelierte Ringsysteme besitzen.

## 4.2.2 Gold(I)-katalysierte Reaktion von Phenylpropargylethern mit Nukleophilen

### 4.2.2.1 Konzept und Strukturaufklärung

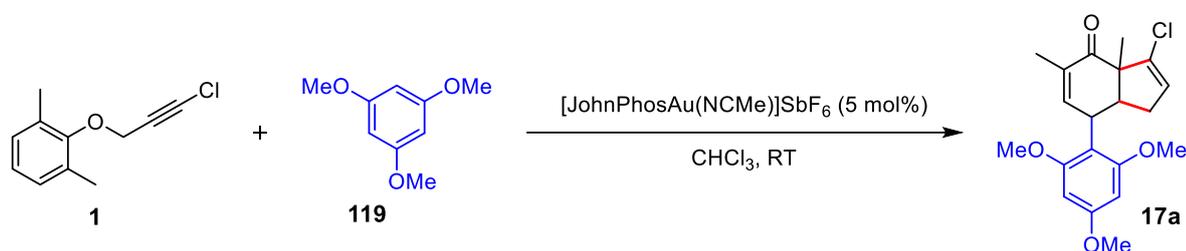
Das im vorherigen Kapitel 4.1.1.4 beschriebene 1,5-Allenen **10a** sollte ebenfalls in der Lage sein, das nach der Cyclisierung entstandene Carbokation durch die Doppelbindung in allylischer Position zu stabilisieren (Schema 4.13). Demnach sollte auch für das Allenen **10a** die Cyclisierung gegenüber der Cycloaddition favorisiert sein und das Produkt **17** unter Zugabe eines Nukleophils bevorzugt gebildet werden. Um diese Hypothese zu testen, wurde die Reaktion von Phenylpropargylether **1** mit 1,3,5-Trimethoxybenzol in einem Verhältnis von 1/2 unter Gold(I)-Katalyse in einem NMR-Experiment untersucht, welches in Abbildung 4.22 dargestellt ist. Als Gold(I)-Katalysator wurden aufgrund von Erfahrungswerten 5 mol% [JohnPhosAu(NCMe)]SbF<sub>6</sub> verwendet und die Reaktion wurde in deuteriertem Chloroform mit Hexamethylbenzol als internem Standard und bei Raumtemperatur durchgeführt.



**Abbildung 4.22:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindung **1**, 1,3,5-Trimethoxybenzol und Hexamethylbenzol als internem Standard in deuteriertem Chloroform bei 400 MHz vor der Zugabe eines Katalysators (oben) und zwei Stunden nach der Zugabe von 5 mol% [JohnPhosAu(NCMe)]SbF<sub>6</sub> bei Raumtemperatur (unten). Neue, zum Hauptprodukt gehörige Signale sind mit Pfeilen markiert.

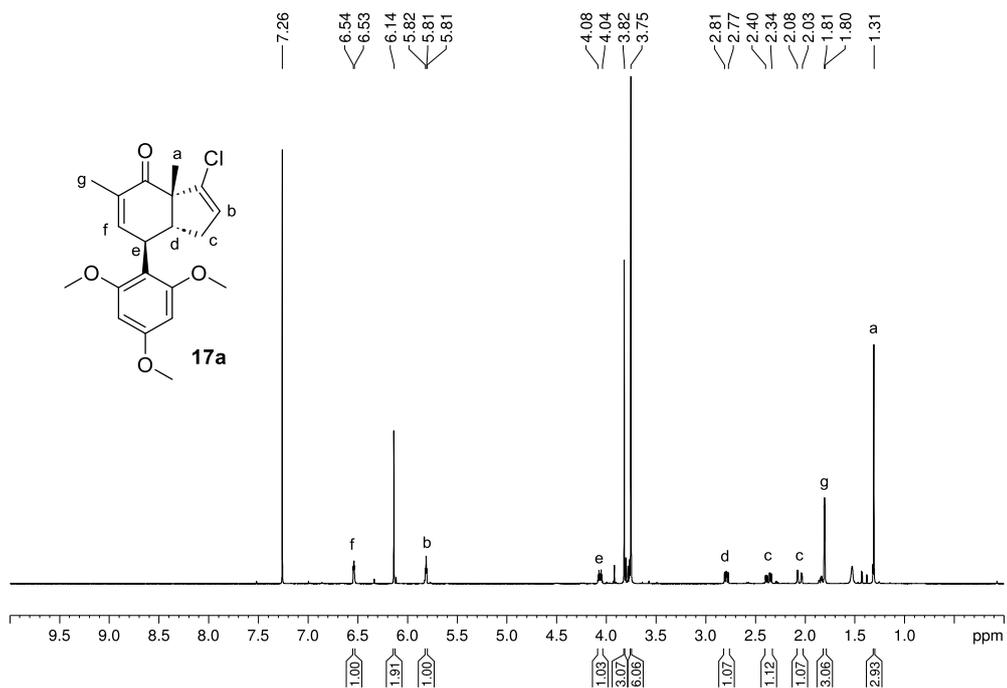
#### 4 Experimenteller Teil

Nach 12 Stunden Reaktionszeit konnte ein vollständiger Umsatz der Edukte zu einem Hauptprodukt beobachtet werden. Dass es sich um eine intermolekulare Reaktion handelt, kann an den neuen Signalen für die Methoxygruppen bei einer chemischen Verschiebung von 3.8 ppm vermutet werden. Es sind im aliphatischen Bereich mehrere neue Multipletts zu sehen, die auf eine Dearomatisierung hindeuten. Ein weiteres Indiz dafür ist die Hochfeldverschiebung des Methylsignals, welches schon bei dem Polycyclus **8a** ein eindeutiges Indiz für die Dearomatisierung war. Da im NMR-Experiment selektiv ein Hauptprodukt gebildet wurde, wurde die Reaktion im präparativen Maßstab wiederholt und das Produkt mit einer Ausbeute von 81% isoliert werden. Dabei konnte festgestellt werden, dass es sich bei dem Hauptprodukt um den zuvor postulierten 6–5-Bicyclus **17a** handelt (Schema 4.19).

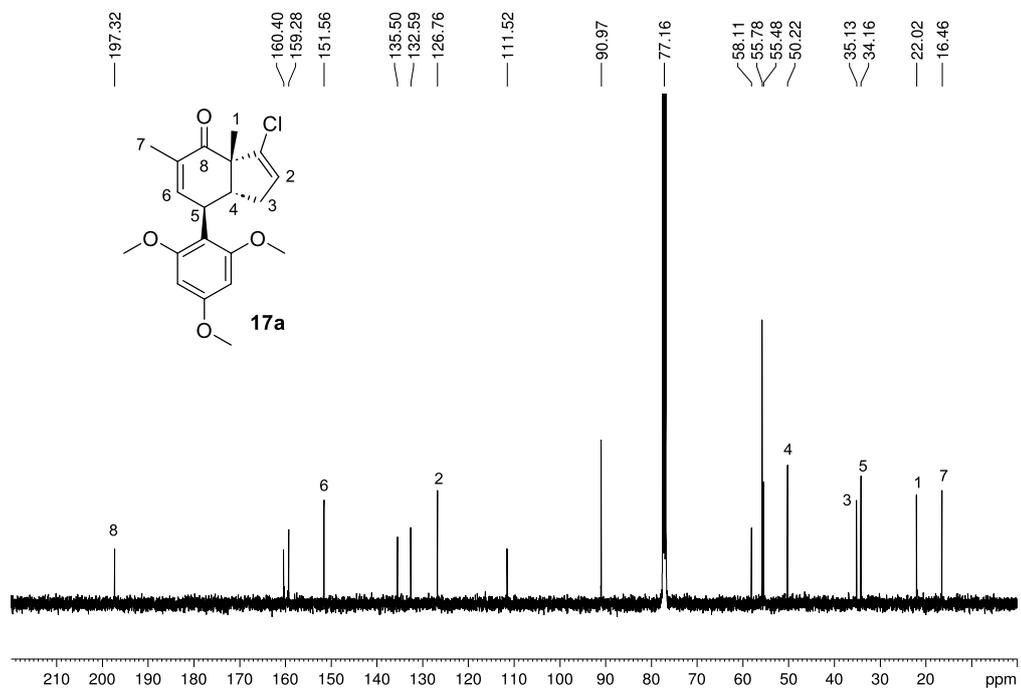


**Schema 4.19:** Gold(I)-katalysierte Reaktion des Phenylpropargylethers **1** mit 1,3,5-Trimethoxybenzol zu dem 6–5-Bicyclus **17a**.

Bei dieser Reaktion hat also die Cyclisierung des 1,5-Allenens zum Fünfring stattgefunden, wobei anschließend ein Angriff des Nucleophils an das allylische Kation erfolgte. Die Struktur des Hauptproduktes konnte hauptsächlich durch NMR-Spektroskopie verifiziert werden (Abbildung 4.23–Abbildung 4.24). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist bei einer chemischen Verschiebung von 197.3 ppm das Signal für den Carbonylkohlenstoff (C-8) zu finden, welches auf die zuvor beschriebene Dearomatisierung hinweist. Die Bildung des Fünfrings kann anhand der Methylengruppe (H-c) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vermutet werden, da die Protonen diastereotop und deswegen zwei Signale mit einer chemischen Verschiebung von 2.3 und 2.0 ppm zu sehen sind. Da der Fünfring ein starres System bildet, ist die Aufspaltung der Methylengruppe in zwei Signale typisch. Der Angriff des Nucleophils konnte neben den NMR-spektroskopischen Untersuchungen auch durch Massenspektrometrie bestätigt werden.



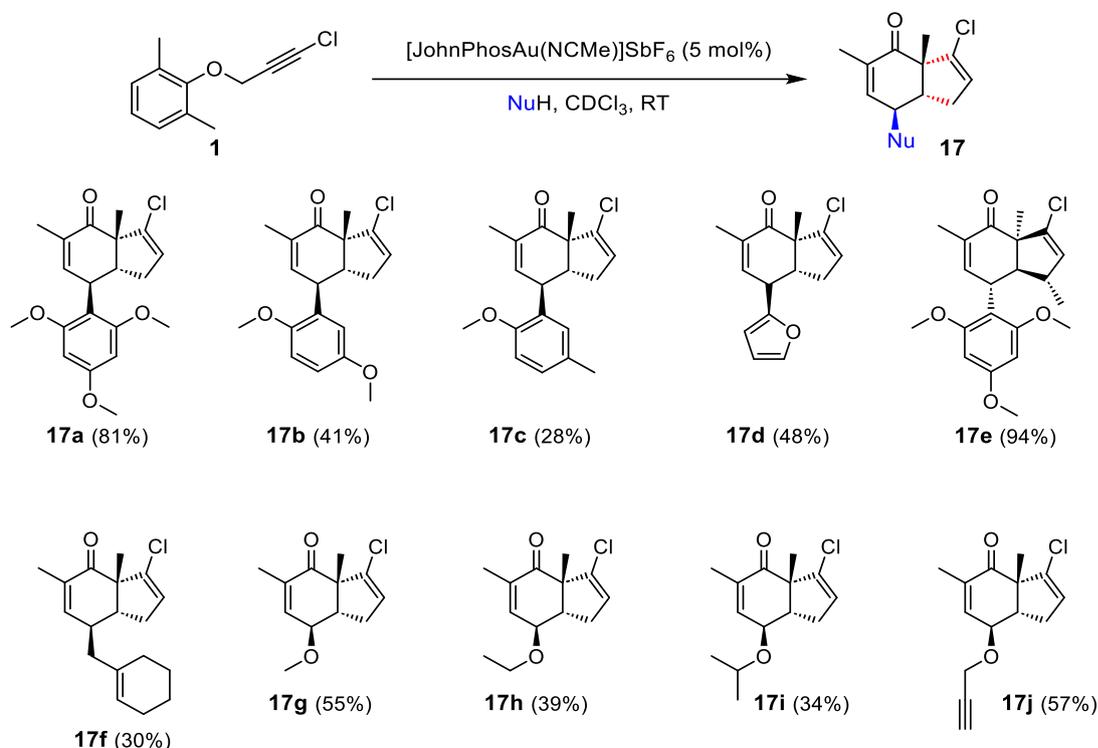
**Abbildung 4.23:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **17a** aufgenommen in CDCl<sub>3</sub> bei 400 MHz. Die Zuordnung ausgewählter Signale wird durch Buchstaben gekennzeichnet.



**Abbildung 4.24:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung **17a** aufgenommen in CDCl<sub>3</sub> bei 100 MHz. Die Zuordnung ausgewählter Signale wird durch Zahlen gekennzeichnet.

## 4.2.2.2 Anwendungsbreite

Aufgrund von Erfahrungswerten der vorangegangenen Reaktionen wurde auf eine Reaktionsoptimierung verzichtet und die die Bandbreite der einsetzbaren Nucleophilen mit großem Interesse untersucht (Schema 4.20).

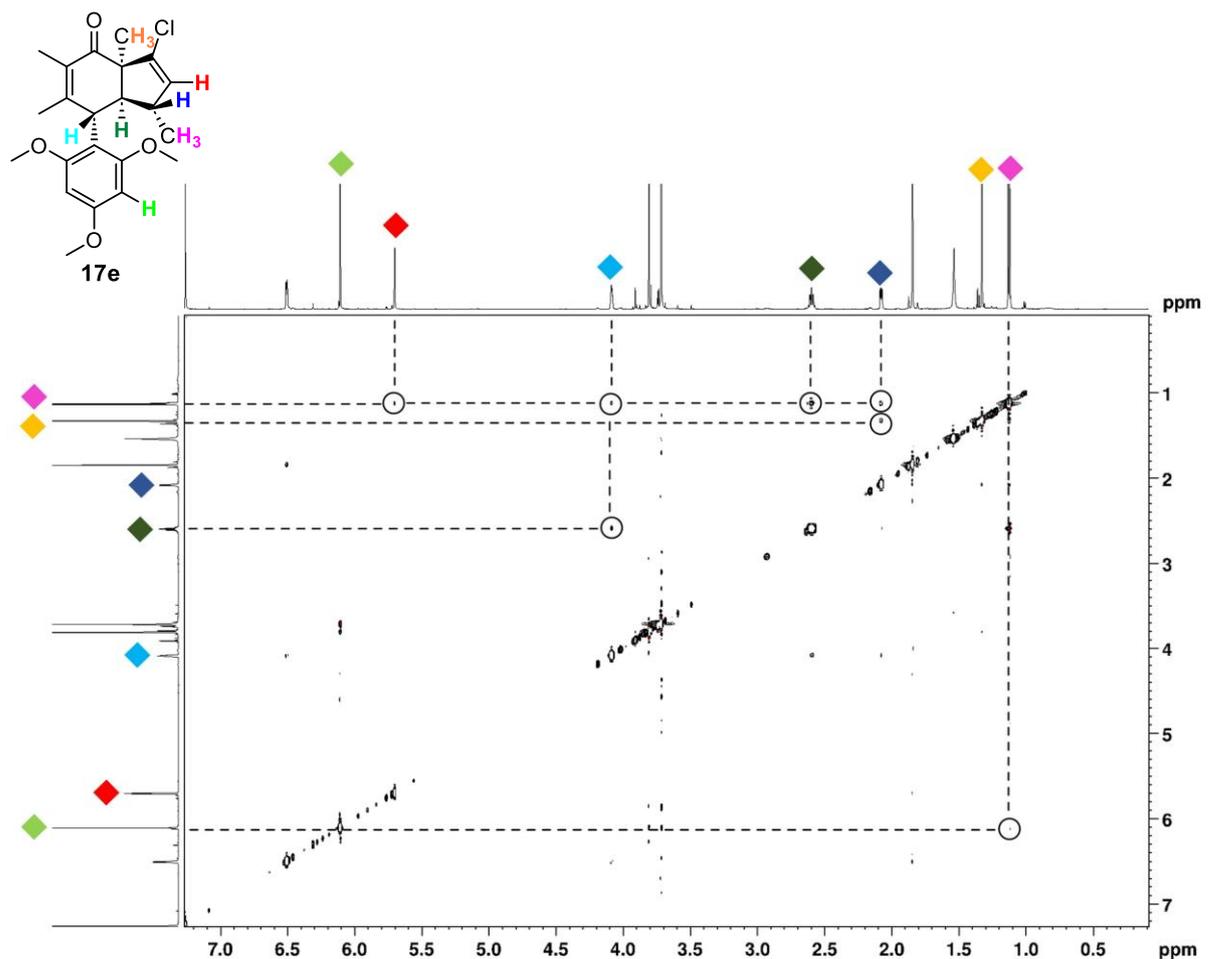


**Schema 4.20:** Anwendungsbreite der Gold(I)-katalysierten Kupplung des Halogenacetylen 1 mit verschiedenen Sauerstoff- und Kohlenstoffnucleophilen.

Neben 1,3,5-Trimethoxybenzol konnten noch weitere Aromaten als Kohlenstoffnucleophile in der Reaktion umgesetzt werden. Bei der Reaktion mit 1,4-Dimethoxybenzol kann das Produkt **17b** mit einer Ausbeute von 41% isoliert werden, während bei der Reaktion mit 4-Methoxytoluol die Ausbeute des Produktes **17c** auf 28% sinkt. Die Reaktion mit Aromaten ist formell gesehen eine Friedel-Crafts-Alkylierung, wobei die Regeln der Zweitsubstitution an Aromaten gelten. So findet die Substitution mit 4-Methoxytoluol in *ortho*-Position zur Methoxygruppe statt (**17c**). Auch Heteroaromaten werden bei der Reaktion toleriert, wobei das Produkt **17d** mit 48% Ausbeute gebildet wurde. Ein Substituent an der Methylengruppe der Propargyleinheit des Edukts **1** hat keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute (**17e**). Neben Aromaten konnten in der Cyclisierungsreaktion auch noch Alkene als Kohlenstoffnucleophile umgesetzt werden. Dabei findet eine Migration der Doppelbindung statt, wobei das Produkt **17f** mit einer Ausbeute von 30% gewonnen werden konnte. Nachdem eine Vielzahl an verschiedenen Kohlenstoffnucleophilen erfolgreich in der Cyclisierungsreaktion eingesetzt werden konnten, wurden als nächstes

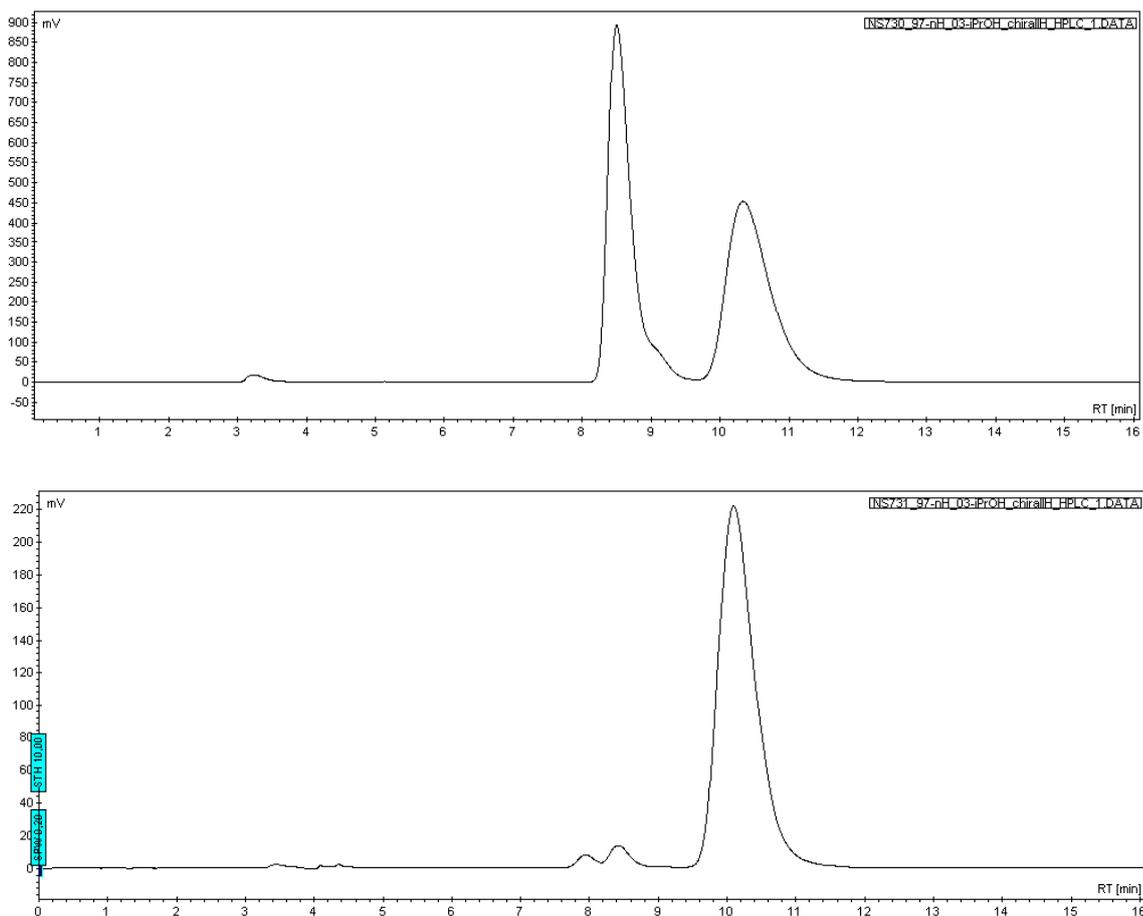
Sauerstoffnucleophile untersucht. Wird Methanol verwendet, kommt es zur Ausbildung des Ethers **17g**, welcher mit einer Ausbeute von 55% isoliert werden konnte. Je länger und verzweigter die Alkylkette des eingesetzten Alkohols wird, desto geringer werden die Ausbeuten (**17h-i**). Bei der Reaktion des Phenylpropargylethers **1** mit Propargylalkohol kann das Produkt **17j** mit einer Ausbeute von 57% isoliert werden. Das Produkt dieser Reaktion bietet durch die Alkin-Einheit die Möglichkeit verschiedenster Funktionalisierungsreaktionen.

Bei allen Reaktionen konnte nur ein Diastereomer als Enantiomerenpaar isoliert werden. Um welches Diastereomer es sich handelt, konnte mit Hilfe von NOESY-Spektren der Verbindung **17e** bestimmt werden (Abbildung 4.25). Hier ist eine Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe im Fünfring (pink) und allen aliphatischen Protonen sowie dem olefinischen Proton aus dem Fünfring (rot) zu sehen. Das aliphatische Proton an dem Brückenkopf ist ebenfalls in räumlicher Nachbarschaft zu der aliphatischen Methylgruppe in direkter Nachbarschaft zum Carbonylkohlenstoff. Die exzellente Diastereoselektivität wird im nachfolgenden Kapitel 4.2.2.3 durch mechanistische Untersuchungen noch näher erläutert.



**Abbildung 4.25:** NOESY-NMR-Spektrum des 6–5-Bicyclus **17e** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 600 MHz bei Raumtemperatur. Die Korrelationen der benachbarten Protonen sind farbig markiert.

## 4 Experimenteller Teil



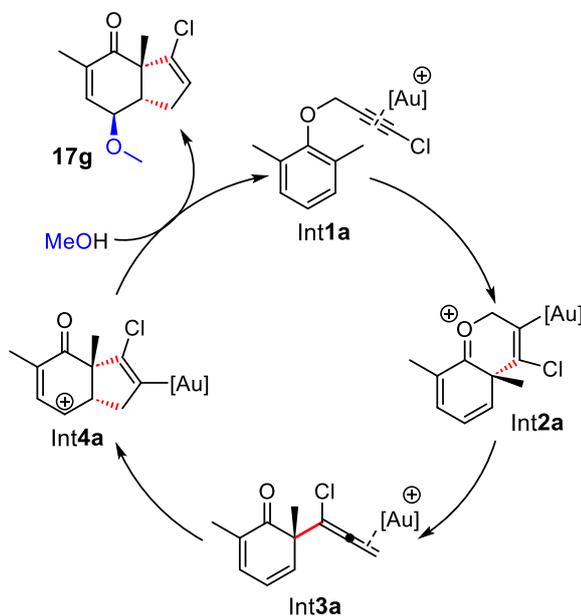
**Abbildung 4.26:** HPLC-Chromatogramme der Verbindungen *rac*-**17e** (oben) und **17e** (unten) auf einer Säule der Firma Chiralpak® IH (5 µm Partikelgröße, 4,6 mm x 250 mm) mit *n*-Hexan/2-Propanol 97/3 als mobile Phase.

In einem Versuch die Reaktion enantioselektiv durchzuführen, wurde an der Propargyleinheit des Halogenacetylen **1** ein stereogenes Zentrum eingeführt. Die Reaktion mit 1,3,5-Trimethoxybenzol führte zu dem Produkt **17e** mit einer Ausbeute von 94%. Die beiden Produkte *rac*-**17e** und **17e** wurden mit Hilfe einer chiralen HPLC-Säule auf ihre Enantiomerenreinheit überprüft. In Abbildung 4.26 sind die Chromatogramme der HPLC von den Verbindungen *rac*-**17e** (oben) und **17e** (unten) zu sehen. Es wurde eine Säule der Firma Chiralpak® (IH, 5 µm Partikelgröße, 4,6 mm x 250 mm) verwendet und als mobile Phase diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/2-Propanol in einem Verhältnis 97/3. In dem Chromatogramm der Verbindung *rac*-**17e** ist leicht zu erkennen, dass es sich um ein racemisches Gemisch handelt: Es sind zwei Peaks zu sehen, deren Integrale ein Verhältnis von ca. 1/1 ergeben. Ein Enantiomer besitzt eine Retentionszeit von 8–10 Minuten und das andere Enantiomer von 10–12 Minuten. Der Enantiomerenüberschuss liegt bei ca. 3%, was ein eindeutiges Zeichen für ein racemisches Gemisch zeigt. Im Gegensatz dazu ist in dem Chromatogramm der Verbindung **17e** deutlich ein Hauptpeak bei einer Retentionszeit von 10–12 Minuten zu sehen. Der Peak für das zweite Enantiomer bei 8–10 Minuten ist nur sehr

gering und mit Hilfe der Integrale der beiden Peaks konnte der Enantiomerenüberschuss auf 95% festgelegt werden. Es hat hier also ein diastereoselektiver Chiralitätstransfer stattgefunden.

#### 4.2.2.3 Mechanismus

Für mechanistische Untersuchungen wurden quantenchemische Rechnungen analog zu den in Kapitel 4.1.1.4 beschriebenen Methoden durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Schema 4.21 abgebildet. Durch die Koordination des Gold-Komplexes an das Alkin entsteht der  $\pi$ -Komplex Int1a. Anschließend findet die Bildung des Oxonium-Ions Int2a statt, was den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt. Als nächstes folgt die Umlagerung zum Gold-Allen-Komplex Int3a. Obwohl die Claisen-Umlagerung hier nicht in einem konzertierten Mechanismus abläuft, findet trotzdem eine Übertragung der chiralen Information statt. Nach der Claisen-Umlagerung kann es unter Gold(I)-Katalyse zu einer intramolekularen 5-*endo*-Cyclisierung der aktivierten Allen-Einheit mit der Doppelbindung kommen, wobei das stabilisierte Carbenium-Ion Int4a entsteht. Zuletzt kann ein nukleophiler Angriff von Methanol an das Carbenium-Ion ablaufen und es kommt zur Bildung des Produktes **17g**. Es entsteht ein 6–5-Bicyclus mit einem quartären, stereogenen Kohlenstoffzentrum.

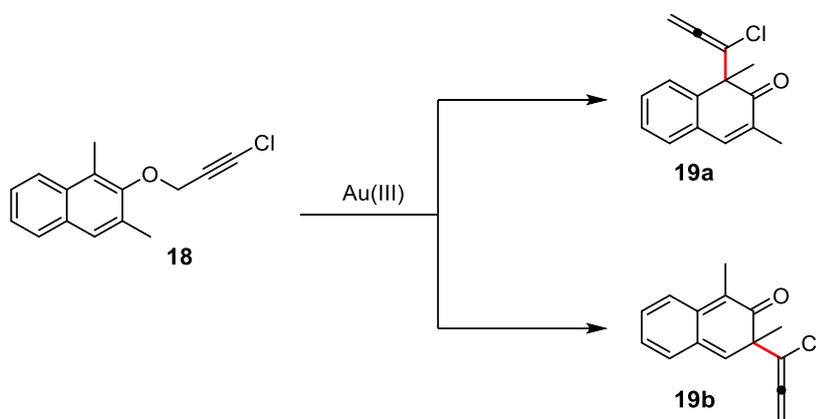


**Schema 4.21:** Möglicher Katalysezyklus der Gold(I)-katalysierten Dearomatisierung des Phenylpropargylethers **1** und der anschließende Angriff von Methanol zu dem 6–5-Bicyclus **17g**.

### 4.2.3 Gold(I)-katalysierte Reaktion von 2-Naphthylpropargylethern mit Nukleophilen

#### 4.2.3.1 Konzept und Strukturaufklärung

Um die Gold-katalysierten Untersuchungen von Propargylarylethern weiter auszudehnen, wurde eine 2-Naphthylgruppe als Arylsubstituent eingeführt. Auch bei diesem Strukturmotiv müssen die beiden *ortho*-Positionen durch funktionelle Gruppen, in diesem Fall Methylgruppen, blockiert werden, um eine Cyclisierung in die *ortho*-Position zu unterbinden. Die Ergebnisse der Phenylpropargyl- und 1-Naphthylpropargylether aus den vorangegangenen Kapiteln haben gezeigt, dass bei Anwesenheit von Substituenten in *ortho*-Position unter Gold-Katalyse eine Claisen-Umlagerung zum Allenen abläuft. Bei dem ausgewählten 2-Naphthylpropargylether **18** kann die Claisen-Umlagerung in die 1- oder die 3-Position ablaufen. Werden die beiden Produkte dieser Umlagerung miteinander verglichen, so kann schnell festgestellt werden, dass eine Struktur eindeutig favorisiert sein sollte: Da bei der Struktur **19a** nur ein Aromat des Naphthylgerüsts dearomatisiert wird, während bei der Struktur **19b** beide Ringe dearomatisiert werden müssen, sollte **19a** bevorzugt gebildet werden (Schema 4.22).

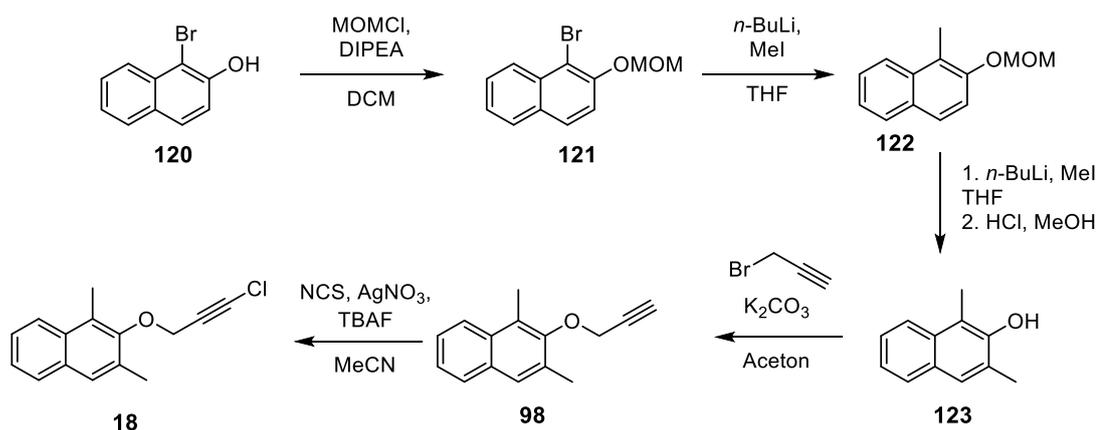


**Schema 4.22:** Mögliche Strukturen der Gold(III)-katalysierten Claisen-Umlagerung des 2-Naphthylpropargylethers **18**.

Neben der Bildung des Allenens ist die Weiterreaktion unter Gold(I)-Katalyse mit verschiedenen Nukleophilen sehr interessant. Da die Bildung des Allenens **19a** energetisch günstiger sein sollte, stellt sich die Frage, welche Reaktion im Anschluss stattfindet. Bei den zuvor besprochenen Arylsystemen findet meistens eine *5-endo*-Cyclisierung mit der Doppelbindung in 5-Position statt. Diese befindet sich bei diesem Allen allerdings in einem aromatischen System, dessen Dearomatisierung durch die eben genannte Cyclisierung ungünstig wäre. Eine Möglichkeit stellt die Cyclisierung mit dem Alken in 7-Position dar. Daraufhin würde ein Carbokation entstehen, welches durch die Zugabe eines Nukleophils abgefangen werden kann. Wie aber bei den Experimenten zuvor schon zu sehen war,

können diese Systeme in neuen Reaktionen zu sehr komplexen Polycyclen reagieren, welche nicht immer vorhergesagt werden können.

Das Modellsystem **18** kann ausgehend von 1-Brom-2-naphthol (**120**) in fünf Schritten hergestellt werden. Für die ersten drei Schritte kann eine Vorschrift nach Oguma *et al.*<sup>[51]</sup> verwendet werden. Im ersten Reaktionsschritt wird der Alkohol in Verbindung **120** durch eine MOM-Gruppe geschützt. Im nächsten Schritt findet die Substitution des Brom-Atoms durch eine Methylgruppe mithilfe von *n*-BuLi und Methyljodid statt. Diese Reaktion wird anschließend wiederholt, damit eine zweite Substitution in 3-Position erfolgen kann. Im letzten Reaktionsschritt wird in Methanol sauer aufgearbeitet, wodurch die MOM-Schutzgruppe abgespalten wird. Zurück bleibt das 2-Naphtholderivat **123**. Im vorletzten Reaktionsschritt wird der Alkohol mittels Propargylbromid und Kaliumcarbonat als schwacher Base propargyliert. Zuletzt wird das Alkin der Verbindung **98** mit *N*-Chlorsuccinimid, Silbernitrat und TBAF chloriert, wobei das gewünschte Zielprodukt **18** entsteht (Schema 4.23).



**Schema 4.23:** Syntheseroute zur Bildung des 2-Naphthylpropargylethers **18** ausgehend von 1-Brom-2-naphthol (**120**).

Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte bestätigt werden, dass es sich bei dem isolierten Produkt um den 2-Naphthylpropargylether **18** handelt. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Verbindung **18** sind in Abbildung 4.27 und Abbildung 4.28 dargestellt. Die Signale der aromatischen Protonen sind bei einer chemischen Verschiebung von 7.4–7.9 ppm zu finden. Das Signal für die Methylengruppe liegt bei 4.6 ppm. Mit einem Integral von jeweils drei Protonen können die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 2.5 und 2.6 ppm den beiden Methylgruppen zugeordnet werden. Die Signale der Alkinkohlenstoffatome sind im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 65.2 und 65.6 ppm zu finden.

## 4 Experimenteller Teil

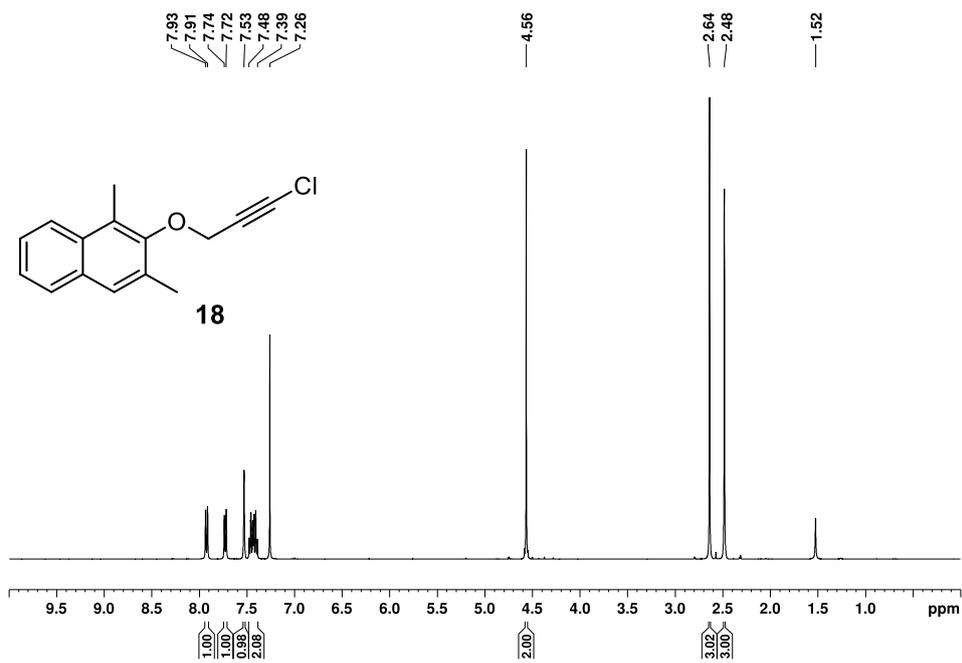


Abbildung 4.27:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **18** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 400 MHz.

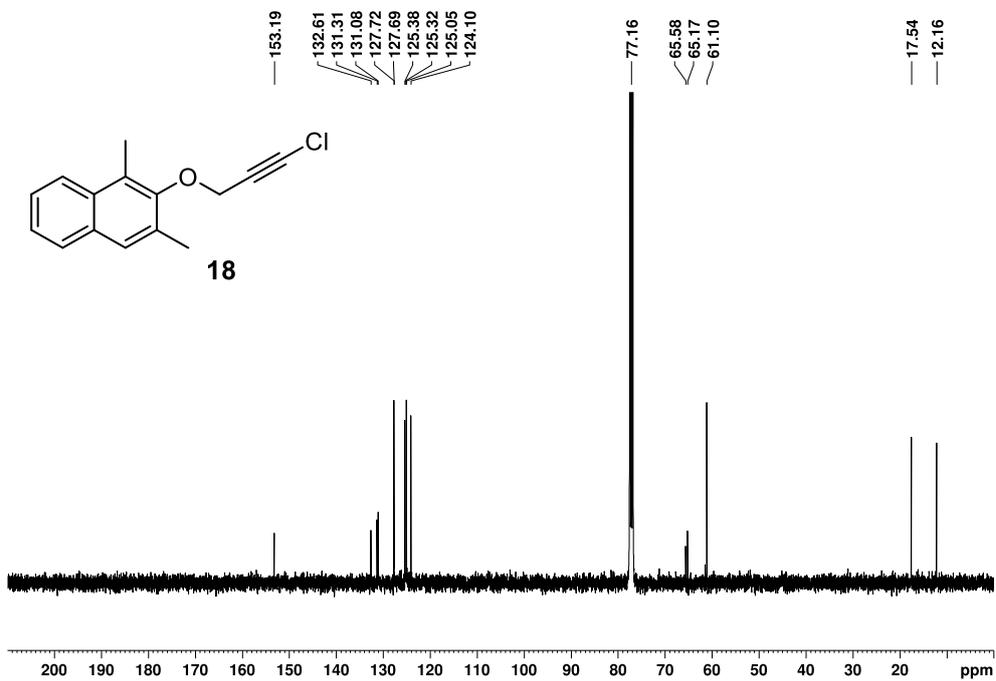
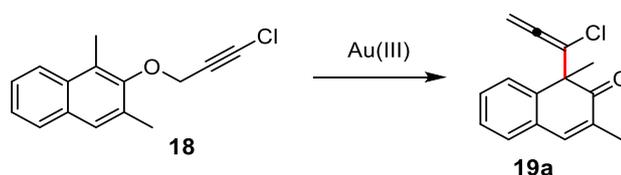


Abbildung 4.28:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **18** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 100 MHz.

Aus vorherigen Untersuchungen ist bekannt, dass sich der Gold(III)-Katalysator **9** hervorragend eignet, um das Allenen aus der Claisen-Umlagerung zu isolieren. Daher wurde in einem ersten Experiment untersucht, in welche Position die Claisen-Umlagerung stattfindet. Die Reaktion wurde aufgrund von Erfahrungswerten direkt präparativ durchgeführt. Der Gold(III)-Katalysator wurde zu 5 mol% hinzugegeben und der 2-Naphthylpropargylether **18** wurde mit einer Konzentration von 0.1 M in Chloroform eingesetzt. Nach nur zwei Stunden Reaktionszeit konnte durch Dünnschichtchromatographie ein vollständiger Umsatz des Eduktes zu einem Hauptprodukt erkannt werden. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung wurde das Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 89% isoliert. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass es sich bei dem Hauptprodukt um das Allenen **19a** handelt (Schema 4.24). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **19a** ist in Abbildung 4.29 und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 4.30 dargestellt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die aromatischen Signale bei einer chemischen Verschiebung von 7.3–7.4 ppm mit einem Integral von insgesamt fünf Protonen zu finden. Die Signale der Methylgruppen liegen mit einem Integral von jeweils drei Protonen bei 1.5 und 2.0 ppm. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.4 ppm zeigt die Methylengruppe des Allens mit seiner charakteristischen Aufspaltung. Weitere Indizien für das Vorliegen eines Allens können dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum entnommen werden. Hier liegt das Signal für das zentrale Allen-Kohlenstoffatom bei 206.1 ppm, was der charakteristischen Verschiebung für dieses Kohlenstoffatom entspricht. Die Dearomatisierung kann anhand der Verschiebungen der Kohlenstoff-Signale der Methylgruppen bestätigt werden. Das Signal der Methylgruppe, die an einem  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom gebunden ist, liegt bei einer chemischen Verschiebung von 16.2 ppm, während die andere Methylgruppe bei 29.0 ppm liegt. Das Signal bei 85.9 ppm ist der Methylengruppe des Allens zuzuordnen. Das Signal des quartären  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms kann bei einer chemischen Verschiebung von 57.0 ppm gefunden werden. Durch die 2D-NMR-Spektren konnte dann weiterhin festgestellt werden, dass in dieser ersten Sequenz der Reaktion die Claisen-Umlagerung zum Allenen in die 1-Position erfolgte und die Struktur **19a** entstanden ist.



**Schema 4.24:** Gold(III)-katalysierte Reaktion des 2-Naphthylpropargylethers **18** zu dem Allenen **19a**.

## 4 Experimenteller Teil

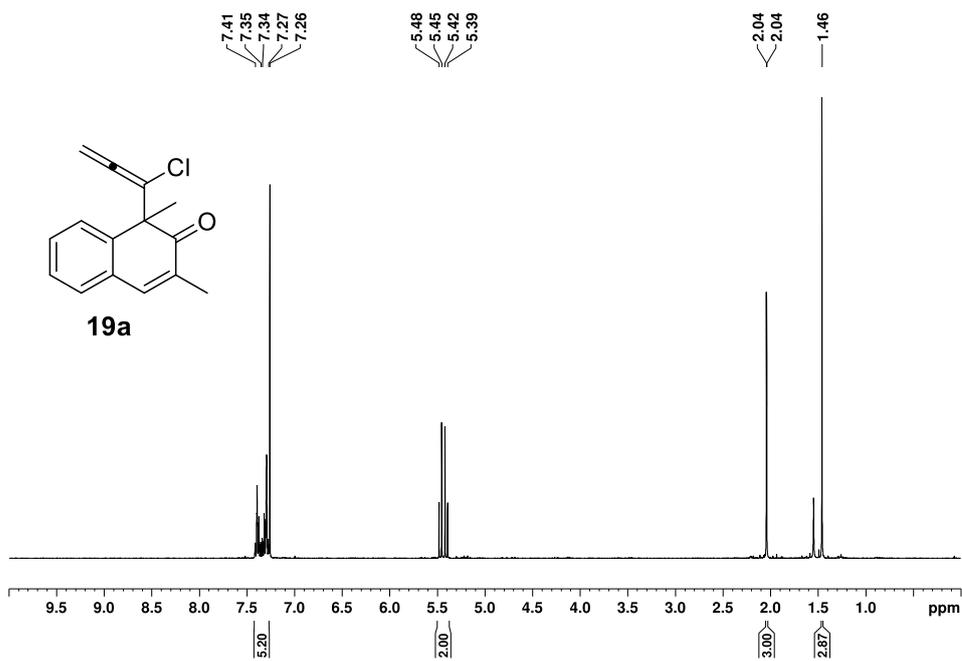


Abbildung 4.29: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **19a** aufgenommen in CDCl<sub>3</sub> bei 400 MHz.

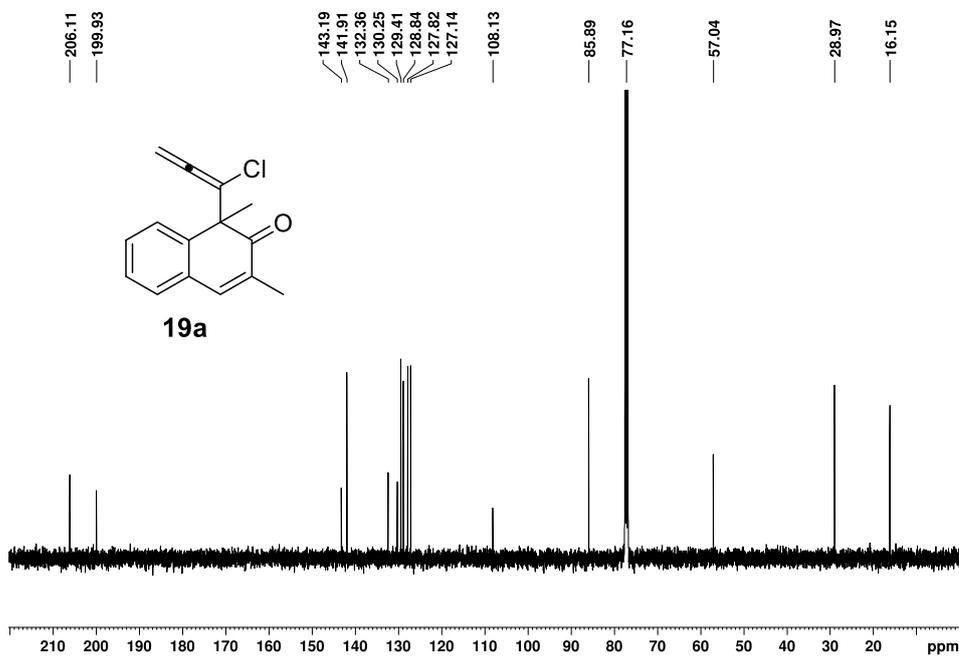
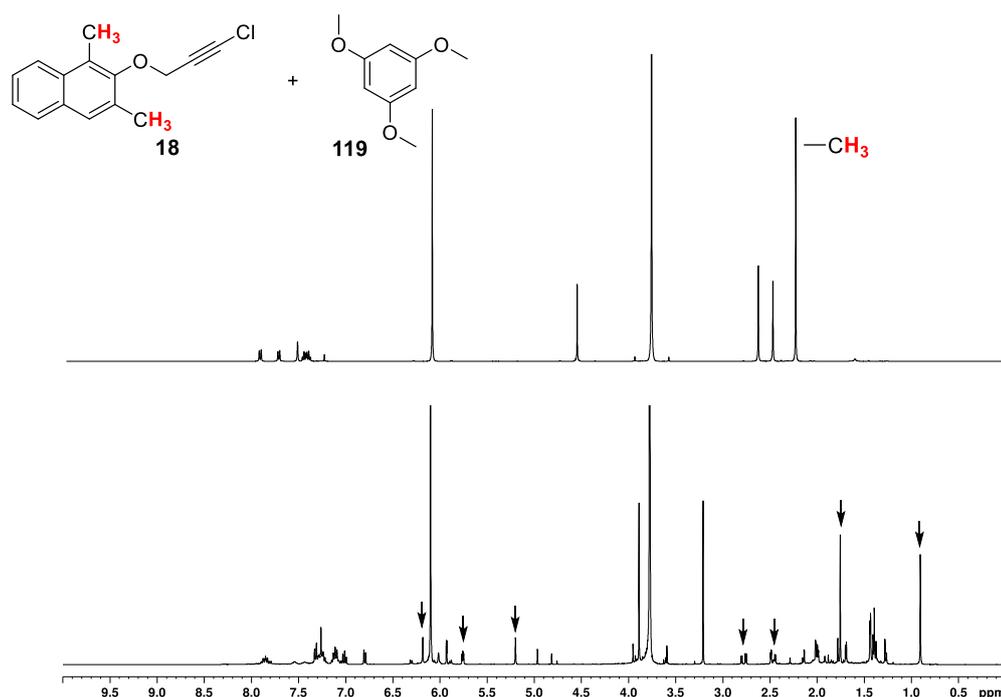


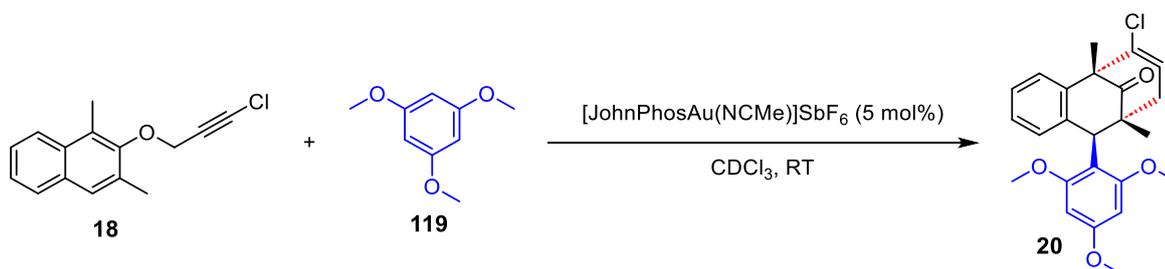
Abbildung 4.30: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung **19a** aufgenommen in CDCl<sub>3</sub> bei 100 MHz.

Nachdem die Claisen-Umlagerung zum Allenen erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurde anschließend der 2-Naphthylpropargylether **18** mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als Kohlenstoffnucleophil unter Gold(I)-Katalyse umgesetzt. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur in deuteriertem Chloroform durchgeführt. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen 2-Naphthylpropargylether **18** und 1,3,5-Trimethoxybenzol betrug 2/1 und als Katalysator wurde [JohnPhosAu(NCMe)]SbF<sub>6</sub> mit 5 mol% eingesetzt. Das NMR-Experiment dieser Reaktion ist in Abbildung 4.31 zu sehen. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden konnte ein vollständiger Umsatz des Eduktes **18** zum Allenen **19a** beobachtet werden. Allerdings hat zu diesem Zeitpunkt noch keine intermolekulare Reaktion stattgefunden. Da die Reaktion auch nach 24 Stunden bei Raumtemperatur keine Veränderung zeigte, wurde die Temperatur auf 40 °C erhöht. Diese Reaktionsbedingungen scheinen sich gut zu eignen, um eine Weiterreaktion des Allenens **19a** zu begünstigen. Da im NMR-Experiment neue Signale für die Methoxygruppen entstanden sind, kann davon ausgegangen werden, dass eine intermolekulare Reaktion stattgefunden hat. Zusätzlich sind die Signale der Methylgruppen stark ins Hochfeld verschoben und es sind einige neue Signale im aliphatischen Bereich zu sehen, was auf eine Dearomatisierung hindeutet.

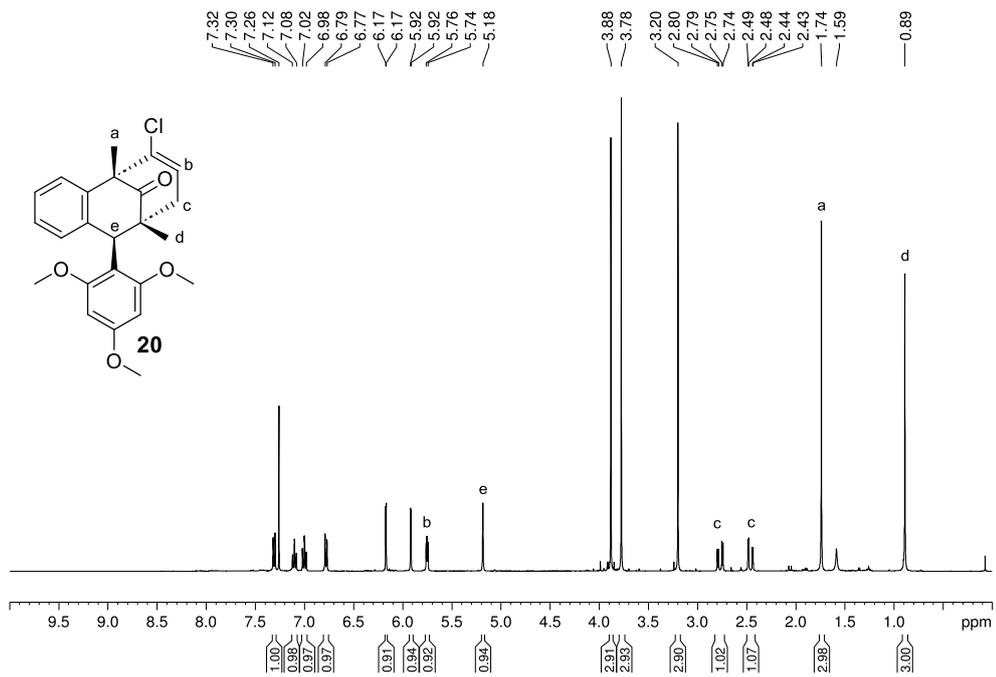


**Abbildung 4.31:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindung **18** und 1,3,5-Trimethoxybenzol in deuteriertem Chloroform bei 400 MHz vor der Zugabe eines Katalysators (oben) und 24 Stunden nach der Zugabe von 5 mol% [JohnPhosAu(NCMe)]SbF<sub>6</sub> bei 40 °C (unten). Neue, zum Hauptprodukt gehörige Signale sind mit Pfeilen markiert.

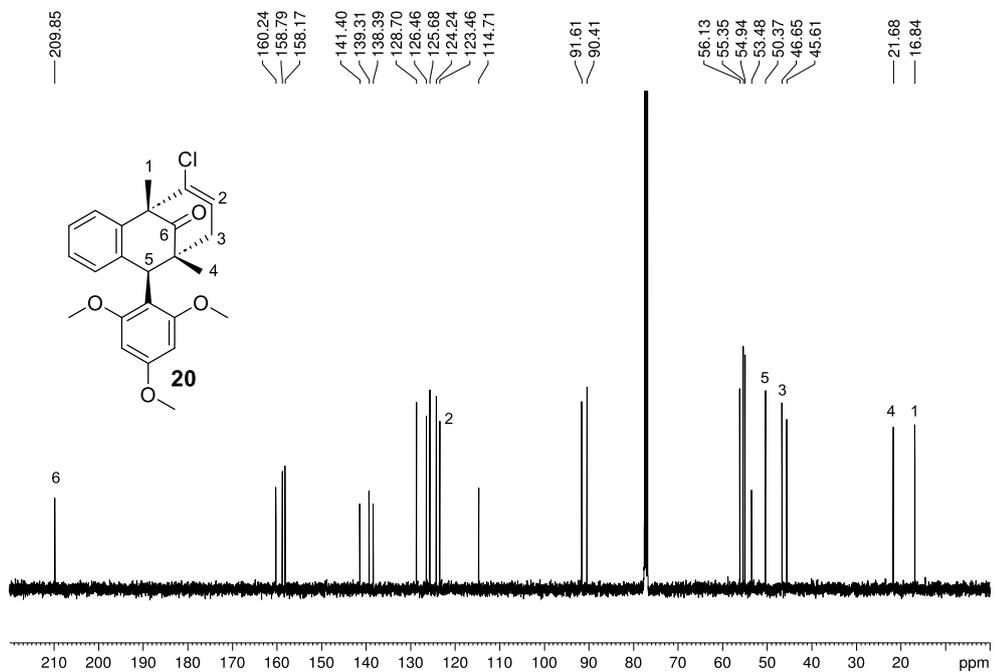
Für eine vollständige Charakterisierung und Strukturaufklärung wurde das NMR-Experiment im präparativen Maßstab wiederholt. Es konnte ein Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 15% isoliert werden (Schema 4.25). Eine Strukturaufklärung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und zeigte die Bildung des Polycyclus **20**. Die NMR-Spektren der isolierten Verbindung sind in Abbildung 4.32 und Abbildung 4.33 dargestellt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind im Bereich von 3.2–3.9 ppm drei Signale für die Methoxygruppen zu sehen, was neben dem Massenspektrum einen weiteren Hinweis auf die intermolekulare Reaktion darbietet. Die Methylgruppen aus dem 2-Naphthylpropargylther **18** sind stark ins Hochfeld verschoben und liegen bei 0.9 (H-d) und 1.7 (H-a) ppm. Im aliphatischen Bereich sind zwischen 2.4–2.8 ppm zwei Signale mit einem jeweiligen Integral von einem Proton zu sehen, welche einer Methylengruppe mit diastereotopen Protonen zugeordnet werden können (H-c). Die Aufspaltung der aromatischen Signale zeigt, dass der zweite aromatische Ring aus dem 2-Naphthylpropargylether **18** unverändert vorliegt. Neben den zwei Signalen des Trimethoxybenzylrests sind im Bereich von 5.2–5.8 ppm noch zwei weitere Signale mit einem jeweiligen Integral von einem Proton zu sehen. Durch 2D-NMR-Spektren kann das Signal bei 5.2 ppm der Methingruppe in direkter Nachbarschaft zu den beiden aromatischen Systemen zugeordnet werden (H-e). Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.8 ppm gehört zu dem olefinischen Proton (H-b).



**Schema 4.25:** Gold(I)-katalysierte Reaktion des 2-Naphthylpropargylethers **18** mit 1,3,5-Trimethoxybenzol zu dem Polycyclus **20**.



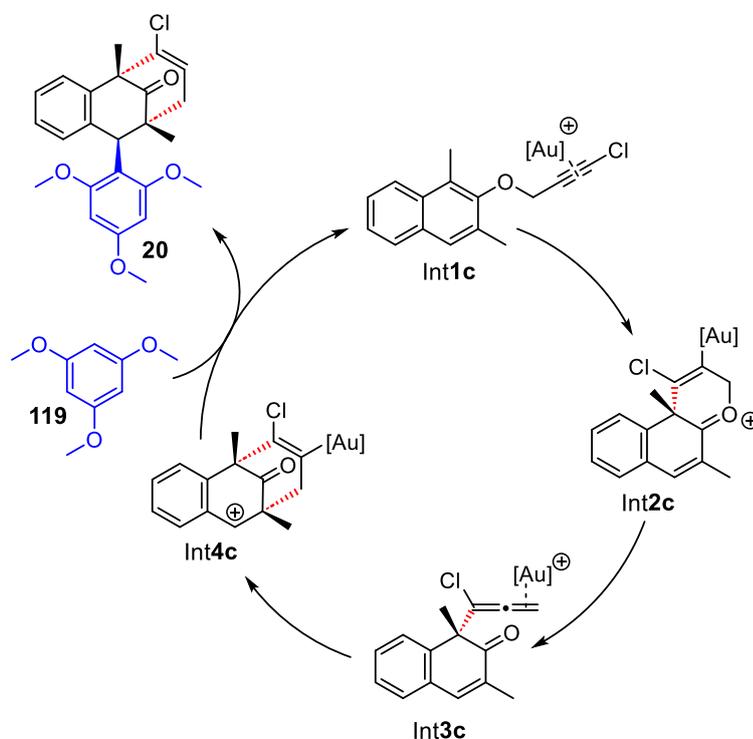
**Abbildung 4.32:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **20** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 400 MHz. Die Zuordnung ausgewählter Signale wird durch Buchstaben gekennzeichnet.



**Abbildung 4.33:**  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **20** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 100 MHz. Die Zuordnung ausgewählter Signale wird durch Zahlen gekennzeichnet.

### 4.2.3.2 Mechanismus

Die Reaktion mit dem 2-Naphthylpropargylether **18** wurde als Proof-of-concept durchgeführt, weshalb keine weiteren Untersuchungen in Bezug auf die Reaktionsoptimierung und die Anwendungsbreite absolviert wurden. Um Einblicke in den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Dafür wurde JohnPhosAu<sup>+</sup> als katalytisch aktive Spezies ausgewählt und der Gold-Alkin-Komplex Int1c wurde als Referenz gewählt. Zunächst kommt es zu einer Claisen-Umlagerung, die über ein Oxonium Ion Int2c als Intermediat abläuft. Das dabei entstehende Intermediat Int3c kann unter Gold(III)-Katalyse durch eine Dekomplexierung zu dem Allenen **19a** führen oder aber in Anwesenheit eines Nucleophils unter Gold(I)-Katalyse weiterreagieren. Es folgt dann eine intramolekulare Cyclisierung zwischen dem Allen und der nicht-aromatischen Doppelbindung. Es findet eine 6-*endo*-Cyclisierung statt, wobei eine Aktivierungsenergie von +16.3 kcal/mol benötigt wird. Es entsteht ein stabilisiertes Benzylkation Int4c, an dem ein nucleophiler Angriff durch 1,3,5-Trimethoxybenzol stattfinden kann. Der nucleophile Angriff ist höchst diastereoselektiv, da das Kation von einer Seite durch den Katalysator abgeschirmt ist. Das Nucleophil kann demnach nur von der gegenüberliegenden Seite angreifen, sodass ausschließlich ein Diastereomer gebildet wird. Zuletzt findet eine Dekomplexierung statt, wobei das Produkt **20** hervorgeht (Schema 4.26).

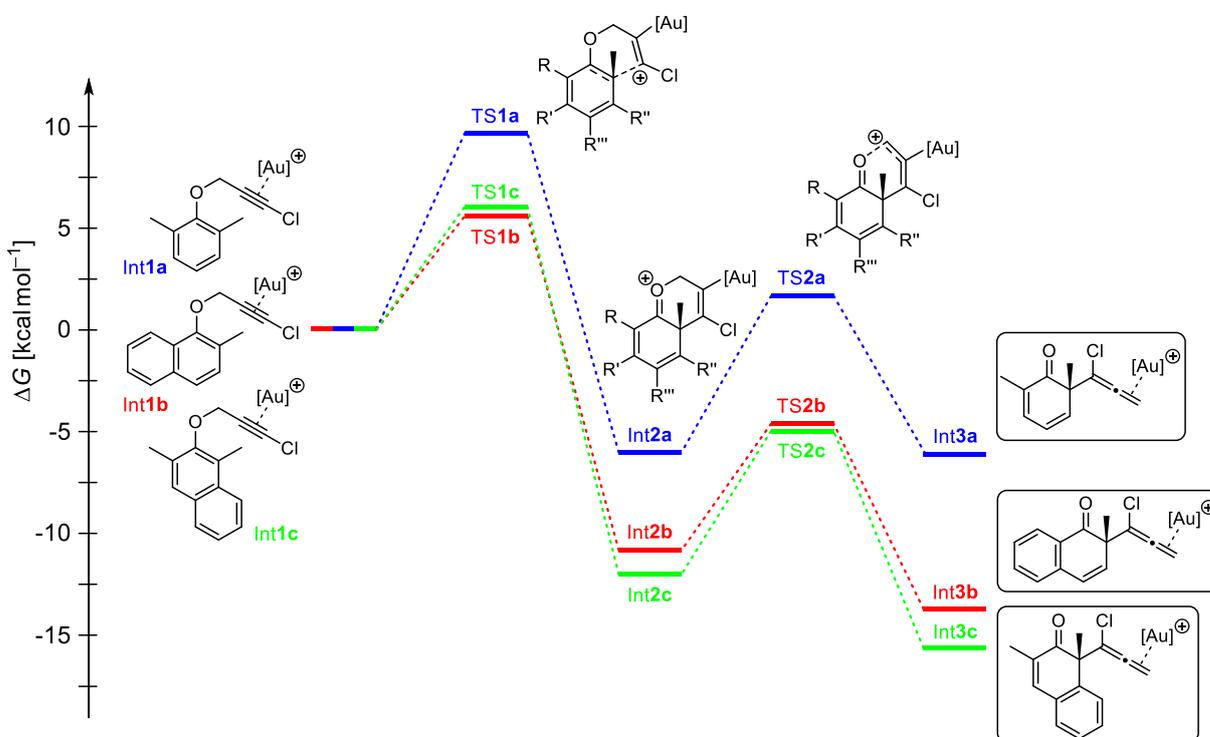


**Schema 4.26:** Möglicher Katalysezyklus der Gold(I)-katalysierten Reaktion des 2-Naphthylpropargylethers **18** mit 1,3,5-Trimethoxybenzol (**119**).

In dieser Arbeit konnten durch Dearomatisierungsreaktionen von Propargylarylethern verschiedene polycyclische Grundgerüste aufgebaut werden. Insgesamt konnten fünf unterschiedliche Polycyclen synthetisiert werden, bei denen durch Variation der Edukte eine Vielzahl an funktionellen Gruppen eingeführt werden können. Der Aufbau der Polycyclen erfolgt zum Teil unter vollständiger Dearomatisierung der Edukte und es können in nur einem einzigen Reaktionsschritt bis zu sechs neue C–C-Bindungen geknüpft werden. Alle Reaktionen laufen mechanistisch gesehen über eine Claisen-Umlagerung und eine anschließende intramolekulare Cyclisierung ab. Je nach Nukleophil und Propargylarylether kommt es dann zum Aufbau der verschiedenen polycyclischen Systeme. Ein mechanistischer Vergleich der Reaktionen der zuvor behandelten Propargylarylether wird nachfolgend durchgeführt.

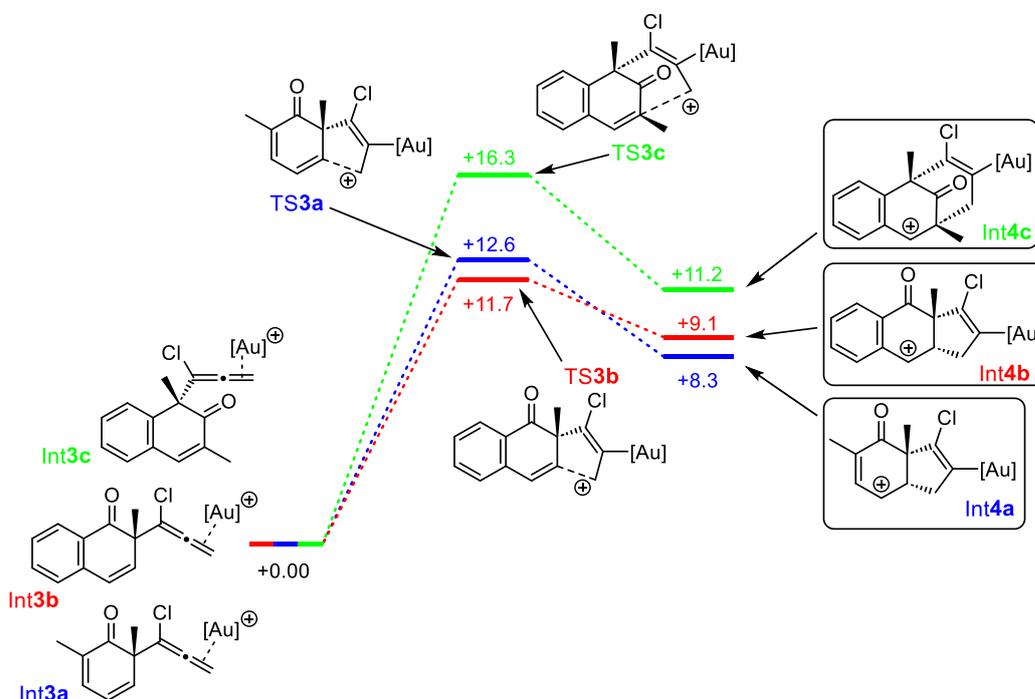
### 4.3 Mechanistischer Vergleich der Dearomatisierungsreaktionen von Propargylarylethern

Die erste Sequenz bei allen Reaktionen ist die dearomatisierende Claisen-Umlagerung, welche in einem Energiediagramm in Abbildung 4.34 dargestellt ist.



**Abbildung 4.34:** Energiediagramm der Gold(I)-katalysierten Dearomatisierung der Propargylarylether **1** (blau), **11** (rot) und **18** (grün) berechnet durch B3LYP-D3BJ(PCM). Als katalytisch aktive Gold-Spezies  $[\text{Au}]^+$  wird JohnPhosAu<sup>+</sup> betrachtet.<sup>[143]</sup>

Die Gold-komplexierten Spezies **Int1a** (blau), **Int1b** (rot) und **Int1c** (grün) werden als Ausgangssubstanzen gewählt und die Energien auf 0.0 kcal/mol normiert. Als katalytisch aktive Spezies  $[\text{Au}]^+$  wird JohnPhosAu<sup>+</sup> gewählt. Für alle Substanzen ist die Bildung des Oxonium-Ions **Int2a–c** der erste und geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Für die Naphthylpropargylether **Int2b** und **Int2c** werden Aktivierungsbarrieren von 5.5–6.0 kcal/mol benötigt. Die Aktivierungsbarriere zur Dearomatisierung des Phenylpropargylethers **Int2a** beträgt 9.6 kcal/mol, was dadurch begründet werden kann, dass die Dearomatisierung von Benzol mehr Energie benötigt als die Dearomatisierung von Naphthalin. Das Oxonium-Ion **Int2a–c** lagert anschließend zu den Gold-Allen-Komplexen **Int3a–c** um. Die chirale Information am Propargylkohlenstoff wird innerhalb der Reaktion übertragen, was ebenfalls experimentell nachgewiesen werden konnte (vgl. Kapitel 4.2.2.2).

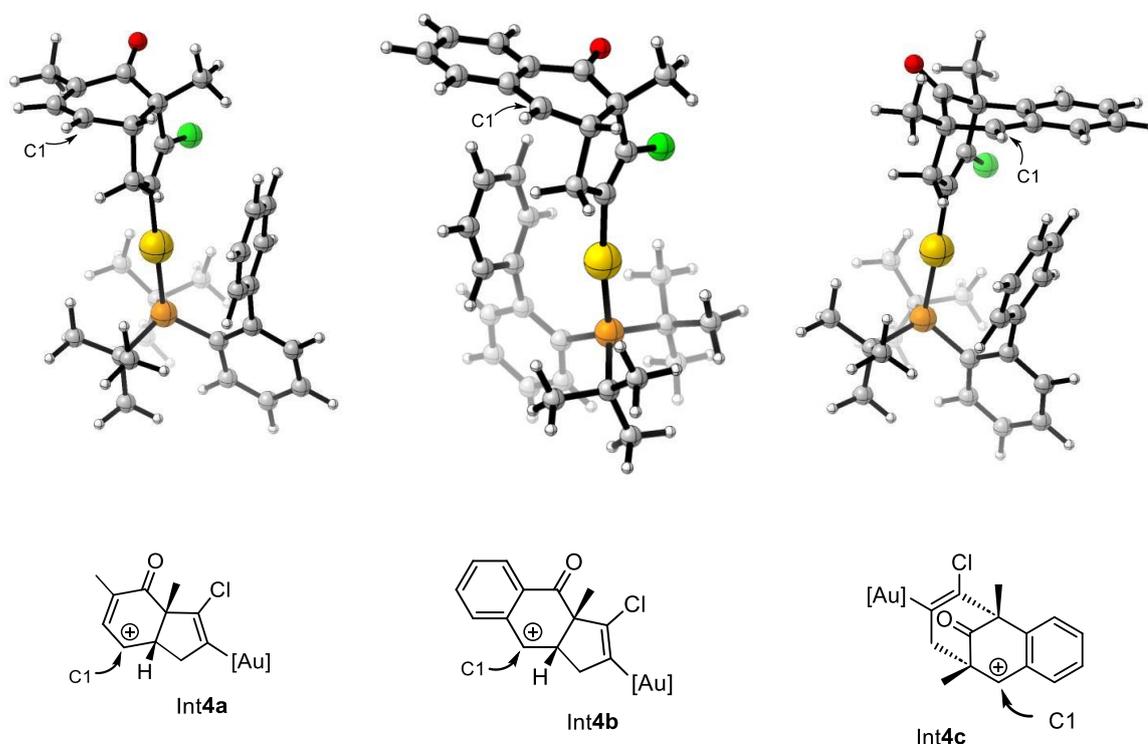


**Abbildung 4.35:** Energieprofil ( $\Delta G$ ) der Gold(I)-katalysierten Reaktion der Propargylarylether **1** (blau), **11** (rot) und **18** (grün) berechnet durch B3LYP-D3BJ(PCM). Als katalytisch aktive Gold-Spezies  $[\text{Au}]^+$  wird JohnPhosAu<sup>+</sup> betrachtet und die  $\Delta G$  ist angegeben in kcal/mol.<sup>[143]</sup>

Die zweite Sequenz aller Gold-Allen-Komplexe **Int3a–c** ist eine intramolekulare Cyclisierung des Allens mit der nicht-aromatischen Doppelbindung des Grundgerüsts (Abbildung 4.35). Mit einer Aktivierungsenergie von +12.6 kcal/mol und +11.7 kcal/mol findet bei den Gold-Allen-Komplexen **Int3a** und **Int3b** eine 5-*endo*-Cyclisierung zu den Kationen **Int4a** und **Int4b** statt. Letztere werden durch die Doppelbindung in Allylposition bzw. den Benzylrest stabilisiert. Der Gold-Allen-Komplex **Int3c** cyclisiert in einer 6-*endo*-Cyclisierung mit einer Aktivierungsenergie von +16.3 kcal/mol. Auch hier wird ein benzylstabilisiertes Kation **Int4c**

gebildet. Da die Aktivierungsenergie für die Cyclisierung zu Int**4c** hoch ist, kann die niedrige Ausbeute von 15% bei der präparativen Reaktion mit 1,3,5-Trimethoxybenzol erklärt werden. In Anwesenheit von Alkoholen, Aromaten oder Alkenen können die jeweiligen stabilisierten Kationen Int**4a–c** intermolekular nukleophil abgefangen werden. Nach einer Dekomplexierung wird die katalytisch aktive Spezies zurückgewonnen und die Produkte **16**, **17** und **20** erhalten. In Anwesenheit von Alkinen, können bei der Reaktion mit dem Phenylpropargylether **1** und 1-Naphthylpropargylether **11** die komplexen polycyclischen Systeme **8** und **13** aufgebaut werden, dessen mechanistische Entstehung höchst interessant und individuell ist und bereits in den vorangegangenen Kapiteln besprochen wurde.

Die exzellente Diastereoselektivität der Reaktionen mit Nucleophilen kann durch genauere Betrachtung der berechneten Molekülstrukturen Intermediate Int**4a**, Int**4b** und Int**4c** erklärt werden (Abbildung 4.36). Bei den Intermediaten Int**4b** und Int**4c** ist das Carbokation C1 durch den Katalysator von einer Seite abgeschirmt. Dies geschieht, da eine T-förmige edge-to-face Wechselwirkung zwischen dem Substrat und der *ortho*-Phenylgruppe des Katalysators vorliegt. Im Gegensatz dazu wird bei dem Intermediat Int**4a** das Carbokation C1 durch den Katalysator dynamisch mittels Rotation von einer Seite abgeschirmt. Ein Nucleophil kann demnach das Carbokation C1 bei allen Intermediaten Int**4a**, Int**4b** und Int**4c** nur von der gegenüberliegenden Seite des Katalysators angreifen.



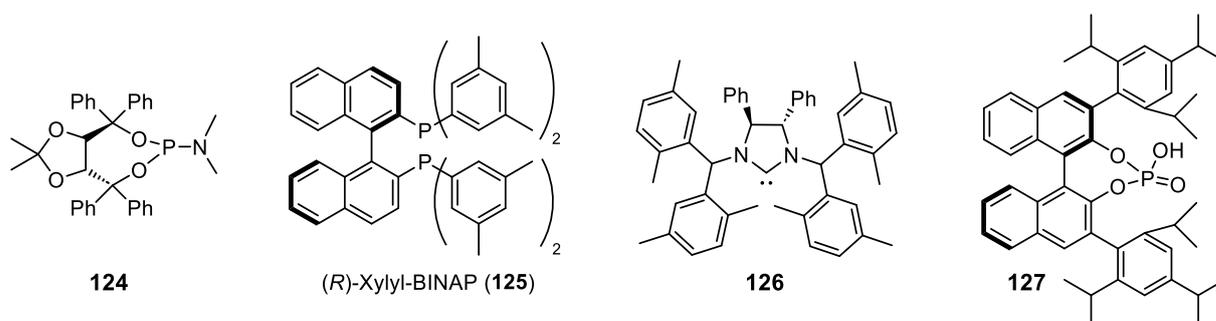
**Abbildung 4.36:** Molekülstruktur der Intermediate Int**4a**, Int**4b** und Int**4c** berechnet durch B3LYP-D3BJ. [Au]<sup>+</sup> = JohnPhosAu<sup>+</sup>.

Bei allen Propargylarylethern sind die ersten beiden Sequenzen in der Gold-katalysierten Reaktion mit Nukleophilen also ähnlich. Die Aktivierungsenergien können verglichen werden und Indizien für die experimentellen Ergebnisse liefern. Es kann so zum Beispiel anhand der Rechnungen deutlich erkannt werden, dass die Dearomatisierung des Phenylrestes eine höhere Aktivierungsenergie benötigt als die Dearomatisierung der analogen Naphthylreste. Außerdem konnte durch die hohe Aktivierungsenergie für die intramolekulare Cyclisierung zum Benzylkation Int**4c** die Einschränkung in der Reaktion mit verschiedenen Nukleophilen gezeigt werden. Auch die exzellente Diastereoselektivität der Reaktionen konnte durch die Rechnungen erklärt werden. Die quantenchemischen Rechnungen sind also eine gute Ergänzung zu den experimentellen Erkenntnissen zur Mechanismusaufklärung und können hilfreiche Indizien für liefern.

## 4.4 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnten verschiedene Gold-katalysierte Dearomatisierungsreaktionen von Propargylarylethern mit Nukleophilen beschrieben werden. Je nach Nukleophil, Katalysator und Propargylarylether konnten eine Vielzahl von polycyclischen Systemen aufgebaut werden. Die mechanistischen Untersuchungen haben ergeben, dass alle Reaktionen über eine Claisen-Umlagerung und anschließende intramolekulare Cyclisierung verlaufen.

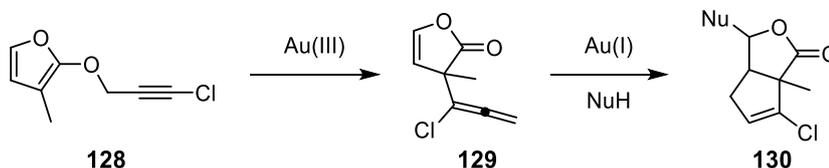
Da einige der in dieser Arbeit hergestellten Struktur motive als Naturstoffe oder in pharmazeutischen Substanzen wiederzufinden sind, wäre die Ausweitung auf eine enantioselektive Reaktion von großer Bedeutung. Dafür können zum Beispiel chirale Liganden oder Gegenionen eingesetzt werden. Es gibt eine Vielzahl an chiralen Phosphin-Liganden, die kommerziell erhältlich sind und getestet werden könnten.<sup>[144-146]</sup> Vier Beispiele sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Neben dem einzähnigen TADDOL-Liganden **124** sollten auch zweizähnige Liganden, wie zum Beispiel der BINAP-Ligand **125** getestet werden. Zudem wäre die Katalyse unter Verwendung des chiralen NHC-Liganden **126** vielversprechend. Bei der Verbindung **127** handelt es sich um ein chirales Gegenion, welches sowohl in Kombination mit einem chiralen als auch einem nicht-chiralen Liganden getestet werden sollte. Der Ligand **125**, der in der enantioselektiven Umsetzung des 2-Naphthylpropargylethers **11** nach Bandini *et al.*<sup>[38]</sup> eingesetzt wurde, könnte in diesem Rahmen ebenfalls eingesetzt werden (vgl. Schema 3.21).



**Abbildung 4.37:** Mögliche chirale Liganden und Gegenionen für die enantioselektive Dearomatisierung von Arylpropargylethern.

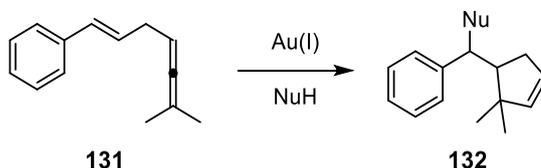
Für zukünftige Arbeiten wäre die Erweiterung dieser Dearomatisierungsreaktion auf andere aromatische Systeme wie zum Beispiel Heteroaromaten ebenfalls interessant. Wird zum Beispiel das Furan-Derivat **128** betrachtet, so ist es wahrscheinlich, dass unter Gold(III)-Katalyse eine dearomatisierende Claisen-Umlagerung analog zu den Ergebnissen dieser Arbeit erfolgt (Schema 4.27). Es würde ein Michael-System entstehen, welches in der Michael-Reaktion mit verschiedenen Nukleophilen umgesetzt werden könnte. Weiterhin wäre

die Reaktion des Furan-Derivats **128** unter Gold(I)-Katalyse mit verschiedenen Kohlenstoff- und Sauerstoffnucleophilen von großem Interesse. Hier stellt sich die Frage ob analog zu den oben beschriebenen Reaktionen eine Cyclisierung der Allen-Einheit mit der C–C-Doppelbindung stattfindet oder eine andere Reaktion abläuft.



**Schema 4.27:** Vorgeschlagene Gold-katalysierte Dearomatisierungsreaktion des Furan-Derivats **128**.

Zuletzt könnte die Gold-katalysierte Reaktion des nicht-aktivierten 1,5-Allenens **131** relevant sein (Schema 4.28). Wenn es möglich ist, dieses 1,5-Allenen herzustellen, stellt sich die Frage, ob es in einer Gold-katalysierten Reaktion ebenfalls zu einer Cyclisierung zwischen der Allen-Einheit und der nicht-aromatischen C–C-Doppelbindung kommt. Es könnte ein benzylstabilisiertes Kation entstehen, welches dann durch ein Nucleophil abgefangen werden könnte. Durch die Übertragung der in dieser Arbeit beschriebenen Reaktion auf einfache Kohlenwasserstoffe könnten eventuell eine Vielzahl an Gerüsten aufgebaut werden, die individuell an die Anforderungen an das gewünschte Molekül angepasst werden könnten.



**Schema 4.28:** Vorgeschlagene Gold-katalysierte Reaktion des nicht-aktivierten 1,5-Allenens **131** in Anwesenheit eines Nucleophils zu dem Produkt **132**.

## 5 Präparativer Teil

### 5.1 Anmerkungen zum präparativen Teil

#### Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Merck, Fisher Scientific, Acros, TCI, Deutero und ABCR bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

#### Lösungsmittel

Sowohl für die Synthesen, als auch für die Dünnschichtchromatographie wurden Lösungsmittel in p.a.-Qualität verwendet.

#### Dünnschichtchromatographie

Für die Bestimmung der Retentionsfaktoren mittels Dünnschichtchromatographie wurden Polygram<sup>®</sup>-DC-Mikrokarten (Kieselgel, SIL G/UV254, 0.20 mm, 4 x 8 cm) der Firma Macherey-Nagel verwendet. Zur Detektion wurde UV-Licht der Wellenlänge 254 nm eingesetzt.

#### Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie dienten Celite<sup>®</sup>545 und Kieselgel (40-63 µm, 230-400 mesh) der Firma Macherey-Nagel. Die Eluenten werden in einem Volumenverhältnis angegeben.

#### Infrarotspektroskopie

Zur Aufnahme der Infrarotspektren wurde ein Varian 3100 FT IR Spektrometer (*Excalibur Series*) verwendet.

#### Massenspektrometrie

Mit einem Bruker BioTOF III Flugzeit-Massenspektrometer wurden die tief- und hochaufgelösten Massenspektren mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) aufgenommen. Die mittels GC-MS aufgenommenen tiefaufgelösten Massenspektren wurden mit einem Thermo Trace GC Ultra Gaschromatograph durch Elektronenstoßionisation (EI) aufgenommen.

#### Schmelzpunktbestimmung

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde eine BÜCHI B-540 Schmelzpunktbestimmungsapparatur genutzt. Die Messung fand in einer offenen Kapillare statt und die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

#### UV/Vis-Spektroskopie

Für die UV/Vis-Spektren wurde ein Jasco V-550 Spektrophometer verwendet.

## Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Die dargestellten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit einer Bruker Avance NEO400, einer Bruker Avance DRX500 und einer Bruker Avance 600 aufgenommen. Als Lösungsmittel diente deuteriertes Chloroform und deuteriertes Dichlormethan. Durch die Protonenverunreinigung des deuterierten Lösungsmittels konnte die chemische Verschiebung  $\delta$  festgelegt werden. Diese ist in ppm angegeben ( $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ : 7.26 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 77.16 ppm). Alle Proben wurden bei Raumtemperatur gemessen. Die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelt. Die Multiplizitäten der  $^{13}\text{C}$ -Signale konnten mittels HSQC-Spektren bestimmt werden. Die Kopplungskonstanten werden als  $^3J$ - und  $^4J$ -Kopplungen in Hertz angegeben.

Die nachfolgenden Abkürzungen werden zur Beschreibung der auftretenden Peaks verwendet:

$^1\text{H}$ -NMR:	s = Singulett	td = Triplett von Dublett
	d = Dublett	ddd = Dublett von Dublett von Dublett
	t = Triplett	q = Quartett
	m = Multiplett	
$^{13}\text{C}$ -NMR	p = primär	t = tertiär
	s = sekundär	q = quartär
	ar = aromatisch	

## 5.2 Anmerkungen zu den quantenchemischen Rechnungen

Die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen erfolgte durch Prof. Dr. G. Haberhauer. Die Rechnungen wurden mit der Software Gaussian 16<sup>[125]</sup> durchgeführt. Die Optimierung der geometrischen Parameter erfolgte durch das Dichtefunktional B3LYP<sup>[126-128]</sup> zusammen mit der Dispersionskorrektur von Becke-Johnson<sup>[129]</sup> (D3BJ). Für die Elemente C, H, O, P und Cl wurde als Basissatz 6-31G(d)<sup>[130-131]</sup> und für Au def2-TZVP+ECP<sup>[132-133]</sup> verwendet. Bei der Berechnung der stationären Punkte wurde keine Einschränkung der Symmetrie angewandt. Es wurden für alle Strukturen Frequenzanalysen durchgeführt, um

---

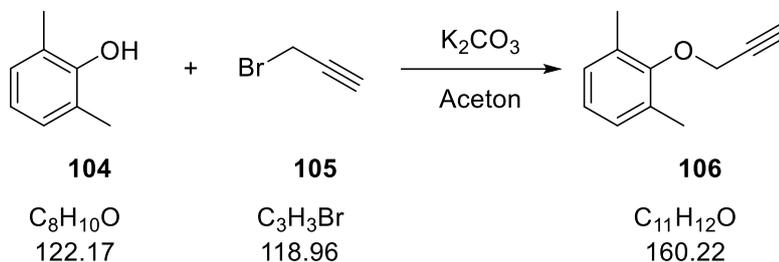
die Art des stationären Punktes zu überprüfen. Übergangszustände haben hierbei genau eine imaginäre Frequenz, während alle anderen Strukturen keine haben. Die Singlepoint-Rechnungen der optimierten Strukturen wurden mit B3LYP-D3BJ und den Basissätzen def2-TZVP+ECP<sup>[132-133]</sup> für Au und 6-311++G(d,p)<sup>[134-137]</sup> für C, H, O, P und Cl durchgeführt. Mit Hilfe des SMD-Modells<sup>[138]</sup> oder des PCM-Modells<sup>[139]</sup> konnten Lösungsmittelleffekte mit einbezogen werden und es wurde Chloroform als Lösungsmittel der Reaktion betrachtet.

Genauere Daten der quantenchemischen Rechnungen können in der Supporting Information der Publikationen des Arbeitskreises gefunden werden.<sup>[1-2, 143]</sup>

## 5.3 Synthesevorschriften

### 5.3.1 Synthese der Phenylpropargylether

#### Phenylpropargylether **106**



#### Ansatz:

Substanz	m [g]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
2,6-Xylenol	0.5	4.1		122.17	1.0
Propargylbromid	1.0	8.2	0.7	118.96	2.0
Kaliumcarbonat	0.9	6.2		138.20	1.5
Aceton			10.0		

#### Durchführung:

Der Alkohol **104** und Kaliumcarbonat werden in Aceton vorgelegt und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Propargylbromid hinzugegeben und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Kaliumcarbonat wird abfiltriert, das Filtrat bei vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) gereinigt.

**Habitus:** farbloses Öl.

**Ausbeute:** 413 mg, 2.6 mmol, 63% d. Th.

#### Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) = 0.61.

#### $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  [ppm]: 7.04–7.00 (m, 2 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 6.97–6.92 (m, 1 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 4.52–4.49 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.53–2.49 (t,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 1 H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.32 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

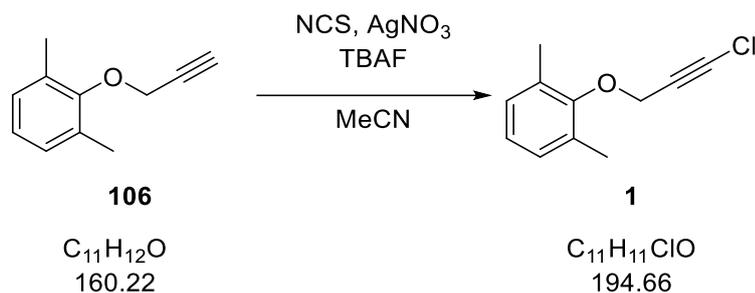
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 155.4 (q, C<sub>ar</sub>), 131.3 (q, C<sub>ar</sub>), 129.0 (t, C<sub>ar</sub>H), 124.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 79.5 (q, C≡CH), 75.0 (t, C≡CH), 59.9 (s, CH<sub>2</sub>), 16.6 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3289, 2922, 1474, 1362, 1263, 1184, 1090, 1003, 920, 768, 669, 635.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 196 (4.63), 263 (2.55).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O+H<sup>+</sup>] 161.0961; gefunden 161.0957.

**Phenylpropargylether 1****Ansatz:**

Substanz	m [g]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Propargylether <b>106</b>	350	2.2		160.22	1.0
<i>N</i> -Chlorsuccinimid	583	4.4		133.53	2.0
Silbernitrat	112	0.7		169.87	0.3
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid	340	1.3		261.46	0.6
Acetonitril			20		

**Durchführung:**

Der Propargylether **106**, NCS und Silbernitrat werden unter Argon in Acetonitril gelöst. TBAF wird hinzugegeben und die Mischung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die gleichen Äquivalente von NCS, Silbernitrat und TBAF erneut hinzugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert wird, wird der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 298 mg, 1.5 mmol, 70% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) = 0.54.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 7.04–7.00 (m, 2 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 6.97–6.23 (m, 1 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 4.50 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.31 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

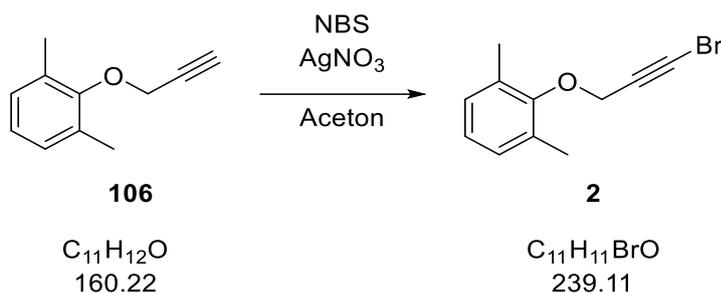
δ [ppm]: 155.2 (q, C<sub>ar</sub>), 131.3 (q, C<sub>ar</sub>), 129.0 (t, C<sub>ar</sub>H), 124.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 77.4 (q, C≡CCl), 65.3 (q, C≡CCl), 60.3 (s, CH<sub>2</sub>), 16.6 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2920, 2243, 1474, 1364, 1263, 1184, 1092, 986, 841, 768, 704, 631.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 196 (4.63), 262 (2.58).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>11</sub>H<sub>11</sub><sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 195.0571; gefunden 195.1124.

## Phenylpropargylether 2



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Propargylether <b>106</b>	400	2.5		160.22	1.0
<i>N</i> -Bromsuccinimid	665	3.7		177.99	1.5
Silbernitrat	85	0.5		169.87	0.2
Aceton			15		

## Durchführung:

Der Propargylether **106** wird in Aceton gelöst. Anschließend werden Silbernitrat und NBS unter Lichtausschluss hinzugegeben. Die Mischung wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wonach das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert wird. Es werden Wasser und Diethylether hinzugegeben und die wässrige Phase drei mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Produkt wird säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) gereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 506 mg, 2.1 mmol, 85% d. Th.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) = 0.58.

 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  [ppm]: 7.03–7.00 (m, 2 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 6.97–6.93 (m, 1 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 4.52 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.31 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

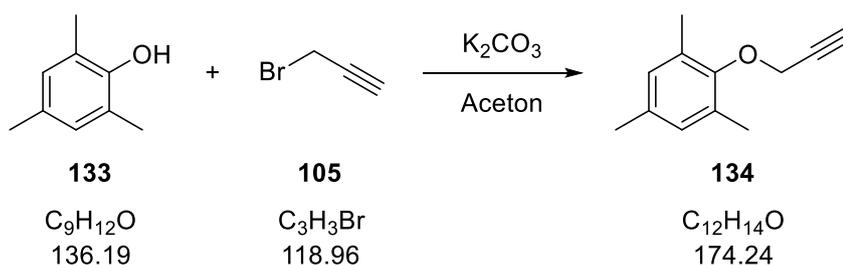
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 155.2 (q, C<sub>ar</sub>), 131.3 (q, C<sub>ar</sub>), 129.0 (t, C<sub>ar</sub>H), 124.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 76.0 (q, C≡C), 60.8 (s, CH<sub>2</sub>), 47.1 (q, C≡C), 16.6 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2920, 2218, 1474, 1360, 1261, 1184, 1090, 1038, 978, 839, 768, 692, 625.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 196 (4.63), 263 (2.54).

**HRMS (APCI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>11</sub>H<sub>11</sub><sup>79</sup>BrO+H<sup>+</sup>] 239.0066; gefunden 239.0073.

**Phenylpropargylether 134****Ansatz:**

Substanz	m [g]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
2,4,6-Trimethylphenol	1.0	7.2		136.19	1.0
Propargylbromid	2.0	14.4	0.9	118.96	2.0
Kaliumcarbonat	1.3	10.8		138.20	1.5
Aceton			20.0		

**Durchführung:**

Der Alkohol **133** und Kaliumcarbonat werden in Aceton vorgelegt und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Propargylbromid hinzugegeben und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Kaliumcarbonat wird abfiltriert, das Filtrat bei vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) gereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 776 mg, 4.4 mmol, 61% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) = 0.42.

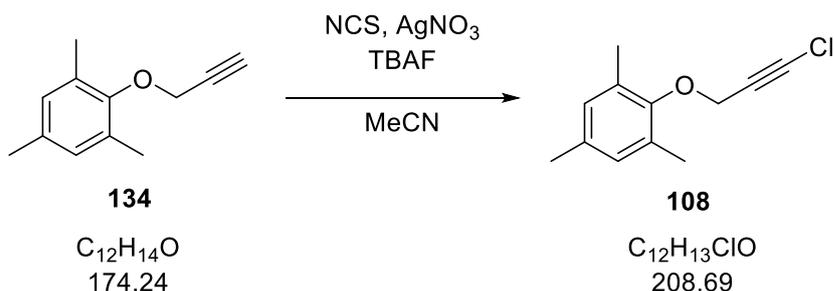
 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 6.83–6.82 (m, 2 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 4.48–4.46 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.51–2.49 (t,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 1 H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.28 (s, 6 H,  $\text{o-CH}_3$ ), 2.24 (s, 3 H,  $\text{p-CH}_3$ ).

 **$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 153.2 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.6 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 79.6 (q,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 74.9 (t,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 60.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.8 (p,  $\text{p-CH}_3$ ), 16.6 (p,  $\text{o-CH}_3$ ).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen von Nargarajan *et al.* überein.<sup>[147]</sup>

**Phenylpropargylether 108****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Propargylether <b>134</b>	500	2.9		174.24	1.0
<i>N</i> -Chlorsuccinimid	766	5.7		133.53	2.0
Silbernitrat	146	0.9		169.87	0.3
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid	450	1.7		261.46	0.6
Acetonitril			20		

**Durchführung:**

Der Propargylether **134**, NCS und Silbernitrat werden unter Argon in Acetonitril gelöst. TBAF wird hinzugegeben und die Mischung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die gleichen Äquivalente von NCS, Silbernitrat und TBAF erneut hinzugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert wird, wird der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 447 mg, 2.1 mmol, 75% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) = 0.39.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 6.82 (s, 2 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 4.47 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.27 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

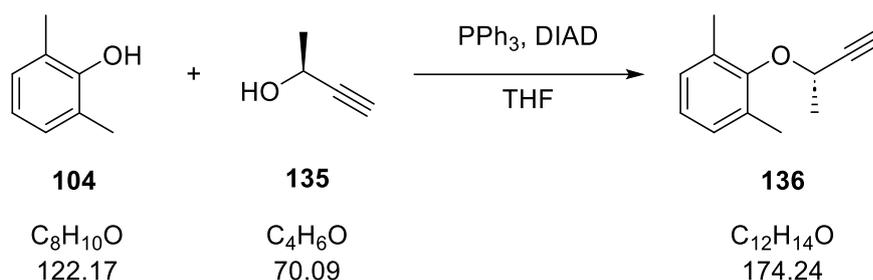
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 153.0 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 134.0 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.6 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 65.4 (q,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 65.2 (q,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 60.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 20.8 (p,  $\text{CH}_3$ ), 16.5 (p,  $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2918, 2243, 1481, 1364, 1308, 1202, 1142, 853, 808, 756, 691, 644.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 199 (4.65), 269 (2.83).

**HRMS (ESI) m/z:**  $[\text{M} + \text{H}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}^{35}\text{ClO} + \text{H}^+]$  209.0728; gefunden 209.1074.

**Phenylpropargylether 136****Ansatz:**

Substanz	m [g]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
2,6-Xylenol	1.0	8.2		122.17	1.5
(S)-3-Butin-2-ol	0.4	5.5	0.4	70.09	1.0
Triphenylphosphin	1.6	6.0		262.29	1.1
Azodicarbonsäurediisopropylester	1.3	6.6	1.3	202.21	1.2
Tetrahydrofuran			60.0		

**Durchführung:**

Unter einer Argonatmosphäre werden 2,6-Xylenol, Triphenylphosphin und (S)-3-Butin-2-ol in THF vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird in einem Eisbad auf 0 °C runtergekühlt und anschließend wird DIAD über einen Zeitraum von zehn Minuten langsam zugetropft. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die Mischung durch Zugabe von gesättigter NaCl-Lösung gequenchet. Die wässrige Phase wird drei Mal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinten organischen Phasen anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert wird, wird der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 385 mg, 2.2 mmol, 40% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) = 0.57.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 7.03–6.99 (m, 2 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 6.96–6.91 (m, 1 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 4.72–4.66 (m, 1 H, CH), 2.40–2.38 (m, 1 H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.33 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.67–1.64 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

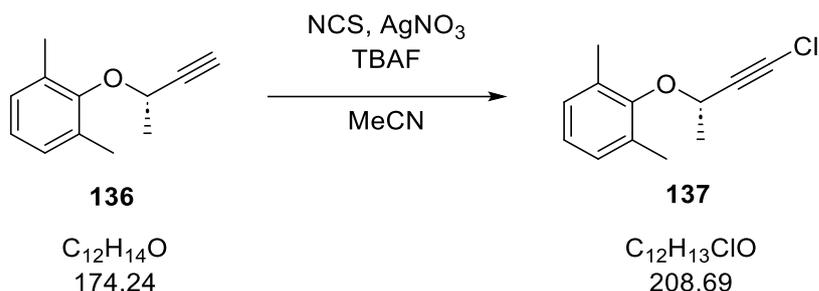
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 154.6 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.6 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.9 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 124.2 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 83.8 (q,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 73.7 (t,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 67.5 (t, OCH), 22.7 (p,  $\text{CH}_3$ ), 17.3 (p,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3289, 2988, 2363, 1474, 1373, 1330, 1261, 1196, 1090, 1028, 924, 768, 635.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 196 (4.30).

**HRMS (APCI) m/z:**  $[\text{M} + \text{H}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O} + \text{H}^+]$  175.1117; gefunden 175.1117.

**Phenylpropargylether 137****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Propargylether <b>136</b>	300	1.7		174.24	1.0
<i>N</i> -Chlorsuccinimid	459	3.4		133.53	2.0
Silbernitrat	88	0.5		169.87	0.3
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid	269	1.0		261.46	0.6
Acetonitril			17		

**Durchführung:**

Der Propargylether **136**, NCS und Silbernitrat werden unter Argon in Acetonitril gelöst. TBAF wird hinzugegeben und die Mischung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die gleichen Äquivalente von NCS, Silbernitrat und TBAF erneut hinzugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert wurde, wird der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 321 mg, 1.5 mmol, 90% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) = 0.59.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 7.03–7.00 (m, 2 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 6.96–6.92 (m, 1 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 4.67–4.61 (m, 1 H, CH), 2.31 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.66–1.63 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

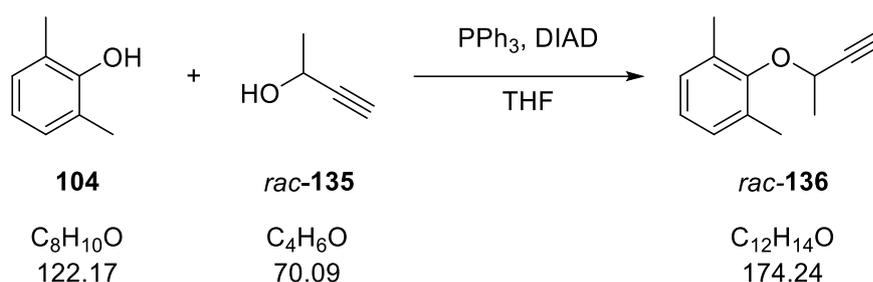
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 154.5 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.5 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.0 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 124.3 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 69.4 (q,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 68.1 (t, CH), 64.0 (q,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 22.6 (p,  $\text{CH}_3$ ), 17.1 (p,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2988, 2224, 1474, 1443, 1373, 1333, 1261, 1194, 1140, 1094, 1047, 964, 895, 814, 766, 667.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 197 (4.61).

**HRMS (APCI) m/z:**  $[\text{M} + \text{H}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}^{35}\text{ClO} + \text{H}^+]$  209.0728; gefunden 209.0728.

**Phenylpropargylether *rac*-136****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
2,6-Xylenol	500	4.1		122.17	1.5
3-Butin-2-ol	191	2.7	0.2	70.09	1.0
Triphenylphosphin	787	3.0		262.29	1.1
Azodicarbonsäurediisopropylester	661	3.3	0.6	202.21	1.2
Tetrahydrofuran			30.0		

**Durchführung:**

Unter einer Argonatmosphäre werden 2,6-Xylenol, Triphenylphosphin und 3-Butin-2-ol in THF vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird in einem Eisbad auf 0 °C runtergekühlt und anschließend wird DIAD über einen Zeitraum von zehn Minuten langsam zugetropft. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die Mischung durch Zugabe von gesättigter NaCl-Lösung gequenchet. Die wässrige Phase wird drei Mal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinten organischen Phasen anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert wird, wird der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 260 mg, 1.5 mmol, 55% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) = 0.56.

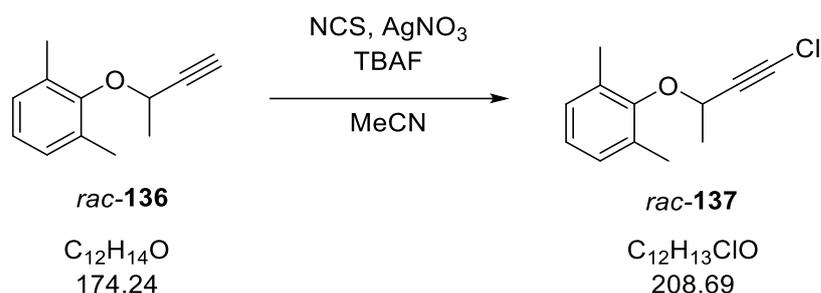
 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 7.03–6.99 (m, 2 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 6.96–6.91 (m, 1 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 4.72–4.66 (m, 1 H, CH), 2.40–2.38 (m, 1 H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.33 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.67–1.64 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 154.6 (q, C<sub>ar</sub>), 131.6 (q, C<sub>ar</sub>), 128.9 (t, C<sub>ar</sub>H), 124.2 (t, C<sub>ar</sub>H), 83.8 (q, C≡CH), 73.7 (t, C≡CH), 67.5 (s, CH<sub>2</sub>), 22.7 (p, CH<sub>3</sub>), 17.3 (p, C<sub>ar</sub>CH<sub>3</sub>).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **136** überein.

**Phenylpropargylether *rac*-137****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Propargylether <i>rac</i> -136	200	1.2		174.24	1.0
<i>N</i> -Chlorsuccinimid	307	2.3		133.53	2.0
Silbernitrat	158	0.3		169.87	0.3
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid	180	0.7		261.46	0.6
Acetonitril			12		

**Durchführung:**

Der Propargylether *rac*-136, NCS und Silbernitrat werden unter Argon in Acetonitril gelöst. TBAF wird hinzugegeben und die Mischung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die gleichen Äquivalente von NCS, Silbernitrat und TBAF erneut hinzugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert wird, wird der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 217 mg, 1.0 mmol, 87% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) = 0.60.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 7.03–7.00 (m, 2 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 6.96–6.92 (m, 1 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 4.67–4.61 (m, 1 H, CH), 2.31 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.66–1.63 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

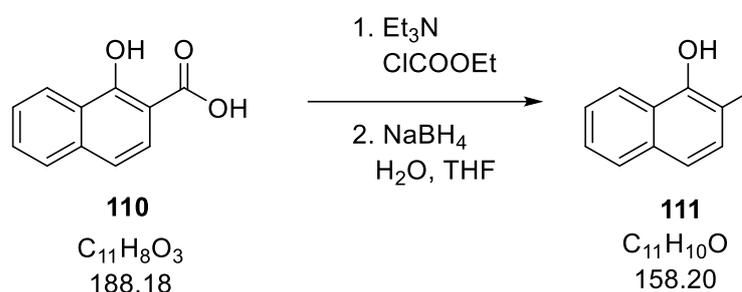
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 154.5 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.5 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 124.3 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 69.4 (q,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 68.1 (t, CH), 64.0 (q,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 22.6 (p,  $\text{CH}_3$ ), 17.1 (p,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$ ).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **137** überein.

### 5.3.2 Synthese der 1-Naphthylpropargylether

#### 2-Methyl-1-naphthol 111



#### Ansatz:

Substanz	m [g]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
1-Hydroxy-2-naphthoesäure	3.0	15.9		188.18	1
Triethylamin	5.3	52.6	7.3	101.19	3.3
Chlorameisensäureethylester	5.7	52.6	5.0	108.53	3.3
Natriumborhydrid	6.0	159.4		37.83	10
Tetrahydrofuran			135		

#### Durchführung:

Die Carbonsäure **110** und Triethylamin werden unter Argon in 120 mL THF gelöst. Nachdem die Reaktionsmischung auf 0 °C mit Hilfe eines Eisbades abgekühlt ist, wird Chlorameisensäureethylester hinzugegeben und drei Stunden bei 0 °C gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird in 15 mL THF gelöst und in einem Eisbad aus 0 °C abgekühlt. Natriumborhydrid wird gelöst in Wasser portionsweise hinzugegeben und die Mischung drei Stunden bei 0 °C und anschließend noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 1 M Salzsäure neutralisiert und die wässrige Phase drei Mal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch (Eluent: Dichlormethan) gereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 2.1 g, 13.3 mmol, 84% d. Th.

**Schmelzbereich:** 65–67 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (Dichlormethan) = 0.73.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 8.14–8.11 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.80–7.76 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.50–7.41 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.40–7.36 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.26–7.23 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 5.07 (s, 1 H, OH), 2.42 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

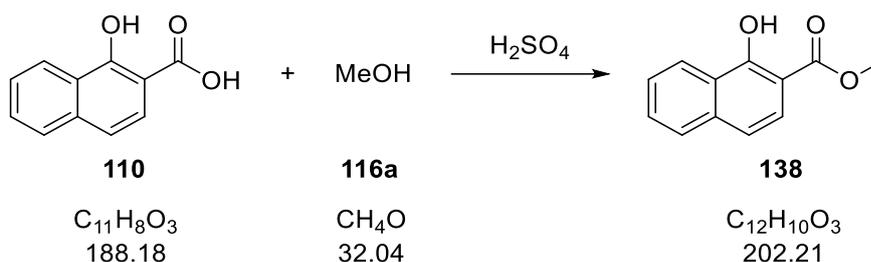
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 148.7 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.5 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.1 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 127.8 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 125.5 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 125.4 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 124.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 121.0 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 120.3 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 116.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 15.8 (p,  $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3385, 1601, 1576, 1508, 1466, 1383, 1350, 1271, 1238, 1207, 1184, 1150, 1086, 1022, 910, 860, 800, 773, 739, 689, 648.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 232 (4.70), 295 (3.74).

**HRMS (ESI) m/z:** [M - H]<sup>+</sup> berechnet für  $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}-\text{H}^+]$  157.0648; gefunden 157.0650.

**Naphthol 138****Ansatz:**

Substanz	m [g]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
1-Hydroxy-2-naphthoesäure	2.0	10.6		188.18	1
Methanol			25	32.04	
Schwefelsäure			7	98.08	

**Durchführung:**

Die Carbonsäure **110** wird in Methanol gelöst. Schwefelsäure wird tropfenweise hinzugegeben und die Mischung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie auf 250 mL Eiswasser gegeben. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

**Habitus:** pinker Feststoff.

**Ausbeute:** 1.8 g, 8.7 mmol, 82% d. Th.

**Schmelzbereich:** 77–79 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/EtOAc 9/1) = 0.26.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 11.98 (s, 1 H, OH), 8.44–8.40 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.79–7.75 (m, 2 H, CH<sub>ar</sub>), 7.64–7.59 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.55–7.50 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.31–7.27 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 4.00 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).

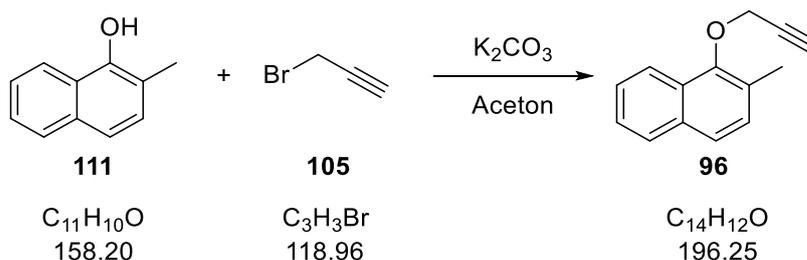
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 171.6 (q, COOCH<sub>3</sub>), 161.1 (q, C<sub>ar</sub>), 137.3 (q, C<sub>ar</sub>), 129.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 127.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 125.9 (t, C<sub>ar</sub>H), 124.9 (q, C<sub>ar</sub>), 124.4 (t, C<sub>ar</sub>H), 124.0 (t, C<sub>ar</sub>H), 118.8 (t, C<sub>ar</sub>H), 105.7 (q, C<sub>ar</sub>), 52.5 (p, OCH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3053, 2955, 2116, 2085, 1659, 1634, 1599, 1578, 1460, 1437, 1406, 1335, 1250, 1190, 1155, 1090, 990, 795, 764, 721, 658.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 252 (4.55).

**HRMS (ESI) m/z:** [M - H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-H<sup>+</sup>] 187.0390; gefunden 187.0392.

**1-Naphthylpropargylether 96****Ansatz:**

Substanz	m [g]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Alkohol <b>111</b>	2.0	12.6		158.20	1.0
Propargylbromid	2.3	19.0		118.96	1.5
Kaliumcarbonat	3.5	25.3		138.20	2.0
Aceton			100		

**Durchführung:**

Der Alkohol **111** und Kaliumcarbonat werden in Aceton vorgelegt und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Propargylbromid hinzugegeben und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Kaliumcarbonat wird abfiltriert, das Filtrat bei vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 97/3) gereinigt.

**Habitus:** farbloses Öl.

**Ausbeute:** 1.7 g, 8.7 mmol, 69% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 97/3) = 0.33.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 8.16–8.11 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.83–7.79 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.59–7.55 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.53–7.48 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.46–7.41 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.32–7.29 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 4.70–4.86 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.56–2.54 (t,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 1 H, C≡CH), 2.51 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

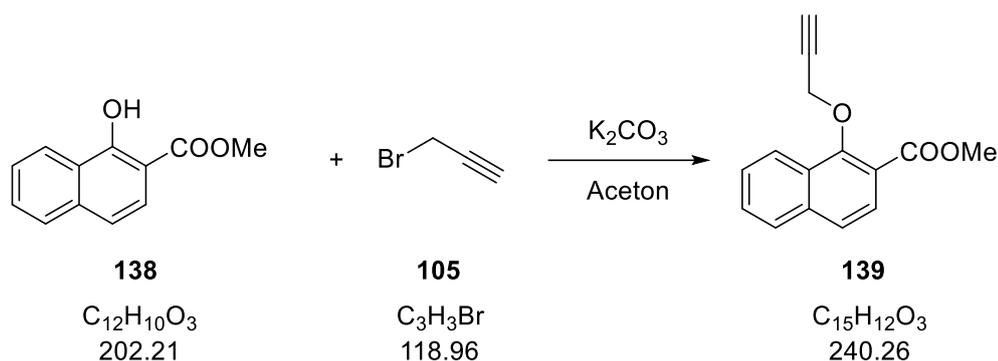
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 151.8 (q, C<sub>ar</sub>), 133.7 (q, C<sub>ar</sub>), 129.4 (t, C<sub>ar</sub>H), 128.3 (q, C<sub>ar</sub>), 128.0 (t, C<sub>ar</sub>H), 126.9 (q, C<sub>ar</sub>), 126.2 (t, C<sub>ar</sub>H), 125.5 (t, C<sub>ar</sub>H), 124.5 (t, C<sub>ar</sub>H), 122.0 (t, C<sub>ar</sub>H), 79.4 (q, C≡CH), 75.6 (t, C≡CH), 61.2 (s, CH<sub>2</sub>), 16.6 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3289, 3052, 2974, 2920, 2124, 1674, 1599, 1574, 1506, 1387, 1350, 1339, 1261, 1234, 1180, 1084, 982, 808, 783, 745, 667, 635.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 225 (4.76), 281 (3.71).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O+H<sup>+</sup>] 197.0961; gefunden 197.0958.

**1-Naphthylpropargylether 139****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Alkohol <b>138</b>	640	3.2		202.21	1.0
Propargylbromid	565	4.7		118.96	1.5
Kaliumcarbonat	874	6.3		138.20	2.0
Aceton			30		

**Durchführung:**

Der Alkohol **138** und Kaliumcarbonat werden in Aceton vorgelegt und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Propargylbromid hinzugegeben und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Kaliumcarbonat wird abfiltriert, das Filtrat bei vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/1) gereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 315 mg, 1.3 mmol, 41% d. Th.

**Schmelzbereich:** 55–57 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/1) = 0.23.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 8.41–8.37 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.91–7.84 (m, 2 H, C<sub>ar</sub>H), 7.68–7.64 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.63–7.55 (m, 2 H, C<sub>ar</sub>H), 4.89–4.87 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.99 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.57–2.54 (t, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 1 H, C≡CH).

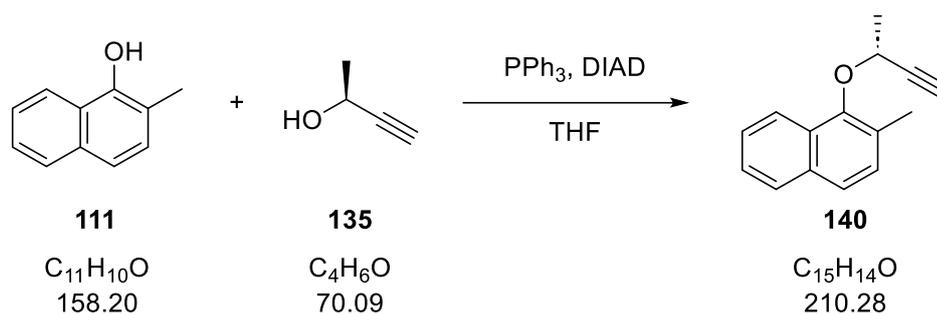
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 166.6 (q,  $\text{COOCH}_3$ ), 156.2 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 136.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.0 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.7 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.9 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 126.8 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 126.7 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 124.6 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 124.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 119.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 79.1 (q,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 76.3 (t,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 63.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 52.5 (p,  $\text{OCH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3300, 3046, 2972, 2951, 2128, 1719, 1626, 1597, 1570, 1505, 1462, 1445, 1431, 1333, 1277, 1236, 1211, 1186, 1122, 1136, 1080, 988, 955, 880, 862, 827, 795, 762, 735, 664, 619.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 235 (4.65), 283 (3.77), 335 (3.25).

**HRMS (ESI) m/z:**  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3 + \text{Na}^+]$  263.0679; gefunden 263.0682.

**1-Naphthylpropargylether 140****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
1-Naphthol <b>111</b>	300	1.9		158.20	1.0
(S)-3-Butin-2-ol	159	2.3	0.2	70.09	1.2
Triphenylphosphin	547	2.1		262.29	1.1
Azodicarbonsäurediisopropylester	465	2.3	0.5	202.21	1.2
Benzol			20		

**Durchführung:**

Unter einer Argonatmosphäre werden 1-Naphthol **111**, Triphenylphosphin und (S)-3-Butin-2-ol in Benzol vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird in einem Eisbad auf 0 °C runtergekühlt und anschließend wird DIAD über einen Zeitraum von zehn Minuten langsam zugetropft. Anschließend wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Diethylether 97/3) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloses Öl.

**Ausbeute:** 138 mg, 0.66 mmol, 35% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (Cyclohexan/Diethylether 97/3) = 0.47.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 8.15–8.10 (m, 1 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 7.82–7.77 (m, 1 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 7.58–7.54 (m, 1 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 7.51–7.39 (m, 2 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 7.33–7.29 (m, 1 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 4.93–4.87 (m, 1 H, OCH), 2.52 (s, 3 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$ ), 2.41–2.38 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$  Hz, 1 H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.77–1.75 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 3 H,  $\text{OCHCH}_3$ ).

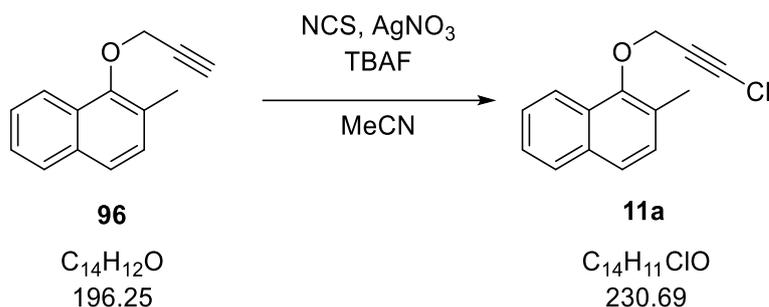
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 151.0 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.7 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 125.7 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 125.3 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 124.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 122.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 83.6 (q,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 74.2 (t,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 69.0 (t, OCH), 22.7 (p, OCHCH<sub>3</sub>), 17.3 (p,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3287, 3052, 2986, 1599, 1574, 1506, 1468, 1445, 1371, 1327, 1261, 1236, 1182, 1088, 1024, 928, 905, 866, 806, 779, 743, 702, 662, 635.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 224 (4.77), 282 (3.75).

**HRMS (APCI) m/z:**  $[\text{M} + \text{H}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O} + \text{H}^+]$  211.1117; gefunden 211.1115.

**1-Naphthylpropargylether 11a****Ansatz:**

Substanz	m [g]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Propargylether <b>96</b>	3.0	15.3		196.25	1.0
<i>N</i> -Chlorsuccinimid	4.1	30.6		133.53	2.0
Silbernitrat	0.9	4.6		169.87	0.3
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid	2.4	9.2		261.46	0.6
Acetonitril			100		

**Durchführung:**

Der Propargylether **96**, NCS und Silbernitrat werden unter Argon in Acetonitril gelöst. TBAF wird hinzugegeben und die Mischung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die gleichen Äquivalente von NCS, Silbernitrat und TBAF erneut hinzugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert wird, wird der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 2.5 g, 10.7 mmol, 70% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) = 0.63.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 8.13–8.07 (m, 1 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 7.84–7.94 (m, 1 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 7.59–7.54 (m, 1 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 7.53–7.48 (m, 1 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 7.47–7.42 (m, 1 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 7.32–7.29 (m, 1 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 4.96 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.50 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

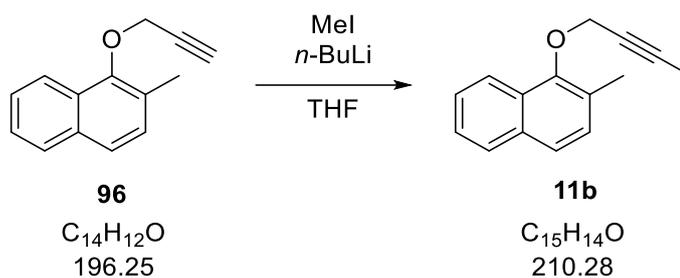
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 151.6 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.7 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.2 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.1 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.0 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 126.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 125.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 124.6 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 121.9 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 65.9 (q,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 65.3 (q,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 61.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 16.5 (p,  $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3052, 2974, 2918, 2862, 2243, 1682, 1599, 1572, 1056, 1468, 1451, 1387, 1350, 1339, 1261, 1234, 1180, 1152, 1086, 968, 916, 868, 808, 785, 743, 710, 671, 642.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 225 (4.79), 282 (3.77).

**HRMS (ESI) m/z:**  $[\text{M} + \text{H}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}^{35}\text{ClO} + \text{H}^+]$  231.0571; gefunden 231.0572.

**1-Naphthylpropargylether 11b****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Propargylether <b>96</b>	500	2.6		196.25	1.0
Methyliodid	277	2.9		141.94	1.1
<i>n</i> -Butyllithium	406	3.8	0.2	64.05	1.5
Tetrahydrofuran			10		

**Durchführung:**

Der Propargylether **96** wird unter Argon in THF gelöst und in einem Trockeneis/Acetonbad auf -78 °C gekühlt. *n*-Butyllithium wird hinzugegeben und die Mischung auf Raumtemperatur aufgewärmt. Bei Raumtemperatur wird 30 Minuten gerührt und anschließend erneut auf -78 °C abgekühlt, wonach Methyliodid hinzugegeben wird. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am folgenden Tag mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung gequenchet. Die wässrige Phase wird drei Mal mit DCM extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert wurde, wird das Produkt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 97/3) gereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 433 mg, 2.1 mmol, 79% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 97/3) = 0.31.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 8.17–8.13 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.82–7.78 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.58–7.54 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.52–7.47 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.45–7.41 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.32–7.29 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 4.64–4.61 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.50 (s, 3 H, C<sub>ar</sub>CH<sub>3</sub>), 1.91–1.89 (t, 3 H, ≡CCH<sub>3</sub>).

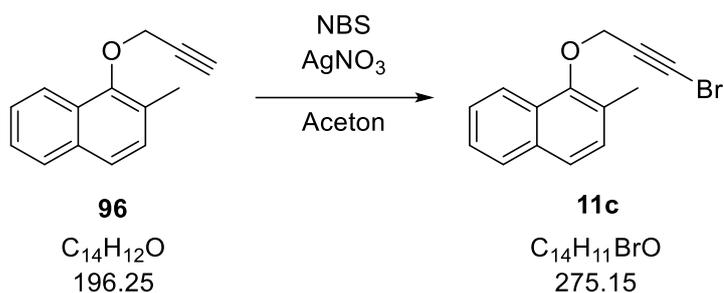
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 151.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.7 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 126.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 126.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 125.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 124.3 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 122.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 83.8 (q,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 75.0 (q,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 61.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 16.5 (p,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$ ), 3.9 (p,  $\equiv\text{CCH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3360, 3052, 2974, 2918, 2684, 2236, 1597, 1574, 1505, 1387, 1350, 1339, 1261, 1234, 1180, 1152, 1082, 964, 806, 773, 743, 689, 665.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 225 (4.78), 282 (3.76).

**HRMS (ESI) m/z:**  $[\text{M} + \text{H}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O} + \text{H}^+]$  211.1117; gefunden 211.1116.

**1-Naphthylpropargylether 11c****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Propargylether <b>96</b>	200	1.0		196.25	1.0
<i>N</i> -Bromsuccinimid	272	1.5		177.99	2.0
Silbernitrat	9	0.05		169.87	1.5
Aceton			10		

**Durchführung:**

Der Propargylether **96** wird in Aceton gelöst. Anschließend wird Silbernitrat und NBS unter Lichtausschluss hinzugegeben. Die Mischung wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wonach das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert wird. Das Produkt wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 97/3) gereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 237 mg, 0.9 mmol, 84% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 97/3) = 0.46.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 8.13–8.07 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.83–7.79 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.59–7.56 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.53–7.48 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.46–7.43 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.32–7.29 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 4.71 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.50 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

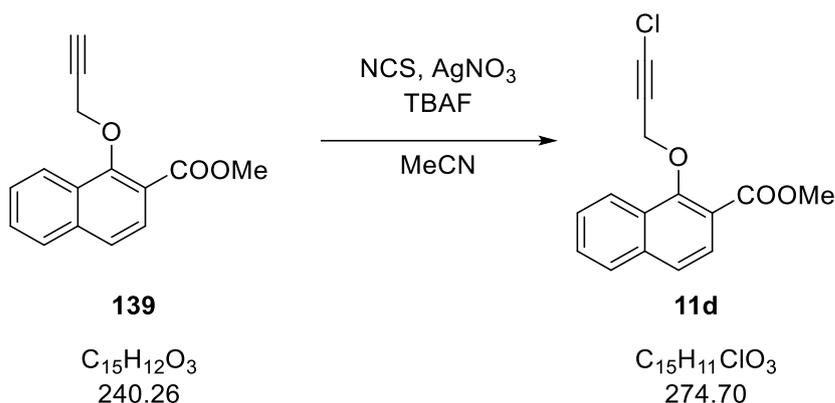
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 151.6 (q, C<sub>ar</sub>), 133.7 (q, C<sub>ar</sub>), 129.4 (t, C<sub>ar</sub>H), 128.2 (q, C<sub>ar</sub>), 128.0 (t, C<sub>ar</sub>H), 127.0 (q, C<sub>ar</sub>), 126.2 (t, C<sub>ar</sub>H), 125.5 (t, C<sub>ar</sub>H), 124.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 121.9 (t, C<sub>ar</sub>H), 75.9 (q, C≡C), 62.1 (s, CH<sub>2</sub>), 47.7 (q, C≡C), 16.5 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3378, 3053, 3974, 2920, 2218, 1678, 1597, 1505, 1451, 1385, 1350, 1339, 1261, 1234, 1051, 978, 961, 870, 808, 785, 743, 692, 669, 638.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) [nm]:** 225 (4.78).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub><sup>79</sup>BrO+H<sup>+</sup>] 275.0066; gefunden 275.0068.

**1-Naphthylpropargylether 11d****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Propargylether <b>139</b>	250	1.0		240.26	1.0
<i>N</i> -Chlorsuccinimid	277	2.1		133.53	2.0
Silbernitrat	61	0.3		169.87	0.3
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid	162	0.6		261.46	0.6
Acetonitril			20		

**Durchführung:**

Der Propargylether **139**, NCS und Silbernitrat werden unter Argon in Acetonitril gelöst. TBAF wird hinzugegeben und die Mischung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die gleichen Äquivalente von NCS, Silbernitrat und TBAF erneut hinzugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert wird, wird der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 262 mg, 0.9 mmol, 92% d. Th.

**Schmelzbereich:** 91–93°C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/1) = 0.39.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 8.37–8.33 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.90–7.83 (m, 2 H, CH<sub>ar</sub>), 7.68–7.65 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.63–7.56 (m, 2 H, CH<sub>ar</sub>), 4.87 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.99 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).

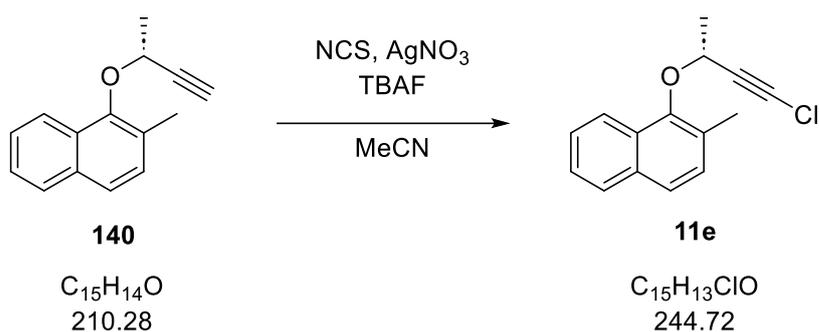
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 166.6 (q, COOCH<sub>3</sub>), 156.0 (q, C<sub>ar</sub>), 136.9 (q, C<sub>ar</sub>), 128.9 (q, C<sub>ar</sub>), 128.7 (t, C<sub>ar</sub>H), 127.9 (t, C<sub>ar</sub>H), 126.9 (t, C<sub>ar</sub>H), 126.7 (t, C<sub>ar</sub>H), 124.7 (t, C<sub>ar</sub>H), 124.1 (t, C<sub>ar</sub>H), 120.0 (q, C<sub>ar</sub>), 66.7 (q, C≡C), 64.9 (q, C≡C), 63.7 (s, CH<sub>2</sub>), 52.5 (p, OCH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3053, 2955, 2926, 2841, 2251, 1721, 1626, 1597, 1570, 1505, 1462, 1439, 1431, 1362, 1333, 1277, 1238, 1209, 1188, 1153, 1138, 1098, 1076, 993, 968, 862, 826, 797, 764, 746, 664.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 235 (4.78), 283 (3.92).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>15</sub>H<sub>11</sub><sup>35</sup>ClO<sub>3</sub>+Na<sup>+</sup>] 297.0289; gefunden 297.0291.

1-Naphthylpropargylether **11e****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Propargylether <b>140</b>	120	0.6		210.28	1.0
<i>N</i> -Chlorsuccinimid	152	1.1		133.53	2.0
Silbernitrat	33	0.2		169.87	0.3
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid	88	0.3		261.46	0.6
Acetonitril			15		

**Durchführung:**

Der Propargylether **140**, NCS und Silbernitrat werden unter Argon in Acetonitril gelöst. TBAF wird hinzugegeben und die Mischung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die gleichen Äquivalente von NCS, Silbernitrat und TBAF erneut hinzugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert wird, wird der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 96/4) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloses Öl.

**Ausbeute:** 123 mg, 0.5 mmol, 88% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 96/4) = 0.46.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 8.10–8.05 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.82–7.78 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.58–7.54 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.50–7.39 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.33–7.29 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.89–4.83 (m, 1 H, OCH), 2.50 (s, 3 H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$ ), 1.77–1.74 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 3 H,  $\text{OCHCH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 150.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.7 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.8 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 125.8 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 125.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 124.3 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 122.3 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 69.6 (t, OCH), 69.3 (q,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 64.7 (q,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 22.7 (p,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$ ), 17.0 (p, OCHCH<sub>3</sub>).

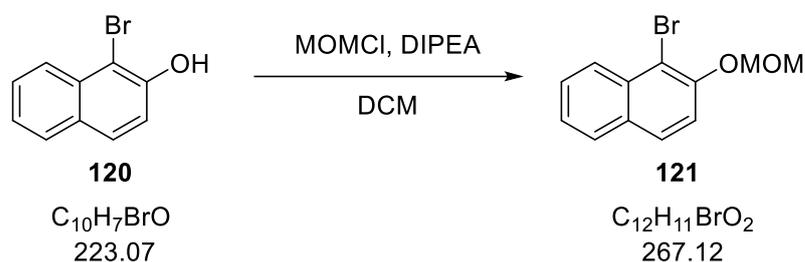
**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3052, 2986, 2222, 1599, 1572, 1506, 1468, 1441, 1383, 1371, 1329, 1260, 1236, 1182, 1138, 1080, 1044, 956, 920, 887, 843, 806, 783, 743, 704, 667.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 224 (4.76), 282 (3.77).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [ $\text{C}_{15}\text{H}_{13}^{35}\text{ClO}+\text{H}^+$ ] 245.0728; gefunden 245.0726.

### 5.3.3 Synthese der 2-Naphthylpropargylether

#### Ether 121



#### Ansatz:

Substanz	m [g]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
1-Brom-2-naphthol	4.5	20		223.07	1.0
(Chlormethyl)methylether	1.8	22	1.7	80.51	1.1
<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin	2.8	22	3.8	129.25	1.1
Dichlormethan			100		

#### Durchführung:

In einem 250mL-Rundkoben wird 1-Brom-2-naphthol in Dichlormethan gelöst. Anschließend wird DIPEA hinzugegeben und die Reaktionsmischung in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt, wonach MOMCl langsam hinzutropft wird. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Reaktion durch Zugabe von Methanol und gesättigter NaCl-Lösung gequenchet. Die wässrige Phase wird drei Mal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 95/5) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloses Öl.

**Ausbeute:** 4.7 g, 17.6 mmol, 88% d. Th.

#### Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 95/5) = 0.24.

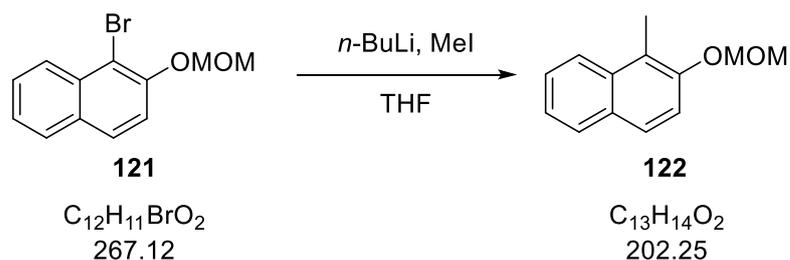
#### <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  [ppm]: 8.26–8.23 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.81–7.77 (m, 2 H, CH<sub>ar</sub>), 7.60–7.55 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.45–7.40 (m, 2 H, CH<sub>ar</sub>), 5.27 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.58 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 151.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.2 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.7 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.8 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 126.6 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 125.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 117.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 110.7 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 95.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 56.7 (p,  $\text{CH}_3$ ).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen von Oguma *et al.* überein.<sup>[51]</sup>

**Ether 122****Ansatz:**

Substanz	m [g]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Ether <b>121</b>	4.6	17.2		267.12	1.0
<i>n</i> -Buthyllithium	1.2	18.9	7.6	64.05	1.1
Methyliodid	6.1	43.1	2.7	141.94	2.5
Tetrahydrofuran			100		

**Durchführung:**

Unter einer Argonatmosphäre wird der Ether **121** in THF gelöst und in einem Trockeneis/Aceton-Bad auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. *n*-BuLi wird langsam hinzuge tropft und das Gemisch für eine Stunde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, bevor Methyliodid langsam hinzugegeben wird. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, woraufhin es durch die Zugabe von gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gequenchet wird. Die wässrige Phase wird drei Mal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

**Habitus:** braunes Öl.

**Ausbeute:** 3.4 g, 17.0 mmol, 99% d. Th.

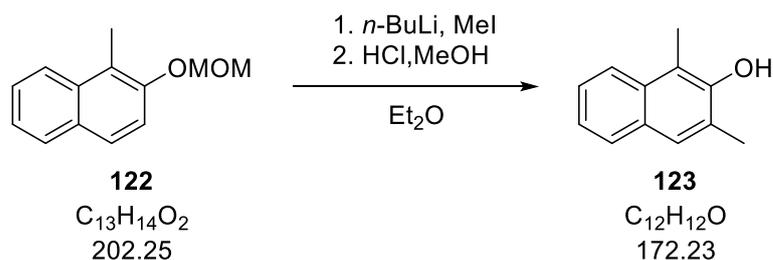
 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 7.87–7.83(m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.70–7.66 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.60–7.55 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.41–7.36 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.30–7.23 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 5.17 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.43 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.48 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 152.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.8 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.3 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 126.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 123.9 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 123.8 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 120.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 117.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 95.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 56.4 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 11.0 (p,  $\text{CH}_3$ ).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen von Oguma *et al.* überein.<sup>[51]</sup>

**Naphthol 123****Ansatz:**

Substanz	m [g]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Ether <b>122</b>	3.1	15.3		202.25	1.0
<i>n</i> -Buthyllithium	1.1	16.9	6.7	64.05	1.1
Methyliodid	4.4	30.7	1.9	141.94	2.0
Methanol			60		
Diethylether			60		

**Durchführung:**

Unter einer Argonatmosphäre wird Ether **122** in Diethylether gelöst und in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Es wird *n*-BuLi langsam hinzuge tropft und das Gemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bevor Methyliodid langsam hinzugegeben wird. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, woraufhin es durch die Zugabe von gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gequenchet wird. Die wässrige Phase wird drei Mal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird mit Methanol und 15 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und eine Stunde bei 50 °C gerührt, bevor Wasser hinzugegeben und die wässrige Phase drei Mal mit Ethylacetat extrahiert wird. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 8/2) aufgereinigt.

**Habitus:** gelber Feststoff.

**Ausbeute:** 2.4 g, 13.9 mmol, 91% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 8/2) = 0.30.

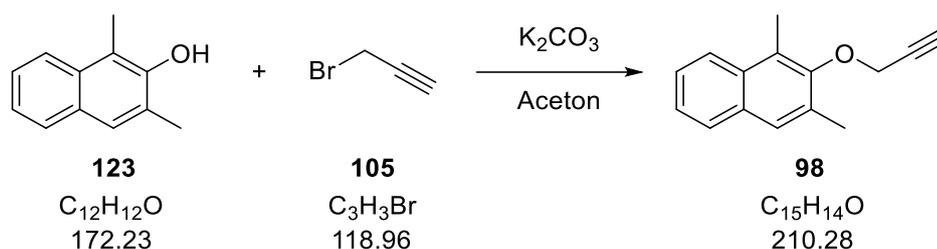
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.89–7.85 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.73–7.68 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.20 (s, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.47–7.41 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.35–7.30 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 4.91 (s, 1 H, OH), 2.54 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 150.2 (q, C<sub>ar</sub>), 132.7 (q, C<sub>ar</sub>), 129.2 (q, C<sub>ar</sub>), 127.8 (t, C<sub>ar</sub>H), 127.2 (t, C<sub>ar</sub>H), 125.6 (q, C<sub>ar</sub>), 125.5 (t, C<sub>ar</sub>H), 123.3 (t, C<sub>ar</sub>H), 123.1 (t, C<sub>ar</sub>H), 114.5 (q, C<sub>ar</sub>), 17.1 (p, CH<sub>3</sub>), 10.8 (p, CH<sub>3</sub>).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen von Oguma *et al.* überein.<sup>[51]</sup>

**2-Naphthylpropargylether 98****Ansatz:**

Substanz	m [g]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Naphthol <b>123</b>	0.8	4.6		172.23	1.0
Propargylbromid	1.1	9.3	0.8	118.96	2.0
Kaliumcarbonat	1.0	7.0		138.20	1.5
Aceton			40		

**Durchführung:**

Der Alkohol **123** und Kaliumcarbonat werden in Aceton vorgelegt und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Propargylbromid hinzugegeben und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Kaliumcarbonat wird abfiltriert, das Filtrat bei vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 97/3) gereinigt.

**Habitus:** gelbes Öl.

**Ausbeute:** 613 mg, 2.9 mmol, 63% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 97/3) = 0.33.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 7.94–7.90 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.75–7.71 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.53 (s, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.48–7.38 (m, 2 H, CH<sub>ar</sub>), 4.58–4.56 (d, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.65 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.55–2.52 (t, 1 H, C≡CH), 2.50 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

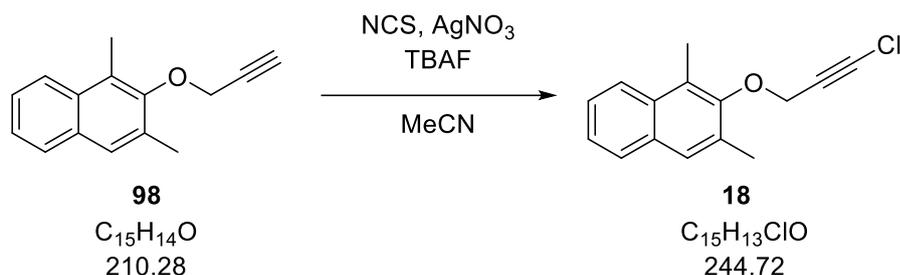
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 153.4 (q, C<sub>ar</sub>), 132.1 (q, C<sub>ar</sub>), 131.3 (q, C<sub>ar</sub>), 131.2 (q, C<sub>ar</sub>), 127.7 (t, C<sub>ar</sub>H), 127.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 125.34 (t, C<sub>ar</sub>H), 125.29 (q, C<sub>ar</sub>), 125.0 (t, C<sub>ar</sub>H), 124.1 (t, C<sub>ar</sub>H), 79.3 (q, C≡CH), 75.3 (t, C≡CH), 60.7 (s, CH<sub>2</sub>), 17.6 (p, CH<sub>3</sub>), 12.2 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3288, 2922, 2358, 2123, 1597, 1504, 1456, 1361, 1230, 1209, 1176, 1151, 1062, 995, 879, 846, 773, 746.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 227 (4.81), 283 (3.77).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O+H<sup>+</sup>] 211.1117; gefunden 211.1122.

**2-Naphthylpropargylether 18****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Propargylether <b>98</b>	600	2.9		210.28	1.0
<i>N</i> -Chlorsuccinimid	762	5.7		133.53	2.0
Silbernitrat	144	0.9		169.87	0.3
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid	450	1.7		261.46	0.6
Acetonitril			20		

**Durchführung:**

Der Propargylether **98**, NCS und Silbernitrat werden unter Argon in Acetonitril gelöst. TBAF wird hinzugegeben und die Mischung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die gleichen Äquivalente von NCS, Silbernitrat und TBAF erneut hinzugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert wird, wird der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 97/3) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbes Öl.

**Ausbeute:** 420 mg, 1.7 mmol, 60% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 97/3) = 0.30.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 7.94–7.90 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.75–7.71 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.53 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.48–7.38 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.56 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.64 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.48 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

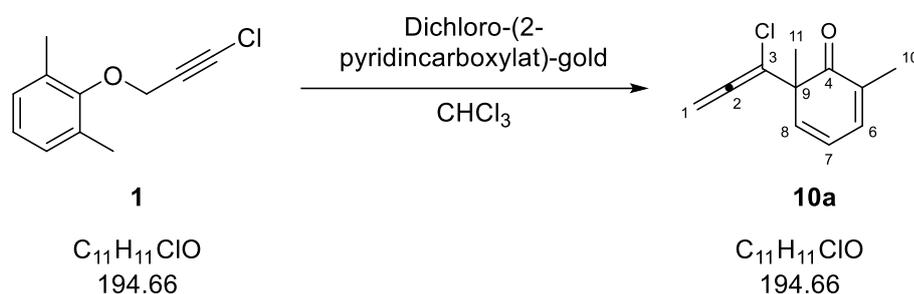
$\delta$  [ppm]: 153.2 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.6 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 127.72 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.69 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 125.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 125.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 125.1 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 124.1 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 65.6 (q,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 65.2 (q,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 61.1 (s,  $\text{CH}_2$ ), 17.5 (p,  $\text{CH}_3$ ), 12.2 (p,  $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2922, 2243, 1597, 1502, 1361, 1232, 1207, 1176, 1151, 1101, 1062, 1028, 974, 877, 844, 773, 748.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 228 (4.81), 283 (3.77).

## 5.3.4 Gold-katalysierte Reaktionen der Phenylpropargylether mit Alkinen

## Allen 10a



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	58.4	300		194.66	1.0
Dichloro-(2-pyridincarboxylat)-gold	2.9	7.5		389.97	2.5%
Chloroform			1.8		

## Durchführung:

Das Chloracetylen **1** wird in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(III)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloses Öl.

**Ausbeute:** 44 mg, 0.23 mmol, 57% d. Th.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat 95/5) = 0.19.

 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  [ppm]: 6.85–6.82 (m, 1 H, H-6), 6.28–6.23 (dd, 1 H, H-7), 6.21–6.17 (m, 1 H, H-8), 5.36–5.32 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11.0$  Hz, 1 H, H-1), 5.29–5.25 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11.0$  Hz, 1 H, H-1), 1.92 (s, 3 H, H-10), 1.30 (s, 3 H, H-11).

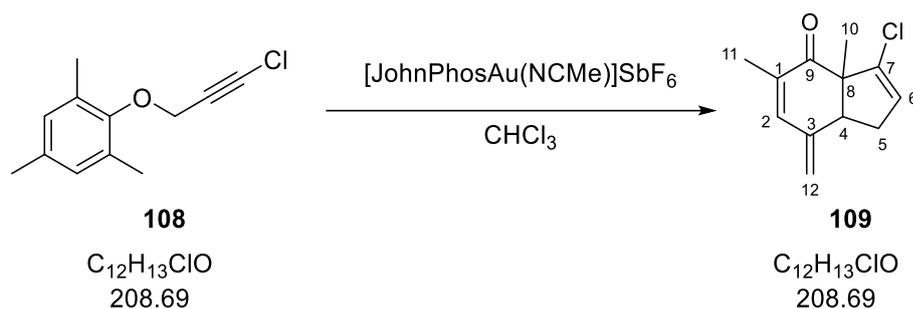
 $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  [ppm]: 205.0 (q, C-2), 201.2 (q, C-4), 142.4 (t, C-8), 138.0 (t, C-6), 133.8 (q, C-5), 122.2 (t, C-7), 107.0 (q, C-3), 85.9 (s, C-1), 55.0 (q, C-9), 24.0 (s, C-11), 15.7 (s, C-10).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2934, 1721, 1449, 1377, 1281, 993, 922, 885, 802, 746, 694, 633.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 193 (4.49), 242 (4.08).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>11</sub>H<sub>11</sub><sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 195.0571; gefunden 195.0570.

**Bicyclus 109****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>108</b>	62.7	300		208.69	1.0
$[JohnPhosAu(NCMe)]SbF_6$	5.7	7.5		772.17	2.5%
Chloroform			1.8		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **108** wird in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 4/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloses Öl.

**Ausbeute:** 42 mg, 0.20 mmol, 67% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 4/1) = 0.19.

 **$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 6.90 (s, 1 H, H-2), 5.85–5.83 (m, 1 H, H-6), 5.29 (s, 1 H, H-12), 5.27 (s, 1 H, H-12), 3.09–3.03 (t,  $^3J_{H,H} = 9.2$  Hz, 1 H, H-4), 2.55–2.46 (ddd,  $^2J_{H,H} = 15.9$  Hz,  $^3J_{H,H} = 8.5$ , 3.2 Hz, 1 H, H-5), 2.30–2.22 (ddd,  $^2J_{H,H} = 15.9$  Hz,  $^3J_{H,H} = 9.9$ , 2.0 Hz, 1 H, H-5), 1.88–1.86 (s, 3 H, H-11), 1.32 (s, 3 H, H-10).

 **$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):**

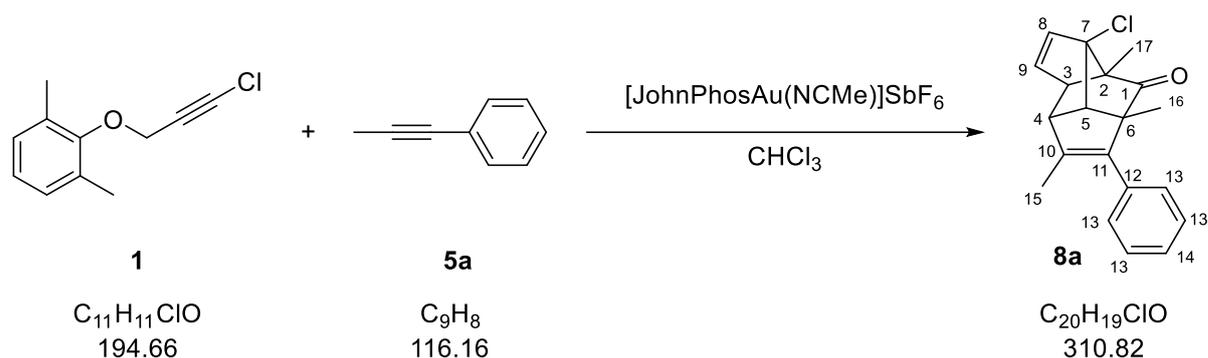
$\delta$  [ppm]: 198.8 (q, C-9), 142.00 (q, C-3), 141.97 (t, C-2), 137.7 (q, C-7), 135.3 (q, C-1), 127.1 (t, C-6), 119.4 (s, C-12), 56.9 (q, C-8), 51.7 (t, C-4), 37.4 (s, C-5), 22.4 (p, C-10), 16.3 (p, C-11).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2924, 1657, 1614, 1447, 1371, 1327, 1211, 1153, 1032, 997, 972, 912, 812, 787, 741, 611.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 206 (4.48), 279 (4.46).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>12</sub>H<sub>13</sub><sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 209.0728; gefunden 209.0739.

## Polycyclus 8a



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>5a</b>	116.2	1000	0.13	116.16	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

## Durchführung:

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 25.02  $\mu$ L Alkin **5a** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0  $\rightarrow$  4/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 59 mg, 0.19 mmol, 38% d. Th.

**Schmelzbereich:** 191–193 °C.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 4/1) = 0.22.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.36–7.30 (m, 4 H, H-13), 7.27–7.24 (m, 1 H, H-14), 6.41–6.39 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3, 5.6 Hz, 1 H, H-9), 5.97–5.96 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-8), 3.26–3.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-5), 2.88–2.86 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-3), 2.39–2.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-4), 1.68 (s, 3 H, H-15), 1.31 (s, 3 H, H-16), 1.11 (s, 3 H, H-17).

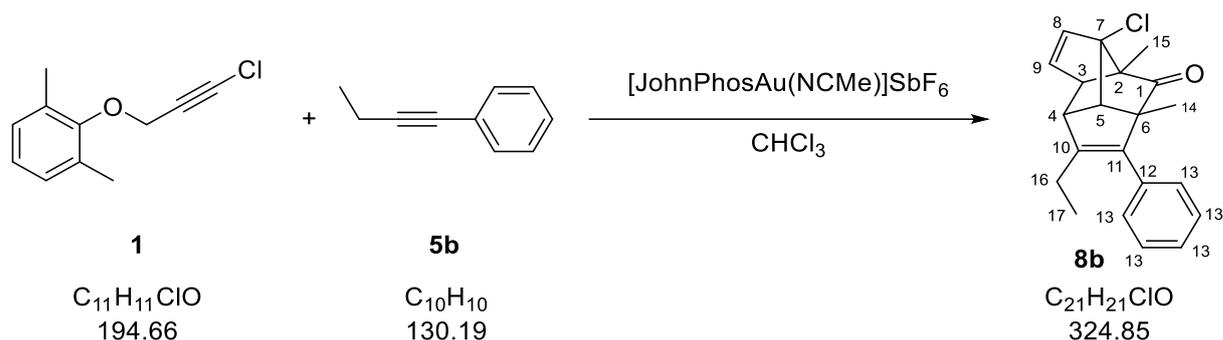
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 212.7 (q, C-1), 142.0 (q, C-11), 137.7 (q, C-10), 137.6 (t, C-9), 135.0 (q, C-12), 134.3 (t, C-8), 129.2 (t, C-13), 128.1 (t, C-13), 127.2 (t, C-14), 80.5 (q, C-7), 78.2 (q, C-2), 61.7 (q, C-6), 61.1 (t, C-5), 59.0 (t, C-3), 58.6 (t, C-4), 17.8 (s, C-16), 14.2 (s, C-15), 9.7 (s, C-17).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3061, 2932, 1726, 1510, 1443, 1371, 1310, 1186, 1096, 1036, 986, 924, 843, 816, 795, 727, 691, 642, 619.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 249 (3.82), 315 (2.61).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>20</sub>H<sub>19</sub><sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 311.1204; gefunden 311.1197.

**Polycyclus 8b****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>5b</b>	130.2	1000		130.19	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 26.0 mg Alkin **5b** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequenchet. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0 → 4/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 65 mg, 0.20 mmol, 40% d. Th.

**Schmelzbereich:** 131–133 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 4/1) = 0.17.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.36–7.27 (m, 5 H, H-13), 6.43–6.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5, 3.3 Hz, 1 H, H-9), 5.98–5.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-8), 3.24–3.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-5), 2.87–2.84 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-3), 2.52–2.49 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-4), 2.17–2.06 (m, 1 H, H-16), 2.05–1.95 (m, 1 H, H-16), 1.28 (s, 3 H, H-14), 1.11 (s, 3 H, H-15), 1.02–0.98 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 3 H, H-17).

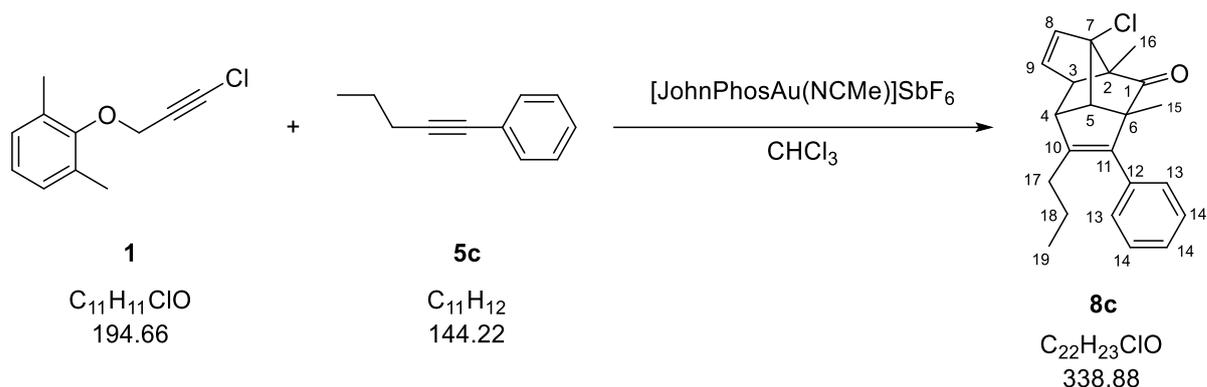
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 212.8 (q, C-1), 143.2 (q, C-10), 141.9 (q, C-11), 137.6 (t, C-9), 135.1 (q, C-12), 134.3 (t, C-8), 129.1 (t, C-13), 128.1 (t, C-13), 127.2 (t, C-13), 80.4 (q, C-7), 78.3 (q, C-2), 61.6 (q, C-6), 61.1 (t, C-5), 59.7 (t, C-3), 55.9 (t, C-4), 21.6 (s, C-16), 17.8 (p, C-14), 13.4 (p, C-17), 9.8 (p, C-15).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2965, 2932, 1732, 1576, 1493, 1449, 1377, 1304, 1227, 1177, 1092, 984, 934, 907, 876, 829, 764, 704, 654, 640.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 193 (4.47), 248 (3.82), 315 (2.71).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>21</sub>H<sub>21</sub><sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 325.1349; gefunden 325.1354.

**Polycyclus 8c****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>5c</b>	144.2	1000		144.22	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 28.8 mg Alkin **5c** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0 → 4/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 69 mg, 0.20 mmol, 41% d. Th.

**Schmelzbereich:** 98–100 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 4/1) = 0.11.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.36–7.31 (m, 2 H, H-13), 7.29–7.23 (m, 3 H, H-14), 6.42–6.39 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5, 3.3 Hz, 1 H, H-9), 5.98–5.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-8), 3.24–3.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-5), 2.87–2.84 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-3), 2.49–2.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-4), 2.08–1.92 (m, 2 H, H-17), 1.48–1.32 (m, 2 H, H-18), 1.27 (s, 3 H, H-15), 1.11 (s, 3 H, H-16), 0.86–0.81 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3 H, H-19).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

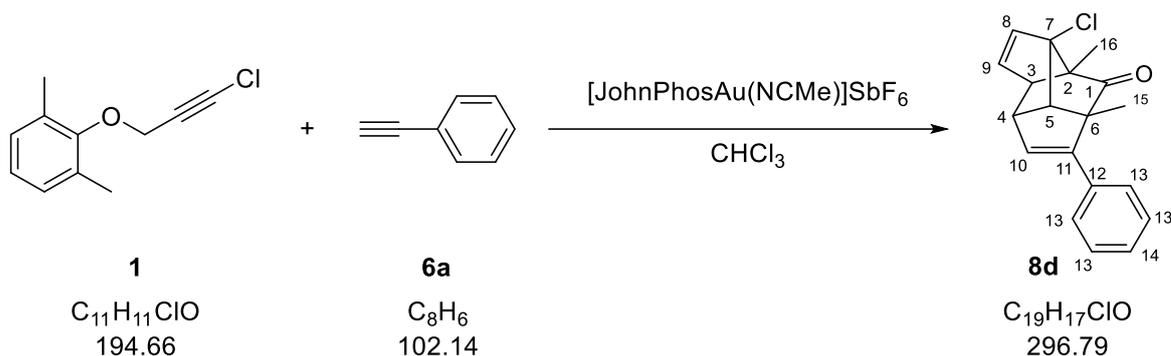
δ [ppm]: 212.8 (q, C-1), 142.6 (q, C-11), 141.8 (q, C-10), 137.5 (t, C-9), 135.2 (q, C-12), 134.3 (t, C-8), 129.2 (t, C-14), 128.1 (t, C-13), 127.2 (t, C-14), 80.5 (q, C-7), 78.3 (q, C-2), 61.7 (q, C-6), 61.2 (t, C-5), 59.6 (t, C-3), 56.3 (t, C-4), 30.6 (s, C-17), 21.9 (s, C-18), 17.8 (p, C-15), 14.3 (p, C-19), 9.8 (p, C-16).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2969, 2934, 1732, 1576, 1493, 1452, 1375, 1302, 1223, 1092, 984, 972, 910, 827, 772, 718, 704, 652, 638.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 193 (4.49), 247 (3.82), 315 (2.74).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>22</sub>H<sub>23</sub><sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 339.1525; gefunden 339.1510.

## Polycyclus 8d



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>6a</b>	102.1	1000		102.14	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

## Durchführung:

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 20.4 mg Alkin **6a** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 97/3) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 36 mg, 0.12 mmol, 24% d. Th.

**Schmelzbereich:** 106–108 °C.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 97/3) = 0.25.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.54–7.49 (m, 2 H, H-13), 7.36–7.30 (m, 2 H, H-13), 7.30–7.26 (m, 1 H, H-14), 6.42–6.38 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3, 5.6 Hz, 1 H, H-9), 5.98–5.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-8), 5.92–5.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, 1 H, H-10), 3.36–3.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 1 H, H-5), 2.84–2.80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-3), 2.53–2.48 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3, 6.1 Hz, 1 H, H-4), 1.48 (s, 3 H, H-15), 1.12 (s, 3 H, H-16).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

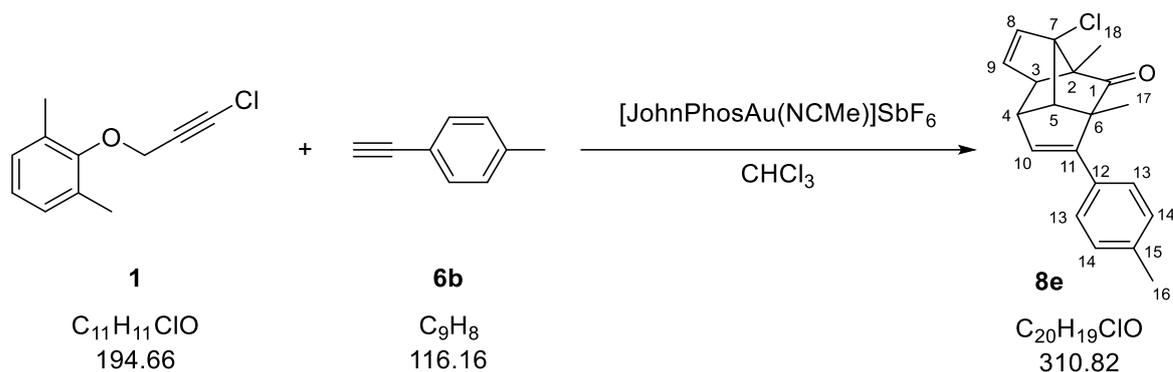
δ [ppm]: 211.7 (q, C-1), 150.1 (q, C-11), 137.8 (t, C-9), 135.2 (q, C-12), 134.1 (t, C-8), 129.8 (t, C-10), 128.3 (t, C-13), 127.8 (t, C-14), 127.6 (t, C-13), 80.5 (q, C-7), 79.4 (q, C-2), 62.7 (t, C-5), 61.1 (t, C-3), 60.7 (q, C-6), 52.9 (t, C-4), 17.6 (q, C-15), 9.8 (q, C-16).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3059, 2980, 2928, 1730, 1603, 1572, 1510, 1489, 1445, 1375, 1302, 1242, 1179, 1076, 1032, 988, 970, 932, 897, 833, 791, 764, 714, 702, 650.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 193 (4.50), 254 (4.01), 311 (2.80).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>19</sub>H<sub>17</sub><sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 297.1041; gefunden 297.1040.

## Polycyclus 8e



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>6b</b>	116.2	1000		116.16	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

## Durchführung:

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 23.2 mg Alkin **6b** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0 → 4/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 36 mg, 0.12 mmol, 23% d. Th.

**Schmelzbereich:** 98–100 °C.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 4/1) = 0.19.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.42–7.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 2 H, H-13), 7.15–7.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 2 H, H-14), 6.39 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3, 5.6 Hz, 1 H, H-9), 5.96–5.94 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-8), 5.88–5.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, 1 H, H-10), 3.34–3.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1 H, H-5), 2.82–2.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-3), 2.50–2.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3, 3.3 Hz, 1 H, H-4), 2.34 (s, 3 H, H-16), 1.47 (s, 3 H, H-17), 1.11 (s, 3 H, H-18).

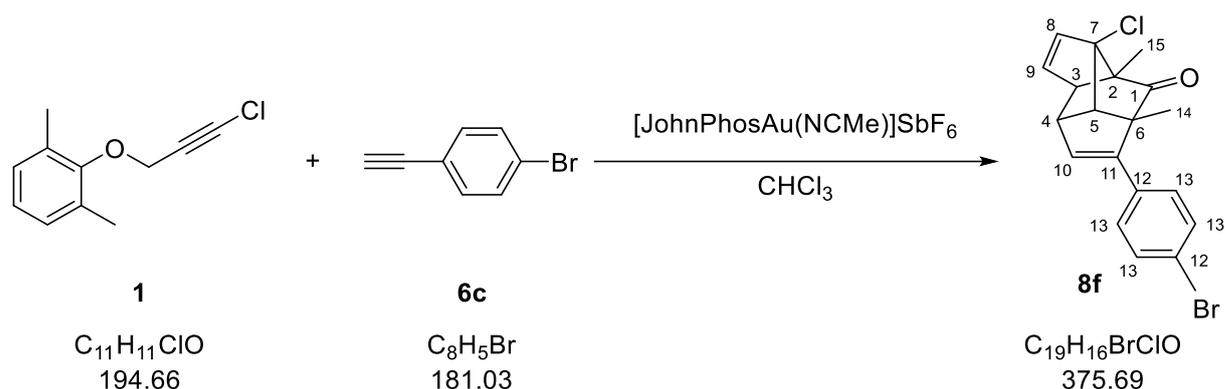
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 211.7 (q, C-1), 150.1 (q, C-11), 137.7 (t, C-9), 137.6 (q, C-15), 134.1 (t, C-8), 132.2 (q, C-12), 129.1 (t, C-10), 129.0 (t, C-14), 127.5 (t, C-13), 80.5 (q, C-7), 79.3 (q, C-2), 62.7 (t, C-5), 61.2 (t, C-3), 60.7 (q, C-6), 52.9 (t, C-4), 21.4 (p, C-16), 17.6 (p, C-17), 9.8 (p, C-18).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3443, 3061, 2986, 2915, 1732, 1574, 1495, 1443, 1371, 1302, 1233, 1092, 984, 966, 932, 909, 880, 827, 797, 764, 706, 644.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 192 (4.29), 255 (3.82).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>20</sub>H<sub>19</sub><sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 311.1213; gefunden 311.1197.

Polycyclus **8f**

## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>6c</b>	181.0	1000		181.03	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

## Durchführung:

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 36.2 mg Alkin **6c** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0 → 4/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 19 mg, 51  $\mu$ mol, 10% d. Th.

**Schmelzbereich:** 137–139 °C.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 4/1) = 0.16.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.48–7.43 (m, 2 H, H-13), 7.41–7.36 (m, 2 H, H-13), 6.42–6.38 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6, 3.3 Hz, 1 H, H-9), 5.99–5.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-8), 5.93–5.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, 1 H, H-10), 3.37–3.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 1 H, H-5), 2.85–2.80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-3), 2.53–2.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3, 3.3 Hz, 1 H, H-4), 1.45 (s, 3 H, H-14), 1.11 (s, 3 H, H-15).

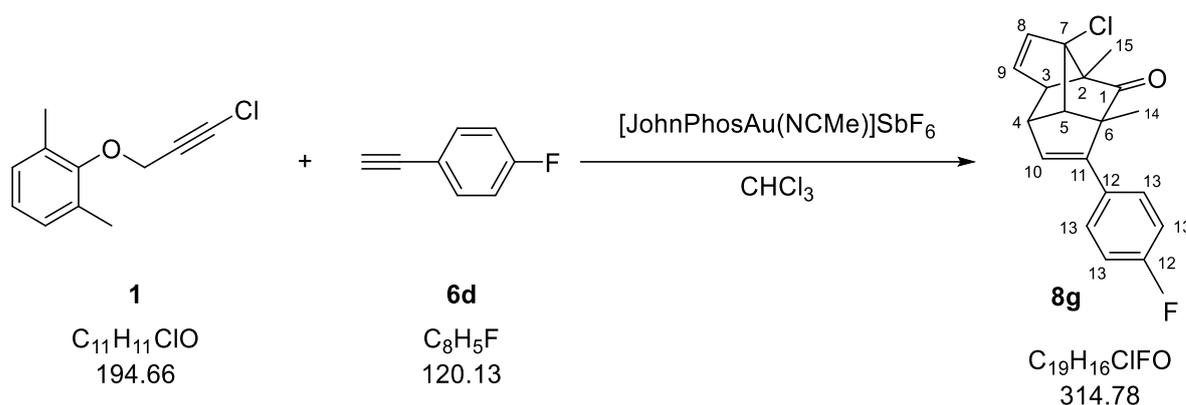
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 211.7 (q, C-1), 149.2 (q, C-11), 137.7 (t, C-9), 134.1 (t, C-8), 134.0 (q, C-12), 131.5 (t, C-13), 130.4 (t, C-10), 129.3 (t, C-13), 122.0 (q, C-12), 80.4 (q, C-7), 79.4 (q, C-2), 62.6 (t, C-5), 61.1 (t, C-3), 60.7 (q, C-6), 52.9 (t, C-4), 17.5 (p, C-14), 9.8 (p, C-15).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2972, 1724, 1587, 1489, 1447, 1375, 1304, 1242, 1076, 988, 934, 822, 750, 712, 669.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 195 (4.45), 263 (4.00).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>19</sub>H<sub>16</sub><sup>79</sup>Br<sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 377.0125; gefunden 377.0121.

**Polycyclus 8g****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>6d</b>	120.1	1000		120.13	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 24.0 mg Alkin **6d** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0 → 4/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 39 mg, 0.12 mmol, 25% d. Th.

**Schmelzbereich:** 109–111 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 4/1) = 0.15.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.51–7.46 (m, 2 H, H-13), 7.04–6.98 (m, 2 H, H-13), 6.41–6.38 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6, 3.3 Hz, 1 H, H-9), 5.97–5.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-8), 5.88–5.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, 1 H, H-10), 3.35–3.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1 H, H-5), 2.84–2.80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-3), 2.52–2.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4, 3.3 Hz, 1 H, H-4), 1.45 (s, 3 H, H-14), 1.11 (s, 3 H, H-15).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

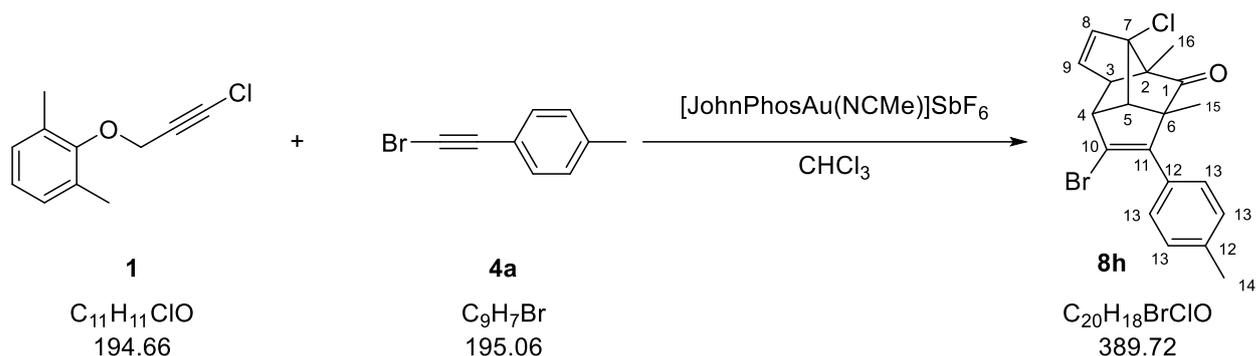
δ [ppm]: 211.8 (q, C-1), 149.2 (q, C-11), 137.7 (t, C-9), 134.1 (t, C-8) 131.2 (q, C-12), 129.7 (t, C-10), 129.4 (t, C-13), 129.3 (t, C-13), 115.3 (q, C-12), 115.1 (t, C-13), 80.4 (q, C-7), 79.4 (q, C-2), 62.6 (t, C-5), 61.2 (t, C-3), 60.7 (q, C-6), 52.8 (t, C-4), 17.6 (p, C-14), 9.8 (p, C-15).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2990, 2932, 1724, 1601, 1506, 1445, 1375, 1306, 1229, 1163, 1099, 1015, 988, 934, 907, 833, 808, 716, 687, 619.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 193 (4.47), 248 (3.82), 315 (2.71).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>19</sub>H<sub>16</sub><sup>35</sup>Cl<sup>19</sup>FO+H<sup>+</sup>] 315.0941; gefunden 315.0946.

## Polycyclus 8h



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>4a</b>	195.1	1000		195.06	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

## Durchführung:

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 39.0 mg Alkin **4a** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0 → 2/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 25 mg, 64  $\mu$ mol, 13% d. Th.

**Schmelzbereich:** 139–141 °C.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 2/1) = 0.38.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.37–7.33 (m, 2 H, H-13), 7.20–7.17 (m, 2 H, H-13), 6.44–6.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6, 3.3 Hz, 1 H, H-9), 6.01–5.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-8), 3.42–3.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-5), 3.07–3.04 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-3), 2.67–2.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-4), 2.36 (s, 3 H, H-14), 1.37 (s, 3 H, H-15), 1.13 (s, 3 H, H-16).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

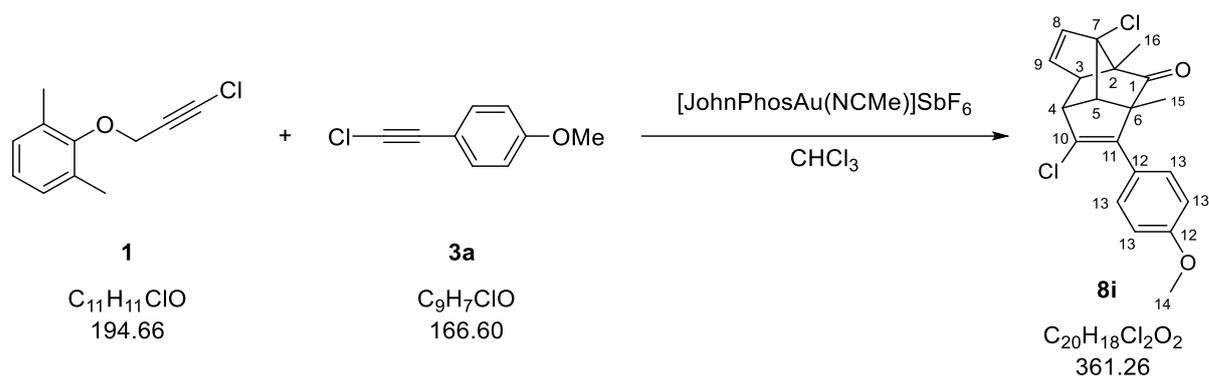
δ [ppm]: 210.5 (q, C-1), 145.8 (q, C-11), 138.2 (q, C-12), 137.6 (t, C-9), 134.4 (t, C-8), 130.2 (q, C-12), 129.0 (t, C-13), 128.7 (t, C-13), 120.5 (q, C-10), 80.0 (q, C-7), 78.7 (q, C-2), 61.3 (t, C-5), 61.2 (q, C-6), 60.1 (t, C-4), 59.1 (t, C-3), 21.5 (p, C-14), 17.8 (p, C-15), 9.7 (p, C-16).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2926, 1732, 1512, 1447, 1302, 1227, 1165, 984, 968, 937, 853, 816, 764, 723, 714, 696, 631.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L), λ<sub>max</sub> (log ε) [nm]:** 194 (4.61), 249 (3.92), 314 (3.03).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>20</sub>H<sub>18</sub><sup>79</sup>B<sub>r</sub><sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 389.0302; gefunden 389.0309.

## Polycyclus 8i



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>3a</b>	166.6	1000		166.60	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

## Durchführung:

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 33.3 mg Alkin **3a** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0 → 2/1) aufgereinigt.

**Habitus:** gelblicher Feststoff.

**Ausbeute:** 72 mg, 0.20 mmol, 40% d. Th.

**Schmelzbereich:** 136–138 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 2/1) = 0.18.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.46–7.42 (m, 2 H, H-13), 6.93–6.89 (m, 2 H, H-13), 6.43–6.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6, 3.4 Hz, 1 H, H-9), 6.00–5.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-8), 3.82 (s, 3 H, H-15), 3.40–3.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 1 H, H-5), 3.10–3.07 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-3), 2.58–2.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 1 H, H-4), 1.38 (s, 3 H, H-16), 1.13 (s, 3 H, H-17).

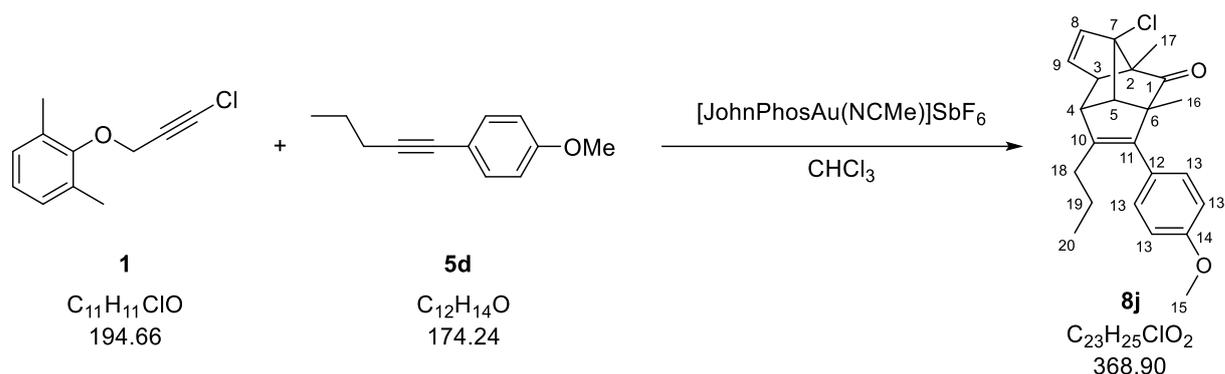
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 210.9 (q, C-1), 159.4 (1, C-12), 141.2 (q, C-11), 137.3 (t, C-9), 134.5 (t, C-8), 130.3 (t, C-13), 129.6 (q, C-10), 124.6 (q, C-12), 113.7 (t, C-13), 79.9 (q, C-7), 78.9 (q, C-2), 60.8 (t, C-5), 60.7 (q, C-6), 59.0 (t, C-3), 58.2 (t, C-4), 55.3 (p, C-15), 17.9 (p, C-16), 9.6 (p, C-17).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2928, 1732, 1603, 1510, 1439, 1294, 1242, 1180, 1038, 984, 968, 936, 895, 866, 831, 795, 714, 635.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 193 (4.32), 256 (3.81), 328 (3.17).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>20</sub>H<sub>18</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>] 361.0757; gefunden 361.0761.

**Polycyclus 8j****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>5d</b>	174.2	1000		174.24	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	0.025
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 34.8 mg Alkin **5d** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0 → 4/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 105 mg, 0.29 mmol, 57% d. Th.

**Schmelzbereich:** 107–109 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 4/1) = 0.08.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.20–7.17 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 2 H, H-13), 6.89–6.85 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 2 H, H-13), 6.42–6.37 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6, 3.3 Hz, 1 H, H-9), 5.97–5.93 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-8), 3.81 (s, 3 H, H-15), 3.23–3.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1 H, H-5), 2.87–2.80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-3), 2.48–2.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1 H, H-4), 2.07–1.90 (m, 2 H, H-18), 1.47–1.32 (m, 2 H, H-19), 1.27 (s, 3 H, H-16), 1.10 (s, 3 H, H-17), 0.86–0.81 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 3 H, H-20).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

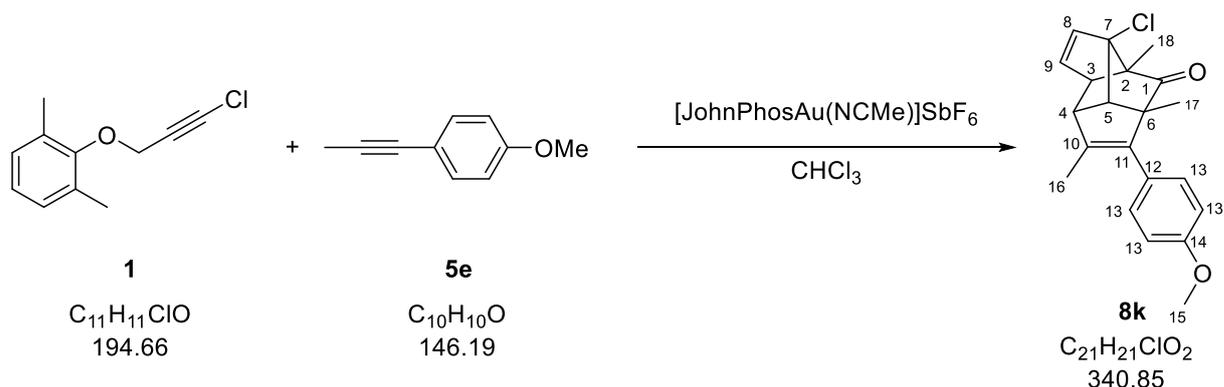
δ [ppm]: 212.9 (q, C-1), 158.8 (q, C-14), 142.2 (q, C-11), 141.3 (q, C-10), 137.5 (t, C-9), 134.3 (t, C-8), 130.4 (t, C-13), 127.4 (q, C-12), 113.5 (t, C-13), 80.5 (q, C-7), 78.3 (q, C-2), 61.6 (q, C-6), 61.1 (t, C-5), 59.6 (t, C-3), 56.2 (t, C-4), 55.3 (p, C-16), 30.6 (s, C-18), 21.9 (s, C-19), 17.8 (p, C-15), 14.4 (p, C-20), 9.7 (p, C-17).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2957, 2928, 1736, 1607, 1510, 1447, 1371, 1290, 1250, 1177, 1113, 1026, 984, 936, 885, 837, 797, 712, 646.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 195 (4.59), 236 (3.97), 314 (2.78).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>23</sub>H<sub>25</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>] 369.1624; gefunden 369.1616.

## Polycyclus 8k



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>5e</b>	146.2	1000		146.19	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

## Durchführung:

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 29.2 mg Alkin **5e** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0 → 2/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 44 mg, 0.13 mmol, 26% d. Th.

**Schmelzbereich:** 111–113 °C.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 2/1) = 0.16.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.26–7.23 (m, 2 H, H-13), 6.90–6.89 (m, 2 H, H-13), 6.41–6.37 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6, 3.3 Hz, 1 H, H-9), 5.97–5.94 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-8), 3.81 (s, 3 H, H-15), 3.25–3.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1 H, H-5), 2.87–2.83 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-3), 2.39–2.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1 H, H-4), 1.67 (s, 3 H, H-16), 1.30 (s, 3 H, H-17), 1.10 (s, 3 H, H-18).

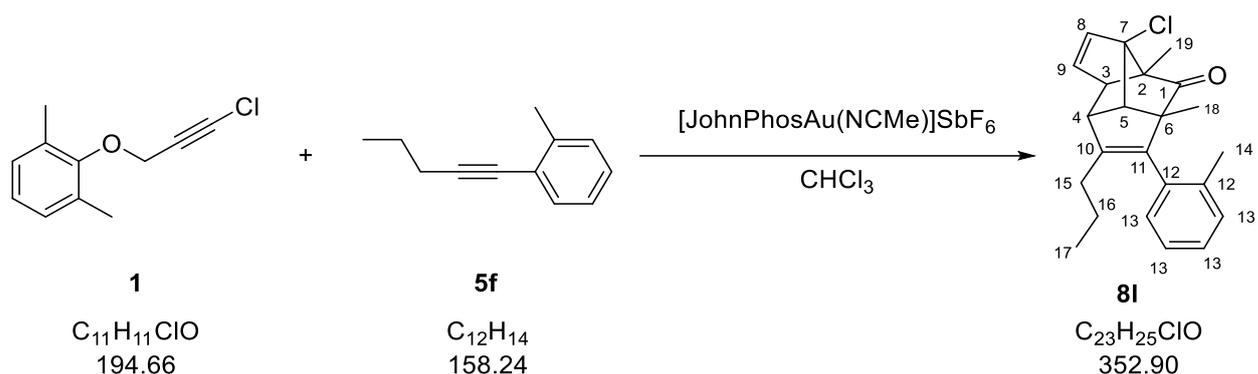
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 212.8 (q, C-1), 158.7 (q, C-14), 141.6 (q, C-11), 137.5 (t, C-9), 136.9 (q, C-10), 134.3 (t, C-8), 130.4 (t, C-13), 127.3 (q, C-12), 113.5 (t, C-13), 80.6 (q, C-7), 78.2 (q, C-2), 61.7 (q, C-6), 61.0 (t, C-5), 59.0 (t, C-3), 58.5 (t, C-4), 55.3 (p, C-15), 17.8 (p, C-17), 14.2 (p, C-16), 9.7 (p, C-18).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2971, 2926, 2835, 1732, 1605, 1512, 1441, 1373, 1242, 1179, 1111, 1090, 1038, 984, 968, 957, 924, 907, 835, 795, 716, 700, 650.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 194 (4.55), 248 (4.06), 319 (3.04).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>21</sub>H<sub>21</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>] 341.1303; gefunden 341.1307.

Polycyclus **8l**

## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>5f</b>	158.2	1000		158.24	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

## Durchführung:

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 37.0 mg Alkin **5f** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0 → 4/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 41 mg, 0.12 mmol, 23% d. Th.

**Schmelzbereich:** 80–82 °C.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 4/1) = 0.20.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.20–7.13 (m, 3 H, H-13), 7.09–7.05 (m, 1 H, H-13), 6.42–6.39 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5, 3.3 Hz, 1 H, H-9), 5.97–5.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-8), 3.32–3.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-5), 2.89–2.86 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-3), 2.48–2.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-4), 2.16 (s, 3 H, H-14), 1.89–1.75 (m, 2 H, H-15), 1.36–1.26 (m, 2 H, H-16), 1.15 (s, 3 H, H-18), 1.12 (s, 3 H, H-19), 0.79–0.73 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 3 H, H-17).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

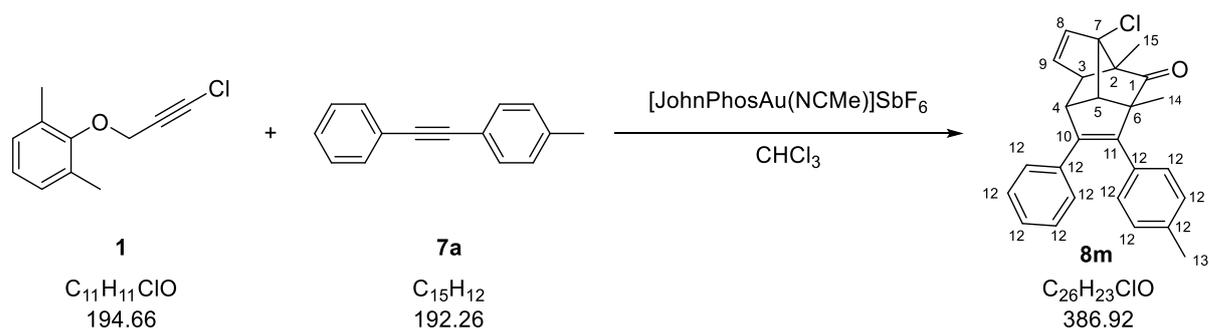
δ [ppm]: 212.5 (q, C-1), 142.0 (q, C-11), 141.9 (q, C-10), 137.4 (t, C-9), 136.7 (q, C-12), 134.9 (q, C-12), 134.3 (t, C-8), 129.6 (t, C-13), 129.1 (t, C-13), 127.4 (t, C-13), 125.6 (t, C-13), 80.5 (q, C-7), 78.4 (q, C-2), 62.0 (t, C-5), 61.7 (q, C-6), 59.6 (t, C-3), 56.8 (t, C-4), 31.2 (s, C-15), 21.4 (s, C-16), 20.2 (p, C-14), 16.6 (p, C-18), 14.3 (p, C-17), 9.8 (p, C-19).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2961, 2930, 1734, 1447, 1304, 1221, 1094, 986, 968, 934, 829, 787, 760, 718, 644.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 198 (4.79), 316 (3.18).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>23</sub>H<sub>25</sub><sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 353.1667; gefunden 353.1678.

## Polycyclus 8m



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>7a</b>	192.3	1000		192.26	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

## Durchführung:

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 38.5 mg Alkin **7a** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0 → 4/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 96 mg, 0.25 mmol, 50% d. Th.

**Schmelzbereich:** 125–127 °C.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 4/1) = 0.14.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.25–7.22 (m, 1 H, H-12), 7.16–7.02 (m, 7 H, H-12), 6.96–6.89 (m, 1 H, H-12), 6.44–6.41 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5, 3.3 Hz, 1 H, H-9), 6.02–5.99 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-8), 3.40–3.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-5), 3.01–2.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-4), 2.91–2.87 (m, 1 H, H-3), 2.33 (s, 3 H, H-13), 1.35 (s, 3 H, H-14), 1.13 (s, 3 H, H-15).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

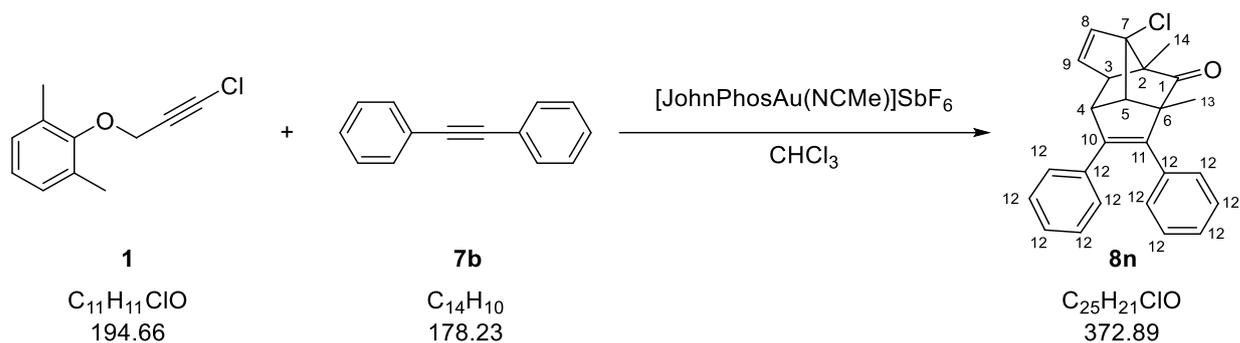
δ [ppm]: 212.3 (q, C-1), 143.7 (q, C-11), 138.8 (q, C-10), 137.6 (t, C-9), 137.2 (q, C-12), 135.2 (q, C-12), 134.3 (t, C-8), 132.3 (q, C-12), 129.4 (t, C-12), 129.18 (t, C-12), 129.15 (t, C-12), 129.0 (t, C-12), 128.5 (t, C-12), 128.4 (t, C-12), 128.3 (t, C-12), 127.5 (t, C-12), 127.4 (t, C-12), 80.6 (q, C-7), 78.7 (q, C-2), 62.9 (q, C-6), 60.2 (t, C-5), 59.5 (t, C-3), 57.5 (t, C-4), 21.4 (p, C-13), 17.8 (p, C-14), 9.7 (p, C-15).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2990, 2934, 1728, 1572, 1510, 1495, 1443, 1371, 1302, 1227, 984, 939, 910, 827, 762, 692, 660.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 193 (4.63), 225 (4.18), 279 (3.89), 320 (3.56).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>26</sub>H<sub>23</sub><sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 387.1510; gefunden 387.1517.

## Polycyclus 8n



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>7b</b>	178.2	1000		178.23	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

## Durchführung:

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 35.6 mg Alkin **7b** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0 → 4/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloses Öl.

**Ausbeute:** 52 mg, 0.14 mmol, 27% d. Th.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 4/1) = 0.17.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.31–7.21 (m, 5 H, H-12), 7.16–7.11 (m, 3 H, H-12), 7.05–7.01 (m, 2 H, H-12), 6.45–6.42 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5, 3.3 Hz, 1 H, H-9), 6.03–6.00 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-8), 3.42–3.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-5), 3.03–2.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-4), 2.92–2.89 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-3), 1.35 (s, 3 H, H-13), 1.13 (s, 3 H, H-14).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

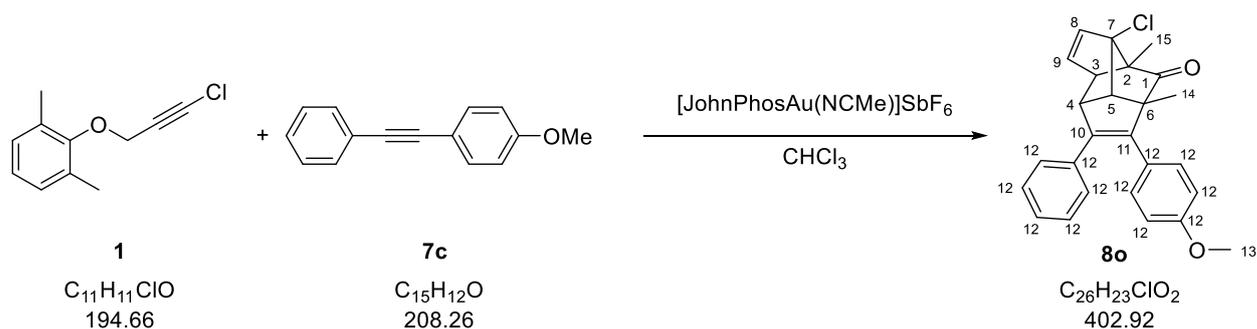
δ [ppm]: 212.2 (q, C-1), 143.6 (q, C-11), 139.2 (q, C-10), 137.6 (t, C-9), 135.4 (q, C-12), 135.0 (q, C-12), 134.4 (t, C-8), 129.3 (t, C-12), 128.5 (t, C-12), 128.4 (t, C-12), 128.3 (t, C-12), 127.6 (t, C-12), 127.5 (t, C-12), 80.6 (q, C-7), 78.7 (q, C-2), 62.9 (q, C-6), 60.3 (t, C-5), 59.5 (t, C-3), 57.6 (t, C-4), 17.7 (p, C-13), 9.7 (p, C-14).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3021, 2930, 1732, 1597, 1489, 1443, 1304, 1219, 1099, 984, 953, 756, 694, 652, 613.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 193 (4.81), 225 (4.26), 277 (3.98), 319 (3.63).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>25</sub>H<sub>21</sub><sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 373.1354; gefunden 373.1355.

## Polycyclus 8o



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>7c</b>	208.3	1000		208.26	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

## Durchführung:

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 41.7 mg Alkin **7c** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0 → 2/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloses Öl.

**Ausbeute:** 149 mg, 0.37 mmol, 74% d. Th.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 2/1) = 0.16.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  [ppm]: 7.19–7.12 (m, 5 H, H-12), 7.06–7.02 (m, 2 H, H-12), 6.83–8.79 (m, 2 H, H-12), 6.44–6.40 (dd,  $^3J_{H,H} = 5.5, 3.3$  Hz, 1 H, H-9), 6.02–5.99 (dd,  $^3J_{H,H} = 5.5$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.5$  Hz, 1 H, H-8), 3.80 (s, 3 H, H-13), 3.40–3.36 (d,  $^3J_{H,H} = 6.4$  Hz, 1 H, H-5), 3.01–2.96 (d,  $^3J_{H,H} = 6.4$  Hz, 1 H, H-4), 2.90–2.86 (dd,  $^3J_{H,H} = 3.3$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.5$  Hz, 1 H, H-3), 1.35 (s, 3 H, H-14), 1.12 (s, 3 H, H-15).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

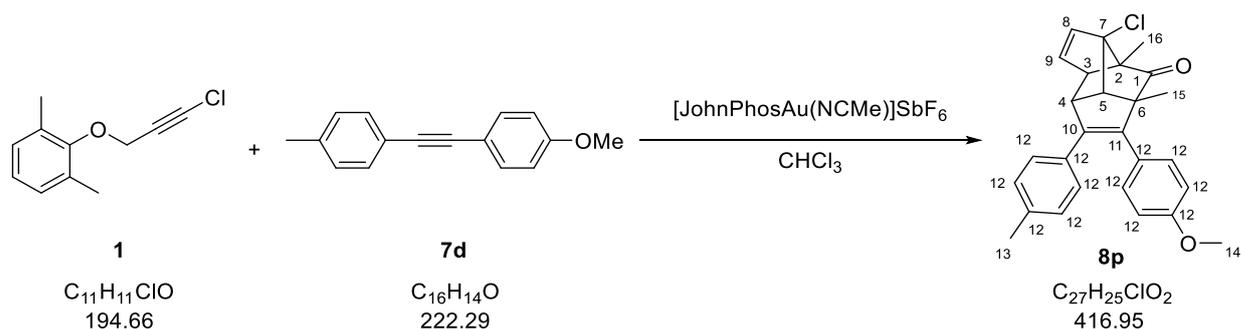
$\delta$  [ppm]: 212.4 (q, C-1), 159.0 (q, C-12), 143.3 (q, C-11), 138.6 (q, C-10), 137.6 (t, C-9), 135.2 (q, C-12), 134.3 (t, C-8), 130.6 (t, C-12), 128.5 (t, C-12), 128.3 (t, C-12), 127.53 (q, C-12), 127.48 (t, C-12), 113.9 (t, C-12), 80.6 (q, C-7), 78.7 (q, C-2), 62.8 (q, C-6), 60.2 (t, C-5), 59.6 (t, C-3), 57.5 (t, C-4), 55.3 (p, C-13), 17.8 (p, C-14), 9.7 (p, C-15).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2923, 1732, 1605, 1508, 1443, 1287, 1244, 1177, 1032, 984, 941, 835, 752, 694, 620.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 193 (4.53), 229 (4.07), 279 (3.76), 320 (3.49).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für  $[\text{C}_{26}\text{H}_{23}^{35}\text{ClO}_2+\text{H}^+]$  403.1459; gefunden 403.1458.

## Polycyclus 8p



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	97.5	500		194.66	1.0
Alkin <b>7d</b>	222.3	1000		222.29	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

## Durchführung:

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 19.5 mg Chloracetylen **1** und 44.5 mg Alkin **7d** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 160 mg, 0.38 mmol, 77% d. Th.

**Schmelzbereich:** 159–161 °C.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/1) = 0.30.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.19–7.14 (m, 2 H, H-12), 6.98–6.91 (m, 4 H, H-12), 6.84–6.79 (m, 2 H, H-12), 6.43–6.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6, 3.3 Hz, 1 H, H-9), 6.02–5.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-8), 3.80 (s, 3 H, H-14), 3.38–3.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-5), 2.99–2.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, H-4), 2.88–2.85 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, H-3), 2.26 (s, 3 H, H-13), 1.34 (s, 3 H, H-15), 1.12 (s, 3 H, H-16).

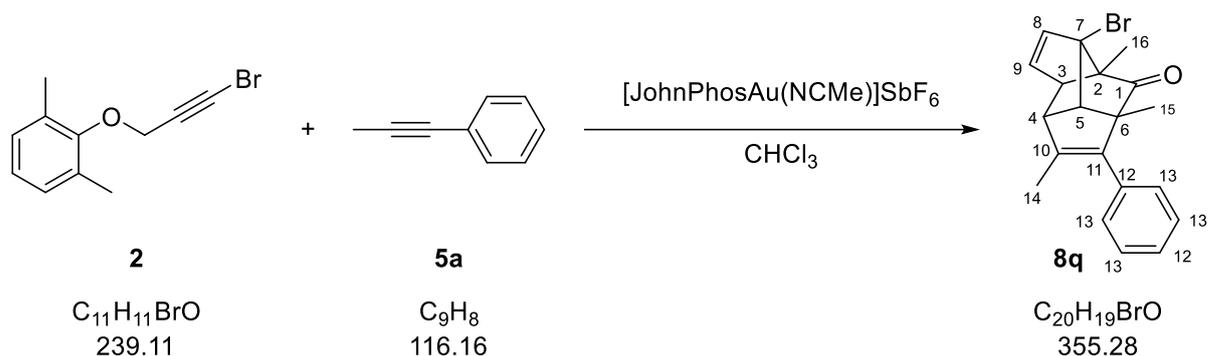
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 212.5 (q, C-1), 158.9 (q, C-12), 142.5 (q, C-11), 138.5 (q, C-10), 137.6 (t, C-9), 137.4 (q, C-12), 134.3 (t, C-8), 132.2 (q, C-12), 130.6 (t, C-12), 129.0 (t, C-12), 128.4 (t, C-12), 127.8 (q, C-12), 113.9 (t, C-12), 80.7 (q, C-7), 78.6 (q, C-2), 62.8 (q, C-6), 60.1 (t, C-5), 59.6 (t, C-3), 57.4 (t, C-4), 55.3 (p, C-14), 21.3 (p, C-13), 17.8 (p, C-15), 9.7 (p, C-16).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2974, 2934, 1736, 1605, 1506, 1449, 1290, 1244, 1179, 1109, 1032, 986, 941, 835, 824, 795, 718, 704, 665, 615.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 193 (4.41), 230 (3.86), 282 (3.58), 320 (3.31).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>27</sub>H<sub>25</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>] 417.1616; gefunden 417.1616.

Polycyclus **8q****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Bromacetylen <b>2</b>	119.56	500		239.11	1.0
Alkin <b>5a</b>	116.2	1000		116.16	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	9.5	12.5		772.17	2.5%
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In 5 verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 23.9 mg Bromacetylen **2** und 23.2 mg Alkin **5a** in 0.6 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und der Gold-Katalysator durch Zugabe eines Tropfens Triethylamin gequencht. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/0 → 4/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 20 mg, 56  $\mu\text{mol}$ , 11% d. Th.

**Schmelzbereich:** 108–110 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 4/1) = 0.27.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.36–7.29 (m, 4 H, H-13), 7.28–7.23 (m, 1 H, H-13), 6.36–6.33 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6, 3.3 Hz, 1 H, H-9), 6.06–6.03 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-8), 3.33–3.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1 H, H-5), 2.83–2.81 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, H-3), 2.41–2.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1 H, H-4), 1.68 (s, 3 H, H-14), 1.36 (s, 3 H, H-15), 1.12 (s, 3 H, H-16).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 212.6 (q, C-1), 142.0 (q, C-11), 137.6 (t, C-9), 137.5 (q, C-10), 135.6 (t, C-8), 135.0 (q, C-12), 129.2 (t, C-13), 128.1 (t, C-13), 127.2 (t, C-13), 78.4 (q, C-7), 72.6 (q, C-2), 61.9 (q, C-6), 61.4 (t, C-5), 58.8 (t, C-4), 58.6 (t, C-3), 18.1 (p, C-14), 14.2 (p, C-15), 10.7 (p, C-16).

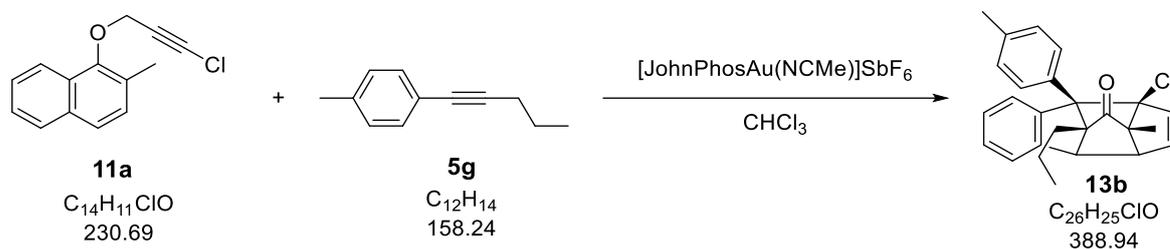
**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2930, 1732, 1572, 1493, 1441, 1371, 1300, 1229, 1088, 982, 963, 920, 907, 826, 795, 762, 706, 642, 615.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 192 (4.43), 247 (3.79), 314 (2.74).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>20</sub>H<sub>19</sub><sup>79</sup>BrO+H<sup>+</sup>] 355.0692; gefunden 355.0697.

## 5.3.5 Gold-katalysierte Reaktionen der 1-Naphthylpropargylether mit Alkinen

## Polycyclus 13b



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	23.1	100		230.69	2.0
Alkin <b>5g</b>	7.9	50		158.24	1.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	1.9	2.5		772.17	0.05
Chloroform			0.5		

## Durchführung:

In vier verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 23.1 mg Chloracetylen **11a** und 7.9 mg Alkin **5g** in 0.5 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 2/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 23 mg, 59  $\mu$ mol, 30% d. Th.

**Schmelzpunkt:** 118–120 °C.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 2/1) = 0.23.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.64–7.60 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.39–7.32 (m, 2 H, C<sub>ar</sub>H), 7.32–7.27 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.25–7.21 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.19–7.15 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.13–7.08 (m, 2 H, C<sub>ar</sub>H), 5.35–5.32 (m, 2 H, HC=CH), 3.56–3.50 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>CH), 2.95–2.87 (m, 1 H, CH), 2.34 (s, 3 H, C<sub>ar</sub>CH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.23–1.14 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.11–1.02 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.00–0.90 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 0.73–0.67 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 0.65–0.59 (m, 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

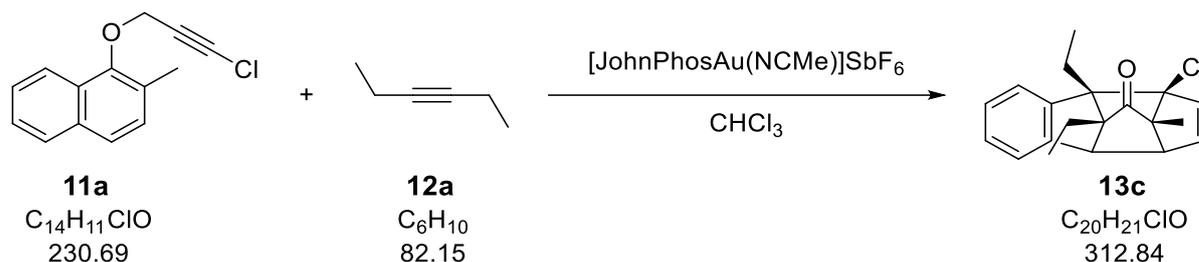
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 216.4 (q, CO), 147.6 (q, C<sub>ar</sub>), 144.7 (q, C<sub>ar</sub>), 140.3 (t, HC=CH), 136.9 (q, C<sub>ar</sub>), 133.1 (q, C<sub>ar</sub>), 131.3 (t, HC=CH), 129.9 (t, C<sub>ar</sub>H), 128.1 (t, C<sub>ar</sub>H), 128.0 (t, C<sub>ar</sub>H), 127.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 127.0 (t, C<sub>ar</sub>H), 124.7 (t, C<sub>ar</sub>H), 85.8 (q, CCl), 71.4 (q, CC<sub>ar</sub>), 70.7 (q, CCH<sub>2</sub>), 69.2 (q, CCH<sub>3</sub>), 53.2 (t, CH), 47.6 (t, C<sub>ar</sub>CH), 29.3 (s, CH<sub>2</sub>), 21.2 (p, C<sub>ar</sub>CH<sub>3</sub>), 18.2 (s, CH<sub>2</sub>), 14.8 (p, CH<sub>3</sub>), 12.4 (p, CCH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2959, 1761, 1516, 1458, 1323, 1265, 1197, 1022, 948, 891, 813, 792.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 195 (4.31), 278 (3.00).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>26</sub>H<sub>25</sub><sup>35</sup>ClO+Na<sup>+</sup>] 411.1486; gefunden 411.1485.

**Polycyclus 13c****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	23.1	100		230.69	2.0
3-Hexin	4.1	50		82.15	1.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	1.9	2.5		772.17	0.05
Chloroform			0.5		

**Durchführung:**

In vier verschiedene 2 mL Schnappdeckelgefäße werden jeweils 23.1 mg Chloracetylen **11a** und 4.1 mg Alkin **12a** in 0.5 mL Chloroform gelöst und anschließend 1.9 mg des Gold(I)-Katalysators hinzugefügt. Die Mischungen werden vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die fünf Lösungen vereint und das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 2/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 24 mg, 77  $\mu$ mol, 40% d. Th.

**Schmelzpunkt:** 96–98 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 2/1) = 0.18.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 7.19–7.10 (m, 3 H, C<sub>ar</sub>H), 7.09–7.04 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 5.40–5.36 (m, 1 H, HC=CH), 5.36–5.32 (m, 1 H, HC=CH), 3.47–3.40 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>CH), 2.88–2.82 (m, 1 H, CH), 2.35–2.24 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.04–1.94 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.93–1.82 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.20–1.14 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>, CCH<sub>3</sub>), 1.12–1.06 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.87–0.83 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>).

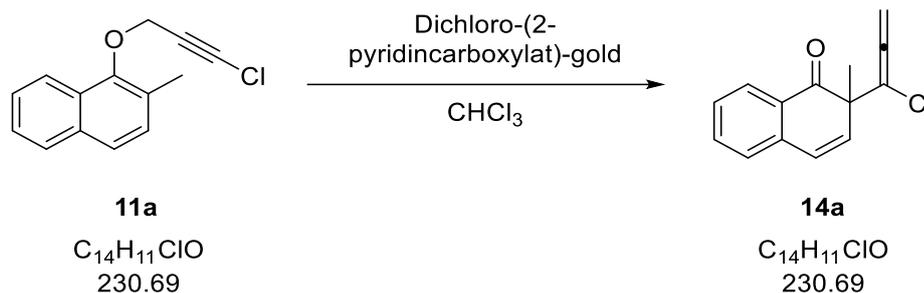
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 215.8 (q, CO), 148.8 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 146.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 139.4 (t, HC=CH), 131.9 (t, HC=CH), 127.4 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 127.0 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 123.9 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 123.6 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 85.4 (q, CCl), 70.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CCH}_2$ ), 68.7 (q,  $\text{CCH}_2$ ), 65.3 (q,  $\text{CCH}_3$ ), 52.0 (t, CH), 46.7 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}$ ), 24.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 18.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 12.2 (p,  $\text{CCH}_3$ ), 10.7 (p,  $\text{CH}_3$ ), 9.4 (p,  $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2970, 1361, 1759, 1458, 1381, 1315, 1193, 1153, 1109, 1014, 960, 926, 895, 818, 764, 745, 640.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 195 (4.54).

**HRMS (ESI) m/z:**  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{20}\text{H}_{21}^{35}\text{ClO} + \text{Na}^+]$  335.1173; gefunden 335.1179.

**Allen 14a****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
Dichloro-(2-pyridincarboxylat)-gold	3.9	10		389.97	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** wird in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(III)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 45 mg, 0.20 mmol, 98% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) = 0.42.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 8.09–8.06 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.61–7.57 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.40–7.37 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.27–7.25 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.72–6.68 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$  Hz, 1 H, HC=CH), 6.13–6.10 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$  Hz, 1 H, HC=CH), 5.37–5.27 (d, 2 H, C=CH<sub>2</sub>), 1.40 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

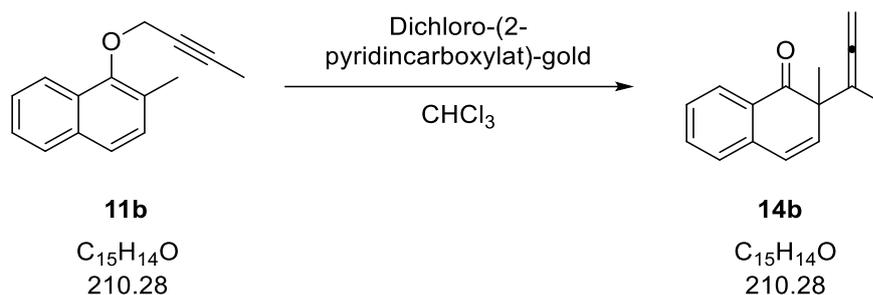
 **$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 205.1 (q, C=C=C), 198.9 (q, C=O), 137.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 137.0 (t, HC=CH), 135.0 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.4 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 127.8 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 127.6 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 126.0 (t, HC=CH), 107.3 (q, C=C=CH<sub>2</sub>), 86.0 (s, C=CH<sub>2</sub>), 53.7 (q, CCH<sub>3</sub>), 24.0 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2976, 1678, 1597, 1449, 1289, 1227, 1204, 1092, 980, 955, 907, 880, 791, 692, 640.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 235 (4.76), 265 (3.73), 333 (3.43).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub><sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 231.0571; gefunden 231.0572.

**Allen 14b****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Acetylen <b>11b</b>	42.1	200		210.28	1.0
Dichloro-(2-pyridincarboxylat)-gold	3.9	10		389.97	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Acetylen **11b** wird in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(III)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 97/3) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 36 mg, 0.10 mmol, 51% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 97/3) = 0.25.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 8.07–8.03 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.60–7.54 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.38–7.33 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.26–7.22 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.66–6.60 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.9$  Hz, 1 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 6.06–6.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.9$  Hz, 1 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 4.92–4.74 (d, 2 H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 1.55–1.52 (m, 3 H,  $=\text{CCH}_3$ ), 1.36 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

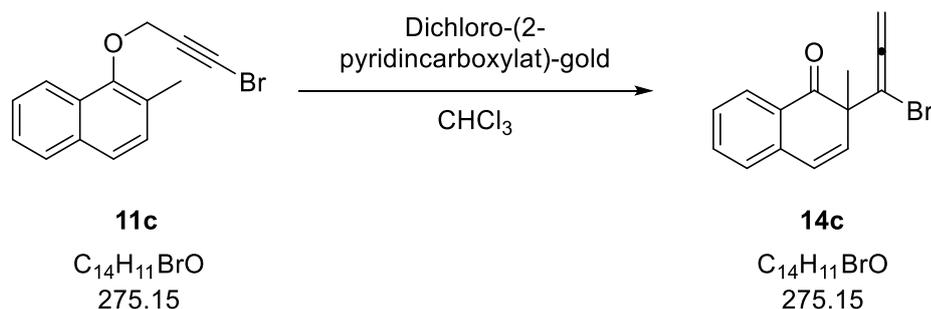
 **$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 206.9 (q,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 201.6 (q,  $\text{C}=\text{O}$ ), 139.4 (t,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 138.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 134.6 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.5 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.1 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 127.5 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 127.3 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 124.6 (t,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 101.6 (q,  $=\text{CCH}_3$ ), 51.6 (q,  $\text{CCH}_3$ ), 23.5 (p,  $\text{CH}_3$ ), 15.8 (p,  $=\text{CCH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2978, 2924, 1954, 1672, 1597, 1451, 1289, 1225, 1204, 1086, 978, 914, 851, 793, 694

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 236 (4.42).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O+H<sup>+</sup>] 211.1117; gefunden 211.1116.

**Allen 14c****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Bromacetylen <b>11c</b>	55.0	200		275.15	1.0
Dichloro-(2-pyridincarboxylat)-gold	3.9	10		389.97	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Bromacetylen **11c** wird in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(III)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 54 mg, 0.20 mmol, 98% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) = 0.56.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 8.11–8.07 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.62–7.57 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.41–7.36 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.28–7.25 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.72–6.68 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$  Hz, 1 H, HC=CH), 6.12–6.09 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$  Hz, 1 H, HC=CH), 5.14–5.02 (d, 2 H, HC=C=CH<sub>2</sub>), 1.43 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

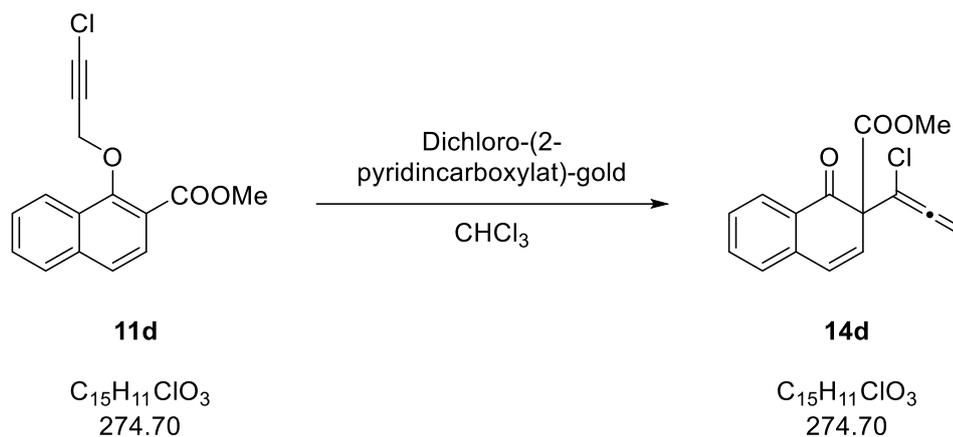
 **$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 204.8 (q, C=C=C), 198.8 (q, C=O), 137.8 (q, C<sub>ar</sub>), 137.5 (t, HC=CH), 135.0 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.1 (q, C<sub>ar</sub>), 128.5 (t, C<sub>ar</sub>H), 127.8 (t, C<sub>ar</sub>H), 127.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 125.8 (t, HC=CH), 93.8 (q, C=C=CH<sub>2</sub>), 84.2 (s, C=C=CH<sub>2</sub>), 54.0 (q, CCH<sub>3</sub>), 24.5 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2974, 2926, 1676, 1597, 1449, 1289, 1227, 1088, 980, 789, 756, 691, 638.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 235 (4.74), 264 (3.78), 333 (3.43).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub><sup>79</sup>BrO+H<sup>+</sup>] 275.0066; gefunden 275.0065.

**Allen 14d****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11d</b>	54.9	200		274.70	1.0
Dichloro-(2-pyridincarboxylat)-gold	3.9	10		389.97	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11d** wird in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(III)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 7/3) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 41 mg, 0.15 mmol, 75% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 7/3) = 0.54.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 8.03–8.00 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.63–7.57 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.43–7.38 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.26–7.23 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.79–6.75 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$  Hz, 1 H, HC=CH), 6.33–6.29 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$  Hz, 1 H, HC=CH), 5.28–5.18 (d, 2 H, HC=C=CH<sub>2</sub>), 3.76 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 206.1 (q, C=C=C), 191.7 (q, C=O), 167.6 (q,  $\text{COOCH}_3$ ), 136.8 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.3 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.9 (t, HC=CH), 129.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.9 (t, HC=CH), 127.9 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 102.6 (q, C=C=CH<sub>2</sub>), 86.0 (s, C=C=CH<sub>2</sub>), 64.8 (q,  $\text{CCOOCH}_3$ ), 53.6 (p,  $\text{OCH}_3$ ).

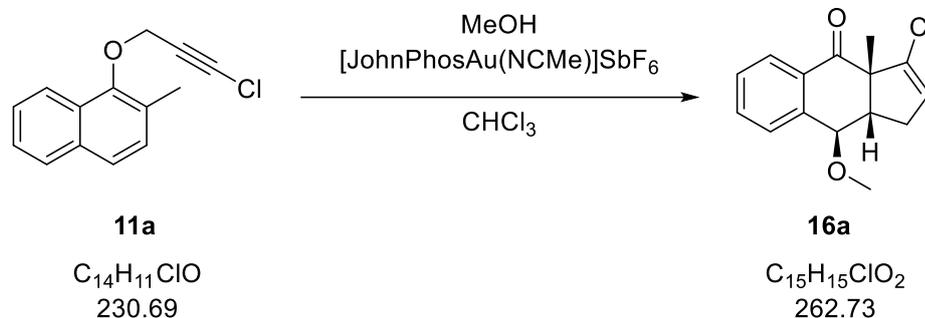
**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3366, 2974, 1740, 1682, 1595, 1451, 1431, 1287, 1227, 1215, 1192, 1090, 1051, 959, 882, 789, 768, 646.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 235 (4.65), 283 (3.77).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für  $[\text{C}_{15}\text{H}_{11}^{35}\text{ClO}_3+\text{Na}^+]$  297.0289; gefunden 297.0297.

### 5.3.6 Gold-katalysierte Reaktionen der 1-Naphthylpropargylether mit Nukleophilen

#### Tricyclus 16a



#### Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
Methanol	12.8	400	0.016	32.04	2.0
$[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

#### Durchführung:

Das Chloracetylen **11a** und Methanol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 45 mg, 0.17 mmol, 86% d. Th.

**Schmelzbereich:** 89–91°C.

#### Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) = 0.25.

#### $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  [ppm]: 7.93–7.89 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.57–7.51 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.49–7.43 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.35–7.30 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 5.65–5.60 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz, 1 H,  $\text{ClC}=\text{CH}$ ), 4.28–4.24 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$  Hz, 1 H,  $\text{CH-OCH}_3$ ), 3.14–3.08 (m, 4 H, CH,  $\text{OCH}_3$ ), 2.63–2.54 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82–1.73 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.60 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

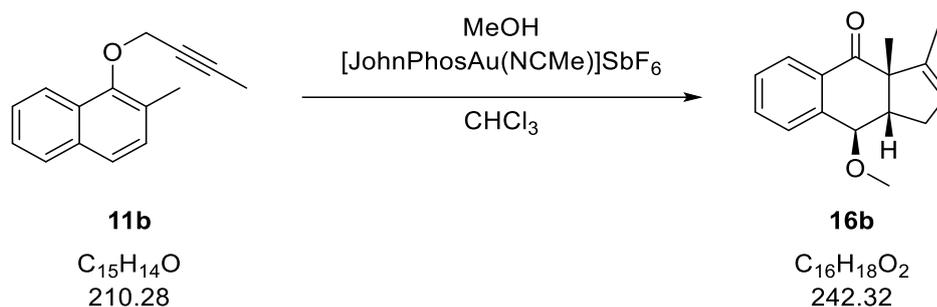
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 196.8 (q, C=O), 139.8 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.7 (q, CCl), 134.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.4 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.9 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.4 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 128.6 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 128.2 (t, ClC=CH), 79.9 (t, HC-OCH<sub>3</sub>), 58.6 (q, C-CCl), 56.0 (t, CH), 48.2 (p, OCH<sub>3</sub>), 32.9 (s, CH<sub>2</sub>), 23.8 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3350, 2936, 1682, 1628, 1599, 1452, 1370, 1275, 1231, 1088, 1063, 982, 866, 824, 810, 772, 719, 706, 681, 664.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 202 (4.49), 244 (3.98).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>15</sub>H<sub>15</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>] 263.0833; gefunden 263.0830.

**Tricyclus 16b****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11b</b>	42.1	200		210.28	1.0
Methanol	12.8	400	0.016	32.04	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11b** und Methanol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 97/3) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloses Öl.

**Ausbeute:** 17 mg, 70  $\mu\text{mol}$ , 35% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 97/3) = 0.32.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 7.89–7.84 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.53–7.48 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.45–7.39 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.34–7.30 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.29–5.24 (m, 1 H, CH<sub>3</sub>C=CH), 4.30–4.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, 1 H, CH-OCH<sub>3</sub>), 3.14 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.01–2.95 (m, 1 H, CH), 2.56–2.46 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.76–1.64 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.64–1.62 (m, 3 H, H<sub>3</sub>CC=CH), 1.51 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

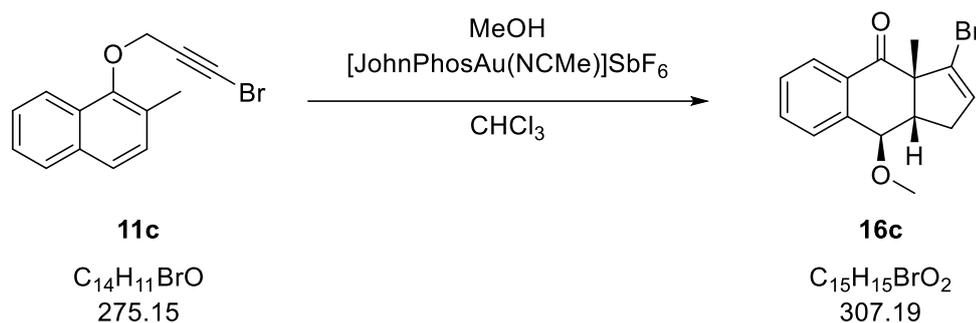
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 199.1 (q, C=O), 142.8 (q, C=CH), 140.3 (q, C<sub>ar</sub>), 135.3 (q, C<sub>ar</sub>), 132.1 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.9 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.0 (t, C<sub>ar</sub>H), 128.2 (t, C<sub>ar</sub>H), 126.8 (t, CH<sub>3</sub>C=CH), 80.3 (t, HC-OCH<sub>3</sub>), 59.5 (q, C-CH<sub>3</sub>), 56.1 (p, OCH<sub>3</sub>), 48.9 (t, CH), 34.5 (s, CH<sub>2</sub>), 24.1 (p, CH<sub>3</sub>), 12.7 (p, H<sub>3</sub>CC=).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3308, 2972, 2926, 2820, 1753, 1713, 1674, 1601, 1449, 1370, 1285, 1246, 1234, 1192, 1165, 1090, 1065, 1030, 972, 928, 808, 789, 766, 721, 708, 667.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 199 (3.65).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>] 243.1380; gefunden 243.1378.

**Tricyclus 16c****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11c</b>	55.0	200		275.15	1.0
Methanol	12.8	400	0.016	32.04	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11c** und Methanol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 47 mg, 0.15 mmol, 76% d. Th.

**Schmelzbereich:** 104–106 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) = 0.29.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 7.92–7.88 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.56–7.51 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.48–7.44 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.34–7.31 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.83–5.80 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, BrC=CH), 4.28–4.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.1 Hz, 1 H, CH-OCH<sub>3</sub>), 3.14–3.08 (m, 4 H, CH, OCH<sub>3</sub>), 2.62–2.53 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.79–1.71 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.58 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

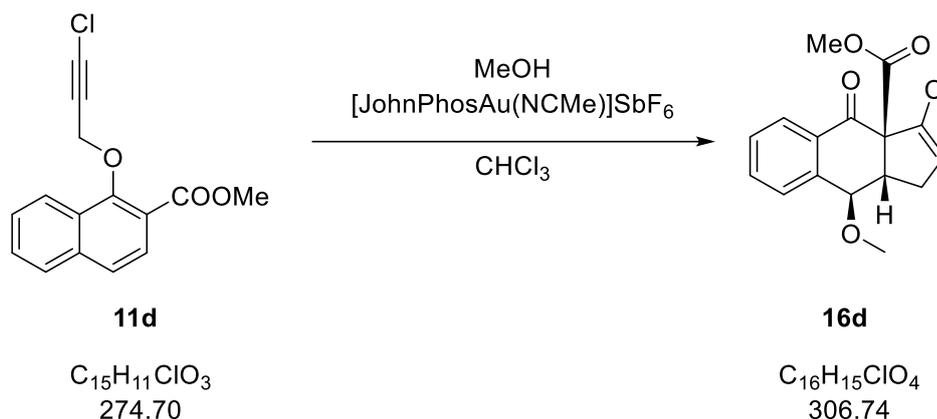
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 196.9 (q, C=O), 139.8 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.0 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.0 (t, BrC=CH), 132.4 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.9 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.4 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 128.6 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 126.5 (q, CBr), 79.8 (t, HC-OCH<sub>3</sub>), 59.5 (q, C-CBr), 56.0 (p, OCH<sub>3</sub>), 47.8 (t, CH), 34.7 (s, CH<sub>2</sub>), 24.7 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2934, 1884, 1688, 1599, 1456, 1441, 1368, 1273, 1258, 1227, 1090, 1061, 980, 972, 943, 928, 818, 802, 775, 719, 679, 658.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 202 (4.17), 244 (3.66), 283 (2.95).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>15</sub>H<sub>15</sub><sup>79</sup>BrO<sub>2</sub>+Na<sup>+</sup>] 329.0148; gefunden 329.0147.

**Tricyclus 16d****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11d</b>	54.9	200		274.70	1.0
Methanol	12.8	400	0.016	32.04	2.0
$[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11d** und Methanol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 7/3) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 21 mg, 68  $\mu\text{mol}$ , 34% d. Th.

**Schmelzbereich:** 206–208 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 7/3) = 0.08.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 8.11–8.08 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.63–7.58 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.53–7.48 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.39–7.35 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 5.93–5.89 (m, 1 H,  $\text{ClC}=\text{CH}$ ), 4.29–4.26 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH-OCH}_3$ ), 3.82 (s, 3 H,  $\text{COOCH}_3$ ), 3.75–3.67 (m, 1 H, CH), 3.21 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.70–2.61 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.95–1.87 (s, 1 H,  $\text{CH}_2$ ).

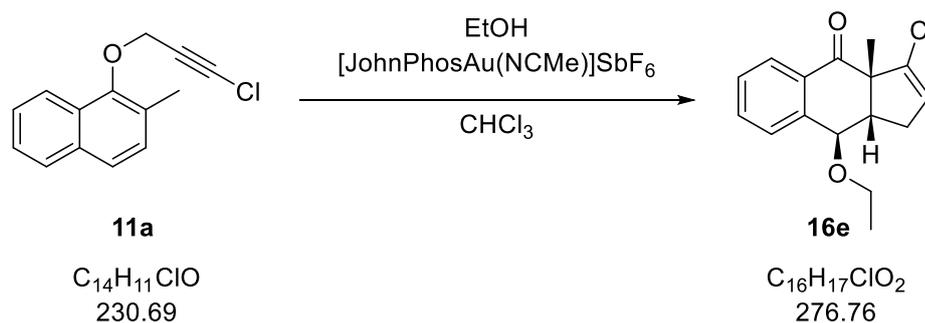
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 189.5 (q, C=O), 171.3 (q,  $\text{COOCH}_3$ ), 139.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.7 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 133.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.9 (t,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 131.8 (q, CCl), 130.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.7 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 78.2 (t,  $\text{HC-OCH}_3$ ), 67.7 (q, C-CCl), 56.5 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 53.2 (p,  $\text{COOCH}_3$ ), 48.3 (t, CH), 33.1 (s,  $\text{CH}_2$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2974, 2955, 2920, 1736, 1676, 1597, 1447, 1433, 1233, 1163, 1084, 961, 939, 847, 810, 785, 762, 664, 652.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 203 (4.17), 249 (3.83), 283 (2.94).

**HRMS (ESI) m/z:**  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{16}\text{H}_{15}^{35}\text{ClO}_4 + \text{Na}^+]$  329.0551; gefunden 329.0554.

**Tricyclus 16e****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
Ethanol	18.4	400	0.023	46.07	2.0
$[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und Ethanol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) aufgereinigt.

**Habitus:** gelblicher Feststoff.

**Ausbeute:** 38 mg, 0.14 mmol, 67% d. Th.

**Schmelzbereich:** 101–103 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) = 0.18.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 7.92–7.88 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.55–7.50 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.47–7.42 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.32–7.29 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 5.65–5.60 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz, 1 H,  $\text{ClC}=\text{CH}$ ), 4.40–4.37 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$  Hz, 1 H,  $\text{CH-OCH}_2$ ), 3.38–3.29 (m, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.20–3.07 (m, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , CH), 2.61–2.52 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81–1.72 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.60 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.07–1.02 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

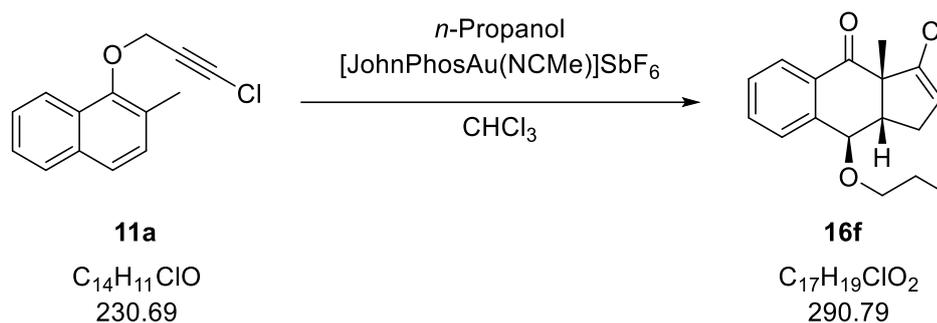
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.0 (q, C=O), 140.6 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.7 (q, CCl), 135.0 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.4 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.7 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.2 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 128.6 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 128.3 (t, ClC=CH), 78.0 (t, HC-OCH<sub>2</sub>), 63.5 (s, OCH<sub>2</sub>), 58.6 (q, C-CCl), 48.4 (t, CH), 32.9 (s, CH<sub>2</sub>), 23.8 (p, CH<sub>3</sub>), 15.2 (p, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2974, 2938, 1692, 1601, 1456, 1370, 1273, 1229, 1078, 999, 980, 964, 941, 810, 768, 716, 664.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 202 (4.44), 244 (3.96).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für  $[\text{C}_{16}\text{H}_{17}^{35}\text{ClO}_2 + \text{Na}^+]$  299.0809; gefunden 299.0807.

**Tricyclus 16f****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [μmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
<i>n</i> -Propanol	24.0	400	0.027	60.10	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und *n*-Propanol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 37 mg, 0.13 mmol, 64% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) = 0.38.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.92–7.87 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.55–7.50 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.47–7.42 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.32–7.29 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.65–5.60 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, ClC=CH), 4.38–4.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.1 Hz, 1 H, CH-OCH<sub>2</sub>), 3.29–3.23 (m, 1 H, OCH<sub>2</sub>), 3.14–3.07 (m, 1 H, CH), 3.06–2.98 (m, 1 H, OCH<sub>2</sub>), 2.62–2.51 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.80–1.72 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.47–1.38 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.78–0.74 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

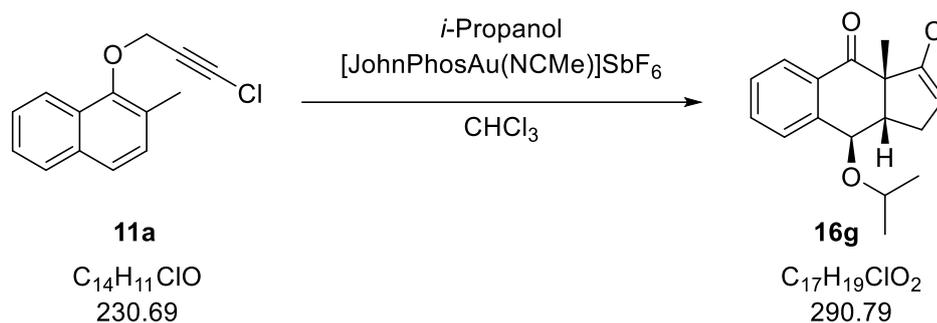
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 196.9 (q, C=O), 140.6 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.7 (q, CCl), 135.0 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.4 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.7 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.2 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 128.6 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 128.3 (t, ClC=CH), 78.2 (t, HC-OCH<sub>2</sub>), 69.8 (s, OCH<sub>2</sub>), 58.6 (q, C-CCl), 48.5 (t, CH), 32.8 (s, CH<sub>2</sub>), 23.8 (p, CH<sub>3</sub>), 23.0 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.7 (p, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2972, 2934, 2876, 1684, 1601, 1456, 1371, 1231, 1086, 1047, 980, 808, 768, 718.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 201 (4.43), 242 (3.96).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>17</sub>H<sub>19</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>] 291.1146; gefunden 291.1146.

**Tricyclus 16g****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [μmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
2-Propanol	24.0	400	0.031	60.10	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und 2-Propanol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 49 mg, 0.17 mmol, 84% d. Th.

**Schmelzbereich:** 124–126 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) = 0.27.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.90–7.86 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.54–7.49 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.46–7.41 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.32–7.29 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.63–5.60 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, 1 H, ClC=CH), 4.54–4.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.4 Hz, 1 H, CH-OCH), 3.42–3.32 (m, 1 H, OCH), 3.07–3.00 (m, 1 H, CH), 2.60–2.52 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.79–1.71 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.61 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.16–1.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 3 H, OCHCH<sub>3</sub>), 0.90–0.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 3 H, OCHCH<sub>3</sub>).

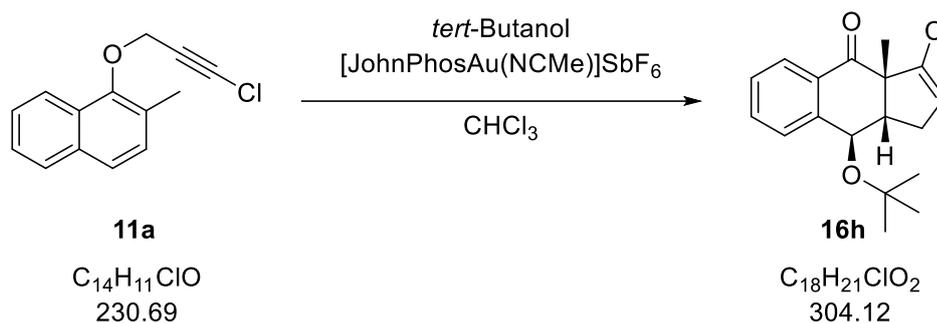
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.1 (q, C=O), 141.0 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.7 (q, CCl), 135.2 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.1 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.3 (t, ClC=CH), 74.6 (t, HC-OCH), 67.9 (t, OCH), 58.7 (q, C-CCl), 48.7 (t, CH), 32.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.9 (p,  $\text{CH}_3$ ), 23.0 (p, OCH $\text{CH}_3$ ), 21.3 (p, OCH $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2965, 2936, 1676, 1603, 1458, 1373, 1277, 1238, 1123, 1047, 976, 818, 810, 775, 721, 658.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 203 (4.36), 243 (3.87).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na] $^+$  berechnet für  $[\text{C}_{17}\text{H}_{19}^{35}\text{ClO}_2 + \text{Na}^+]$  313.0966; gefunden 313.0966.

**Tricyclus 16h****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
<i>tert</i> -Butanol	29.7	400	0.038	74.12	2.0
$[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und *tert*-Butanol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 44 mg, 0.14 mmol, 72% d. Th.

**Schmelzbereich:** 117–119 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) = 0.40.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 7.87–7.83 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.51–7.46 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.40–7.35 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.31–7.27 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 5.61–5.58 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.7$  Hz, 1 H,  $\text{ClC}=\text{CH}$ ), 4.67–4.64 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$  Hz, 1 H,  $\text{CH-OCCH}_3$ ), 2.98–2.91 (m, 1 H, CH), 2.56–2.47 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76–1.69 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.63 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.14 (s, 9 H,  $\text{OCCH}_3$ ).

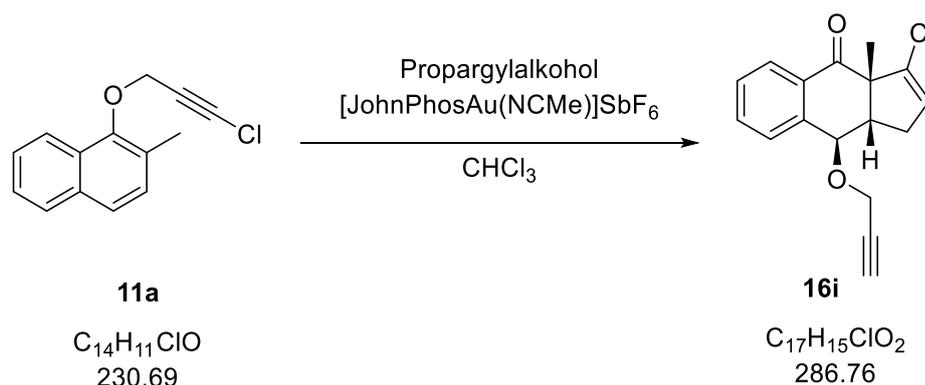
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.1 (q, C=O), 143.2 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.9 (q, CCl), 135.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.7 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.6 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.3 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.1 (t, ClC=CH), 75.1 (q,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 70.7 (t, CH-OCCH<sub>3</sub>), 58.5 (q, C-CCl), 50.5 (t, CH), 33.2 (s, CH<sub>2</sub>), 28.7 (p,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.1 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2974, 1674, 1601, 1458, 1370, 1273, 1233, 1190, 1044, 1017, 997, 972, 941, 826, 804, 775, 752, 716, 673.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 204 (4.36), 243 (3.89).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für  $[\text{C}_{18}\text{H}_{21}^{35}\text{ClO}_2 + \text{Na}^+]$  327.1122; gefunden 327.1122.

**Tricyclus 16i****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
Propargylalkohol	22.4	400	0.024	56.06	2.0
$[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und Propargylalkohol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 39 mg, 0.14 mmol, 68% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) = 0.27.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 7.95–7.89 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.58–7.53 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.50–7.45 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.45–7.41 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 5.65–5.62 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.7$  Hz, 1 H,  $\text{ClC}=\text{CH}$ ), 4.80–4.77 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$  Hz, 1 H,  $\text{CH-OCH}_2$ ), 4.06–3.99 (m, 1 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.67–3.59 (m, 1 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.17–3.09 (m, 1 H, CH), 2.68–2.58 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.51–2.45 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 1 H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.84–1.76 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.6 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

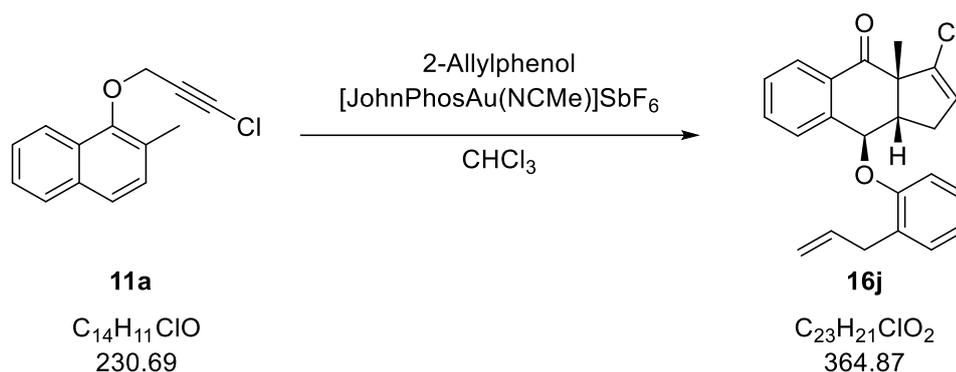
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 196.7 (q, C=O), 138.7 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.6 (q, CCl), 135.2 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.6 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 130.1 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.7 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.8 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.3 (t, ClC=CH), 79.5 (q,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 75.6 (t, CH-OCH<sub>2</sub>), 75.3 (t,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 58.6 (q, C-CCl), 54.8 (s, OCH<sub>2</sub>), 48.2 (t, CH), 33.0 (s, CH<sub>2</sub>), 23.8 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3289, 2976, 2116, 1682, 1599, 1456, 1373, 1233, 1063, 980, 808, 768, 716.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 202 (4.30), 243 (3.86).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>17</sub>H<sub>15</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>] 287.0833; gefunden 287.0834.

**Tricyclus 16j****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
2-Allylphenol	53.7	400	0.052	134.18	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und 2-Allylphenol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 9 mg, 25  $\mu\text{mol}$ , 12% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) = 0.52.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 7.94–7.90 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.49–7.41 (m, 2 H, CH<sub>ar</sub>), 7.29–7.27 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.17–7.11 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.09–7.05 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.98–6.94 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.92–6.88 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.80–5.69 (m, 1 H, HC=CH<sub>2</sub>), 5.69–5.65 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.7 Hz, 1 H, ClC=CH), 5.37–5.31 (m, 1 H, OCH), 4.93–4.80 (m, 2 H, HC=CH<sub>2</sub>), 3.38–3.30 (m, 1 H, CH), 3.15–3.00 (m, 2 H, C<sub>ar</sub>CH<sub>2</sub>), 2.76–2.66 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.96–1.86 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.64 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

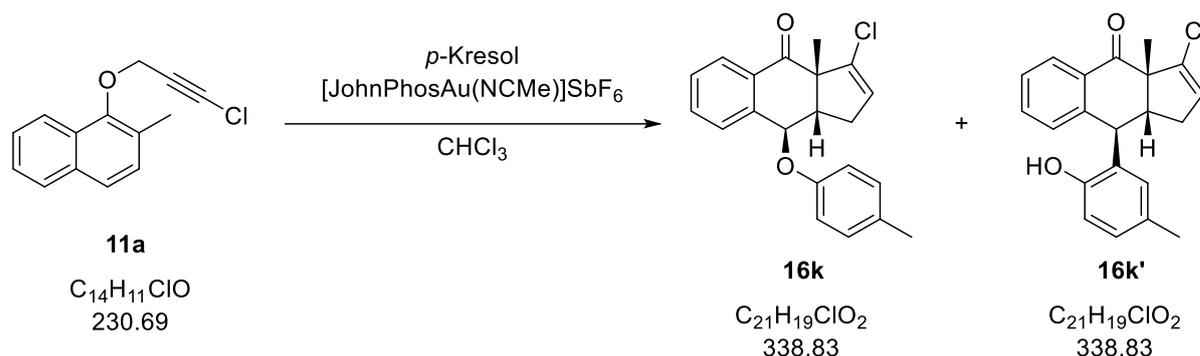
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 196.4 (q, C=O), 154.6 (q, C<sub>ar</sub>), 138.9 (q, C<sub>ar</sub>), 136.6 (t, HC=CH<sub>2</sub>), 135.8 (q, CCl), 135.0 (q, C<sub>ar</sub>), 132.8 (t, C<sub>ar</sub>H), 130.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 130.4 (q, C<sub>ar</sub>), 129.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 128.5 (t, C<sub>ar</sub>H), 127.9 (t, ClC=CH), 127.1 (t, C<sub>ar</sub>H), 122.0 (t, C<sub>ar</sub>H), 115.8 (s, HC=CH<sub>2</sub>), 114.4 (t, C<sub>ar</sub>H), 77.1 (t, OCH), 58.5 (q, C-CCl), 47.9 (t, CH), 34.2 (s, C<sub>ar</sub>CH<sub>2</sub>), 33.0 (s, CH<sub>2</sub>), 23.7 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3383, 2976, 2932, 1767, 1684, 1601, 1487, 1452, 1373, 1277, 1227, 1047, 1036, 1007, 980, 966, 939, 910, 808, 750, 716, 662.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 205 (4.88).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>23</sub>H<sub>21</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>+Na<sup>+</sup>] 387.1122; gefunden 387.1120.

**Tricyclus 16k und 16k'****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
$p$ -Kresol	43.2	400		108.14	2.0
$[JohnPhosAu(NCMe)]SbF_6$	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und  $p$ -Kresol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent:  $n$ -Hexan/Diethylether 8/2) aufgereinigt, wobei zwei Hauptprodukte isoliert werden konnten.

**Tricyclus 16k**

**Habitus:** farbloses Öl.

**Ausbeute:** 31 mg, 91  $\mu$ mol, 46% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  ( $n$ -Hexan/Diethylether 8/2) = 0.33.

 **$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 7.96–7.92 (m, 1 H,  $CH_{ar}$ ), 7.51–7.42 (m, 2 H,  $CH_{ar}$ ), 7.30–7.27 (m, 1 H,  $CH_{ar}$ ), 7.04–7.00 (m, 2 H,  $CH_{ar}$ ), 6.76–6.72 (m, 2 H,  $CH_{ar}$ ), 5.68–5.65 (t,  $^3J_{H,H} = 2.6$  Hz, 1 H,  $ClC=CH$ ), 5.30–5.28 (d,  $^3J_{H,H} = 3.3$  Hz, 1 H, OCH), 3.33–3.26 (m, 1 H, CH), 2.69–2.62 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 2.25 (s, 3 H,  $C_{ar}CH_3$ ), 1.93–1.85 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 1.63 (s, 3 H,  $CH_3$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 196.5 (q, C=O), 154.8 (q, C<sub>ar</sub>), 139.0 (q, C<sub>ar</sub>), 135.9 (q, CCl), 134.9 (q, C<sub>ar</sub>), 132.9 (t, C<sub>ar</sub>H), 131.5 (q, C<sub>ar</sub>), 130.1 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.7 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 128.4 (t, C<sub>ar</sub>H), 127.9 (t, ClC=CH), 117.1 (t, C<sub>ar</sub>H), 77.1 (t, OCH), 58.4 (q, C-CCl), 47.4 (t, CH), 32.9 (s, CH<sub>2</sub>), 23.7 (p, CH<sub>3</sub>), 20.7 (p, C<sub>ar</sub>CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2934, 1684, 1601, 1505, 1456, 1373, 1279, 1223, 1179, 1011, 999, 982, 970, 957, 939, 891, 806, 770, 716, 679, 660, 642.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 197 (4.76), 278 (3.48).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>21</sub>H<sub>19</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>+Na<sup>+</sup>] 361.0966; gefunden 361.0970.

**Tricyclus 16k'**

**Habitus:** farbloses Öl.

**Ausbeute:** 26 mg, 77  $\mu$ mol, 38% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan/Diethylether 8/2) = 0.13.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 8.07–8.03 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.57–7.51 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.45–7.39 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.23–7.19 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.88–6.83 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.68–6.65 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.10–6.06 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.79–5.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, ClC=CH), 5.45 (s, 1 H, OH), 4.60–4.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, C<sub>ar</sub>CH), 3.25–3.17 (m, 1 H, CH), 2.75–2.64 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.14–2.07 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.05 (s, 3 H, C<sub>ar</sub>CH<sub>3</sub>), 1.07 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

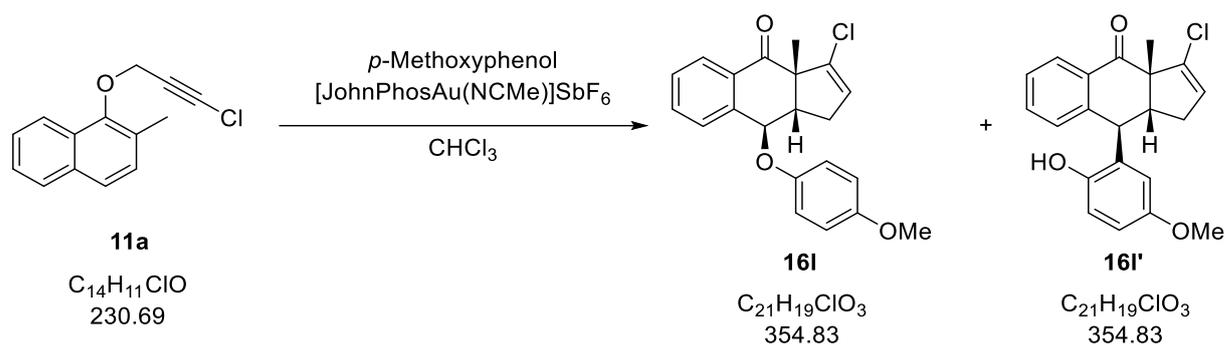
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 197.7 (q, C=O), 150.9 (q, C<sub>ar</sub>), 143.0 (q, C<sub>ar</sub>), 135.9 (q, C<sub>ar</sub>), 135.8 (q, CCl), 134.1 (t, C<sub>ar</sub>H), 130.4 (t, C<sub>ar</sub>H), 130.10 (q, C<sub>ar</sub>), 130.09 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.7 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.1 (t, ClC=CH), 128.3 (t, C<sub>ar</sub>H), 128.1 (t, C<sub>ar</sub>H), 127.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 115.4 (t, C<sub>ar</sub>H), 57.8 (q, C-CCl), 48.5 (t, CH), 42.1 (t, C<sub>ar</sub>CH), 36.2 (s, CH<sub>2</sub>), 23.4 (p, CH<sub>3</sub>), 20.8 (p, C<sub>ar</sub>CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3395, 3021, 2930, 2849, 2093, 1665, 1601, 1508, 1454, 1422, 1371, 1306, 1252, 1233, 1215, 1101, 1003, 980, 937, 814, 750, 719, 667, 631.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 197 (3.85), 245 (3.26), 283 (2.97).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>21</sub>H<sub>19</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>+Na<sup>+</sup>] 361.0966; gefunden 361.0963.

**Tricyclus 16I und 16I'****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
$p$ -Methoxyphenol	49.7	400		124.14	2.0
$[JohnPhosAu(NCMe)]SbF_6$	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und  $p$ -Methoxyphenol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent:  $n$ -Hexan/Diethylether 7/3) aufgereinigt, wobei zwei Hauptprodukte isoliert werden konnten.

**Tricyclus 16I**

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 12 mg, 34  $\mu$ mol, 17% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  ( $n$ -Hexan/Diethylether 7/3) = 0.18.

 **$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 7.95–7.91 (m, 1 H,  $CH_{ar}$ ), 7.48–7.40 (m, 2 H,  $CH_{ar}$ ), 7.21–7.18 (m, 1 H,  $CH_{ar}$ ), 6.73 (s, 4 H,  $CH_{ar}$ ), 5.68–5.65 (t,  $^3J_{H,H} = 2.6$  Hz, 1 H,  $ClC=CH$ ), 5.19–5.17 (d,  $^3J_{H,H} = 3.3$  Hz, 1 H, OCH), 3.73 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 3.34–3.27 (m, 1 H, CH), 2.70–2.61 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 1.91–1.83 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 1.65 (s, 3 H,  $CH_3$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 196.6 (q, C=O), 155.0 (q, C<sub>ar</sub>), 150.8 (q, C<sub>ar</sub>), 139.1 (q, C<sub>ar</sub>), 135.8 (q, CCl), 134.9 (q, C<sub>ar</sub>), 132.8 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.8 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 128.4 (t, C<sub>ar</sub>H), 128.0 (t, ClC=CH), 119.1 (t, C<sub>ar</sub>H), 114.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 78.5 (t, OCH), 58.4 (q, C-CCl), 55.7 (p, OCH<sub>3</sub>), 47.6 (t, CH), 32.9 (s, CH<sub>2</sub>), 23.7 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2998, 2936, 2905, 2830, 1684, 1601, 1505, 1456, 1373, 1360, 1306, 1277, 1225, 1180, 1171, 1107, 1030, 1013, 999, 982, 939, 831, 816, 806, 772, 756, 718, 679, 658, 640.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 198 (4.80), 227 (4.41), 286 (3.71).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>21</sub>H<sub>19</sub><sup>35</sup>ClO<sub>3</sub>+Na<sup>+</sup>] 377.0915; gefunden 377.0917.

**Tricyclus 16l'**

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 30 mg, 85  $\mu$ mol, 42% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan/Diethylether 7/3) = 0.12.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 8.06–8.02 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.57–7.51 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.44–7.39 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.24–7.19 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.74–6.71 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.62–6.57 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.87–5.83 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.80–5.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, ClC=CH), 5.10–4.90 (s, 1 H, OH), 4.63–4.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, CH-C<sub>ar</sub>), 3.53 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.27–3.20 (m, 1 H, CH), 2.76–2.67 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.15–2.05 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.08 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

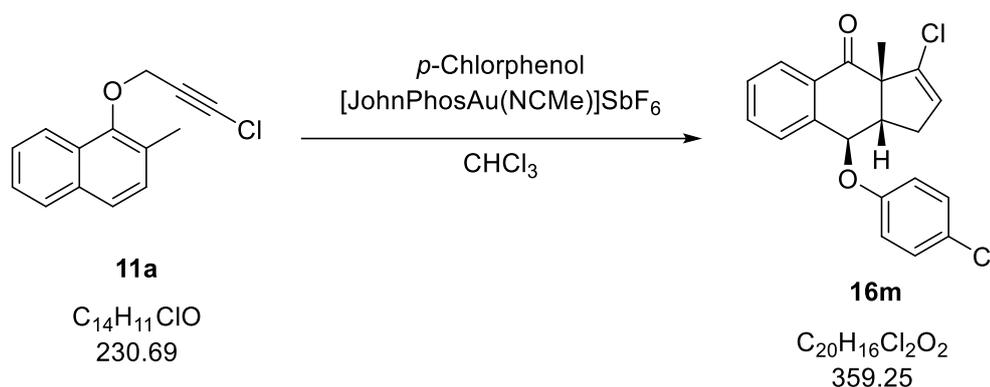
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 197.2 (q, C=O), 153.8 (q, C<sub>ar</sub>), 147.0 (q, C<sub>ar</sub>), 142.5 (q, C<sub>ar</sub>), 135.91 (q, CCl/C<sub>ar</sub>), 135.88 (q, CCl/C<sub>ar</sub>), 134.1 (t, C<sub>ar</sub>H), 131.5 (q, C<sub>ar</sub>), 130.3 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.0 (t, ClC=CH), 128.2 (t, C<sub>ar</sub>H), 127.8 (t, C<sub>ar</sub>H), 116.1 (t, C<sub>ar</sub>H), 115.8 (t, C<sub>ar</sub>H), 112.3 (t, C<sub>ar</sub>H), 57.8 (q, C-CCl), 55.7 (p, OCH<sub>3</sub>), 48.4 (t, CH), 42.4 (t, CH-C<sub>ar</sub>), 36.3 (s, CH<sub>2</sub>), 23.5 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2974, 2932, 2901, 2834, 1682, 1601, 1505, 1456, 1443, 1371, 1207, 1034, 1005, 980, 959, 939, 826, 806, 772, 758, 716, 662.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 195 (4.55), 226 (4.07), 286 (3.38).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>21</sub>H<sub>19</sub><sup>35</sup>ClO<sub>3</sub>+Na<sup>+</sup>] 377.0915; gefunden 377.0911.

**Tricyclus 16m****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
<i>p</i> -Chlorphenol	51.4	400		128.56	2.0
$[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und *p*-Chlorphenol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 7/3) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 58 mg, 0.16 mmol, 81% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 7/3) = 0.22.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 8.05–8.01 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.62–7.52 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.39–7.35 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.30–7.25 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.90–6.85 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 5.78–5.74 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz, 1 H,  $\text{ClC}=\text{CH}$ ), 5.41–5.38 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz, 1 H, OCH), 3.42–3.35 (m, 1 H, CH), 2.82–2.73 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.03–1.94 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.72 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

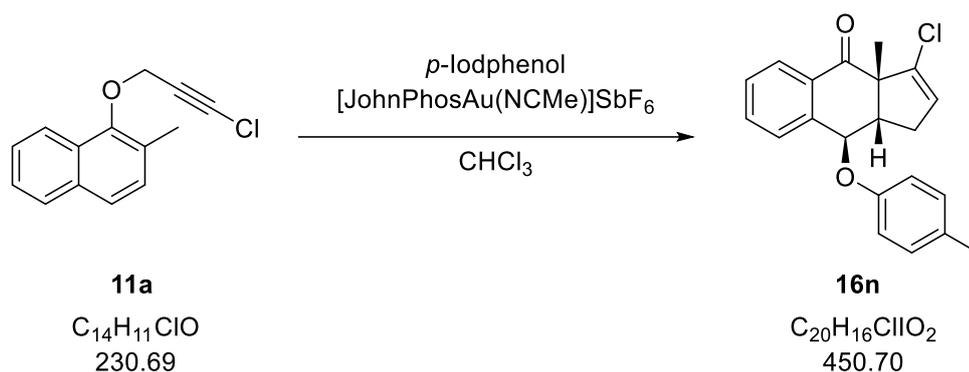
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 196.3 (q, C=O), 155.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.7 (q, CCl), 134.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.8 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.7 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.6 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.9 (t, ClC=CH), 127.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 118.6 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 77.5 (t, OCH), 58.4 (q, C-CCl), 47.3 (t, CH), 32.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.7 (p,  $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3350, 2974, 2938, 2922, 1682, 1597, 1580, 1487, 1443, 1373, 1279, 1229, 1173, 1094, 1015, 999, 982, 963, 941, 889, 822, 810, 766, 723, 712, 648, 635.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 196 (4.75), 227 (4.33).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für  $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}^{35}\text{Cl}_2\text{O}_2+\text{H}^+]$  359.0600; gefunden 359.0600.

**Tricyclus 16n****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
<i>p</i> -Iodphenol	88.0	400		220.01	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und *p*-Iodphenol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 7/3) aufgereinigt.

**Habitus:** gelblicher Feststoff.

**Ausbeute:** 63 mg, 0.14 mmol, 70% d. Th.

**Schmelzbereich:** 159–161 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 7/3) = 0.19.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 7.95–7.91 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.54–7.43 (m, 4 H, CH<sub>ar</sub>), 7.31–7.27 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.66–6.60 (m, 2 H, CH<sub>ar</sub>), 5.68–5.60 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.7$  Hz, 1 H, ClC=CH), 5.32–5.29 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$  Hz, 1 H, OCH), 3.31–3.23 (m, 1 H, CH), 2.72–2.62 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.94–1.83 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.61 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

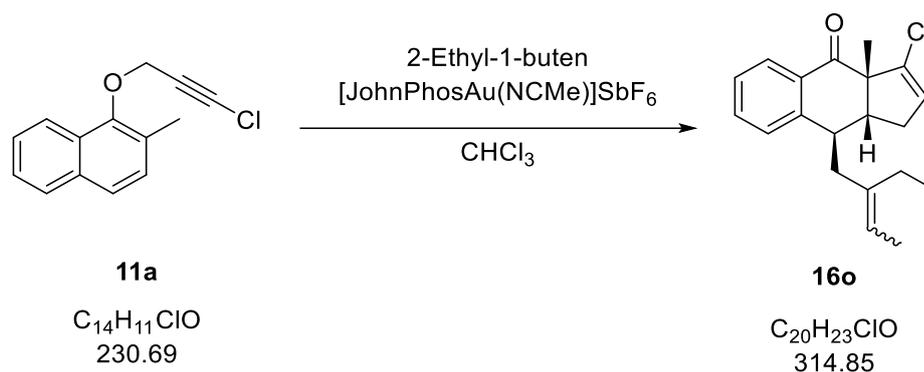
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 196.3 (q, C=O), 156.8 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 138.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.8 (q, CCl), 134.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.9 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.7 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.9 (t, ClC=CH), 119.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 84.6 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 77.1 (t, OCH), 58.4 (q, C-CCl), 47.3 (t, CH), 32.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.7 (p,  $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3366, 2974, 2930, 1682, 1601, 1580, 1481, 1373, 1277, 1225, 1171, 1001, 980, 959, 939, 818, 756, 719, 631, 613.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 198 (4.68), 235 (4.38).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für  $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}^{35}\text{ClIO}_2+\text{H}^+]$  450.9956; gefunden 450.9957.

**Tricyclus 16o****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
2-Ethyl-1-buten	33.7	400	0.048	84.16	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und 2-Ethyl-1-buten werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/1) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 43 mg, 0.14 mmol, 68% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/1) = 0.44.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 7.84–7.79 (m, 2 H, CH<sub>ar</sub>), 7.44–7.34 (m, 2 H, CH<sub>ar</sub>), 7.29–7.24 (m, 2 H, CH<sub>ar</sub>), 7.11–7.06 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.02–6.98 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.70–5.66 (m, 2 H, ClC=CH), 5.19–5.11 (m, 1 H, H<sub>3</sub>C=CH), 4.97–4.90 (m, 1 H, H<sub>3</sub>C=CH), 2.97–2.88 (m, 2 H, CH), 2.84–2.75 (m, 2 H, CH), 2.69–2.57 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.33–2.27 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.24–1.99 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.98–1.87 (m, 3 H, CH<sub>2</sub>), 1.87–1.79 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.54 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.52–1.48 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.00–0.96 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.94–0.88 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>).

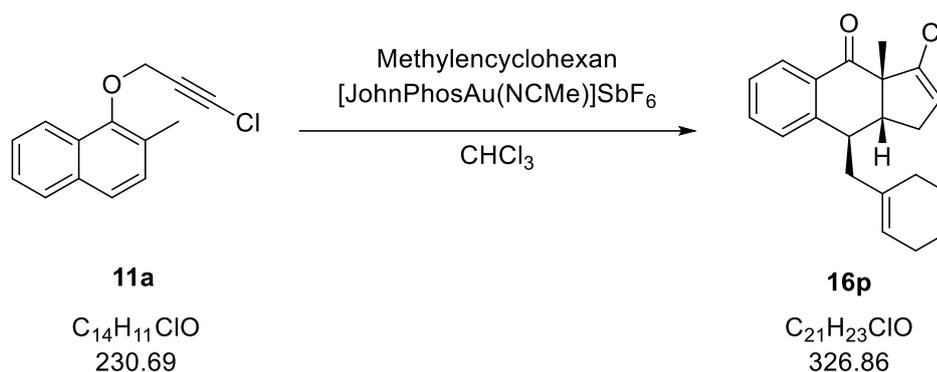
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.3 (q, C=O), 197.0 (q, C=O), 145.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 145.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 137.8 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.44 (q, CCl), 135.39 (q, CCl), 134.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 134.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.9 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 132.7 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 130.0 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.7 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.58 (t, C=C=CH), 129.55 (t, C=C=CH), 128.1 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 127.14 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 127.08 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 122.0 (t,  $\text{H}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 120.3 (t,  $\text{H}_3\text{C}=\text{CH}$ ), 58.6 (q, C-CCl), 58.5 (q, C-CCl), 48.7 (t, CH), 46.4 (t, CH), 46.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 42.9 (t, CH), 42.8 (t, CH), 39.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 36.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 24.4 (p,  $\text{CH}_3$ ), 24.3 (p,  $\text{CH}_3$ ), 22.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 13.2 (p,  $\text{CH}_3$ ), 13.0 (p,  $\text{CH}_3$ ), 12.9 (p,  $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3360, 2974, 2932, 1755, 1678, 1599, 1456, 1375, 1231, 1090, 1051, 980, 764.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 204 (4.42), 246 (4.00), 288 (3.27).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na] $^+$  berechnet für  $[\text{C}_{20}\text{H}_{23}^{35}\text{ClO}+\text{Na}^+]$  337.1330; gefunden 337.1325.

**Tricyclus 16p****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
Methylcyclohexan	48.1	400	0.060	96.17	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und Methylcyclohexan werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 95/5) aufgereinigt.

**Habitus:** gelblicher Feststoff.

**Ausbeute:** 20 mg, 61  $\mu$ mol, 31% d. Th.

**Schmelzbereich:** 84–86 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 95/5) = 0.30.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 7.88–7.85 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.48–7.42 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.33–7.28 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.15–7.12 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.72–5.69 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, ClC=CH), 5.21–5.18 (m, 1 H, C=CH), 3.03–2.97 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>CH), 2.87–2.81 (m, 1 H, CHCH<sub>2</sub>), 2.68–2.60 (m, 1 H, CHCH<sub>2</sub>), 2.25–2.17 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.08–1.86 (m, 5 H, CH<sub>2</sub>), 1.84–1.74 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.65–1.48 (m, 7 H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>).

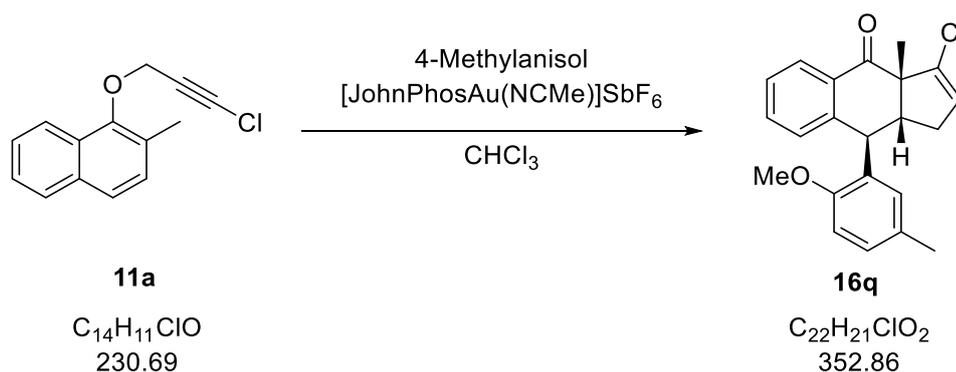
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.3 (q, C=O), 145.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.5 (q, CCl), 134.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 134.2 (q, HC=CCH<sub>2</sub>), 132.9 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.7 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.6 (t, ClC=CH), 128.2 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 127.1 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 124.9 (t, C=CH), 58.5 (q, C-CCl), 47.9 (s, CH<sub>2</sub>), 46.6 (t, CHCH<sub>2</sub>), 42.8 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}$ ), 36.9 (s, CHCH<sub>2</sub>), 28.4 (s, CH<sub>2</sub>), 25.4 (s, CH<sub>2</sub>), 24.3 (s, CH<sub>2</sub>), 23.0 (s, CH<sub>2</sub>), 22.5 (p, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3345, 2974, 2928, 2832, 1676, 1599, 1452, 1236, 995, 980, 806, 777, 760, 712.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 205 (4.44), 245 (4.01).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>21</sub>H<sub>23</sub><sup>35</sup>ClO+Na<sup>+</sup>] 349.1330; gefunden 349.1328.

**Tricyclus 16q****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
4-Methylanisol	48.7	400	0.050	122.16	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und 4-Methylanisol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 9/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 36 mg, 0.10 mmol, 51% d. Th.

**Schmelzbereich:** 208–210 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 9/1) = 0.25.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 8.07–8.02 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.56–7.50 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.43–7.38 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.21–7.17 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.98–6.95 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.81–6.78 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.08–6.06 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.79–5.73 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, ClC=CH), 4.62–4.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, CHC<sub>ar</sub>), 3.88 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.14–3.07 (m, 1 H, CH), 2.73–2.64 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.11–2.04 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>, C<sub>ar</sub>CH<sub>3</sub>), 1.03 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

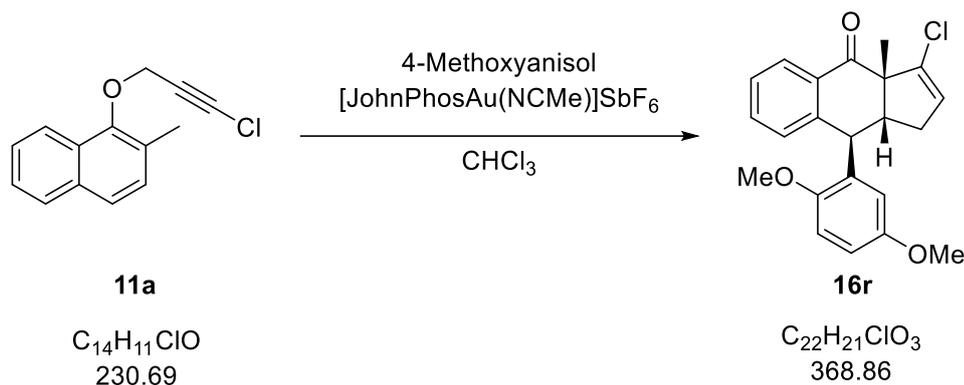
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.2 (q, C=O), 154.7 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 143.0 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 136.1 (q, CCl), 136.0 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.9 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 131.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.8 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.6 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.9 (t, ClC=CH), 128.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.1 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 110.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 57.6 (q, C-CCl), 55.6 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 48.8 (t, CH), 42.0 (t, CH- $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 36.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.5 (p,  $\text{CH}_3$ ), 20.8 (p,  $\text{C}_{\text{arCH}_3}$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2971, 2932, 1674, 1599, 1497, 1456, 1368, 1240, 1231, 1111, 1038, 980, 820, 783, 758, 716, 671, 656, 629.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 198 (4.78), 245 (4.17), 284 (3.69).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für  $[\text{C}_{22}\text{H}_{21}^{35}\text{ClO}_2+\text{H}^+]$  353.1303; gefunden 353.1304.

**Tricyclus 16r****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
4-Methoxyanisol	55.3	400		138.16	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und 4-Methoxyanisol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 58 mg, 0.16 mmol, 79% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 1/2) = 0.25.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 8.05–8.02 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.55–7.49 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.42–7.37 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.21–7.17 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.84–6.80 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.70–6.66 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.88–5.86 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.77–5.74 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, ClC=CH), 4.62–4.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, CHC<sub>ar</sub>), 3.87 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.54 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.15–3.09 (m, 1 H, CH), 2.75–2.65 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.13–2.04 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

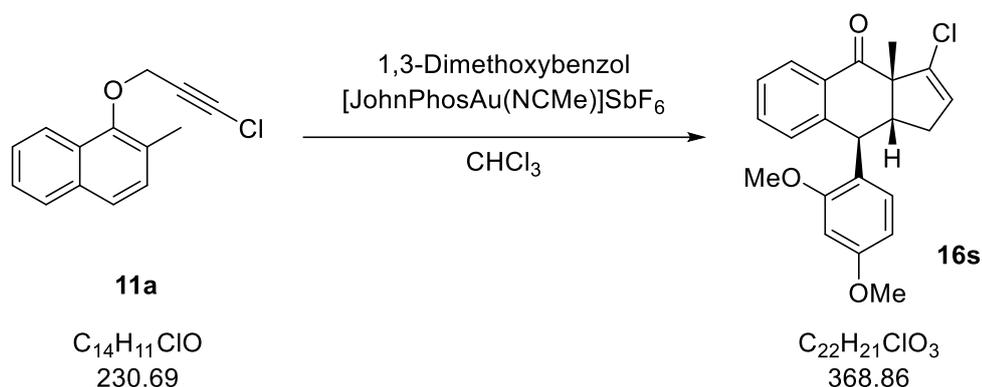
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 196.9 (q, C=O), 153.5 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 151.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 142.6 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 136.0 (q, CCl), 134.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 133.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.9 (t, ClC=CH), 128.1 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.7 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 116.1 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 111.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 111.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 57.6 (q, C-CCl), 56.0 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 55.6 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 48.6 (t, CH), 42.2 (t, CH- $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 36.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.5 (p,  $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2969, 2932, 1674, 1599, 1497, 1454, 1368, 1285, 1231, 1215, 1042, 1003, 980, 820, 783, 754, 708, 698, 660, 627.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 196 (4.67), 243 (4.11), 291 (3.73).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H] $^+$  berechnet für [ $\text{C}_{22}\text{H}_{21}^{35}\text{ClO}_3+\text{H}^+$ ] 369.1252; gefunden 369.1255.

**Tricyclus 16s****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
1,3-Dimethoxybenzol	55.3	400	0.052	138.16	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und 1,3-Dimethoxybenzol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 8/2) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 66 mg, 0.18 mmol, 89% d. Th.

**Schmelzbereich:** 82–84 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 8/2) = 0.25.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 8.05–8.00 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.56–7.49 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.43–7.37 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.22–7.18 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.51–6.47 (s, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.25–6.18 (s, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.15–6.10 (s, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.78–5.73 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, ClC=CH), 4.55–4.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, CHC<sub>ar</sub>), 3.89 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.73 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.14–3.06 (m, 1 H, CH), 2.73–2.62 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.11–2.01 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.02 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

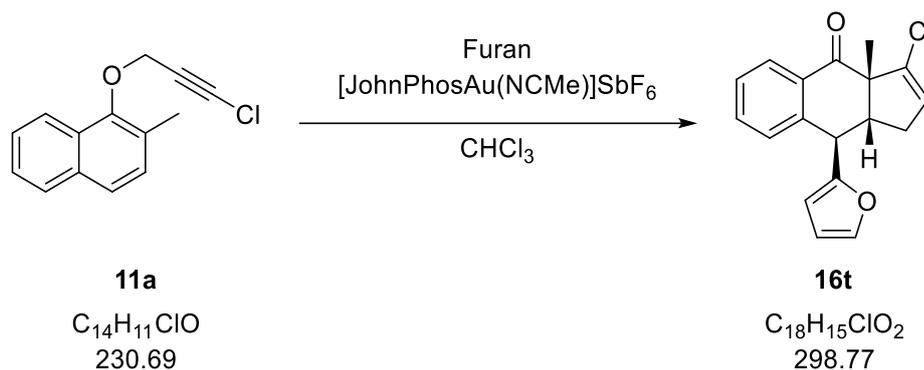
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.4 (q, C=O), 159.8 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 157.6 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 143.2 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 136.2 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 136.0 (q, CCl), 133.9 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 130.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.1 (t, ClC=CH), 128.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 124.8 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 103.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 99.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 57.7 (q, C-CCl), 55.6 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 55.4 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 48.7 (t, CH), 41.6 (t, CH- $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 36.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.6 (p,  $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3333, 2974, 1674, 1614, 1584, 1505, 1451, 1416, 1368, 1308, 1263, 1229, 1207, 1119, 1090, 1042, 1028, 974, 831, 812, 795, 752, 669.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 202 (4.62).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für  $[\text{C}_{22}\text{H}_{21}^{35}\text{ClO}_3+\text{H}^+]$  369.1252; gefunden 369.1253.

**Tricyclus 16t****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
Furan	27.2	400	0.029	68.07	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und Furan werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 9/1) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 39 mg, 0.13 mmol, 65% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 9/1) = 0.36.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 8.00–7.94 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.59–7.53 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.46–7.40 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.36–7.30 (m, 2 H, CH<sub>ar</sub>), 6.18–6.15 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.76–5.72 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.7 Hz, 1 H, ClC=CH), 5.34–5.30 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 4.29–4.20 (m, 1 H, CHC<sub>ar</sub>), 3.34–3.32 (m, 1 H, CH), 2.76–2.73 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.11–2.00 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.08 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

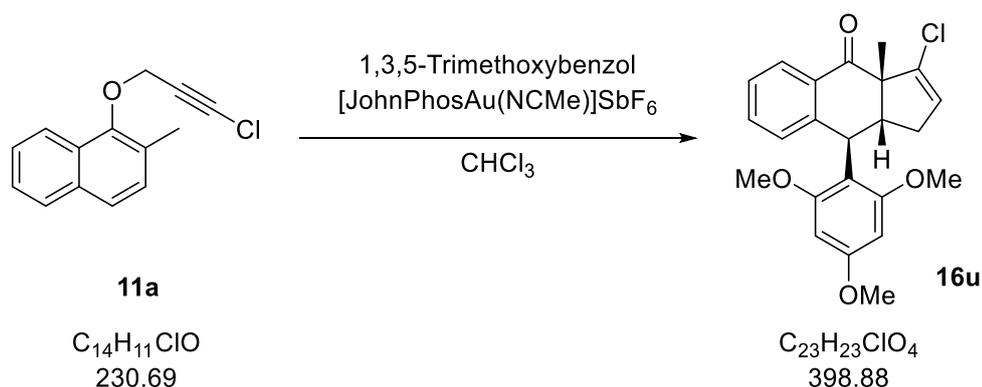
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 196.1 (q, C=O), 156.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 141.9 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 140.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.9 (q, CCl), 135.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.6 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.9 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.1 (t, ClC=CH), 128.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 110.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 108.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 58.1 (q, C-CCl), 47.7 (t, CH), 42.0 (t, CH- $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 35.2 (s,  $\text{CH}_2$ ), 22.3 (p,  $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2974, 2932, 1678, 1599, 1454, 1371, 1296, 1229, 1003, 978, 812, 797, 781, 736, 716, 662.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 203 (4.40), 244 (4.02).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na] $^+$  berechnet für  $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}^{35}\text{ClO}_2+\text{Na}^+]$  321.0653; gefunden 321.0653.

**Tricyclus 16u****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
1,3,5-Trimethoxybenzol	67.3	400		168.19	2.0
$[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und 1,3,5-Trimethoxybenzol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 7/3) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 76 mg, 0.19 mmol, 95% d. Th.

**Schmelzbereich:** 145–147 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 7/3) = 0.36.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 7.99–7.93 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.35–7.29 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.25–7.19 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.93–6.88 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.13 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 5.83–5.76 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.7$  Hz, 1 H,  $\text{ClC}=\text{CH}$ ), 4.74–4.66 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 1 H,  $\text{CHC}_{\text{ar}}$ ), 3.81 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.62 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.99–2.90 (m, 1 H, CH), 2.64–2.52 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.18–2.09 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.39 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

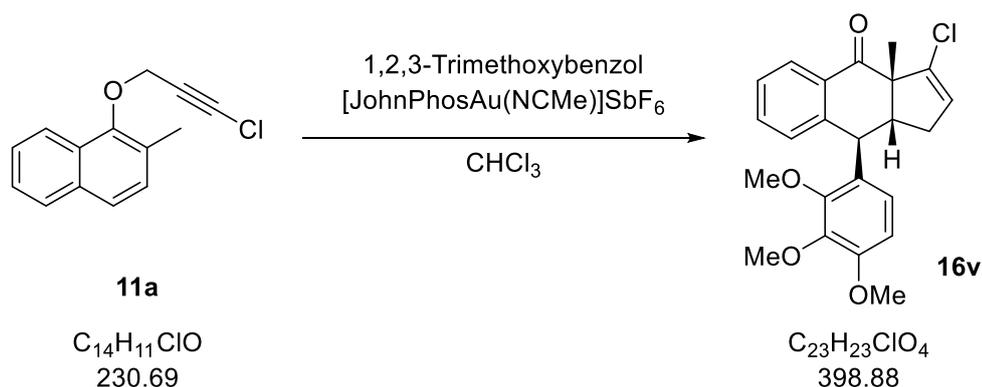
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.1 (q, C=O), 160.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 159.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 145.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.9 (q, CCl), 133.8 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.9 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.1 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.7 (t, ClC=CH), 127.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 126.0 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 112.0 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 91.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 58.5 (q, C-CCl), 55.4 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 49.3 (t, CH), 36.9 (t, CH- $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 36.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.0 (p,  $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2976, 2841, 1956, 1672, 1599, 1587, 1493, 1456, 1418, 1333, 1227, 1204, 1150, 1121, 1053, 1038, 947, 818, 804, 781, 743, 710.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 207 (4.77).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H] $^+$  berechnet für [ $\text{C}_{23}\text{H}_{23}^{35}\text{ClO}_4+\text{H}^+$ ] 399.1358; gefunden 399.1360.

**Tricyclus 16v****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
1,2,3-Trimethoxybenzol	67.3	400		168.19	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und 1,2,3-Trimethoxybenzol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: Dichlormethan) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloses Öl.

**Ausbeute:** 64 mg, 0.16 mmol, 80% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (Dichlormethan) = 0.38.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 8.04–8.00 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.55–7.50 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.42–7.37 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.21–7.18 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.41–6.37 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.96–5.92 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.77–5.74 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, ClC=CH), 4.51–4.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, CH-C<sub>ar</sub>), 4.01 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.77 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.08–3.02 (m, 1 H, CH), 2.74–2.66 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.12–2.04 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.05 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

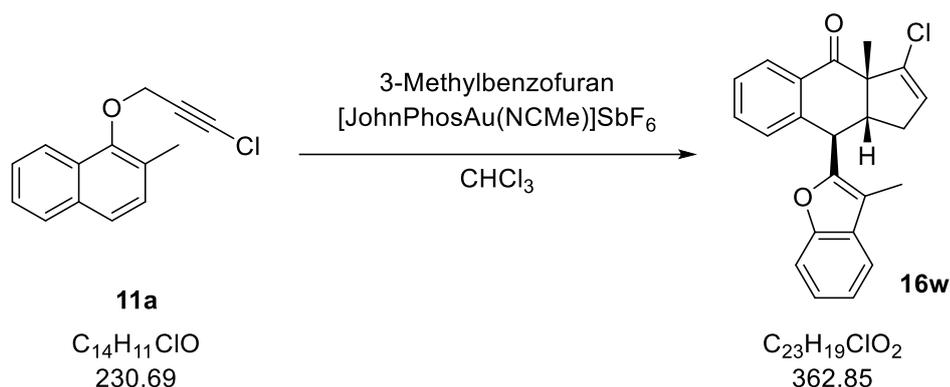
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.1 (q, C=O), 152.8 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 151.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 142.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 142.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 136.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.9 (q, CCl), 133.9 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 130.3 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.6 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.9 (t, ClC=CH), 128.1 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.6 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 123.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 106.6 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 61.2 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 60.9 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 57.7 (q, C-CCl), 56.0 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 49.9 (t, CH), 42.2 (t, CH- $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 36.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.5 (p,  $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2934, 1678, 1597, 1491, 1464, 1416, 1371, 1289, 1273, 1256, 1229, 1096, 1032, 1003, 978, 937, 909, 810, 795, 779, 750, 716, 667, 646.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 195 (4.78), 205 (4.71), 274 (4.45).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H] $^+$  berechnet für  $[\text{C}_{23}\text{H}_{23}^{35}\text{ClO}_4+\text{H}^+]$  399.1358; gefunden 399.1354.

**Tricyclus 16w****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
3-Methylbenzofuran	52.9	400	0.050	132.16	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11a** und 3-Methylbenzofuran werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 9/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 59 mg, 0.16 mmol, 81% d. Th.

**Schmelzbereich:** 162–164 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 9/1) = 0.20.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 8.05–8.00 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.52–7.47 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.44–7.37 (m, 2 H, CH<sub>ar</sub>), 7.35–7.31 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.23–7.16 (m, 3 H, CH<sub>ar</sub>), 5.80–5.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, ClC=CH), 4.43–4.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, CH-C<sub>ar</sub>), 3.22–3.14 (m, 1 H, CH), 2.80–2.70 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.19–2.10 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.98 (s, 3 H, C<sub>ar</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

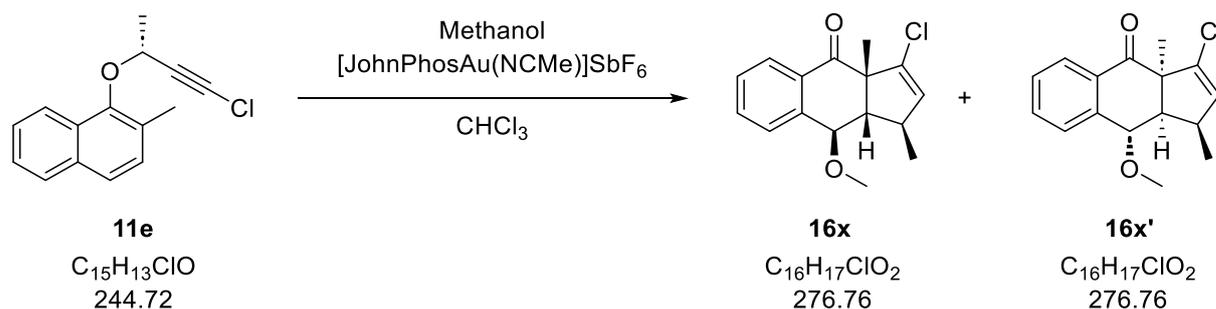
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 196.0 (q, C=O), 153.7 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 152.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 140.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.9 (q, CCl), 135.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.6 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 130.2 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.3 (t, ClC=CH), 128.1 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 124.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 122.5 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 119.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 111.7 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 111.1 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 58.4 (q, C-CCl), 48.5 (t, CH), 40.8 (t, CH- $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 35.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 22.9 (p,  $\text{CH}_3$ ), 7.9 (p,  $\text{C}_{\text{arCH}_3}$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2938, 1668, 1599, 1451, 1231, 974, 812, 787, 750, 723, 692, 665, 606.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 204 (4.45), 248 (4.14), 285 (3.56).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für  $[\text{C}_{23}\text{H}_{19}^{35}\text{ClO}_2+\text{H}^+]$  363.1146; gefunden 363.1149.

**Tricyclus 16x und 16x'****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11e</b>	48.9	200		244.72	1.0
Methanol	12.8	400	0.016	32.04	2.0
$[\text{JohnPhosAu}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

**Durchführung:**

Das Chloracetylen **11e** und Methanol werden in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 9/1) aufgereinigt.

**Tricyclus 16x**

**Habitus:** farbloses Öl.

**Ausbeute:** 25.9 mg, 94  $\mu\text{mol}$ , 47% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 9/1) = 0.22.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 7.94–7.89 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.56–7.52 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.49–7.42 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.35–7.30 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 5.55–5.52 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 1 H,  $\text{ClC}=\text{CH}$ ), 4.29–4.26 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.2$  Hz, 1 H, OCH), 3.11 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.59–2.55 (m, 1 H, CH), 2.19–2.11 (m, 1 H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.60 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.19–1.16 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 3 H,  $\text{CHCH}_3$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 196.7 (q, C=O), 140.2 (q, C<sub>ar</sub>), 134.9 (q, CCl), 134.7 (q, C<sub>ar</sub>), 133.7 (t, ClC=CH), 132.5 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.9 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.4 (t, C<sub>ar</sub>H), 128.7 (t, C<sub>ar</sub>H), 78.9 (t, OCH), 59.3 (q, C-CCl), 57.2 (t, CH), 56.0 (p, OCH<sub>3</sub>), 40.3 (t, CHCH<sub>3</sub>), 24.4 (p, CH<sub>3</sub>), 20.7 (p, CHCH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2976, 2955, 2934, 2866, 2818, 1688, 1601, 1456, 1364, 1265, 1229, 1206, 1159, 1086, 988, 970, 939, 901, 868, 853, 816, 772, 733, 679, 604.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 201 (4.41), 244 (3.92).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>16</sub>H<sub>17</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>+Na<sup>+</sup>] 299.0809; gefunden 299.0809.

**Tricyclus 16x'**

**Habitus:** farbloses Öl

**Ausbeute:** 18.1 mg, 65  $\mu$ mol, 33% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan/Diethylether 9/1) = 0.17.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.93–7.91 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.57–7.53 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.48–7.45 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.33–7.31 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.66–5.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, ClC=CH), 4.37–4.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, OCH), 3.16 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.14–3.08 (m, 2 H, CH, CHCH<sub>3</sub>), 1.61 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.57–0.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 3 H, CHCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

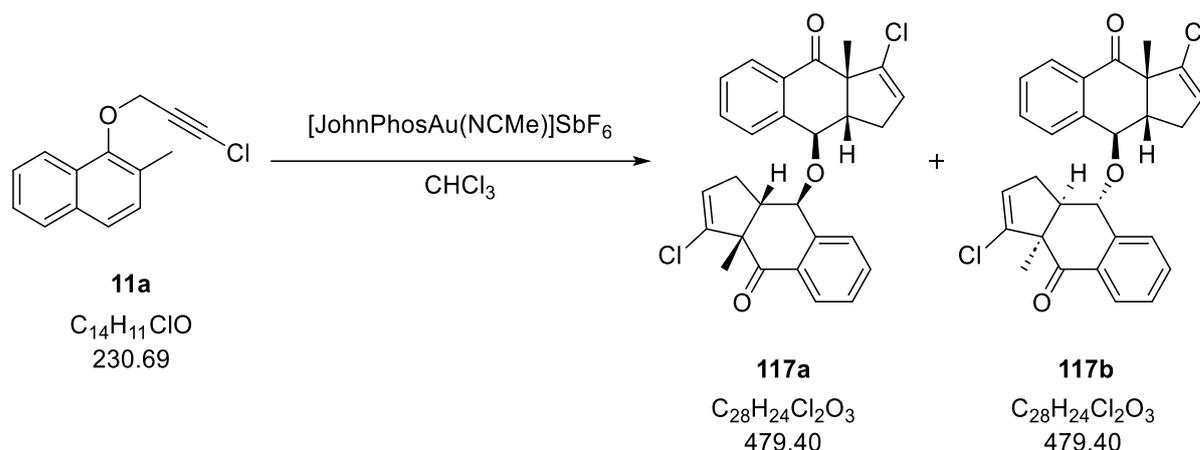
δ [ppm]: 198.1 (q, C=O), 141.1 (q, C<sub>ar</sub>), 135.5 (q, CCl), 134.1 (t, ClC=CH), 132.93 (t, C<sub>ar</sub>H), 132.86 (q, C<sub>ar</sub>), 129.5 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.3 (t, C<sub>ar</sub>H), 128.4 (t, C<sub>ar</sub>H), 77.5 (t, OCH), 58.2 (q, C-CCl), 55.8 (p, OCH<sub>3</sub>), 50.7 (t, CH), 38.6 (t, CHCH<sub>3</sub>), 24.9 (p, CH<sub>3</sub>), 17.3 (p, CHCH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2976, 2930, 2870, 2822, 1680, 1601, 1456, 1371, 1248, 1233, 1082, 990, 968, 951, 903, 839, 812, 772, 735, 706, 677, 660.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 202 (4.54), 245 (4.05).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>16</sub>H<sub>17</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>] 277.0990; gefunden 277.0992.

## Tricyclus 117a und 117b



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [μmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>11a</b>	46.1	200		230.69	1.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	7.7	10		772.17	0.05
Chloroform			2		

## Durchführung:

Das Chloracetylen **11a** wird in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(III)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 7/3) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 37 mg, 77 μmol, 77% d. Th.

## Chromatographisches Verhalten:

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan/Diethylether 7/3) = 0.10+0.13.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.91–7.87 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.87–7.83 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.64–7.58 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.54–7.50 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 7.48–7.39 (m, 2 H, CH<sub>ar</sub>), 7.34–7.31 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 6.90–6.86 (m, 1 H, CH<sub>ar</sub>), 5.63–5.59 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, ClC=CH), 5.51–5.48 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, ClC=CH), 4.47–4.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.1 Hz, 1 H, OCH), 4.01–3.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.1 Hz, 1 H, OCH), 3.11–3.05 (m, 1 H, CH), 2.78–2.69 (m, 1 H, CH), 2.57–2.48 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.45–2.35 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.75–1.66 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.59–1.55 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.55 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 197.5 (q, C=O), 196.0 (q, C=O), 139.5 (q, C<sub>ar</sub>), 139.3 (q, C<sub>ar</sub>), 135.90 (q, C<sub>ar</sub>), 135.86 (q, CCl), 135.1 (q, CCl), 134.8 (q, C<sub>ar</sub>), 133.0 (t, C<sub>ar</sub>H), 132.1 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.71 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.68 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.4 (t, C<sub>ar</sub>H), 129.3 (t, C<sub>ar</sub>H), 128.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 128.47 (t, C<sub>ar</sub>H/ ClC=CH), 128.46 (t, C<sub>ar</sub>H/ClC=CH), 127.9 (t, ClC=CH), 74.7 (t, OCH), 74.3 (t, OCH), 59.2 (q, C-CCl), 58.2 (q, C-CCl), 48.4 (t, CH), 47.3 (t, CH), 32.8 (s, CH<sub>2</sub>), 23.8 (p, CH<sub>3</sub>), 23.5 (p, CH<sub>3</sub>).

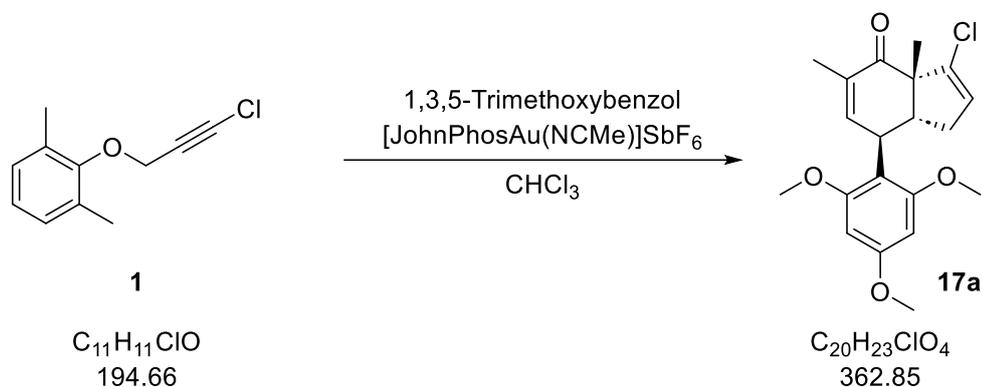
**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3343, 2976, 2884, 1683, 1653, 1601, 1559, 1506, 1456, 1371, 1279, 1225, 1094, 1051, 982, 963, 882, 808, 770, 758, 716, 681, 667, 660, 642.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 203 (4.64), 246 nm (4.32).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>28</sub>H<sub>24</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+H<sup>+</sup>] 479.1175; gefunden 479.1179.

## 5.3.7 Gold-katalysierte Reaktionen der Phenylpropargylether mit Nucleophilen

## Bicyclus 17a



## Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen 1	58.4	300		194.66	1.0
1,3,5-Trimethoxybenzol	100.9	600		168.19	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	10.0	15		772.17	0.05
Chloroform			3		

## Durchführung:

In ein Schnappdeckelgefäß werden das Chloracetylen **1** und 1,3,5-Trimethoxybenzol in Chloroform gelöst. Anschließend wird der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Das Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 8/2) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbes Öl.

**Ausbeute:** 88 mg, 0.24 mmol, 81% d. Th.

## Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 8/2) = 0.21.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  [ppm]: 6.55–6.53 (m, 1 H, C=CH), 6.14 (s, 2 H, C<sub>ar</sub>H), 5.82–5.80 (m, 1 H, ClC=CH), 4.09–4.04 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>CH), 3.82 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 2.82–2.76 (m, 1 H, CH), 2.41–2.33 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.09–2.02 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.82–1.79 (m, 3 H, =CCH<sub>3</sub>), 1.31 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

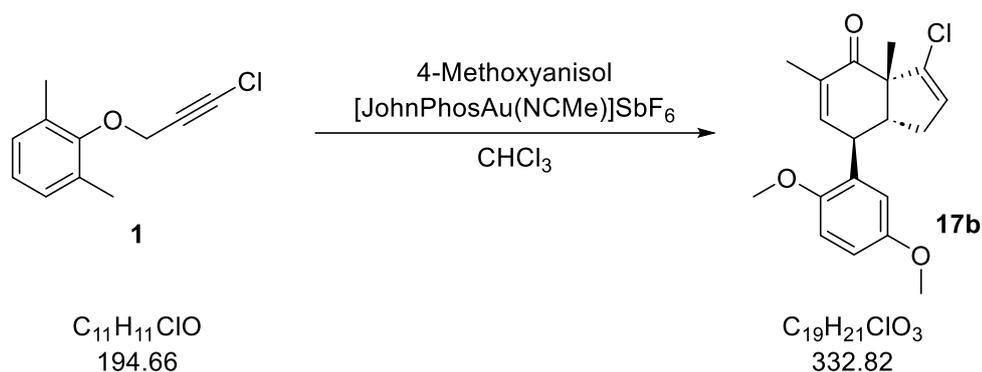
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.3 (q, CO), 160.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 159.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 151.6 (t, C=CH), 135.5 (q, ClC=CH), 132.6 (q, C=CH), 126.8 (t, ClC=CH), 111.5 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 91.0 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 58.1 (q,  $\text{CCH}_3$ ), 55.8 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 55.5 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 50.2 (t, CH), 35.1 (s,  $\text{CH}_2$ ), 34.2 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}$ ), 22.0 (p,  $\text{CH}_3$ ), 16.5 (p,  $=\text{CCH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2955, 2934, 2841, 1663, 1587, 1497, 1452, 1420, 1371, 1327, 1225, 1204, 1152, 1113, 1059, 1034, 1022, 999, 949, 824, 802, 772, 640.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 207 (4.74), 236 (4.25).

**HRMS (APCI) m/z:**  $[\text{M} + \text{H}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{20}\text{H}_{23}^{35}\text{ClO}_4 + \text{H}^+]$  363.1358; gefunden 363.1359.

**Bicyclus 17b****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	58.4	300		194.66	1.0
4-Methoxyanisol	82.9	600		138.17	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	10.0	15		772.17	0.05
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In ein Schnappdeckelgefäß werden das Chloracetylen **1** und 4-Methoxyanisol in Chloroform gelöst. Anschließend wird der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Das Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 9/1) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbes Öl.

**Ausbeute:** 41 mg, 0.12 mmol, 41% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 9/1) = 0.27.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 6.85–6.81 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 6.77–6.72 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 6.65–6.59 (m, 2 H, C<sub>ar</sub>H, C=CH), 5.84–5.81 (m, 1 H, ClC=CH), 4.03–3.98 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>CH), 3.82 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.73 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.72–2.65 (m, 1 H, CH), 2.64–2.56 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.31–2.24 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.97–1.93 (m, 3 H, =CCH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

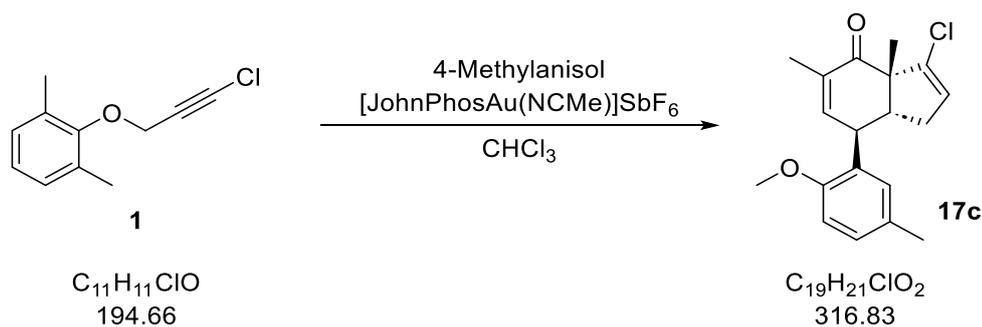
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.3 (q, CO), 153.5 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 151.5 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 144.6 (t, C=CH), 138.7 (q, C=CH), 136.7 (q, ClC=CH), 132.2 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 127.6 (t, ClC=CH), 116.0 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 111.5 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 56.7 (q,  $\text{CCH}_3$ ), 56.0 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 55.9 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 50.3 (t, CH), 38.1 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}$ ), 36.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.2 (p,  $\text{CH}_3$ ), 16.8 (p,  $=\text{CCH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2934, 1663, 1495, 1464, 1265, 1215, 1049, 1026, 802, 735, 704.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 196 (4.70), 292 (3.79).

**HRMS (ESI) m/z:**  $[\text{M} + \text{H}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{19}\text{H}_{21}^{35}\text{ClO}_3 + \text{H}^+]$  333.1252; gefunden 333.1251.

**Bicyclus 17c****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	58.4	300		194.66	1.0
4-Methylanisol	73.3	600	0.08	122.17	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	10.0	15		772.17	0.05
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In ein Schnappdeckelgefäß werden das Chloracetylen **1** und 4-Methylanisol in Chloroform gelöst. Anschließend wird der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Das Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 95/5) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbes Öl.

**Ausbeute:** 27 mg, 85  $\mu\text{mol}$ , 28% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 95/5) = 0.22.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 7.05–7.01 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 6.81–6.77 (m, 2 H, C<sub>ar</sub>H), 6.65–6.61 (m, 1 H, C=CH), 5.84–5.81 (m, 1 H, ClC=CH), 4.02–3.98 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>CH), 3.83 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.71–2.65 (m, 1 H, CH), 2.63–2.56 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.31–2.23 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>, C<sub>ar</sub>CH<sub>3</sub>), 1.98–1.94 (m, 3 H, =CCH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

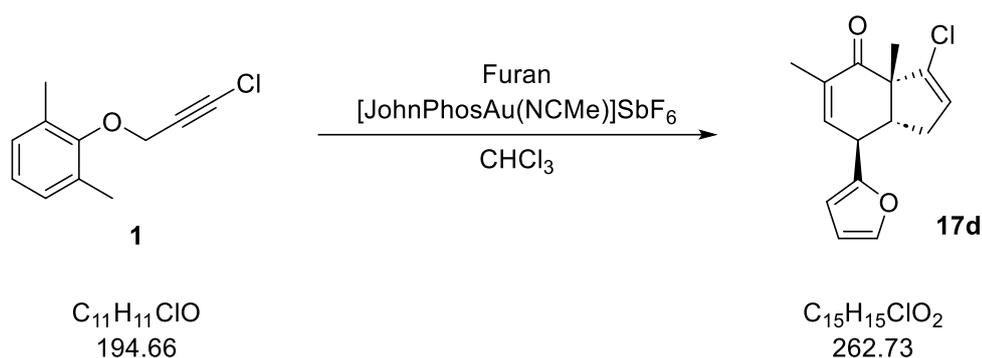
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.5 (q, CO), 155.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 145.3 (t,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 138.3 (q,  $\text{ClC}=\text{CH}$ ), 136.7 (q,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 130.6 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.7 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.4 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 128.5 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 127.6 (t,  $\text{ClC}=\text{CH}$ ), 110.7 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 56.7 (q,  $\text{CCH}_3$ ), 55.7 (p,  $\text{OCH}_3$ ), 50.5 (t, CH), 38.0 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}$ ), 36.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.2 (p,  $\text{CH}_3$ ), 20.8 (p,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$ ), 16.8 (p,  $=\text{CCH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2928, 2761, 1715, 1661, 1499, 1456, 1373, 1265, 1242, 1119, 1030, 808, 733, 702, 627.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 204 (4.87), 279 (4.12).

**HRMS (ESI) m/z:**  $[\text{M} + \text{H}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{19}\text{H}_{21}^{35}\text{ClO}_2 + \text{H}^+]$  317.1303; gefunden 317.1305.

**Bicyclus 17d****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	58.4	300		194.66	1.0
Furan	40.8	600	0.044	68.08	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	10.0	15		772.17	0.05
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In ein Schnappdeckelgefäß werden das Chloracetylen **1** und Furan in Chloroform gelöst. Anschließend wird der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Das Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 10/1) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbes Öl.

**Ausbeute:** 38 mg, 0.15 mmol, 48% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 10/1) = 0.36.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 7.37–7.36 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 6.73–6.70 (m, 1 H, C=CH), 6.29–6.27 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 5.95–5.93 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 5.83–5.81 (m, 1 H, ClC=CH), 3.72–3.68 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>CH), 2.92–2.86 (m, 1 H, CH), 2.68–2.60 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.31–2.23 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.93–1.92 (m, 3 H, =CCH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

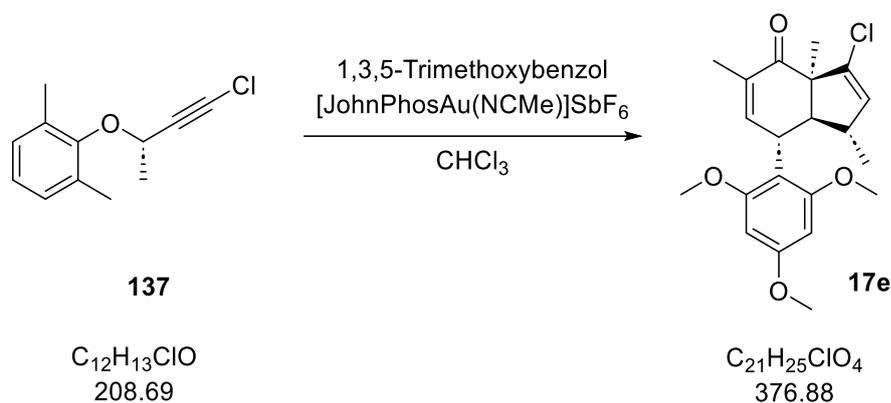
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 196.2 (q, CO), 155.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 142.2 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 140.2 (t, C=CH), 139.8 (q, C=CH), 136.5 (q, ClC=CH), 127.9 (t, ClC=CH), 110.4 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 107.1 (t,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 57.2 (q,  $\text{CCH}_3$ ), 48.4 (t, CH), 37.9 (t,  $\text{C}_{\text{arCH}}$ ), 35.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 22.5 (p,  $\text{CH}_3$ ), 16.9 (p, = $\text{CCH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2976, 2930, 1666, 1504, 1449, 1373, 1358, 1265, 1072, 1030, 1013, 978, 959, 918, 885, 808, 733, 702.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 212 (4.06), 273 (4.05), 244 (3.53).

**HRMS (APCI) m/z:**  $[\text{M} + \text{H}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}^{35}\text{ClO}_2 + \text{H}^+]$  263.0833; gefunden 263.0836.

**Bicyclus 17e****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [mmol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>137</b>	200	1.0		208.69	1.0
1,3,5-Trimethoxybenzol	322	1.9		168.19	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	37	0.05		772.17	0.05
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In ein Schnappdeckelgefäß werden das Chloracetylen **137** und 1,3,5-Trimethoxybenzol in Chloroform gelöst. Anschließend wird der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Das Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 10/1) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbes Öl.

**Ausbeute:** 356 mg, 0.95 mmol, 94% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 10/1) = 0.17.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 6.53–6.48 (m, 1 H, C=CH), 6.11 (s, 2 H, C<sub>ar</sub>H), 5.72–5.68 (m, 1 H, ClC=CH), 4.11–4.06 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>CH), 3.81 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.71 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 2.63–2.55 (m, 1 H, CHCH<sub>3</sub>), 2.10–2.05 (m, 1 H, CH), 1.86–1.83 (s, 3 H, =CCH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.14–1.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3 H, CHCH<sub>3</sub>).

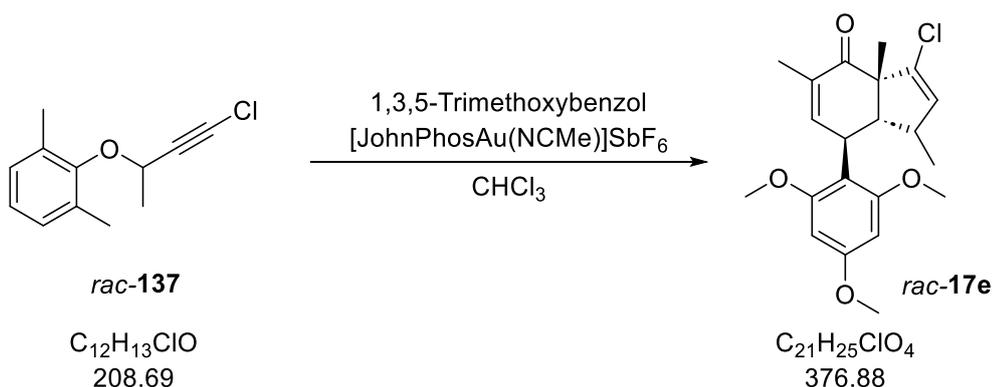
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.7 (q, CO), 160.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 159.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 145.9 (t, C=CH), 135.9 (q, CCl), 135.7 (q, =CCH<sub>3</sub>), 133.2 (t, ClC=CH), 111.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 90.9 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 58.3 (t, CH), 58.1 (q, CCH<sub>3</sub>), 55.5 (p, OCH<sub>3</sub>), 55.4 (p, OCH<sub>3</sub>), 44.9 (t, CHCH<sub>3</sub>), 34.2 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}$ ), 24.9 (p, CH<sub>3</sub>), 20.0 (p, CHCH<sub>3</sub>), 16.7 (p, =CCH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2959, 1653, 1587, 1456, 1418, 1375, 1333, 1223, 1204, 1153, 1124, 1059, 1036, 955, 810, 789, 642.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 206 (4.32), 237 (4.13), 270 (4.10).

**HRMS (APCI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>21</sub>H<sub>25</sub><sup>35</sup>ClO<sub>4</sub>+H<sup>+</sup>] 377.1514; gefunden 377.1515.

**Bicyclus *rac*-17e****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <i>rac</i> - <b>137</b>	100	500		208.69	1.0
1,3,5-Trimethoxybenzol	162	1000		168.19	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	18	24		772.17	0.05
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In ein Schnappdeckelgefäß werden das Chloracetylen *rac*-**137** und 1,3,5-Trimethoxybenzol in Chloroform gelöst. Anschließend wird der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Das Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 10/1) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbes Öl.

**Ausbeute:** 147 mg, 0.39 mmol, 78% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 10/1) = 0.17.

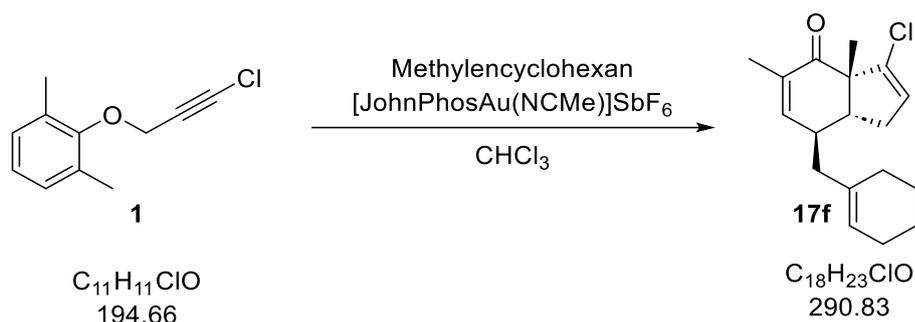
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 6.52–6.49 (m, 1 H, C=CH), 6.11 (s, 2 H, C<sub>ar</sub>H), 5.71–5.69 (m, 1 H, ClC=CH), 4.11–4.06 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>CH), 3.81 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.71 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 2.63–2.56 (m, 1 H, CHCH<sub>3</sub>), 2.10–2.06 (m, 1 H, CH), 1.86–1.83 (s, 3 H, =CCH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.14–1.11 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 3 H, CHCH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.7 (q, CO), 160.3 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 159.2 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 145.9 (t, C=CH), 135.9 (q, CCl), 135.7 (q, =CCH<sub>3</sub>), 133.2 (t, ClC=CH), 111.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 90.9 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 58.3 (t, CH), 58.1 (q, CCH<sub>3</sub>), 55.5 (p, OCH<sub>3</sub>), 55.4 (p, OCH<sub>3</sub>), 44.9 (t, CHCH<sub>3</sub>), 34.2 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}$ ), 24.9 (p, CH<sub>3</sub>), 20.0 (p, CHCH<sub>3</sub>), 16.7 (p, =CCH<sub>3</sub>).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Verbindung **17e** überein.

**Bicyclus 17f****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	58.4	300		194.66	1.0
Methylcyclohexan	66.1	600	0.082	96.17	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	10.0	15		772.17	0.05
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In ein Schnappdeckelgefäß werden das Chloracetylen **1** und Methylcyclohexan in Chloroform gelöst. Anschließend wird der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Das Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 95/5) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbes Öl.

**Ausbeute:** 26 mg, 89  $\mu\text{mol}$ , 30% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 95/5) = 0.26.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 6.67–6.58 (m, 1 H, C=CH), 5.82–5.78 (m, 1 H, ClC=CH), 5.48–5.41 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>CH=C), 2.54–2.44 (m, 3 H, CH<sub>aliphatisch</sub>), 2.17–2.08 (m, 3 H, CH<sub>aliphatisch</sub>), 2.05–1.99 (m, 2 H, CH<sub>aliphatisch</sub>), 1.93–1.88 (m, 2 H, CH<sub>aliphatisch</sub>), 1.82 (s, 3 H, HC=CCH<sub>3</sub>), 1.68–1.61 (m, 2 H, CH<sub>aliphatisch</sub>), 1.60–1.55 (m, 2 H, CH<sub>aliphatisch</sub>), 1.41 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

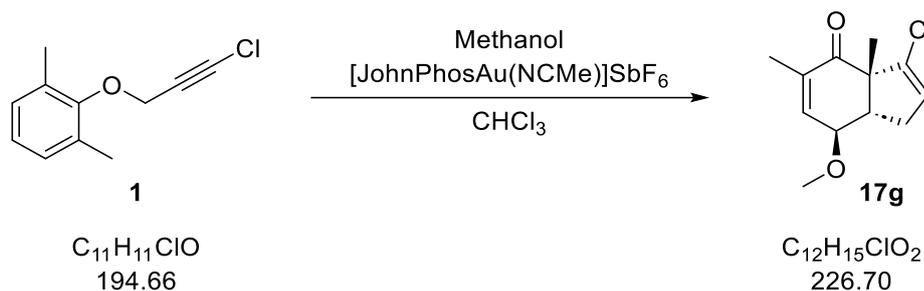
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 197.1 (q, CO), 147.4 (t, C=CH), 136.8 (q, C=C), 136.3 (q, C=C), 134.5 (q, C=C), 127.9 (t, C=C-CH), 124.6 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$ ), 56.7 (q,  $\text{C}_{\text{aliphatisch}}$ ), 47.5 (t, CH), 44.9 (t, =CHCH), 37.0 (s,  $\text{C}_{\text{aliphatischH}}$ ), 36.9 (s,  $\text{C}_{\text{aliphatischH}}$ ), 28.3 (s,  $\text{C}_{\text{aliphatischH}}$ ), 25.4 (s,  $\text{C}_{\text{aliphatischH}}$ ), 23.9 (p,  $\text{CH}_3$ ), 23.0 (s,  $\text{C}_{\text{aliphatischH}}$ ), 22.5 (s,  $\text{C}_{\text{aliphatischH}}$ ), 16.8 (p,  $\text{HC}=\text{CCH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2930, 1715, 1661, 1651, 1456, 1447, 1373, 1362, 1260, 1028, 995, 802, 752, 731.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 192 (4,10), 238 (3.77).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [ $\text{C}_{18}\text{H}_{23}^{35}\text{ClO}+\text{H}^+$ ] 291.1510; gefunden 291.1519.

**Bicyclus 17g****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	58.4	300		194.66	1.0
Methanol	19.2	600	0.024	32.04	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	10.0	15		772.17	0.05
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In ein Schnappdeckelgefäß werden das Chloracetylen **1** und Methanol in Chloroform gelöst. Anschließend wird der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Das Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 10/1) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbes Öl.

**Ausbeute:** 37.4 mg, 0.17 mmol, 55% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 10/1) = 0.16.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 6.79–6.74 (m, 1 H, C=CH), 5.78–5.75 (m, 1 H, ClC=CH), 3.82–3.78 (m, 1 H, OCH), 3.39 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.82–2.75 (m, 1 H, CH), 2.57–2.48 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.10–2.01 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.89–1.86 (m, 3 H, =CCH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

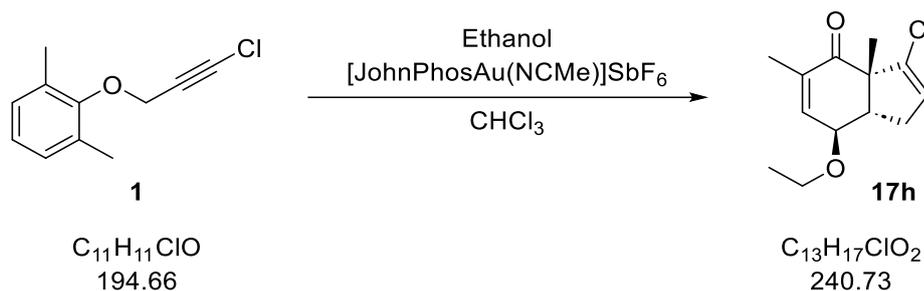
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 196.5 (q, CO), 141.0 (q, C=CH), 139.5 (t, C=CH), 136.5 (q, ClC), 127.4 (t, ClC=CH), 74.7 (t, OCH), 57.1 (q, CCH<sub>3</sub>), 56.8 (p, OCH<sub>3</sub>), 47.9 (t, CH), 33.63 (s, CH<sub>2</sub>), 23.4 (p, CH<sub>3</sub>), 16.9 (p, =CCH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2978, 2930, 2822, 1765, 1670, 1620, 1447, 1360, 1271, 1186, 1157, 1080, 1034, 1009, 993, 982, 914, 829, 802, 779, 748, 627.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 212 (4.67).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>12</sub>H<sub>15</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>] 227.0833; gefunden 227.0836.

**Bicyclus 17h****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	58.4	300		194.66	1.0
Ethanol	27.6	600	0.035	46.07	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	10.0	15		772.17	0.05
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In ein Schnappdeckelgefäß werden das Chloracetylen **1** und Ethanol in Chloroform gelöst. Anschließend wird der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Das Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 10/1) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbes Öl.

**Ausbeute:** 28.2 mg, 0.12 mmol, 39% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 10/1) = 0.24.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 6.76–6.72 (m, 1 H, C=CH), 5.77–5.74 (m, 1 H, ClC=CH), 3.90–3.87 (m, 1 H, OCH), 3.59–3.53 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.79–2.72 (m, 1 H, CH), 2.54–2.46 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.09–2.01 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.87–1.84 (m, 3 H, =CCH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.21–1.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

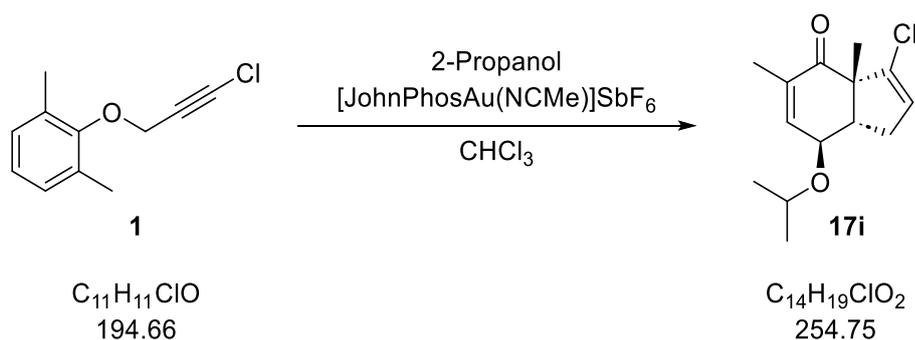
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 196.6 (q, CO), 140.4 (t, C=CH), 140.3 (q, q, C=CH), 136.5 (q, CCl), 127.4 (t, ClC=CH), 73.0 (t, OCH), 64.5 (s, OCH<sub>2</sub>), 56.9 (q, CCH<sub>3</sub>), 48.2 (t, CH), 33.6 (s, CH<sub>2</sub>), 23.4 (p, CH<sub>3</sub>), 16.8 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.6 (p, =CCH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2974, 2929, 2868, 1670, 1456, 1362, 1267, 1205, 1157, 1080, 993, 945, 800, 737.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 213 (4.09), 325 (2.70).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>] 241.0990; gefunden 241.0996.

**Bicyclus 17i****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	58.4	300		194.66	1.0
2-Propanol	36.1	600	0.046	60.10	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	10.0	15		772.17	0.05
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In ein Schnappdeckelgefäß werden das Chloracetylen **1** und 2-Propanol in Chloroform gelöst. Anschließend wird der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Das Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 95/5) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbes Öl.

**Ausbeute:** 26 mg, 0.10 mmol, 34% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 95/5) = 0.13.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 6.70–6.67 (m, 1 H, C=CH), 5.78–5.74 (m, 1 H, ClC=CH), 3.99–3.95 (m, 1 H, OCH), 3.78–3.71 (m, 1 H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.72–2.66 (m, 1 H, CH), 2.53–2.46 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.10–2.03 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.86 (s, 3 H, =CCH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.18–1.14 (m, 6 H, CHCH<sub>3</sub>).

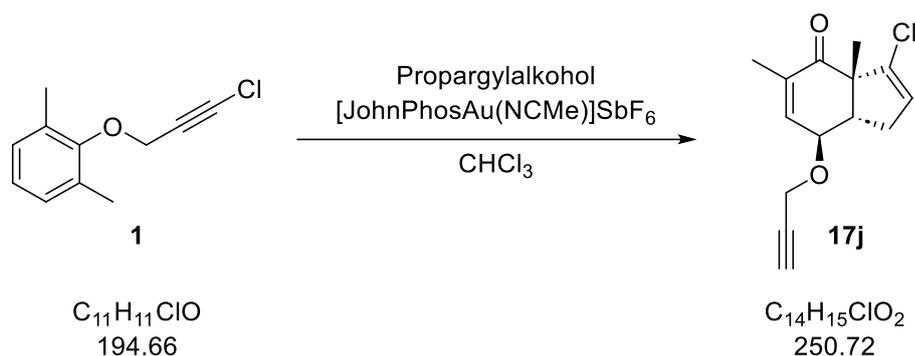
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 196.7 (q, C=O), 140.9 (t, C=CH), 139.9 (q, C=CH), 136.7 (q, CCl), 127.3 (t, ClC=CH), 70.3 (t, OCH), 69.8 (t, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.9 (q, CCH<sub>3</sub>), 49.1 (t, CH), 33.6 (s, CH<sub>2</sub>), 23.6 (p, CH<sub>3</sub>), 22.8 (p, CHCH<sub>3</sub>), 22.5 (p, CHCH<sub>3</sub>), 16.8 (p, =CCH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2972, 2929, 2873, 1762, 1668, 1448, 1375, 1118, 1043, 1031, 1004, 950, 819, 798.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 192 (4.10), 211 (4.10).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>14</sub>H<sub>19</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>+Na<sup>+</sup>] 277.0966; gefunden 277.0964.

**Bicyclus 17j****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>1</b>	58.4	300		194.66	1.0
Propargylalkohol	33.6	600	0.035	56.03	2.0
[JohnPhosAu(NCMe)]SbF <sub>6</sub>	10.0	15		772.17	0.05
Chloroform			3		

**Durchführung:**

In ein Schnappdeckelgefäß werden das Chloracetylen **1** und Propargylalkohol in Chloroform gelöst. Anschließend wird der Gold(I)-Katalysator hinzugefügt. Das Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 10/1) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbes Öl.

**Ausbeute:** 43 mg, 0.17 mmol, 57% d. Th.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 10/1) = 0.21.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  [ppm]: 6.77–6.73 (m, 1 H, C=CH), 5.78–5.75 (m, 1 H, ClC=CH), 4.22–4.20 (m, 3 H, OCH<sub>2</sub>, OCH), 2.82–2.75 (m, 1 H, CH), 2.59–2.51 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.49–2.45 (t, 1 H, C≡CH), 2.12–2.05 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.88 (s, 3 H, =CCH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  [ppm]: 196.4 (q, CO), 141.7 (q, C=CH), 138.9 (t, C=CH), 136.4 (q, ClC), 127.5 (t, ClC=CH), 79.6 (q, C $\equiv$ CH), 75.1 (t, C $\equiv$ CH), 71.6 (s, OCH<sub>2</sub>), 57.1 (q, CCH<sub>3</sub>), 56.0 (t, OCH), 48.3 (t, CH), 33.6 (s, CH<sub>2</sub>), 23.4 (p, CH<sub>3</sub>), 16.9 (p, =CCH<sub>3</sub>).

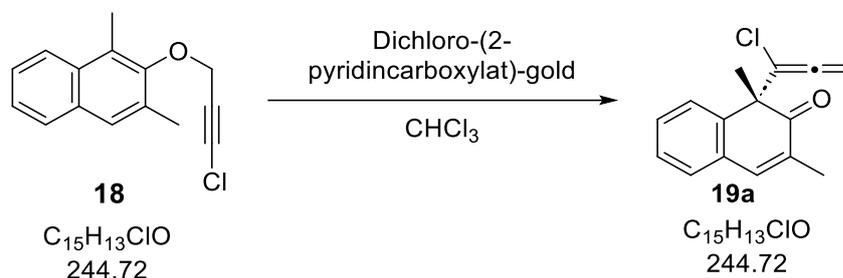
**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3298, 2932, 2539, 1763, 1717, 1668, 1447, 1377, 1358, 1265, 1067, 1009, 993, 934, 910, 802, 735, 702, 638.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 201 (3.93).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + Na]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>14</sub>H<sub>15</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>+Na<sup>+</sup>] 273.0653; gefunden 272.0654.

### 5.3.8 Gold-katalysierte Reaktion des 2-Naphthylpropargylethers mit Nukleophilen

#### Allen 19a



#### Ansatz:

Substanz	m [mg]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>18</b>	73.4	300		244.72	1.0
Dichloro-(2-pyridincarboxylat)-gold	5.8	7.5		389.97	2.5%
Chloroform			3		

#### Durchführung:

Das Chloracetylen **18** wird in Chloroform gelöst und anschließend der Gold(III)-Katalysator hinzugefügt. Die Mischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Diethylether 8/2) aufgereinigt.

**Habitus:** gelbliches Öl.

**Ausbeute:** 65 mg, 0.27 mmol, 89% d. Th.

#### Chromatographisches Verhalten:

$R_f$  (*n*-Hexan/Diethylether 8/2) = 0.42.

#### $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  [ppm]: 7.42–7.35 (m, 2 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 7.34–7.27 (m, 3 H,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 5.49–5.38 (q, 2 H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 2.05–2.03 (d, 3 H,  $\text{HC}=\text{CCH}_3$ ), 1.46 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

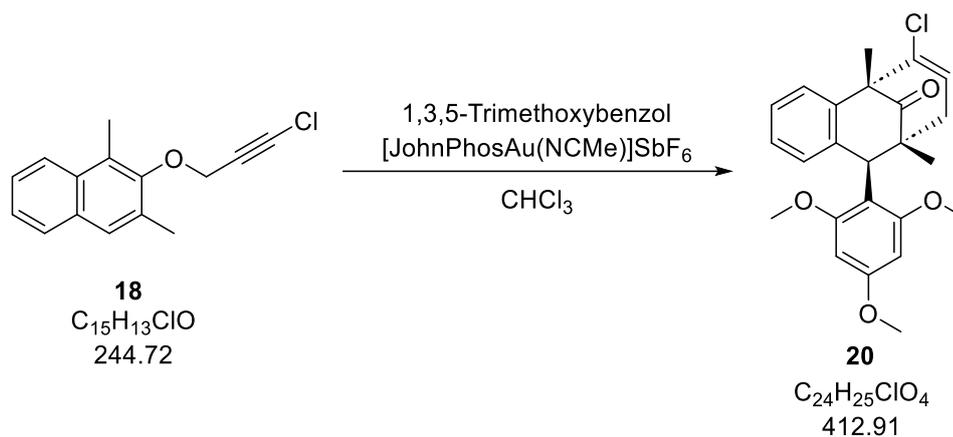
#### $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  [ppm]: 206.1 (q,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 199.9 (q,  $\text{C}=\text{O}$ ), 143.2 (q,  $\text{C}_{ar}$ ), 141.9 (t,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 132.4 (q,  $\text{HC}=\text{CCH}_3$ ), 130.3 (q,  $\text{C}_{ar}$ ), 129.4 (t,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 128.8 (t,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 127.8 (t,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 127.1 (t,  $\text{C}_{ar}\text{H}$ ), 108.1 (q,  $\text{CCl}$ ), 85.9 (s,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 57.0 (q,  $\text{CCH}_3$ ), 29.0 (p,  $\text{CH}_3$ ), 16.2 (p,  $\text{HC}=\text{CCH}_3$ ).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3061, 2981, 2926, 2351, 2162, 2050, 1651, 1631, 1598, 1571, 1489, 1444, 1369, 1257, 1089, 1028, 974, 923, 893, 761, 825, 700, 640.

**UV/Vis (MeCN,  $50 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 195 (4.55), 239 (4.20), 312 (4.02).

**HRMS (ESI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>15</sub>H<sub>13</sub><sup>35</sup>ClO+H<sup>+</sup>] 245.0728; gefunden 245.0738.

**Polycyclus 20****Ansatz:**

Substanz	m [mg]	n [ $\mu$ mol]	V [mL]	M [g/mol]	Äq.
Chloracetylen <b>18</b>	12.6	50		244.72	1.0
1,3,5-Trimethoxybenzol	17.5	100		168.19	2.0
$[JohnPhosAu(NCMe)]SbF_6$	1.9	2.5		772.17	0.05
Chloroform			0.5		

**Durchführung:**

In vier 2 mL Schnappdeckelgefäßen werden das Chloracetylen **18** und 1,3,5-Trimethoxybenzol in Chloroform gelöst. Das Gemisch wird über Nacht bei 40 °C gerührt und nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 10/1) aufgereinigt.

**Habitus:** farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 12 mg, 29  $\mu$ mol, 15% d. Th.

**Schmelzpunkt:** 163–165 °C.

**Chromatographisches Verhalten:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 10/1) = 0.22.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 7.33–7.29 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.13–7.08 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 7.03–6.97 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 6.81–6.76 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 6.18–6.16 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 5.93–5.90 (m, 1 H, C<sub>ar</sub>H), 5.77–5.73 (m, 1 H, ClC=CH), 5.18 (s, 1 H, CHC<sub>ar</sub>), 3.88 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.20 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.82–2.73 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.50–2.41 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.74 (s, 3 H, C<sub>ar</sub>CCH<sub>3</sub>), 0.89 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ [ppm]: 209.9 (q, CO), 160.2 (q, C<sub>ar</sub>), 158.8 (q, C<sub>ar</sub>), 158.2 (q, C<sub>ar</sub>), 141.4 (q, C<sub>ar</sub>), 139.3 (q, C<sub>ar</sub>), 138.4 (q, CCl), 128.7 (t, C<sub>ar</sub>H), 126.5 (t, C<sub>ar</sub>H), 125.7 (t, C<sub>ar</sub>H), 124.2 (t, C<sub>ar</sub>H), 123.5 (t, ClC=CH), 114.7 (q, C<sub>ar</sub>), 91.6 (t, C<sub>ar</sub>H), 90.4 (t, C<sub>ar</sub>H), 56.1 (p, OCH<sub>3</sub>), 55.4 (p, OCH<sub>3</sub>), 54.9 (p, OCH<sub>3</sub>), 53.5 (q, C<sub>ar</sub>CCH<sub>3</sub>), 50.4 (t, CHC<sub>ar</sub>), 46.7 (s, CH<sub>2</sub>), 45.6 (q, CCH<sub>3</sub>), 21.7 (p, CH<sub>3</sub>), 16.8 (p, C<sub>ar</sub>CCH<sub>3</sub>).

**IR (ATR),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2934, 2835, 1722, 1607, 1589, 1489, 1450, 1417, 1223, 1202, 1149, 1124, 1115, 1058, 1042, 1002, 964 808, 756, 723.

**UV/Vis (MeCN, 50 × 10<sup>-6</sup> mol/L),  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) [nm]:** 206 (4.83), 331 (3.03).

**HRMS (APCI) m/z:** [M + H]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>24</sub>H<sub>25</sub><sup>35</sup>ClO<sub>4</sub>+H<sup>+</sup>] 413.1514; gefunden 413.1518.

## 6 Literatur

- [1] N. Semleit, M. Kreuzahler, G. Haberhauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 6629–6634.
- [2] N. Semleit, G. Haberhauer, *Org. Lett.* **2021**, 23, 9635–9639.
- [3] A. Kekulé, *Ann. Chem. Pharm.* **1857**, 104, 129–150.
- [4] A. Kekulé, *Ann. Chem. Pharm.* **1858**, 106, 129–159.
- [5] A. S. Couper, *Compt. Rend. Séanc Acad. Sci.* **1858**, 46, 1157–1160.
- [6] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc.* **1825**, 115, 440–466.
- [7] F. P. Cossío, in *Aromaticity*, Elsevier, **2021**, 1–41.
- [8] A. Kekulé, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 362–365.
- [9] R. Gleiter, G. Haberhauer, in *Aromaticity and Other Conjugation Effects*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [10] K. Hafner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18, 641–651; *Angew. Chem.* **1979**, 91, 685–696.
- [11] G. Merino, M. Solà, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 11587–11588.
- [12] G. Staedeler, *J. Prakt. Chem.* **1868**, 103, 105–107.
- [13] J. Dewar, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh* **1869**, 6, 82–86.
- [14] L. Meyer, in *Die modernen Theorien der Chemie, Vol. 3. Edit*, Maruschke u. Berendt, Breslau, **1876**.
- [15] H. E. Armstrong, *J. Chem. Soc. London* **1887**, 51, 258–268.
- [16] A. Baeyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1888**, 245, 103–185.
- [17] J. Thiele, *Liebigs Ann. Chem.* **1899**, 306, 87–142.
- [18] E. Hückel, *Zeitschrift für Physik* **1931**, 70, 204–286.
- [19] G. Frenking, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, 103, 187–189.
- [20] L. Pauling, in *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, **1960**.
- [21] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 3225–3237.
- [22] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1367–1400.
- [23] L. Pauling, G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 362–374.
- [24] L. Pauling, J. Sherman, *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 679–686.
- [25] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 1923–1928.
- [26] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, in *Organic Chemistry*, Oxford, **2012**.
- [27] H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1564–1565.
- [28] H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1566–1567.
- [29] H. E. Zimmerman, *Science* **1966**, 153, 837–844.
- [30] H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 272–280.
- [31] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 395–397.
- [32] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2511–2513.
- [33] R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2046–2048.

- [34] R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4388–4389.
- [35] R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 17–22.
- [36] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 781–853.
- [37] W. Zhang, S.-L. You, in *Asymmetric Dearomatization Reactions*, **2016**, 1–8.
- [38] J. An, A. Parodi, M. Monari, M. C. Reis, C. S. Lopez, M. Bandini, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17473–17477.
- [39] W. C. Wertjes, E. H. Southgate, D. Sarlah, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7996–8017.
- [40] C.-X. Zhuo, W. Zhang, S.-L. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12662–12686; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12834–12858.
- [41] C. Zheng, S.-L. You, *Chem* **2016**, *1*, 830–857.
- [42] E. Buchner, T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2377–2379.
- [43] A. Anciaux, A. Demonceau, A. Noels, A. J. Hubert, R. Warin, P. Teyssie, *J. Org. Chem* **1981**, *46*, 873–876.
- [44] J. M. Blair, D. Bryce-Smith, *Proc. Chem. Soc.* **1957**, 287–288.
- [45] A. J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1944**, 430–436.
- [46] R. B. Woodward, M. P. Cava, W. D. Ollis, A. Hunger, H. U. Daeniker, K. Schenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4749–4751.
- [47] M. Kimura, M. Futamata, R. Mukai, Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4592–4593.
- [48] C. Grandclaudon, P. Y. Toullec, *Eur. J. Org. Chem* **2016**, *2016*, 260–264.
- [49] J. Dhineshkumar, P. Samaddar, K. R. Prabhu, *Chem. Comm.* **2016**, *52*, 11084–11087.
- [50] Z. Zhang, Q. Sun, D. Xu, C. Xia, W. Sun, *Green Chem.* **2016**, *18*, 5485–5492.
- [51] T. Oguma, T. Katsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20017–20020.
- [52] C.-X. Zhuo, S.-L. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10056–10059; *Angew. Chem.* **2013**, *52*, 10240–10243.
- [53] M. T. Peruzzi, S. J. Lee, M. R. Gagné, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6256–6259.
- [54] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105.
- [55] A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180–3211.
- [56] A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266–3325.
- [57] A. Fürstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3208–3221.
- [58] A. Corma, A. Leyva-Pérez, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657–1712.
- [59] M. Bandini, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1358–1367.
- [60] M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2448–2462.
- [61] J. Xie, C. Pan, A. Abdukader, C. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5245–5256.
- [62] D. Qian, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 677–698.
- [63] R. Dorel, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028–9072.
- [64] L. Liu, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 506–516.
- [65] D. Pflästerer, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1331–1367.

- [66] D. Campeau, D. F. León Rayo, A. Mansour, K. Muratov, F. Gagosz, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 8756–8867.
- [67] T. Wang, A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 8948–8978.
- [68] J. L. Mascareñas, I. Varela, F. López, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 465–479.
- [69] G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan, P. B. Wells, *Chem. Comm.* **1973**, 444–445.
- [70] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 405–408.
- [71] G. J. Hutchings, *J. Catal.* **1985**, *96*, 292–295.
- [72] R. O. C. Norman, W. J. E. Parr, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1976**, 1983–1987.
- [73] H. Ohno, *Isr. J. Chem.* **2013**, *53*, 869–882.
- [74] A. M. Asiri, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4471–4503.
- [75] I. Braun, A. M. Asiri, A. S. K. Hashmi, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1902–1907.
- [76] Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405–6406.
- [77] A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3769–3771.
- [78] A. S. K. Hashmi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 864–876.
- [79] P. H.-Y. Cheong, P. Morganelli, M. R. Luzung, K. N. Houk, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4517–4526.
- [80] A. S. K. Hashmi, T. Lauterbach, P. Nösel, M. H. Vilhelmsen, M. Rudolph, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1058–1065.
- [81] M. Wieteck, Y. Tokimizu, M. Rudolph, F. Rominger, H. Ohno, N. Fujii, A. S. K. Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16331–16336.
- [82] Y. Tokimizu, M. Wieteck, M. Rudolph, S. Oishi, N. Fujii, A. S. K. Hashmi, H. Ohno, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 604–607.
- [83] J. Bucher, T. Stößer, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1666–1670; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1686–1690.
- [84] A. J. Plajer, L. Ahrens, M. Wieteck, D. M. Lustosa, R. Babaahmadi, B. Yates, A. Ariafard, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 10766–10772.
- [85] H. Siera, M. Kreuzahler, C. Wölper, G. Haberhauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200591.
- [86] A. Collado, D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 8559–8612.
- [87] W. Wang, G. B. Hammond, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5697–5705.
- [88] J. Schießl, J. Schulmeister, A. Doppiu, E. Wörner, M. Rudolph, R. Karch, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 2493–2502.
- [89] S. Mader, L. Molinari, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3910–3913.
- [90] M. Kreuzahler, A. Daniels, C. Wölper, G. Haberhauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1337–1348.
- [91] M. Kreuzahler, G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9433–9437; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 9519–9524.
- [92] M. Kreuzahler, G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17739–17749; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 17892–17902.

- [93] P. D. García-Fernández, C. Izquierdo, J. Iglesias-Sigüenza, E. Díez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 629–633.
- [94] W. Yang, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2941–2955.
- [95] C. Aubert, L. Fensterbank, P. Garcia, M. Malacria, A. Simonneau, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1954–1993.
- [96] T. Cañeque, F. M. Truscott, R. Rodriguez, G. Maestri, M. Malacria, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2916–2926.
- [97] N. Krause, C. Winter, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1994–2009.
- [98] P. Belmont, E. Parker, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6075–6089.
- [99] A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1196–1216; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1216–1236.
- [100] N. Krause, A. S. K. Hashmi, in *Modern Allene Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [101] A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285–2288; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2382–2385.
- [102] C.-Y. Zhou, P. W. H. Chan, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 325–328.
- [103] M. A. Tarselli, A. R. Chianese, S. J. Lee, M. R. Gagné, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6670–6673; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6790–6793.
- [104] C. Chen, Y. Zou, X. Chen, X. Zhang, W. Rao, P. W. H. Chan, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4730–4733.
- [105] A. Buzas, F. Gagosz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12614–12615.
- [106] X. Chen, Y. Zhou, J. Jin, K. Farshadfar, A. Ariafard, W. Rao, P. W. H. Chan, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 1084–1095.
- [107] L. Claisen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3157–3166.
- [108] T. Laue, A. Plagens, in *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag Wiesbaden, **2004**.
- [109] L. Wang, Y. Zhou, Z. Su, F. Zhang, W. Cao, X. Liu, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202211785; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202211785.
- [110] K. W. Quasdorf, L. E. Overman, *Nature* **2014**, *516*, 181–191.
- [111] C. K. Angerhofer, *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 1964–1964.
- [112] M. Büschleb, S. Dorich, S. Hanessian, D. Tao, K. B. Schenthal, L. E. Overman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4156–4186; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4226–4258.
- [113] H. Zheng, Y. Wang, C. Xu, X. Xu, L. Lin, X. Liu, X. Feng, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1968.
- [114] G. Cera, M. Chiarucci, A. Mazzanti, M. Mancinelli, M. Bandini, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1350–1353.
- [115] G. Cera, P. Crispino, M. Monari, M. Bandini, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 7803–7805.
- [116] M. Jia, G. Cera, D. Perrotta, M. Monari, M. Bandini, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9875–9878.
- [117] T. Nemoto, N. Matsuo, Y. Hamada, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2417–2421.
- [118] H. Siera, N. Semleit, M. Kreuzahler, C. Wölper, G. Haberhauer, *Synthesis* **2021**, *53*, 1457–1470.
- [119] N. Gulia, B. Pigulski, M. Charewicz, S. Szafert, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2746–2749.

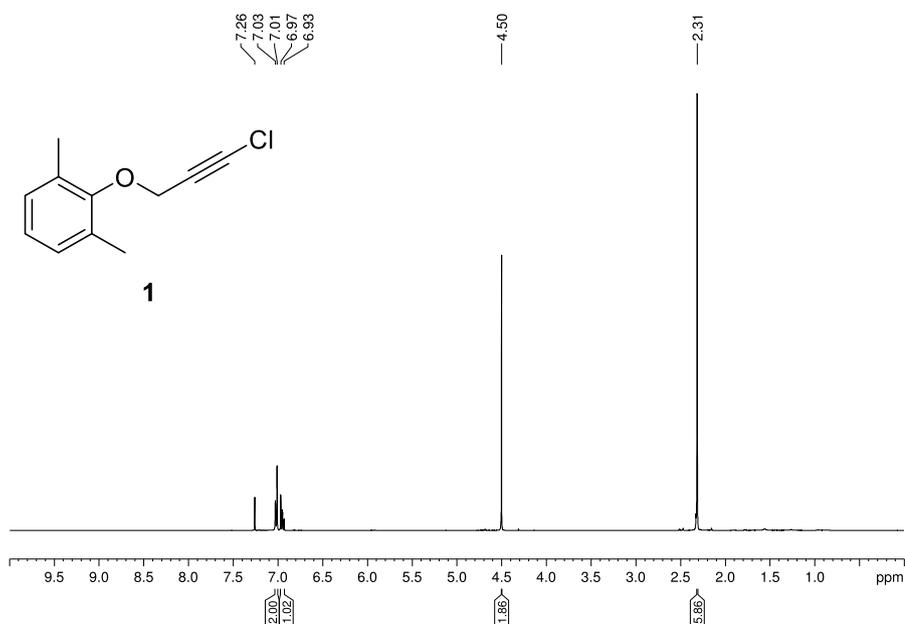
- [120] M. Kreuzahler, A. Adam, G. Haberhauer, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12689–12693.
- [121] L. Griffiths, *Analyst* **1998**, *123*, 1061–1068.
- [122] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, S. López, E. Jiménez-Núñez, C. Nevado, E. Herrero-Gómez, M. Raducan, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1677–1693.
- [123] C. Fehr, M. Vuagnoux, A. Buzas, J. Arpagaus, H. Sommer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6214–6220.
- [124] A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, M. Rudolph, E. Kurpejović, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6545–6547; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6707–6709.
- [125] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 16, Revision A.03, Wallingford CT, **2016**.
- [126] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [127] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [128] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
- [129] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comp. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [130] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728.
- [131] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [132] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [133] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [134] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [135] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [136] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J. P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning Jr, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104–6113.
- [137] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [138] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [139] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
- [140] M. J. Cabrera-Afonso, M. C. Carreño, A. Urbano, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 4468–4473.
- [141] T. Ollevier, T. M. Mwene-Mbeja, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4051–4055.
- [142] G. Majetich, R. Hicks, *Res. Chem. Intermed.* **1994**, *20*, 61–77.
- [143] N. Semleit, G. Haberhauer, *Synthesis*, 2023, akzeptiert zur Publikation (DOI: 10.1055/a-2109-1642).

- [144] W. Zi, F. D. Toste, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4567–4589.
- [145] R. A. Widenhoefer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5382–5391.
- [146] G. Cera, M. Bandini, *Isr. J. Chem.* **2013**, *53*, 848–855.
- [147] F. Khurshid, M. Jeyavelan, K. Takahashi, M. S. Leo Hudson, S. Nagarajan, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 20440–20449.

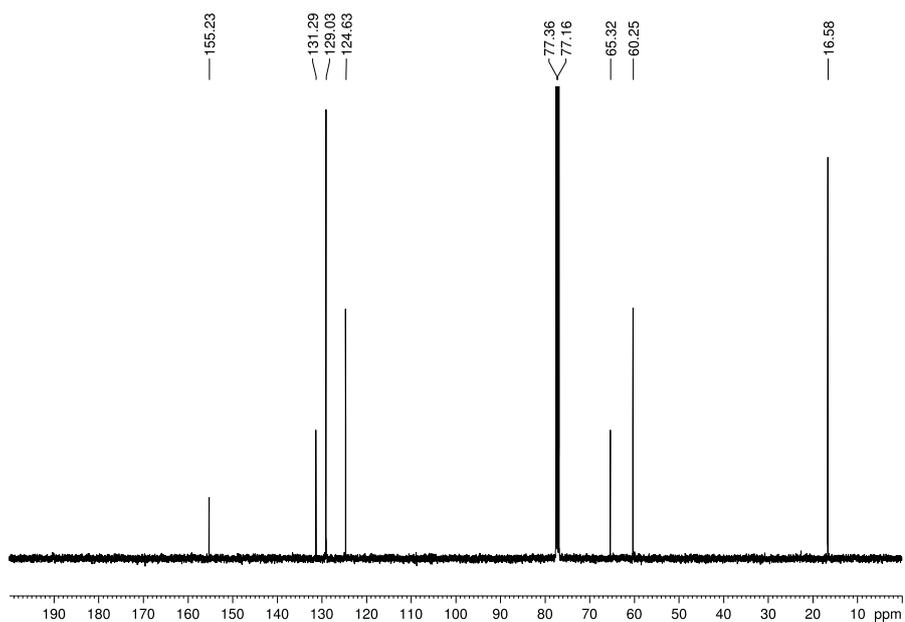
## 7 Anhang

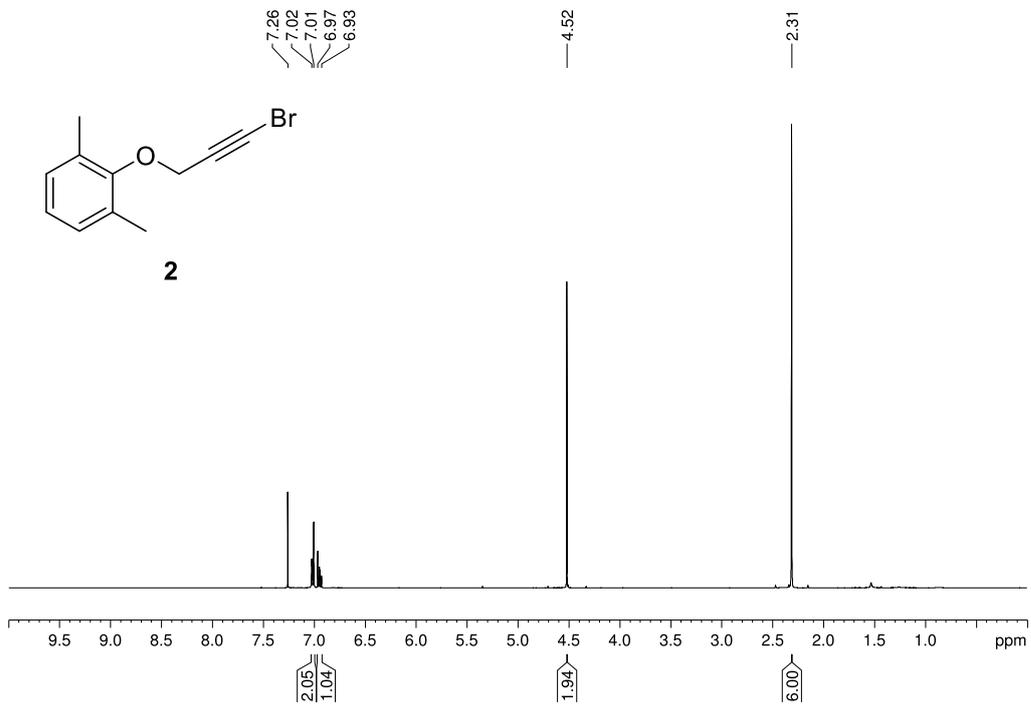
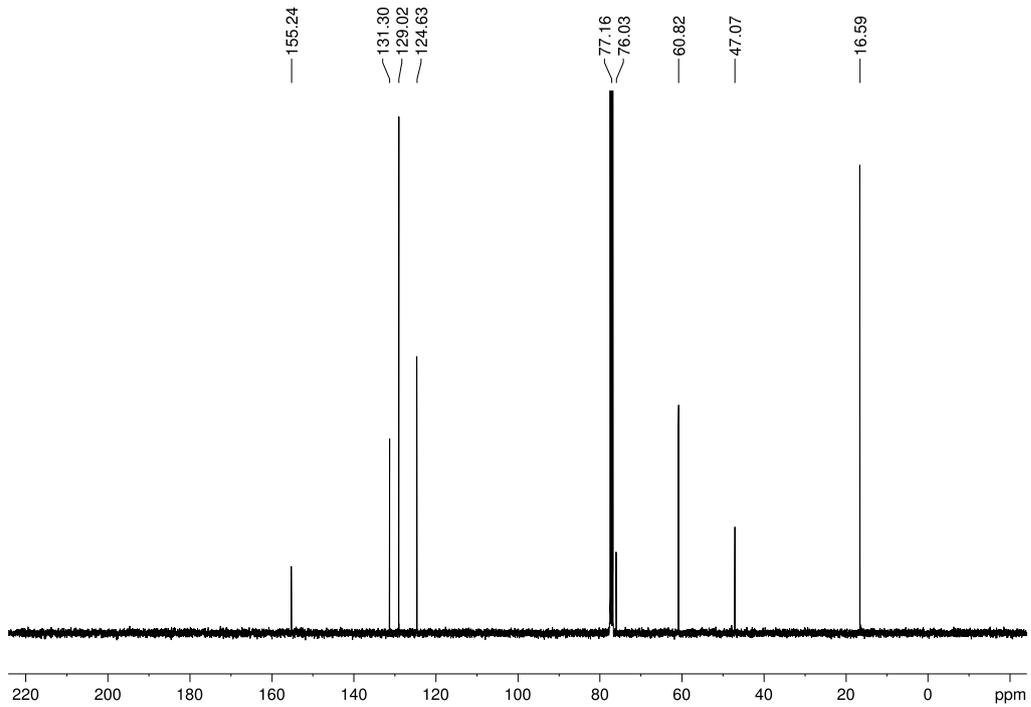
### 7.1 NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen

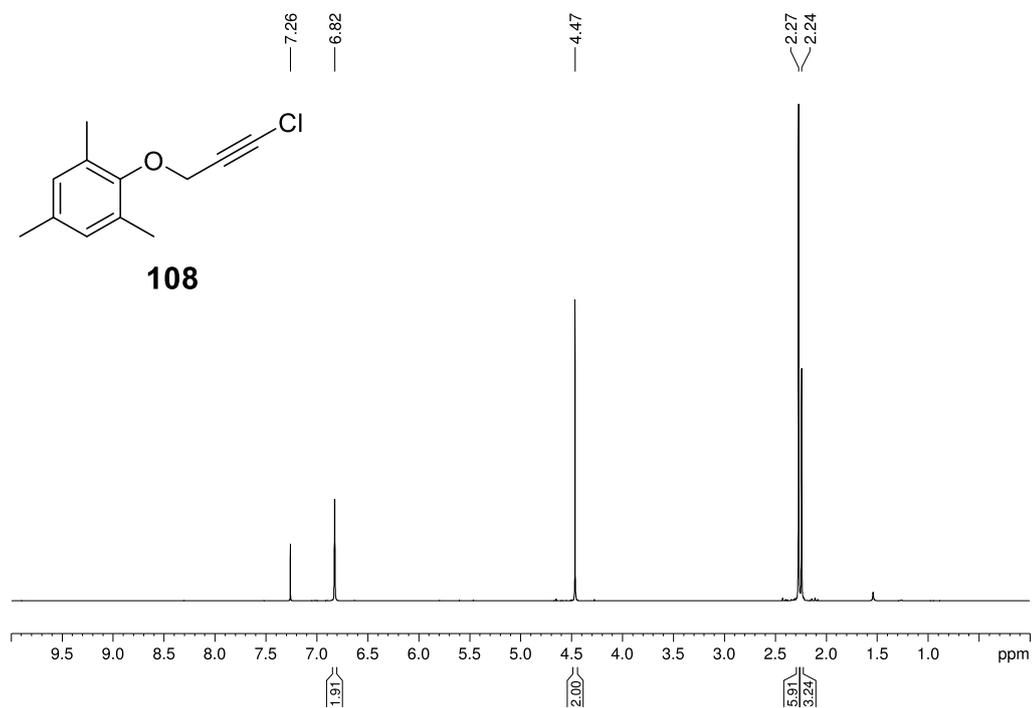
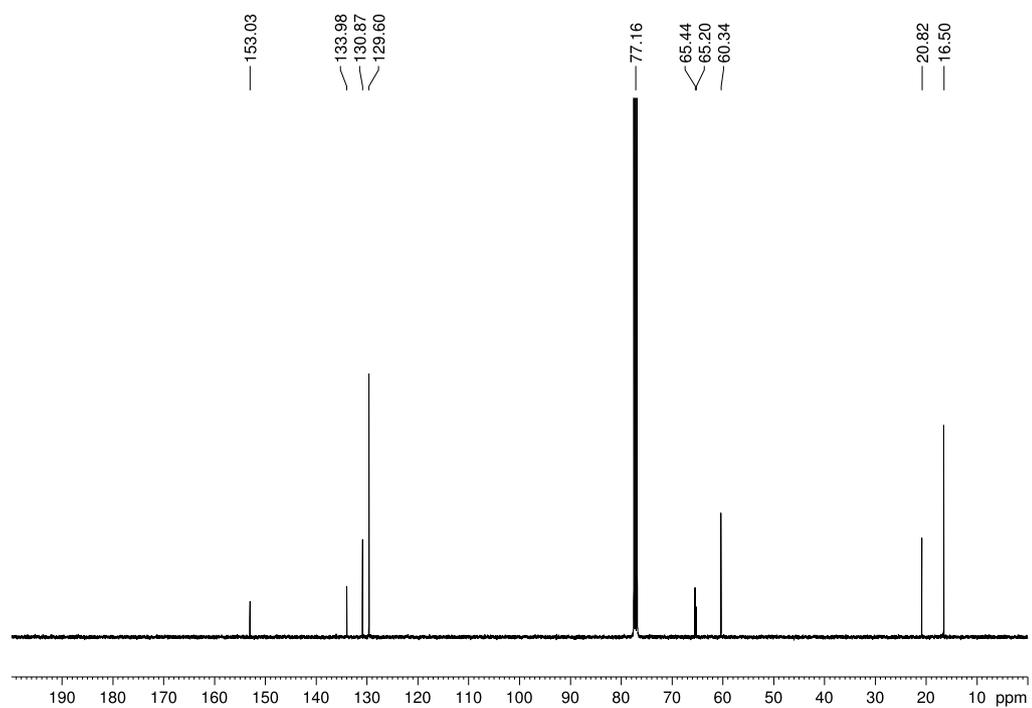
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **1**

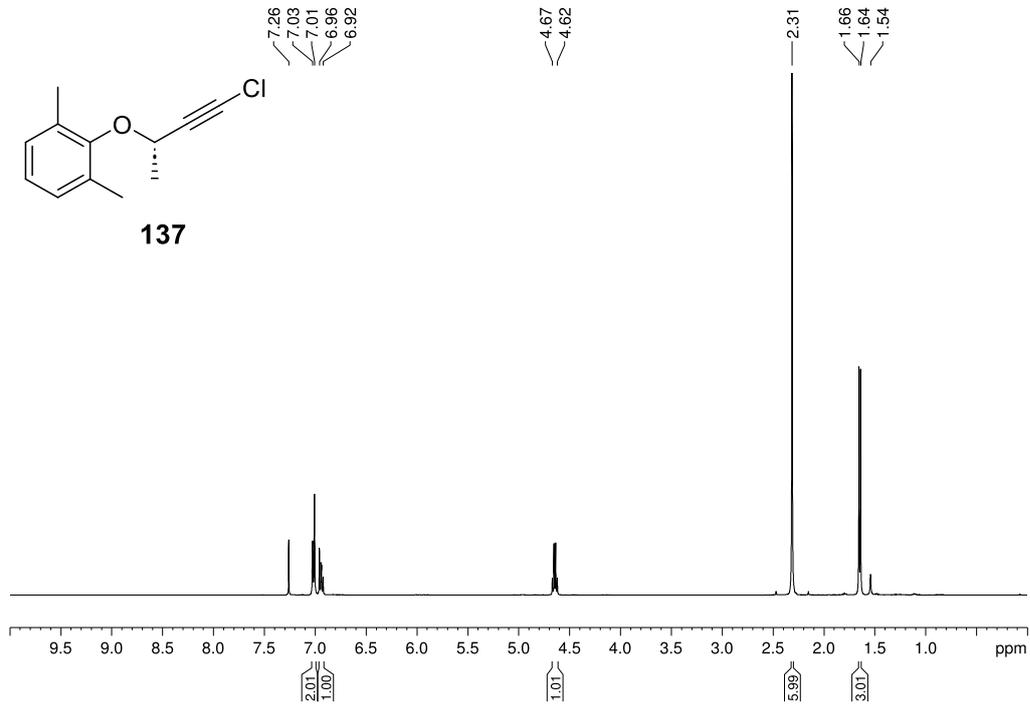
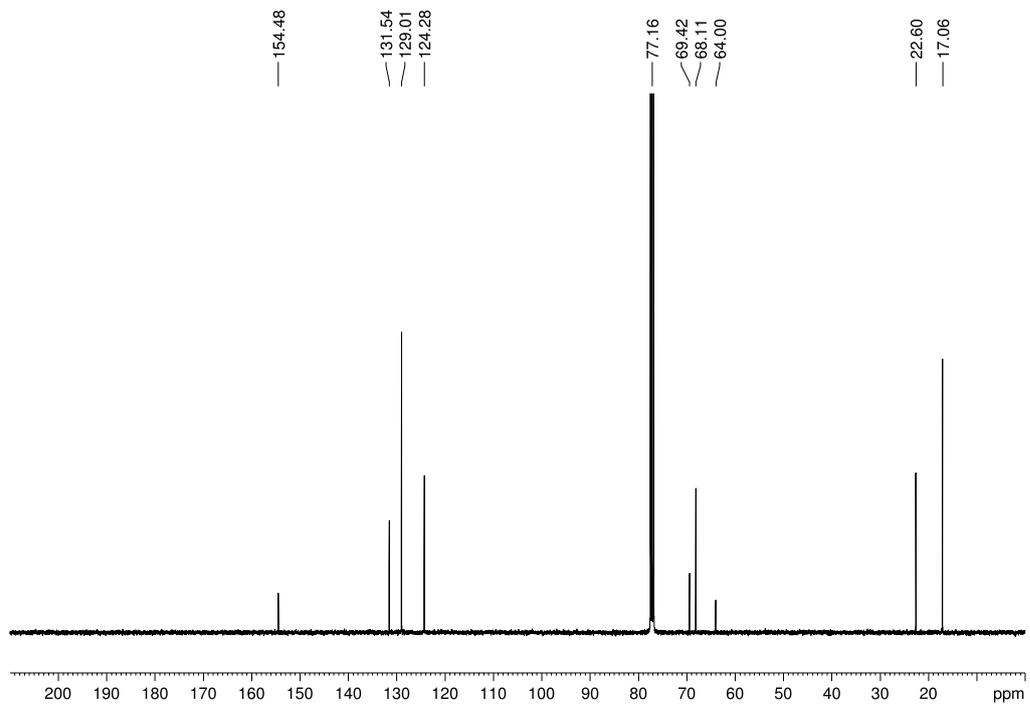


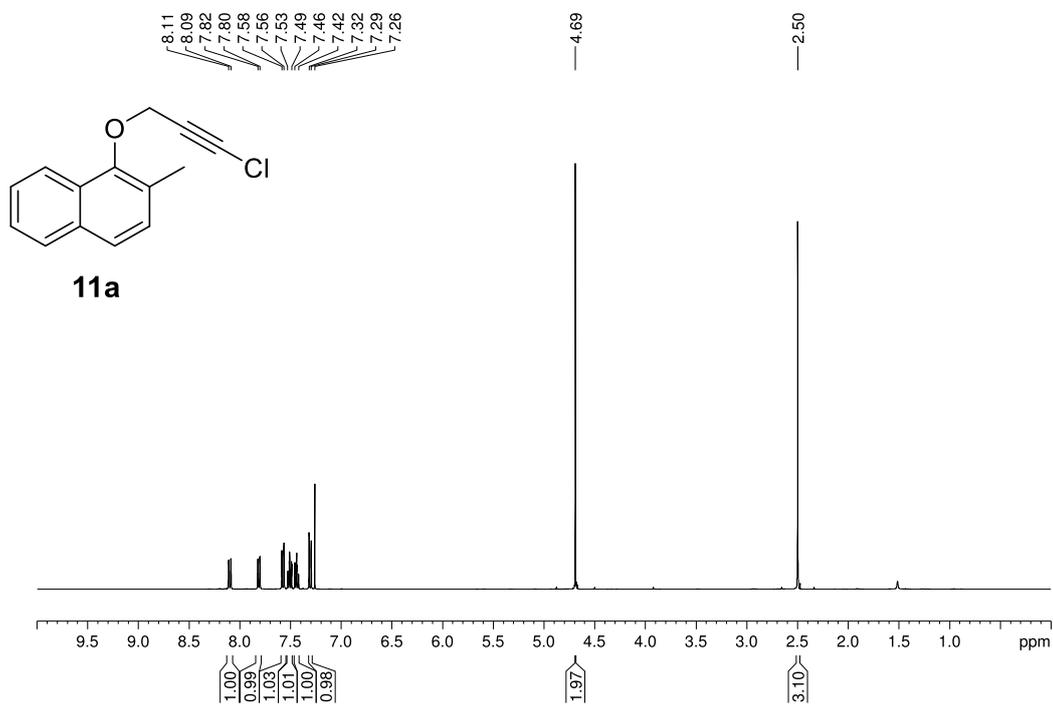
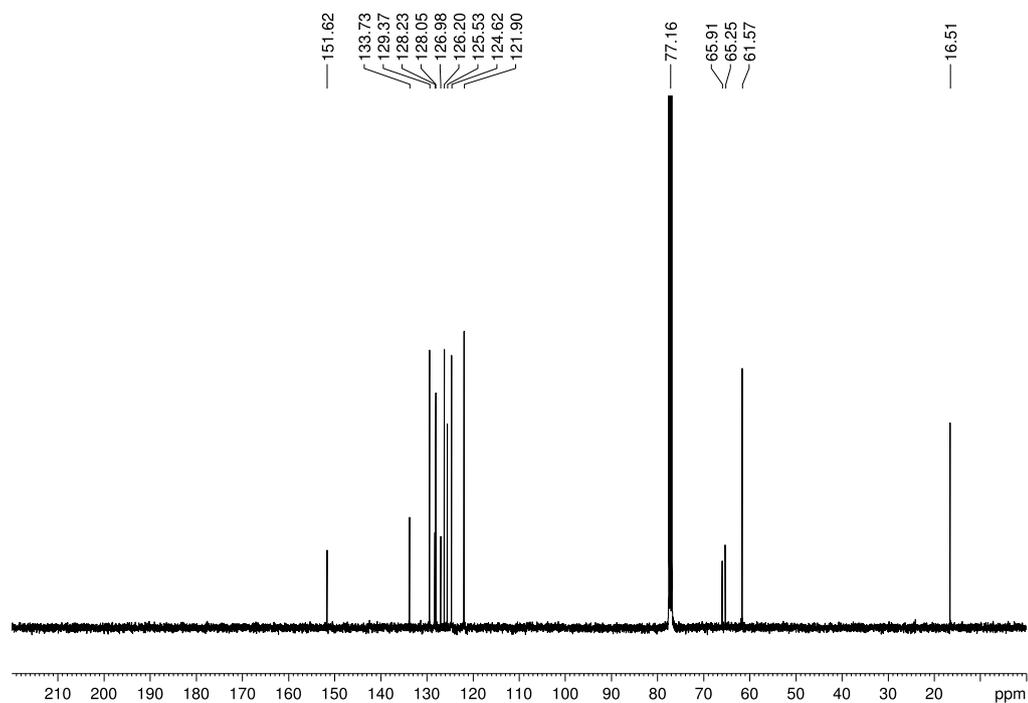
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von **1**

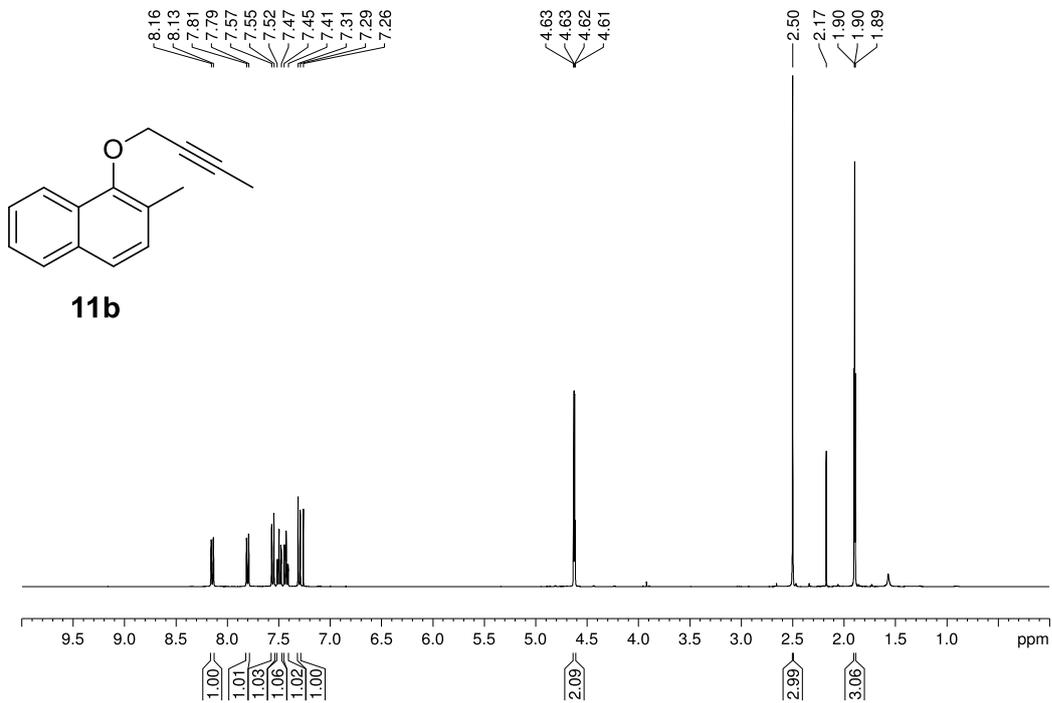
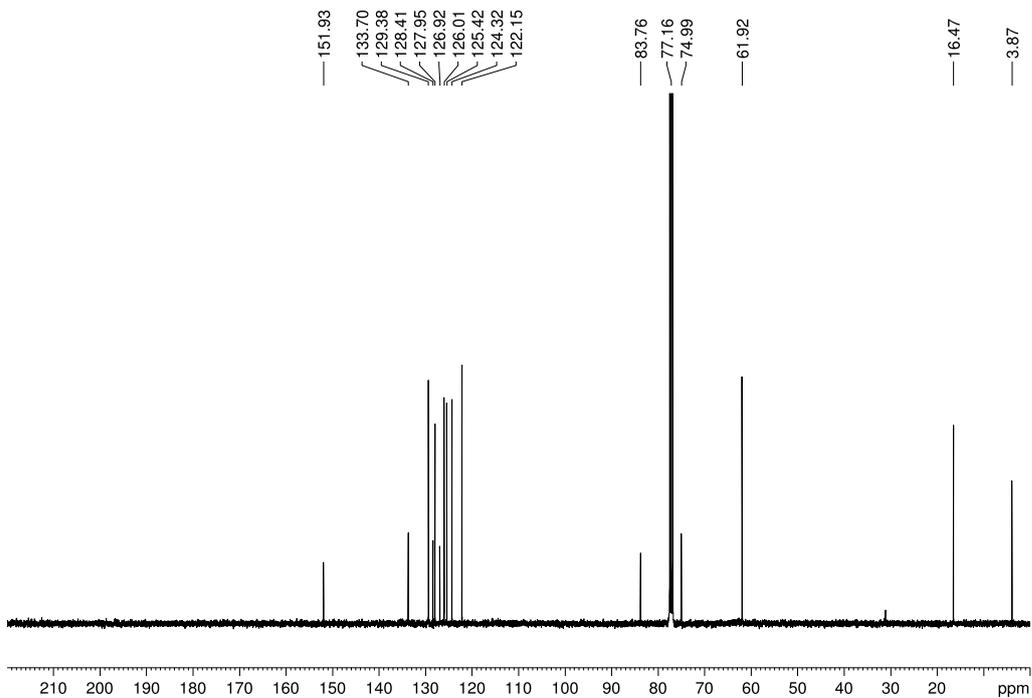


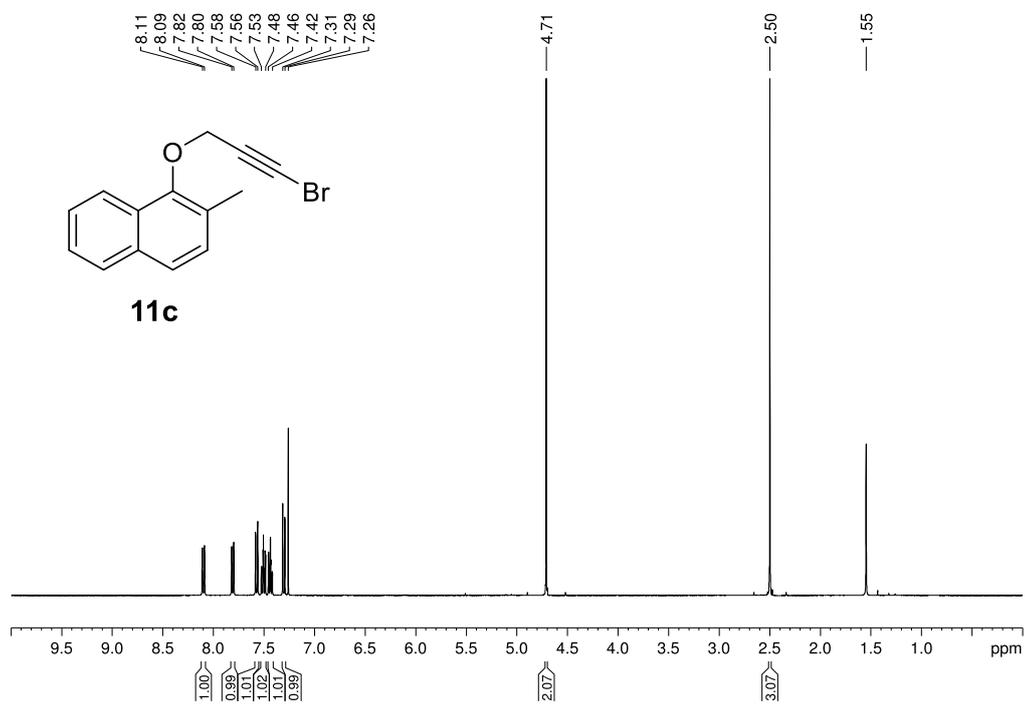
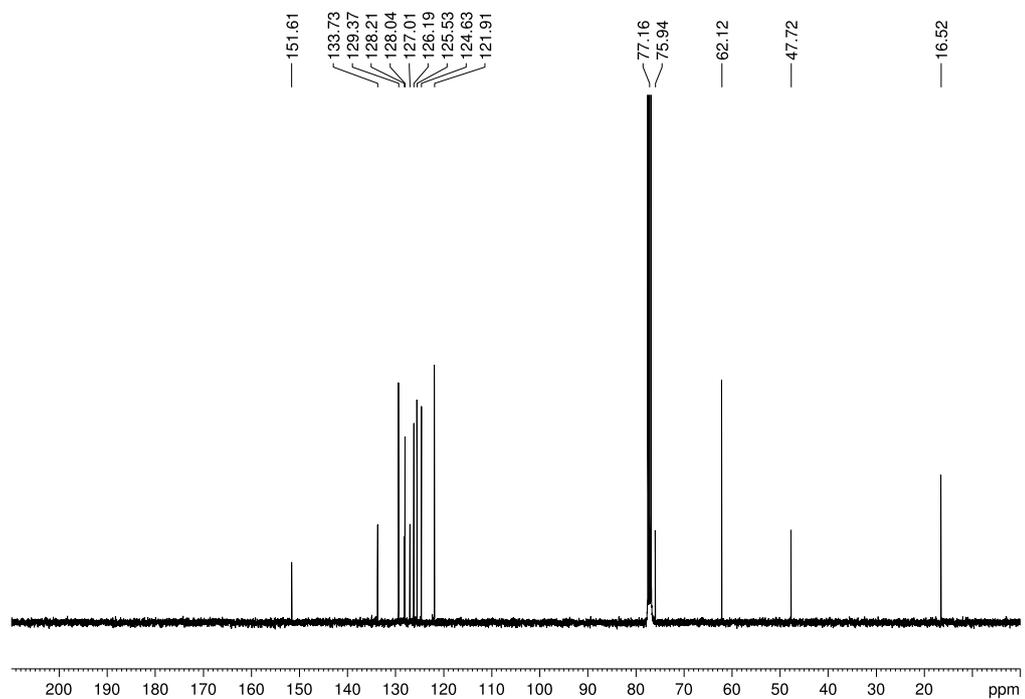
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **2**** **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von **2****

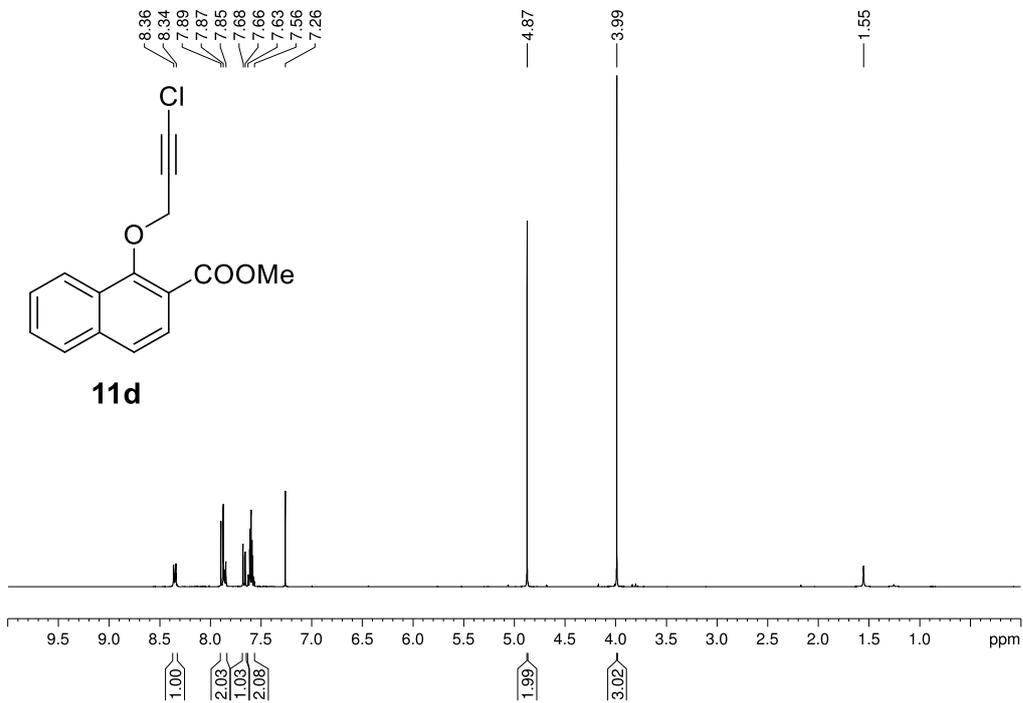
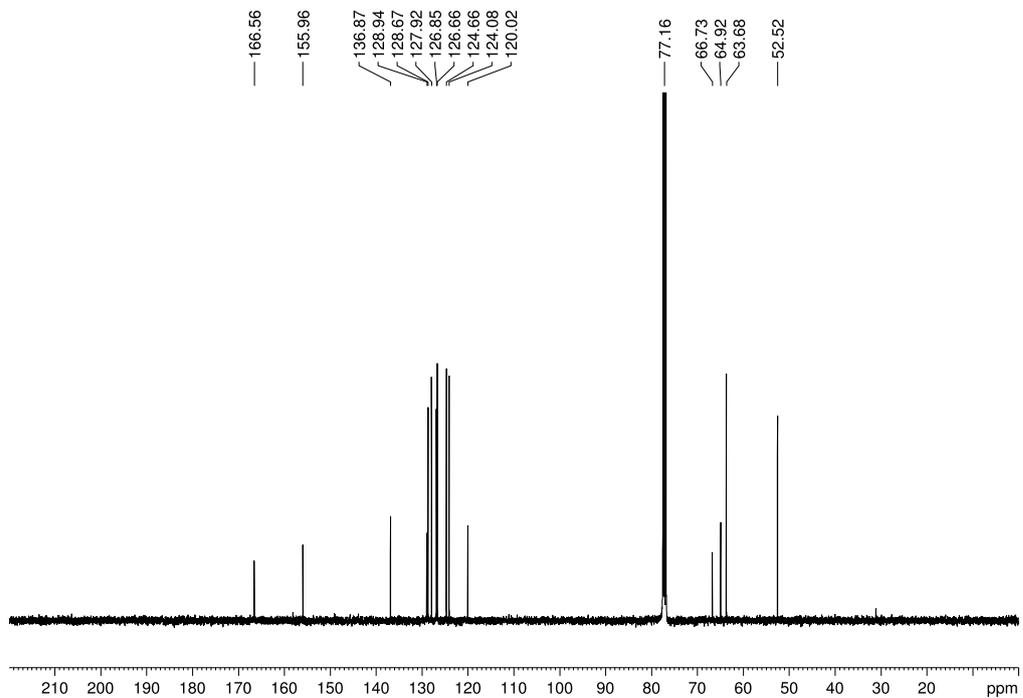
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von **108****<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von **108**

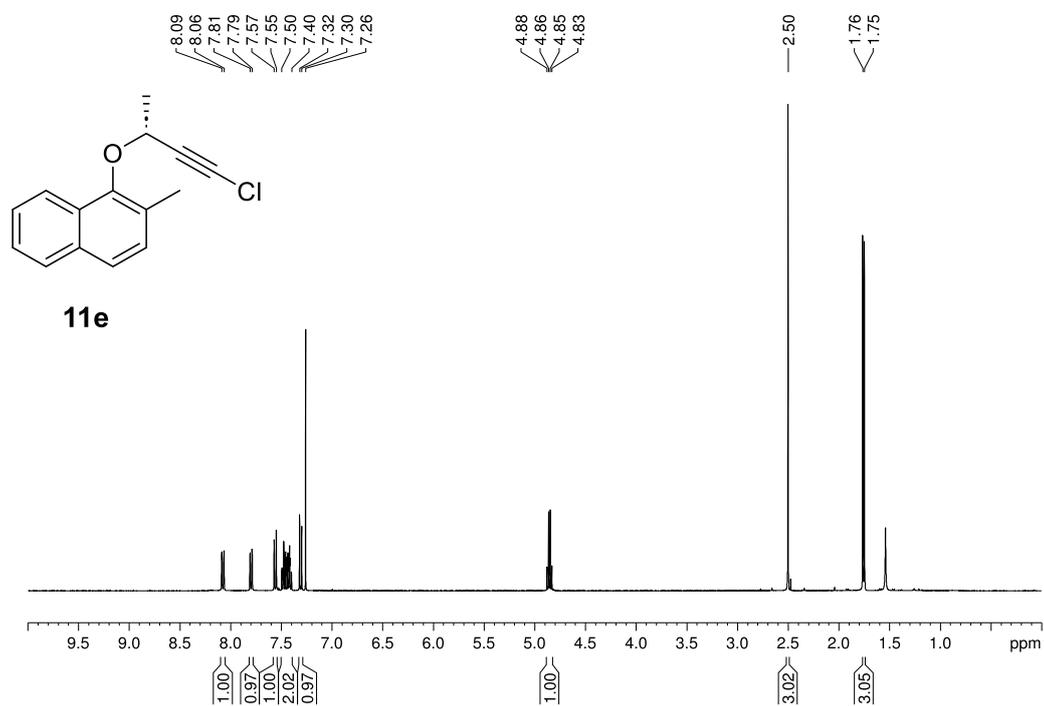
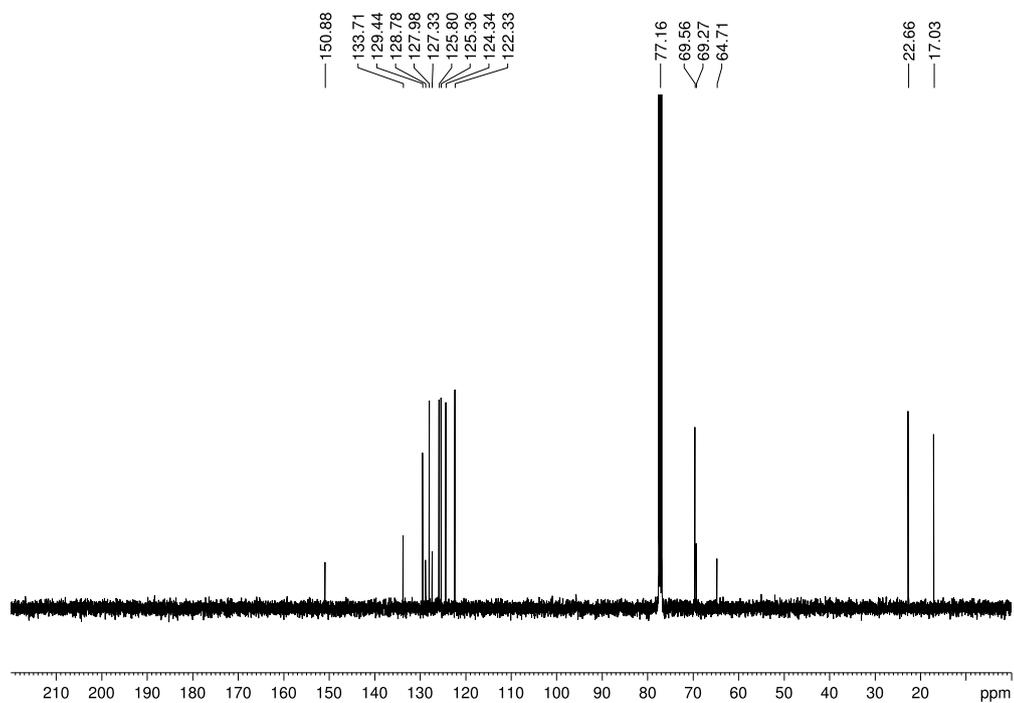
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **137**** **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von **137****

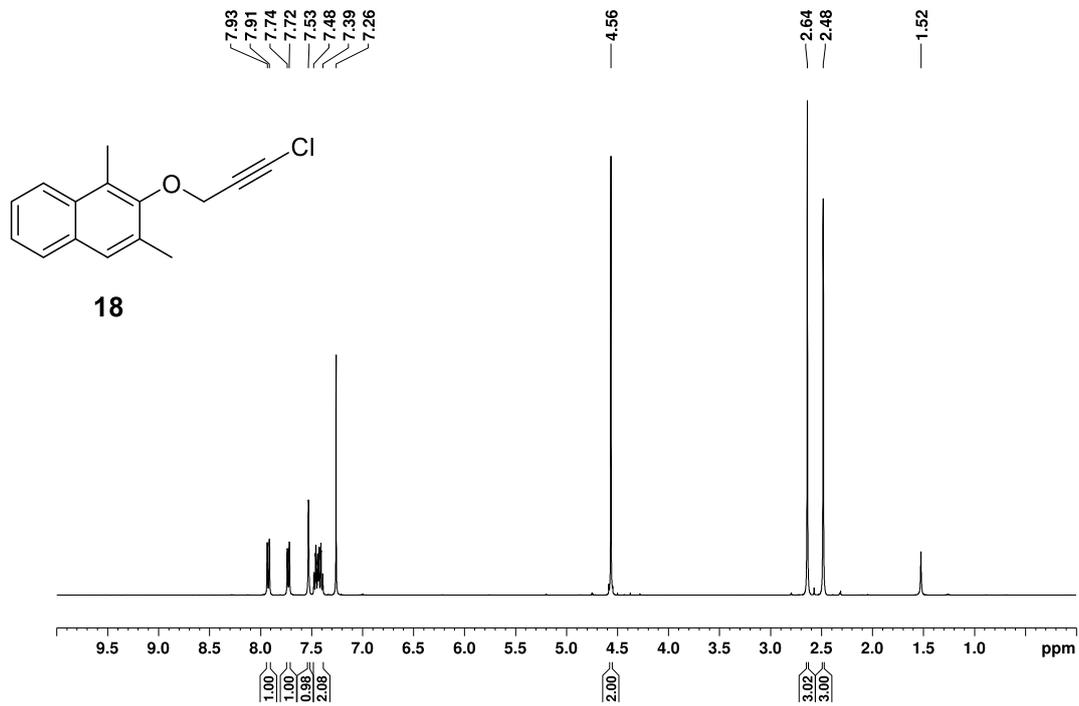
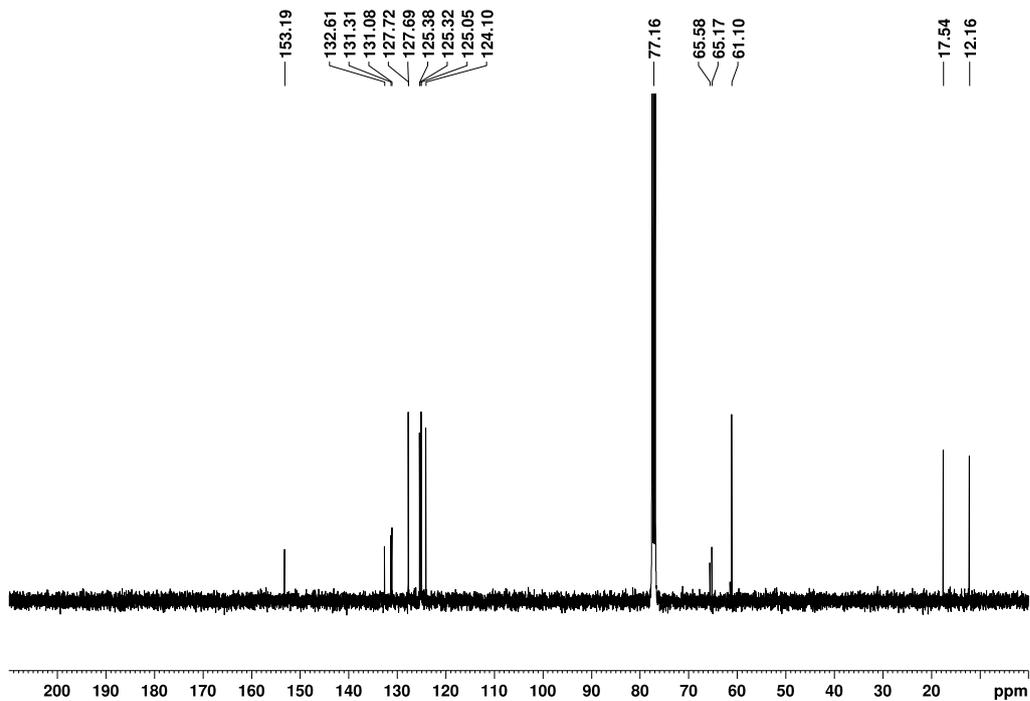
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 11a****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 11a**

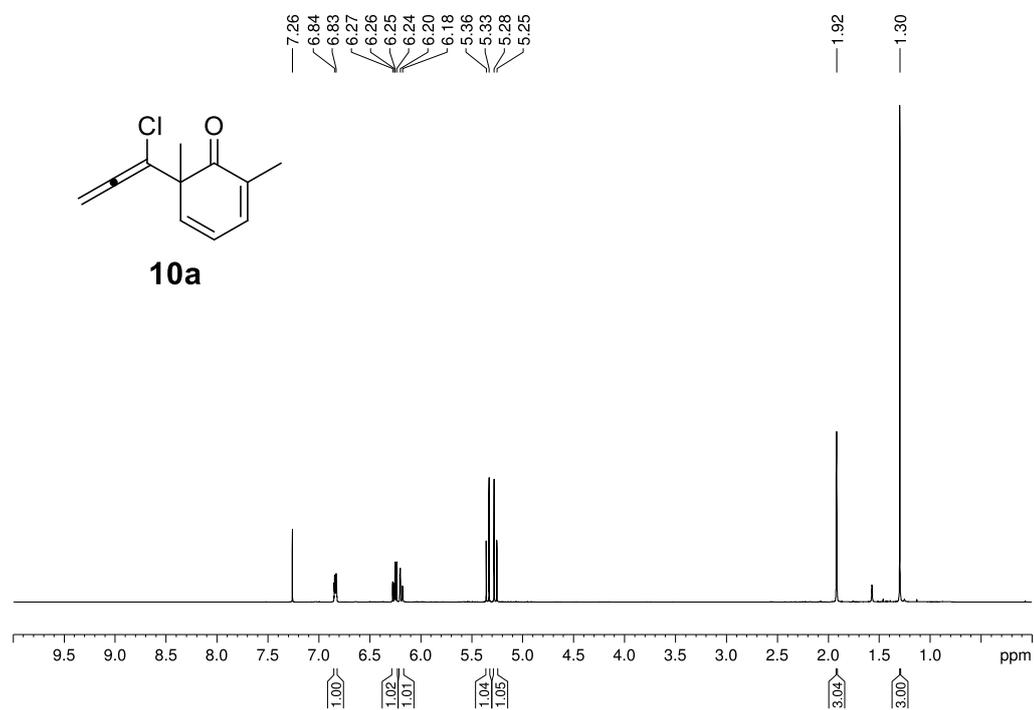
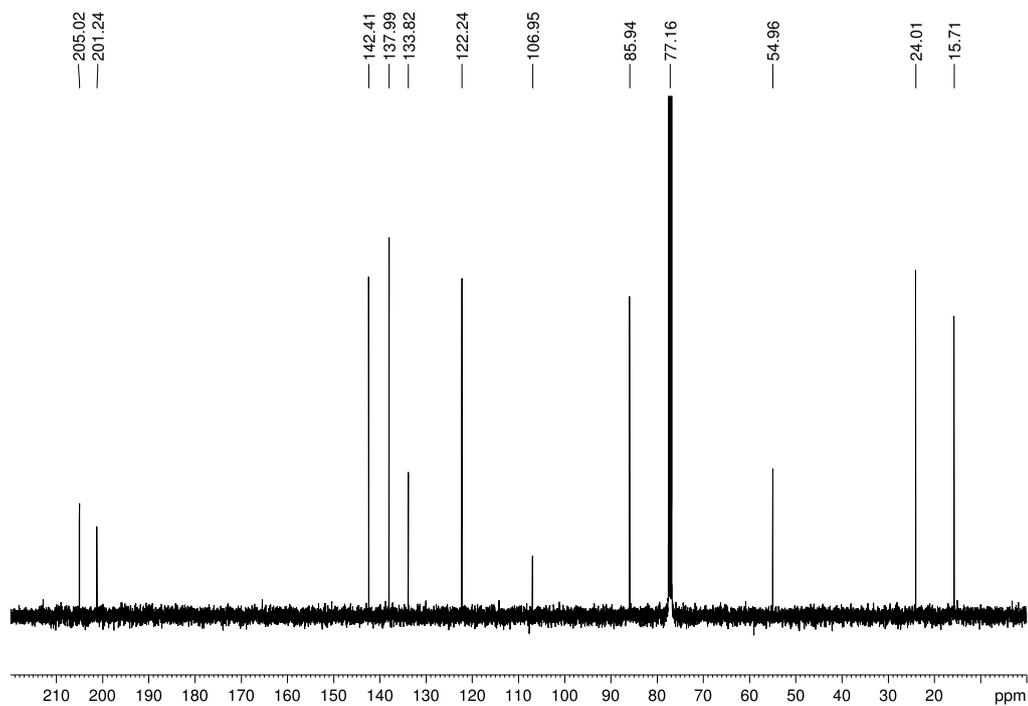
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 11b****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 11b**

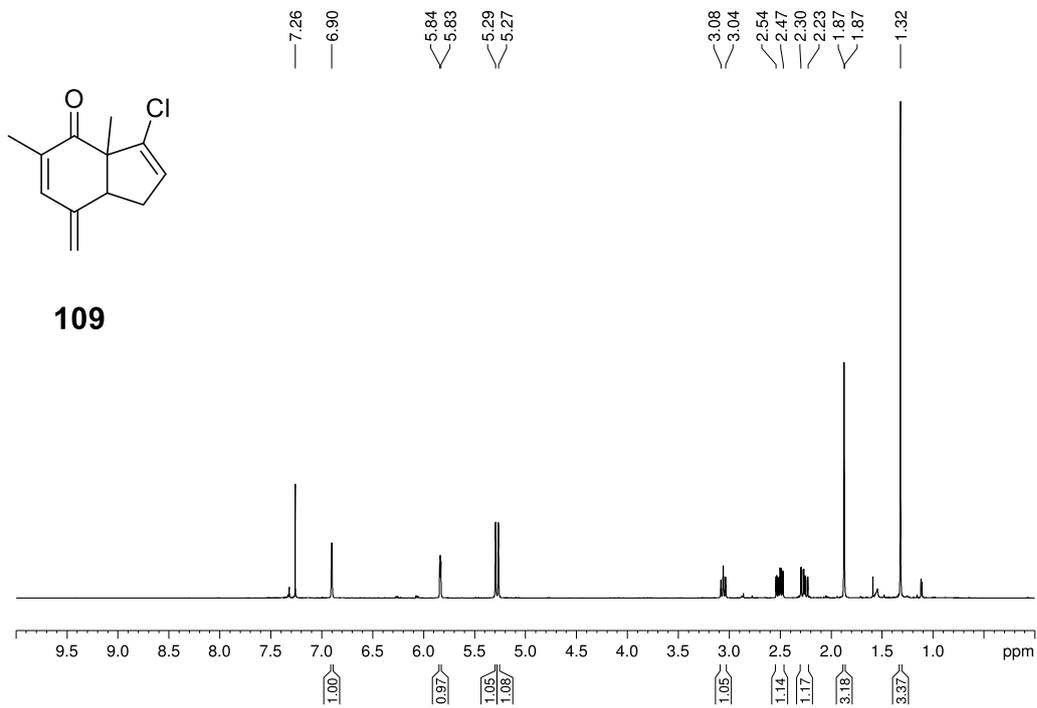
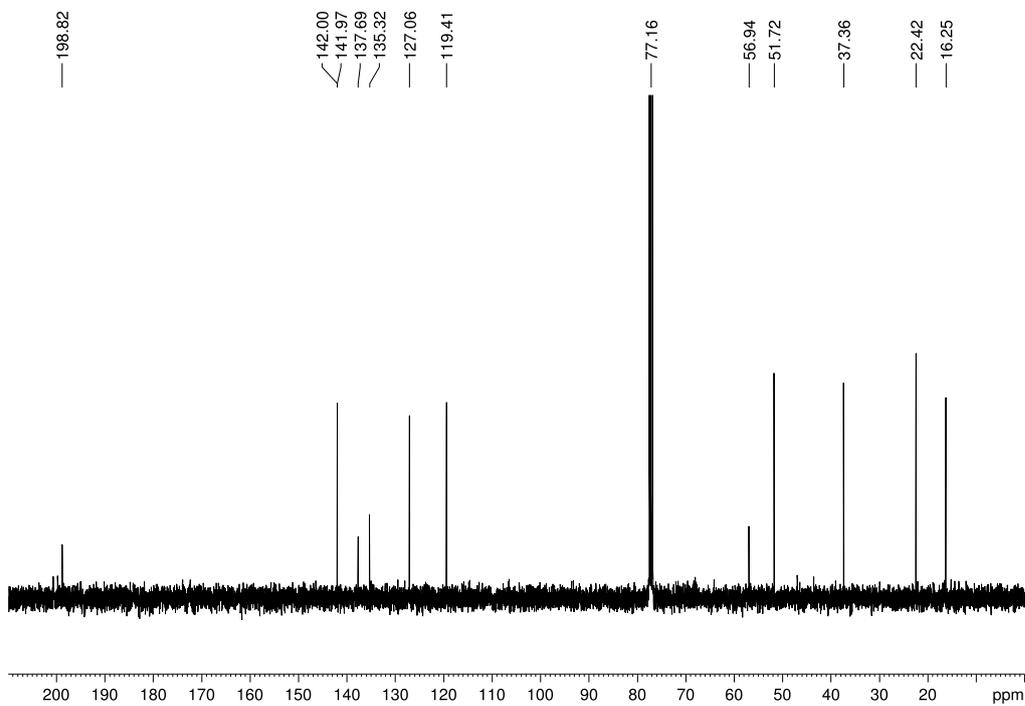
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 11c****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 11c**

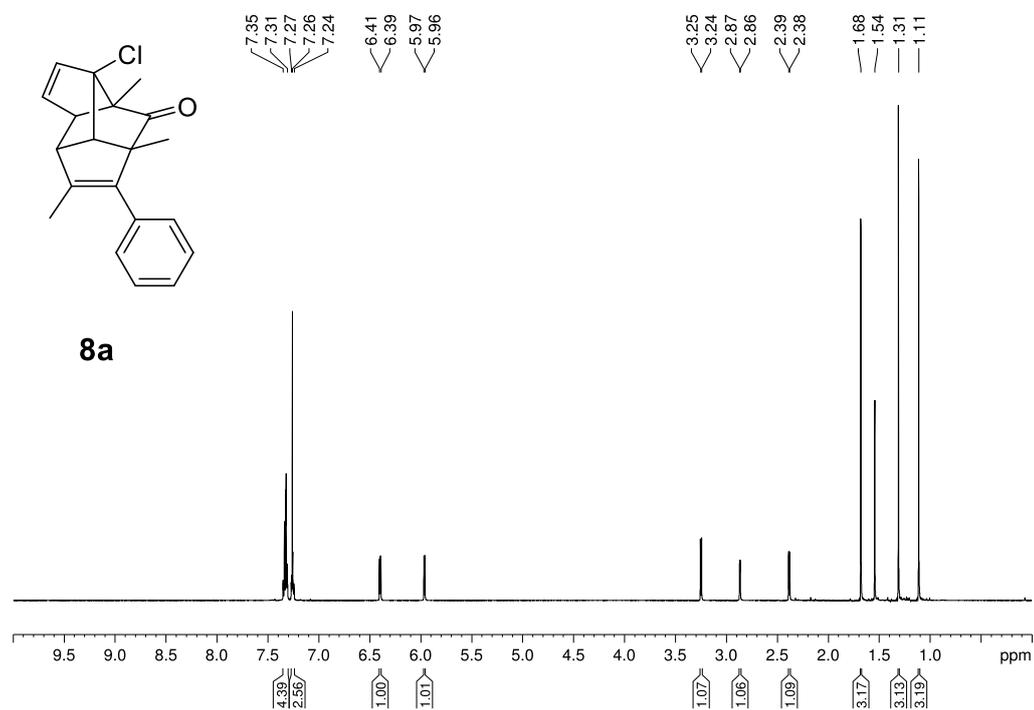
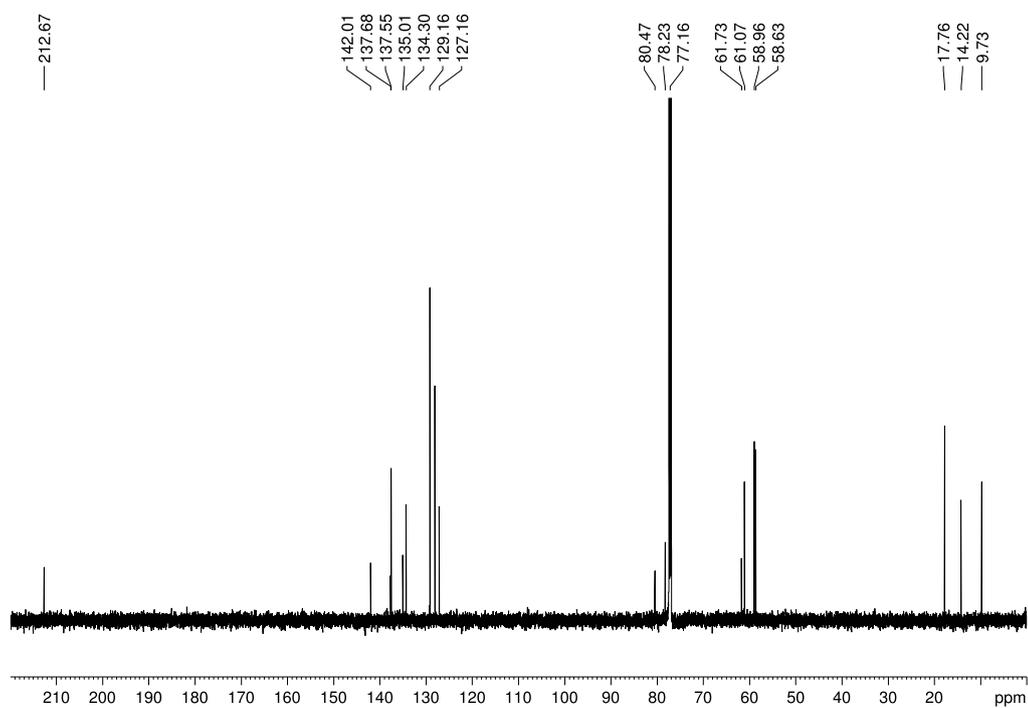
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **11d**** **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von **11d****

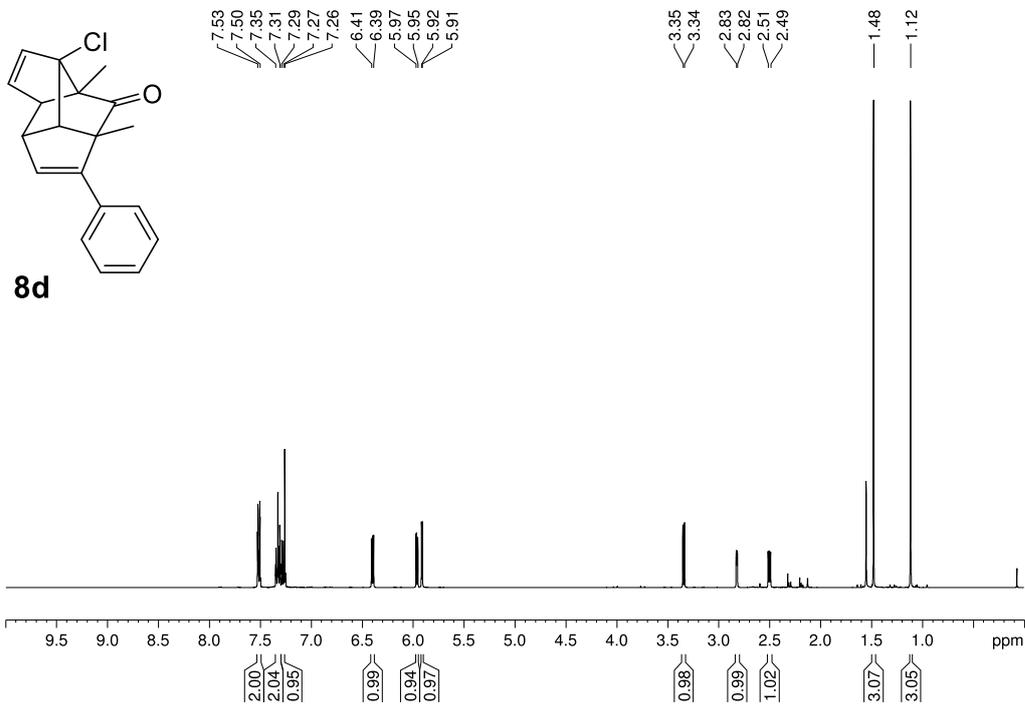
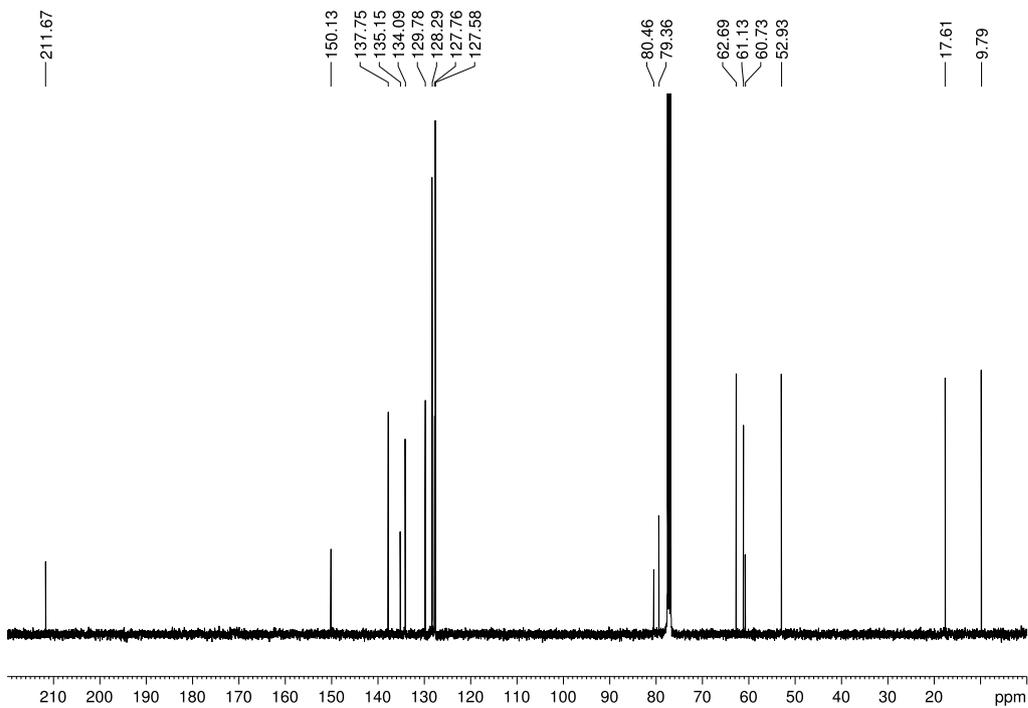
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 11e****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 11e**

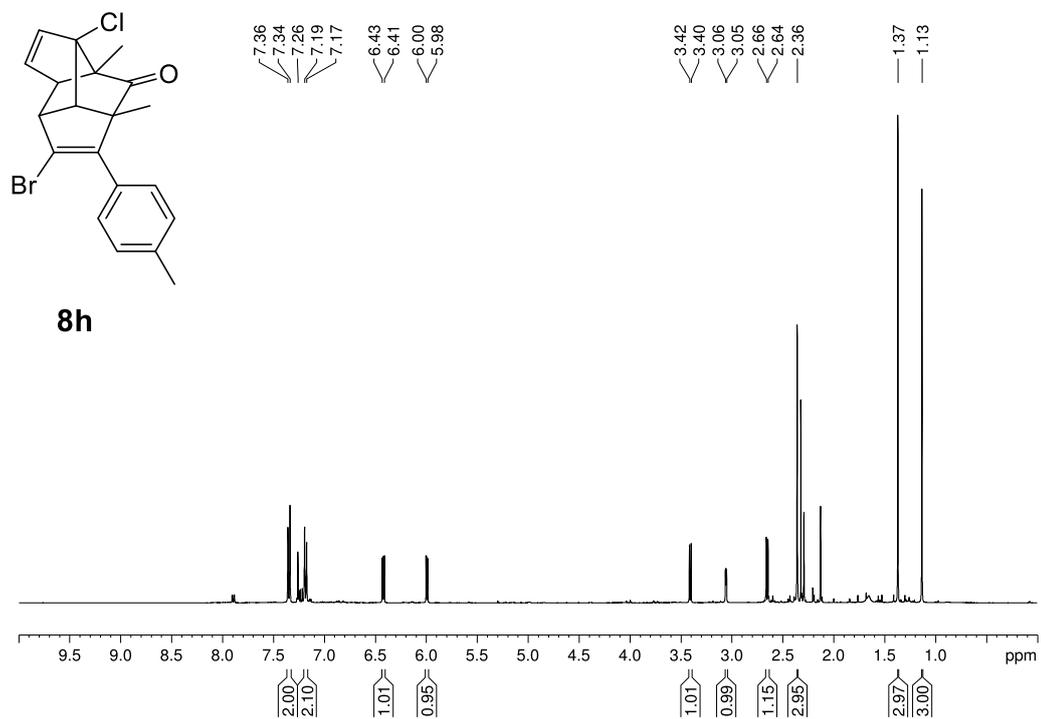
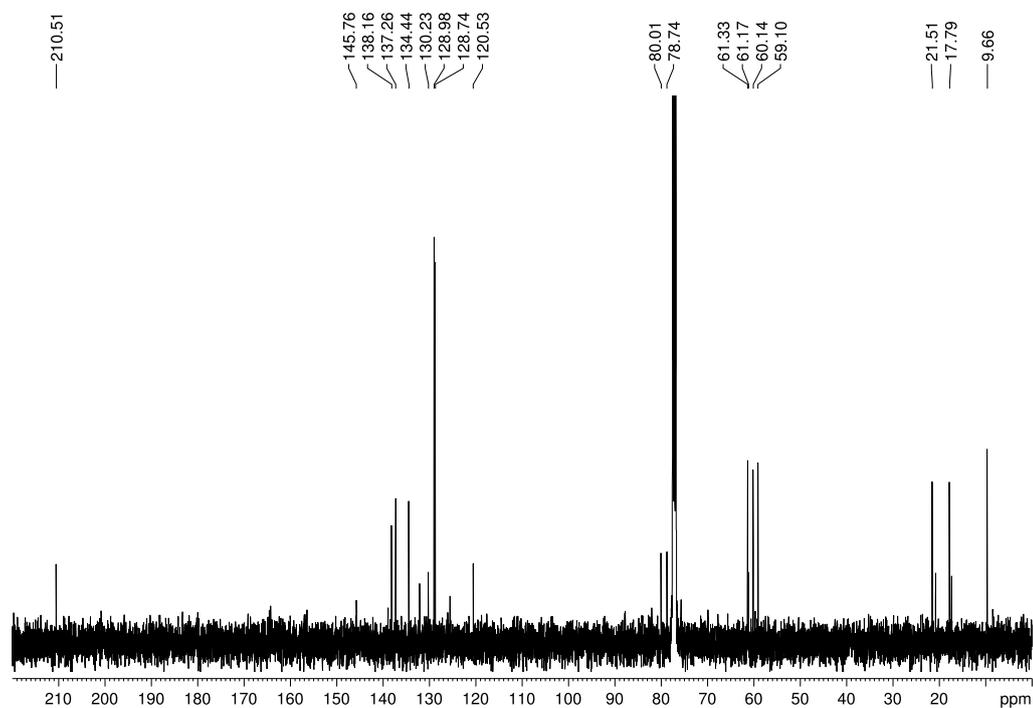
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 18****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 18**

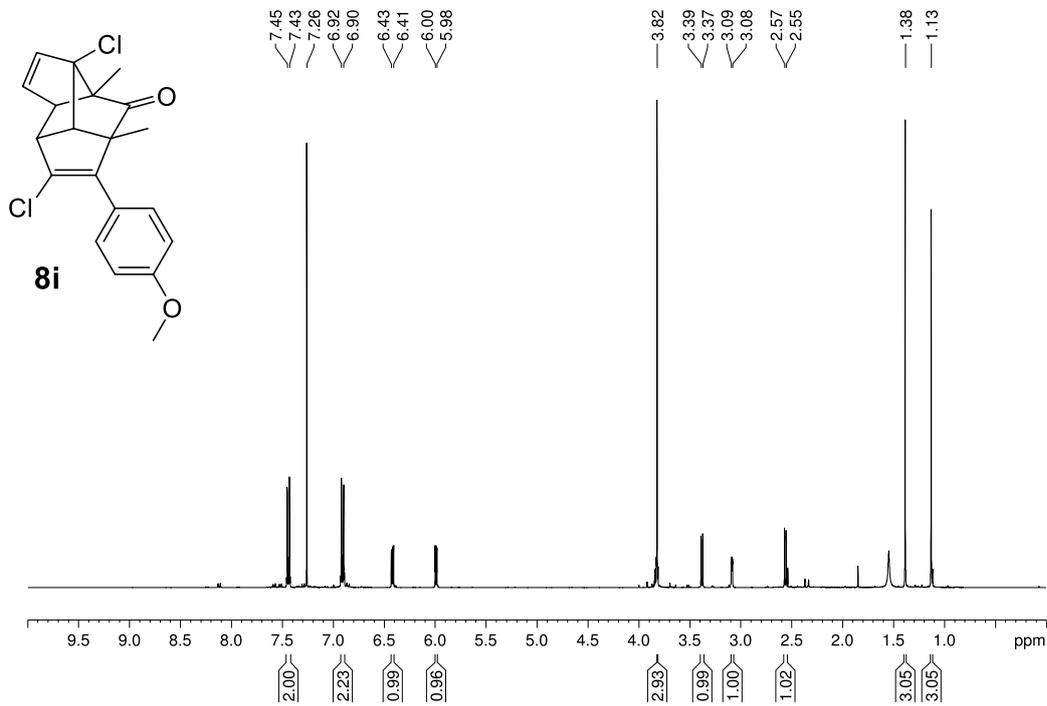
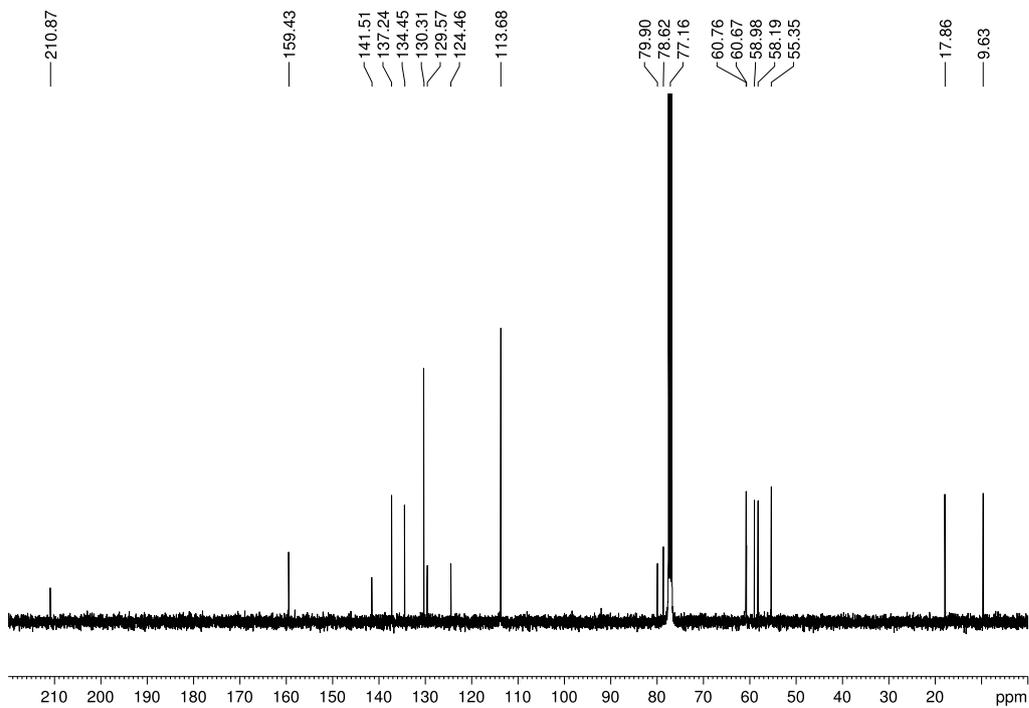
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **10a**** **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von **10a****

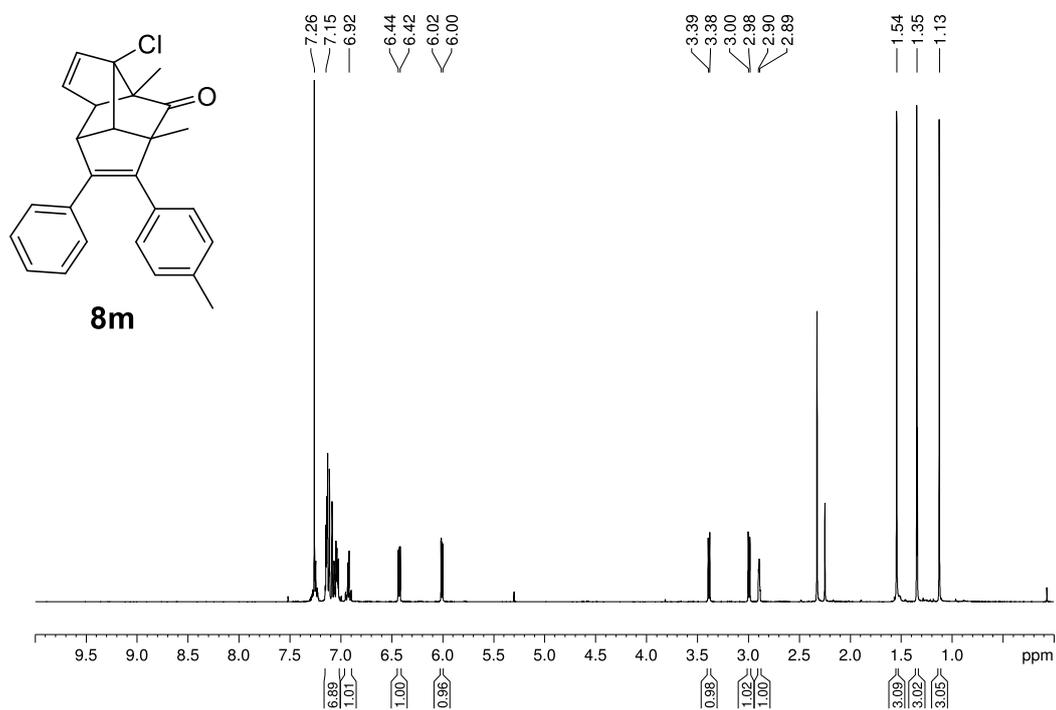
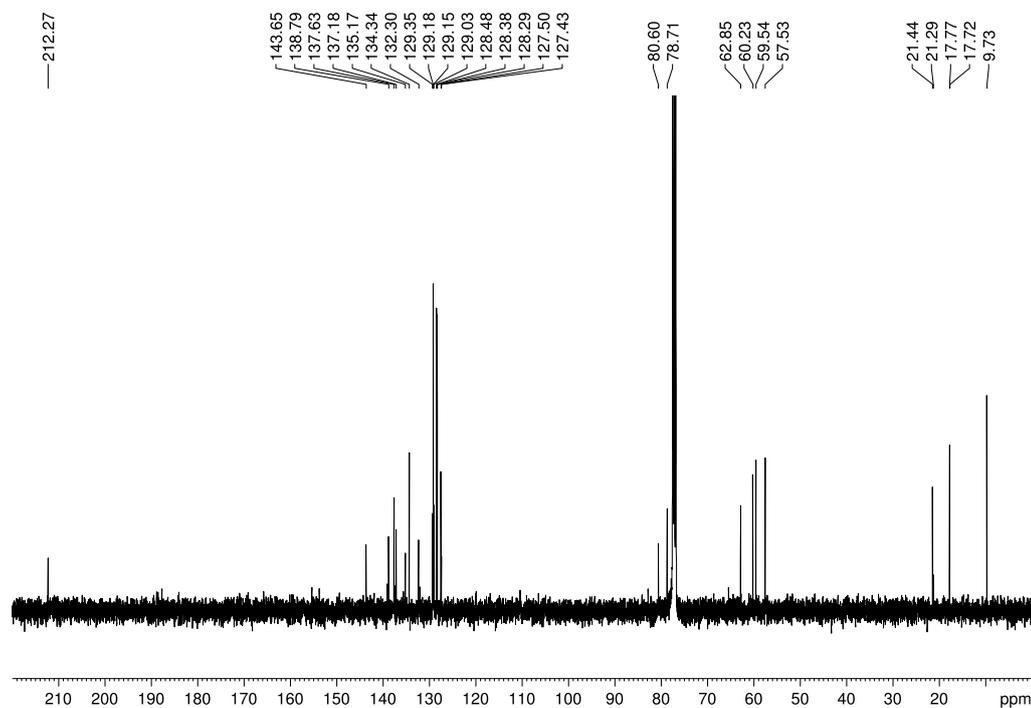
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **109**** **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von **109****

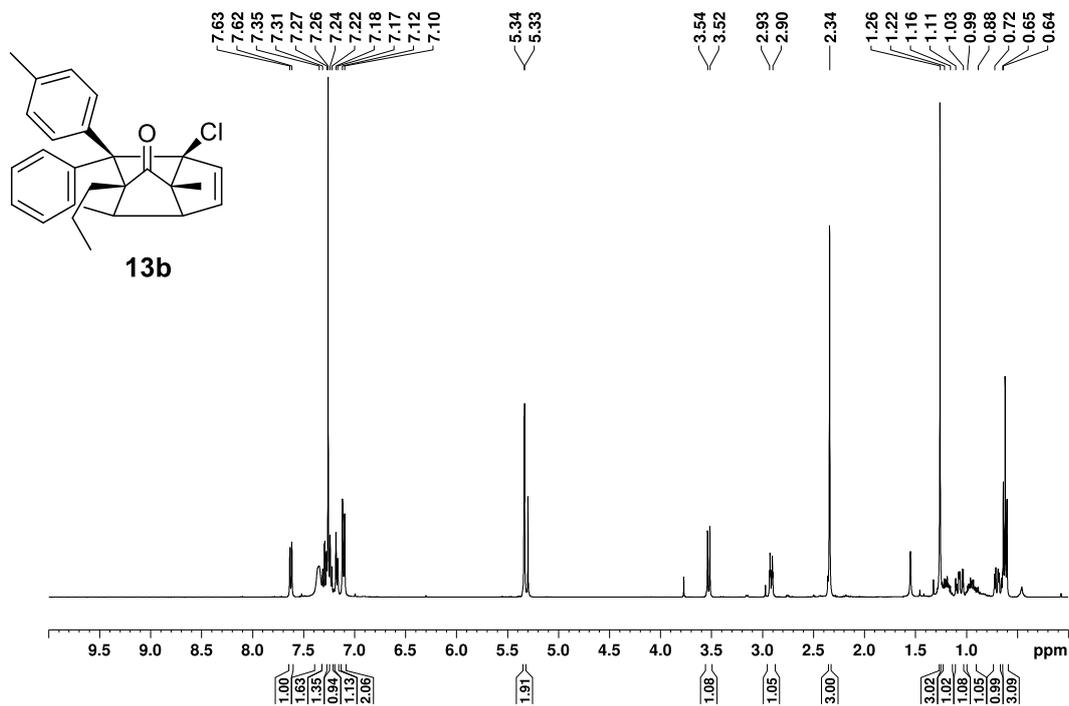
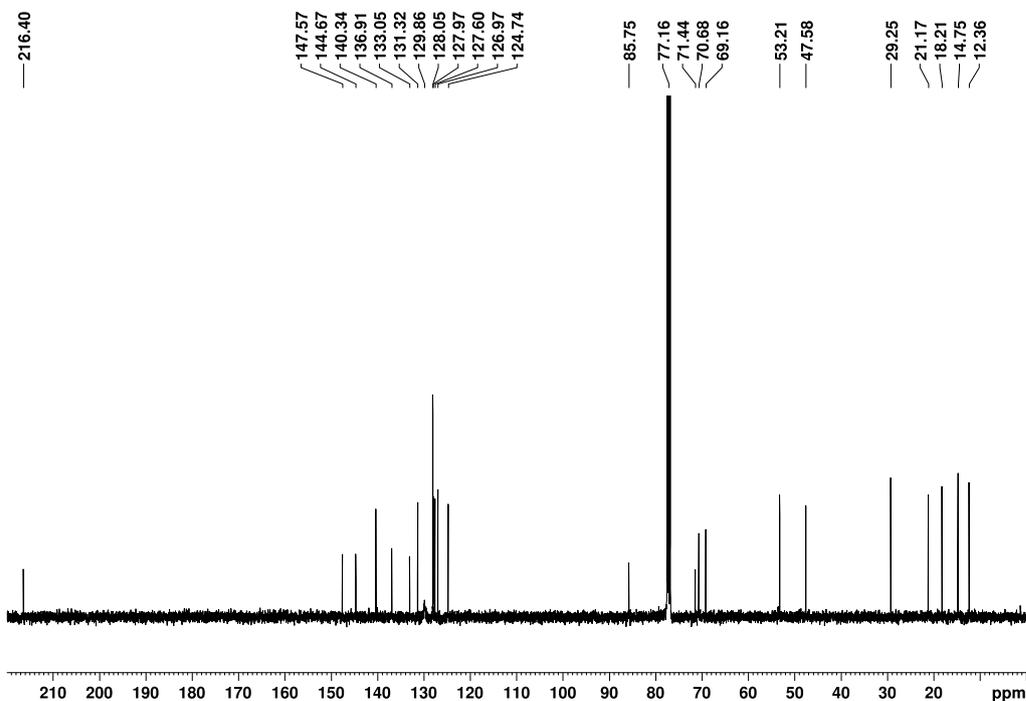
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **8a**** **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von **8a****

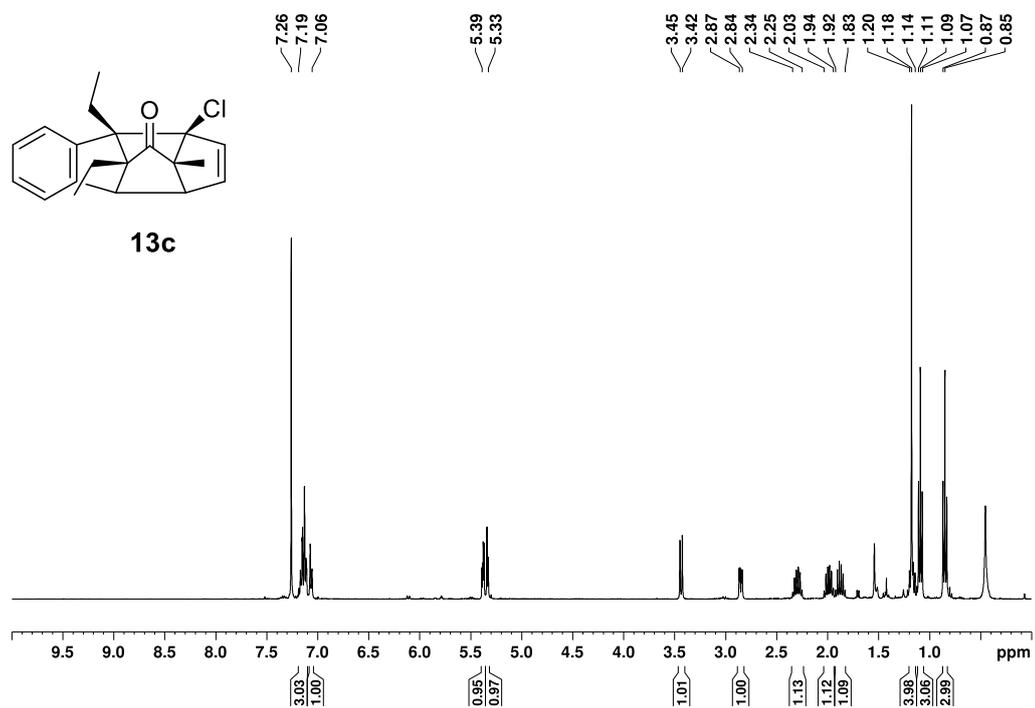
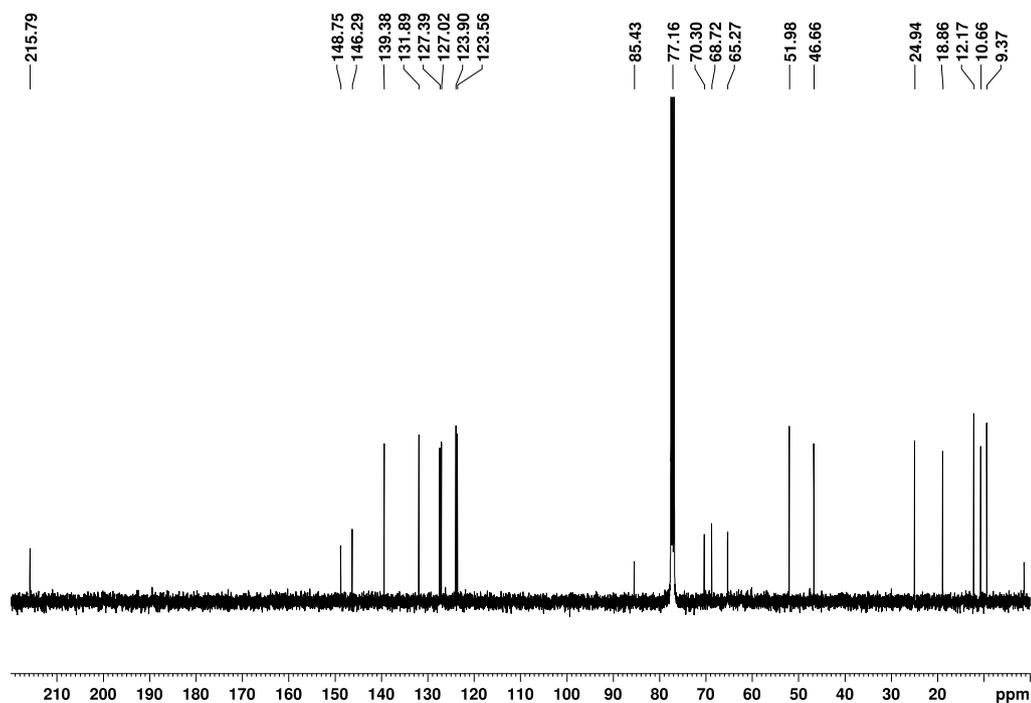
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 8d****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 8d**

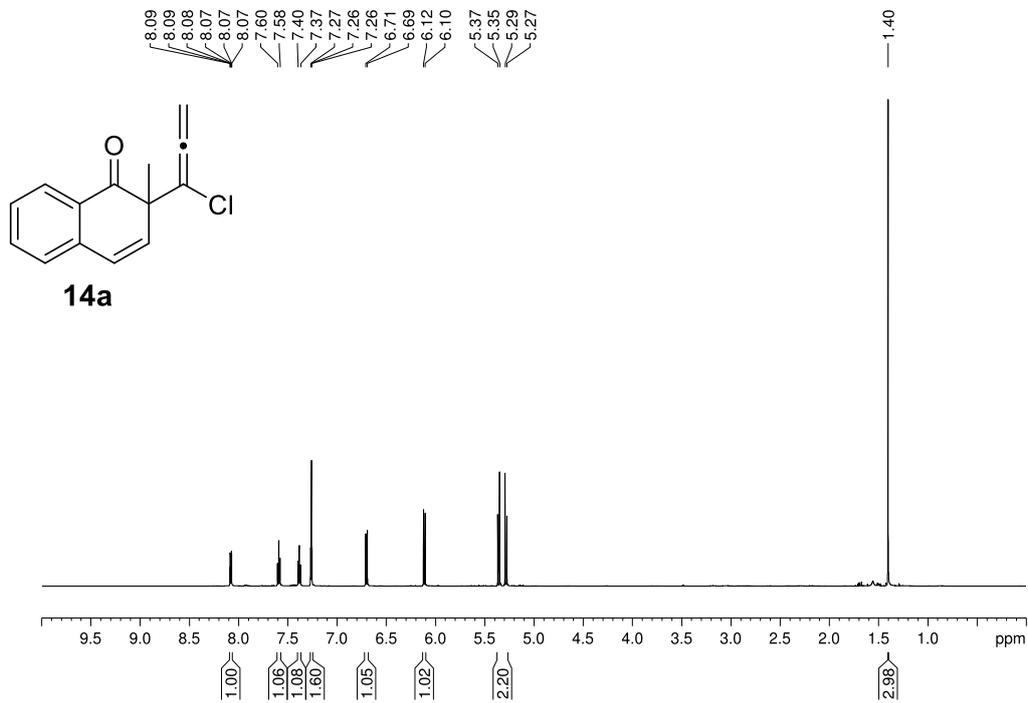
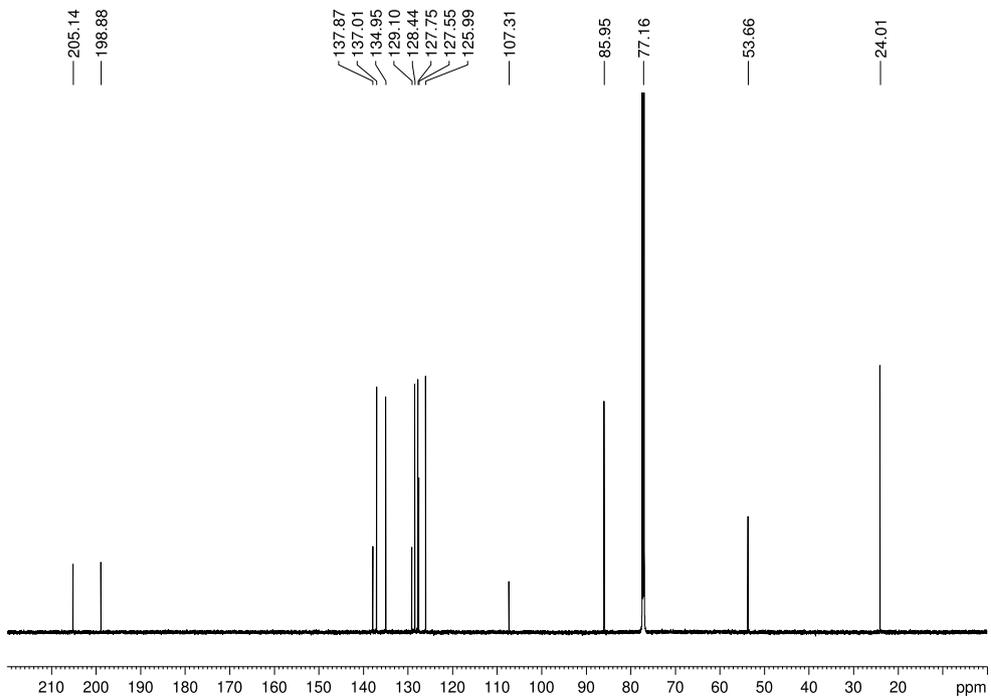
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 8h****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 8h**

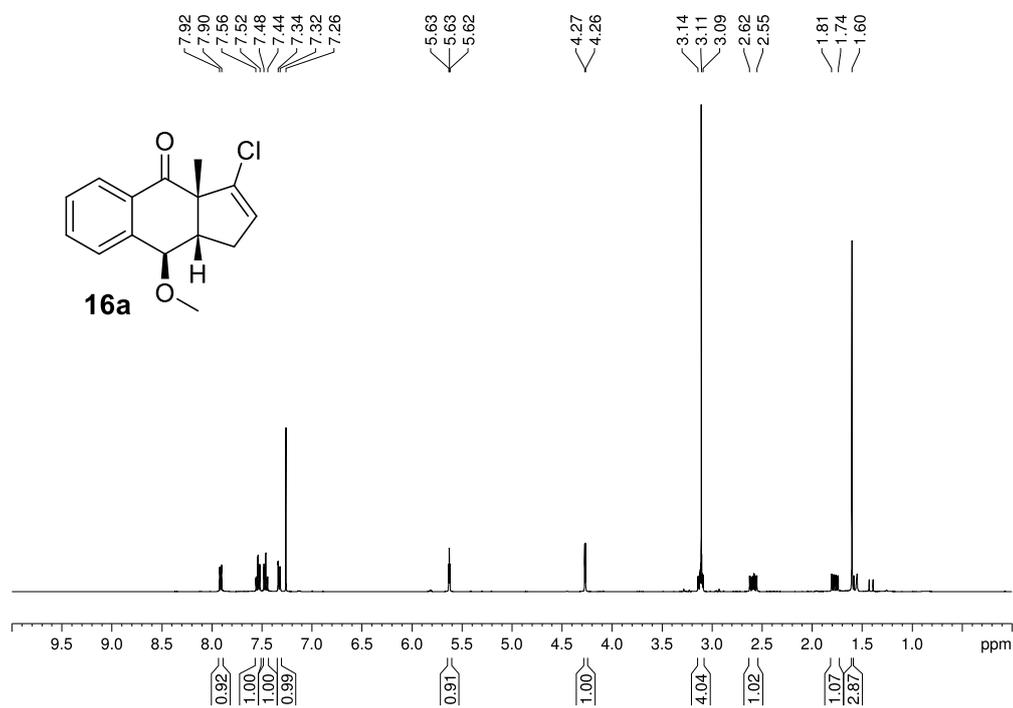
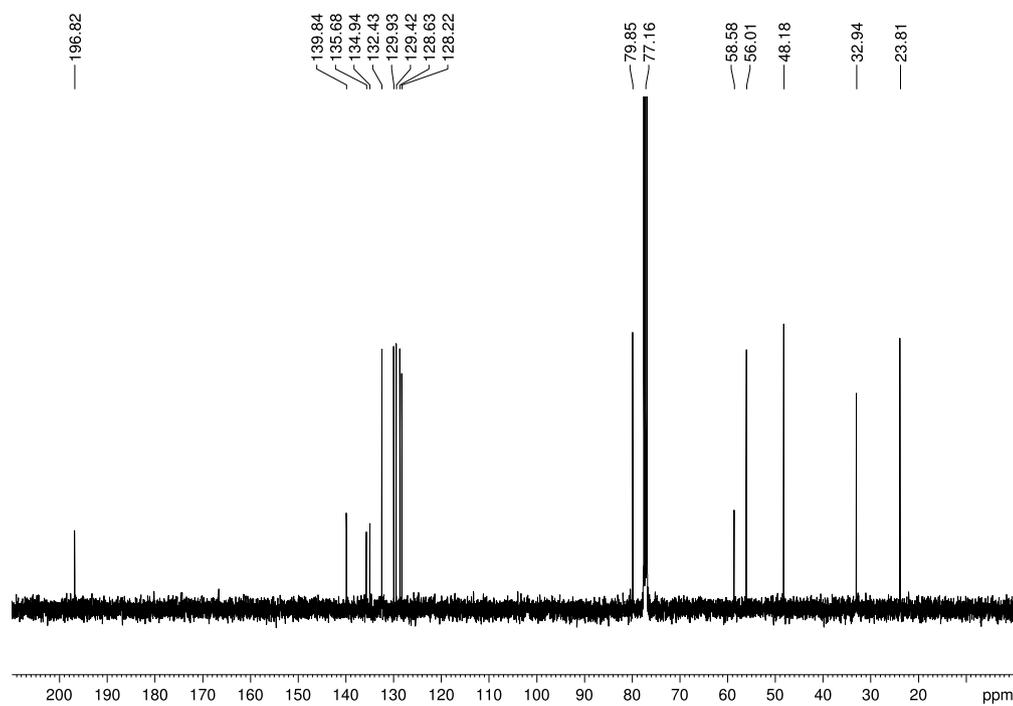
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 8i****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 8i**

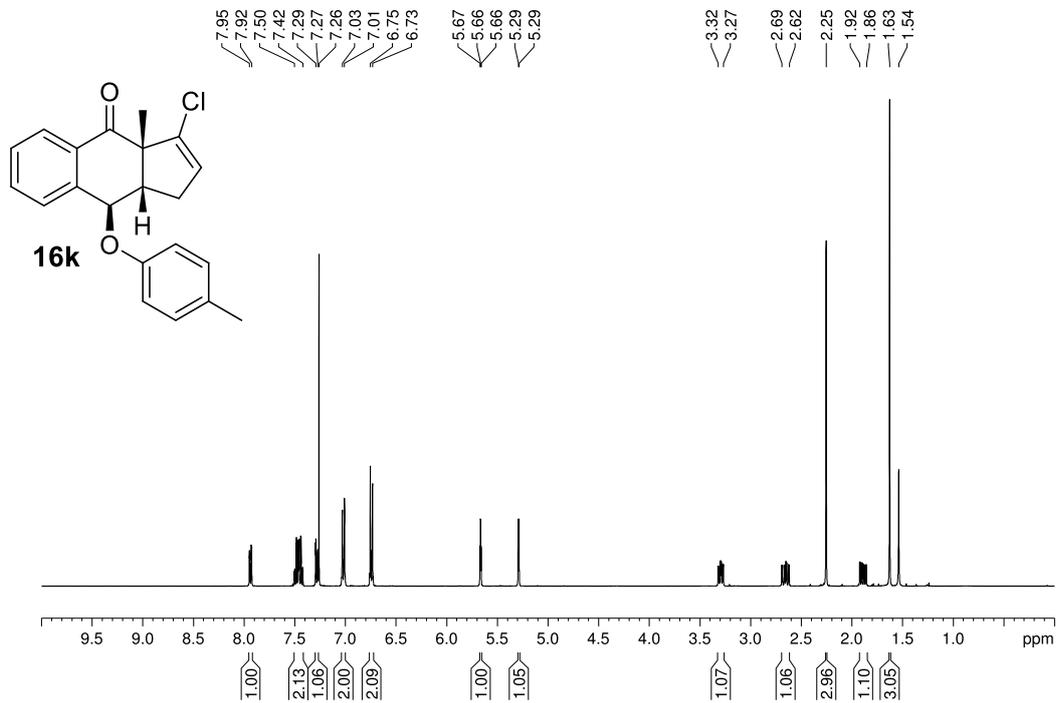
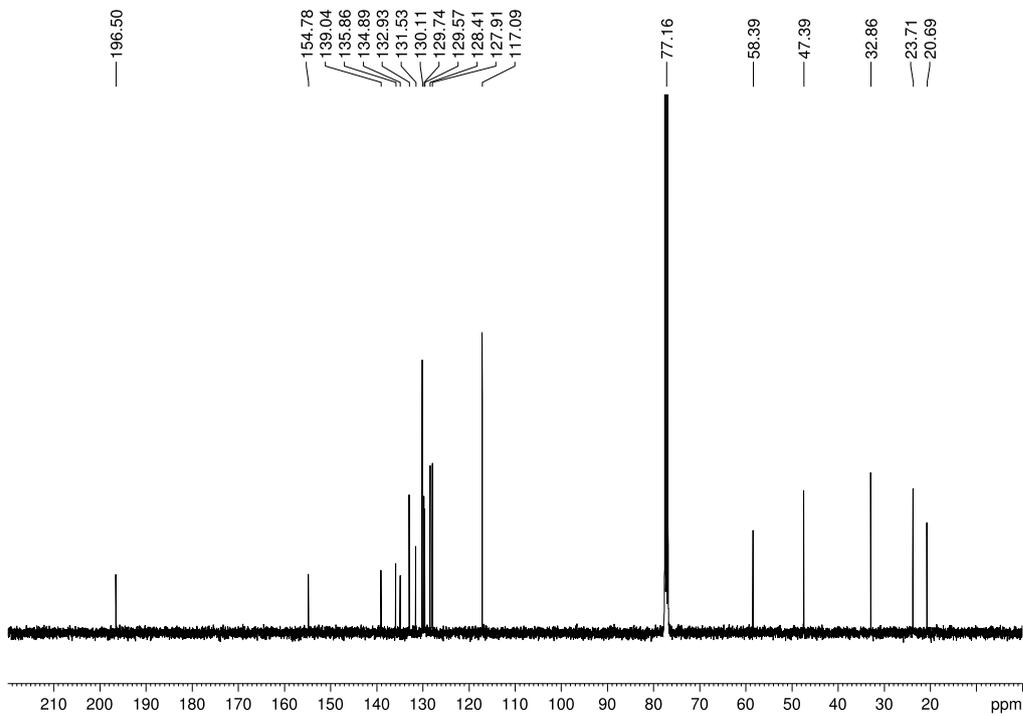
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **8m**** **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von **8m****

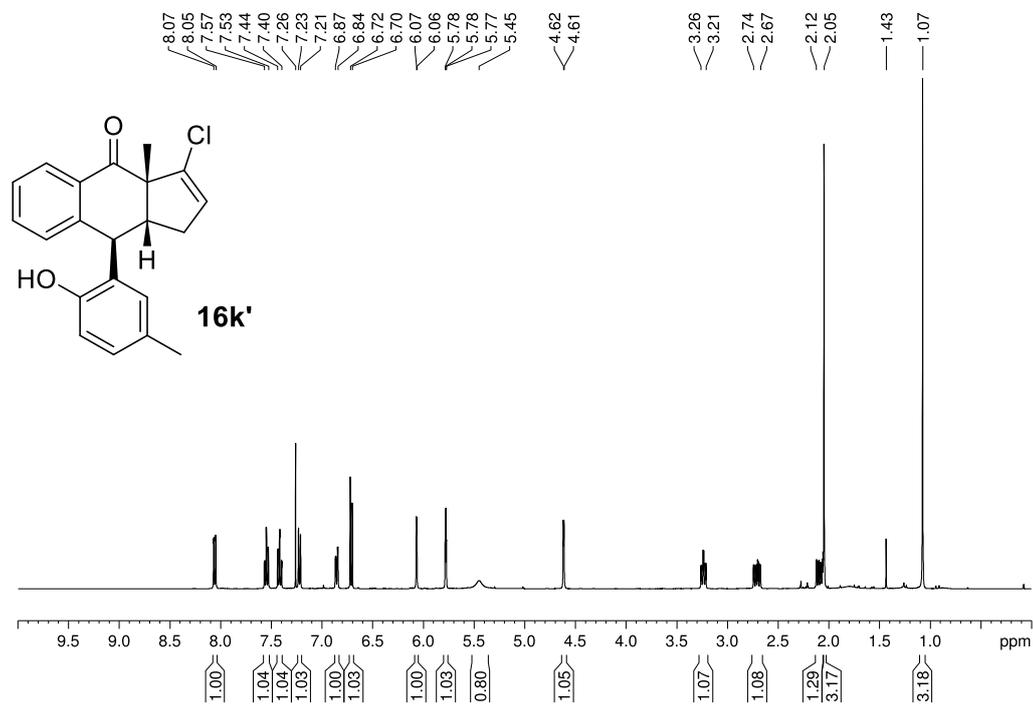
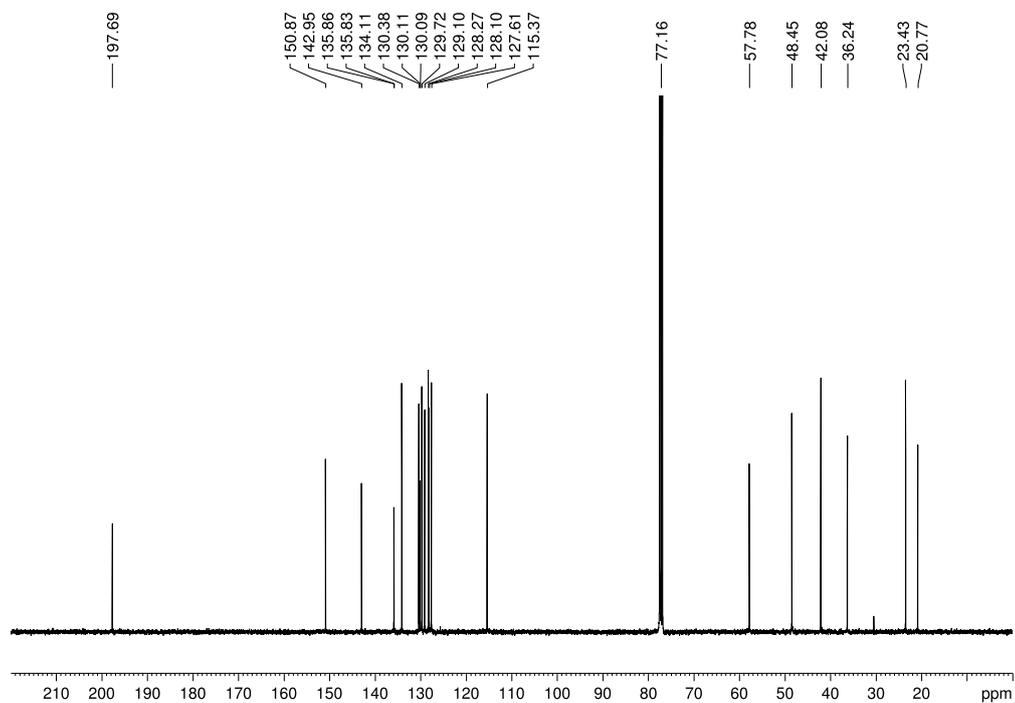
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **13b** $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von **13b**

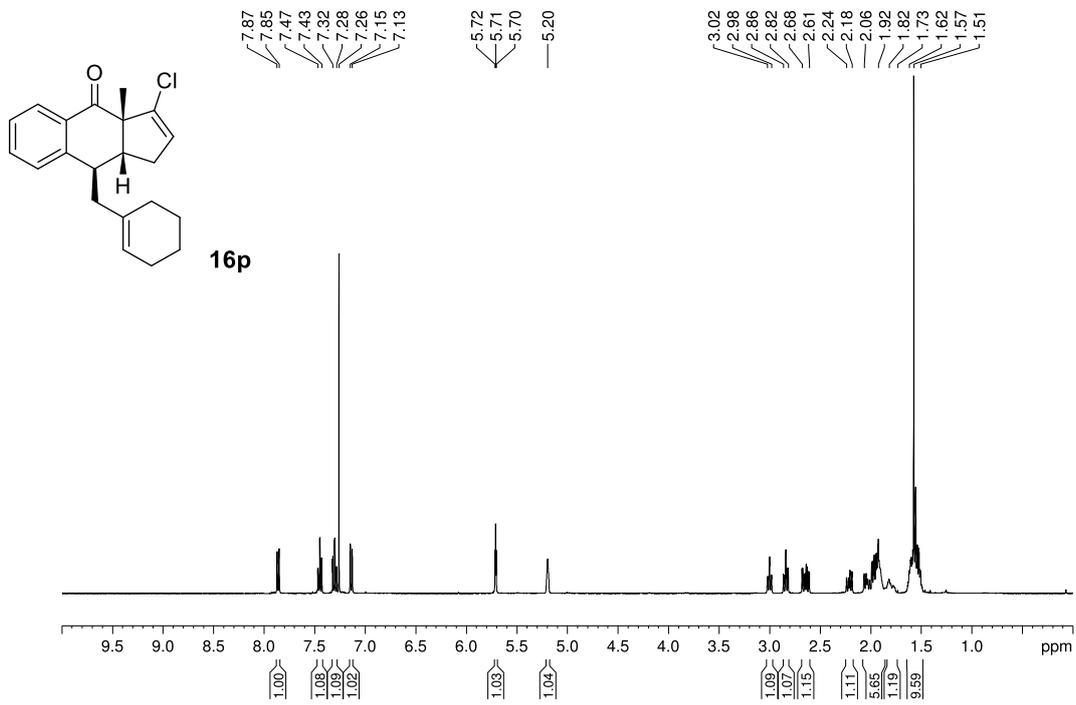
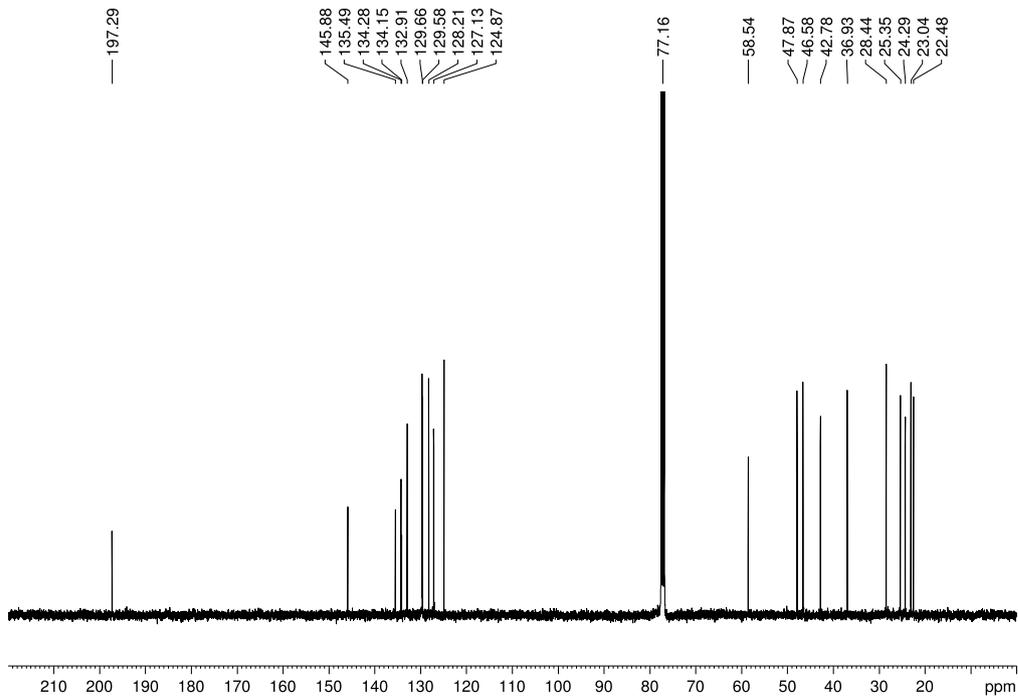
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **13c** $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von **13c**

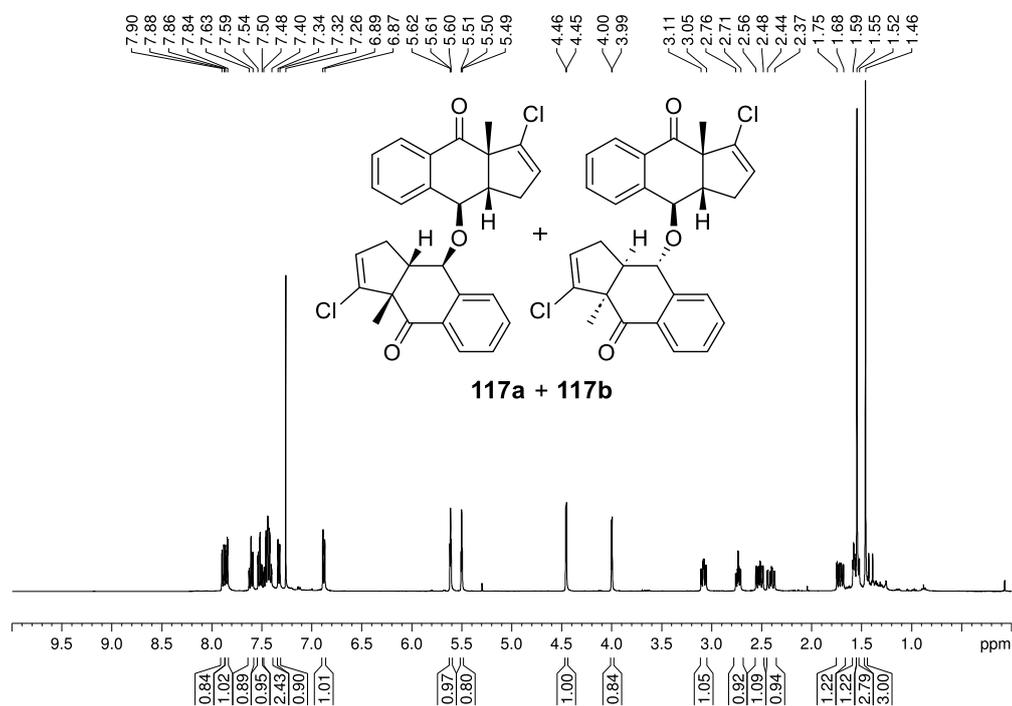
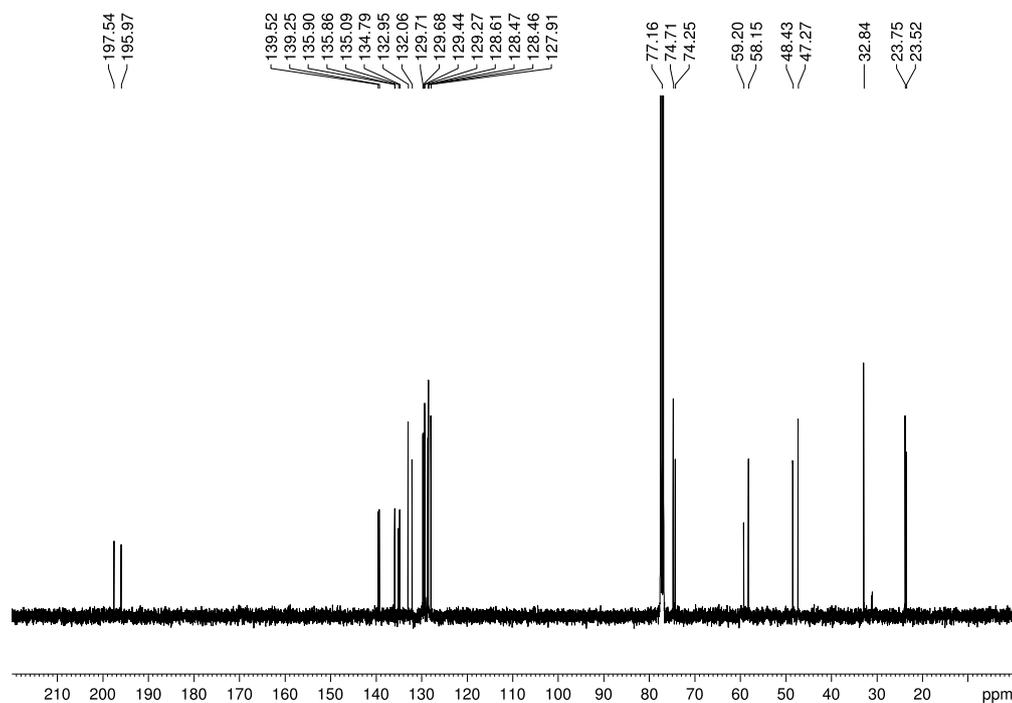
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 14a****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 14a**

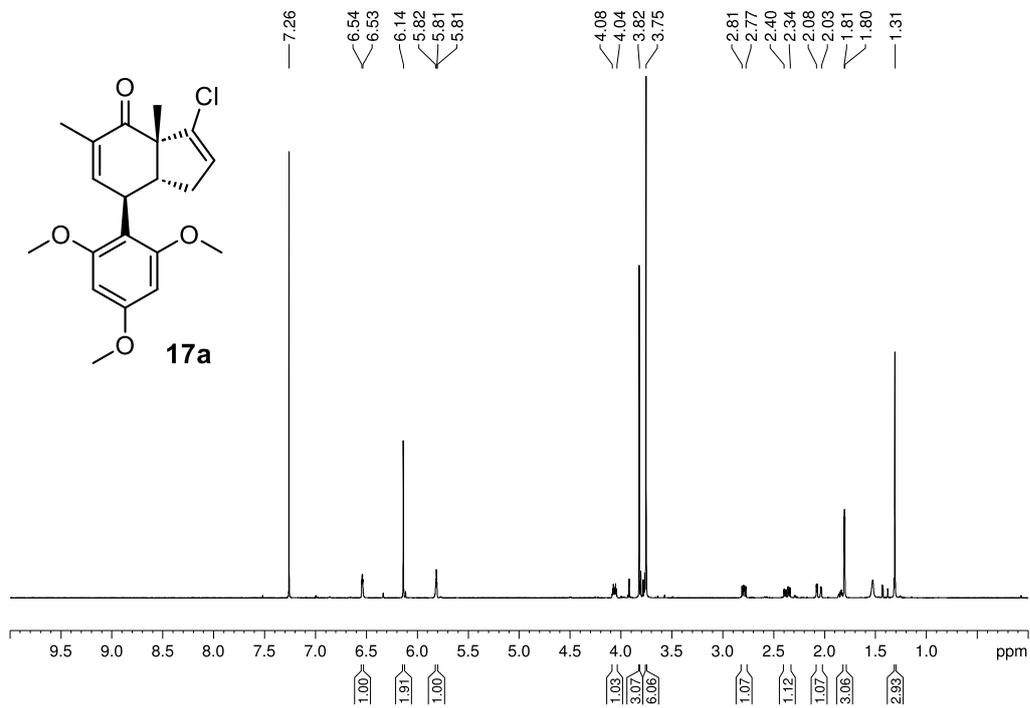
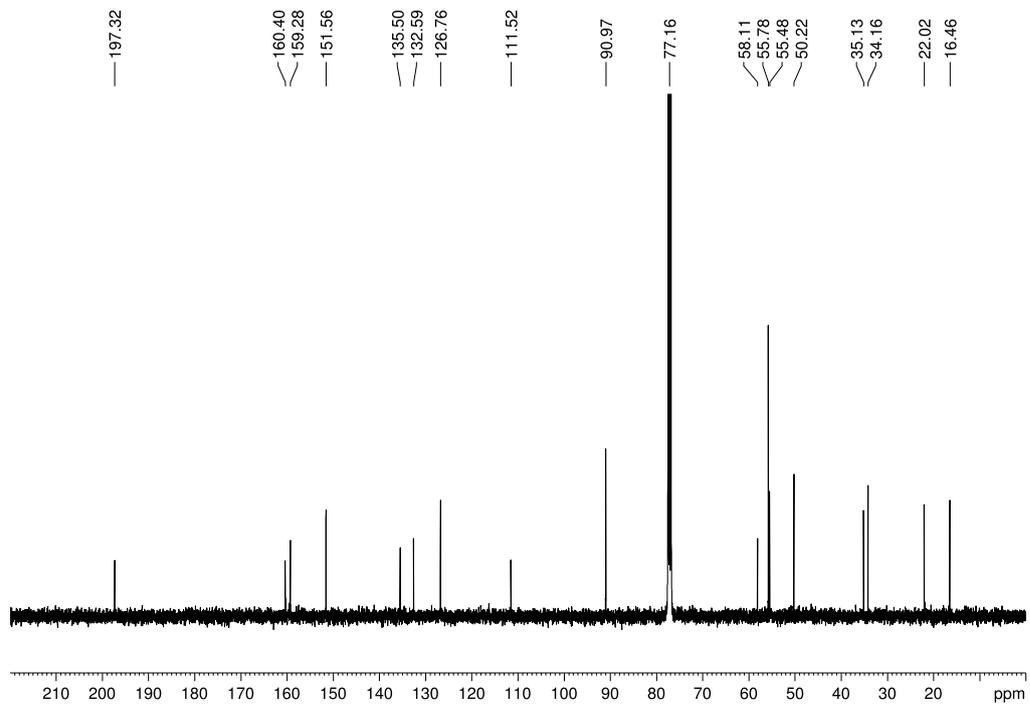
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **16a**** **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von **16a****

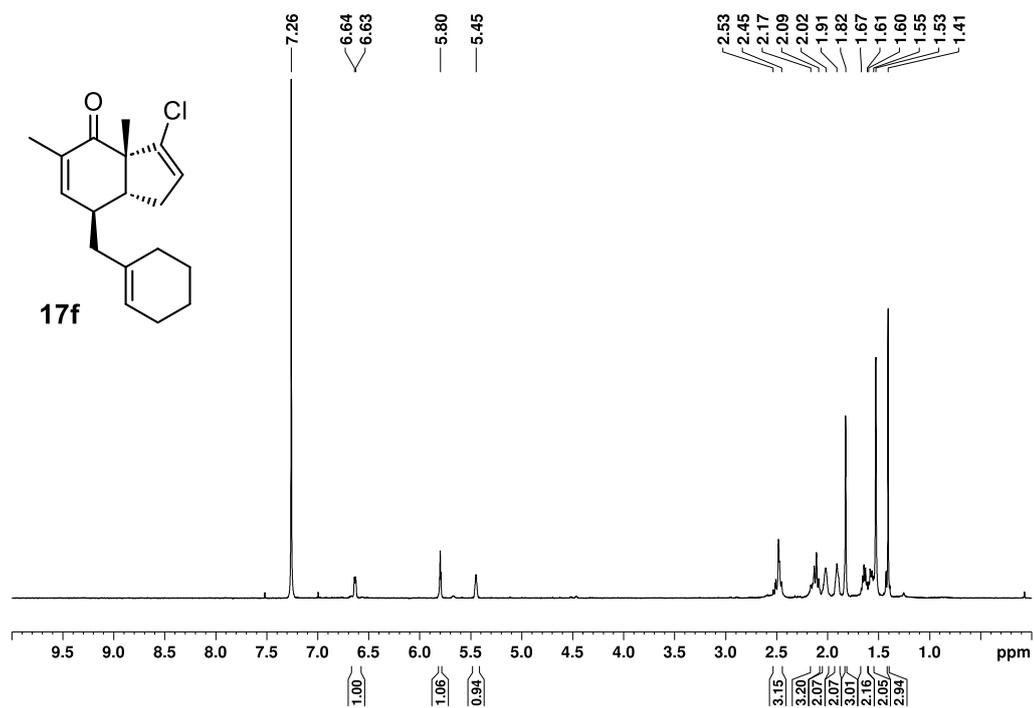
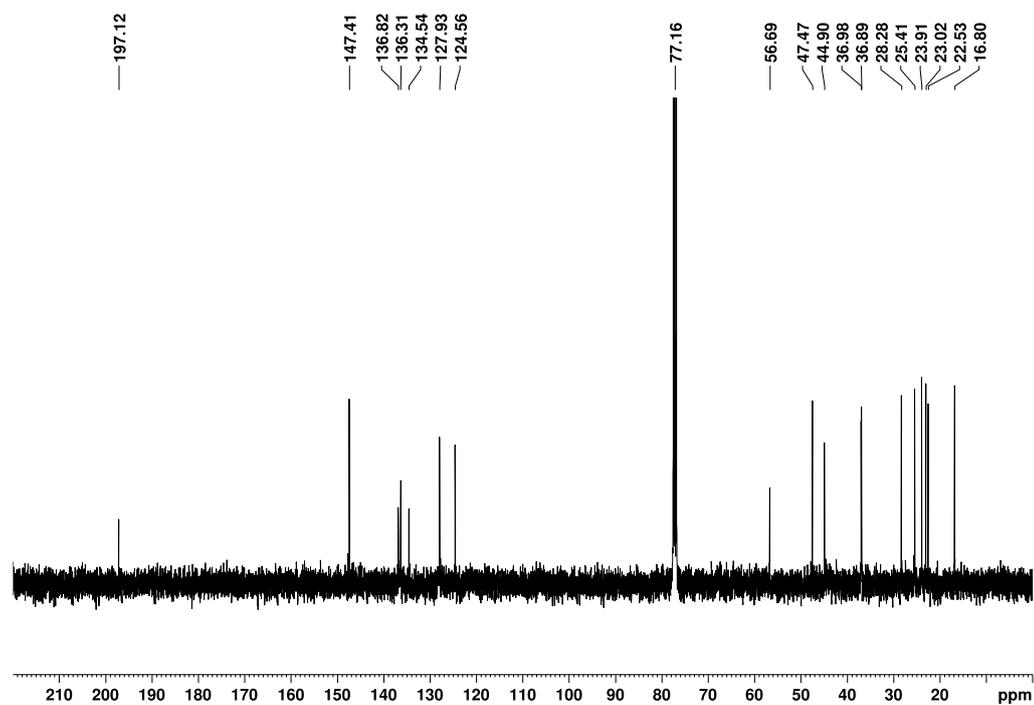
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 16k****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 16k**

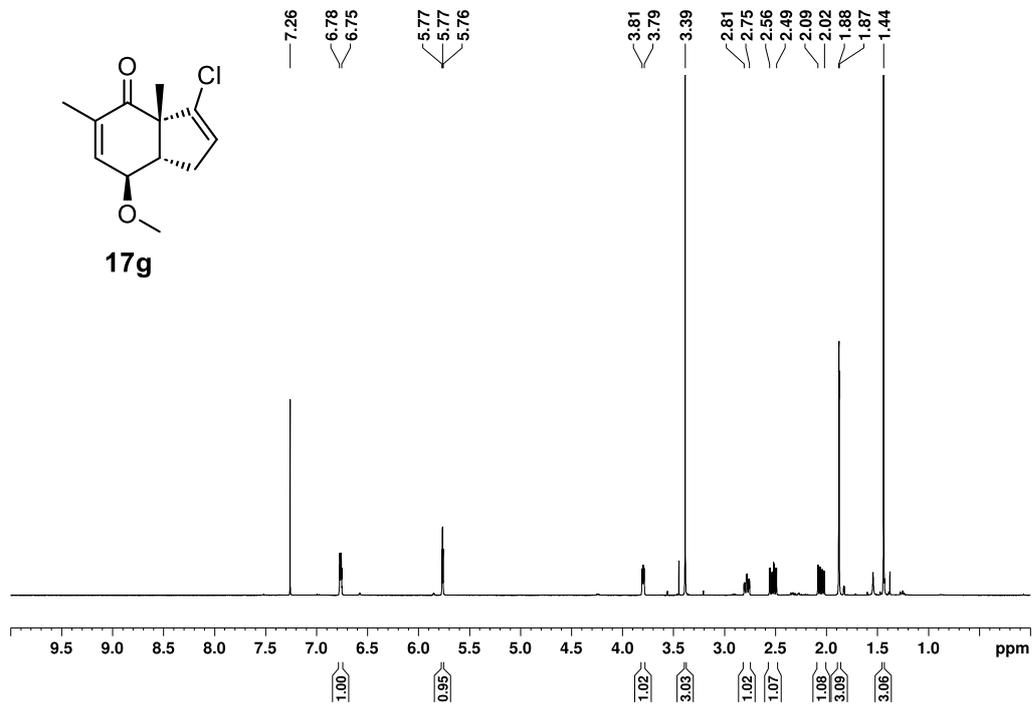
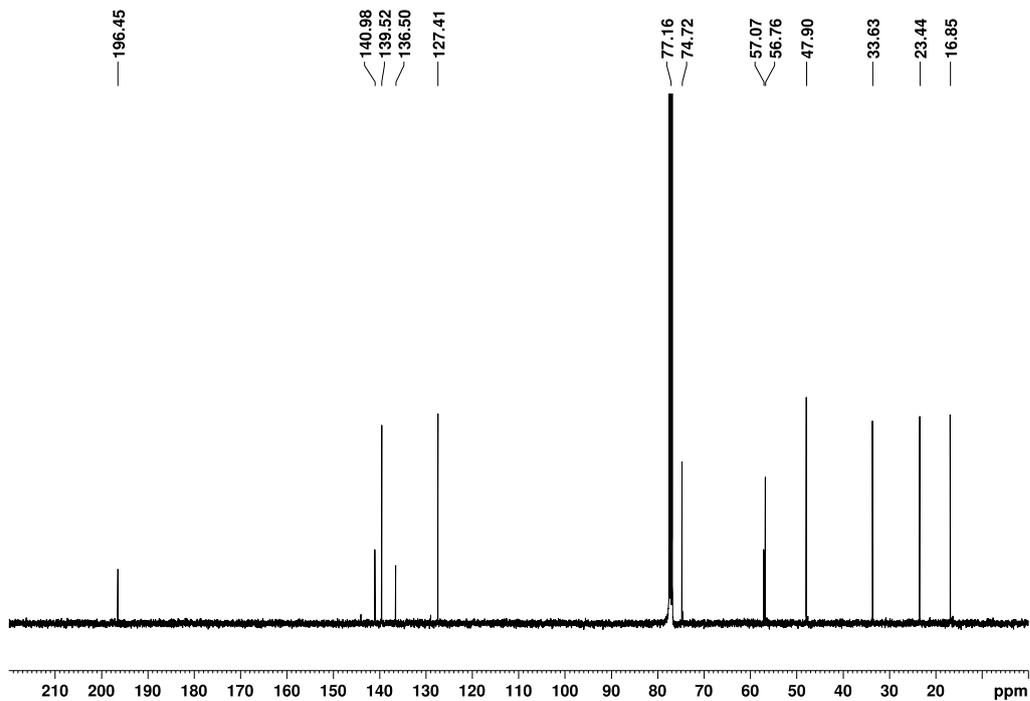
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 16k'****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 16k'**

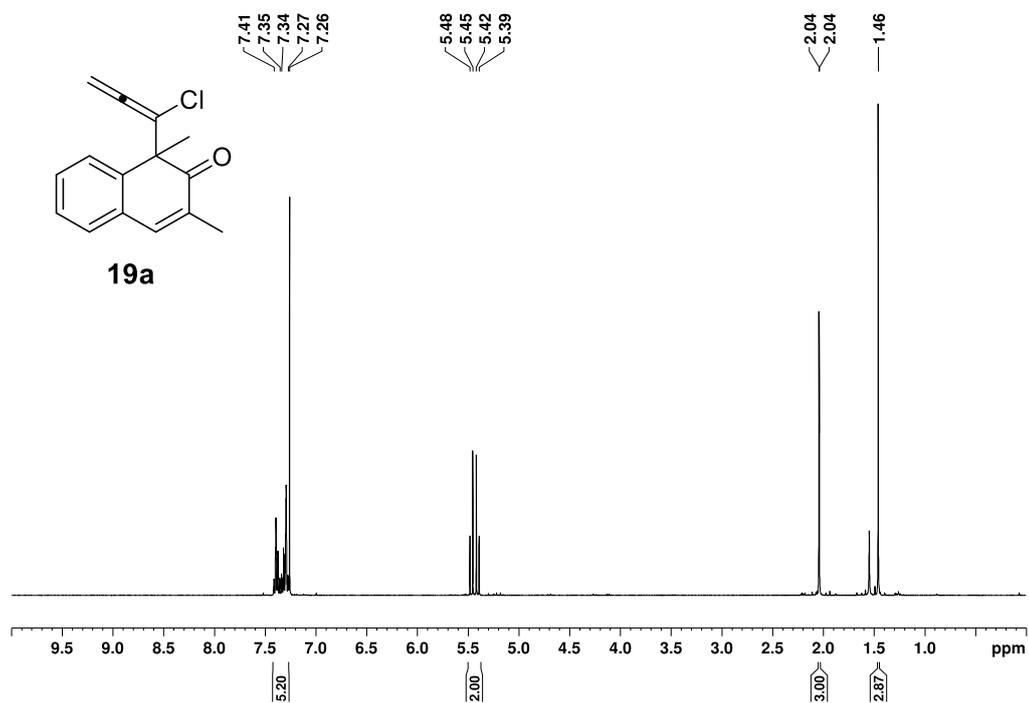
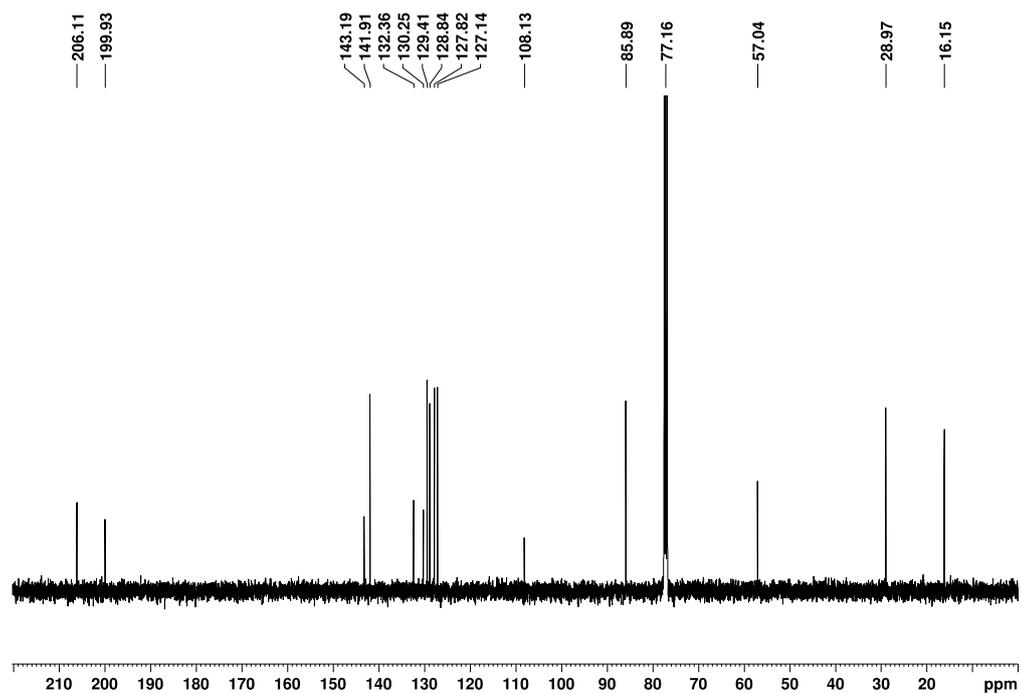
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 16p****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 16p**

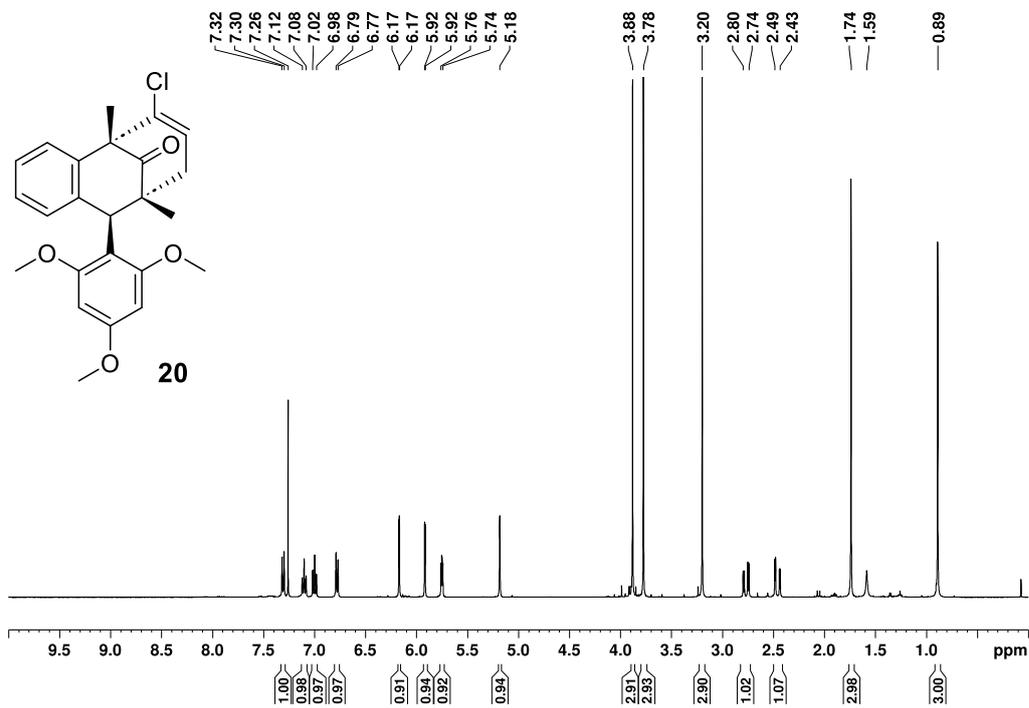
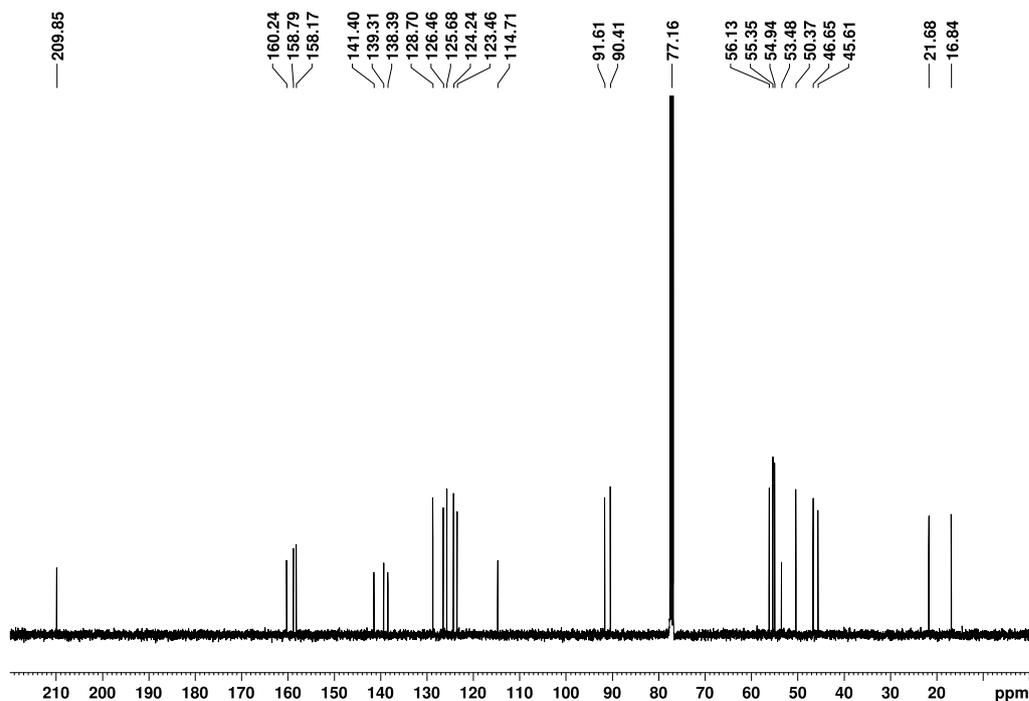
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 117a+117b****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 117a+117b**

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 17a****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 17a**

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 17f****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 17f**

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 17g****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 17g**

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 19a****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 19a**

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von 20****<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von 20**

Weitere NMR-Spektren können in der Supporting Information der Publikationen des Arbeitskreises gefunden werden.<sup>[1-2, 143]</sup>

## 7.2 Kristallstrukturdaten

### Kristallstrukturdaten des Polycyclus **8e**

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> ClO
Formula weight	310.80 Da
Density (calculated)	1.307 g·cm <sup>-3</sup>
<i>F</i> (000)	1312
Temperature	100(2) K
Crystal size	0.347 × 0.246 × 0.086 mm
Crystal appearance	Colourless tablet
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 26.456(3) Å <i>b</i> = 8.0530(10) Å <i>c</i> = 18.677(2) Å $\alpha$ = 90° $\beta$ = 127.427(3)° $\gamma$ = 90°
Volume	3159.8(7) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	8
Cell measurement reflections used	9175
Cell measurement $\theta$ min/max	4.21°/78.89°
Diffractometer control software	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Diffractometer measurement device	Bruker D8 Venture (Photon II detector)
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 3/Queen
$\theta$ range for data collection	4.208°–80.494°
Completeness to $\theta = 67.679^\circ$	100.0%
Completeness to $\theta_{\max} = 80.494^\circ$	99.2%
Index ranges	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 33 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Computing data reduction	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Absorption coefficient	2.115 mm <sup>-1</sup>
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Computation absorption correction	SADABS
Max./min. Transmission	0.75/0.62
<i>R</i> <sub>merg</sub> before/after correction	0.1183/0.0696
Computing structure solution	Bruker APEX3(v2017.3-0)
Computing structure refinement	SHELXL-2017/1 (Sheldrick, 2017)
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Reflections collected	91759
Independent reflections	3436

---

$R_{\text{int}}$	0.0454
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	3385
Restraints	0
Parameter	202
GooF	1.066
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2(F_{\text{obs}}^2) + (0.0560P)^2 + 2.8942P]$ where $P = (F_{\text{obs}}^2 + 2F_{\text{calc}}^2)/3$
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0362
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.1027
$R_1$ [all data]	0.0365
$wR_2$ [all data]	0.1030
Absolute structure parameter	
Largest diff. peak and hole	0.626/-0.289

---

### **7.3 Lebenslauf**

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.