

# Multikomponentenreaktionen in der Synthese neuartiger heterocyclischer Verbindungen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels eines Doktors der Naturwissenschaften - Dr. rer. nat. angenommene Dissertation

von

Dipl.-Chem. Almuth Schwäblein geboren am 04.11.1983 in Wittmund

Oldenburg, August 2011

Erstreferent:Prof. Dr. Jürgen MartensKorreferent:Prof. Dr. Jens ChristoffersTag der Disputation:18. Juli 2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2008 bis März 2011 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Martens am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität angefertigt.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Jürgen Martens für die gewährte Freiheit in der Gestaltung meiner Arbeit, die zahlreichen Anregungen sowie die engagierte Unterstützung bedanken.

Herrn Prof. Dr. Jens Christoffers danke ich für die freundliche Übernahme des zweiten Gutachtens.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Katharina Johannes, Pasqual Ullrich und Tuan Anh Tran für die wunderschöne gemeinsame Zeit in Büro und Labor. Für das Korrekturlesen danke ich vor allem Frau Dr. Katharina Johannes.

Für die gewissenhafte Durchführung einiger Experimente danke ich Ludmila Hermann, Annika Ostermann, Lena Albers, Elena Oltmann, Denis Kröger sowie Alexander Weiz.

Herrn Prof. Dr. Harald Gröger und dessen Arbeitskreis an der Universität Erlangen danke ich für die Möglichkeit der Durchführung einiger Experimente und die sehr freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis.

Ferner gebührt mein Dank allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die angenehme Arbeitsatmosphäre: Timo Stalling, Dr. Knut Schulz, Dr. Martin Watzke, Wiebke Germer, Robert von Rönn und Natalia Krom.

Für die Durchführung der analytischen Untersuchungen danke ich Frau Marlies Rundhagen, Herrn Dieter Neemeyer, Andrea Tschirne und Dipl.-Ing. Francesco Fabbretti sowie Herrn Dipl.-Chem. Wolfgang Saak und Herrn Dipl.-Chem. Detlev Haase für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Der Heinz Neumüller-Stiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung in Form eines Doktorandenstipendiums.

Meiner Familie, meinem Freund und meinen Freunden danke ich für Ihre Unterstützung in jeder Lebenslage.

## Publikation

Almuth Schwäblein, Jürgen Martens: "First Synthesis of  $\alpha$ , $\beta$ -Unsaturated Lactones with High Diversity through the Passerini Reaction and Ring-Closing Metathesis (RCM)", *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, DOI: 10.1002/ejoc.201100160 im Druck.

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zur Synthese neuer heterocyclischer Strukturen vorgestellt. Hierzu wird das Prinzip der Kombination von Mehrkomponentenreaktion und diverser Folgereaktionen herangezogen.

Durch die Verwendung von bifunktionalen Edukten in Mehrkomponentenreaktionen werden zahlreiche Produkte zugänglich. Durch den Einsatz von Allylketonen, endständig ungesättigten Carbonsäuren und Allylisocyaniden in der Passerini-Reaktion gelingt der Zugang zu  $\alpha$ -Acyloxycarboxamiden. Dieser können in einer anschließenden Ringschlussmetathese in  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Lactone überführt werden, welche wiederum als Michael-Akzeptor fungieren können.

Als weitere Mehrkomponentenreaktion wird die Ugi-Reaktion vorgestellt. Mithilfe dieser Reaktion gelingt die Synthese diverser Diamide. Auch hier bietet sich der Einsatz von bifunktionalen Edukten an, um Folgereaktionen durchführen zu können.

Ein weiteres Kapitel beschäftigt sich mit der Darstellung von *N*,*S*-heterocyclischen Iminen, den 3-Thiazolinen. Sie enthalten eine reaktive C=N-Doppelbindung und eignen sich daher als Ausgangsstoffe für zahlreiche Additionsreaktionen. Hierbei gebildete Produkte zeichnen sich durch unterschiedliche Lactamstrukturen aus.

## Abstract

The following doctoral thesis describes a new option to synthesize novel heterocyclic compounds by the combination of a multicomponent reaction and different further reactions. Especially the uses of bifunctional starting materials in multicomponent reactions open a spectrum of modifications. By the use of allylketones, unsaturated carboxylic acids and allylisocyanids in a PASSERINI-3-component reaction  $\alpha$ -acyloxycarboxamides were synthesize. These molecules were transformed by a ring closing metathesis to  $\alpha,\beta$ -unsaturated lactones, which can act as a MICHAEL-aceptor. Furthermore the synthesis of diamides by the UGI-reaction is presented. Bifunctional starting materials are used for the same reason to aim further reactions. Another chapter is concentrated on the preparation of N,S-heterocycloc imines, named 3-thiazolines. Due to their reactive iminic double bond, these compounds are suited as starting materials in different addition reactions. The aspred products are characterized by different lactam structures.

1 Einleitung1
2 Zielsetzung
3 Mehrkomponentenreaktionen4
3.1 Literaturübersicht
3.2 Historischer Überblick über Multikomponentenreaktionen5
3.3 Isocyanide7
3.3.1 Benzylisocyanid7
3.3.2 Allylisocyanid
3.3.3 Isocyanoessigsäureallylester10
4 Kombination:
PASSERINI-Reaktion und Ringschlussmetathese11
4.1 PASSERINI-Reaktion11
4.1.1 Einleitung11
4.1.2 Mechanistische Betrachtung
4.1.3 Eigene Ergebnisse15
4.1.3.1 PASSERINI-Produkte mit Allylisocyanid15
4.2 Ringschlussmetathese19
4.2.1 Einleitung19
4.2.2 Synthese von achtgliedrigen cyclischen Systemen21
4.2.3 Eigene Ergebnisse22
4.3 PASSERINI-Produkte mit Allylketonen22
4.3.1 Synthese von Allylketonen via BARBIER-GRIGNARD-analoger Reaktion23
4.3.2 Mechanistische Betrachtung
4.3.3 Eigene Ergebnisse
4.3.3.1PASSERINI-Produkte mit Allylketonen
4.4 Ringschlussmetathese
4.4.1 Eigene Ergebnisse
4.5 Derivatisierung
5 Kombination:
UGI-4-K-Reaktion und Ringschlussmetathese
5.1 UGI-4-Komponenten-Reaktion

5.1.1 Einleitung
5.1.2 Mechanistische Betrachtung
5.1.3 Eigene Ergebnisse
5.1.3.1 UGI-Produkte mit einer endständigen Olefingruppe
5.1.3.2 UGI-Produkte mit zwei endständigen Olefingruppen42
5.2 Ringschlussmetathese
6 Die Asinger-Reaktion zur 3-Thiazolinsynthese
6.1 Einleitung52
6.2 Mechanistische Betrachtung
6.3 Nomenklatur
6.4 Eigene Ergebnisse
7 Kombination: UGI-3-Komponenten-Reaktion und
Ringschlussmetathese
7.1 Ugi-3-Komponenten-Reaktion58
7.1.1 Einleitung
7.1.2 Mechanistische Betrachtung58
7.1.3 Eigene Ergebnisse
7.1.3.1UGI-Produkte mit einer endständigen Olefingruppe59
7.1.3.2 UGI-Produkte mit zwei endständigen Olefingruppen62
7.2 Ringschlussmetathese67
8Darstellung der γ-Oxavalerolactame74
8.1Einleitung74
8.2 Mechanistische Betrachtung
8.3 Eigene Ergebnisse76
9 Ausblick:
Versuche zur enantioselektiven Veresterung von N-Acetyl-4-
hydroxy-3-thiazolidinen79
9.1 Säurechloridaddition
9.2 Mechanistische Betrachtung
9.3 Eigene Ergebnisse81
9.4 Biokatalysatoren in der organischen Synthese83
9.4.1 Einleitung

9.4.2 Lipasen
9.4.3 Lipasen in der organischen Synthese
10 Zusammenfassung
11 Experimenteller Teil91
11.1 Allgemeine Verfahren91
11.1.1 Abkürzungen91
11.1.2 Analytische Verfahren91
11.1.3 Chromatographie93
11.1.4 Schutzgas und Lösungsmittel93
11.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften95
11.3 Darstellung der Edukte98
11.4 Darstellung der α-Hydroxycarboxamide aus Allylisocyaniden109
11.5 Darstellung der α-Hydroxycarboxamide aus Allylketonen120
11.6 Darstellung der α,β-ungesättigten δ-Lactone136
11.7 Derivatisierung eines α,β-ungesättigten δ-Lactons146
11.8 Darstellung von α-Aminoacylamid-Derivaten148
11.9 Darstellung der 3-Thiazoline166
11.10 Darstellung von Carboxamiden 6 via U-3CR170
11.11 Metatheseprodukte
11.12 Darstellung der γ-Oxavalerolactame190
11.13 Darstellung der 4-Hydroxythiazolidine201
12 Anhang205
12.1 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 2i205
12.2 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 3g211
12.3 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 4215
12.4 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 10i225
12.4 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 10j
13 Literaturverzeichnis

## **1 Einleitung**

Das Interesse an neuen und effizienten Synthesewegen für die Darstellung pharmakologisch wirksamer Stoffe ist stets enorm. Oft nimmt sich der organische Chemiker bekannte Naturstoffe als Leitstruktur, deren pharmakologische Wirksamkeit bereits nachgewiesen ist. Auch durch die Kombinatorische Chemie werden neue Wirkstoffe gefunden und optimiert. In allen Fällen sollte großer Wert auf die Effizienz und Atomökonomie gelegt werden. Zudem sind Reaktionen besonders wertvoll, die auf einfachen Protokollen beruhen und sich deshalb leicht automatisieren und kombinieren lassen.

Eine gute Möglichkeit zur Erzeugung neuer Verbindungen mit hoher Diversität bieten Multikomponentenreaktionen (MCR). Sie beinhalten nur wenige Syntheseund Reinigungsschritte und erfüllen demnach die gewünschten Aspekte. Die große Variabilität der MCRs eröffnet den Zugang zu sehr vielseitigen und komplexen Molekülstrukturen.

Von besonders großem Interesse ist die Kombination von MCRs mit anderen klassischen organischen Reaktionen, z.B. der Ringschlussmetathese. Sie eröffnen den Zugang zu noch komplexeren Strukturtypen und sind nebenbei noch zeitsparend.

Große Aufmerksamkeit wird den Multikomponentenreaktionenzur Heterocyclensynthese geschenkt. Häufig sind (hetero)cyclische Strukturen in bestimmter Anordnung oder im Verbund mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen für die biologische Aktivität eines Naturstoffs mitverantwortlich. Heterocyclische Verbindungen werden zum Beispiel bei der Herstellung von Farben, Pflanzenschutzmitteln und Medikamenten verwendet.

## 2 Zielsetzung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Darstellung diverser neuartiger Heterocyclen, die alle ausgehend von einer Carbonylverbindung aufgebaut werden (Abbildung 1).



Abbildung 1 Angestrebte Heterocyclen.

Zugang zu den gewünschten Heterocyclen sollen Mehrkomponentenreaktionen und angeschlossene Ringschlussmetathesen gewähren. Gerade die Kombination von Mehrkomponentenreaktionen und Ringschlussmetathese oder anderer Folgereaktionen eröffnet den Zugang zu einer enormen Bandbreite an Strukturtypen. In den Kapiteln 4.1 und 5.1 werden zunächst die auf einem basierenden Mehrkomponentenreaktionen, die PASSERINI-3-Isocyanid Komponentenreaktion (P-3CR) und die Ugi-4-Komponentenreaktion (U-4CR), beschrieben(Abbildung 1). Der Schwerpunkt der Arbeit soll hierbei bei dem wenig erforschtem Einsatz von bifunktionellen Edukten liegen. Ziel ist es hier, endständige Olefingruppen in das Molekül zu integrieren, um in einer anschließenden Ringschlussmetathese neue heterocyclische Systeme aufzubauen zu können(Abbildung 1).

Im nächsten Kapitel 6 wird die Synthese der 3-Thiazoline beschrieben. Hierzu wird wiederrum eine Mehrkomponentenreaktion, die ASINGER-Reaktion (A-4CR), herangezogen. Anschließend an die Synthese sollen die cyclischen Imine in der UGI-3-Komponentenreaktion eingesetzt werden (Kapitel 7). Analog zur U-4CR sollen ebenfalls Vorstufen für Ringschlussmetathesen aufgebaut werden.

In Kapitel 8wirddie Synthese der  $\gamma$ -Oxavalerolactame durch Addition von Salicylsäurechloridderivaten an 3-Thiazoline untersucht. Da hier auch chirale 3-Thiazoline zum Einsatz kommen, wird besonders auf die Diastereoselektivität der Reaktion geachtet.

In einer weiteren Säurechloridaddition,gefolgt von einer Substitutionsreaktion, sollen *N*-Acetyl-4-hydroxy-3-thiazolidine dargestellt werden (Kapitel 9). Im abschließenden Kapitel 10 soll erstmals versucht werden, mittels einer enzymkatalysierte Acetylierung die jeweiligen Ester zu gewinnen.

## 3 Mehrkomponentenreaktionen

## 3.1 Literaturübersicht

Als Mehrkomponentenreaktion (MCR, <u>multicomponent reaction</u>) wird allgemein eine Reaktion bezeichnet, bei der aus mehr als zwei Edukten ein Produkt gebildet wird, in dem die meisten Atome der Ausgangsverbindungen wiederzufinden sind.<sup>1</sup> Die erste Reaktion, auf die diese Beschreibung zutrifft, wurde schon im Jahre 1839 von LAURENT und GERHARDT<sup>2</sup>entdeckt.

Dieser Reaktionstyp bietet eine Reihe von Vorteilen, da sie wie eine einstufige Synthese oft ohne viele Nebenprodukte abläuft. MCRs sind simpel in der Durchführung und liefern Produkte mit einem großen Maß an Diversität. Ebenso spricht das Verhältnis von Arbeit zu Leistung für eine MCR, deren Ausbeuten meist sehr ansehnlich sind.<sup>3</sup> Die Atomökonomie<sup>4</sup> der MCRs ist daher ein weiterer Vorteil. Durch die Verwendung einfacher Ausgangsmaterialien ist auch der Kostenfaktor gering. So ist es nicht verwunderlich, dass in den darauffolgenden Jahrzehnten diverse MCRs entdeckt, publiziert und als Namensreaktionen bekannt wurden.<sup>5,6</sup>Diese Serie endete erst 1960 mit HELLMANN und OPITZ<sup>7</sup>, die alle diese MCRs als  $\alpha$ -Aminoalkylierungen enttarnten.

Bei den in Mehrkomponentenreaktionen auftretenden Mechanismen handelt es sich oft um komplexe chemische Gleichgewichtssysteme, bei denensich die einzelnen Gleichgewichtsschritte gegenseitig so beeinflussen, dass die Bildung eines Produktesbevorzugt wird. Dies ist der Grund dafür, dass MCRs oft selektiv verlaufen, d. h. nurein Produkt gebildet wird und Nebenprodukte zurückgedrängt werden.

Die Reaktionsschemata kann man in drei Typen unterscheiden:

А

MCRs, bei denen alle Reaktionsschritte reversibel verlaufen (System von chemischen Gleichgewichten (z.B. STRECKER-Reaktion)

Ρ

 $B \qquad A + B \iff C \iff \dots \implies P$ 

MCRs, bei denen der letzte Reaktionsschritt irreversibel verläuft und

somit die vorgelagerten Gleichgewichtsreaktionen auf die Produktseite verschiebt (z.B. P-3CR, U-4CR)

 $C \qquad A \longrightarrow B + C \longrightarrow D \longrightarrow ... \longrightarrow P$ 

MCRs, bei denen alle Teilschritte irreversibel verlaufen (enzymkatalysierte, biochemische Reaktionen in der Zelle)

Das übliche Schema zur Benennung von Mehrkomponentenreaktionen ist die Vorsilbe, die dem ersten Buchstaben des Namensgebers der Reaktion entspricht, gefolgt von der Anzahl der eingesetzten Komponenten und schließlich der Endung "CR" für Component Reaction. So wird zum Beispiel die PASSERINI-Dreikomponentenreaktion mit "P-3CR" abgekürzt. Ein weiteres Beispiel für die abstruse Vielzahl Abkürzungen auf dem Gebiet der von Mehrkomponentenreaktionen stellt die Einteilung nach dem verwendeten Schlüsseledukt dar. So ist mit der Abkürzung "IMCR" eine Isocyanid-Mehrkomponentenreaktion gemeint. Im folgenden Abschnitt wird kurz auf die geschichtliche Entwicklung der MCRs eingegangen.

## 3.2 Historischer Überblick über Multikomponentenreaktionen

Multikomponentenreaktionen sind heutzutage aufgrund ihrer vielen Vorteile Gegenstand der Forschung. Sie weisen jedoch eine jahrhundertlange Geschichte auf. Bereits 1850 publizierte STRECKER seine MCR zur Synthese von a-Aminosäuren.<sup>8</sup>1882 erkannte HANTZSCH, dass mit Hilfe vonMultikomponentenreaktionen hochsubstituierte Heterocyclen synthetisiert werdenkönnen. Durch Einsatz von Ammoniak, ß-Ketoestern und Aldehyden synthetisiert.<sup>9</sup>Zwei werdenDihydropyridine weitere Heterocyclen Mehrkomponentensynthesenfür stellen die **BIGINELLI-**Dreikomponentenreaktion (B-3CR)<sup>10</sup>, sowie die von ASINGERet al.<sup>11</sup> 1956 beschriebene ASINGER-4-Komponentenreaktion (A-4CR) zur 2,5-Dihydro-1,3thiazolidin-Synthese dar. Außerdem spielen die auf einem Isocyanid basierenden MCR eine große Rolle in der organischen Synthese. Hierzu zählen die 1921 beschriebene PASSERINI-3-Komponenten-reaktion (P-3CR)6 sowie die 1959 publizierte UGI-4-Komponentenreaktion (U-4CR)<sup>12</sup>.

In

Tabelle 1sind einige Multikomponentenreaktionen im historischen Kontext aufgeführt.

1850	STRECKER-Synthese	$\xrightarrow{\text{NH}_2}_{\text{R} \leftarrow \text{COOH}}$	
1882	HANTZSCH- Dihydropyridin- Synthese	$\xrightarrow{O} H R^{1} O$ $\xrightarrow{O} H R^{1} O$ $\xrightarrow{O} R^{3} O$ $\xrightarrow{R^{2}} N R^{2}$ $\xrightarrow{R^{2}} H R^{2}$ $\xrightarrow{I,4-Dihydropyridin}$	
1893	BIGINELLI-Reaktion	$\xrightarrow{R^{3}}$ $\xrightarrow{R^{2}}$ $\xrightarrow{NH}$ $R^{1}$ $\xrightarrow{N}$ $H$ $0$ $3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-on$	
1921	PASSERINI- Reaktion	$\xrightarrow{O}_{R^1} \stackrel{R^3}{\longrightarrow} \stackrel{R^2}{\underset{O}{R^4}} NHR^4$ <i>a</i> -Acyloxycarboxamid	
1956	ASINGER-Reaktion	$\xrightarrow{R^2} \xrightarrow{R^4} \xrightarrow{R^4}$ 3-Thiazolin	
1959	UGI-4CR	$\xrightarrow{O}_{R^{5}} \xrightarrow{R^{3}}_{N} \xrightarrow{R^{2}}_{N} \xrightarrow{H}_{R^{4}}_{R^{1}} \xrightarrow{N}_{O} \xrightarrow{R^{4}}_{Bisamid}$	

Tabelle 1Verschiedene MCR im historischen Kontext.

## 3.3 Isocyanide

Die erste Synthese eines Allylisocyanides (auch Allylisonitril genannt) gelang LIEKE im Jahre 1859 ausgehend von Allyliodid und Silbercyanid.<sup>13</sup>LIEKE erkannte dieses jedoch nicht als solches und verwechselte es mit dem Cyanid (Nitril). Im Jahre 1868 erkannte GAUTIER<sup>14</sup> erst den isomeren Zusammenhang dieser beiden Stoffklassen. Zur gleichen Zeit etwa stellte HOFMANN eine neue, einfachere Synthese zur Darstellung von Isocyaniden vor,<sup>15</sup> bei der das gewünschte Produkt aus primären Aminen, Chloroform und Kaliumhydroxid hergestellt wurde. Trotz allem blieb die Chemie der Isocyanide auf Grund schlechter Ausbeuten und des unangenehmen Geruchs einiger Vertreter weitestgehend unerforscht.<sup>16</sup> Erst etwa hundert Jahre später wurden natürliche Isocyanide<sup>17</sup> entdeckt und von SCHEUER et al.<sup>18</sup> erforscht. Viele dieser Verbindungen zeigen fungizide, antibiotische oder neoplastische Wirkung.<sup>19</sup>Im Laufe der Zeit wurden immer einfachere Synthesewege zur Darstellung von Isocyaniden entwickelt.<sup>20</sup>

Die Verbindungsklasse der Isocyanide hat zumeist charakteristische Eigenschaften, wie zum Beispiel der unangenehme Geruch und die Flüchtigkeit. Ebenfalls weisen sie eine geringe Toxizität auf.<sup>19</sup>Großes Augenmerk wird bei den Isocyaniden auf ihre funktionelle Gruppe gelegt. Das Kohlenstoffatom ist hier divalent<sup>21</sup>, wohingegen das der meisten organischen Verbindungen tetravalent ist. Aus diesem Grund besitzen die Isocyanide eine besondere Reaktivität, die in anderen funktionellen Gruppen so nicht wiederzufinden ist: Das C(II)-Atom oxidiert in jeder Reaktion zu einem C(IV)-Atom, wodurch die  $\alpha$ -Addition zu einer für Isocyanide typischen Reaktion wird.

### 3.3.1 Benzylisocyanid

Nach einer Vorschrift von APPEL et al.<sup>22</sup> wird das Benzylisocyanid durch Eliminierung von Wasser aus Benzylformamid dargestellt. Triphenylphosphin wird als dehydrierendes Reagenz eingesetzt und agiert gut in Verbindung mit Tetrachlorkohlenstoff und Triethylamin. Die Abspaltung von Wasser erfolgt hier schrittweise. Zunächst wird ein Zwischenprodukt **A** aus dem Tetrakohlenstoff und der Phosphorverbindung gebildet, welches anschließend das Formamid **B** am Sauer-stoffatom zur Verbindung **C** phosphoryliert. Anschließende Abspaltung von Chloroform und baseninduzierte Eliminierungvon Salzsäure führen zum Benzylisocyanid (s. Abbildung 2)



Abbildung 2 Mechanismus der Dehydratisierung von N-Benzylformamid<sup>22</sup>.

Die Durchführung der Reaktion ist dem experimentellen Teil (s. Seite 105) zu entnehmen. Das Benzylisocyanidwurde mit einer Ausbeute von 61 % erhalten.

#### 3.3.2 Allylisocyanid

Das Allylisocyanid wird nach einer Vorschrift von SCHÖLLKOPF et al.<sup>23</sup> aus dem passenden monosubstituierten Formamid durch Dehydratisierung analog zur Darstellung des Benzylisocyanids gewonnen. Das Chinolin wirkt als Base und deprotoniert das Formamid. Es bildet sich das Anion **D**, welches elektrophil vom *p*-Toluolsulfonsäurechlorid angegriffen wird. Unter Abspaltung eines Chlorids erhält man das Zwischenprodukt **E**. Eine anschließende baseninduzierte Eliminierung führt zum Produkt (s. Abbildung 3)



Abbildung 3 Mechanismus der Dehydratisierung von Allylformamid<sup>24</sup>.

Die Durchführung ist ebenfalls dem experimentellen Teil (s. Seite 106) zu entnehmen. Das Allylisocyanid wurde als unangenehm riechende Flüssigkeit in einer Ausbeute von 59 % erhalten.

#### 3.3.3 Isocyanoessigsäureallylester

Ein weiteres Beispiel für ein endständig ungesättigtes Isocyanid ist durch den Isocyanoessigsäureallylester Ausgehend gegeben. von *N*-Formylglycinmethylester wird zunächst der Isocyanoessigsäuremethylester synthetisiert.<sup>24</sup> Der Mechanismus verläuft wieder analog zu dem der beiden vorherigen Isocyaniden. Über die Zwischenstufe des Kaliumisocyanoacetat wird im letzten Schritt mithilfe von Allylbromid der gewünschte Isocyanoessigsäureallylester mit einer Ausbeute von 75 % erhalten.



Abbildung 4Darstellung von Isocyanoessigsäureallylester<sup>24</sup>.

Die Durchführung ist wieder dem experimentellen Teil (s. Seite 108) zu entnehmen.

## 4 Kombination:

## **PASSERINI-Reaktion und Ringschlussmetathese**

## **4.1PASSERINI-Reaktion**

## 4.1.1 Einleitung

Die PASSERINI-Reaktion ist die erste synthetisch brauchbare Reaktion der Isocyanide. Sie wurde im Jahre 1921 vom italienischen Chemiker Mario TORQUATO Luigi PASSERINI erstmals beschrieben.6 Bei dieser Mehrkomponentenreaktion reagieren ein Isocyanid, eine Carbonsäure sowie eine Carbonylkomponente zu einem  $\alpha$ -Acyloxycarboxamid (s. Abbildung 5)



Abbildung 5 Allgemeine PASSERINI-Reaktion.

Die Reaktion bekommt daher die Bezeichnung PASSERINI-3-Komponenten-Reaktion (Passerini <u>3c</u>omponent reaction, P-3CR). Die drei Edukte werden in einer Eintopfreaktion unter milden Bedingungen umgesetzt, wobei sich im Zielmolekül die meisten Atome der eingesetzten Moleküle wiederfinden lassen. Wenn es sich bei der Carbonylkomponente um eine prochirale Verbindung handelt, wird im Produkt ein neues stereogenes Zentrum generiert.Die klassische PASSERINI-Reaktion erlaubt den Einsatz hoher Eduktmengen sowie die Durchführung bei Raumtemperatur.6Eine Vielzahl an Carbonylverbindungen eignet sich für die P-3CR, lediglich sterisch sehr anspruchsvolle und  $\alpha,\beta$ ungesättigte Ketone sind unreaktiv.<sup>25,26</sup> Auch die Wahl der Säure- und Isocyanidkomponente zeigt kaum eine Einschränkung, lediglich sterisch sehr anspruchsvolle Vertreter gehen keine Reaktion ein. Entsprechend der Variation der einzelnen Komponenten kann eine enorme Produktvielfalt mittels der PASSERINI-Reaktion dargestellt werden. In der folgenden Tabelle 2 ist die Variation der Edukte mit den daraus resultierenden Grundgerüsten dargestellt.

Variation der Edukte	Edukte	PASSERINI-Produkt
KlassischesGrundgerüst der P-3CR	R <sup>1</sup> COOH R <sup>3</sup> COR <sup>2</sup> R <sup>4</sup> NC	$R^{1} \xrightarrow{O} R^{3} R^{2} \xrightarrow{NHR^{4}}$ $R^{1} \xrightarrow{O} \xrightarrow{O} NHR^{4}$ $\alpha$ -Acyloxycarboxamid
Variation mit Trimethylsilylazid <sup>27</sup> bzw. HN <sub>3</sub>	TMSN <sub>3</sub> R <sup>3</sup> CHO R <sup>4</sup> NC	HO $R^3$ N-N $\alpha$ -Hydroxytetrazol
Variation mit Lewis- Säuren, wässrigen anorganischenSäuren oder hochchlorierten Oxo-komponenten $(R^3 = CCl_3)^{28}$	H <sub>2</sub> O R <sup>3</sup> CHO R <sup>4</sup> NC	$R^3 \xrightarrow{OH} N R^4$ $\alpha$ -Hydroxycarboxamid
Variation mit Ketenen <sup>29</sup>	R <sup>1</sup> COOH R <sup>3</sup> CCO R <sup>4</sup> NC	$R^{1} \xrightarrow{O} O H_{N^{*}R^{4}}$ $R^{3} O R^{4}$ $\alpha, \gamma$ -Diketocarbonsäureamid
Variation mit Allyl- isocyanaten <sup>30</sup>	R <sup>1</sup> COOH R <sup>3</sup> CONCO R <sup>4</sup> NC	$R^{1} \xrightarrow{N}_{R^{3}} O^{N} \xrightarrow{H}_{N} R^{4}$ <i>N</i> -subst <i>N'</i> , <i>N'</i> -diacyloxamid

**Tabelle2**VariationendesPASSERINI-GrundgerüstsdurchVerwendungunter-schiedlicherSäure- und/oderCarbonyl-Komponenten.

Das Strukturelement der  $\alpha$ -Acyloxycarboxamide, das sich mithilfe der P-3CR aufbauen lässt, ist in zahlreichen pharmakologischen wirksamen Stoffen zu finden. So enthält zum Beispiel das Azinomycin A<sup>31</sup> (Abbildung 6), welches eine Antitumoraktivität besitzt das PASSERINI-Grundgerüst. Auch das Bestatin (Abbildung 6), ein Aminopeptidase-Inhibitor<sup>32</sup>, lässt sich über eine P-3CR darstellen. Hierbei wird das benötigte Isocyanidmit einem *N*-geschützten

Aminoaldehyd und Trifluoressigsäure (TFA) umsetzt. Abschließend wird der Triflouracetylrest abgespalten und man erhält das beschriebene  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -aminoamid.



Abbildung 6Azinomycin A (links) und Bestatin (rechts).

Das in Abbildung 6hervorgehobene Strukturelement kann in einem anschließenden Oxidationsschrittin ein  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -aminoamid überführt werden, welches im Endopeptidase-Inhibitor Eurystatin A (Abbildung 7) vorkommt.<sup>33</sup>



Abbildung 7Endopeptidase-Inhibitor Eurystatin A.

## 4.1.2 Mechanistische Betrachtung

Der Mechanismus der PASSERINI-Reaktion ist weitestgehend aufgeklärt.34,35 Laut KÜRTI und CZAKÓ wird im ersten Schritt von der der Carbonylkomponente und Säurekomponente ein über Wasserstoffbrückenbindung stabilisiertes Addukt gebildet, bei dem sowohl die elektrophile Reaktivität der Carbonylverbindung als auch der nucleophile Carboxylats verstärkt wird. Charakter des Anschließend greift das Kohlenstoffatom des Isocyanids das elektrophile Carbonylkohlenstoffatom an und reagiert ebenfalls mit dem nucleophilen Sauerstoffatom der Carboxylgruppe der Säurekomponente. Das gebildete Zwischenprodukt ist nicht isolierbar und lagert

sich über eine intramolekulare Transacylierung zum stabileren  $\alpha$ -Acyloxycarboxamid um (s. Abbildung 8).



Abbildung 8Postulierter Mechanismus der PASSERINI-Reaktion1.

al.<sup>36</sup> quantenchemische In diesem Jahr veröffentlichten MAEDA et Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismuses. Im Jahre 2010 stellten sie eine neue Methode zur Aufklärung von Reaktionswegen (mit und ohne Übergangszuständen) für den Reaktionstyp A + B  $\rightarrow$  X vor (AFIR, artificial force induced reaction method).<sup>37</sup> Durch diese Untersuchungen stellen sie die PASSERINI-Reaktion als 4-Komponentenreaktion dar, da ein weiteres Säuremolekül an der Reaktion teilnimmt. Dadurch, dass ein zusätzliches Säuremolekül koordiniert, werden die sonst sehr hohen Energiebarrieren für die Umlagerungen herabgesetzt. Die letzten Schritte des detaillierten Mechanismus sind in der folgenden Abbildung 9dargestellt.



Abbildung 9Auszüge des detaillierten Reaktionsmechanismuses der PASSERINI-Reaktion<sup>37</sup>( $E_A$  gezeigt für die momentane Menge an Reaktanten in der Gasphase im M06/6-31+G\*\* Level und Dichlormethan als Lösungsmittel (gezeigt in Parenthese) im PCM-M006/6-31+G\*\* Level).

#### 4.1.3 Eigene Ergebnisse

#### 4.1.3.1 PASSERINI-Produkte mit Allylisocyanid

Die Durchführung von P-3CR unter Verwendung von ungesättigten Komponenten ist wenig erforscht.<sup>38</sup>In dieser Arbeit sollte daher auf dieses Thema genauer eingegangen werden. Durch die Verwendung von bifunktionalen Edukten, die eine endständige Olefinfunktion aufweisen, könnten potentielle Vorstufen für eine Ringschlussmetathese generiert werden. Dazu wurden zunächstPASSERINI-Reaktionen durchgeführt, bei denen nur durch die Isocyanidkomponente eine endständige Olefingruppe eingeführt wurde. Dies sollte außerdem zur einfacheren Charakterisierung der Olefinprotonen dienen. Um die breite Anwendbarkeit der PASSERINI-Reaktion zu verdeutlichen, wurde eine Vielzahl an Ketonen und Aldehyden eingesetzt. Als Aldehyde wurden Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd sowie p-Methoxybenzaldehyd eingesetzt.Vertreter der Ketone stellen Aceton und Cyclohexanon dar.

Wie schon erwähnt, wurden vorab zwei Vorversuche zur eindeutigen Charakterisierung der Olefinprotonen durchgeführt, bei denen zunächst nur eine Olefin-gruppe über das Allylisocyanid eingeführt wurde. Die erhaltenen PASSERINI-Produkte **1a–1c** wurden in Ausbeuten von 76 %, 87 % und 80 % erhalten.



Abbildung 10 Dargestellte PASSERINI-Produkte 1a–1c mit endständiger Olefingruppe.

In den Molekülen 1a-1c weisen die Olefinatome ähnliche Signale im <sup>1</sup>H-NMRund im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum auf. Das Proton H<sup>a</sup> gibt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in allen Fällen ein Multiplett bei einer Verschiebung zwischen 5.76 ppm und 5.88 ppm. Die endständigen olefinischen Protonen H<sup>b</sup> und H<sup>c</sup>liegen als Multiplett bei einer chemischen Verschiebung zwischen 5.09 ppm und 5.22 ppm vor. In Tabelle 3 sind die chemischen Verschiebungen der Verbindungen **1a-1c** aufgeführt.

 Tabelle 3 Chemische Verschiebung und Kopplungsmuster von 1a-1c in NMR-Spektren.

Chemische Verschiebung [ppm] (Kopplungsmuster)				
	<b>1</b> a	1b	1c	
$H^{a}$	5.81-5.88 (m)	5.76-5.84 (m)	5.77-5.85	
$H^b + H^c$	5.13-5.22 (m)	5.09-5.19 (m)	5.11-5.15	
$C^{I}$	134.08	134.58	133.62	
$C^{II}$	116.31	116.71	116.67	

Im Folgenden wurde unter Verwendung von Acryl- und Methacrylsäure als Säurekomponente in der PASSERINI-Reaktion eine weitere endständige Olefingruppe eingeführt (s. Abbildung 11).



Abbildung 11PASSERINI-Reaktion unter Verwendung von Allylisocyanid.

Als Oxokomponente wurden verschiedene Aldehyde und Ketone eingesetzt. Es kamen Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd und p-Methoxybenzaldehyd zum Einsatz. Als Ketone dienten Aceton und Cyclohexanon. Durch die Wahl dieser Oxoverbindungen sollte der Einfluss der verschieden großen Reste untersucht werden. Die beste Ausbeute von 90 % konnte unter Verwendung von Acetaldehyd und Acrylsäure erhalten werden. Auch durch den Austausch der Acrylsäure zu Methacyrlsäure wurden mit Acetaldehyd noch 74 % erreicht. In einem weiteren Beispiel wurde das sterisch anspruchsvolle *p*-Methoxyaldehyd verwendet. Hierbei ist ein größerer Unterschied bei den Ausbeuten erkennbar. Zusammen mit Acrylsäure wurde 15 % Produkt erhalten, mit Methacrylsäure dagegen 53 %. Der Einsatz von den Ketonen Aceton und Cyclohexanon wurde an zwei Beispielen mit Methacrylsäure untersucht. Hierbei wurde mit Aceton eine Ausbeute von 25 % erzielt, mit Cyclohexanon dagegen eine Ausbeute von 83 %. Die Ergebnisse zeigen, dass die PASSERINI-Reaktion mit Allylisocyanid und Acryl- bzw. Methacrylsäure die gewünschten Passerini-Produkte mit zwei endständig ungesättigten Olefingruppen liefern. Die Ausbeuten variieren stark zwischen 15 % und 90 %., wobei keine klaren Regelmäßigkeiten erkennbar sind. Möglicherweise können Eduktverunreinigungen das Reaktionsergebnis beeinflussen.

Unter Variation der Oxokomponente konnten die in Abbildung 12dargestellten PASSERINI-Produkte mit Ausbeuten bis zu 90 % dargestellt werden.





1e (54 %)



1g (74 %)









1k (25 %)



#### 4.2 Ringschlussmetathese

#### 4.2.1 Einleitung

Die Olefinmetathese ist den neueren Entwicklungen der Organischen Chemie zuzuordnen.Sie stellt eine effiziente und elegante Methode zur Knüpfung von ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen dar. Der Begriff Metathese leitet sich von dem griechischen Wort *metáthesis* ab und bedeutet Umstellung.<sup>39</sup> Die Olefinmetathese kann als eine Disproportionierung oder Dismutation von Alkenen in Gegenwart eines Katalysators verstanden werden. Der allgemein gültige Reaktionsmechanismus basiert auf einer [2+2]-Cycloaddition, die ein Metallacyclobutan-Intermediat liefert, gefolgt von einer Cycloreversion (s. Abbildung 13).<sup>40</sup>



Abbildung 13Allgemeiner Mechanismus der Olefinmetathese.

Durch die Entwicklung geeigneter Katalysatorsysteme konnte die Olefinmetathese stetig optimiert werden. Heute stehen sowohl auf Ruthenium als auch auf Molybdän basierende Katalysatoren im Fokus, die von GRUBBS und SCHROCK entwickelt wurden.<sup>41</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein spezieller Fall der Olefinmetathese näher betrachtet werden, die in Abbildung 14 dargestellte Ringschlussmetathese  $(\text{RCM} = \underline{\text{ring-closing metathesis}})$ .<sup>42</sup>



Abbildung 14Ringschlussmetathese (RCM).

Für die Ringschlussmetathese werden Substrate eingesetzt, die zwei terminale Doppelbindungen enthalten. Als Produkt wird ein neues, cyclisches Alken erhalten. Die Triebkraft der Reaktion stellt die Abspaltung eines kleinen Moleküls dar, z.B. Ethen, das direkt aus dem Gleichgewicht entweicht. In vorangegangenen Arbeiten von SCHULZ, WATZKE und JOHANNESwurden Ringschlussmetathesen stets mit auf Ruthenium basierenden Katalysatoren durchgeführt.<sup>43</sup> Hierbei wurden zunächst GRUBBS-Katalysatoren der ersten Generation eingesetzt. Diese zeichnen sich durch ihre große Stabilität gegenüber Sauerstoff, Wasser und Verunreinigungen in Lösungsmitteln aus. In Arbeiten von D`ANNIBALE und BASSETTI gelang der Ringschluss unter Verwendung dieses Katalysators zu Lactonen.<sup>44</sup> Einige Zeit später wurden Rutheniumkatalysatoren der zweiten Generation entwickelt. Diese weisen eine wesentlich höhere Reaktivität als sein Vorgänger auf. Es ist beispielsweise möglich sogar drei- oder vierfach substituierte Cycloalkane mittels Ringschlussmetathese zugänglich zu machen.<sup>45</sup> Die Katalysatoren der zweiten Generation haben zusätzlich zur Stabilität gegenüber Sauerstoff und Wasser noch eine höhere thermische Stabilität und eine hohe Toleranz gegenüber einer Vielzahl an funktionellen Gruppen.





Kat-IKat-IIAbbildung 15GRUBBS Katalysator der ersten Generation (Kat-I) und HERRMANN<br/>Katalysator der Firma EVONIK INDUSTRIES AG (Kat-II).

In Anlehnung an die Arbeiten von SCHULZ, WATZKE und JOHANNES wurden Versuche zur Ringschlussmetathese unter Verwendung des GRUBBS Katalysators der ersten Generation (**Kat-I**)durchgeführt.<sup>43</sup> Es konnten jedoch keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden. Daraufhin wurde ein Rutheniumkatalysator der zweiten Generation (**Kat-II**)eingesetzt, der von der Firma EVONIK INDUSTRIES AG freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde.

#### 4.2.2 Synthese von achtgliedrigen cyclischen Systemen

Achtgliedrige cyclische Systeme kommen in der Natur nicht so zahlreich vor wie zum Beispiel Sechsringe. Jedoch sind Achtringe bisweilen in terrestischen Pflanzen, maritimen Organismen und Pilzen zu finden. Daher sind theoretische und präparative Chemiker bestrebt, die Chemie dieser achtgliedrigen Ringsysteme zu erforschen.<sup>46</sup> Hierbei waren bereits einige Versuche erfolgreich, via Ringschlussmetathese achtgliedrige Ringe zu synthetisieren.<sup>47</sup>Bei Modellstudien zur Synthese des Antitumor-AntibiotikumsFR-900482<sup>48</sup> wurde die Cyclisierung von Dienen des TypsXzu Azabenzocyclooctadienen XXunabhängig von zwei Arbeitsgruppen realisiert (Abbildung 16).<sup>49</sup>



Abbildung 16Synthese eines Intermediats zur Totalsynthesedes Antitumor-Antibiotikums FR-900482.

Ebenso gelang die Synthese des stark gespannten und räumlich eingeengten 11-Ringes der Coleophome B (Abbildung 17, links).<sup>50</sup>Auch andere pharmakologisch aktive Makrolide weisen einen 11-Zyklus auf. Hier gelang im Jahre 2005 die Totalsynthese von (+)-Aspercylid C (Abbildung 17, rechts).<sup>51</sup>



Abbildung 17 Coleophome B (links) und (+)-Aspercylid C (rechts).

#### 4.2.3 Eigene Ergebnisse

Die Ringschlussmetathese wurde unter Verwendung des GRUBBS Katalysators der zweiten Generation (**Kat-II**) durchgeführt. Als Lösungsmittel diente zunächst Dichlormethan. Die Passerini-Produkte wurden zusammen mit 5 mol% des Rutheniumkatalysators unter Rückfluss erhitzt. Die nun geplante Ringschlussmetathese lieferte in keinem Fall das gewünschte achtgliedrige Produkt.



Abbildung 18 Versuchte Ringschlussmetathese mit den  $\alpha$ -Hydroxycarboxamiden 1a-f.

Auch die Variation des Lösungsmittels zu Toluol führte nicht zum Ringschluss. in allen Fällen wurde laut NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie das unveränderte  $\alpha$ -Hydroxycarboxamid zurückgewonnen. Grund für das Nichtgelingen der Ringschließung ist möglicherweise die angestrebte Ringgröße.52

## 4.3 PASSERINI-Produkte mit Allylketonen

Da im vorherigen Kapitel der Ringschluss zu achtgliedrigen Heterocyclen misslang, wurde weiter überlegt, wie ausgehend von der PASSERINI-Reaktion andere neue heterocyclische Systeme synthetisiert werden können. Durch Variation der Säurekomponente und der Isocyanidkomponente erhielten bereits BECK et al.<sup>53</sup> Macrocyclen bis zu einer Ringgröße von 22 Gliedern. Aber gerade der Zugang zu kleineren Ringsystemen ist durch Variation dieser beiden Komponente nahezu erschöpft. Somit wurde das Augenmerk auf die Oxokomponente gelegt. Allylketone haben die in diesem Fall unangenehme Eigenschaft, dass sie zu Isomerisation neigen. Im Falle des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Isomers (MICHAEL-Akzeptor) wäre eine PASSERINI-Reaktion nicht mehr durchführbar.<sup>54</sup>

#### 4.3.1 Synthese von Allylketonen via BARBIER-GRIGNARD-analoger Reaktion

Zum Ende des 19. Jahrhunderts entwickelte der französische Chemiker P. BABIER, der als Vater der metallorganischen Chemie gilt und 1899 die erste Organomagnesiumverbindung synthetisierte, die nach ihm benannte Reaktion.<sup>55</sup> Diese Reaktion zeichnet sich in ihrer ursprünglichen Form durch die Erzeugung von Organometallverbindungen aus Organohalogeniden in Anwesenheit einer Carbonylverbindung und der *in situ* Reaktion dieser Teilchen miteinander aus.<sup>56</sup> Als Metalle wurden Magnesium, Aluminium, Zink, Indium und Zinn eingesetzt. Produkte dieser Reaktion sind primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole(Abbildung 19)

$$R^{1}-Br + R^{2} \xrightarrow{R^{3}} R^{3} \xrightarrow{Zn/H_{2}O, THF} R^{1} \xrightarrow{R^{2}} R^{3} \xrightarrow{R^{3}} R^{1} \xrightarrow{R^{3}} R^{1}$$

Abbildung 19Klassische Variante der BARBIER-Reaktion mit metallischem Zink  $(R^{1-3} = H, Alkyl, Aryl, Allyl).$ 

Die BARBIER-Reaktion ist der GRIGNARD-Reaktion sehr ähnlich, mit dem Unterschied, dass es sich um eine Einschritt-Reaktion handelt.<sup>57</sup> Dazu kommt, dass die metallorganischen Zwischenstufen der BARBIER-Reaktion in protischen Lösungsmitteln stabil sind, wodurch die Reaktion im wässrigen Medium durchgeführt werden kann. Eine Analogie zeigen beide Reaktionen in ihrem chemischen Verhalten gegenüber bestimmten funktionellen Gruppen, so auch in der bereits mehrfach untersuchten Addition an Nitrile. Durch Hydrolyse der Primäraddukte entstehen in beiden Fällen Ketone(Abbildung 20).<sup>58</sup>

$$R^{1}-CN + R^{2}MgBr \xrightarrow{+ H_{2}O} R^{1} \xrightarrow{O} R^{1} \xrightarrow{R^{2}} R^{2}$$

**Abbildung 20**Keton-Synthese durch Addition eines GRIGNARD-Reagenzes an ein Nitril ( $R^1 = H$ , Alkyl, Aryl, Allyl;  $R^2 = A$ lkyl, Aryl, Allyl).

In Analogie zur BARBIER-GRIGNARD-Reaktion werden in dieser Arbeit Allylketone synthetisiert. Die Arbeiten von LEE und LIN beschreiben eine direkte Synthese  $\beta$ , $\gamma$ -ungesättigter Ketone mit mittleren bis guten Ausbeuten unter Verwendung von allylischen Zinkorganylen in Gegenwart von Lewis-Säuren mit anschließender wässrig, saurer Aufarbeitung (Abbildung 21).<sup>59</sup>



**Abbildung 21**Allylketon-Synthese via Lewis-Säure unterstützter BARBIER-GRIGNARD-analoger Reaktion (R = Alkyl, Aryl).

#### 4.3.2 Mechanistische Betrachtung

Der Mechanismus der Reduktion von Organohalogeniden durch ein sich auflösendes Metall ist laut LEE und LINgenerell unabhängig vom Metall.<sup>59</sup>Am Beispiel des in dieser Arbeit synthetisierten Allylketons 1-Phenylpent-4-en-2-on soll der Mechanismus veranschaulicht werden (Abbildung 22). In diesem Fall bildet das Allylbromid im ersten Schritt eine Zink-Organyl-Verbindung aus. Diese addiert unter Bildung einer Carbonylverbindung an Nitrile. Das negativ polarisierte Kohlenstoffatom der Organozinkverbindung greift das positiv polarisierte Kohlenstoffatom der Nitrilfunktion des Benzylcyanids unter Bildung des Iminium-Salzes nucleophil an. Durch wässrige saure Aufarbeitung wird das Iminium-Ion zweifach am Stickstoffatom protoniert. Im nächsten Schritt addiert Wasser an das iminische Kohlenstoffatom. Nach intramolekularer Protonenwanderung wird unter Eliminierung von Ammoniak sowie eines Protons das Allylketon gebildet. Das zugegeben Aluminiumtrichlorid hat eine katalytische Wirkung. Als Lewis-Säure aktiviert es das Zink sowie die Nitrilkomponente.<sup>60</sup>



**Abbildung 22** Mechanismus der BARBIER-Grignard-analogen Reaktion am Beispiel des 1-Phenylpent-4-en-2-ons<sup>60</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit ist das 1-Phenylpent-4-en-2-on sowie das Ethyl-3-oxo-5-hexenoat synthetisiert worden (Abbildung 23).



Abbildung 23 Synthetisierte Allylketone.

In beiden Fällen wurden sehr guten Ausbeuten von 99 % bzw. 98 % erhalten. Es konnte ebenfalls in beiden Fällen auf eine säulenchromatographische Aufreinigung verzichtet werden, da das Rohprodukt laut NMR-Spektroskopie synthetisch rein war. Die gewonnenen Allylketone waren nicht lagerbar, da bereits nach kurzer Zeit die Bildung des jeweiligen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Isomers zu beobachten war.



Abbildung  $24\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Isomere der Allylketone.

Aus diesem Grund wurden die Ketone in kleinen Ansätzen dargestellt, die anschließend gleich weiter in der P-3CR umgesetzt wurden.

### 4.3.3 Eigene Ergebnisse

#### 4.3.3.1 PASSERINI-Produkte mit Allylketonen

Im Folgenden wurden PASSERINI-Reaktionen unter Verwendung der Allylketone Ethyl-3-oxo-5-hexenoat und 1-Phenylpent-4-en-2-on, einer Isocyanidkomponente sowie Acryl- oder Methacrylsäure durchgeführt. Ziel hierbei war es wieder, zwei terminale Olefingruppen in das Passerini-Produkt einzuführen um dadurch Vorstufen für eine Ringschlussmetathese zu schaffen (Abbildung 25).



Abbildung 25PASSERINI-Reaktion unter Verwendung von Allylketonen.

Als Isocyanidkomponenten wurden Benzylisocyanid, Isocyanoessigsäureallylester sowie Cyclohexylisocyanid eingesetzt.Die unter Verwendung von Ethyl-3-oxo-5hexenoat in guten bis moderaten Ausbeuten erhaltenen literaturunbekannten  $\alpha$ -Acyloxycarboxamide **2a-2f**sind in der folgenden Abbildung 26zusammen-gestellt.



 $Abbildung \ 26 \text{Dargestellte PASSERINI-Produkte} \ 2a\text{-}2f \text{ausgehend}$ 

von Ethyl-3-oxo-5-hexenoat.

Auch in diesem Fall wird gezeigt, dass die PASSERINI-Reaktion mit einer Vielzahl von Eduktkombinationen durchführbar ist. Es ist zu beobachten, dass die Ausbeuten teilweise stark voneinander abweichen, wenn lediglich die Acrylsäure durch Methacrylsäure ersetzt wird. Im Falle des Benzylisocyanids als Isocyanid-komponente wird mit Acrylsäure eine Ausbeute von 48 % erhalten, mit Methacrylsäure dagegeben 85 %. Mit Isocyanoessigsäureallylester zeigen die
Ausbeuten entgegengesetzte Resultate. Mit Acrylsäure wird 61 % des Produktes gewonnen, mit Methacrylsäure weniger als die Hälfte mit nur 28 %.

In der folgenden Abbildung 27 sind die unter Verwendung von 1-Phenylpent-4en-2-on dargestellten  $\alpha$ -Acyloxycarboxamide **2g-2l** mit den dazugehörigen Ausbeutendargestellt. Analog zu den Passerini-Produkten **2a-2g** wurden die drei Isocyanide Benzylisocyanid, Isocyanoessigsäureallylester und Cyclohexylisocyanid verwendet.



von 1-Phenylpent-4-en-2-on.

Es fällt auf, dass mit Benzylisocyanid sowohl mit Acryl- als auch mit Methacrylsäure die höchsten Ausbeuten mit 86 % bzw. 68 % erzielt werden konnten. Dagegen konnte mit Cyclohexylisocyanid als Isocyanidkomponente die geringste Menge an Produkt erhalten werden, wobei klare Unterschiede bei der Wahl der Säurekomponente sichtbar waren. Mit Acrylsäure konnten lediglich 11 % Ausbeute erzielt werden, mit Methacrylsäure waren es moderate 53 %.

Von dem  $\alpha$ -Acyloxycarboxamid **2i**konnten Einkristalle gewonnen werden, die der Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Die erhaltene Kristallstruktur ist in Abbildung 28gezeigt.



**Abbildung 28**Kristallstruktur des α-Acyloxycarboxamids **2i**. Die hier verwendete Nummerierung wird lediglich in Zusammenhang mit der Kristallstruktur genutzt, deren Daten im Anhang aufgeführt werden.

Im Verlauf der Arbeit wurde noch ein weiteres Keton mit einer terminalen Olefingruppe in der PASSERINI-Reaktion untersucht. Hierbei handelt es sich um das 3-Allylcyclohexanon. Es kann mithilfe der Methode HOSOMI und SAKURAI<sup>61</sup> ausgehend von Cyclohexenon und Trimethylsilan über eine konjugierte Addition dargestellt werden (Abbildung 29).



Abbildung 29Synthese des 3-Allylcyclohexanons.

Unter Verwendung des 3-Allylcyclohexanons konnten die in Abbildung 30dargestellten drei PASSERINI-Produkte synthetisiert werden. Die moderaten Ausbeuten betrugen 27 bis 41 %.



Abbildung 30Dargestellte PASSERINI-Produkte2m-2oausgehend von 3-Allylcyclohexanon.

Die Experimente zeigen, dass auch dieses Keton in der P-3CR eingesetzt werden kann. Die Produkte stellen ebenfalls potentielle Vorstufen für einen Ringschluss dar.

## 4.4 Ringschlussmetathese

Analog zu den in Kapitel 4.2 durgeführten Ringschlussmetathesen sollen nun das Potential der auf Allylketonen basierenden PASSERINI-Produkte **2a-2o** untersucht werden. Neben der potentiellen Eignung als MICHAEL-Akzeptoren stehen  $\alpha,\beta$ ungesättigten Lactone auch aufgrund ihrer biologischen bzw. charakteristischen Eigenschaften im Fokus des Interesses. So weist zum Beispiel der in der Natur vorkommende sekundäre Pflanzenstoff Cumarin das Strukturelement auf. Dieser Stoff findet als Duftstoff<sup>62</sup>, Aromastoff oder Lasermedium<sup>63</sup> vielseitige Anwendung. Auch dessen Derivate, z.B. das Phenprocoumon oder das Novobiocin<sup>64</sup>, finden aufgrund ihrer blutgerinnungshemmenden bzw. Die Reaktionen wurden mit 5 mol% des Rutheniumkatalysators der zweiten Generation **Kat-II**durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Toluol, welches bis zu einer Temperatur von maximal 70 °C erhitzt wurde.

#### 4.4.1 Eigene Ergebnisse

Die durch die PASSERINI-Reaktion synthetisierten  $\alpha$ -Acyloxycarboxamide **2a-l** wurden im nächsten Schritt der Synthesesequenz, der Ringschlussmetathese, unter Einhaltung der zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen (vgl. Kapitel 4.4) in die  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Lactone **3** überführt (Abbildung 31).



Abbildung 31 Angestrebte Ringschlussmetathese der Passerini-Produkte 2a-l zu den $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigte Lactonen3.

Exzellente Ausbeuten konnten hierbei ausgehend von den  $\alpha$ -Acyloxycarboxamiden **2a** und **2g** erzielt werden. In beiden Fällen dienten Benzylisocyanid und Acrylsäure als Ausgangsstoffe. Bei den PASSERINI-Produkten bei denen Methacrylsäure als Säurekomponente eingesetzt wurde, wurde ebenfalls der Ringschluss erreicht.Die Ausbeuten betrugen hierbei maximal 62 %.

Die synthetisierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Lactone **3a-j**sind in der folgenden Abbildung 32aufgelistet.



Abbildung 32 Dargestellt  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Lactone 3.

Zudem konnten zum Strukturnachweis Einkristalle des  $\alpha,\beta$ -ungesättigtenLactons **3g** gewonnen werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen wurden (Abbildung 33).



Abbildung 33Kristallstruktur des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Lactons 3g. Die hier verwendete Nummerierung wird lediglich in Zusammenhang mit der Kristallstruktur genutzt, deren Daten im Anhang aufgeführt werden.

Der Versuch der Ringschlussmetathese der in Abbildung 30dargestellten PASSERINI-Produkte**2m** (R = CH<sub>3</sub>), **2n** (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) und **2o** (R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>), schlug jedoch fehl (Abbildung 34). Sowohl ein GRUBBS-Katalysator der erstenGeneration als auch der HERRMANN-Katalysator (Abbildung 15) brachten nicht den gewünschten Ringschluss zum 12-Ring. Grund hierfür könnte die Starrheit des Cyclohexanringes sein.



Abbildung 34Versuchte Ringschlussmetathese mit den PASSERINI-Produkten 2m-o.

## 4.5 Derivatisierung

Um das Potential der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Lactone **2** als Michael-Akzeptoren zu untersuchen, wurde ein orientierendes Experiment durchgeführt. Als Anregung diente hier die in der Literatur beschriebene Addition von Thioessigsäure an  $\alpha,\beta$ ungesättigte Carbonylverbindungen, bei der es zu einer Bindung des Schwefelatoms an das  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Carbonylverbindung kommt.<sup>65</sup> In Anlehnung an die Literatur wurde das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Lacton **3g** mit Thioessigsäure in Gegenwart von AIBN derivatisiert (Abbildung 35).



Abbildung 35Derivatisierung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Lactons 3g(von dem Addukt 4 ist nur ein Enantiomer des Überschussdiastereomers gezeichnet).

Das Additionsprodukt **4** wurde in moderater Ausbeute von 35 % isoliert. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes wurde die Diastereomere im Verhältnis von 56:44 erhalten. Es gelang zudem von dem in leichtem Überschuss vorliegenden Diastereomer Einkristalle zu züchten, welche röntgenkristallographisch vermessen werden konnten. Die in Abbildung 36 gezeigte Kristallstruktur belegt, dass das Proton in Position C1 und die Benzylgruppe verbunden mit Kohlenstoffatom C4 *trans*-Konfiguration einnehmen.



Abbildung 36Kristallstruktur des Derivats 4 (+ Enantiomer). Die hier verwendete Nummerierung wird lediglich in Zusammenhang mit der Kristallstruktur genutzt, deren Daten im Anhang aufgeführt werden.

Die gelungene Modifizierung das  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Lactons**3**gbestätigt das Potential als MICHAEL-Akzeptor und lässt somit Raum für weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet.

### **5 Kombination:**

## **UGI-4-K-Reaktion und Ringschlussmetathese**

# 5.1 UGI-4-Komponenten-Reaktion

#### 5.1.1 Einleitung

Die erste UGI-Reaktion (U-4CR, <u>U</u>GI-<u>4C</u>omponent <u>R</u>eaction) wurde im Jahre 1959 von UGI et al.<sup>66</sup>vorgestellt. Kurz darauf folgte die Patentierung<sup>67</sup> und 1962<sup>66</sup>schließlich die Namensgebung dieser Reaktion. Bei der UGI-Reaktion reagieren allgemein Carbonsäuren, Oxokomponenten (Aldehyde oder Ketone), primäre Amine und Isocyanide miteinander (Abbildung 37).



Abbildung 37Allgemeine UGI-Reaktion<sup>68</sup>

Konkret sind die Edukte vielseitig variierbar, wodurch die U-4CR die MCR mit der größten Substratbreite ist.3Die UGI-Reaktionen ermöglichen den Zugang zu Produkten mit großer struktureller Diversität. Bei der U-4CR werden zwei neue Amidbindungen gebildet. Die Struktur der Aminoacylamide ist ähnlich zu der der Peptide. Aus diesem Grund wurden schon früh Strategien zur Nutzung der U-4CR in der Peptidsynthese entwickelt. Mittels der U-4CR wurden Peptidsegmente geknüpft, welche zum Aufbau von Peptidfragmenten genutzt wurden.<sup>69</sup> Weiterhin ist die Bildung cyclischer Moleküle möglich. Es wurden beispielsweise Lactamstrukturen<sup>70</sup>, die als Antibiotika einsetzbar sind, oder Makrocyclen<sup>71</sup>, die eine Rolle in der Naturstoffchemie spielen, auf einfachem Weg zugänglich. Ein Vertreter ist das Crixivan<sup>®</sup>, ein Protease-Inhibitor, der zur Therapie von HIV-1infizierten Patienten eingesetzt wird (Abbildung 38). In der von ROSSEN et al. 1998 publizierten Synthese dieses Stoffes, die auch industrielle Anwendung findet, spielt die UGI-Reaktion eine zentrale Rolle.<sup>72</sup>MARTENS et al. gelang es zudem, neuartige geschützte PNA-Monomere (Peptide Nucleic Acids) über eine UGI-Reaktion darzustellen.<sup>73</sup> Bei PNAs handelt es sich um oligomere DNA-

Analoga, in denen die Phosphatzucker-Sequenz durch einen *N*-(2-Aminoethyl)glycin-Rest ausgetauscht wurde (Abbildung 38).



Abbildung 38*N*-geschütztes PNA-Monomer (links)Crixivan<sup>®</sup> (rechts).

## 5.1.2Mechanistische Betrachtung

Laut KÜRTI und CZAKÓ<sup>35</sup>kondensieren im ersten Reaktionsschritt das Amin und die Oxokomponente, hier ein Aldehyd, zum Imin, welches auch als SCHIFF'sche Base bezeichnet wird (Abbildung 39). Dieses Imin wird als Base zunächst von der Säurekomponente zum mesomeriestabilisierten Iminiumion protoniert. Dieser Schritt kann als Aktivierung des Imins verstanden werden, weil er zu einer Steigerung der Elektrophilie der C=N-Doppelbindung führt. Hierdurch wird das Ion zu einem geeigneten Substrat für die  $\alpha$ -Addition im nächsten Reaktionsschritt. Das Imminiumion addiert an das negativ geladene Kohlenstoffatom des Isocyanids. Anschließend addiert die Carbonsäure. Es bildet sich ein  $\alpha$ -Addukt aus, welches als Heteroanalogon eines Carbonsäureanhydrids betrachtet werden kann, bei dem eine Carbonylgruppe gegen eine Imingruppe substituiert wurde. Im letzten Reaktionsschritt schließt sich eine intramolekulare Acylierung an, in der das Anhydridderivat als starkes Acylierungsreagenz das Stickstoffatom des einstigen Imins acyliert. Diese Umlagerung verläuft über eine cyclische Stufe, die durch einen nukleophilen Angriff des zu acylierenden Stickstoffes am Carbonylkohlenstoff entsteht. Das Produkt der Umlagerung ist das stabile UGI-Produkt, ein Bisamid. Eine solche Art Umlagerung wurde zuerst von MUMM<sup>74</sup> entdeckt und wird demzufolge als MUMM-Umlagerung bezeichnet. Während die Schritte der Reaktion reversibel erfolgt ersten sind, der letzte

37

Umlagerungsschrittirreversibel, schnell und das Gleichgewicht liegt fast vollständig auf der Produktseite.



Abbildung 39Mechanismus der UGI-Reaktion<sup>75</sup>.

#### 5.1.3 Eigene Ergebnisse

Um den Verlauf der UGI-Reaktion nachvollziehen zu können, sollen in einigen Vorversuchen unter Verwendung einfacher Edukte UGI-Produkte synthetisiert werden. Dazu wird als Säurekomponente Essigsäure eingesetzt, als Carbonylkomponente beispielsweise Benzaldehyd oder Acetaldehyd und als Amin Anilin oder Benzylamin. Als Isocyanide diente das im Arbeitskreis vorhandenen Cyclohexyl- bzw. *p*-Tolylisocyanid. Die vier synthetisierten UGI-Produkte sind mit ihren Ausbeuten in der folgendenAbbildung 40 dargestellt.



Abbildung 40 Vorversuche zur UGI-Reaktion unter Verwendung einfacher Edukte.

Die Durchführung von U-4CR unter Verwendung von ungesättigten Komponenten ist genau wie bei der P-3CR wenig erforscht, obwohl die C=C-Doppelbindung selbst nicht an der Reaktion teilnimmt.<sup>76</sup> Durch den Einsatz von olefinischen Edukten wird eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Derivatisierung und Funktionalisierung geschaffen. Hierbei stellt die Olefinmetathese nur eine Variante dar.

Besonders der Einsatz von ungesättigten Isocyaniden ist noch literaturunbekannt. Hierzu wurden unter Verwendung von Allylisocyanid und Isocyanoessigsäureallylester UGI-4-Komponenten-Reaktionen durchgeführt. Die Synthese von Allylisocyanid ist im vorhergehenden Kapitel 3.3.2 beschrieben.

#### 5.1.3.1 UGI-Produkte mit einer endständigen Olefingruppe

Zur Prüfung der Reaktionsfähigkeit des Allylisocyanids in der UGI-Reaktion wurden wiederum Vorversuche durchgeführt, bei denen ausschließlich durch das Isocyanid eine endständige Olefingruppe eingeführt wurde. Dies diente ebenso zur eindeutigen Charakterisierung der Olefinprotonen. Dazu wurden die in Abbildung 41dargestellten Diamide **5e** und **5f** unter Verwendung von Essigsäure, Anilin, Benzaldehyd bzw. Aceton dargestellt. Um Isomerisierungen zu vermeiden, wurde das synthetisierte Isocyanid wie auch bei den PASSERINI- Reaktionen zeitnah zu dessen Synthese umgesetzt. Die erwarteten Diamide **5e** und **5f** wurden in Ausbeuten von 68 % bzw. 42 % als Feststoffe erhalten.



Abbildung 41Dargestellte Diamide 5e und 5f mit endständiger Olefingruppe.

In beiden Molekülen **5e** und **5f** weisen die Olefinatome ähnliche Signale im <sup>1</sup>H-NMR- und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum auf (Tabelle 4). Die endständigen olefinischen Protonen liegen als Dubletts bei einer chemischen Verschiebung zwischen 5.06 ppm und 5.28 ppm vor. Die Kopplungskonstanten betragen <sup>3</sup>J = 10.3 Hz und <sup>3</sup>J = 17.2 Hz.

Tabelle 4Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von5e und5f in NMR-Spektren.

	Chemische Verschiebung [ppm] (Kopplungsmuster)						
	5e					5f	
	$^{1}\mathrm{H}$		<sup>13</sup> C		<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C
H <sup>a</sup>	5.75-5.83 (m)			H <sup>a</sup>	5.86-5.94 (m)		
		$C^{I}$	133.91			$C^{I}$	134.56
$\mathrm{H}^{\mathrm{b}}$	5.06 (d)			$\mathrm{H}^{\mathrm{b}}$	5.14 (d)		
		$C^{II}$	116.18			$\mathbf{C}^{\mathrm{II}}$	116.19
H <sup>c</sup>	5.13 (d)			H <sup>c</sup>	5.28 (d)		

Das Proton H<sup>a</sup> liegt charakteristisch als geformtes Multiplett bei 5.75-5.94 ppm.



Abbildung 42Charakteristische Form des Protons H<sup>a</sup>.

Ebenfalls wurde als Modellreaktion eine U-4CR mit Acrylsäure, Acetaldehyd, *p*-Methoxybenzylamin und *p*-Methoxybenzylisocyanid durchgeführt. Dies sollte dazu dienen, die chemischen Verschiebungen der durch die Säuregruppe eingeführten Olefingruppe zu charakterisieren. Im Diamid **5g** (Abbildung 43) ist die Auflösung der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum jedoch unbefriedigend, sodass für die drei Protonen nur ein Multiplett von 5.67-6.41 ppm detektiert werden konnte. Die Kohlenstoffatome wurden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei 127.99 ppm (C<sup>III</sup>) und bei 130.97 ppm (C<sup>IV</sup>) gefunden.



Abbildung 43Diamid 5g.

Durch die Vorversuche konnte gezeigt werden, dass die Protonen der durch das Isocyanid eingeführten Olefingruppe ein charakteristisches Aufspaltungsmuster zeigen. Die Protonen der durch die Säuregruppe eingeführten Olefingruppe zeigen dagegen ein Multiplett. Die Kohlenstoffatome der Oefingruppen unterscheiden sich recht eindeutig und erlauben dadurch eine klare Zuordnung.

## 5.1.3.2 UGI-Produkte mit zwei endständigen Olefingruppen

In diesem Abschnitt soll nun auf die Synthese von UGI-Produkten eingegangen werden, die zwei endständige Olefingruppen enthalten. Es sollen somit potentielle Vorstufen für eine Ringschlussmetathese aufgebaut werden.Für die Darstellung von UGI-Produkten mit zwei endständigen Olefingruppen werden Allylisocyanid oder Isocyanoessigsäureallylester und Acrylsäure oder Methacrylsäure eingesetzt (Abbildung 44).



Abbildung 44 Ugi-Reaktion unter Verwendung von Acrylsäure und Allylisocyanid.

In der folgenden Abbildung 45sind die UGI-Produkte **5h-5j** unter Verwendung von Acrylsäure und Allylisocyanid dargestellt.



Acrylsäure und Allylisocyanid.

Zunächst werden die Produkte der Acrylsäure und des Allylisocyanids betrachtet. Auf die Lage und Multiplizitäten der Olefinprotonen H<sup>a</sup>-H<sup>f</sup> wird genauer eingegangen. Auch das Aufspaltungsmuster der Protonen H<sup>V</sup> ist von Interesse (Abbildung 46).



Abbildung 46Grundstruktur der dargestellten UGI-Produkte 5h-5j unter Verwendung von Acrylsäure und Allylisocyanid.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der UGI-Reaktionen unter Verwendung von Acrylsäure (**5h-5j**) fallen einige Gemeinsamkeiten auf. Hierzu zählt zum Beispiel die immer wiederkehrende Form des Signals der CH<sub>2</sub>-Gruppe H<sup>V</sup> aus dem ehemaligen Isocyanids. Diese liegt im Protonenspektrum immer als Multiplett im Bereich zwischen 3.80 ppm und 4.00 ppm (Abbildung 47). Das Signal des Kohlenstoffatoms C<sup>V</sup> im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liegt stets um 42.00 ppm und damit im erwarteten Bereich.<sup>23</sup>



**Abbildung 47** Aufspaltungsmuster des Protonensignals der CH<sub>2</sub>-Gruppe des ehemaligen Allylisocyanids.

Die Lage der *N*-gebundenen Allylgruppe der drei Moleküle im Protonenspektrum unterscheidet sich nur minimal voneinander. Daher kann auf einen geringen Einfluss der Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> auf die chemische Verschiebung der Olefingruppen geschlossen werden. Die Signale der Säureprotonen liegen wie erwartet jeweils als Dublett vom Dublett (dd) vor. Dagegen sind die Signale der Protonen des Isocyanids nicht sehr detailliert. Die geminale Kopplung ist meist nicht aufgelöst und das Proton H<sup>a</sup> weist nur ein Multiplett auf. Diese Form des Multipletts (Abbildung 42) findet sich in jedem Spektrum wieder. Die Größen der Kopplungskonstanten liegen im erwarteten Bereich. Bei den *cis*-ständigen Protonen beträgt die Kopplungskonstante immer etwa 10.0 Hz ( ${}^{3}J_{\text{Ha,Hb}} \approx {}^{3}J_{\text{Hd,Hf}}$ ) und bei den *trans*-ständigen Protonen etwa 17.0 Hz ( ${}^{3}J_{\text{Ha,Hc}}$ ) bzw. 16.5 Hz ( ${}^{3}J_{\text{Hd,He}}$ ). Bei Verbindung **5h** ist sogar die geminale Kopplung der carbonylgebundenen Olefingruppe mit  ${}^{2}J_{\text{He,Hf}} = 1.7$  Hz zu erkennen.

 Tabelle 5Chemische Verschiebung und Kopplungsmuster der Olefinprotonen im <sup>1</sup>H 

 NMR-Spektrum.

	Chemische Verschiebung [ppm] (Kopplungsmuster)						
	5h	5i	5ј				
$H^{a}$	5.76-5.87 (m)	5.77-5.86 (m)	5.86-5.94 (m)				
$\mathrm{H}^{\mathrm{b}}$	5.07 (d)	5.08 (d)	5.14 (d)				
H <sup>c</sup>	5.13 (d)	5.16 (d)	5.28 (d)				
$H^d$	5.94 (dd)	6.44 (dd)	6.42 (dd)				
H <sup>e</sup>	6.38 (dd)	6.32 (dd)	6.58 (dd)				
$\mathrm{H}^{\mathrm{f}}$	5.51 (dd)	5.62 (dd)	5.62 (dd)				

Tabelle 6Kopplungskonstanten der Olefinprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

	5h	Kopplungskonstante [Hz] <b>5i</b>	5j	
$J_{ m Ha,Hb}$	10.4	10.3	10.3	
$J_{ m Ha,Hc}$	17.8	17.2	17.2	
$J_{ m Hb,Hc}$	n.a.	n.a.	n.a.	
$J_{ m Hd,Hf}$	10.3	10.2	9.8	
$J_{ m Hd,He}$	16.7	16.5	16.6	
$J_{ m He,Hf}$	1.7	n.a.	n.a.	

Im Folgenden wird anstatt der Acrylsäure Methacrylsäure eingesetzt. Die dadurch erhaltene Grundstruktur ist in Abbildung 48gezeigt.



Abbildung 48UGI-Reaktion unter Verwendung von Methacrylsäure und Allylisocyanid.

In der folgenden Abbildung 49 sind die UGI-Produkte **5k-5m** unter Verwendung von Methacrylsäure und Allylisocyanid dargestellt.



Im Folgenden werden die Produkte der Methacrylsäure und des Allylisocyanids betrachtet. Auf die Lage und Multiplizitäten der Olefinprotonen  $H^{a}-H^{f}$  wird genauer eingegangen. Auch das Aufspaltungsmuster der Protonen  $H^{V}$  ist von Interesse (Abbildung 50).



Abbildung 50Grundstruktur der dargestellten UGI-Produkte 5k-5munter Verwendung von Methacrylsäure und Allylisocyanid.

Durch den Einsatz von Methacrylsäure verändert sich die Lage der *N*-gebundenen Allylgruppe nicht wesentlich. Auch die Signalform bleibt gleich. So wird wieder das charakteristische Aufspaltungsmuster der CH<sub>2</sub>-Gruppe (Abbildung 47) und das des CH-Protons H<sup>a</sup> (Abbildung 42) beobachtet. Die zwei endständigen Protonen der Methacrylsäure weisen entweder die Form von zwei Singuletts auf (**5l, 5m**) oder im Fall von **5k** ein Multiplett, wobei dieses eventuell durch die Überlagerung der zwei Singuletts zustande gekommen sein könnte. Die geminale Kopplung der Protonen ist in allen drei Spektren weder von der Säure- noch von der Isocyanidolefingruppe aufgelöst.

	Chemische Verschiebung [ppm] (Kopplungsmuster)						
	5k	51	5m				
$H^{a}$	5.79-5.89 (m)	5.79-5.87 (m)	5.82-5.90 (m)				
$\mathrm{H}^{\mathrm{b}}$	5.07 (d)	5.10 (d)	5.11 (d)				
H <sup>c</sup>	5.21 (d)	5.12 (d)	5.23 (d)				
$H^d$	1.60 (s)	1.98 (s)	1.91 (s)				
H <sup>e</sup>	4.80-4.82 (m)	5.14 (s)	5.12 (s)				
$\mathrm{H}^{\mathrm{f}}$	4.80-4.82 (m)	5.11 (s)	5.04 (s)				

**Tabelle 7**Chemische Verschiebung und Kopplungsmuster der Olefinprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

Kopplungskonstante [Hz]						
	5k	51	5m			
$J_{ m Ha,Hb}$	10.3	10.0	10.5			
$J_{ m Ha,Hc}$	17.2	17.2	17.2			
$J_{ m Hb,Hc}$	n.a.	n.a.	n.a.			
$J_{ m He,Hf}$	n.a.	n.a.	n.a.			

**Tabelle 8**Kopplungskonstanten der Olefinprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

Vergleicht man den Einfluss einer eingeführten Methylgruppe durch die Methacrylsäure auf die chemische Verschiebung, ist eine Verortung des Signals des methylierten Kohlenstoffatoms C<sup>III</sup> in ein tieferes Feld zu beobachten. Außerdem wird das zweite Olefin-Kohlenstoffatom C<sup>IV</sup> in ein höheres Feld verschoben. Also vergrößert sich der Abstand der Signale der Olefin-Kohlenstoffatome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum.

**Tabelle 9**Übersicht über die Lage der Kohlenstoffatome C<sup>III</sup> und C<sup>IV</sup> im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum.

	C <sup>III</sup>	Chemische Verschiebung [ppm] C <sup>IV</sup>	Säure
5h	130.47	128.28	Acrylsäure
5i	130.36	128.73	Acrylsäure
5j	129.07	128.97	Acrylsäure
5k	141.27	117.93	Methacrylsäure
51	144.41	115.86	Methacrylsäure
5m	141.12	116.25	Methacrylsäure

Außerdem gelang mithilfe des Isocyanoessigsäureallylester der Zugang zu fünf weiteren literaturunbekannten Bisamiden **5n-5r**. Auch diese stellen potentielle Vorstufen für eine Ringschlussmetathese dar. Die resultierenden 11-gliedrigen Ringsysteme sind ebenfalls nicht bekannt (Abbildung 51).



Abbildung 51UGI-Reaktion unter Verwendung von Acrylsäure und Isocyanoessigsäureallylester.

Die synthetisierten UGI-Produkte **5n-5r**unter Verwendung von Acrylsäure und Isocyanoessigsäureallylester sind in Abbildung 52 aufgeführt.



von Acrylsäure und Isocyanoessigsäureallylester.

Auf die Lage und Multiplizitäten der Olefinprotonen H<sup>a</sup>-H<sup>f</sup> wird genauer eingegangen (Abbildung 53).



Abbildung 53 Grundstruktur der dargestellten UGI-Produkte 5n-5r unter Verwendung von Acrylsäure und Allylisocyanid.

In den folgenden Tabellen sind einige charakteristische Verschiebungen der <sup>1</sup>Hund <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zusammengefasst (Tabelle 10, Tabelle 11).

	Chemische Verschiebung [ppm] (Kopplungsmuster)								
	5n	50	5р	5q	5r				
H <sup>a</sup>	5.84-5.91 (m)	5.88-5.96 (m)	5.94 (d)	5.87-5.95 (m)	5.78-5.83 (m)				
$H^b$	5.31 (dd)	5.35 (dd)	5.32 (dd)	5.33 (d)	5.24 (dd)				
H <sup>c</sup>	5.24 (dd)	5.27 (dd)	5.23 (d)	5.26 (d)	5.15 (d)				
$H^d$	6.47 (d)	5.75 (dd)	6.13 (dd)	5.78 (dd)	5.86 (dd)				
H <sup>e</sup>	5.53 (dd)	5.39 (dd)	5.54 (dd)	5.41 (dd)	5.46 (dd)				
$H^{\mathrm{f}}$	6.40 (dd)	6.22 (dd)	6.36 (dd)	6.26 (dd)	6.28 (dd)				

**Tabelle 10**Chemische Verschiebung und Kopplungsmuster der Olefinprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

Ein Vergleich der NMR-Daten der charakteristischen Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt eine fast vollständige Übereinstimmung der Spektren. Auffällig ist lediglich die variierende Verschiebung des Protons H<sup>D</sup>, welche auf die Substituenten der eingesetzten Aldehyde bzw. Ketone zurückzuführen ist.

Chemische Verschiebung [ppm]							
	5n	50	5p	5q	5r		
$C^{I}$	132.27	129.93	128.39	128.71	131.66		
$C^{II}$	118.94	118.94	118.77	118.91	118.74		
$C^{III}$	131.48	129.18	127.99	129.24	128.80		
C <sup>IV</sup>	128.37	127.46	128.34	127.75	128.38		

Tabelle 11Ausgewählte <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Daten der Bisamide 5n-r.

Beim Vergleich der Kohlenstoffatome  $C^{III}$  und  $C^{IV}$  ist zu beobachten, dass die Kohlenstoffatome  $C^{III}$  weiter ins Tieffeld verschoben sind. Dies lässt sich mit der Anwesenheit einer Carbonylgruppe in der Nachbarschaft erklären, da diese eine elektronenziehende Wirkung besitzt. Die NMR-Spektren geben keine Anzeichen für das Vorliegen von Rotationsisomeren (vgl. Kapitel 7.3.2).

## **5.2Ringschlussmetathese**

Der letzte Schritt der Synthesesequenz, der zu den gewünschten 8- bzw. 11gliedrigen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Lactamen führt, besteht aus der Ringschlussmetathese.

Bei dem Versuch zur Darstellung von 8- bzw. 11-gliedrigen Heterocylclen wurden die UGI-Produkte **5h-5r**verwendet. Analog zu den vorangegangenen Ringschlussmetathesen wurden die Reaktionen mit 5 mol% des Rutheniumkatalysators der zweiten Generation (Abbildung 15) durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Toluol, welches bis zu einer Temperatur von maximal 70 °C erhitzt wurde.

Bei allen angestrebten Ringschlussmetathesen wurde nach der chromatographischen Aufreinigung das Edukt zurückgewonnen.

FÜRSTNER und LANGEMANN<sup>77</sup> publizierten, dass für den Erfolg von Metathesereaktionen nicht die angestrebte Ringgröße oder die Konformation des Substrates entscheidend ist. Eine entscheidende Rolle spielt eher die Anwesenheit polarer funktioneller Gruppen (Ester- oder Ketogruppen) im Substrat in geeignetem Abstand zur Metathese eingehenden Olefingruppe. Solche Substrate bilden während der Metathesereaktion einen Chelatkomplex, welcher die Aktivität des Katalysators herabsetzt und somit das Gelingen des Ringschlusses verhindert. Um dieses zu umgehen, wurde die Lewissäure Tetraisopropylorthotitanat zugegeben. Hierdurch wird ein solcher Chelatkomplex destabilisiert und die Aktivität des Katalysators gesteigert. Analog zu einer Vorschrift von SHIN<sup>78</sup> GOSH, CAPIELLO und wurde die Metathesereaktion mit Tetraisopropylorthotitanat durchgeführt.

Hierzu wurde das UGI-Produkt **5k** in *abs*. Dichlormethan vorgelegt und mit sehr wenig Tetraisopropylorthotitanat versetzt. Das Gemisch wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde soviel in *abs*. Dichlormethan gelöster Katalysator (Abbildung 15) hinzugegeben, dass ein Molverhältnis von UGI-

50

Produkt **5k**zu Katalysator von 1:20 vorlag. Das Gemisch wurde fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt und über Nacht gerührt. Eine Reaktionskontrolle wurde mittels Dünnschichtchromatographie in regelmäßigen Abständen durchgeführt. Auch hier konnte kein Ringschluss beobachtet und nur das Edukt zurückgewonnen werden.



Abbildung 54Erfolgloser Ringschluss.

Ein Grund für das Nichtgelingen der Ringschlussreaktion könnte möglicherweise der partielle Doppelbindungscharakter der Amid-Bindungsein.<sup>79</sup>Hierdurch ist die Amid-Bindung relativ starr und nicht drehbar.



Abbildung 55 Mesomerie der Amid-Bindung.

Jedoch muss erwähnt werden, dass Ringschlussmetathesen ähnlicher Gruppen, wie die von Acrylamiden<sup>80</sup> und *N*-Allylamidgruppen<sup>81</sup>, schon erfolgreich waren. Daher kann ausgeschlossen werden, dass sich diese Gruppen generell nicht für eine Ringschlussmetathese eignen. Weiterhin wurden auch schon [6.3.0]-Stickstoffbicyclen<sup>82</sup> und achtgliedrige Lactame<sup>83</sup> synthetisiert.

#### **6** Die ASINGER-Reaktion zur **3**-Thiazolinsynthese

# 6.1 Einleitung

Mithilfe der ASINGER-Reaktion kann man 3-Thiazoline in guter Ausbeute erhalten. F. ASINGER entwickelte 1956 erstmals eine Direktsynthese von Schwefel- und Stickstoffheterocyclen, bei der Schwefel und Ammoniak auf Ketone, die in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe mindestens ein substituierbares Wasserstoffatom aufweisen, einwirken.<sup>84</sup> Hierbei handelt es sich um eine lösungsmittelfreie Dreikomponenten-Dreiphasen-Eintopfreaktion, die bei Raumtemperatur abläuft und Produkte in guter Ausbeute liefert. Durch diese Reaktion sind viele verschiedene 3-Thiazoline zugänglich (Abbildung 56).



Abbildung 56ASINGER-Reaktion zur Synthese von 3-Thiazolinen (R, R<sup>1</sup> = H, Alkyl, Aryl;  $R^2 \neq H$ ).

Aufgrund der großen Bedeutung der 3-Thiazoline für die Pharmaindustrie wurde von J. MARTENS et al.<sup>85</sup> 1981 eine verbesserte Synthesevariante zur Darstellung der 3-Thiazoline entwickelt. Diese als universelle ASINGER-Reaktion bezeichnete Synthese unterscheidet sich von der ursprünglichen dadurch, dass  $\alpha$ -Halogenaldehyde in einer Eintopfreaktion mit wässriger Ammoniaklösung, Natriumhydrogensulfid-Hydrat sowie einer weiteren Carbonylkomponente als Oxokomponente bei ca. 10 °C unter Normaldruck miteinander umgesetzt werden (Abbildung 57).



**Abbildung 57**Universelle ASINGER-Reaktion ( $R^{1-4} = H$ , Alkyl, Aryl, X = Cl, Br).

Nach Rühren über Nacht und anschließender Aufarbeitung erhält man die Aldimine**6** nach Destillation oder Kristallisation. Charakteristisch für die meisten 3-Thiazoline ist ihr typischer unangenehmer Geruch.

# 6.2 Mechanistische Betrachtung

In Abbildung 58wird der von J. JAKOB<sup>86</sup>postulierte Mechanismus der modifizierten ASINGER-Reaktion am Beispiel des 2,2,5,5-Tetramethyl-3-thiazolins **6a** veranschaulicht.



6a

**Abbildung 58**Mechanismus der modifizierten ASINGER-Reaktion zur Synthese von 3-Thiazolinen<sup>86</sup>am Beispiel von 2,2,5,5-Tetramethyl-3-thiazolin**6a**.

ΔIm ersten Schritt A reagieren die Oxokomponente (in diesem Fall Aceton) und Ammoniak zum Ketimin. Man geht hierbei von einem Gleichgewichtszustand aus. Als Reaktionsschritt **B** wird die Reaktion zwischen der  $\alpha$ -Chlorverbindung (in diesem Fall  $\alpha$ -Chlorisobutyraldehyd) und dem Natriumhydrogensulfid–Hydrat bezeichnet. Hierbei handelt es sich um eine nucleophile Substitutionsreaktion, bei der das Chloratom durch eine Thiol-Funktion ausgetauscht wird. Die Abscheidung von Natriumchlorid ist die Triebkraft dieser Reaktion. Ein freies Elektronenpaar des Schwefels greift im folgenden Schritt C nucleophil an das positiv polarisierte Imin-Kohlenstoffatom der C=N-Doppelbindung an. In einer intramolekularen Ringschlussreaktion **D** greift das Stickstoffatom der erhaltenen Aminogruppe nucleophil an der Aldehyd-Funktion an.<sup>86</sup>Es folgt schließlich eine Wasserabspaltung (Schritt E) sowie die Ausbildung einer C=N-Doppelbindung. Daraus resultiert der einfach ungesättigte N/S-Fünfringheterocyclus, das 3-Thiazolin (in diesem Fall das 2,2,5,5-Tetramethyl-3-thiazolin 6a), welches isoliert werden kann. Durch die große Variationsbreite im Einsatz der Oxokomponente sowie der  $\alpha$ -Chloraldehyde ist eine Vielzahl von in der 4-Stellung unsubstituierten 3-Thiazoline darstellbar.

## 6.3 Nomenklatur

Bevor im nächsten Kapitel die Ergebnisse der ASINGER-Reaktion beschrieben werden, soll in diesem Kapitel auf die Benennung der *N*,*S*-Heterocyclen eingegangen werden.

In dieser Arbeit werden Verbindungen behandelt, die einen fünfgliedrigen *N/S*-Heterocyclus enthalten. Als Edukte dienen die 3-Thiazoline, welche eine reaktive C=N-Doppelbindung im Ring aufweisen. Das Stickstoffatom befindet sich in Position 3 und das Schwefelatom in Position 1. Handelt es sich um gesättigte fünfgliedrige*N/S*-Heterocyclen, spricht man von 3-Thiazolidinen.



Abbildung 59 Ungesättigter und gesättigter N/S-Heterocyclus.

Bei den 3-Thiazolinen gibt die Ziffer "3" die Lage der C=N-Doppelbindung im Ring an. Die Nummerierung der Atome im Ring richtet sich nach ihrer Ordnungszahl im Periodensystem der Elemente. In diesem Fall hat das Schwefelatom die höchste Priorität. Bei der fortlaufenden Nummerierung geht man so vor, dass das Atom mit der zweithöchsten Priorität, hier das Stickstoffatom, eine möglichst niedrige Ziffer erhält (Abbildung 59).

Die 3-Thiazoline gehören zu den cyclischen Iminen, da sie eine C=N-Doppelbindung im Ring enthalten. Da am C<sup>4</sup>-Atom nur ein Wasserstoffatom substituiert ist, spricht man auch von Aldiminen. Wäre ein Alkyl- oder Arylrest gebunden, spräche man von Ketiminen (Abbildung 60).





Aldimin

Ketimin

**Abbildung 60** Aldimin und Ketimin (R = Alkyl, Aryl).

Bei den Spiroverbindungen erfolgt die Nomenklatur nach einem anderen Muster. Die für diese Verbindungsklasse geltenden Regeln werden an folgendem Beispiel (Abbildung 61) erläutert:



2,2-Dimethyl-1-thia-4-aza-spiro[4.5]dec-3-en

Abbildung 61 Nomenklatur der Spiroverbindungen.

Die Benennung der Spiroverbindungen beginnt im kleineren Ring mit dem Ringatom neben dem Spiroatom, wobei dem Heteroatom mit der höchsten molaren Masse die niedrigste mögliche Zahl zugeordnet wird. Die Anzahl der Ringatome (ohne Berücksichtigung des Spiroatoms) wird in eckigen Klammern hinter dem Präfix "spiro" und vor dem, der Kettenlängeentsprechenden Namen gesetzt. Die Lage der Doppelbindung im Ring wird durch die kleinere Nummer der beiden beteiligten Atome und das Vorhandensein einer Doppelbindung durch die Silbe "en" angegeben.<sup>87</sup>Heteroatome werden nach der Austauschnomenklatur benannt, d.h. für Stickstoff wird dem Präfix "spiro" die Bezeichnung "aza" vorangestellt.

## 6.4 Eigene Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden mithilfe der modifizierten Asinger-Reaktion sechs aldiminische 3-Thiazoline 6 dargestellt, die alle literaturbekannt sind. Die allgemeine Arbeitsvorschrift befindet sich im experimentellen Teil unter AAV 4. Die 3-Thiazoline weisen alle einen charakteristischen, unangenehmen Geruch auf. Wie zu erwarten war, verliefen die Synthesen mit guten bis sehr guten Ausbeuten.

Die sechs dargestellten Beispiele **6a-f** mit ihren jeweiligen Ausbeuten sind in der folgenden Abbildung 62aufgeführt.



6a (88 %)6b(65 %)6c (90 %)6d (86 %)



Abbildung 62 Dargestellte 3-Thiazoline6a-f

Als Ketone (Oxokomponente) wurden Aceton, Pivalaldehyd oder Cyclohexanon verwendet. Als  $\alpha$ -Chloraldehyde dienten  $\alpha$ -Chlor-isobutyraldehyd, (*RS*)-2-Chlor-2-phenylpropanal sowie 2-Chloro-2-ethylbutyraldehyd.

Bei den Verbindungen **6e** und **6f** handelt es sich um racemische Verbindungen, da sie aufgrund ihrer unterschiedlichen Substituenten in Position 2 bzw. Position 5 ein stereogenes Zentrum aufweisen.

Die Substitutionsmuster der 3-Thiazoline **6** wurden so gewählt, um in Additionsreaktionen an die C=N-Bindung Untersuchungen bezüglich der Stereoselektivität durchzuführen. Die synthetisierten Imine weisen am iminischen Kohlenstoffatom ein prochirales Zentrum auf. Daher wird zu beobachten sein, welchen Einfluss die stereogenen Zentren der chiralen 3-Thiazoline in Position 2 bzw. Position 5 auf die Produkte der jeweiligen Reaktion ausüben. Während die achiralen 3-Thiazoline racemische Produkte liefern, ist bei den Umsetzungen der chiralen 3-Thiazoline prinzipiell die Bildung von vier Stereoisomeren möglich. Diese Stereoisomere liegen als zwei Diastereomere und deren jeweilige Enantiomere vor (Abbildung 63).



**Abbildung 63**Die vier möglichen Stereoisomere (E = Enantiomer, D = Diastereomer)

Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wird in allen nachfolgenden Abbildungen, die Diasteromere zeigen, auf die Darstellung der jeweiligen Enantiomere verzichtet.

Im folgenden Kapitel soll der Einsatz der 3-Thiazoline 6 in einer Mehrkomponentenreaktion untersucht werden. Desweiteren soll die Reaktivität der C=N-Bindung untersucht werden. Dazu werden Additionsreaktionen durchgeführt.

# 7 Kombination: UGI-3-Komponenten-Reaktion und Ringschlussmetathese

# 7.1 Ugi-3-Komponenten-Reaktion

# 7.1.1 Einleitung

Eine Variante der UGI-Reaktion ist die U-3CR, wobei das Imin in einer vorherigen Synthese hergestellt wird. Hierbei ist es von Vorteil, dass Probleme bei der Iminbildung, wie eine ungünstige Reaktionskinetik<sup>88</sup> oder die Bildung von Nebenprodukten3, unterbleiben.In dieser Arbeit wurden die in Kapitel 6 synthetisierten heterocyclischen Imine **6** eingesetzt. Durch diese Kombination von zwei Multikomponentenreaktionen ist eine Vielzahl neuartiger Strukturen zugänglich.

# 7.1.2Mechanistische Betrachtung

Der weitere Mechanismus der UGI-Reaktion ist gleich zur U-4CR.



Abbildung 64Mechanismus der U-3CR.

## 7.1.3Eigene Ergebnisse

Die Durchführung3einer UGI-3-Komponenten-Reaktion gestaltet sich relativ einfach. In einem Dreihalskolben wird das heterocyclische Imin6 in wenig Lösungsmittel vorgelegt. Hier ist die Verwendung leicht saurer Reagenzien vorteilhaft. Grund dafür ist einerseits die Tatsache, dass sich die Iminiumionen in Lösungsmitteln geringer Acidität bilden und in diesen existent sind. Andererseits sind Isocyanide säureempfindlich. Besonders gut eignen sich daher niedermolekulare Alkohole. In dieser Arbeit war Methanol das Lösungsmittel der Wahl. Zum heterocyclischen Imin 6wird anschließend das Isocyanid gegeben. Nach kurzem Rühren wird schließlich die Säure, gelöst in wenig Lösungsmittel, moderater Geschwindigkeit zugetropft. Die Reaktionslösung wird mit anschließend noch einige Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Da es sich bei der UGI-Reaktion um eine exotherme Reaktion handelt, bedarf es keiner Wärmezufuhr. Eine Kühlung ist bei den gewählten Ansatzgrößen ebenso nicht notwendig. Die Aufreinigung der Reaktionslösungen verlief bei der Mehrzahl der Produkte unter Umkristallisation aus einem n-Hexan/Essigsäureethylester-Gemisch. In wenigen Fällen war eine säulenchromatographische Aufarbeitung von Nöten. Alle Produkte wurden als Feststoffe erhalten.

# 7.1.3.1 UGI-Produkte mit einer endständigen Olefingruppe

Vor dem Hintergrund des Themas dieser Arbeit lag auch hier der Schwerpunkt bei der Synthese von UGI-Produkten mit endständigen Olefingruppen, um Ausgangsstoffe für weitere Reaktionen zu schaffen (Ringschlussmetathese). Nach einigen Vorversuchen wurden somit endständig ungesättigte Isocyanide und Carbonsäuren eingesetzt. Die allgemeine Form der diolefinischen UGI-Produkte ist in der folgenden Abbildung 65dargestellt.



Abbildung 65 Allgemeine Form der diolefinischen UGI-Produkte.

Zur einfacheren Auswertung wurden auch hier zunächst einige literaturunbekannte Produkte synthetisiert, die nur eine Olefingruppe aufweisen. Unter Verwendung von einer endständig ungesättigten Carbonsäure (Acrylsäure bzw. Undec-10-ensäure) oder eines endständig ungesättigten Isocyanids (Allylisocyanid) wurden die in Abbildung 66dargestellten Produkte erhalten.



Abbildung 66Dargestellte Diamide 7a-emit endständiger Olefingruppe.

Die chemischen Verschiebungen der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Nuklide der terminalen Olefingruppen der Verbindungen **7a** und **7e** sind in

Tabelle 12dargestellt.





7e

	Chemische Verschiebung [ppm] (Kopplungsmuster)							
7a						7e		
	$^{1}\mathrm{H}$		<sup>13</sup> C		$^{1}\mathrm{H}$		<sup>13</sup> C	
H <sup>a</sup>	6.43 (dd)			Hd	5.73-5.79 (m)			
		$\mathbf{C}^{\mathrm{III}}$	129.76			$C^{I}$	117.16	
$\boldsymbol{H}^{b}$	6.30 (dd)			H <sup>e</sup>	5.18 (dd)			
		$\mathbf{C}^{\mathrm{IV}}$	129.61			$C^{II}$	133.46	
H <sup>c</sup>	5.63 (dd)			$\mathbf{H}^{\mathrm{f}}$	5.13 (dd)			

 Tabelle 12Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von 7a und 7ein NMR 

 Spektren.

Die chemischen Verschiebungen der Doppelbindungswasserstoffatome des Bisamids **7e** lagen im Vergleich zu denen des Bisamids **7a** allgemein bei höherem Feld. Dies ist auf die chemische Umgebung der betrachteten Atome zurückzuführen. Auch die Betrachtung der <sup>13</sup>C-Verschiebungen zeigte einen deutlichen Unterschied. Während die Verschiebung der Doppelbindungskohlenstoffatome des Bisamids **7a** sehr nahe beieinander lagen, unterschieden sich diese Werte beim UGI-Produkt **7e** sehr stark.

Ein Vergleich der Verbindungen **7a** und **7b** zeigte zudem die Auswirkung des Molekülgerüstes auf die Doppelbindung. Der Austausch der beiden Methylgruppen am C2-Atom gegen einen Cyclohexylrest bewirkte kaum eine Veränderungder Verschiebung der Wasserstoffatome der Doppelbindung. Auch die Lage der Resonanzen der Kohlenstoffatome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrenwich nur minimal ab.

## 7.1.3.2UGI-Produkte mit zwei endständigen Olefingruppen

Für die Darstellung von UGI-Produkten mit zwei endständigen Olefingruppen wurde Allylisocyanid oder Isocyanoessigsäureallylester und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Undec-10-ensäure eingesetzt. Die Isocyanid- und Säurekomponente wurden mit verschiedenen 3-Thiazolinen**6** zur Reaktion gebracht. Alle diese literaturunbekannten Verbindungen sind Abbildung 67aufgeführt.



Abbildung 67Dargestellte Diamide 7f-70 mit zwei endständigen Olefingruppen.

Es wurden die chemischen Verschiebungen am Beispiel der Verbindung **7e**betrachtet, welche beide Doppelbindungselemente enthält.

Tabelle 13 Chemische Verschiebungen der Verbindung 7f.



	Chemische Verschiebung [ppm] (Kopplungsmuster)							
	$^{1}\mathrm{H}$		<sup>13</sup> C		$^{1}\mathrm{H}$		<sup>13</sup> C	
$H^{a}$	5.75-5.84 (m)			$H^d$	6.42-6.47 (m)			
		CI	116.92			$\mathbf{C}^{\mathrm{III}}$	129.55	
$\boldsymbol{H}^{b}$	5.19 (d)			H <sup>e</sup>	6.43 (dd)			
		$C^{II}$	133.28			$C^{IV}$	129.65	
H <sup>c</sup>	5.12 (d)			$\mathrm{H}^{\mathrm{f}}$	5.67 (dd)			

Hier war zu beobachten, dass auch die Einführung zweier Olefingruppen nur einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die Lage der chemischen Verschiebungen, sowohl der Wasserstoff- als auch der Kohlenstoffkerne hatte.

Eine zu erwähnende Veränderung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gab es jedoch. Lag die Verschiebung des Wasserstoffatoms der sekundären Amidgruppe in der Verbindung **7a** noch bei 6.60 ppm und im Bisamid **7e** bei 5.81 ppm, so kann sie in den Verbindungen mit zwei Doppelbindungen (**7f-7o**) bei 6.28-6.47 ppm gefunden werden. Dort fiel das breite Singulett mit dem Signal von H<sup>D</sup> zusammen. Die Kombination beider Doppelbindungen führte demnach zu einer Verortung des besprochenen Kerns in ein niedrigeres Feld.

Die Ausbeuten der Verbindungen **7f**, **7h** und **7j**lagen alle im Mittelfeld bei knapp über 50 %. Im Gegensatz zu den UGI-Produkten **7a** und **7b** mit nur einer Doppelbindung und Benzylisocyanid als Edukt ist das Ergebnis als eher gering anzusehen, denn hier lagen die Ausbeuten bei 68-80 %. Werden jedoch die Werte mit der Ausbeute der Verbindung **7e** verglichen, in der Allylisocyanid als Edukt diente, so fällt eine Ähnlichkeit auf. Hier betrug die Ausbeute ebenfalls nur 49 %. Der Grund hierfür kann in der geringeren Reaktivität des Allylisocyanids
gegenüber dem Benzylisocyanid gesucht werden. Das Benzylisocyanid wird stärker durch Mesomerie stabilisiert, was zu einer erhöhten Reaktivität führt.

Verminderung der Ausbeuten kann auch bei Verwendung Eine von Methacrylsäure beobachtet werden. Aus den drei synthetisierten Verbindungen 7g, 7i und 7k lässt sich der Schluss ziehen, dass Methacrylsäure und Allylisocyanid in Kombination in einer UGI-Reaktion eher zu mittleren bis geringen Ausbeuten führen. Die NMR-Daten der charakteristischen Werte dieser drei Verbindungen im Vergleich zeigten eine nahezu vollständige Übereinstimmung der Spektren. Jedoch führte die Einführung einer Methylgruppe zu einem großen Unterschied zu den Verbindungen ohne gesagte Gruppe (7f, 7h, 7j). In Tabelle 14 sind die chemischen Verschiebungen der Verbindung 7g aufgeführt.

Tabelle 14 Chemische Verschiebungen der Verbindung7g.



Chemische Verschiebung [ppm] (Kopplungsmuster)							
	$^{1}\mathrm{H}$		<sup>13</sup> C		<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C
$H^{a}$	5.80-5.88 (m)			H <sup>d</sup>	1.90 (s)	C <sup>III</sup>	142.12
		$C^{I}$	117.24				
$\mathrm{H}^{\mathrm{b}}$	5.26 (dd)			H <sup>e,f</sup>	4.92 (s)	$C^{IV}$	114.93
		$C^{II}$	133.38				
H <sup>c</sup>	5.17 (d)			H <sup>e,f</sup>	5.11 (s)	$\mathbf{C}^{\mathrm{VI}}$	20.07

Die neu eingeführte Methylgruppe hatte charakteristische<sup>891</sup>H-Verschiebungen im hohen Feld. Außerdem lag die <sup>13</sup>C-Verschiebung bei geringen Werten. Der Gegensatz zur Verbindung **7e** wurde bei der Betrachtung der Doppelbindungsatome aus der ehemaligen Säure deutlich. Zum Einen konnten nun, wegen fehlender Kopplungen, die Wasserstoffatome nicht mehr eindeutig einer Position an der Doppelbindung zugeordnet werden. Zum Anderen waren beide Kerne im UGI-Produkt **7f** zu höherem Feld verschoben als im Bisamid **7e**. Im <sup>13</sup>C-Spektrum fiel auf, dass die in **7e** noch dicht beieinander liegenden Kohlenstoffkerne nun sehr unterschiedliche Verschiebungen aufwiesen. Auf die andere Doppelbindung im Molekül zeigte die Methylgruppe keinen Einfluss.

Anschließend soll hier noch einmal auf die Verbindungen **7f** und **7g** eingegangen werden. Wie schon erwähnt (Kapitel 5.2) können Amide im Allgemeinen durch eine Amid-Aminol-Tautomerie beschrieben werden. Diese Tautomerie (Abbildung 55) führt zur Bildung von Rotationsisomeren, die im Spektrum an charakteristischen Stellen unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen.<sup>90,91</sup> Das Vorliegen von Rotameren wurde besonders in den Verbindungen **7f** und **7g** deutlich. In einer Messung des <sup>1</sup>H-Spektrums von **7f** bei verminderter Temperatur (-10 °C) zeigte das H4-Proton kein scharfes Singulett mehr zeigt, sondern eher eine Überlagerung zweier Signale (Abbildung 69). Eine eindeutige Auflösung konnte nicht erzielt werden.

-4.46



Abbildung 68Signal des H4-Protonsvon 7fbei Normaltemperatur.



Abbildung 69 Signal des H4-Protons von 7fbei verminderter Temperatur (-10°C). Diese Rotamere waren zudem noch an den Signalen der Methylgruppen erkennbar. Der Rest des Spektrums konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. Ähnlich verhielt es sich in Verbindung 7g, wobei hier keine Tieftemperaturmessung notwendig war, um die Rotamere zu erkennen (Abbildung 70).



Abbildung 70 Signal des H4-Protons von 7g bei Normaltemperatur.

In den anderen UGI-Produkten war das Vorliegen von Rotameren nicht so offensichtlich. Hier deutete nur das Kopplungsmuster des H4-Protons in Form eines breiten Singuletts darauf hin<sup>90</sup>; die Kopplungsmuster der Methylgruppen verhalten sich analog. Da die Verbindungen jedoch entsprechende Strukturen aufweisen, kann der Schluss gezogen werden, dass analog auch hier Rotamere vorliegen.

In der sekundären Amidgruppe findet ebenfalls eine Amid-Aminol-Tautomerie statt. Diese ist allerdings nicht sichtbar, da sich am Stickstoffatom nur ein Substituent befindet.

## 7.2Ringschlussmetathese

Mithilfe einer Ringschlussmetathese sollte in diesem Kapitel versucht werden, neue bicyclische Heterocyclen aufzubauen. Je nach Ausgangsstoff sollen somit 8-, 11- oder 16-gliedrige Heterocyclen zugänglich gemacht werden (Abbildung 71).



Abbildung 71 Angestrebte bicyclische Strukturen.

Zunächst wurde die Ringschlussmetathese mit der Verbindung **7e**versucht, die zu einem achtgliedrigen Bicyclus führen sollte (Abbildung 72).



Abbildung 72Angestrebte Ringschlussmetathese von 7e.

Die Ringschlussmetathese wurde auf verschiedene Arten durchgeführt. Zum Einen erfolgte die Durchführung mit dem Katalysator der zweiten Generation

**Kat-II**(Abbildung 15) und dem Bisamid. Zum Anderen wurde diesem Reaktionsgemisch noch Tetraisopropylorthotitanat zugefügt. Die Durchführung ohne diesen Zusatz gestaltete sich wie folgt: Zu einem Äquivalent des Bisamids in Toluol wurde 1/20 Äquivalent des **Kat-II**, der seinerseits auch in Toluol gelöst wurde, gegeben. Die Aktivität dieses Katalysators ist bei etwas erhöhter Temperatur am Besten<sup>52d</sup>, sodass die Reaktionslösung langsam auf 50 °C erhitzt wurde. Dabei wurde der Reaktionsfortschritt dünnschicht-chromatographisch verfolgt. Kam dieser zum Ende, so wurde die Reaktionslösung weiter erhitzt, auf maximal 70 °C. Die Aktivität des **Kat-II** ist bei dieser Temperatur noch besser, jedoch ist auch das Risiko des Zerfalls sehr hoch. Das Reaktionsende wurde somit mit dem Zerfall des Katalysators und der dadurch auftretenden Braunfärbung der Lösung, oder wiederum durch das Ende des Reaktionsfortschritts angezeigt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt.

Der GRUBBS-Katalysators der ersten Generation **Kat-I** (Abbildung 15) ist nicht so reaktiv wie der **Kat-II**. Die Reaktivität kann jedoch durch Zugabe von Tetraisopropylorthotitanat gesteigert werden. FÜRSTNER und LANGEMANN<sup>92</sup>haben entdeckt, dass Metathesen mit Substraten, die eine polare Gruppe in geeignetem Abstand zu der Olefin, die die Metathese eingehen soll, besitzen, in Verbindung mit dem **Kat-I** benachteiligt sind. Dies basiert auf der Bildung eines stabilen Chelatintermediats im Kettenfortpflanzungsschritt. Titanisopropylorthotitanat destabilisiert einen solchen Komplex und führt dadurch zu einer erhöhten Aktivität des **Kat-I**. Es wurde vermutet, dass auch der **Kat-II** zu einer solchen Chelatbildung befähigt ist. Daher wurde die Metathese mit jeweils einem der Katalysatoren und Titanatzusatz mit folgender Vorschrift<sup>93</sup> durchgeführt.

Es wurden unter Argonatmosphäre zu einem Äquivalent des in *abs*. Dichlormethan gelösten Ugi-Produktes 0.3 Äquivalente Tetraisopropylorthotitanat getropft und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde in wenig *abs*. Dichlormethan gelöste Katalysator **Kat-I** bzw. **Kat-II** hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde einige Stunden auf 40 °C erhitzt. Als dünnschichtchromatographisch kein Reaktionsfortschritt mehr zu beobachten war, war die Reaktion beendet. Säulenchromatographische Aufarbeitung führte zur Isolation des Produktes.

68

Alle drei Durchführungsartender Metathesereaktion führten zu einem gleichen Produkt. Wider Erwarten ist jedoch kein Ringschluss eingetreten, sondern eine Kreuzmetathese (Abbildung 73).



Abbildung 73Kreuzmetathese der Verbindung 7f zu 8.

Kreuzmetathesen sind Reaktionen, bei denen keine intramolekulare Metathese zu cyclischen Produkten, sondern eine intermolekulare zu acyclischen Verbindungen stattfindet. Theoretisch ist bei einer Kreuzmetathese die Bildung drei verschiedener Produkte möglich (Abbildung 74), sodass Regio-, aber auch in gleichem Maße die Stereoselektivität bei diesen Reaktionen eine bedeutende Rolle spielt. Allerdings gibt es nur wenige Beispiele in der Literatur<sup>94</sup>, die zu selektiven Produkten führen. Aus dem Grund fand diese Art der Metathese bisher nur wenig Anwendung in der organischen Synthese.



Abbildung 74Allgemeines Schema einer Kreuzmetathese.

In der vorliegenden Reaktion ist die Regioselektivität gewährleistet, da nur ein Dimer gebildet wurde. Andere Produkte wurden nicht erhalten, wie dünnschichtchromatographische Untersuchungen belegen. NMR-spektroskopische Messungen zeigen, welches Dimer entstanden ist: An der Metathesereaktion war nur die Doppelbindung neben der sekundären Amidgruppe beteiligt, sodass Verbindung **8** als einziges Produkt erhalten werden konnte. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Olefinprotonen des Eduktes **7f** und des Produktes **8**(Tabelle 15) macht dies deutlich.

 Tabelle 15
 Analytische Daten der Verbindung 8.



Chemische Verschiebung [ppm] (Kopplungsmuster)

1	H	13	С
H <sup>a</sup> /H <sup>a</sup> ́	5.65 (m)	C <sup>II</sup> /C <sup>II</sup>	128.15
H <sup>d</sup> /H <sup>d</sup>	6.45 (dd)	C <sup>III</sup> /C <sup>III</sup>	129.72
H <sup>e</sup> /H <sup>e</sup>	6.37 (dd)	C <sup>IV</sup> /C <sup>IV</sup>	129.63
$H^{f}/H^{f}$	5.71 (dd)		

Es ist zu beachten, dass sich die chemischen Verschiebungen der Doppelbindungsatome der ehemaligen Acrylsäure nicht geändert haben. Gegenteilig dazu ist das Kopplungsmuster der ehemaligen Doppelbindung des Isonitrils verändert. Das Protonensignal für das Proton H<sup>a</sup> ist wiederzufinden mit einer ähnlichen Verschiebung wie im Edukt. H<sup>b</sup> und H<sup>c</sup> sind jedoch nicht mehr vorhanden, was für die Abspaltung als Ethen spricht. Auch das <sup>13</sup>C-Spektrum zeigt ein ähnliches Bild: C<sup>I</sup> aus dem Bisamid lässt sich nicht wiederfinden. Im Gegensatz zu H<sup>a</sup> zeigt C<sup>II</sup> aus dem UGI-Produkt **7e** im Metatheseprodukt **8** aber nicht die gleiche Verschiebung, sondern liegt etwa 3.5 ppm darunter.

An dieser Stelle kann keine eindeutige Aussage darüber gemacht werden, ob die Substituenten an der neuen Doppelbindung (E) oder (Z) zueinander stehen. Aus sterischen Gründen wird jedoch eine (E)-Anordnung angenommen.

Als möglicher Grund dafür, dass nur eine Doppelbindung reagiert hat, ist in der Substitution der beiden Doppelbindungen des Bisamids **7f** zu suchen. Allgemein gilt, dass elektronenarme Doppelbindungen in Metathesen eher unreaktiv sind.<sup>95</sup> Im Bisamid **7f** ist die Doppelbindung aus der ehemaligen Säure, in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe, elektronenarm. Die Doppelbindung aus dem ehemaligen Isocyanid ist im Vergleich dazu elektronenreich und folglich reaktiver. Dieser Sachverhalt führt womöglich dazu, dass die Verbindung **8** alleiniges Produkt der vorliegenden Metathesereaktion ist.

Die Durchführungen der Reaktion mit Zusatz von Tetraisopropylorthotitanat führte wie schon erwähnt zum gleichen Produkt. Ein Vergleich der Ausbeuten ist jedoch wirtschaftlich gesehen aufschlussreich, da der GRUBBS-Katalysator der ersten Generation**Kat-I** (Abbildung 15) kostengünstiger ist als der HERRMANN-Katalysator**Kat-II**.

 Tabelle 16Ausbeuten der Metathesereaktionen zu 8.

Darstellung nach	Bedingungen <sup>a.)</sup>	Ausbeute
<b>AAV7</b> VarianteA	Kat. II, 50-70 °C, 13h, nein, Toluol	54 %
AAV7 VarianteB	Kat. I mit Zusatz, 40 °C, 13h, ja, DCM	26 %
<b>AAV7</b> VarianteC	Kat. II mit Zusatz, 40 °C, 13h, ja, DCM	42 %

a.) Angabe der Bedingungen: Katalysator, Temperatur, Reaktionsdauer, Schutzgasatmosphäre, Lösungsmittel. DCM = Dichlormethan.

Wie der Tabelle 16zu entnehmen ist, wird nach AAV 7Variante A die höchste Ausbeute unter Verwendung des HERRMANN-Katalysators ohne Zusatz von Tetraisopropylorthotitanat erzielt. Sie liegt bei 54 % und ist damit mehr als doppelt so hoch als in der Reaktion nach AAV 7 Variante B, bei der der Katalysator der ersten Generation mit Zusatz eingesetzt wurde. Die Vorschrift AAV 7 Variante C erbringt mit 42 % eine etwas geringere Ausbeute als AAV 7 Variante A. Es muss nun überlegt werden, ob es trotz geringerer Kosten des Katalysators der ersten Generation nicht sinnvoller wäre, den teureren HERRMANN-Katalysator zu verwenden. Außerdem ist unter dem Aspekt der Atomökonomie die Verwendung des HERRMANN-Katalysators definitiv anzuraten. Eine mögliche Ursache für das Ausbleiben der gewollten Ringschlussmetathese ist wieder die angestrebte Ringgröße. Erschwerend kommt in diesem Fall dazu, dass sich die beiden Substituenten am 3-Thiazolidingerüst in **7f** räumlich so verschieden ausrichten, dass eine Ringschlussmetathese sehr ungünstig ist.

Nun wurde die Ringschlussmetathese mit der Verbindung **7m**versucht, die zu einem 11-gliedrigen Bicyclus führen sollte (Abbildung 75).



Abbildung 75Angestrebte Ringschlussmetathese von 7m.

Die Durchführung erfolgte wieder nach dem vorhergehenden Schema. Bei allen durchgeführten Versuchen zur Ringschlussmetathese konnte auch nach mehreren Tagen kein Reaktionsfortschritt beobachtet werden.Das Edukt wurde in allen Fällen in unveränderter Form zurückgewonnen. Die möglichen Gründe für das Ausbleiben des Ringschlusses sind analog zu denen der angestrebten 8-Ringe. Schließlich wurden noch Metatheseversuche mit der Verbindung **7k**versucht, die

zu einem 16-gliedrigen Bicyclus führen sollte.



Abbildung 76Angestrebte Ringschlussmetathese von 7k.

Hierbei konnte nach bekannter Durchführung das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 30 % erhalten werden. Die Charakterisierung des Ringschlussproduktes erfolgte über den Vergleich der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten mit denen des Eduktes. Die Protonensignale der endständigen CH<sub>2</sub>-Gruppen sind nicht mehr zu sehen. Sowohl im <sup>1</sup>H- als auch im <sup>13</sup>C-Spektrum sind ausschließlich Signale zu sehen, die charakteristisch für interne Olefinfunktionen sind. Ebenfalls ist dem 1H-Spektrum zu entnehmen, dass es sich bei dem Produkt um ein cis/trans-Isomerengemisch im Verhältnis von ungefähr 1:6 handelt. In Tabelle 17sind die Verschiebungen der Verbindung 9 dargestellt.

Tabelle 17Chemische Verschiebung und Kopplungsmuster der Olefinprotonen von Verbindung 9.



Chemische Verschiebung [ppm] (Kopplungsmuster)				
	cis-Isomer	trans-Isomer		
$H^{a}$	5.47-5.50 (m)	$H^{a}$	5.33-5.38 (m)	
$H^b$	5.63-5.69 (m)	$H^b$	5.52-5.58 (m)	
$C^{I}$	123.08	$C^{I}$	126.33	
$\mathbf{C}^{\mathrm{II}}$	136.18	$C^{II}$	133.66	

• 1 37 . **I.** : . I.

## 8 Darstellung der γ-Oxavalerolactame

## 8.1 Einleitung

Schon im Jahre 1964 gelang ZIEGLER und HANUS die Synthese von Benzodioxinen über die Addition von Salicylsäurechlorid an Carbonylverbindungen (Abbildung 77).<sup>96</sup>



Abbildung 77Addition des Salicylsäurechlorids an Carbonylverbindungen bzw. Imine.

In weiterführenden Arbeiten in den Folgejahren konnten von ZIEGLER und HANUS auch heterocyclische Verbindungen, die eine reaktive C=N-Doppelbindung enthalten, eingesetzt werden. Hier gelang somit die Synthese von  $\gamma$ -Oxavalerolactamen (Abbildung 77).<sup>97,98</sup>

Die bei der Umsetzung des Salicylsäurechlorids mit 3-Thiazolinen erwarteten Produkte zeigen große strukturelle Ähnlichkeit mit der als CX614 bezeichneten Verbindung auf (Abbildung 78).



Abbildung 78CX614, ein positiv allosterischer Modulator der AMPA-Rezeptoren.

CX614 dient als positiv allosterischer Modulator der AMPA-Rezeptoren. Diese stellen eine Untergruppe der Glutamat-Rezeptoren dar, welche die verbreitesten Neurotransmitter-Rezeptoren im Zentralnervensystem darstellen.<sup>99,100</sup>Der Wirkstoff kommt bei der Therapie von psychischen Störungen, wie z.B. Schizophrenie oder Depressionen, und bei neurodegenerativen Erkrankungen, wie der PARKINSON`schen und ALZHEIMER-Krankheit zum Einsatz.<sup>101,102</sup>

### 8.2 Mechanistische Betrachtung

Der Mechanismus der Säurechloridaddition an C=N-Doppelbindungen wurde 1963 von BÖHME und HARTKE im Detail beschrieben.<sup>103</sup> Analog hierzu wird ein Reaktionsverlauf über die reaktive Zwischenstufe des *N*-Acyliminumions angenommen.



Abbildung 79 Mechanismus der Salicylsäurechloridaddition.

Das Salicylsäurechlorid addiert hier an das nucleophile Stickstoffatom der C=N-Doppelbindung des Imins. Das entstehende *N*-Acyliminiumion ist mesomeriestabilisiert und weist eine Art Salzcharakter auf. ZIEGLER et al. konnte dieses Zwischenprodukt nachweisen.<sup>104</sup> Im Folgeschritt kommt es zum intramolekularen Ringschluss. Hierbei greift ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms der Hydroxygruppe des ehemaligen Salicylsäurechlorids nucleophil an das positiv geladene Kohlenstoffatom an. Hierbei wird Chlorwasserstoff frei. Bei dieser Reaktion wird ein neues stereogenes Zentrum am ehemaligen iminischen Kohlenstoffatom gebildet.

In Zusammenarbeit mit KATHARINA JOHANNES wurde diese Synthesesequenz an unterschiedlichen heterocyclischen Iminen untersucht. JOHANNES untersuchte die

Reaktion basierend auf den 3-Oxazolinen.<sup>105</sup> In dieser Arbeit soll nun der Einsatz der 3-Thiazoline **6**untersucht werden.

## 8.3 Eigene Ergebnisse

Die Addition von Salicylsäurechlorid und deren Derivaten an die C=N-Doppelbindung der 3-Thiazoline **6** liefert die gewünschten literaturunbekannten racemischen  $\gamma$ -Oxavalerolactame **10a-h** in moderaten bis guten Ausbeuten (Abbildung 80).



Abbildung 80 Dargestellte γ-Oxavalerolactame10a-h.

Desweiteren konnten die drei  $\gamma$ -Oxavalerolactame **10i-k** synthetisiert werden, die diastereoselektiv ausgehend von chiralen 3-Thizolinen dargestellt wurden (Abbildung 81).



Abbildung 81Dargestellte drei γ-Oxavalerolactame8i-k.

Die auf Basis des C2-chiralen 3-Thiazolins **6e** dargestellte Verbindung **10i** lag als Diastereomerengemisch vor, welches säulenchromatographisch getrennt werden konnte. Das anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums ermittelte Diastereomerenverhältnis betrug etwa 67:33. Von dem Überschussdiastereomer konnten Einkristalle erhalten werden, die der Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Die in Abbildung 82gezeigte Kristallstruktur belegt, dass die Protonen in Position C3 und Position C2*cis*-Konfiguration einnehmen.



Abbildung 82 Kristallstruktur des γ–Oxavalerolactams 10i(Überschussdiastereomer).Die hier verwendete Nummerierung wird lediglich in Zusammenhang mit der Kristallstruktur genutzt, deren Daten im Anhang aufgeführt werden.

Im Falle der aus dem C5-chiralen 3-Thiazolin **6f** synthetisierten  $\gamma$ -Oxavalerolactame **10j**und**10k** wurden laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der RohprodukteDiastereomere im Verhältnis 80:20 erhalten. Auch hier gelang es vom Überschussdiastereomer der Verbindung**10j**Einkristalle zu züchten. Die in Abbildung 83gezeigte Kristallstruktur belegt, dass das Proton in Position C1 sowie die Methylgruppe C4*trans*-Konfiguration einnehmen.



Abbildung 83Kristallstruktur des γ–Oxavalerolactams 10j(Überschussdiastereomer). Die hier verwendete Nummerierung wird lediglich in Zusammenhang mit der Kristallstruktur genutzt, deren Daten im Anhang aufgeführt werden.

In Analogie zu **10j** wird angenommen, dass **10k** als Überschussdiastereomer ebenfalls das trans.Konfigurationsprodukt zeigt.

Beim Vergleich der erzielten Resultate ist festzustellen, dass die stereogenen Zentren der eingesetzten 3-Thiazoline **6e**und **6f** unterschiedlichen Einfluss auf die Bildung des neuen stereogenen Zentrums im Zuge der Salicylsäurechloridaddition ausüben. C5-chirale 3-Thiazoline führen zur Bildung von *trans*-konfigurierten Produkten, während C2-chirale 3-Thiazoline die Bildung von *cis*-konfigurierten Produkten herbeiführen. Die Selektivitäten deuten zudem auf den größeren Einfluss des stereogenen Zentrums in Position 5 der 3-Thiazoline bezüglich des neuen stereogenen Zentrums hin, der auf die sterische Hinderung zurückzuführen ist.

## 9 Ausblick:

# Versuche zur enantioselektiven Veresterung von *N*-Acetyl-4hydroxy-3-thiazolidinen

## 9.1 Säurechloridaddition

Die erste Säurechloridaddition an cyclische Imine wurde 1932 von H. LEUCHS et al.<sup>106</sup> durchgeführt.W. SCHWARZE et al.<sup>107</sup>übertrugen 1987 die Ergebnisse auf 3-Thiazoline **6**und führten erstmals Säurechloridadditionen an diesen durch (Abbildung 84).



**Abbildung 84**Säurechloridaddition an ein 3-Thiazolin am Beispiel des 2-Isopropyl-5,5dimethyl-3-thiazolins mit anschließender Substitution des Chlorids durch ein Nucleophil nach W. SCHWARZE et al. (R = Alkyl, Aryl, R1 = H, Alkyl, Aryl<sup>108</sup>.

Unter Feuchtigkeitsausschluss ließen sie in einem inerten unpolaren Lösungsmittel, wie Petrolether oder Dichlormethan, äquimolare Mengen des 2-Isopropyl-5,5-dimethyl-3-thiazolins und eines Monocarbonsäurechlorids miteinander reagieren. Sie erhielten die hydrolyseempfindlichen 3-Acyl-4-chlor-3-thiazolidine, die sie mit Alkohol zu den stabilen 3-Acyl-4-alkoxy-3-thiazolidine umsetzten. 2-Iso-propyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin ist von großer Bedeutung bei der industriellen Totalsynthese des Pharmawirkstoffs (*S*)-Penicillamin.<sup>107</sup>

W. SCHWARZE et al. synthetisierten zehn verschiedene 3-Acyl-4-alkoxy-3-thiazolidine. Die Ausbeuten variierten zwischen 15 % und 77 % (durchschnittlich 40 %).<sup>107</sup>

## 9.2 Mechanistische Betrachtung

Der Reaktionsmechanismus der Säurechloridaddition an die reaktive C=N-Doppelbindung wird von H.H. JANKNECHT<sup>108</sup>wie folgt angenommen(Abbildung 85): Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs greift nucleophil an das positiv polarisierte Carbonyl-Kohlenstoffatom des Carbonsäurechlorids an. Hierbei wird das mesomeriestabilisierte *N*-Acyliminiumion **A** gebildet. Das Chlorid addiert anschließend nucleophil an das jetzt positivierte Kohlenstoffatom der C=N-Doppelbindung.<sup>86,108, 109, 107</sup>



Abbildung 85Säurechloridaddition an 2-Isopropyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin<sup>108</sup>.

Da es sich bei den 4-Chlor-3-thiazolidinen **B** um sehr reaktionsfreudige Verbindungen handelt, die unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit leicht hydrolysieren, wird in den meisten Fällen auf eine Isolation verzichtet.

Man setzt **B** daher direkt mit den entsprechenden Nucleophilen um, wobei das Chlorid durch das Nucleophil verdrängt wird. Wird als Nucleophil Hydroxid/Wasser bzw. ein Alkohol verwendet, erhält man die entsprechenden 3-*N*-Acyl-4-hydroxy-3-thiazolidine bzw. 3-*N*-Acyl-4-alkoxy-3-thiazolidine. Die dabei entstandene C-OH- bzw. C-OR-Bindung ist weniger stark polarisiert als die C-Cl-Bindung und besitzt daher einen höheren kovalenten Charakter, was eine Stabilitätszunahme zur Folge hat.

Aussagen über die relative Konfiguration der Verbindungen wurden nicht gemacht.<sup>107</sup>

Die Substitution des Chloratoms von *N*-Acyl-4-chlor-2-isopropyl-5,5-dimethyl-3thiazolidins **B** verläuft nach einem  $S_N$ 1-Mechanismus.<sup>108</sup>Dabei wird wieder die Stufe des *N*-Acyliminiumions **A** durchlaufen. Kommt es nun mit Natronlauge zueiner Reaktion, findet ein nucleophiler Angriff des Hydroxid-Ions statt und eswird das 4-Hydroxythiazolin**11** gebildet.

## 9.3 Eigene Ergebnisse

Aufgrund der leichten Hydrolysierbarkeit der *N*-Acyl-4-chlor-3-thiazolidine, die durch die leichte Substituierbarkeit des Chlors zustande kommt, stellten SCHWARZE et al.1987 erstmals 4-Hydroxy-3-thiazolidine dar.<sup>107</sup>

An die reaktive C=N-Bindung der 3-Thiazoline **6a** und**6b** wurden nach der Methode von H.H. JANKNECHT Säurechloridadditionen in getrocknetem Tetrahydrofuran durchgeführt.<sup>108</sup>Die gebildeten *N*-Acyl-4-chlor-3-thiazolidine werden in Aceton bei 0-5 °C mit verdünnter Natronlauge umgesetzt, wobei man in guten bis sehr guten Ausbeuten die stabilen *N*-Acyl-4-hydroxy-3-thiazolidine **11a-e** in Form von Kristallen erhält.



11а-е

Abbildung 86Darstellung der N-Acyl-4-hydroxy-3-thiazolidine 11a-e.

Nach der beschriebenen Methode wurden fünf*N*-Acyl-4-hydroxy-3-thiazolidine **11a-e** erhalten. Von diesen sind drei Verbindungen in der Literatur beschrieben, die anderen zwei sind bisher unbekannt. In Abbildung 87sind diese Verbindungen mit ihrem jeweiligen Ausbeuten erfasst.



**11d**(60 %)**11e**(76 %)

Abbildung 87 Dargestellte 4-Hydroxy-3-thiazolidine 11a-e.

Ein eindeutiger Nachweis für das Gelingen der Reaktion stellt neben der NMR-Spektroskopie die IR-Spektroskopie dar. Sowohl die OH-Gruppe als auch die C=O-Gruppe zeigen charakteristische Absorptionsbanden im Spektrum.<sup>110</sup>InTabelle 18sind die Wellenzahlen der OH-Valenzschwingung und die der C=O-Valenzschwingung aufgeführt.

Nr.	OH-Valenz [cm <sup>-1</sup> ]	C=O-Valenz [cm <sup>-1</sup> ]
11a	3188	1623
11b	3276	1626
11c	3290	1646
11d	3290	1608
11e	3233	1614

Tabelle 18 Ausgewählte analytische Daten der N-Acyl-4-hydroxy-3-thiazolidine 11a-e.

## 9.4Biokatalysatoren in der organischen Synthese

## 9.4.1 Einleitung

Bei Enzymen handelt es sich um katalytisch aktive, meist hochmolekulare Proteine, die in lebenden Organismen hochspezifische chemische Reaktionen steuern. Die katalytische Wirkung ist dabei auf den strukturellen Aufbau zurückzuführen.<sup>111</sup> Ein großer Vorteil von enzymatischen Reaktionen ist die hohe Chemo-, Regio-, Diastero- und Enantioselektivität. Zudem bieten die milden Reaktionsbedingungen einen breiten Einsatzbereich in der organischen Synthese.

## 9.4.2 Lipasen

Unter dem Begriff "Lipasen" fasst man Enzyme zusammen, die die Hydrolyse von Triglyceriden, vor allem von langkettigen Fettsäureestern, an einer Öl/Wasser-Grenzfläche katalysieren.<sup>112</sup> Nach ihrer Herkunft lassen sich Lipasen in pflanzliche, mikrobielle und tierische Lipasen unterteilen. Der bekannteste Vertreter der tierischen Lipasen ist die Schweinepankreas-Lipase (Porcine pancreas lipase; PPL). Das größte Potential zur Bereitstellung geeigneter Biokatalysatoren bieten die mikrobiellen Lipasen, wie z.B. Lipasen aus *Pseudomonas*-Spezies, aus *Rhizopus*-Spezies oder aus *Candida*-Spezies. Diese Vertreter stehen auch kommerziell in großer Auswahl zur Verfügung.

Lipasen sind sehr vielseitige Biokatalysatoren, die in der Lage sind eine Vielzahl synthetischer Substrate zu acylieren und zu deacylieren. Liegt hierbei das Substrat racemisch vor, so verläuft die Reaktion meist mit hoher Enantioselektivität. Ebenso ist die Regioselektivität im Falle von mehreren funktionellen Gruppen enorm. Lipasen sind sehr stabil und werden dadurch in vielen Bereichen, wie z.B. der Waschmittel-, Papier- sowie Lebensmittelindustrie eingesetzt. Auch die Pharmaindustrie hat großes Interesse an den Biokatalysatoren, da diese auch im menschlichen Fettstoffwechsel eine entscheidende Rolle spielen.<sup>112</sup>

## 9.4.3 Lipasen in der organischen Synthese

Lipasen sind aus vielen Gründen von großem Interesse für den organischen Chemiker. Sie können aufgrund ihrer chemischen Struktur eine Vielzahl an hydrophoben Substraten binden und diese regio- und stereoselektiv umsetzen. Zusätzlich sind sie aufgrund ihrer Struktur sehr stabil und grenzflächenaktiv. Somit können sie in vielen organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden. Lipase-katalysierte Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. Es ist also möglich, das thermodynamische Gleichgewicht durch Veränderung des Reaktionsgemisches zu beeinflussen. Das Enzym bildet mit dem Acyldonor einen Acyl-Lipase-Komplex, der als Acylierungsmittel fungiert. Durch die breite Substratspezifität der Lipasen sind somit Acylierungen mit zahlreichen Nucleophilen möglich.<sup>112</sup>

Es besteht nun die Idee, die in Kapitel 9.3 dargestellten *N*-Acetyl-4-hydroxy-3thiazolidine **11** mithilfe einer Lipase selektiv zu verestern. Bei den Verbindungen **11**handelt es sich um *N*-acylierte Halbaminale, deren Einsatz in biokatalysierten Reaktionen wenig erforscht ist.

CUIPER et al. führten lipasekatalysierte Veresterungen (Abbildung 88) und Umesterungen(Abbildung 89) an Pyrrolinonen durch.<sup>113</sup>



**Abbildung 88**Lipase-katalysierte Umesterung von Pyrrolinonen (CAL = Candida Antarctica Lipase B)<sup>113</sup>.



**Abbildung 89**Lipase-katalysierte Veresterung von Pyrrolinonen (CAL = Candida Antarctica Lipase B)<sup>113</sup>.

Bei der Verwendung von Lipasen für Veresterungen ist es notwendig, die Rückreaktion zu verhindern. Das könnte z.B. durch das Entfernen des Reaktionswassers erreicht werden. In diesem Fall wird dieses umgangen, indem Enolester eingesetzt werden, deren Alkoholfunktion nach Acylierung des Enzyms zur Keton- oder Aldehydfunktion tautomerisiert und somit eine Rückreaktion nicht mehr möglich ist. Die Methode wurde von DE JOSO et al.<sup>114</sup> und WONG et al.<sup>115</sup> zeitnah entwickelt.



Abbildung 90Irreversible Acylierung mit einem Enolester.

In Pionierversuchen soll nun untersucht werden, ob die die *N*-Acetyl-4-hydroxy-3-thiazolidine **11a** und **11b**mithilfe diverser Lipasen und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen enantioselektiv verestert werden können (Abbildung 91).



Abbildung 91Angestrebte selektive Lipase-katalysierte Veresterung am Beispiel des N-Acetyl-4-hydroxy-3-thiazolidine11a und11b.

Die Versuche hierzu wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Harald GRÖGER an der Universität Erlangen durchgeführt. Für das Enzym-Screening standen zahlreiche Lipasen zur Verfügung. Untersucht wurden folgende Spezies:

> Candida antarctika B (CAL) Candida rugosa (CRL) Amano Lipase PS, aus Burkholderiacepacia Amano Lipase AK aus Pseudomonas fluorescens Amano Lipase A aus Aspergillus niger Amano Lipase M aus Mucor javanicus Amino Lipase G aus Penicillium camemberti

Als Lösungsmittel dienten Toluol, *n*-Heptan und Ethyl-*tert*-butylether (ETBE). Die Versuche wurden in Eppendorfgefäßen durchgeführt. Hierzu wurden zunächst immer 0.1 mmol des Substrates **9a** oder **9b** in 1.0 ml Lösungsmittel vorgelegt. Dazu wurde 0.1 mmol Vinylacetat und schließlich 10.0 mg des Enzyms gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Thermoschüttler bei 40 °C zunächst für24 h aufbewahrt. Die Reaktionszeit und die Temperatur wurden teilweise erhöht. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend filtriert. Nachdem Entfernen des Lösungsmittels, wurde mithilfe von NMR-Spektroskopie untersucht, ob eine Reaktion stattgefunden hat.

In der folgenden Abbildung 92istbeispielsweise das <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Substrates**11a**dargestellt.



Abbildung 92<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Substrates 11a.

Das Substrat **11a** wurde in Toluol gelöst, mit Vinylacetat und dem Enzym Lipase Amano PS versetzt und bei 40 °C für fünf Tage geschüttelt. Nachdem das Enzym abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt wurde, konnte das in Abbildung 93abgebildete <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen werden.



**Abbildung 93**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nach enzymatischer Reaktion.

Hierbei ist anzunehmen, dass eine Reaktion stattgefunden hat, da der neu entstandene Peak bei 6.41 ppm demH4 des Esters zuzuordnen ist. Außerdem ist im Hochfeld eine Häufung an Signalen zu erkennen, die den Methylgruppen des Esters zugeordnet werden kann. Über den Sachverhalt, ob es sich um eine enantioselektive Reaktion handelt, kann zu diesem Zeitpunkt keine Aussage gemacht werden. Hierzu könnten Untersuchungen mittels chiraler HPLC-Messungen folgen.

Grundsätzlich besteht also die Möglichkeit der enzymatischen Veresterung der *N*-acylierten Halbaminale **9**. Es besteht daher Potential, auf diesem Gebiet weitere Forschung zu betreiben.

#### **10Zusammenfassung**

In der vorliegenden Arbeit stand die Synthese neuartiger heterocyclischer Strukturen im Mittelpunkt. Hierfür wurde die effiziente und vielseitige Multikomponentenchemie herangezogen.

Zunächst wurde die PASSERINI-3-Komponentenreaktion auf Basis endständig ungesättigter Edukte durchgeführt. Hierbei war beabsichtigt, potentielle Vorstufen für anschließende Ringschlussmetathesen aufzubauen. Unter Verwendung von Allylisocyanidund Acryl- bzw- Methacrylsäure konnten die  $\alpha$ -Hydroxycarboxamide **1** synthetisert werden (9 Beispiele).Ebenso gelang der Einsatz von Allylketonen, der in der Literatur wenig beschrieben ist. Die dadurch erhaltenen  $\alpha$ -Acyloxycarboxamide **2** (15 Beispiele) konnten in einer angeschlossenen Ringschlussmetathese erfolgreich in die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Lactone**3**(10 Beispiele) umgesetzt werden.



Zum Nachweis des potentiellen Charakters eines MICHAEL-Akzeptors wurde die Funktionalisierung der Doppelbindung eines $\alpha,\beta$ -ungesättigten Lactone**3**nachgewiesen, indem eine Addition von Thioessigsäure erfolgreich durchgeführt wurde.

Weiterhin wurde die UGI-4-Komponentenreaktion vorgestellt. Hierfür wurde der wenig erforschte Einsatz von Allylisocyaniden untersucht. Durch Einsatz von Acryl- oder Methacrylsäure konnte eine weitere Olefingruppe in das Molekül integriert werden und es konnten die Diamide **5** (12 Beispiele) isoliert werden, welche ebenfalls potentielle Edukte für eine Metathesereaktion darstellen.



5

Die angestrebte Ringschlussmetathese zu acht- bzw. elfgliedrigen Ringsystemen schlug hingegen fehl.

Mithilfe der ASINGER-Mehrkomponentenreaktion wurden die reaktiven, aldiminischen 3-Thiazoline **6**(5 Beispiele) dargestellt.



Im Rahmen des 7. Kapitels dienten die dargestellten 3-Thiazoline **6** als Imin-Komponente in der UGI-3-Komponentenreaktion. Auch hier konnte eine Vielzahl an bifunktionellen Carbonsäuren und Isocyaniden eingesetzt werden, was wiederum zu unterschiedlichen Diamiden **7** führte.



7

Bei der anschließenden Ringschlussmetathese wurden unterschiedliche Beobachtungen gemacht. In einem Fall wurde ein Kreuzmetatheseprodukt**8** erhalten, im anderen Fall konnte ein Macrocyclus**9** dargestellt werden.



Im Weiteren wurden die 3-Thiazoline **6** in Additionsreaktionen umgesetzt. Die  $\gamma$ -Oxavalerolactame**10**(11 Beispiele)wurden durch Addition von Salicylsäure und deren Derivaten erhalten.Hierbei konnten unterschiedliche Diastereoselektivitäten beobachtet werden.



10

Es konnten ebenfalls via Säurechloridaddition und anschließender Substitutionsreaktion*N*-Acetyl-4-hydroxy-3-thiazolidine**11** (5 Beispiele) erhalten werden.



Abschließend wurden erste Vorversuche zur enzymkatalysierten Veresterung der *N*-Acetyl-4-hydroxy-3-thiazolidine durchgeführt. Dieses wenig erforschte Thema bietet ein großes Potential für nachfolgende Arbeiten.

## **11 Experimenteller Teil**

## **11.1 Allgemeine Verfahren**

## 11.1.1 Abkürzungen

absolut	
chemische Ionisation	
Dünnschichtchromatographie	
diasteromeric ratio, Diastereomerenverhältnis	
Elektronenstroß-Ionisation	
Elektrospray-Ionisation	
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	
Hochauflösende Massenspektrometrie	
Infrarotspektroskopie	
isomeric ratio, Isomerenverhältnis	
konzentriert	
Massenspektrometrie	
Molprozent	
Kernresonanzspektroskopie	
Retentionsfaktor	
Siedepunkt	
Schmelzpunkt	
Unterschuss-Rotamer	
Überschuss-Rotamer	
Wellenzahl	

## 11.1.2 Analytische Verfahren

#### IR-Spektroskopie

Die Spektren wurden mittels ATR-Technik mit dem IR-Spektrometer Tensor 27 der Firma Bruker mit MKII Golden Gate Signal Refelction Diamant ATR-System aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen v mit der Einheit  $cm^{-1}$  angegeben.

#### Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an einem Spektrometer FINNIGAN-MAT 212 mit dem Datensystem SS300 aufgenommen. Bei der CI diente *iso*-Butan als Trägergas. Die Ionisierungsenergie der EI beträgt 70 eV. Vereinzelt wurde die Elektrospray-Ionisation (ESI) am FINNIGAN LCQ durchgeführt. Zur Bestimmung der exakten molaren Masse wurden Hochauflösungsmessungen (HRMS) vorgenommen. Hierbei wurde PEG als interner Standard verwendet. Vereinzelt wurden die Elektrospray-Ionisation (ESI) am WATERS Q-TOF Premier-Spektrometer durchgeführt.

#### NMR-Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden auf einem Spektrometer AM 300 der Firma Bruker (<sup>1</sup>H = 300.1 MHz, <sup>13</sup>C = 75.5 MHz), einem Spektrometer AMX R 500 der Firma Bruker (<sup>1</sup>H = 500.1 MHz, <sup>13</sup>C = 125.8 MHz) oder einem Spektrometer Avance III 500 der Firma Bruker (<sup>1</sup>H = 499.9 MHz, <sup>13</sup>C = 125.7 MHz) aufgenommen. Als deuteriertes Lösungsmittel wurde Chloroform (CDCl<sub>3</sub>) mit dem internen Standard Tetramethylsilan (TMS) eingesetzt. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden in ppm, die Kopplungskonstanten *J* in Hertz [Hz] angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: s (Singulett), brs (breites Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett). Zur genauen Zuordnung der Signale wurden zweidimensionale <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY- und <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-COSY-Messungen und *J*-modulierte Spinecho-Experimente genutzt.

#### Schmelzpunkte

Die Schmelzpunktbestimmung wurde in offenen Kapillaren mit der Apparatur MEL-TEMP der Firma Laboratory Devices nach der Methode Dr. Lindströms durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

#### Siedepunkte

Die Siedepunkte wurden direkt bei der Destillation als Kopftemperatur über der Kolonne ermittelt.

#### **Röntgenkristallstrukturanalyse**

Die in dieser Arbeit vorgestellten Röntgenstrukturen wurden von DETLEF HAASE und WOLFGANG SAAK mit der im Folgenden beschriebenen Methode ermittelt. Der Einkristall wird mithilfe eines Inertöls auf einer Glaskapillare befestigt, im Stickstoffstrom auf 153 K gekühlt und einer monochromatischer Mo-K<sub>a</sub>-Strahlung  $(\lambda = 71.073 \text{ pm})$  ausgesetzt. Die Reflexintensitäten werden auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer gemessen. Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur werden die erhaltenen Intensitäten zu Strukturfaktoren reduziert. Die Struktur wird nach direkter Methode (SHELXS-97) gelöst und verfeinert. Das Gewichtsschema basiert auf einer statistischen Varianz der Messwerte. Die Atomfaktoren sind den International Tables zu entnehmen. Die Nummerierung der Atome entspricht nicht der IUPAC-Nomenklatur und wird ausschließlich in Zusammenhang mit der Röntgenstrukturanalyse verwendet.

#### 11.1.3 Chromatographie

#### Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatogramme wurden auf DC-Alufolien (Kieselgel Typ 60  $F_{254}$ ) der Firma Merck angefertigt. Die verwendeten Laufmittel und R<sub>F</sub>-Werte sind bei den jeweiligen Verbindungen angegeben. Die Detektion erfolgte im UV-Licht (254 nm oder 366 nm) oder durch Anfärben in einer Jodkammer.

#### Säulenchromatographie

Für säulenchromatographische Trennungen wurde Kieselgel der Firma Grace GmbH & Co. KG (Typ 60, Korndurchmesser 40-63 µm) genutzt. Die verwendeten Laufmittel sind bei den jeweiligen Experimenten angegeben. Bei Mischungen sind die angegebenen Mischungsverhältnisse Volumenverhältnisse.

#### 11.1.4 Schutzgas und Lösungsmittel

#### Argon

Für alle unter Argonatmosphäre durchgeführten Versuche wurde Argon (5.0) vor der Verwendung durch einen mit Phosphorpentoxid gefüllten Trockenturm geleitet.

#### Dichlormethan

Dichlormethan wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet, dann abdestilliert und anschließend mindestens 24 Stunden in Argonatmosphäre über Calciumhydrid unter Rückfluss erhitzt.

#### Methanol

Methanol wurde unter Argonatmosphäre mit Magnesiumspänen (5.0 g/l) versetzt, mindestens acht Stunden unter Rückfluss erhitzt und abdestilliert.

#### Aceton

Aceton wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet, dann abdestilliert und anschließend über Molekularsieb 3Å aufbewahrt.

### Tetrahydrofuran (THF)

Die Trocknung von Tetrahydrofuran erfolgt durch Einpressen von Natrium und anschließende Destillation der tiefblaugefärbten Lösung. Als Indikator für die absolute Wasserfreiheit des THFs dient Benzophenon.

#### Toluol

Toluol wurde unter Argonatmosphäre zur Trocknung mit Natriumdraht versetzt, für mindestens 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt und schließlich destilliert.

#### Triethylamin

Triethylamin wurde sieben Tage über Molsieb getrocknet und anschließend unter Argonatmophäre destilliert und im Schlenkkolben im Gefrierschrank gelagert.

#### Ethanol

Ethanol (99 %, vergällt mit Toluol) wurde unter Argonatmosphäre mit Natrium (10.00 g/l) versetzt und für mindestens 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Reinigung erfolgte durch Destillation.

#### **11.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften**

#### Darstellung der α-Hydroxycarboxamide1 und 2 (P-3CR)

**AAV 1** Unter Feuchtigkeitsausschluss wird ein Äquivalent Carbonsäure in 5 ml *abs*. Dichlormethan gelöst und mit einem Äquivalent Oxokomponente versetzt. Hierzu wird via Septum ein Äquivalent Isocyanid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 3 Tage lang gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wird das Rohprodukt kristallisiert oder säulen-chromatographisch gereinigt.

#### Darstellung der $\alpha,\beta$ -ungesättigten $\delta$ -Lactone**3**

AAV 2Ein Äquivalent $\alpha$ -Hydroxycarboxamide 1 bzw. 2 und 0.05 Äquivalente des Rutheniumkatalysators der zweiten Generation (Abbildung 15) in Toluol (8 ml pro 7.5 µmol Katalysator) werden langsam bis maximal 70 °C erhitzt, bis eine vollständige Umsetzung des Eduktes erreicht oder kein Reaktionsfortschritt mehr zu beobachten ist. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das resultierende Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

#### Darstellung der α-Aminoacylamid-Derivate5(U-4CR)

AAV 3 Unter Feuchtigkeitsausschluss wird einÄquivalent Amin und ein Äquivalent der Oxokomponente in abs. Methanol (0.8 ml pro 1 mmol Edukt) vorgelegt. Unter Eisbadkühlung wird ein Äquivalent Carbonsäure langsam zugetropft und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird ein Äquivalent Isocyanid zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur mehrere Tage gerührt.Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt.Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wird das Rohprodukt kristallisiert oder säulenchromatographisch gereinigt.

#### Darstellung der 3-Thiazoline6

AVV 4In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermometer wird eine Lösung aus Oxokomponente, konzentrierter Ammoniaklösung und Natriumhydrogensulfid-Hydrat (70 %ig) auf eine Temperatur von 5 °C gebracht. Zu dieser gekühlten Lösung wird der entsprechende a-Chloraldehyd so zugetropft, dass die Temperatur 10 °C nicht übersteigt. Hierbei ist die Bildung eines weißen Feststoffs zu beobachten. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und Dichlormethan hinzugefügt. Es wird 2 h gerührt, wobei sich der Niederschlag wieder löst. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird kristallisiert oder säulenchromatographisch gereinigt.

#### Darstellung der α-Aminoacylamid-Derivate7(U-3CR)

**AVV 5**Unter Feuchtigkeitsausschluss wird einÄquivalent 3-Thiazolin **5** in *abs*. Methanol (2.5 ml pro 1 mmol 3-Thiazolin) gelöst und mit einem Äquivalent Isocyanid versetzt. Nach 15 Minuten wird ein Äquivalent Carbonsäure in *abs*. Methanol (2.5 ml pro 1 mmol Carbonsäure) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur mehrere Tage gerührt.Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt.Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wird das Rohprodukt kristallisiert oder säulenchromatographisch gereinigt.

#### Darstellung der y-Oxavalerolactame10

**AAV 6** Unter Feuchtigkeitsausschluss werden 5.0 mmol des 3-Thiazolins **5** und 6.0 mmol Salicylsäurechlorid in 20 ml *abs*. Toluol gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Der mehrstündige Reaktionsverlauf wurde dünnschicht-chromatographisch verfolgt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (3 x 20 ml) und Wasser (3 x 20 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trocknungsmittels wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatisch gereinigt.

#### Darstellung der 4-Hydroxy-3-thiazolidine 11

**AAV 7** Unter Feuchtigkeitsausschluss wird ein Äquivalent 3-Thiazolin **5** in *abs*. Tetrahydrofuran (2.5 ml pro 1.0 mmol) vorgelegt. Bei einer Temperatur von 0-5 °C werden 1.1 Äquivalente des entsprechenden Säurechlorids langsam zugetropft. Es wird weitere 30 Minuten gerührt und 50 ml Aceton hinzu-gegeben. Zur gekühlten Lösung werden 20 ml einer 1 M Natronlauge getropft. Die Kühlung wird entfernt, 100 ml Dichlormethan hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 20 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trocknungsmittels wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird kristallisiert oder säulenchromatographisch gereinigt.

#### **11.3 Darstellung der Edukte**

 $\alpha$ -Chlorisobutyraldehyd<sup>116</sup>



In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 72.11 g (1.0 mol) Isobutyraldehyd vorgelegt. Es werden unter Eiskühlung 134.97 g (1.0 mol) Sulfurylchlorid so zugetropft, dass die Temperatur 30 °C nicht übersteigt. Über Gaswaschflaschen werden die bei der Reaktion entstehenden sauren Gase durch einen Unterdruck von 800-900 mbar entfernt. Wenn keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, wird langsam auf 50 °C erwärmt und für 2 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation über eine Vigreuxkolonne im Vakuum gereinigt. Das Produkt wird als klare, farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 91.59 g (86 %).

 $M = 106.55 \text{ g/mol}, C_4H_7ClO.$ 

Sdp.: 85-89 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.60 (s, 6H, 2xCH<sub>3</sub>), 9.34 (s, 1H, CHO).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 25.78 (2xCH<sub>3</sub>), 69.20 (CCl), 194.90 (C=O).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben<sup>117</sup>.

(RS)-2-Chlor-2-phenylpropanal<sup>109</sup>



In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermo-meter werden 67.8 ml (0.5 mol) (*RS*)-2-Phenylpropanal vorgelegt. Es werden unter Eiskühlung 40.5 ml (0.5 mol) Sulfurylchlorid so zugetropft, dass die Temperatur 30 °C nicht übersteigt. Über Gaschwaschflaschen werden die bei der Reaktion entstehenden sauren Gase durch einen Unterdruck von 800-900 mbar entfernt.

Wennkeine Gasent-wicklung mehr zu beobachten ist, wird langsam auf 35 °C erwärmt und für 3 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation über eine Vigreuxkolonne im Vakuum gereinigt. Das Produkt wird als klare, farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 67.44 g (80 %).

 $M = 168.62 \text{ g/mol}, C_9H_9ClO.$ 

Sdp.: 103-105 °C, 15 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.42-7.50 (m, 5H, ArCH), 9.47 (s, 1H, CHO).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben<sup>118</sup>.

2-Chlor-2-ethylbutyraldehyd<sup>119</sup>



In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 22.4 ml (0.183 mol) frisch destillierter 2-Ethylbutyraldehyd vorgelegt. Es werden unter Eiskühlung 17.8 ml (0.736 mol) Sulfurylchlorid so zugetropft, dass die Temperatur 30 °C nicht übersteigt. Über Gaschwaschflaschen werden die bei der Reaktion entstehenden sauren Gase durch einen Unterdruck von 800-900 mbar entfernt. Wenn keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, wird langsam auf 50 °C erwärmt und für 2 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation über eine Vigreuxkolonne im Vakuum gereinigt. Das Produkt wird als klare, farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 6.80 g (28 %).

 $M = 134.60 \text{ g/mol}, C_6H_{11}ClO.$ 

Sdp.: 30-34 °C, 23 mbar.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.88-0.96 (m, 6H, 2xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.85-1.93, 1.93-2.01 (2m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.43 (s, 1H, CHO).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben<sup>119</sup>.
Salicylsäurechlorid<sup>120</sup>



Unter Feuchtigkeitsausschluss werden 8.84 g (64 mmol) Salicylsäure in 100.0 ml *abs*. Toluol suspendiert, bevor 13.7 ml (160 mmol) Oxalylchlorid hinzugetropft werden. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel und das überschüssige Oxalylchlorid werden unter vermindertem Druck bei 30 °C entfernt. Das Produkt wird als ölige farblose Flüssigkeit erhalten, die sich im Gefrierschrank verfestigt.

Ausbeute: 9.54 g (95 %).

 $M = 156.56 \text{ g/mol}, C_7H_5ClO_2.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 6.95 (dd, 1H, H5, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7.09 (d, 1H, H3, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 7.50 (ddd, 1H, H4, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz), 7.98 (dd, 1H, H6, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz), 9.58 (s, 1H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 117.17 (C1), 118.13 (C3), 120.40 (C5), 133.94 (C6), 138.31 (C4), 161.52 (C2), 173.71 (C=O).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten<sup>121</sup> überein.

5-Chlorsalicylsäurechlorid<sup>122</sup>



In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter, Magnetrührer und Rückflusskühler werden 12.94 g (75 mmol) 5-Chlorsalicylsäure, gelöst in 100 ml Petrolether, und katalytische Mengen Pyridin vorgelegt. Zu der Reaktionslösung werden 9.40 g (79 mmol) Thionylchlorid langsam zugetropft. Die bei der Reaktion entstehenden sauren Gase werden durch angelegtes Wasserstrahlvakuum Gleichgewicht aus dem entfernt und über Gaswaschflaschen,gefüllt mit Natronlauge, neutralisiert. Anschließend wird die Reaktionslösung 4 Stunden auf 48 °C erhitzt. Nachdem das Gemisch abgekühlt ist, wird die überschüssige 5-Chlorsalicylsäure abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8.79 g (61 %).

 $M = 191.01 \text{ g/mol}, C_7H_4Cl_2O_2.$ 

Smp.: 56-58 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.00 (d, 1H, H4, <sup>3</sup>*J* = 8.9 Hz), 7.53 (dd, 1H, H3, <sup>3</sup>*J* = 8.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.5 Hz), Hz), 8.04 (d, 1H, H2, <sup>4</sup>*J* = 2.6 Hz), 9.63 (s, 1H, OH).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten<sup>122</sup> überein.

4-Methoxysalicylsäurechlorid



In einem 50 ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter, Magnetrührer und Rückflusskühler werden 1.41 g (8.4 mmol) 4-Methoxysalicylsäure, gelöst in 10 ml Petrolether, und katalytische Mengen Pyridin vorgelegt. Zu der Reaktionslösung werden 1.05 g (8.8 mmol) Thionylchlorid langsam zugetropft. Die bei der Reaktion entstehenden sauren Gase werden durch angelegtes Wasserstrahlvakuum aus dem Gleichgewicht entfernt und über Gaswaschflaschen, gefüllt mit Natronlauge, neutralisiert. Anschließend wird die Reaktionslösung 4 Stunden auf 48 °C erhitzt. Nachdem das Gemisch abgekühlt ist, wird die überschüssige 4-Methoxysalicylsäure und das Lösungsmittel abgenutscht. Der erhaltene Feststoff wird aus wenig Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 1.04 g (67 %).

 $M = 186.59 \text{ g/mol}, C_8H_7ClO_3.$ 

Smp.: 155 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.77-6.89 (m, 2H, H3, H5), 7.92-8.04 (m, 1H, H6), 9.53 (s, 1H, OH).

3-Hydroxy-2-naphthoesäurechlorid<sup>123</sup>



In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter, Magnetrührer und Rückflusskühler werden 7.84 g (42.0 mmol) 3-Hydroxy-naphthoesäure, gelöst in 30 ml Dichlormethan, vorgelegt. Zu der Reaktions-lösung werden 7.49 g (63.0 mmol) Thionylchlorid langsam zugetropft. Die bei der Reaktion entstehenden sauren Gase werden durch angelegtes Wasserstrahlvakuum aus dem Gleichgewicht entfernt und über Gaswaschflaschen, gefüllt mit Natronlauge, neutralisiert. Anschließend wird die Reaktionslösung 3 Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der gelbliche Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 8.68 g (67 %).

 $M = 206.62 \text{ g/mol}, C_{11}H_7ClO_2.$ 

Smp.: 95-96 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.20 (s, 1H, H4), 7.29-7.32, 7.48-7.51, (2m, 2H, ArH), 7.58 (d, 1H, ArH, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz), 7.74 (d, 1H, ArH, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz), 8.56 (s, 1H, H1), 8.99 (s, 1H, OH).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten<sup>123</sup> überein.

1-Phenylpent-4-en-2-on<sup>59</sup>



Unter Argonatmosphäre wird eine Suspension aus 2.62 g (40.0 mmol) Zinkpuder in 10.0 ml *abs*. THF vorgelegt. Hierzu werden 1.17 g (10.0 mmol) Benzylcyanid, gelöst in 10.0 ml *abs*. THF, und 1.81 g (15.0 mmol) Allylbromid gegeben. Das Gemisch wird auf 0 °C gekühlt und langsam mit 0.55 g (4.0 mmol) Aluminiumtrichlorid gelöst in *abs*. THF versetzt. Die Reaktionslösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktion abgeschlossen ist (DC-Kontrolle), werden 50.0 ml wässrige HCl (2M) zugegeben und 5 Minuten gerührt.

Anschließendwird die Mixtur filtriert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Essigsäureethylester (3 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trocknungsmittels wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten und bedarf keiner weiteren Aufreinigung.

Ausbeute: 1.58 g (99 %).

 $M = 160.21 \text{ g/mol}, C_{11}H_{12}O.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.21 (d, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 3.2 Hz), 3.68 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 5.08-5.21 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.83-5.97 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 7.31-7.34 (m, 5H, ArH).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten<sup>124</sup> überein.

Ethyl-3-oxohex-5-enoat<sup>59</sup>



Unter Argonatmosphäre wird eine Suspension aus 2.62 g (40.0 mmol) Zinkpuder in 10.0 ml *abs.* THF vorgelegt. Hierzu werden 1.13 g (10.0 mmol) Ethylcyanoacetat, gelöst in 30.0 ml *abs.* THF, und 1.81 g (15.0 mmol) Allylbromid gegeben. Das Gemisch wird auf 0 °C gekühlt und langsam mit 0.55 g (4.0 mmol) Aluminiumtrichlorid, gelöst in *abs.* THF, versetzt. Die Reaktionslösung wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktion abgeschlossen ist (DC-Kontrolle), werden 50.0 ml wässrige HCl (2M) zugegeben und 5 Minuten gerührt. Anschließend wird die Mixtur filtriert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Essigsäureethylester (3 x 50.0 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trocknungsmittels wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als gelbliches Öl erhalten und bedarf keiner weiteren Aufreinigung.

Ausbeute: 1.53 g (98 %).

 $M = 156.17 \text{ g/mol}, C_8H_{12}O_3.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.28 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz), 3.31 (d, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz), 3.47 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.20 (q, 2H,

 $CH_2CH_3$ ,  ${}^{3}J = 7.2 \text{ Hz}$ ), 5.19 (d, 1H,  $CH_2CH=CH_2$ ,  ${}^{3}J = 10.2 \text{ Hz}$ ), 5.22 (d, 1H,  $CH_2CH=CH_2$ ,  ${}^{3}J = 17.1 \text{ Hz}$ ), 5.87-5.95 (m, 1H,  $CH_2CH=CH_2$ ). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten<sup>124</sup>überein.

*3-Allylcyclohexanon*<sup>125</sup>



Unter Argonatmosphäre werden 0.97 ml (10.0 mmol) Cyclohexenon in 15.0 ml *abs*. Dichlormethan vorgelegt. Bei einer Temperatur von -78 °C werden 1.1 ml (10.0 mmol) Titantetrachlorid zugegeben. Anschließend wird eine Lösung aus 1.7 ml (11.0 mmol) Allyltrimethylsilan in *abs*. Dichlormethan tropfenweise hinzugefügt. Das Gemisch wird 3 Stunden bei -30 °C gerührt und dann vorsichtig mit 20.0 ml Wasser versetzt. Nach der Phasentrennung wird die anorganische Phase mit Dichlormethan (3 x 40.0 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trocknungsmittels wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 0.55 g (40 %).

 $M = 138.20 \text{ g/mol}, C_9H_{14}O.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.31-1.38, 1.59-1.67, 1.84-1.91, 2.02-2.08, 2.21-2.27, 2.33-2.42 (6m, 11H, CyCH<sub>2</sub>, CyH, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.00-5.03 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.69-5.77 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten<sup>125</sup>überein.

Benzylisocyanid<sup>126</sup>



In einem 100 ml-Dreihalskolben werden 2.22 g (16.4 mmol) *N*-Benzyl-formamid, 2.52 g (16.4 mmol) Tetrakohlenstoff, 1.66 g (16.4 mmol) Triethylamin und 5.17 g (19.7 mmol) Triphenylphosphin in etwa 20.0 ml 1,2-Dichlorethan gelöst. Die farblose Lösung wird für 2.5 h auf 60 °C erhitzt. Mit voranschreitender Reaktion färbt sich die Lösung braun und es fällt ein brauner Niederschlag aus. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand einige Male mit heißem Petrolether 40/60 gewaschen. Nachdem abfiltriert und der Petrolether destillativ entfernt wurde, wird im Vakuum fraktionierend destilliert. Das Produkt wird als farblose, stechend riechende Flüssigkeit bei einer Kopftemperatur von 116 °C und einem Druck von 59-84 mbar isolier.

Ausbeute: 1.17 g (61 %).

 $M = 117.15 \text{ g/mol}, C_8H_7N.$ 

Sdp.: 116 °C (59-84 mbar).

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4.65 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.35-7.45 (m, 5H, ArH).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten<sup>126</sup> überein.

N-Allylformamid<sup>127</sup>



Zu 14.82 g (0.2 mol) Ameisensäureethylester werden langsam 11.42 g (0.2 mol) Allylamin unter Rühren zugetropft. Das Gemisch wird zunächst eine Stunde unter Rückfluss gekocht und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird erst das Nebenprodukt Ethanol abdestilliert. In einer anschließenden Vakuumdestillation wird das Produkt als farblose Flüssigkeit bei einer Kopftemperatur von 79 °C bei 0.7 mbar erhalten.

Ausbeute: 13.74 g (81 %).

M = 85.10 g/mol, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO. Sdp.: 79 °C (0.7 mbar). <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.78-3.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.09-5.24 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.73-5.89 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.31 (brs, 1H, NH), 8.16 (s, 1H, CHO).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten<sup>127</sup> überein.

Allylisocyanid<sup>23</sup>



In einem 250 ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler, Tropftrichter und Destillieraufsatz mit Kühlfalle werden 44.99 g (0.236 mol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 83.18 g (0.644 mol) Chinolin vorgelegt. Das Gemisch wird auf 90 °C bei 3-4 mbar erhitzt. Dabei werden unter Rühren langsam 13.74 g (0.161 mol)*N*-Allylformamid zugetropft. Simultan destilliert das entstehende Allylisocyanid über und wird in einer mit Aceton/Stickstoff gekühlten Kühlfalle aufgefangen. Nach beendeter Reaktion wird das Rohprodukt schnellstmöglich mit einem schon vorgeheizten Ölbad erneut destilliert, um Polymerisation des Rohproduktes zu vermeiden. Das Produkt wird als farblose, stechend riechende Flüssigkeit bei einer Kopftemperatur von 97 °C und Normaldruck erhalten.

Ausbeute: 6.39 g (59 %).

 $M = 67.09 \text{ g/mol}, C_4H_5N$ 

Sdp.: 97 °C

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4.02-4.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.29-5.32 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.41-5.46 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.71-5.85 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten<sup>23</sup> überein.

*Isocyanoessigsäuremethylester*<sup>128</sup>

Zu einer Lösung aus 5.00 g (42.7 mmol) *N*-Formylglycinmethylester und 14.8 ml (106.8 mmol) *abs.* Triethylamin in 100.0 ml *abs.* Dichlormethan werden bei 0-5 °C unter Schutzgasatmosphäre tropfenweise 3.9 ml (42.7 mmol) Phosphorylchlorid zugegeben. Nachdem das gesamte Phosphorylchlorid zugetropft worden ist, wird das Eisbad entfernt und die Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird langsam eine Lösung aus 5.00 g Natriumcarbonat in 100.0 ml Wasser zugegeben und eine weitere halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird einmal mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nachdem über Magnesium-sulfat getrocknet wurde, wird das Dichlormethan im Vakuum entfernt und das erhaltene braune Öl fraktionierend destilliert. Das Produkt wird bei 27 °C (0.1 mbar) als hellgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 2.11 g (50 %).

 $M = 99.03 \text{ g/mol}, C_4H_5NO_2$ .

Sdp.: 27 °C (0.1 mbar).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.23 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten<sup>128</sup> überein.

Kaliumisocyanoacetat<sup>129</sup>



1.31 g (0.02 mol) Kaliumhydroxid werden unter Schutzgasatmosphäre in 25.0 ml *abs.* Ethanol gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von 2.10 g (0.02 mol) Isocyanoessigsäuremethylester in 2.5 ml *abs.* Ethanol wird langsam bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wieder auf 0 °C abgekühlt. Der Feststoff wird rasch abfiltriert und jeweils mit 5.0 ml kaltem Ethanol und Diethylether gewaschen.

DasProdukt resultiert in Form eines perlmuttfarbenen Feststoffs, der im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 2.16 g (84 %)

 $M = 122.97 \text{ g/mol}, C_3H_2KNO_2.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4.71 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten<sup>129</sup>überein.

Isocyanoessigsäureallylester<sup>129</sup>



Zu einer Suspension von 2.16 g (0.01 mmol) Kaliumisocyanoacetat in 15.0 ml Dimethylformamid werden 1.5 ml (0.02 mmol) Allylbromid gegeben und die Reaktionsmischung für drei Stunden auf 55-60 °C erhitzt. Das Dimethylformamid wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 40.0 ml Essigsäureethylester aufgenommen und dreimal mit je 15.0 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt. Das erhaltene Öl wird anschließend fraktionierend destilliert. Das Produkt wird bei 51 °C (0.02 mbar) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.64 g (75 %).

 $M = 125.05 \text{ g/mol}, C_6H_7NO_2.$ 

Sdp.: 51 °C (0.02 mbar).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4.25 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.70 (d, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz), 5.30 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz), 5.37 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 5.87-5.95 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten<sup>129</sup> überein.

## 11.4 Darstellung der α-Hydroxycarboxamide aus Allylisocyaniden

1-(Allylamino)-2-methyl-1-oxopropan-2-ylacetat 1a



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 1** aus 0.60 g (10.0 mmol) Essigsäure, 0.58 g (10.0 mmol) Aceton und 0.67 g (10.0 mmol) Allylisocyanid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester 1:1) gereinigt. Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.40 g (76 %).

 $M = 185.22 \text{ g/mol}, C_9H_{15}NO_{3.}$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.33.

IR: v (cm<sup>-1</sup>) = 3330 (N-H-Valenz), 2987 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1739 (C=O-Valenz), 1659 (C=C-Valenz), 1529 (N-H-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.65 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.89-3.92 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 5.13-5.22 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.81-5.88 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.13 (brs, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 21.92 (CH<sub>3</sub>), 24.33 (2 x C(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 41.84 (CH<sub>2</sub>NH), 81.63 (<u>C</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 116.31 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 134.08 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 169.25, 172.85 (2 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%): 186.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_9H_{16}NO_3^+]$ : 186.1130, gef.: 185.1133.

1-(Allylcarbamoyl)cyclohexylacetat 1b



Die Darstellung erfolgt nach AAV 1 aus 0.30 g (5.0 mmol) Essigsäure, 0.49 g (5.0 mmol) Cyclohexanon und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid. Das

Rohproduktwird säulenchromatographisch (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1) gereinigt. Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 0.97 g (87 %).

 $M = 225.28 \text{ g/mol}, C_{12}H_{19}NO_3.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.33.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3282 (N-H-Valenz), 2942 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1729 (C=O-Valenz),

1651 (C=C-Valenz), 1541 (N-H-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.22-1.31, 1.44-1.53, 1.61-1.70, 1.72-1.78, 1.82-1.87 (5m, 10H, CyCH<sub>2</sub>), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.86-3.88 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 5.09-5.19 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.76-5.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 21.74 (CH<sub>3</sub>), 21.94, 25.44, 25.51, 32.76 CyCH<sub>2</sub>), 42.12 (CH<sub>2</sub>NH), 82.43 (CyC), 116.71 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 134.58 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 170.15, 173.25 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 232.3 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%): 226.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub><sup>+</sup>]: 226.1443, gef.: 226.1439.

(RS)-2-(Allylamnino)-2-oxo-1-phenylethylacetat1c



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 1** aus 0.30 g (5.0 mmol) Essigsäure, 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid. Das als farbloses Öl vorliegende Rohprodukt bedarf keiner weiteren Aufreinigung.

Ausbeute: 0.93 g (80 %).

 $M = 233.23 \text{ g/mol}, C_{13}H_{15}NO_3.$ 

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3296 (N-H-Valenz), 2935 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1738 (C=O-Valenz), 1661 (C=C-Valenz), 1531 (N-H-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 2.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.89-3.91 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 5.11-5.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.77-5.85 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.09 (s, 1H, CH), 6.23 (brs, 1H, NH), 7.34-7.45 (m, 5H, ArCH). <sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 20.92 (CH<sub>3</sub>), 41.64 (CH<sub>2</sub>NH), 75.55 (CH), 116.67 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.32, 128.76, 128.90, 135.54 (ArC), 133.62 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 168.12, 169.13 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 240.3 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%): 234.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{13}H_{16}NO_3^+]$ : 234.1130, gef.: 234.1130.

(RS)-2-Acryloxy-1-allylamino-1-oxopropan 1d



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 1** aus 0.36 g (5.0 mmol) Acrylsäure, 0.22 g (5.0 mmol) Acetaldehyd und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel:*n*-Hexan/Essigsäure-ethylester 3:7) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 0.81 g (90 %).

 $M = 183.20 \text{ g/mol}, C_9H_{13}NO_3.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:7): 0.62.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3295 (N-H-Valenz), 2937 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1730 (C=O-Valenz), 1660 (C=C-Valenz), 1557 (N-H-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.52 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz), 3.90-3.92 (m, 2H, C*H*<sub>2</sub>NH), 5.14-5.20 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=C*H*<sub>2</sub>), 5.32 (q, 1H, CH, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz), 5.80-5.87 (m, 1H, CH<sub>2</sub>C*H*=CH<sub>2</sub>), 5.92 (d, 1H, CH=C*H*<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz), 6.15 (brs, 1H, NH), 6.18 (dd, 1H, C*H*=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz, <sup>3</sup>*J* = 17.3 Hz), 6.48 (d, 1H, CH=C*H*<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 17.3 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 17.84 (CH<sub>3</sub>), 41.52 (CH<sub>2</sub>NH), 70.70 (CH), 116.52 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.63 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 132.21 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 133.77 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 164.6, 170.0 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 190.2 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%): 184.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI, *iso*-Butan): ber. für  $[C_9H_{14}NO_3^+]$ : 184.0974, gef.: 184.0978.

(RS)-2-Acryloxy-1-allylamino-1-oxobutan 1e



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 1**aus 0.36 g (5.0 mmol) Acrylsäure, 0.29 g (5.0 mmol) Propionaldehyd und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäure-ethylester 3:7) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 0.54 g (54 %).

 $M = 197.23 \text{ g/mol}, C_{10}H_{15}NO_3.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:7): 0.66.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3308 (N-H-Valenz), 2938 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1727 (C=O-Valenz), 1660 (C=C-Valenz), 1532 (N-H-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.94 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz), 1.87-2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.86-3.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 5.13-5.19 (m, 2H, H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>), 5.25 (dd, 1H, CH, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz), 5.78-5.86 (m, 1H, H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>), 5.94 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz), 6.14 (brs, 1H, NH), 6.20 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J = 17.4 Hz), 6.50 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.4 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 9.42 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>3</sub>), 25.57 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 42.86 (CH<sub>2</sub>NH), 75.58 (CH), 116.92 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 128.02 (C<u>H</u>=CH<sub>2</sub>), 132.73 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 134.24 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 165.28, 169.83 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 204.2 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%): 198.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{10}H_{16}NO_3^+]$ : 198.1130, gef.: 198.1133.

(RS)-2-(Allylamino)-1-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethylacrylat1f



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 1** aus 0.36 g (5.0 mmol) Acrylsäure, 0.68 g (5.0 mmol) p-Methoxybenzaldehyd und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:7) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.20 g (15 %).

 $M = 275.29 \text{ g/mol}, C_{15}H_{17}NO_4.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:7): 0.66.

Smp.: 102 °C.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3269 (N-H-Valenz), 2916 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1723 (C=O-Valenz), 1660 (C=C-Valenz), 1512 (N-H-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.92-3.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 5.13-5.17 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.79-5.87 (m, 1H,CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.93 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz), 6.14 (s, 1H, CH), 6.22 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 6.50 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 6.27 (brs, 1H, NH), 6.90 (d, 2H, ArH, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz), 7.38 (d, 2H, ArH, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 42.12 (CH<sub>2</sub>NH), 55.76 (CH<sub>3</sub>), 75.68 (CH), 114.62 (ArC), 117.15 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.98 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 129.43 (ArC), 132.96 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 134.16 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 160.52 (ArC), 164.87, 168.73 (2 x C=O). MS (ESI): m/z (%) = 282.2 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%): 276.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{15}H_{18}NO_4^+]$ : 276.1236, gef.: 276.1242.

(RS)-2-Methacryloxy-1-allylamino-oxopropan1g



Die Darstellung erfolgt nach AVV 1 aus 0.43 g (5.0 mmol) Methacrylsäure, 0.22 g (5.0 mmol) Acetaldehyd und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäure-ethylester 1:1) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.75 g (74 %).

 $M = 197.23 \text{ g/mol}, C_{10}H_{15}NO_3.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.60.

Smp.: 48-50 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3284 \text{ (N-H-Valenz)}, 2932 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1715 \text{ (C=O-Valenz)}, 1662 \text{ (C=C-Valenz)}, 1563 \text{ (N-H-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.46 (d, 3H, CHC*H*<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz), 1.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.84-3.86 (m, 2H, C*H*<sub>2</sub>NH), 5.07-5.13 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=C*H*<sub>2</sub>), 5.24 (q, 1H, C*H*CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz), 5.61 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.74-5.81 (m, 1H, CH<sub>2</sub>C*H*=CH<sub>2</sub>), 6.02 (brs, 1H, NH), 6.11 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 17.82 (CH<u>C</u>H<sub>3</sub>), 18.32 (CH<sub>3</sub>), 41.47 (CH<sub>2</sub>NH), 70.83 (CH), 116.47 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 126.65 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 133.70 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 135.72 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 165.82, 170.29 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 204.1 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%): 198.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{10}H_{16}NO_3^+]$ : 198.1130, gef.: 198.1132.

(RS)-2-Methacryloxy-1-allylamino-oxobutan1h



Die Darstellung erfolgt nach **AVV 1** aus 0.43 g (5.0 mmol) Methacrylsäure, 0.29 g (5.0 mmol) Propionaldehyd und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäure-ethylester 1:1) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.45 g (43 %).

 $M = 211.25 \text{ g/mol}, C_{11}H_{17}NO_3.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.66.

Smp.: 46-48 °C.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3277 (N-H-Valenz), 2929 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1720 (C=O-Valenz), 1658 (C=C-Valenz), 1561 (N-H-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.88 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 13.0 Hz), 1.85-2.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.83-3.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 5.05-5.11 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.14-5.17 (m, 1H, CH), 5.60 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.71-5.79 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.13 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 6.23 (brs, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 9.50 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>3</sub>), 18.70 (CH<sub>3</sub>), 25.52 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 41.82 (CH<sub>2</sub>NH), 75.54 (CH), 116.69 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.04 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 134.19 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 136.08 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 166.45, 170.12 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 218.1 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%): 212.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>3</sub><sup>+</sup>]: 212.1287, gef.: 212.1289.

(RS)-2-(Allylamino)-1-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethylmethacrylat1i



Die Darstellung erfolgt nach AAV 1 aus 0.43 g (5.0 mmol) Methacrylsäure, 0.68 g (5.0 mmol) p-Methoxybenzaldehyd und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid. Das Produkt wird nach säulen-chromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester 1:1) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.77 g (53 %).

 $M = 289.32 \text{ g/mol}, C_{16}H_{19}NO_4$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.52.

Smp.: 108-110 °C.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3275 (N-H-Valenz), 2933 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1714 (C=O-Valenz), 1667 (C=C-Valenz), 1512 (N-H-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.79 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.90-3.93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 5.12-5.16 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.66 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.78-5.86 (m, 1H,CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.11 (s, 1H, CH), 6.14 (brs, 1H, NH), 6.21 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 6.89 (d, 2H, ArH,  ${}^{3}J$  = 8.6 Hz), 7.38 (d, 2H, ArH,  ${}^{3}J$  = 8.6 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 18.28 (CH<sub>3</sub>), 41.64 (CH<sub>2</sub>NH), 55.28 (OCH<sub>3</sub>), 74.40 (CH), 114.20 (ArC), 116.53 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 126.71 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.76, 128.81 (ArC), 133.72 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 135.70 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 160.12 (ArC), 165.63, 168.46 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 296.3 (51) [M+Li<sup>+</sup>], 312.7 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%): 290.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{16}H_{19}NO_4^+]$ : 290.1358, gef.: 290.1366.

 $(RS) \hbox{-} 2 \hbox{-} (Allylamino) \hbox{-} 2 \hbox{-} oxo \hbox{-} 1 \hbox{-} phenylethylmethacrylat 1j$ 



Die Darstellung erfolgt nach **AVV 1** aus 0.43 g (5.0 mmol) Methacrylsäure, 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäure-ethylester 1:1) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.83 g (64 %).

 $M = 259.30 \text{ g/mol}, C_{15}H_{17}NO_3.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.60.

Smp.: 62-65 °C.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3275 (N-H-Valenz), 2922 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1714 (C=O-Valenz), 1661 (C=C-Valenz), 1557 (N-H-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.91-3.93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 5.12-5.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.69 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.78-5.86 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.09 (s, 1H, CH), 6.16 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 6.24 (brs, 1H, NH), 7.35-7.42 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 17.33 (CH<sub>3</sub>), 40.63 (CH<sub>2</sub>NH), 74.65 (CH), 115.62 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 126.31 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.63, 127.75, 127.81, 127.95, 128.02, 128.83 (ArC), 132.61 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 134.55 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 164.52, 167.23 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 266.1 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%): 260.1 (100) [MH<sup>+</sup>]

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{15}H_{18}NO_3^+]$ : 260.1287, gef.: 260.1291.

1-(Allylamino)-2-methyl-1-oxopropan-2-ylmethacrylat1k



Die Darstellung erfolgt nach AVV 1 aus 0.43 g (5.0 mmol) Methacrylsäure, 0.29 g (5.0 mmol) Aceton und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester 1:1) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 0.27 g (25 %).

 $M = 225.28 \text{ g/mol}, C_{12}H_{19}NO_3$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.54.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3338 \text{ (N-H-Valenz)}, 2985 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1718 \text{ (C=O-Valenz)}, 1662 \text{ (C=C-Valenz)}, 1528 \text{ (N-H-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.69 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.90-3.92 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 5.14 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.2 Hz), 5.19 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 17.2 Hz), 5.60 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.81-5.88 (m, 2H, H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>, NH), 6.08 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 18.34 (CH<sub>3</sub>), 24.45 (C(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 41.77 (CH<sub>2</sub>NH), 81.82 (<u>C</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 116.30 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 125.86 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 134.06 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 136.73 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 165.65, 172.87 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 218.0 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%): 212.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{12}H_{20}NO_3^+]$ : 212.1287, gef.: 212.4071.

1-(Allylcarbamoyl)cyclohexylmethacrylat11



Die Darstellung erfolgt nach **AVV 1** aus 0.43 g (5.0 mmol) Methacrylsäure, 0.49 g (5.0 mmol) Cyclohexanon und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid. Das Produkt wird

nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.11 g (83 %).

 $M = 265.34 \text{ g/mol}, C_{15}H_{23}NO_3.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.60.

IR: v (cm<sup>-1</sup>) = 3328 (N-H-Valenz), 2933 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1718 (C=O-Valenz),

1657 (C=C-Valenz), 1526 (N-H-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.25-1.34, 1.45-1.54, 1.65-1.67, 1.79-1.85 (4m, 8H, CyCH<sub>2</sub>), 1.97 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (m, 2H, CyCH<sub>2</sub>), 3.88-3.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 5.10-5.19 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.63 (s,1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.77-5.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, NH), 6.19 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 18.79 (CH<sub>3</sub>), 21.87, 25.56, 32.76 (Cy<u>C</u>H<sub>2</sub>), 42.13 (CH<sub>2</sub>NH), 82.67 (Cy<u>C</u>), 116.61 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 126.70 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 134.64 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 136.96 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 166.12, 173.14 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 274.0 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%): 252.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{15}H_{24}NO_3^+]$ : 252.1600, gef.: 252.1601.

## 11.5Darstellung der α-Hydroxycarboxamide aus Allylketonen

(RS)-3-Acryloxy-3-benzylaminylcarbonyl-1-ethyloxy-1-oxohex-5-en 2a



Die Darstellung erfolgt nach AVV 1 aus 73.0 mg (1.03 mmol) Acrylsäure, 160.0 mg (1.03 mmol) Ethyl-3-oxohex-5-enoat und 120.0 mg (1.03 mmol) Benzylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester 4:1) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.17 g (48 %).

 $M = 345.15 \text{ g/mol}, C_{19}H_{23}NO_5.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1): 0.35.

Smp.: 42-43 °C.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3341 (N-H-Valenz), 2980 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1738 (C=O-Valenz), 1651 (C=C-Valenz), 1531 (N-H-Deformation), 1175 (C-O-C-Valenz),698 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.18 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz), 2.81 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 14.4 Hz, <sup>3</sup>*J* = 6.7 Hz), 3.11 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 14.1 Hz, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz), 3.28 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 16.2 Hz), 3.54 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 16.3 Hz), 4.04-4-07 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.48 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>*J* = 14.8 Hz, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz), 4.57 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>*J* = 14.8 Hz, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz), 5.09 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz), 5.11 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 14.3 Hz), 5.61-5.63 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.84 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz), 6.09 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz, <sup>3</sup>*J* = 17.6 Hz), 6.37 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 17.4 Hz), 6.82 (brs, 1H, NH), 7.26-7.35 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.07 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>3</sub>), 39.55 (CH<sub>2</sub>), 40.04 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 43.65 (<u>C</u>H<sub>2</sub>NH), 60.62 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 84.13 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>), 120.10 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.53, 127.77 (ArC), 128.26 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 128.67 (ArC), 130.53 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 131.80 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 137.89 (ArC), 163.96, 169.33, 170.30 (3 x C=O).

TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%) = 368.1 (100) [M+Na<sup>+</sup>]. TOF MS ES<sup>+</sup>: m/z (%):ber. für [C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>]: 368.1474, gef.: 368.1483.

(RS)-3-Methacryloxy-3-benzylaminylcarbonyl-1-ethyloxy-1-oxohex-5-en 2b



Die Darstellung erfolgt nach **AVV 1** aus 76.0 mg (0.88 mmol) Methacrylsäure, 138.0 mg (0.88 mmol) Ethyl-3-oxohex-5-enoat und 103.0 mg (0.88 mmol) Benzylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 0.27 g (85 %).

 $M = 359.41 \text{ g/mol}, C_{20}H_{25}NO_5.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.42.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3447 (N-H-Valenz), 2982 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1725 (C=O-Valenz), 1670 (C=C-Valenz), 1524 (N-H-Deformation), 1146 (C-O-C-Valenz),699 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.18 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 1.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.81 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14.0 Hz, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz), 3.09 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz), 3.27 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 16.2 Hz), 3.51 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 16.2 Hz), 4.05 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 4.47-4.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 5.08-5.12 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.55 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.59-5.67 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.00 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 6.74 (brs, 1H, NH), 7.26-7.35 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.05 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>3</sub>), 18.29 (CH<sub>3</sub>), 39.49 (CH<sub>2</sub>), 40.03 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 43.72 (CH<sub>2</sub>NH), 60.59 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 83.96 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>), 120.00 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 126.12 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.46, 127.52, 127.61, 128.68 (ArC), 130.53 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 136.33 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 137.90 (ArC), 169.35, 170.50, 170.68 (3 x C=O).

TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%) = 382.2 (100) [M+Na<sup>+</sup>]. TOF MS ES<sup>+</sup>: m/z (%):ber. für [C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>]: 382.1630, gef.: 382.1629.

(*RS*)-3-Acryloxy-3-(2-methoxy-2-oxoethylaminylcarbonyl)-1-ethyloxy-1-oxohex-5en**2c** 



Die Darstellung erfolgt nach **AVV 1** aus 60.0 mg (0.83 mmol) Acrylsäure, 130.0 mg (0.83 mmol) Ethyl-3-oxohex-5-enoat und 71.0 mg (0.83 mmol) Ethylisocyanoacetat. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 0.16 g (58 %).

 $M = 327.32 \text{ g/mol}, C_{15}H_{21}NO_7.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.10.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3405 (N-H-Valenz), 2956 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1734 (C=O-Valenz), 1672 (C=C-Valenz), 1526 (N-H-Deformation), 1169 (C-O-C-Valenz).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.19 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 2.75-2.79 (m, 1H, CH<sub>2</sub>NH), 3.09-3.13 (m, 1H, CH<sub>2</sub>NH), 3.23 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 16.2 Hz), 3.53 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 16.2 Hz), 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.03 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 18.6 Hz, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 4.08 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz), 4.18 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 18.4 Hz, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz), 5.10-5.12 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.65-5.75 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.90 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz), 6.14 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J = 17.4 Hz), 6.43 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.4 Hz), 7.10 (brs, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.03 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 39.50 (CH<sub>2</sub>), 40.06 (CH<sub>2</sub>NH), 41.33 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 52.41 (OCH<sub>3</sub>), 60.67 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 83.96 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>),

120.10 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 128.29 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 130.41 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 131.79 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 163.85, 169.22, 170.03, 170.68 (4 x C=O). MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 328.2 (100) [MH<sup>+</sup>]. HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>7</sub><sup>+</sup>]: 328.1396, gef.: 328.1406.

(RS)-3-Methacryloxy-3-(2-ethoxy-2-oxoethylaminylcarbonyl)-ethyloxy-1-oxohex-5en2d



Die Darstellung erfolgt nach AVV 1 aus 61.0 mg (0.71 mmol) Methacrylsäure, 110.0 mg (0.71 mmol) Ethyl-3-oxohex-5-enoat und 80.0 mg (0.71 mmol) Ethylisocyanoacetat. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 70 mg (27.8 %).

 $M = 355.38 \text{ g/mol}, C_{17}H_{25}NO_7.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1): 0.10.

IR:  $v (cm^{-1}) = 3441$  (NH-Valenz), 2983 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1733 (C=O-Valenz), 1677 (C=C-Valenz), 1525 (N-H-Deformation), 1148 (C-O-C-Valenz).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.19, 1.30 (2t, 6H, 2 x CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 1.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.76 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz,), 3.12 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 3.23 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 16.2 Hz), 3.53 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 16.2 Hz), 4.03-4.16 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.24 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 5.09-5.12 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.63 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.65-5.72 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.13 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 7.11 (brs, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.01, 14.10 (2 x CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.36 (CH<sub>3</sub>), 39.52 (CH<sub>2</sub>), 39.95 (CH<sub>2</sub>NH), 41.59 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 60.63, 61.63 (2 x

<u>CH</u><sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 83.88 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>), 119.97 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 126.39 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 130.50 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 136.23 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 165.19, 169.21, 169.54, 170.72 (4 x C=O). MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 356.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{17}H_{26}NO_7^+]$ : 356.1709, gef.: 356.1716.

(RS)-3-Acryloxy-3-cylohexylaminylcarbonyl-1-ethyloxy-1-oxohex-5-en2e



Die Darstellung erfolgt nach AVV 1 aus 100.0 mg (1.39 mmol) Acrylsäure, 216.5 mg (1.39 mmol) Ethyl-3-oxohex-5-enoat und 151.7 mg (1.39 mmol) Cyclohexylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester 4:1) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.14 g (30 %).

 $M = 337.41 \text{ g/mol}, C_{18}H_{27}NO_5.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1): 0.36.

Smp.: 58-63 °C.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3347 (N-H-Valenz), 2931 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1734 (C=O-Valenz), 1661 (C=C-Valenz), 1523 (N-H-Deformation), 1174 (C-O-C-Valenz).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.19 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 1.16-1.28, 1.35-1.42, 1.60-1.72, 1.90-1.96 (4m, 10H, CyCH<sub>2</sub>), 2.75 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz), 3.07 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 3.23 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 16.2 Hz), 3.48 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 16.2 Hz), 3.78-3.85 (m, 1H, CyH), 4.07 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 5.08 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz), 5.10 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 18.6 Hz), 5.57-5.66 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.87 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz), 6.13 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz), 6.36 (brs, 1H, NH), 6.38 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.1 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.10 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>3</sub>), 24.71, 24.49, 32.72, 33.04 (Cy<u>C</u>H<sub>2</sub>), 39.48 (CH<sub>2</sub>), 39.95 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 48.31 (CyC), 60.50 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 83.86 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>), 119.85 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 128.46 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 130.63 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 131.48 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 163.89, 169.00, 169.33 (3 x C=O). TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%) = 360.1 (100) [M+Na<sup>+</sup>]. TOF MS ES<sup>+</sup>: m/z (%):ber. für [C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>]: 360.1787, gef.: 360.1779.

(RS)-3-Methacryloxy-3-cyclohexylaminylcarbonyl-1-ethyloxy-1-oxohex-5-en2f



Die Darstellung erfolgt nach AVV 1 aus 40.0 mg (0.46 mmol) Methacrylsäure, 72.5 mg (0.46 mmol) Ethyl-3-oxohex-5-enoat und 50.7 mg (0.46 mmol) Cyclohexylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.09 g (54 %).

 $M = 351.43 \text{ g/mol}, C_{19}H_{29}NO_5.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.36.

Smp.: 58-63 °C.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3334 (N-H-Valenz), 2936 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1718 (C=O-Valenz), 1650 (C=C-Valenz), 1527 (N-H-Deformation), 1145 (C-O-C-Valenz).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.19 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 1.35-1.43, 1.58-1.61, 1.67-1.70, 1.89-1.92 (4m, 10H, CyCH<sub>2</sub>), 1.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.75 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 3.07 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz,), 3.22 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 16.2 Hz), 3.48 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 16.2 Hz), 3.78-3.85 (m, 1H, CyH), 4.06 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 5.09 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 17.2 Hz), 5.11 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz), 5.57-5.65 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.59 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 6.05 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 6.38 (d, 1H, NH,  ${}^{3}J$  = 7.7 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.12(CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>3</sub>), 18.39 (CH<sub>3</sub>), 24.57, 25.51, 32.71, 33.02 (Cy<u>C</u>H<sub>2</sub>), 39.48(<u>C</u>H<sub>2</sub>), 39.89 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>),48.10 (Cy<u>C</u>), 60.53 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 83.80(<u>C</u>CH<sub>2</sub>), 119.81 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 126.06(C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 130.72 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 136.42(<u>C</u>=CH<sub>2</sub>),165.17, 169.22, 169.33 (3 xC=O).

TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%) = 374.2 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

TOF MS ES<sup>+</sup>: m/z (%):ber. für [C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>]: 374.1943, gef.: 374.1942.

(RS)-2-Acryloxy-1-benzylamino-2-benzyl-1-oxopent-4-en 2g



Die Darstellung erfolgt nach **AVV 1** aus 112.0 mg (1.56 mmol) Acrylsäure, 250.0 mg (1.56 mmol) 1-Phenylpent-4-en-2-on und 182.0 mg (1.56 mmol) Benzylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.47 g (86 %).

 $M = 349.42 \text{ g/mol}, C_{22}H_{23}NO_3.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1): 0.34.

Smp.: 49-51 °C.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3344 (N-H-Valenz), 2934 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1730 (C=O-Valenz), 1655 (C=C-Valenz), 1531 (N-H-Deformation), 698 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.97 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz), 3.25 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 3.32 (d, 1H, CH<sub>2</sub>Ph, <sup>2</sup>J = 13.8 Hz), 3.65 (d, 1H, CH<sub>2</sub>Ph, <sup>2</sup>J = 13.8 Hz), 4.28-4.30 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 4.99 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.0 Hz), 5.06 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.9 Hz), 5.52-5.60 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.70 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 1.1 Hz  ${}^{3}J = 10.4 \text{ Hz}$ ), 5.92 (dd, 1H, CH=C $H_2$ ,  ${}^{3}J = 10.4 \text{ Hz}$ ,  ${}^{3}J = 17.3 \text{ Hz}$ ), 6.23 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>,  ${}^{2}J = 1.1 \text{ Hz} {}^{3}J = 17.3 \text{ Hz}$ ), 6.23 (brs, 1H, NH), 6.95-7.18 (m, 10H, ArH).  ${}^{13}$ C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 39.70 (<u>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub></u>), 40.65 (CH<sub>2</sub>Ph), 43.35 (CH<sub>2</sub>NH), 88.75 (<u>CCH<sub>2</sub>Ph</u>), 119.46 (CH<sub>2</sub>CH=<u>CH<sub>2</sub></u>), 126.81, 127.41, 127.61, 128.18, 128.56 (ArC), 128.65 (<u>CH=CH<sub>2</sub></u>), 129.98, 130.05 (ArC), 131.33 (CH=<u>CH<sub>2</sub></u>), 131.38 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 135.49, 137.67 (ArC), 164.05, 170.36 (2 x C=O). MS (ESI): m/z (%) = 372.2 (100) [M+Na<sup>+</sup>]. TOF MS ES<sup>+</sup>: m/z (%): ber. für [C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>]: 372.1577, gef.: 372.1577.

(RS)-2-Methacryloxy-1-benzylamino-2-benzyl-1-oxopent-4-en **2h** 



Die Darstellung erfolgt nach **AVV 1** aus 139.0 mg (1.62 mmol) Methacrylsäure, 260.0 mg (1.62 mmol) 1-Phenylpent-4-en-2-on und 189.0 mg (1.62 mmol) Benzylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromato-graphischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäure-ethylester 4:1) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.47 g (86 %).

 $M = 363.44 \text{ g/mol}, C_{23}H_{25}NO_3.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1): 0.42.

Smp.: 42-45 °C.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3422 (N-H-Valenz), 2940 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1733 (C=O-Valenz), 1674 (C=C-Valenz), 1529 (N-H-Deformation), 697 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.70 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.97 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14.2 Hz, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz), 3.24 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 3.31 (d, 1H, CH<sub>2</sub>Ph, <sup>2</sup>J = 13.8 Hz), 3.63 (d, 1H, CH<sub>2</sub>Ph, <sup>2</sup>J = 13.8 Hz), 4.29 (d, 2H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz), 5.00 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.0 Hz), 5.06 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.2 Hz), 5.39 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.52-5.60 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.76 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 6.19 (brs, 1H, NH), 6.92-7.18 (m, 10H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 18.33 (CH<sub>3</sub>), 39.57 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 40.55 (CH<sub>2</sub>Ph), 43.34 (CH<sub>2</sub>NH), 88.52 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>Ph), 119.44 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 125.73 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 126.81, 127.36, 128.15, 128.56, 129.98 (ArCH), 131.38 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 135.49 (ArC), 136.52 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 137.57 (ArC), 165.41, 170.58 (2 x C=O). MS (ESI): m/z (%) = 386.2 (100) [M+Na<sup>+</sup>]. TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%): ber. für [C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>]: 386.1732, gef.: 386.1738.

(RS)-2-Acryloxy-1-(2-methoxy-2-oxoethylamino)-2-benzyl-1-oxopent-4-en2i



Die Darstellung erfolgt nach AVV 1 aus 126.0 mg (1.75 mmol) Acrylsäure, 280.0 mg (1.75 mmol) 1-Phenylpent-4-en-2-on und 551.0 mg (1.75 mmol) Methylisocyanoacetat. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester 4:1) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.18 g (31 %).

 $M = 331.14 \text{ g/mol}, C_{18}H_{21}NO_5.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1): 0.13.

Smp.: 86-87 °C.

IR: v (cm<sup>-1</sup>) = 3424 (N-H-Valenz), 2947 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1725 (C=O-Valenz), 1671 (C=C-Valenz), 1523 (N-H-Deformation), 700 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.01 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14.2 Hz, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz), 3.32 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14.2 Hz, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 3.39 (d, 1H, CH<sub>2</sub>Ph, <sup>2</sup>J = 13.9 Hz), 3.61 (d, 1H, CH<sub>2</sub>Ph, <sup>2</sup>J = 13.8 Hz), 3.75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.82 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>J = 18.3 Hz, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz), 4.12 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>J = 18.7 Hz, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 5.12 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 5.14 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 18.3 Hz), 5.60-5.68 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.85 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz), 6.07 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 6.37 (d, 1H, CH=C*H*<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 17.2 Hz), 6.63 (brs, 1H, NH), 7.04-7.06 (m, 2H, ArH), 7.17-7.19 (m, 3H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 39.72 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 40.58 (<u>C</u>H<sub>2</sub>Ph), 41.08 (CH<sub>2</sub>NH), 52.30 (OCH<sub>3</sub>), 88.45 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>Ph), 119.44 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 126.84, 128.05 (ArC), 128.11 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 128.63, 129.79 (ArC), 129.86 (ArC), 131.21 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 131.31 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 135.29 (ArC), 163.98, 169.76, 170.85 (3 x C=O). MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%): 332.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI, *iso*-Butan): ber. für [C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>5</sub><sup>+</sup>]: 332.1498, gef.: 332.1500.

MS (ESI): m/z (%) = 354.1 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%): ber. für [C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>]: 354.1317, gef.: 354.1321.

(RS)-2-Methacryloxy-1-(2-methoxy-2-oxoethylamino)-2-benzyl-1-oxopent-4-en 2j



Die Darstellung erfolgt nach AVV 1 aus 430.0 mg (5.5 mmol) Methacrylsäure, 727.0 mg (5.0 mmol) 1-Phenylpent-4-en-2-on und 495.0 mg (5.0 mmol) Methylisocyanoacetat. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester 4:1) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.12 g (31 %).

 $M = 345.15 \text{ g/mol}, C_{19}H_{23}NO_5.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1): 0.21.

Smp.: 48-54 °C.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3395 (N-H-Valenz), 3038 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1717 (C=O-Valenz), 1657 (C=C-Valenz), 1521 (N-H-Deformation), 706 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.97 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14.2 Hz, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz), 3.30 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14.4 Hz, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 3.34 (d, 1H, CH<sub>2</sub>Ph, <sup>2</sup>J = 13.9 Hz), 3.69 (d, 1H, CH<sub>2</sub>Ph, <sup>2</sup>J = 14.2 Hz),

3.71 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.80 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH,  ${}^{2}J = 18.6$  Hz,  ${}^{3}J = 4.3$  Hz), 4.07 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH,  ${}^{2}J = 18.7$  Hz,  ${}^{3}J = 5.5$  Hz), 5.08 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>,  ${}^{3}J = 10.1$  Hz), 5.10 (d,1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>,  ${}^{3}J = 20.5$  Hz,), 5.52 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.60-5.68 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.96 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 6.63 (brs, 1H, NH), 7.04-7.06 (m, 2H, ArH), 7.17-7.19 (m, 3H, ArH).  ${}^{13}$ C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 18.31 (CH<sub>3</sub>), 39.57 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>),

C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>): 6 (ppm) = 18.31 (CH<sub>3</sub>), 39.37 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 40.48 (CH<sub>2</sub>Ph), 41.13 (CH<sub>2</sub>NH), 52.35 (OCH<sub>3</sub>), 88.34 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>Ph), 119.38 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 125.89 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 126.84, 128.07, 129.76 (ArCH), 131.25 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 135.32 (ArC), 136.51 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 165.39, 169.77, 170.95 (3 x C=O). MS (ESI): m/z (%) = 368.1 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%): 346.2 (100) [MH<sup>+</sup>]

HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>5</sub><sup>+</sup>]: 346.1654, gef.: 346.1663.

(RS)-2-Acryloxy-1-cyclohexylamino-2-benzyl-1-oxopent-4-en2k



Die Darstellung erfolgt nach **AVV 1** aus 364.0 mg (5.05 mmol) Acrylsäure, 810 mg (5.05 mmol) 1-Phenylpent-4-en-2-on und 551.0 mg (5.05 mmol) Cyclohexylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 0.19 g (11 %).

 $M = 341.19 \text{ g/mol}, C_{21}H_{27}NO_3.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1): 0.29.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3445 (N-H-Valenz), 2931 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1726 (C=O-Valenz), 1670 (C=C-Valenz), 1519 (N-H-Deformation), 702 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.86-0.89, 1.06-1.16, 1.33-1.43, 1.59-1.68, 1.82-1.86 (5m, 10H, CyCH<sub>2</sub>), 3.10 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>,  ${}^{2}J = 14.2 \text{ Hz}, {}^{3}J = 6.0 \text{ Hz}), 3.26 \text{ (dd, 1H, } CH_2CH=CH_2, {}^{2}J = 14.2 \text{ Hz}, {}^{3}J = 8.7 \text{ Hz}), 3.40 \text{ (d, 1H, } CH_2Ph, {}^{2}J = 13.8 \text{ Hz}), 3.64 \text{ (d, 1H, } CH_2Ph, {}^{2}J = 13.8 \text{ Hz}), 3.73-3.80 \text{ (m, 1H, } CyCH), 5.07 \text{ (d, 1H, } CH_2CH=CH_2, {}^{3}J = 17.0 \text{ Hz}), 5.13 \text{ (d, 1H, } CH_2CH=CH_2, {}^{3}J = 10.9 \text{ Hz}), 5.57-5.63 \text{ (m, 1H, } CH_2CH=CH_2), 5.88 \text{ (d, 1H, } CH=CH_2, {}^{3}J = 10.4 \text{ Hz}), 6.01 \text{ (brs, 1H, } NH), 6.10 \text{ (dd, 1H, } CH=CH_2, {}^{3}J = 10.4 \text{ Hz}, {}^{3}J = 17.3 \text{ Hz}), 6.42 \text{ (d, 1H, } CH=CH_2, {}^{3}J = 10.4 \text{ Hz}), 7.11-7.13, 7.20-7.26 \text{ (2m, 5H, } ArCH).$ 

<sup>13</sup>C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.74, 25.44, 32.51, 32.99, 34.91 (CyCH<sub>2</sub>), 39.69 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 40.59 (CH<sub>2</sub>Ph), 48.16 (CyC), 88.76 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>Ph), 119.10 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 126.84, 127.95, 128.09 (ArC), 128.88 (C<u>H</u>=CH<sub>2</sub>), 129.89 (ArC), 131.39 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 131.60 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 135.56 (ArC), 165.75, 168.25 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 364.2 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%): ber. für [ $C_{21}H_{27}NO_3Na^+$ ]: 364.1472, gef.: 364.1471.

(RS)-2-Methacryloxy-1-cyclohexylamino-2-benzyl-1-oxopent-4-en 2l



Die Darstellung erfolgt nach AVV 1 aus 91.4 mg (1.06 mmol) Methacrylsäure, 170.0 mg (1.06 mmol) 1-Phenylpent-4-en-2-on und 115.7 mg (1.06 mmol) Cyclohexylisocyanid. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester 9:1) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 0.20 g (53 %).

 $M = 355.47 \text{ g/mol}, C_{22}H_{29}NO_3.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 9:1): 0.36.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3445 (N-H-Valenz), 2930 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1723 (C=O-Valenz),

1675 (C=C-Valenz), 1519 (N-H-Deformation), 701 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.75-0.83, 0.95-1.32, 1.40-1.56, (3m, 1.75 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) 2.93 10H.  $CyCH_2$ ), (dd, 1H,  $CH_2CH=CH_2$ ,  ${}^{2}J = 14.1 \text{ Hz}, {}^{3}J = 6.2 \text{ Hz}), 3.20 \text{ (dd, 1H, CH}_{2}\text{CH}=\text{CH}_{2}, {}^{2}J = 14.1 \text{ Hz}, {}^{3}J = 8.4 \text{ Hz}),$ 3.28 (d, 1H, CH<sub>2</sub>Ph,  ${}^{2}J$  = 13.8 Hz), 3.58 (d, 1H, CH<sub>2</sub>Ph,  ${}^{2}J$  = 13.8 Hz), 3.63-3.70 (m, 1H, CyCH),4.97 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>,  ${}^{3}J$  = 16.8 Hz), 5.03 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>,  ${}^{3}J = 10.1 \text{ Hz}$ , 5.42 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.49-5.57 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.81 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.87 (brs, 1H, NH), 7.01-7.13 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 18.31 (CH<sub>3</sub>), 24.34, 24.38, 25.42, 32.40, 32.91 (CyCH<sub>2</sub>), 39.49 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 40.52 (CH<sub>2</sub>Ph), 47.56 (CyC), 88.28 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>Ph), 119.09 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 125.45 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 126.71, 127.97, 128.64, 129.39, 129.93 (ArC), 131.54 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 135.59 (ArC), 136.76 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 165.29, 169.35 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 378.2 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%): ber. für [C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>]: 378.2045, gef.: 378.2051.

(RS)- Allyl 2-(1-acetoxy-3-allylcyclohexanecarboxamido)acetat 2m



Die Darstellung erfolgt nach **AVV 1** aus 48.0 mg (0.80 mmol) Essigsäure, 110.0 mg (0.80 mmol) 3-Allylcyclohexanon und 100.0 mg (0.80 mmol) Allylisocyanoacetat. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 95.0 mg (37 %).

 $M = 323.38 \text{ g/mol}, C_{17}H_{25}NO_5.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.19.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}) = 3354 \text{ (N-H-Valenz)}, 2935 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1740 \text{ (C=O-Valenz)}, 1668 \text{ (C=C-Valenz)}, 1181 \text{ (N-H-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.26-1.31, 2.42-2.48 (2m, 11H, CyCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 2.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.06-4.08 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 4.65 (d, 2H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz), 4.98 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 5.00 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz) 5.30 (d, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz), 5.32 (d, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz), 5.71-5.79 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.87-5.95 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.33 (brs, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 21.36 (CyCH<sub>2</sub>), 21.94 (CH<sub>3</sub>), 31.18, 33.45 (CyCH<sub>2</sub>), 33.45 (CyCH), 34.00 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 39.63 (CH<sub>2</sub>NH), 41.04, 41.18 (CyCH<sub>2</sub>), 66.08 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 82.48 (CyC), 116.51 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 119.09 (OCH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 131.02 (OCH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 136.92 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 169.67, 171.15, 172.13 (3 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 346.1 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%): ber. für [C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>]: 346.1630, gef.: 346.1627.

(RS)-3-Allyl-1-(2-(allyloxy)2-oxoethylcarbamoyl)cyclohexylpropionat 2n



Die Darstellung erfolgt nach **AVV 1** aus 38.0 mg (0.51 mmol) Propionsäure, 70.0 mg (0.51 mmol) 3-Allylcyclohexanon und 38.0 mg (0.51 mmol) Allylisocyanoacetat. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 46.0 mg (27 %).

 $M = 337.41 \text{ g/mol}, C_{18}H_{27}NO_5.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.26.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3352 (N-H-Valenz), 2937 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1740 (C=O-Valenz), 1668 (C=C-Valenz), 1177 (N-H-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.09 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.23-2.03, 2.32-2.45 (2m, 11H, CyCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 2.30 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 4.03-4.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 4.62 (d, 2H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz), 4.96 (d,

1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 4.98 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>,  ${}^{3}J$  = 10.1 Hz), 5.25 (d,1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>,  ${}^{3}J$  = 10.4 Hz), 5.28 (d, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>,  ${}^{3}J$  = 17.1 Hz), 5.69-5.77 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.84-5.92 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.35 (brs, 1H, NH).  ${}^{13}$ C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.93 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.87 (CyCH<sub>2</sub>), 28.05

 $(\underline{CH}_{2}CH_{3})$ , 31.21  $(Cy\underline{CH}_{2})$ , 33.70  $(Cy\underline{CH})$ , 33.39  $(\underline{CH}_{2}CH=CH_{2})$ , 39.74  $(CH_{2}NH)$ , 41.04, 41.17  $(Cy\underline{CH}_{2})$ , 66.01  $(O\underline{CH}_{2}CH=CH_{2})$ , 82.22  $(Cy\underline{C})$ , 116.04  $(CH_{2}CH=\underline{CH}_{2})$ , 119.02  $(OCH_{2}CH=\underline{CH}_{2})$ , 131.36  $(OCH_{2}\underline{CH}=CH_{2})$ , 136.60  $(CH_{2}\underline{CH}=CH_{2})$ , 169.63, 172.19, 173.06 (3 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 398.3 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

TOF MS ES<sup>+</sup>: m/z (%): ber. für [ $C_{18}H_{27}NO_5Na^+$ ]: 360.1787, gef.: 360.1783.

(RS)-3-Allyl-1-(2-(allyloxy)-2-oxoethylcarbamoyl)cyclohexyl 4-methoxy-benzoat $2^{\circ}$ 



Die Darstellung erfolgt nach AVV 1 aus 115.0 mg (0.76 mmol) 4-Methoxybenzoesäure, 104.0 mg (0.76 mmol) 3-Allylcyclohexanon und 95.0 mg (0.76 mmol) Allylisocyanoacetat. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 130.0 mg (41 %).

 $M = 415.47 \text{ g/mol}, C_{23}H_{29}NO_6.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.37.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3345 (N-H-Valenz), 2923 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1715 (C=O-Valenz), 1606 (C=C-Valenz), 1254 (N-H-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.18-2.56 (m, 11H, CyCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 3.80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.96-4.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 4.53 (d, 2H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz), 4.90 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz), 4.94 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.6 Hz), 5.17 (d, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz), 5.20 (d, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 5.64-5.88 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>),

6.36 (brs, 1H, NH), 6.87 (d, 2H, ArCH,  ${}^{3}J = 8.8$  Hz), 7.98 (d, 2H, ArCH,  ${}^{3}J = 8.8$  Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.6 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 21.96, 31.31 (CyCH<sub>2</sub>), 33.85 (CyCH), 34.33 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 39.90 (CH<sub>2</sub>NH), 41.11, 41.26 (CyCH<sub>2</sub>) 55.46 (OCH<sub>3</sub>), 67.13 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 82.70 (CyC), 113.69 (ArC), 116.05 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 119.90 (OCH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 122.55 (ArC), 130.69 (OCH<sub>2</sub>C<u>H</u>=CH<sub>2</sub>), 131.85 (ArC), 136.72 (CH<sub>2</sub>C<u>H</u>=CH<sub>2</sub>), 163.67 (ArC), 164.81, 169.59, 172.59 (3 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 438.3 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%):ber. für [C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>6</sub>Na<sup>+</sup>]: 438.1893, gef.: 438.1902.
# 11.6 Darstellung der $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten $\delta$ -Lactone

(RS)-Ethyl 2-(2-(benzylcarbamoyl)-6-oxo-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl)acetate 3a



Die Darstellung erfolgt nach AAV 2 aus 72.0 mg (0.21 mmol) (*RS*)-3-Acryloxy-3benzylaminylcarbonyl-1-ethyloxy-1-oxohex-5-en 2aund 9.8 mg (10.0  $\mu$ mol) Kat-II. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 60.0 mg (90 %).

 $M = 317.33 \text{ g/mol}, C_{17}H_{19}NO_5.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.30.

Smp.: 77-79 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3356 \text{ (NH-Valenz)}, 2982 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1730 \text{ (C=O-Valenz)}, 1671 \text{ (C=C-Valenz)}, 1188 \text{ (C-O-C-Valenz)}, 698 \text{ (=CH-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.22 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 2.88-3.07 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH=CH, CH<sub>2</sub>CO), 4.12 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 4.46 (d, 2H, CH<sub>2</sub>Ph, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz), 6.04 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH, <sup>3</sup>J = 9.8 Hz), 6.48-6.88 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH), 6.90 (brs, 1H, NH), 7.25-7.34 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.04 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>3</sub>), 30.51 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH), 41.96 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CO), 43.84 (<u>C</u>H<sub>2</sub>Ph), 61.15 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 82.44 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>CH=CH), 120.34 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H), 127.69, 127.74, 128.74, 137.31 (ArC), 144.51 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH), 161.13, 167.93, 170.26 (3 x C=O).

TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%) = 340.1 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%): ber. für [C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>]: 340.1161, gef.: 340.1164.

(*RS*)-*Ethyl*-2-(2-(*benzylcarbamoyl*)-5-*methyl*-6-*oxo*-3,6-*dihydro*-2*H*-*pyran*-2*yl*)*acetat* **3b** 



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 2** aus 85.0 mg (0.24 mmol) (RS)-3-Methacryloxy-3-benzylaminylcarbonyl-1-ethyloxy-1-oxohex-5-en **2b**und 11.20 mg (11.0 μmol) **Kat-II**. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 20.0 mg (25 %).

 $M = 331.36 \text{ g/mol}, C_{18}H_{21}NO_5.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.35.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3362 \text{ (NH-Valenz)}, 2982 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1723 \text{ (C=O-Valenz)}, 1673 \text{ (C=C-Valenz)}, 1091 \text{ (C-O-C-Valenz)}, 698 \text{ (=CH-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.22 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 1.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.82-3.10 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH=C, CH<sub>2</sub>CO), 4.11 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 4.39 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>Ph, <sup>2</sup>J = 14.7 Hz, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz), 4.52 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>Ph, <sup>2</sup>J = 14.7 Hz, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz), 6.52-6.56 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=C), 6.91 (brs, 1H, NH), 7.23-7.33 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) =14.03 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.82 (CH<sub>3</sub>), 30.87 (CH<sub>2</sub>CH=C), 41.96 (CH<sub>2</sub>CO), 43.70 (CH<sub>2</sub>Ph), 61.07 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 82.45 (CCH<sub>2</sub>CH=C), 127.62, 127.64, 128.69, 137.47 (ArC), 138.13 (CH<sub>2</sub>CH=C), 162.95, 168.03, 170.50 (3x C=O).

TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%) = 354.2 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%): ber. für [ $C_{18}H_{21}NO_5Na^+$ ]: 354.1317, gef.: 354.1322.

(*RS*)-*Ethyl*-2-(2-(2-*methoxy*-2-*oxoethylcarbamoyl*)-6-*oxo*-3,6-*dihydro*-2*H*-*pyran*-2yl)acetat **3c** 



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 2** aus 54.0 mg (0.17 mmol) (RS)-3-Acryloxy-3-(2-methoxy-2-oxoethylaminylcarbonyl)-1-ethyloxy-1-oxohex-5-en**2c**und 8.2 mg (8.6 μmol) **Kat-II**. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 31.0 mg (60 %).

 $M = 299.27 \text{ g/mol}, C_{13}H_{17}NO_7.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.16.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3366 \text{ (NH-Valenz)}, 2924 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1720 \text{ (C=O-Valenz)}, 1674 \text{ (C=C-Valenz)}, 1043 \text{ (C-O-C-Valenz)}, 701 \text{ (=CH-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.23 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz), 2.88-2.93 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH), 2.89 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CO, <sup>2</sup>J = 15.2 Hz), 3.00 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CO, <sup>2</sup>J = 15.2 Hz), 3.01-3.06 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH), 3.74 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.99 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>J = 15.2 Hz, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz), 4.10 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>J = 15.6 Hz, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz), 4.13 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 6.04-6.06 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH), 6.83-6.87 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH), 7.11 (m, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 13.98 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>3</sub>), 30.12 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH), 41.22 (CH<sub>2</sub>NH), 41.63 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CO), 52.37 (OCH<sub>3</sub>), 61.16 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 82.31 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>CH=CH), 120.32 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H), 144.35 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH), 161.04, 167.96, 169.33, 170.88 (4 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 300.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{13}H_{18}NO_7^+]$ : 300.1083, gef.: 300.1076.

(*RS*)-*Ethyl* 2-(2-(2-*ethoxy*-2-*oxoethyl*)-5-*methyl*-6-*oxo*-3,6-*dihydro*-2*H*-*pyran*-2*carboxamido*)*acetat* **3d** 



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 2** aus 56.0 mg (0.15 mmol) (*RS*)-3-Methacryloxy-3-(2-ethoxy-2-oxoethylaminylcarbonyl)-ethyloxy-1-oxohex-5-en**2d**und 7.50 mg (7.9 μmol) **Kat-II**. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 20.0 mg (39 %).

 $M = 327.32 \text{ g/mol}, C_{15}H_{21}NO_7.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.22.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3441 \text{ (NH-Valenz)}, 2983 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1733 \text{ (C=O-Valenz)}, 1677 \text{ (C=C-Valenz)}, 1148 \text{ (C-O-C-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.23-1.30 (m, 8H, 2 x CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH=C), 1.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.97 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CO, <sup>2</sup>J = 15.1 Hz), 2.99 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CO, <sup>2</sup>J = 15.1 Hz), 3.95 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>J = 18.1 Hz, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz), 4.12 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>J = 18.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz), 4.14 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 4.21 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 6.52 (m, 1H, NH), 7.02 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=C).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.03, 14.11 (2 x CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>3</sub>), 16.96 (CH<sub>3</sub>), 29.94 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=C), 30.53 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CO), 41.37 (<u>C</u>H<sub>2</sub>NH), 61.16, 61.57 (2 x <u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 82.35 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>CH=CH), 127.81 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>), 137.90 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=C), 162.87, 168.11, 168.87, 171.13 (4 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 328.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>7</sub><sup>+</sup>]: 328.1396, gef.: 328.1400.

(RS)-Ethyl 2-(2-(cyclohexylcarbamoyl)-6-oxo-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl)acetat 3e



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 2** aus 135.0 mg (0.40 mmol) (*RS*)-3-Acryloxy-3cylohexylaminylcarbonyl-1-ethyloxy-1-oxohex-5-en **2e**und 18.9 mg (20.0  $\mu$ mol) **Kat-II**. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:2) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 106.0 mg (85 %).

 $M = 309.35 \text{ g/mol}, C_{16}H_{23}NO_5.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:2): 0.16.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3345 \text{ (NH-Valenz)}, 2931 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1731 \text{ (C=O-Valenz)}, 1666 \text{ (C=C-Valenz)}, 1053 \text{ (C-O-C-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.16-1.21 (m, 3H, CyCH<sub>2</sub>), 1.25 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 1.30-1.39, 1.59-1.95 (2m, 7H, CyCH<sub>2</sub>), 2.85-3.03 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH=CH, CH<sub>2</sub>CO), 3.71-3.77 (m, 1H, CyCH), 4.14 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz), 6.04 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH, <sup>3</sup>J = 9.9 Hz), 6.41 (d, 1H, NH, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 6.84-6.87 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.07 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>3</sub>), 24.72, 25.34 (Cy<u>C</u>H<sub>2</sub>), 30.44 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH), 32.51, 32.81 (Cy<u>C</u>H<sub>2</sub>), 41.86 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CO), 48.73 (Cy<u>C</u>H), 61.09 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 82.27 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>CH=CH), 120.20 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H), 144.69 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH), 161.43, 167.98, 169.16 (3 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 310.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{16}H_{24}NO_5^+]$ : 310.1654, gef.: 310.1648.

(*RS*)-Ethyl 2-(2-(cyclohexylcarbamoyl)-5-methyl-6-oxo-3,6-dihydro-2H-pyran-2yl)acetate **3f** 



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 2** aus 88.0 mg (0.25 mmol) (*RS*)-3-Methacryloxy-3-cyclohexylaminylcarbonyl-1-ethyloxy-1-oxohex-5-en **2f**und 11.9 mg (13.0  $\mu$ mol) **Kat-II**. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 50.0 mg (62 %).

 $M = 323.81 \text{ g/mol}, C_{17}H_{25}NO_5.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1): 0.52.

Smp.: 88-89 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3346 \text{ (NH-Valenz)}, 2938 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1717 \text{ (C=O-Valenz)}, 1651 \text{ (C=C-Valenz)}, 1051 \text{ (C-O-C-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.12-1.20 (m, 3H, CyCH<sub>2</sub>), 1.25 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz), 1.29-1.40, 1.59-1.81 (2m, 7H, CyCH<sub>2</sub>), 1.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.79-2.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH=C, CH<sub>2</sub>CO), 3.70-3.78 (m, 1H, CyCH), 4.13 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz), 6.39-6.41 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=C), 6.54 (brs, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.02 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>3</sub>), 16.81 (CH<sub>3</sub>), 24.67, 25.28, 32.46, 32.80 (CyCH<sub>2</sub>), 30.79 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=C), 41.73 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CO), 48.53 (CyCH), 60.96 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 82.25 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>CH=C), 127.52 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>), 138.20 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=C), 163.18, 168.04, 169.39 (3 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 324.5 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{17}H_{26}NO_5^+]$ : 324.1811, gef.: 324.1816.

(RS)-N,2-Dibenzyl-6-oxo-3,6-dihydro-2H-pyran-2-carboxamid 3g



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 2** aus 81.0 mg (0.23 mmol) (*RS*)-2-Acryloxy-1benzylamino-2-benzyl-1-oxopent-4-en**2g** und 10.9 mg (11.6  $\mu$ mol) **Kat-II**. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:2) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 72 mg (97 %).

 $M = 321.36 \text{ g/mol}, C_{20}H_{19}NO_3.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:2): 0.24.

Smp.: 100-101 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3379 \text{ (NH-Valenz)}, 2942 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1714 \text{ (C=O-Valenz)}, 1661 \text{ (C=C-Valenz)}, 1055 \text{ (C-O-C-Valenz)}, 699 \text{ (=CH-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.51-2.56, 3.06-3.10 (2m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH), 3.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.14-4.22 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 5.90-5.94 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH), 6.38 (brs, 1H, NH), 6.77-6.81 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH), 6.87-6.89, 7.12-7.19 (2m, 10H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 30.60 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH), 43.53 (CH<sub>2</sub>NH), 43.86 (CH<sub>2</sub>Ph), 85.48 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>Ph), 120.27 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H), 127.27, 127.48, 127.53, 128.36, 128.56, 130.49 (ArC), 133.97, 136.95 (ArC), 145.32 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH), 162.08, 170.55 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 344.1 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%): ber. für [C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>Li<sup>+</sup>]: 328.1525, gef.: 328.1529.

(RS)-N,2-Dibenzyl-5-methyl-6-oxo-3,6-dihydro-2H-pyran-2-carboxamid **3h** 



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 2** aus 94.0 mg (0.26 mmol) (*RS*)-2-Methacryloxy-1-benzylamino-2-benzyl-1-oxopent-4-en**2h** und 13.3 mg (12.0  $\mu$ mol) **Kat-II**. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:2) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 25.0 mg (28 %).

 $M = 335.39 \text{ g/mol}, C_{21}H_{21}NO_3.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:2): 0.32.

Smp.: 114-120 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3389 \text{ (NH-Valenz)}, 2927 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1712 \text{ (C=O-Valenz)}, 1670 \text{ (C=C-Valenz)}, 1047 \text{ (C-O-C-Valenz)}, 700 \text{ (=CH-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.77 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.48-2.52, 3.00-3.06 (2m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=C), 3.09 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.12 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>J = 14.6 Hz, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz), 4.25 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>J = 14.8 Hz, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz), 6.40 (brs, 1H, NH), 6.47 (s, 1H, CH<sub>2</sub>CH=C), 6.88-6.90, 7.12-7.18 (2m, 10H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 16.82 (CH<sub>3</sub>), 30.79 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=C), 43.39 (CH<sub>2</sub>NH), 43.82 (CH<sub>2</sub>Ph), 85.55 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>Ph), 127.20, 127.44 (ArC), 127.52 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>), 128.32, 128.45, 128.54, 130.48 (ArC), 134.19, 137.16 (ArC), 139.05 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=C), 163.88, 170.88 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 692.7 (100) [2M+Na<sup>+</sup>].

TOF MS (ES<sup>+</sup>): m/z (%): ber. für [C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub>Na<sup>+</sup>]: 358.1419, gef.: 358.1413.

(RS)-Methyl 2-(2-benzyl-6-oxo-3,6-dihydro-2H-pyran-2-carboxamido)acetat 3i



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 2** aus 81.0 mg (0.24 mmol) (*RS*)-2-Acryloxy-1-(2methoxy-2-oxoethylamino)-2-benzyl-1-oxopent-4-en**2i** und 14.4 mg (12.2  $\mu$ mol) **Kat-II**. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:2) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 20 mg (26 %).

 $M = 303.31 \text{ g/mol}, C_{16}H_{17}NO_5.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:2): 0.10.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3366 \text{ (NH-Valenz)}, 2952 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1731 \text{ (C=O-Valenz)}, 1673 \text{ (C=C-Valenz)}, 1046 \text{ (C-O-C-Valenz)}, 630 \text{ (=CH-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.45-2.50, 3.01-3.05 (2m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH), 3.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 3.63 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.74 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>J = 17.9 Hz, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz), 3.91 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>J = 18.0 Hz, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz), 5.90-5.92 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH), 6.63 (brs, 1H, NH), 6.73-6.77 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH), 7.14-7.23 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 30.29 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH), 41.51 (CH<sub>2</sub>NH), 44.32 (CH<sub>2</sub>Ph), 52.81 (OCH<sub>3</sub>), 85.94 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>Ph), 120.76 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H), 127.81, 128.80, 130.99, 134.38 (ArC), 145.60 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH), 162.49, 169.58, 171.89 (3 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 304.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{16}H_{18}NO_5^+]$ : 304.1185, gef.: 304.1189.

(RS)-Methyl 2-(2-benzyl-5-methyl-6-oxo-3,6-dihydro-2H-pyran-2-

carboxamido)acetat 3j



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 2** aus 81.0 mg (0.24 mmol) (*RS*)-2-Methacryloxy-1-(2-methoxy-2-oxoethylamino)-2-benzyl-1-oxopent-4-en**2j** und 14.4 mg (12.2  $\mu$ mol) **Kat-II**. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 10.0 mg (13 %).

 $M = 317.33 \text{ g/mol}, C_{17}H_{19}NO_5.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.07.

IR:  $v (cm^{-1}) = 3366$  (NH-Valenz), 2924 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1720 (C=O-Valenz), 1674 (C=C-Valenz), 1043 (C-O-C-Valenz), 701 (=CH-Valenz).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.79 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz), 2.42-2.48, 2.94-2.99 (2m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=C), 3.08 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 3.62 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.69 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>*J* = 17.9 Hz, <sup>3</sup>*J* = 5.3 Hz), 3.94 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH, <sup>2</sup>*J* = 17.9 Hz, <sup>3</sup>*J* = 6.1 Hz), 6.40-6.42 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=C), 6.58 (brs, 1H, NH), 7.13-7.21 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 16.84 (CH<sub>3</sub>), 30.17 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=C), 41.02 (CH<sub>2</sub>NH), 43.93 (CH<sub>2</sub>Ph), 52.29 (OCH<sub>3</sub>), 85.53 (<u>C</u>CH<sub>2</sub>Ph), 127.29 (ArC), 127.73 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>), 128.32, 130.54, 134.21 (ArC), 138.64 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=C), 163.78, 169.13, 171.78 (3 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 324.2 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{17}H_{20}NO_5^+]$ : 318.1341, gef.: 318.1337.

### 11.7 Derivatisierung eines $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten $\delta$ -Lactons

(2S\*,4R\*)- und (2S\*,4S\*)-S-2-Benzyl-2-(benzylcarbamoyl)-6-oxotetrahydro-2Hpyran-4-yl ethanethioat**4** 

Zur Derivatisierung werden 80.0 mg (0.25 mmol) (*RS*)-N,2-Dibenzyl-6-oxo-3,6dihydro-2*H*-pyran-2-carboxamid**3g** in 0.9 ml Thioessigsäure gelöst, eine Spatelspitze AIBN zugegeben und das Reaktionsgemisch sechs Stunden auf 100 °C erwärmt. Im Anschluss wird die Thioessigsäure im Vakuum entfernt. Aus dem Rohprodukt werden die Diastereomere nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3)isoliert.

Diastereomerenverhältnis: dv = 56:44(laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des racemischen Rohprodukts).

H٨

н

Ο

Überschussdiastereomer  $(2S^*, 4R^*)$ - (4) farbloser Feststoff.

Ausbeute: 35 mg (35 %).

 $M = 397.48 \text{ g/mol}, C_{22}H_{23}NO_4S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.26.

Smp.: 109-110 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3316 \text{ (NH-Valenz)}, 2933 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-Valenz), 1738 (C=O-Valenz), 1651 (C=C-Valenz), 1661 (C=$ 

1083 (C-O-C-Valenz), 694 (=C-H-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.74 (m, 1H, CH<sub>2</sub>),

2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.31-2.37, 2.90-2.91, 2.92-2.94 (3m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.00 (ddd, 1H, CH<sub>2</sub>,  ${}^{2}J = 17.9$  Hz,  ${}^{3}J = 5.5$  Hz,  ${}^{4}J = 2.0$  Hz), 3.05 (d, 1H, CH<sub>2</sub>Ph,  ${}^{2}J = 14.0$  Hz), 3.21 (d, 1H, CH<sub>2</sub>Ph,  ${}^{2}J = 14.0$  Hz), 3.59-3.66 (m, 1H, CH), 4.28 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH,  ${}^{2}J = 14.7$  Hz,  ${}^{3}J = 5.2$  Hz), 4.39 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>NH,  ${}^{2}J = 14.7$  Hz,  ${}^{3}J = 6.3$  Hz), 6.50 (m, 1H, NH), 7.01-7.02, 7.19-7.28 (2m, 10H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 30.53 (CH<sub>3</sub>), 32.66 (CH), 34.31, 36.83 (CH<sub>2</sub>), 43.76 (CH<sub>2</sub>Ph), 45.27 (CH<sub>2</sub>NH), 87.46 (C), 127.35, 127.57, 127.62, 128.38, 128.68, 130.62, 133.67, 136.99 (ArC), 167.41, 170.12 (2 x C=O), 193.58 (SC=O). MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 398.2(100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{22}H_{24}NO_4S^+]$ : 398.1426, gef.: 398.1437.



 ${}^{2}J = 13.9 \text{ Hz}$ ,  $3.91-3.96 \text{ (m, 1H, CH}_{2}\text{H}, J = 15.5 \text{ Hz}$ ),  $5.25 \text{ (d, 1H, CH}_{2}\text{H}, {}^{2}J = 14.7 \text{ Hz}$ ,  ${}^{3}J = 5.3 \text{ Hz}$ ),  $4.32 \text{ (dd, 1H, CH}_{2}\text{NH}, {}^{2}J = 14.6 \text{ Hz}$ ,  ${}^{3}J = 6.3 \text{ Hz}$ ), 6.59 (m, 1H, NH), 6.96-6.98, 7.18-7.27 (2m, 10H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 30.61 (CH<sub>3</sub>), 33.05 (CH), 34.63, 35.94 (CH<sub>2</sub>), 43.41 (CH<sub>2</sub>Ph), 44.80 (CH<sub>2</sub>NH), 86.31 (C), 127.35, 127.49, 127.79, 128.42, 128.54, 128.62, 130.60, 133.73, 136.98 (ArC), 166.99, 170.07 (2 x C=O), 193.84 (SC=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 398.5(100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{22}H_{24}NO_4S^+]$ : 398.1426, gef.: 398.1435.

## 11.8 Darstellung von α-Aminoacylamid-Derivaten

 $(RS) - 2 - [Acetyl(phenyl)amino] - 2 - phenyl - N - (4 - methoxybenzyl)acetamid {\bf 5a}$ 



Die Darstellung erfolgt nach AAV 3 aus 1.06 g (10.0 mmol) Benzaldehyd, 0.93 g (10.0 mmol) Anilin, 0.60 g (10.0 mmol) Eisessig und 1.47 g (10.0 mmol) p-Methoxybenzylisocyanid in 8.0 ml *abs*. Methanol. Zu Beginn ist die Reaktionslösung rotbräunlich gefärbt. Im Verlauf der Reaktion wird die Bildung eines beigefarbenden Niederschlages beobachtet. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Essigsäureethylester und wenig *n*-Hexan umkristallisiert. Als Produkt **5a** wird ein beigefarbender Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.82 g (47 %).

 $M = 388.46 \text{ g/mol}, C_{24}H_{24}N_2O_3.$ 

Smp.: 161 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3274 \text{ (NH-Valenz)}, 2935 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1679 \text{ (C=O-Valenz)}, 1638 \text{ (C=C-Valenz)}, 729 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.74 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.36-4.45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.06 (s, 1H, CH), 6.17-6.19 (m, 1H, NH), 6.79-7.18 (m, 14H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.11 (CH<sub>3</sub>), 43.11 (CH<sub>2</sub>), 55.17 (OCH<sub>3</sub>), 65.12 (CH), 113.92, 127.94, 128.25, 128.31, 128.79, 128.83 (ArC), 130.14 Ar<u>C</u>CH<sub>2</sub>), 130.24, 130.31 (ArC), 134.48, 140.63 (ArC), 158.82 (<u>C</u>OCH<sub>3</sub>), 169.57, 171.16 (2 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 389.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (EI,Isobutan): ber. für [C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>]: 388.1787, gef.: 388.1790.



Die Darstellung erfolgt nach **AVV 3** aus 1.06 g (10.0 mmol) Benzaldehyd, 1.07 g (10.0 mmol) Benzylamin, 0.60 g (10.0 mmol) Eisessig und 1.17 g (10.0 mmol) *o*-Tolylisocyanid in 8.0 ml *abs*. Methanol. Zu Beginn ist die Reaktionslösung dunkelgrün gefärbt. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand, welcher als zähes, braunes Öl erhalten wird, aus Diethylether und wenig *n*-Hexan umkristallisiert. Als Produkt **5b** wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.51 g (67 %).

 $M = 372.46 \text{ g/mol}, C_{24}H_{24}N_2O_2.$ 

Smp.: 129 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3211 \text{ (NH-Valenz)}, 2950 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Valenz)}, 1698 \text{ (C=O-Valenz)}, 1610 \text{ (C=C-Valenz)}, 744 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.06 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 4.58-4.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.94 (s, 1H, CH), 7.03-7.83 (m, 15H, ArH, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 17.48 (ArCH<sub>3</sub>), 22.38 (CO<u>C</u>H<sub>3</sub>), 51.45 (CH<sub>2</sub>), 64.46 (CH), 122.81, 125.07, 126.23, 126.57, 127.15, 128.50, 128.80, 128.87 (ArC), 129.05 (Ar<u>C</u>CH<sub>3</sub>), 129.61, 130.31 (ArC), 134.73, 135.44, 136.90 (ArC), 167.92, 172.63 (2 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 373.2 (15) [MH<sup>+</sup>], 266.2 (100) [M-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sup>+</sup>].

MS (ESI): m/z (%) = 379.3 (100)  $[M+Li]^+$ .

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{24}H_{25}N_2O_4^+]$ : 372.1838, gef.: 372.1841.

1-[Acetyl(phenyl)amino]-N-(2-methylphenyl)cyclohexancarboxamid5c



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 3** aus 0.98 g (10.0 mmol) Cyclohexanon, 0.93 g (10.0 mmol) Anilin, 0.60 g (10.0 mmol) Eisessig, 1.17 g (10.0 mmol)o-Tolylisocyanid in 8.0 ml *abs*. Methanol. Zu Beginn ist die Reaktionslösung orange-braun gefärbt und nach Zugabe des Isocyanids grün-braun. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand, welcher als zähes, grün-braunes Öl erhalten wird, aus Diethylether und wenig *n*-Hexan umkristallisiert. Als Produkt **5c** wird ein grün-gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.26 g (36 %).

 $M = 350.46 \text{ g/mol}, C_{22}H_{26}N_2O_2.$ 

Smp.: 124 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3400 \text{ (NH-Valenz)}, 2934 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1690 \text{ (C=O-Valenz)}, 1650 \text{ (C=C-Valenz)}, 749 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.24-1.29, 1.57-1.61 (2m, 8H, CyCH<sub>2</sub>), 1.73 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.48-2.51 (m, 2H, CyCH<sub>2</sub>), 7.05-7.91 (m, 9H, ArCH), 8.48 (s, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 18.03 (ArCH<sub>3</sub>), 22.93 (CyCH<sub>2</sub>), 25.33 (CO<u>C</u>H<sub>3</sub>), 25.36, 34.51 (CyCH<sub>2</sub>), 66.88 (CyC), 122.89, 124.71, 126.56, 128.49, 129.19 (ArC), 129.32 (Ar<u>C</u>CH<sub>3</sub>), 130.28, 130.37 (ArC), 136.30, 140.72 (ArC), 171.67, 172.35 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 357.3 (100)  $[M+Li]^+$ .

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{22}H_{26}N_2O_2^+]$ : 350.1994, gef.: 350.1996.

N-Acetyl-2-methyl-N-(2-methylphenyl)-N-Phenylalaninamid5d



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 3** aus 0.58 g (10.0 mmol) *abs.* Aceton, 0.93 g (10.0 mmol) Anilin, 0.60 g (10.0 mmol) Eisessig und 1.17 g (10.0 mmol) *o*-Tolylisocyanid in 8.0 ml *abs.* Methanol. Die Reaktionslösung ist rotbräunlich gefärbt. Nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand, der als braunes Öl erhalten wird, aus Essigsäureethylester und wenig *n*-Hexan umkristallisiert. Als Produkt **5d** wird ein beigefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.22 g (40 %).

 $M = 310.39 \text{ g/mol}, C_{19}H_{22}N_2O_2.$ 

Smp.: 112 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3287 \text{ (NH-Valenz)}, 2980 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Valenz)}, 1658 \text{ (C=O-Valenz)}, 1619 \text{ (C=C-Valenz)}, 748 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.50 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.77 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 7.06-7.47 (m, 8H, ArH), 7.70 (s, 1H, NH), 7.82-7.84 (m, 1H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 17.65 (ArCH<sub>3</sub>), 24.35 (CO<u>C</u>H<sub>3</sub>), 25.49 (C(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 63.16 (<u>C</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 123.28, 124.93, 126.69, 128.70 (ArC), 129.31 (Ar<u>C</u>CH<sub>3</sub>), 129.50, 129.91, 130.26 (ArC), 135.84, 140.37 (ArC), 171.21, 172.92 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 317.2 (100)  $[M+Li]^+$ .

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{19}H_{22}N_2O_2^+]$ : 310.1681, gef.: 310.1679.



Die Darstellung erfolgt nach AAV 3 mit 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd, 0.46 g (5.0 mmol) Anilin, 0.30 g (5.0 mmol) Eisessig und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid in 6.0 ml *abs*. Methanol. Zu Beginn ist die Reaktionslösung braun gefärbt. Nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand, der als zähes braunes Öl erhalten wird, aus Diethylether und wenig *n*-Hexan umkristallisiert. Als Produkt **5e** wird ein beigefarbender Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.05 g (68 %).

 $M = 308.27 \text{ g/mol}, C_{19}H_{20}N_2O_2.$ 

Smp.: 162 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3274 \text{ (NH-Valenz)}, 2880 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Valenz)}, 1654 \text{ (C=O-Valenz)}, 1594 \text{ (C=C-Valenz)}, 727 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.89-3.91 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.06 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz), 5.13 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz), 5.75-5.83 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.94 (s, 1H, NH), 6.03 (s, 1H, CH), 7.08-7.33 (m, 10H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.14 (CH<sub>3</sub>), 42.02 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 65.26 (CH), 116.18 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.97, 128.31, 128.36, 128.83, 130.21, 130.27 (ArC), 133.91 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 134.56, 140.74 (ArC), 169.63, 171.15 (2 x C=O). MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 309.2 (87) [MH<sup>+</sup>], 252.2 (100) [M-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>]. HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>]: 309.1603, gef.: 309.1597.

N-Acetyl-2-methyl-N-phenyl-N-vinylalaninamid5f



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 3** mit 0.29 g (5.0 mmol) Aceton, 0.46 g (5.0 mmol) Anilin, 0.30 g (5.0 mmol) Eisessig und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid in 6.0 ml *abs*. Methanol. Die Reaktionslösung ist braun gefärbt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand, der als zähes braunes Öl erhalten wird, aus Diethylether umkristallisiert. Das Produkt **5f** wird in Form von feinen grauen Nadeln erhalten.

Ausbeute: 0.55 g (42 %).

 $M = 260.33 \text{ g/mol}, C_{15}H_{20}N_2O_2.$ 

Smp.: 63 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3331 \text{ (NH-Valenz)}, 2994 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1633 \text{ (C=O-Valenz)}, 1590 \text{ (C=C-Valenz)}, 706 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.37 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 3.93-3.95 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.14 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz), 5.28 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 5.86-5.94 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.96 (s, 1H, NH), 7.31-7.32, 7.36-7.43 (2m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.35 (CH<sub>3</sub>), 25.57 (C(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 42.26 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 62.37 (<u>C</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 116.19 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 128.51, 129.32, 130.11 (ArC), 134.56 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 140.65 (ArC), 170.75, 174.80 (2 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 261.3 (45) [MH<sup>+</sup>], 204.2 (100) [M-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>]: 261.1603, gef.: 261.1608.

N-Acryloyl-N,N-bis(4-methoxybenzyl)alaninamid5g



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 3** aus 0.22 g (5.0 mmol) Acetaldehyd, 0.68 g (5.0 mmol) *p*-Methoxybenzylamin, 0.36 g (5.0 mmol) Acrylsäure und 0.73 g (5.0 mmol) *p*-Methoxybenzylisocyanid in 8.0 ml *abs*. Methanol. Zu Beginn ist die Reaktionslösung rot gefärbt. Nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand, der als braunes Öl erhalten wird, wird aus Diethylether umkristallisiert. Als Produkt **5g** wird ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.26 g (14 %).

 $M = 382.45 \text{ g/mol}, C_{22}H_{26}N_2O_4.$ 

Smp.: 81 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3304 \text{ (NH-Valenz)}, 2935 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1645 \text{ (C=O-Valenz)}, 1585 \text{ (C=C-Valenz)}, 798 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.29 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz), 3.78 (s, 6H, 2 x OCH<sub>3</sub>), 4.25-4.37 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.54-4.58 (m, 2H, NHCH<sub>2</sub>), 5.07-5.14 (m, 1H, C*H*CH<sub>3</sub>), 5.67-6.41 (m, 3H, *H*<sub>2</sub>C=CH), 6.81-7.15 (m, 9H, ArCH, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.18 (CH<u>C</u>H<sub>3</sub>), 42.82 (NCH<sub>2</sub>), 47.49 (NHCH<sub>2</sub>), 53.23 (<u>C</u>HCH<sub>3</sub>), 55.23 (2 x OCH<sub>3</sub>), 113.99, 114.04, 127.08 (ArC), 127.99 (H<sub>2</sub>C=<u>C</u>H), 128.84 (ArC), 129.07, 129.57, 130.29 (ArC), 130.97 (H<sub>2</sub>C=CH), 158.90 (2x<u>C</u>OCH<sub>3</sub>), 170.93, 171.00 (2 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 383.3 (85) [MH<sup>+</sup>], 246.2 (100) [M-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{22}H_{27}N_2O_4^+]$ : 383.1971, gef.: 383.1975.



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 3** aus 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd, 0.46 g (5.0 mmol) Anilin, 0.36 g (5.0 mmol) Acrylsäure und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid in 6.0 ml *abs*. Methanol. Zu Beginn ist die Reaktionslösung braun gefärbt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand, ein zähes braunes Öl, wird aus Diethylester umkristallisiert. Als Produkt **5h** wird ein heller beigefarbender Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.394 g (25 %).

 $M = 320.38 \text{ g/mol}, C_{20}H_{20}N_2O_2.$ 

Smp.: 118 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3312 \text{ (NH-Valenz)}, 2919 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1652 \text{ (C=O-Valenz)}, 1552 \text{ (C=C-Valenz)}, 657 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.92-3.94 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.07 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz), 5.13 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.8 Hz), 5.51 (dd, 1H, H<sub>2</sub>C=CH, <sup>2</sup>J = 1.7 Hz, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz), 5.76-5.87 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.94 (dd, 1H, H<sub>2</sub>C=CH, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz, <sup>3</sup>J = 16.7 Hz), 6.04 (s, 1H, NH), 6.09 (s, 1H, CH), 6.38 (dd, 1H, H<sub>2</sub>C=CH, <sup>2</sup>J = 1.7 Hz, <sup>3</sup>J = 16.7 Hz), 7.01-7.32 (m, 10H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 42.06 (<u>CH</u><sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 65.76 (CH), 116.26 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.55, 127.32 (ArC), 128.28 (H<sub>2</sub>C=CH), 126.82, 128.46, 128.54, 130.24 (ArC), 130.47 (H<sub>2</sub>C=<u>C</u>H), 133.89 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 134.33, 139.55 (ArC), 166.17, 169.46 (2 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 321.3 (95) [MH<sup>+</sup>], 264.3 (100) [M-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{20}H_{21}N_2O_2^+]$ : 321.1603, gef.: 321.1608.

1-[Acryloyl(4-methoxybenzyl)amino]-N-vinylcyclohexancarboxamid5i



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 3** aus 0.49 g (5.0 mmol) Cyclohexanon, 0.68 g (5.0 mmol) *p*-Methoxybenzylamin, 0.36 g (5.0 mmol) Acrylsäure und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid in 6.0 ml *abs*. Methanol. Die Reaktionslösung ist gelb gefärbt. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand, der als zähes gelbes Öl erhalten wird, aus Diethylether umkristallisiert. Das Produkt **5i** wird als hellgelber, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.25 g (70 %).

 $M = 356.46 \text{ g/mol}, C_{21}H_{28}N_2O_3.$ 

Smp.: 96 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3346 \text{ (NH-Valenz)}, 2962 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1670 \text{ (C=O-Valenz)}, 1593 \text{ (C=C-Valenz)}, 802 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.15-1.23, 1.55-1.62, 1.69-1.75, 2.40-2.48 (4m, 10H, CyCH<sub>2</sub>), 3.79 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.82-3.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.64 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>), 5.08 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz), 5.16 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 5.62 (d, 1H, H<sub>2</sub>C=CH, <sup>3</sup>J = 10.2 Hz), 5.77-5.86 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.32 (d, 1H, H<sub>2</sub>C=CH, <sup>3</sup>J = 16.5 Hz), 6.44 (dd, 1H, H<sub>2</sub>C=CH, <sup>3</sup>J = 10.2 Hz, <sup>3</sup>J = 16.6 Hz), 6.72 (s, 1H, NH), 6.87 (d, 2H, ArH, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 7.19 (d, 2H, ArH, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 22.83, 25.27, 33.01 (CyCH<sub>2</sub>), 42.00 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 47.75 (NCH<sub>2</sub>), 55.23 (OCH<sub>3</sub>), 66.27 (CyC), 114.20 (ArC), 117.42 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.42 (ArC), 128.73 (H<sub>2</sub>C=CH), 130.36 (H<sub>2</sub>C=<u>C</u>H), 130.49 (Ar<u>C</u>CH<sub>2</sub>), 134.48 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 158.83 (<u>C</u>OCH<sub>3</sub>), 169.83, 173.16 (2 x C=O). MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 357.4 (20) [MH<sup>+</sup>], 303.3 (100) [M-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>]. HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>]: 357.2178, gef.: 357.2175.

N-Acryloyl-N-(4-methoxybenzyl)-2-methyl-N-vinylalaninamid5j



Die Darstellung erfolgt nach AAV 3 aus 0.29 g (5.0 mmol) Aceton, 0.68 g (5.0 mmol) *p*-Methoxybenzylamin, 0.36 g (5.0 mmol) Acrylsäure und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid in 6.0 ml *abs*. Methanol. Die Reaktionslösung ist leuchtend gelb gefärbt. Nach einer Reaktionszeit von elf Tagen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Als Produkt **5**j wird eine zähes gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 1.36 g (86 %).

 $M = 316.89 \text{ g/mol}, C_{18}H_{24}N_2O_3.$ 

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3344 \text{ (NH-Valenz)}, 2984 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1648 \text{ (C=O-Valenz)}, 1585 \text{ (C=C-Valenz)}, 798 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.47 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.88-3.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.64 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>), 5.10 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz), 5.20 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 5.62 (d, 1H, H<sub>2</sub>C=CH, <sup>3</sup>J = 9.8 Hz), 5.81-5.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, NH), 6.58 (d, 1H, H<sub>2</sub>C=CH, <sup>3</sup>J = 16.6 Hz), 6.42 (dd, 1H, H<sub>2</sub>C=CH, <sup>3</sup>J = 9.8 Hz, <sup>3</sup>J = 16.6 Hz), 6.89 (d, 2H, ArH, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz), 7.32 (d, 2H, ArH, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.47 (C(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 42.17 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 47.11 (NCH<sub>2</sub>), 55.24 (OCH<sub>3</sub>), 62.50 (<u>C</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 114.30 (ArC), 116.20 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.29 (ArC), 128.97 (H<sub>2</sub><u>C</u>=CH), 129.07 (H<sub>2</sub>C=<u>C</u>H), 130.49 (Ar<u>C</u>CH<sub>2</sub>), 134.47 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 158.90 (<u>C</u>OCH<sub>3</sub>), 167.69, 174.65 (2 x C=O). MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 317.4 (10) [MH<sup>+</sup>], 260.3 (100) [M-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>]. HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>]: 317.1865, gef.: 317.1869.

N-Methacryloyl-2-methyl-N-phenyl-N-vinylalaninamid5k



Die Darstellung erfolgt nach AAV 3 aus 0.29 g (5.0 mmol) Aceton, 0.46 g (5.0 mmol) Anilin, 0.43 g (5.0 mmol) Methacrylsäure und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid in 6.0 ml *abs*. Methanol. Zu Beginn ist die Reaktionslösung braun gefärbt. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand, der als zähes braunes Öl erhalten wird, wird aus Diethylether und wenig *n*-Hexan umkristallisiert. Als Produkt **5k** wird ein hellbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.72 g (50 %).

 $M = 286.37 \text{ g/mol}, C_{17}H_{22}N_2O_2.$ 

Smp.: 72 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3335 \text{ (NH-Valenz)}, 2982 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1651 \text{ (C=O-Valenz)}, 1523 \text{ (C=C-Valenz)}, 699 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.35 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.87-3.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.80-4.82 (m, 2H, C=CH<sub>2</sub>), 5.07 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz), 5.21 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz), 5.79-5.89 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.93 (s, 1H, NH), 7.17-7.28 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 20.32 (CH<sub>3</sub>), 25.30 (C(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 42.26 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 62.55 (<u>C</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 116.25 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 117.93 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 128.14, 128.64, 130.78 (ArC), 134.46 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 139.86 (ArC), 141.27 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 172.24, 174.50 (2 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 287.3 (70) [MH<sup>+</sup>], 230.3 (100) [M-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{17}H_{23}N_2O_2^+]$ : 287.1760, gef.: 287.1756.

(RS)-N-(tert-Butyl)-N-methacryloyl-N-vinylnorvalinamid5l



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 3** aus 0.36 g (5.0 mmol) Butyraldehyd, 0.34 g (5.0 mmol) *t*-Butylamin, 0.43 g (5.0 mmol) Methacrylsäure und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid in 6.0 ml *abs*. Methanol. Die Reaktionslösung ist hellgelb gefärbt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt **51** als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.87 g (62 %).

 $M = 280.41 \text{ g/mol}, C_{16}H_{28}N_2O_2.$ 

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3361 \text{ (NH-Valenz)}, 2962 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Valenz)}, 1642 \text{ (C=O-Valenz)}, 1538 \text{ (C=C-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.92 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz), 1.32-1.38 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.93-1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.84-3.87 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 3.97-4.09 (m, 1H, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.10 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.0 Hz), 5.11 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.14 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.18 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 17.2 Hz), 5.79-5.87 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 13.93 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.56 (CH<sub>3</sub>), 20.28 (<u>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.90 (C(<u>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.89 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 41.67 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 58.73 (<u>C</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 64.40 (<u>C</u>HCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 115.86 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 115.88 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 136.26 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 144.41 (C=CH<sub>2</sub>), 170.12, 174.15 (2 x C=O).</u></u>

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 281.3 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{16}H_{28}N_2O_2^+]$ : 281.2229, gef.: 281.2223.



Die Darstellung erfolgt nach AAV 3 aus 0.29 g (5.0 mmol) *abs.* Aceton, 0.68 g (5.0 mmol) *p*-Methoxybenzylamin, 0.43 g (5.0 mmol) Methacrylsäure und 0.33 g (5.0 mmol) Allylisocyanid in 6.0 ml *abs.* Methanol. Die Reaktionslösung ist gelb gefärbt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand, der als zähes gelbes Öl erhalten wird, aus Diethylether und wenig *n*-Hexan umkristallisiert. Als Produkt **5m** wird ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.17 g (71 %).

 $M = 330.19 \text{ g/mol}, C_{19}H_{26}N_2O_2.$ 

Smp.: 65 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3338 \text{ (NH-Valenz)}, 2931 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1676 \text{ (C=O-Valenz)}, 1510 \text{ (C=C-Valenz)}, 842 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (499.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.44 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.87-3.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.67 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>), 5.04 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.11 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz), 5.12 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.23 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 5.82-5.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, NH), 6.87 (d, 2H, ArH, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 7.29 (d, 2H, ArH, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 20.53 (CH<sub>3</sub>), 24.24 (C(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 42.19 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 49.21 (NCH<sub>2</sub>), 55.19 (OCH<sub>3</sub>), 62.29 (<u>C</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 113.98 (ArC), 115.09 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 116.25 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.54 (ArC), 130.47 (Ar<u>C</u>CH<sub>2</sub>), 134.12 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 141.12 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 158.67 (<u>C</u>OCH<sub>3</sub>), 173.80, 174.64 (2 x C=O). MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 331.2 (20) [MH<sup>+</sup>], 274.2 (100) [M-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{19}H_{27}N_2O_2^+]$ : 331.2022, gef.: 331.2027.

(RS)-Allyl-2-(2-phenyl-2-(N-phenylacrylamid)acetamid)acetat5n



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 3** aus 0.05 g (0.5 mmol) Benzaldehyd, 0.04 g (0.5 mmol) Anilin, 0.04 g (0.5 mmol) Acrylsäure und 0.06 g (0.5 mmol) Isocyanoessigsäureallylester in 3.0 ml *abs*. Methanol. Während der Reaktion ist die Lösung organge gefärbt. Nach mehrtägigem Rühren wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingeengt und der orange, ölige Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3). Das Produkt **5n** wird als braunes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.16 g (85 %).

 $M = 378.16 \text{ g/mol}, C_{22}H_{22}N_2O_4.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.92.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3325 \text{ (NH-Valenz)}, 2936 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1687 \text{ (C=O-Valenz)}, 1650 \text{ (C=C-Valenz)}, 981 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4.12 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz), 4.62 (d, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 5.8 Hz), 5.24 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 0.9 Hz, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz), 5.31 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 1.2 Hz, <sup>3</sup>*J* = 17.2 Hz), 5.53 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 1.9 Hz, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz), 5.84-5.91 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.17 (s, 1H, CH), 6.40 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 1.9 Hz, <sup>3</sup>*J* = 16.8 Hz), 6.64 (s, 1H, NH), 7.18-7.22 (m, 10H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 41.57 (CH<sub>2</sub>), 65.54 (CH), 66.00 (<u>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)</u>, 118.94 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 128.37 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 128.92, 129.31, 130.42 (ArC), 131.48 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 132.27 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 133.88, 139.44 (ArC), 166.38, 169.45, 169.86 (3 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 778.7 (50) [2M+Na<sup>+</sup>], 401.2 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

TOF MS ES<sup>+</sup>: m/z (%): ber. für  $[C_{22}H_{22}NaN_2O_4^+]$ : 401.1477, gef.: 401.1473.

Allyl-2-(1-(N-phenylacrylamid)cyclohexancarboxamid)acetat50



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 3** aus 0.05 g (0.5 mmol) Cyclohexanon, 0.04 g (0.5 mmol) Anilin, 0.04g (0.5 mmol) Acrylsäure und 0.06 g (0.5 mmol) Isocyanoessigsäureallylester in 3.0 ml *abs*. Methanol. Während der Reaktion ist die Lösung braun gefärbt. Nach mehrtägigem Rühren wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingeengt und der braune, ölige Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1). Das Produkt **50** wird als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.07 g (39 %).

 $M = 370.19 \text{ g/mol}, C_{21}H_{26}N_2O_4.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.92.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3339 \text{ (NH-Valenz)}, 2932 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1731 \text{ (C=O-Valenz)}, 1667 \text{ (C=C-Valenz)}, 965 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.48-1.64 (m, 8H, CyCH<sub>2</sub>), 2.38 (d, 2H, CyH, <sup>3</sup>*J* = 12.9 Hz), 4.17 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 5.1 Hz), 4.67 (d, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 5.8 Hz), 5.27 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 0.9 Hz, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz), 5.35 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 1.2 Hz, <sup>3</sup>*J* = 17.1 Hz), 5.39 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 1.9 Hz, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz), 5.75 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz, <sup>3</sup>*J* = 16.7 Hz), 5.88-5.96 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.22 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 1.8 Hz, <sup>3</sup>*J* = 16.7 Hz), 7.03 (s, 1H, NH), 7.30-7.32, 7.41-7.42 (2m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 22.67, 34.06, 40.80 (CyCH<sub>2</sub>), 41.81 (CH<sub>2</sub>), 65.97 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 118.94 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.46 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 128.60 (ArC), 129.18 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 129.93 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 130.92, 131.57 (ArC), 166.72, 170.00, 173.82 (3 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 393.2 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

TOF MS ES<sup>+</sup>: m/z (%): ber. für  $[C_{21}H_{26}LiN_2O_4^+]$ : 377.2053, gef.: 377.2055.

(RS)-Allyl-2-(2-cyclohexyl-2-(N-phenylacrylamid)acetamid)acetat5p



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 3** aus 0.05 g (0.5 mmol) Cyclohexan-aldehyd, 0.04 g (0.5 mmol) Anilin, 0.04 g (0.5 mmol) Acrylsäure und 0.06 g (0.5 mmol) Isocyanoessigsäureallylester in 3.0 ml *abs*. Methanol. Während der Reaktion ist die Lösung orange gefärbt. Nach mehrtägigem Rühren wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingeengt und der orange, ölige Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3). Das Produkt **5p** wird als hellgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.05 g (28 %).

 $M = 384.20 \text{ g/mol}, C_{22}H_{28}N_2O_4.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.37.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3327 \text{ (NH-Valenz)}, 2926 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Valenz)}, 1748 \text{ (C=O-Valenz)}, 1648 \text{ (C=C-Valenz)}, 981 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.12-1.20 (m, 3H, CyCH<sub>2</sub>), 1.64-1.81 (m, 5H, CyCH<sub>2</sub>), 1.88-1.96, 2.32-2.40 (2m, 3H, CyCH), 4.04 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 5.8 Hz), 4.63 (d, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz), 5.23 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz), 5.32 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 1.3 Hz, <sup>3</sup>*J* = 17.3 Hz), 5.54 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 1.7 Hz, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz), 5.94 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz), 6.13 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz, <sup>3</sup>*J* = 17.3 Hz), 6.36 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 1.7 Hz, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz, <sup>3</sup>*J* = 17.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 0.8 Hz), 7.23-7.26, 7.24-7.39 (m, 5H, ArH), 8.00 (s, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 25.52, 25.56, 26.24, 29.91, 30.47 (CyCH<sub>2</sub>), 35.89 (CyCH), 41.11 (CH<sub>2</sub>), 65.85 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 118.77 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.99 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 128.34 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 128.39 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 128.63, 129.07, 129.55 (ArC), 131.63 (CH), 132.68 (ArC), 167.47, 169.38, 170.29 (3 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 407.3 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

HRMS (CI,Isobutan): ber. für  $[C_{22}H_{29}N_2O_4^+]$ : 385.2127, gef.: 385.2119.

 $\label{eq:allyl-2-(2-methyl-2-(N-phenylacrylamid) propanamid) a cet at {\bf 5q}$ 



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 3** aus 0.03 g (0.5 mmol) *abs.* Aceton, 0.04 g (0.5 mmol) Anilin, 0.04 g (0.5 mmol) Acrylsäure und 0.06 g (0.5 mmol) Isocyanoessigsäureallylester in 3.0 ml *abs.* Methanol. Während der Reaktion ist die Lösung rotbraun gefärbt. Nach mehrtägigem Rühren wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingeengt und der orange, ölige Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:3). Das Produkt **5q** wird als hellgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.05 g (30 %).

 $M = 330.16 \text{ g/mol}, C_{18}H_{22}N_2O_4.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:3): 0.43.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3364 \text{ (NH-Valenz)}, 2927 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1749 \text{ (C=O-Valenz)}, 1656 \text{ (C=C-Valenz)}, 982 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.42 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.14 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 4.9 Hz), 4.66 (d, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 5.8 Hz), 5.26 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz), 5.33 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 17.2 Hz), 5.41 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 1.6 Hz, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz), 5.78 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz, <sup>3</sup>*J* = 16.8 Hz), 5.87-5.95 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.26 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 1.6 Hz, <sup>3</sup>*J* = 16.8 Hz), 6.50 (s, 1H, NH), 7.29-7.30, 7.40-7.44 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 25.20 (C(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 41.81 (CH<sub>2</sub>), 62.66 (<u>C</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 65.95 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 118.91 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 127.75 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 128.71 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 128.80 (ArC), 129.24 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 129.37, 130.50, 131.50 (ArC), 165.86, 170.00, 174.61 (3 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 682.8 (63) [2M+Na]<sup>+</sup>, 353.2 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

TOF MS ES<sup>+</sup>: m/z (%): ber. für  $[C_{18}H_{22}KN_2O_4^+]$ : 337.1740, gef.: 337.1739.

(RS)-Allyl-2-(3-methyl-2-(N-phenylacrylamid)butanamid)acetat5r



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 3** mit 0.03 g (0.5 mmol) Isobutyraldehyd, 0.04 g (0.5 mmol) Anilin, 0.04 g (0.5 mmol) Acrylsäure und 0.06 g (0.5 mmol) Isocyanoessigsäureallylester in 3.0 ml *abs*. Methanol. Während der Reaktion ist die Lösung rotbraun gefärbt. Nach mehrtägigem Rühren wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingeengt und der braune, ölige Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:3). Das Produkt **5r** wird als hellgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.12 g (67 %).

 $M = 344.17 \text{ g/mol}, C_{19}H_{24}N_2O_4.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:3): 0.94.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3337 \text{ (NH-Valenz)}, 2920 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Valenz)}, 1750 \text{ (C=O-Valenz)}, 1650 \text{ (C=C-Valenz)}, 984 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.90 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz), 0.95 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 3.99 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz), 4.25 (m, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.55 (d, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz), 5.15 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz), 5.24 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 1.1 Hz, <sup>3</sup>J = 17.1 Hz), 5.46 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 1.7 Hz, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz), 5.78-5.83 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.86 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz, <sup>3</sup>J = 16.8 Hz), 6.28 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 1.7 Hz, <sup>3</sup>J = 16.8 Hz), 7.10 (t, 1H, NH, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz), 7.17-7.19, 7.26-7.31 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 19.67, 20.09 (CH(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 41.12 (CH<sub>2</sub>), 65.83 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 71.25 (<u>C</u>H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 118.74 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 128.38 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 128.80 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 129.03 (ArC), 129.31 (ArC), 129.45 (ArC), 131.66 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 132.40 (CH), 140.80 (ArC), 167.56, 169.35, 171.13 (3 x C=O). MS (ESI): m/z (%) = 367.2 (98) [M+Na<sup>+</sup>], 351.4 (100) [M+K<sup>+</sup>].

TOF MS ES<sup>+</sup>: m/z (%): ber. für [C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>NaN<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>]: 367.1634, gef.: 367.1641.

### 11.9 Darstellung der 3-Thiazoline

2,2,5,5-Tetramethyl-3-thiazolin**6a**<sup>130</sup>



Die Darstellung erfolgt gemäß **AAV 4** aus 73.3 ml (1.00 mol) Aceton, 66.66 ml konzentrierter Ammoniaklösung, 26.66 g (0.36 mol) Natrium-hydrogensulfid-Hydrat (70 %ig) und 35.66 g (0.34 mol)  $\alpha$ -Chloriso-butyraldehyd. Das Produkt **6a**wird aus wenig Petrolether (40:60) kristallisiert.

Ausbeute: 41.94 g (88 %).

 $M = 143.24 \text{ g/mol}, C_7 H_{13} NS.$ 

Smp.: 51 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.56 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 1.68 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 6.84 (s, 1H, H4).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 29.91, 33.68 (4 x CH<sub>3</sub>), 65.51 (C5), 89.21 (C2), 165.74 (C4).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben<sup>130</sup> überein.

2,2-Dimethyl-1-thia-4-aza-spiro[4.5]-dec-3-en **6b**<sup>131</sup>



Die Darstellung erfolgt gemäß AAV 4 aus 29.50 g (0.30 mol) Cyclohexanon, 18.63 ml konzentrierter Ammoniaklösung, 22.40 g (0.302 mol) Natriumhydrogensulfid-Hydrat (70 %ig) und 21.33 g (0.20 mol)  $\alpha$ -Chlorisobutyraldehyd. Nach Destillation (76 °C, 1 mbar) wird das Produkt **6b** als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 24.18 g (65 %).

Sdp.: 76 °C (1 mbar).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.24-1.50, 1.52-2.06 (2m, 10H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-), 1.51 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 6.94 (s, 1H, H3).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 24.12 (C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 24.85, 30.12, 42.14 (- (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-), 62.72 (C5), 95.72 (C2), 165.63 (C3).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben<sup>131</sup> überein.

2,2-Dimethyl-3-thiazolin6c<sup>85</sup>



Die Darstellung erfolgt gemäß AAV 4 aus 35.84 g (0.48 mol) Natriumhydrogensulfid-Hydrat (70 %ig), 90.0 ml (1.22 mol) Aceton, 47.00 g Wasser, 18.73 g (1.1 mol) wässrige Ammoniaklösung (25 %ig) und 70.00 g (0.40 mol) einer 45 %igen Chloracetaldehydlösung. Der Rückstand wird fraktionierend über eine Vigreuxkolonne destilliert. Das gewünschte Produkt **6c** wird bei 87-89 °C (100 mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 20.73 g (90 %).

 $M = 115.19 \text{ g/mol}, C_5H_9NS.$ 

Sdp.: 87-89 °C, 100 mbar.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.61 (s, 6H, 2 x C2-CH<sub>3</sub>), 3.99 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 1.4 Hz), 7.25 (t, 1H, H4, <sup>3</sup>J = 1.4 Hz).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben<sup>85</sup>.

5,5-Diethyl-2,2-dimethyl-3-thiazolin 6d<sup>132</sup>



Die Darstellung erfolgt gemäß AAV 4 aus 10.0 ml (0.136 mol) Aceton, 9.1 ml konzentrierter Ammoniaklösung, 3.60 g (0.045 mol) Natriumhydrogensulfid-Hydrat (70 %ig) und 3.03 g (0.02 mol) des 2-Chlor-2-ethylbutyraldehyds. Das Produkt 6d wird nach destillativer Reinigung (40 °C, 0.53 mbar) als klare, hochviskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 3.31 g (86 %).

M = 171.30 g/mol, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NS. Sdp.: 40 °C, 0.53 mbar. <sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.96 (t, 6H, 2xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.67 (s, 6H, 2 x C2-CH<sub>3</sub>), 1.78 (q, 4H, 2xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 6.75 (s, 1H, H4). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben<sup>132</sup>.

(RS)-2-tert-Butyl-5,5-dimethyl-3-thiazolin6e



Die Darstellung erfolgt gemäß AAV 4 aus 25.75 g (0.30 mol) Pivalaldehyd, 20.35 g (0.27 mol) Natriumhydrogensulfid-Hydrat (70 %ig), 42.5 ml konzentrierter Ammoniaklösung und 26.63 g (0.25 mol)  $\alpha$ -Chloriso-butyraldehyd Der Rückstand wird im Vakuum (59 °C, 1.3 mbar) rektifiziert und liefert eine farblose Flüssigkeit **6e**.

Ausbeute: 38.03 g (89 %).  $M = 171.30 \text{ g/mol}, C_9H_{17}NS.$ Sdp.: 59 °C (1.3 mbar). <sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.95 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.45 (s, 6H, 2 x C5-CH<sub>3</sub>), 5.51 (d, 1H, H2, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz), 6.98 (d, 1H, H4, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.<sup>108</sup>

(RS)-2,2,5-Trimethyl-5-phenyl-3-thiazolin 6f<sup>109</sup>



Die Darstellung erfolgt gemäß AAV 4 aus 27.91 g (0.37 mol) Natriumhydrogensulfid-Hydrat (70 %ig), 55.0 ml (0.95 mol) Ammoniaklösung (25 %ig), 59.5 ml (0.81 mol) Aceton und 64.31 g (0.38 mol) (*RS*)-2-Chlor-2phenylpropanal. Der Rückstand wird im Hochvakuum über eine Vigreuxkolonne fraktionierend destilliert (90-92 °C, 0.65 mbar). Das Produkt **6f** wird als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 45.19 g (58 %).

 $M = 205.32 \text{ g/mol}, C_{12}H_{15}NS.$ 

Sdp.: 90-92 °C, 0.65 mbar.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.73, 1.75 (2s, 6H, 2 x C2-CH<sub>3</sub>), 1.95 (s,

3H, C5-CH<sub>3</sub>), 7.08 (s, 1H, H4), 7.20-7.39 (m, 5H, ArH).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben<sup>109</sup>.

### 11.10 Darstellung von Carboxamiden 6 via U-3CR

(RS)-3-Acrylloyl-N-benzyl-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-thiazolidine-4-carboxamid 7a



Die Darstellung erfolgt nach AAV 5 aus 0.12 g (0.8 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3thiazolin **6a** in 3.0 ml *abs*. Methanol, 0.10 g (0.8 mmol) Benzylisocyanid und 0.06 mg (0.8 mmol) Acrylsäure in 2.0 ml *abs*. Methanol. Nach Rühren über Nacht wird die gelbe Reaktionslösung im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1). Das Produkt **7a** wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.19 g (68 %).

 $M = 332.46 \text{ g/mol}, C_{18}H_{24}N_2O_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.49.

Smp.: 130 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3298 \text{ (NH-Valenz)}, 2932 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1690 \text{ (C=O-Valenz)}, 1655 \text{ (C=C-Valenz)}, 792 \text{ (=CH-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.33, 1.65, 1.81, 1.97 (4s, 12H, C2-CH<sub>3</sub>, C5-CH<sub>3</sub>), 4.39-4.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.45 (s, 1H, H4), 5.63 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 1.3 Hz, <sup>3</sup>J = 10.2 Hz), 6.30 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 1.9 Hz, <sup>3</sup>J = 16.4 Hz), 6.43 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz, <sup>3</sup>J = 16.4 Hz), 6.60 (brs, 1H, NH), 7.17-7.27 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 24.90, 29.80, 31.51, 33.85 (2 x C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>, 2 x C5-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 43.67 (CH<sub>2</sub>Ph), 50.08 (C5), 73.59 (C2), 78.21 (C4), 127.54, 127.71, 128.79 (ArC), 129.61 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 129.76 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 137.24 (ArC), 164.83, 170.11 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 339.4 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

HRMS (CI, Isobutan): ber. für  $[C_{18}H_{25}N_2O_2S^+]$ : 333.1637, gef.: 333.1638.

(RS)-4-Acryloyl-N-benzyl-2,2-dimethyl-1-thia-4-azaspiro[4.5]decan-3-carboxamid 7b



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 5** aus 0.16 g (0.8 mmol) 2,2-Dimethyl-1-thia-4azaspiro[4.5]-dec-3-en**6b** in 3.0 ml *abs*. Methanol, 0.10 g (0.8 mmol) Benzylisocyanid und 0.06 g (0.8 mmol) Acrylsäure in 2.0 ml *abs*. Methanol. Nach Rühren über Nacht wird die gelbe Reaktionslösung im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel:*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1). Das Produkt **7b** wird als farbloser, pulvriger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.24 g (77 %).

 $M = 372.52 \text{ g/mol}, C_{21}H_{28}N_2O_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.58.

Smp.: 135 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3271 \text{ (NH-Valenz)}, 2928 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1686 \text{ (C=O-Valenz)}, 1639 \text{ (C=C-Valenz)}, 774 \text{ (=CH-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.24-1.27 (m, 2H, CyCH<sub>2</sub>), 1.39 (s, 3H, C2-CH<sub>3</sub>), 1.59 (m, 1H, CyCH<sub>2</sub>), 1.67 (s, 3H, C2-CH<sub>3</sub>), 1.76-1.91, 3.10-3.23 (2m, 5H, CyCH<sub>2</sub>), 4.44 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>Ph, <sup>2</sup>*J* = 14.9 Hz, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz), 4.42-4.54 (m, 2H, H3, CH<sub>2</sub>Ph), 5.68 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.4 Hz), 6.33 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 16.3 Hz), 6.45-6.51 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 6.68 (brs, 1H, NH), 7.24-7.33 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 24.43 (CyCH<sub>2</sub>), 25.27 (C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 25.49, 25.96 (CyCH<sub>2</sub>), 34.17 (C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 36.51, 38.07 (CyCH<sub>2</sub>), 43.65 (CH<sub>2</sub>Ph), 49.32 (C5), 78.30 (C3), 81.55 (C2), 127.52, 127.65, 128.76 (ArC), 129.43 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 130.41 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 137.44 (ArC), 166.18, 170.14 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 373.4 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

HRMS (CI, Isobutan): ber. für  $[C_{21}H_{29}N_2O_2S^+]$ : 373.1950, gef.: 373.1954.
(*RS*)-2,2,5,5-*Tetramethyl-N-(2-phenethyl)-3-undec-10-enoyl-1,3-thiazolidin-4*carboxamid **7c** 



Die Darstellung erfolgt nach AAV 5 aus 0.50 g (3.5 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3thiazolin 6a, 0.46 g (3.5 mmol) 2-Phenylethylisocyanid und 0.41 mg (3.5 mmol) Undec-10-ensäure in 9.0 ml *abs*. Methanol. Nach sieben Tagen Rühren wird das Gemisch im Vakuum eingeengt. Das Produkt fällt als farbloser Feststoff aus und wurde aus wenig *n*-Hexan umkristallisiert. Das Produkt 7c wird als farbloser, unangenehm riechendener kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.82 g (51 %).

 $M = 458.67 \text{ g/mol}, C_{27}H_{42}N_2O_2S.$ 

Smp.: 93-94 °C

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3315 \text{ (NH-Valenz)}, 2985 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Valenz)}, 1670 \text{ (C=O-Valenz)}, 1653 \text{ (C=C-Valenz)}, 725 \text{ (=CH-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.26-1.30 (m, 8H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1.30 (s, 3H, C5-CH<sub>3</sub>), 1.34-1.37, 1.55-1.57 (2m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1.62, 1.67, 1.93 (3s, 9H, 2 x C2-CH<sub>3</sub>, C5-CH<sub>3</sub>), 2.00-2.05, 2.08-2.30 (2m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 2.82-2.84 (m, 2H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.60-3.64 (m, 2H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.29 (s, 1H, H4), 4.91-4.99 (m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.76-5.84 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.28-6.30 (m, 1H, NH), 7.18-7.31 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.81 (CH<sub>3</sub>), 24.88, 28.90, 29.06, 29.14, 29.33, 29.43 ((<u>CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 29.72, 31.48 (CH<sub>3</sub>), 33.78 ((<u>CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 33.86 (CH<sub>3</sub>), 35.47 (NHCH<sub>2</sub><u>CH<sub>2</sub>), 36.78 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 40.34 (NH<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 49.65 (C5), 73.21 (C2), 78.22 (C4), 114.12 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 126.79, 128.73, 136.81 (ArC), 139.19 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 170.13, 172.11 (2 x C=O).</u></u></u>

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 459.4 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{27}H_{43}N_2O_2S^+]$ : 459.3045, gef.: 459.3036.

(*RS*)-2,2-Dimethyl-N-(2-phenethyl)-4-undec-10-enoyl-1-thia-4-azaspiro-[4.5]-decan-3-carboxamid **7d** 



Die Darstellung erfolgt nach AAV 5 aus 0.18 g (1.0 mmol) 2,2-Dimethyl-1-thia-4azaspiro[4.5]-dec-3-en 6b, 0.13 g (1.0 mmol) 2-Phenylethylisocyanid und 0.18 g (1.0 mmol) Undec-10-ensäure in 5.0 ml *abs*. Methanol. Nach neun Tagen Rühren wird das Gemisch im Vakuum eingeengt. Nach Zugabe von *n*-Hexan fällt ein brauner Feststoff aus. Nach chromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureeethylester 7:1) wird das Produkt 7d als körniger, farbloser, unangenehm riechender Feststoff erhalten.

Ausbeute: 129 mg (26 %).

 $M = 498.76 \text{ g/mol}, C_{30}H_{46}N_2O_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:1): 0.14.

Smp.: 91-93 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3281 \text{ (NH-Valenz)}, 2920 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1680 \text{ (C=O-Valenz)}, 1652 \text{ (C=C-Valenz)}, 722 \text{ (=CH-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.04-1.17 (m, 4H, CyCH<sub>2</sub>), 1.24-1.28 (m, 8H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33-1.36 (m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1.51-1.63 (m, 7H, CyCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.73-1.75 (m, 2H, CyCH<sub>2</sub>), 1.99-2.03, 2.06-2.28 (m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 2.76-2.85 (m, 2H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.94-3.00 (m, 2H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.55-3.69 (m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.31 (s, 1H, H3), 4.90-4.99 (m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.75-5.83 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.27-6.31 (m, 1H, NH), 7.17-7.30 (m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.40, 24.90 (CyCH<sub>2</sub>), 25.10 (CH<sub>3</sub>), 25.46, 26.00 (CyCH<sub>2</sub>), 28.80, 29.00, 29.33, 29.10, 29.30, 33.70 ((<u>CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 34.10 (CH<sub>3</sub>), 35.40 (NHCH<sub>2</sub><u>CH<sub>2</sub>), 36.30 (NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 37.40 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 37.80, 40.20 (CyCH<sub>2</sub>), 48.80 (C5), 78.11 (C3), 81.00 (C2), 114.10 (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=<u>CH<sub>2</sub>), 126.70, 128.73, 137.91 (ArC), 139.10 (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 170.13, 172.31 (2 x C=O).</u></u></u>

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 499.5 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{30}H_{47}N_2O_2S^+]$ : 499.3353, gef.: 499.3349.

(RS)-N-Allyl-3-benzoyl-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-thiazolidin-4-carboxamid7e



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 5** aus 0.12 mg (0.8 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3thiazolin **6a** in 3.0 ml *abs*. Methanol, 0.06 g (0.85 mmol) Allylisocyanid und 0.10 g (0.85 mmol) Benzoesäure in 2.0 ml *abs*. Methanol. Nach vier Tagen Rühren wird die gelbe Reaktionslösung im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird aus einem*n*-Hexan/Essigsäureethylester-Gemisch umkristallisiert. Das Produkt **7e** wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 137 mg (49 %).

 $M = 332.46 \text{ g/mol}, C_{18}H_{24}N_2O_2S.$ 

Smp.: 205 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3303 \text{ (NH-Valenz)}, 2977 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1681 \text{ (C=O-Valenz)}, 1615 \text{ (C=C-Valenz)}, 790 \text{ (=CH-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.30, 1.67 (2s, 6H, C2-CH<sub>3</sub>, C5-CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 6H, C2-CH<sub>3</sub>, C5-CH<sub>3</sub>), 3.77-3.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.24 (brs, 1H, H4), 5.13 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz), 5.18 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 5.73-5.79 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.81 (brs, 1H, NH), 7.22-7.24, 7.35-7.36 (2m, 5H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 25.31, 29.90, 31.88, 33.42 (2 x C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>, 2 x C5-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 41.92 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 49.81 (C5), 73.34 (C2), 79.18 (C4), 117.16 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 125.38, 128.63, 129.27 (ArC), 133.46 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 138.33 (ArC), 168.84, 177.22 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 333.4 (100) [M+H<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 333.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{18}H_{25}N_2O_2S^+]$ : 333.1637, gef.: 333.1642.

(RS)-3-Acryloyl-N-allyl-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-thiazolidin-4-carboxamid7f



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 5** aus 0.72 g (5.0 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3thiazolin **6a** in 15.0 ml *abs*. Methanol, 0.34 g (5.0 mmol) Allylisocyanid und 0.34 g (5.0 mmol) Acrylsäure in 5.0 ml *abs*. Methanol. Nach vier Tagen Rühren wird die gelbe Reaktionslösung im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1). Das Produkt **7f**wird als gelblicher, körniger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.72 g (51 %).

 $M = 282.40 \text{ g/mol}, C_{14}H_{22}N_2O_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.37.

Smp.: 78 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3285 \text{ (NH-Valenz)}, 2984 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1739 \text{ (C=O-Valenz)}, 1606 \text{ (C=C-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.38, 1.69, 1.96, 2.03 (4s, 12H, C2-CH<sub>3</sub>, C5-CH<sub>3</sub>), 3.88-3.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.46 (s, 1H, H4), 5.12 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz), 5.19 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 5.67 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J = 10.2 Hz), 5.75-5.84 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.34 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 1.9 Hz, <sup>3</sup>J = 16.4 Hz), 6.42-6.47 (m, 2H, NH, CH=CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.92, 29.84, 31.51, 33.82 (2 x C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>, 2 x C5-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 41.74 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 49.98 (C5), 73.55 (C2), 78.22 (C4), 116.92 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 129.55 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 129.65 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 133.28 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 164.82, 169.96 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 283.2 (80) [M+H<sup>+</sup>], 230.4 (100) [C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NOS+H<sub>2</sub>O+H<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 283.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{14}H_{23}N_2O_2S^+]$ : 283.1480, gef.: 283.1486.

(RS)-N-Allyl-3-methacryloyl-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-thiazolidin-4-carboxamid7g



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 5** aus 0.72 g (5.0 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3thiazolin **6a** in 15.0 ml *abs*. Methanol, 0.34 g (5.0 mmol) Allylisocyanid und 0.43 g (5.0 mmol) Methacrylsäure in 5.0 ml *abs*. Methanol. Nach fünf Tagen Rühren wird die gelbliche Reaktionslösung im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird aus einem *n*-Hexan/Essigsäureethylester-Gemisch umkristallisiert. Das Produkt **7g** wird als farbloser, feinkörniger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.43 g (29 %).

 $M = 296.43 \text{ g/mol}, C_{15}H_{24}N_2O_2S.$ 

Smp.: 129 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3320 \text{ (NH-Valenz)}, 2984 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1677 \text{ (C=O-Valenz)}, 1635 \text{ (C=C-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.38, 1.68 (2s, 6H, C2-CH<sub>3</sub>, C5-CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.01 (s, 6H, C2-CH<sub>3</sub>, C5-CH<sub>3</sub>), 3.84-3.90, 3.93-3.98 (2m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.49 (s, 1H, H4), 4.92 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.11 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.17 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.1 Hz), 5.26 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 1.0 Hz, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 5.80-5.88 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.21 (brs, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 20.07 (CH<sub>3</sub>), 25.21, 30.15, 31.48, 33.25 (2 x C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>,2 x C5-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 41.89 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 49.87 (C5), 78.82 (C2), 78.69 (C4), 114.93 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 117.24 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 133.38 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 142.12 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 169.54, 171.33 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 303.1 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 297.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sup>+</sup>]: 297.1637, gef.: 297.1635.

(RS)-4-Acryloyl-N-allyl-2,2-dimethyl-1-thia-4-azaspiro[4.5]decan-3-carboxamid7h



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 5** aus 0.92 g (5.0 mmol) 2,2-Dimethyl-1-thia-4azaspiro[4.5]-dec-3-en **6b** in 15.0 ml *abs*. Methanol, 0.34 g (5.0 mmol) Allylisocyanid und 0.34 g (5.0 mmol) Acrylsäure in 5.0 ml *abs*. Methanol. Nach vier Tagen Rühren wird gelbe Reaktionslösung im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel:*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1). Das Produkt **7h** wird als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.82 g (51 %).

 $M = 322.47 \text{ g/mol}, C_{17}H_{26}N_2O_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.44.

Smp.: 75 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3263 \text{ (NH-Valenz)}, 2942 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Valenz)}, 1741 \text{ (C=O-Valenz)}, 1637 \text{ (C=C-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.60-1.90 (m, 6H, CyCH<sub>2</sub>), 1.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.10-3.28 (m, 4H, CyCH<sub>2</sub>), 3.24-3.28, 3.90-3.92 (2m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.50 (s, 1H, H3), 5.13 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.3 Hz), 5.20 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 17.2 Hz), 5.68 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.1 Hz), 5.77-5.84 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.34 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 16.4 Hz), 6.42-6.47 (m, 2H, NH, CH=CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.41 (CyCH<sub>2</sub>), 25.25 (CH<sub>3</sub>), 25.42, 25.99 (CyCH<sub>2</sub>), 34.13 (CH<sub>3</sub>), 36.44, 38.10 (CyCH<sub>2</sub>), 43.73 (<u>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)</u>, 49.23 (C5), 78.24 (C3), 81.46 (C2), 116.83 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 129.53 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 130.31 (<u>CH=CH<sub>2</sub></u>), 133.33 (CH<sub>2</sub><u>CH=CH<sub>2</sub></u>), 165.11, 170.05 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 323.2 (89) [M+H<sup>+</sup>], 266.4 (100) [C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S+H<sub>2</sub>O+Li<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 323.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sup>+</sup>]: 323.1793, gef.: 323.1788.

(RS)-N-Allyl-3-methacryloyl-2,2-dimethyl-1-thia-3-azaspiro[4.5]decan-4-carboxamid**7i** 



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 5** aus 0.92 g (5.0 mmol) 2,2-Dimethyl-1-thia-4azaspiro[4.5]-dec-3-en **6b** in 15.0 ml *abs*. Methanol, 0.34 g (5.0 mmol) Allylisocyanid und 0.43 g (5.0 mmol) Methacrylsäure in 5.0 ml *abs*. Methanol. Nach sechs Tagen Rühren wird gelbliche Reaktionslösung im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird aus einem *n*-Hexan/Essigsäureethylester-Gemisch umkristallisiert. Das Produkt **7i** wurde als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 1.02 g (61 %).

 $M = 336.49 \text{ g/mol}, C_{18}H_{28}N_2O_2S.$ 

Smp.: 190 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}) = 3303 \text{ (NH-Valenz)}, 2959 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Valenz)}, 1693 \text{ (C=O-Valenz)}, 1607 \text{ (C=C-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.20-1.34 (m, 2H, CyCH<sub>2</sub>), 1.37 (s, 3H, C2-CH<sub>3</sub>), 1.59-1.68 (m, 2H, CyCH<sub>2</sub>), 1.64 (s, 3H, C2-CH<sub>3</sub>), 1.81-1.84 (m, 3H, CyCH<sub>2</sub>), 1.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.98-2.01, 3.04-3.17 (2m, 3H, CyCH<sub>2</sub>), 3.85-3.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.50 (s, 1H, H3), 4.90 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.08 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.17 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz), 5.26 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 5.80-5.88 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.23 (brs, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 20.18 (CH<sub>3</sub>), 24.36 (CyCH<sub>2</sub>), 25.45 (C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 25.56, 25.83 (CyCH<sub>2</sub>), 33.58 (C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 36.52, 38.37, 41.88 (CyCH<sub>2</sub>), 41.89 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 49.08 (C5), 78.52 (C3), 80.57 (C2), 114.62 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 117.17 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 133.41 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 142.58 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 169.59, 171.66 (2 x C=O). MS (ESI): m/z (%) = 343.2 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 337.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sup>+</sup>]: 337.1950, gef.: 337.1947.

(RS)-3-Acryloyl-N-allyl-2,2-dimethyl-1,3-thiazolidin-4-carboxamid7j



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 5** aus 0.58 g (5.0 mmol) 2,2-Dimethyl-3-thiazolin **6c** in 15.0 ml *abs*. Methanol, 0.34 g (5.0 mmol) Allylisocyanid und 0.34 g (5 mmol) Acrylsäure in 5.0 ml *abs*. Methanol. Nach vier Tagen Rühren wird die gelbe Reaktionslösung im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 2:3). Das Produkt **7j** wird als gelblicher, körniger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.66 g (52 %).

 $M = 254.35 \text{ g/mol}, C_{12}H_{18}N_2O_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 2:3): 0.25.

Smp.: 57 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3347 \text{ (NH-Valenz)}, 2935 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1732 \text{ (C=O-Valenz)}, 1608 \text{ (C=C-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.87, 1.98 (2s, 6H, 2 x C2-CH<sub>3</sub>), 3.29-3.36 (m, 2H, H5), 3.82-3.88, 3.95-4.01 (2m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.80 (brs, 1H, H4), 5.13 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz), 5.21 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 5.71 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 11.3 Hz), 5.76-5.84 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.28 (brs, 2H, NH, CH=CH<sub>2</sub>), 6.39 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 16.0 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 28.02, 28.25 (2 x C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 32.20 (C5), 42.03 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 67.42 (C4), 74.12 (C2), 116.68 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 129.44 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 129.84 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 133.24 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 164.60, 170.27 (2 x C=O). MS (ESI): m/z (%) = 261.1 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 255.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{12}H_{19}N_2O_2S^+]$ : 255.1167, gef.: 255.1172.

(RS)-N-Allyl-3-methacryloyl-2,2-dimethyl-1,3-thiazolidin-4-carboxamid7k



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 5** aus 0.58 g (5.0 mmol) 2,2-Dimethyl-3-thiazolin **6c** in 15.0 ml *abs*. Methanol, 0.34 g (5.0 mmol) Allylisocyanid und 0.43 g (5.0 mmol) Methacrylsäure in 5.0 ml *abs*. Methanol. Nach sechs Tagen Rühren wird die Reaktionslösung im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird aus einem *n*-Hexan/Essigsäureethylester-Gemisch umkristallisiert. Das Produkt **7k** wird als hellbrauner, krümeliger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.53 g (39 %).

 $M = 268.38 \text{ g/mol}, C_{13}H_{20}N_2O_2S.$ 

Smp.: 82 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}) = 3311 \text{ (NH-Valenz)}, 2982 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1683 \text{ (C=O-Valenz)}, 1647 \text{ (C=C-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.85 (s, 3H, C2-CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.98 (s, 3H, C2-CH<sub>3</sub>), 3.26-3.27 (m, 2H, H5), 3.78-3.82, 3.97-4.01 (2m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.85 (brs, 1H, H4), 5.00 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.12 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 5.16 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.2 Hz), 5.24 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 17.1 Hz), 5.77-5.85 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.20 (brs, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 20.12 (CH<sub>3</sub>), 28.35, 28.79 (2 x C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 31.89 (C5), 42.17 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 68.50 (C4), 73.36 (C2), 115.44 (C=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 117.13 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 133.21 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 142.03 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 170.39, 171.26 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 275.2 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 269.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{13}H_{21}N_2O_2S^+]$ : 269.1324, gef.: 269.1320.

(RS)-N-Allyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-undec-10-enoyl-1,3-thiazolidin-4-carbox-amid71



Die Darstellung erfolgt nach AAV 5 aus 0.14 g (1.0 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3thiazolin 6a, 0.07 g (1.0 mmol) Allylisocyanid und 0.18 g (1.0 mmol) Undec-10ensäure in 5.0 ml *abs*. Methanol. Nach neun Tagen Rühren wird das Gemisch im Vakuum eingeengt. Nach chromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureeethylester 7:3) wird das Produkt 71 als wachsartiger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 317 mg (80 %).

 $M = 394.61 \text{ g/mol}, C_{22}H_{38}N_2O_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.44.

Smp.: 81-82 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3317 \text{ (NH-Valenz)}, 2981 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1656 \text{ (C=O-Valenz)}, 1544 \text{ (C=C-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.24-1.30, 1.35-1.37 (2m, 10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1.39 (s, 3H, C5-CH<sub>3</sub>), 1.57-1.62 (m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1.70 (s, 3H, C5-CH<sub>3</sub>), 1.94, 2.00 (2s, 6H, 2 x C2-CH<sub>3</sub>), 2.01-2.05, 2.18-2.36 (2m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 3.86-4.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.37 (s, 1H, H4), 4.91-5.00 (m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.16-5.26 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.76-5.88 (m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.41-6.43 (m, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.85 (2 x C5-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 28.86, 29.03, 29.08, 29.27, 29.37 ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 30.10, 31.51 (2 x C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 33.75 ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 33.75, 36.78 ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 41.75 ((<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 49.78 (C5), 73.35 (C2), 78.21 (C4), 114.10 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 116.99 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 133.34 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 139.16 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 170.06, 172.29 (2 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 395.3 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{22}H_{39}N_2O_2S^+]$ : 395.2727, gef.: 395.2742.

(*RS*)-*N*-*Allyl*-2,2-*dimethyl*-4-*undec*-10-*enoyl*-1-*thia*-*azaspiro*[4,5]*decan*-3-*carboxamid***7m** 



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 5** aus 0.37 g (2.0 mmol) 2,2-Dimethyl-1-thia-4aza-spiro[4,5]-dec-3-en **6b**, 0.13 mg (2.0 mmol) Allylisocyanid und 0.37 g (2.0 mmol) Undec-10-ensäure in 10.0 ml *abs*. Methanol. Nach zwölf Tagen Rühren wird das Gemisch im Vakuum eingeengt. Nach chromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureeethylester 7:3) wird das Produkt **7m** als wachsartiger, gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.29 g (33 %).

 $M = 434.68 \text{ g/mol}, C_{25}H_{42}N_2O_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.46.

Smp.: 78-82 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3290 \text{ (NH-Valenz)}, 2973 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1658 \text{ (C=O-Valenz)}, 1554 \text{ (C=C-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.20-1.36 (m, 7H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.56-1.64 (m, 7H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.71-1.82 (m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>, CyCH<sub>2</sub>), 1.99-2.01, 2.15-2.21, 2.27-2.34, 3.02-3.07, 3.21-3.26 (5m, 8H, CyCH<sub>2</sub>), 3.88-3.95 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.41 (s, 1H, H3), 4.89-4.98 (m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.13-5.23 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.74-5.86 (m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.45-6.49 (m, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.44, 24.91 ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 25.31 (CH<sub>3</sub>), 25.55, 28.90, 29.07, 29.31, 29.43 ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>, CyCH<sub>2</sub>), 33.78 (CH<sub>3</sub>), 34.17, 36.42, 37.55, 38.41 ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH<sub>2</sub>, CyCH<sub>2</sub>), 41.74 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 49.06 (C2), 78.17 (C3), 81.27 (C5), 114.12 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 116.89 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 133.43 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 139.21 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 170.09, 172.53 (2 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 435.4 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{25}H_{43}N_2O_2S^+]$ : 435.3045, gef.: 435.3055.

(RS)-Allyl-2-(3-acryloyl-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-thiazolidin-4-carboxamid)acetat 7n



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 5** aus 0.07 g (0.5 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3thiazolin **6a**, 0.06 g (0.5 mmol) Isocyanoessigsäureallylester und 0.04 g (0.5 mmol) Acrylsäure in 3.0 ml *abs*. Methanol. Nach zehn Tagen Rühren wird das Gemisch im Vakuum eingeengt. Nach chromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) wird das Produkt **7n** als hellgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 70 mg (38 %).

 $M = 340.15 \text{ g/mol}, C_{16}H_{24}N_2O_4S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.75.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3330 \text{ (NH-Valenz)}, 2979 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1649 \text{ (C=O-Valenz)}, 1607 \text{ (C=C-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.41, 1.69, 2.00, 2.05 (4s, 12H, 2 x C2-CH<sub>3</sub>, 2 x C5-CH<sub>3</sub>), 4.08-4.12 (m, 2H, NHC*H*<sub>2</sub>), 4.49 (brs, 1H, H4),4.63 (d, 2H, C*H*<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 5.3 Hz), 5.25 (d, 1H, CH<sub>2</sub>-CH=C*H*<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.5 Hz), 5.31 (d, 1H, CH<sub>2</sub>-CH=C*H*<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 17.2 Hz), 5.66 (d, 1H, CH=C*H*<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 10.0 Hz), 5.84-5.92 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-C*H*=C*H*<sub>2</sub>), 6.31-6.36 (m, 1H, CH=C*H*<sub>2</sub>), 6.42-6.47 (m, 1H, C*H*=CH<sub>2</sub>), 7.00 (s, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 24.70, 29.52, 31.62, 33.74 (2 x C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>, 2 x C5-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 41.41 (NHCH<sub>2</sub>), 54.45 (C5), 60.35 (C2), 66.18 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 78.00 (C4), 119.22 (CH<sub>2</sub>-CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 129.44 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 129.71 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 131.23 (CH<sub>2</sub>-<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 166.24 (CH=CH<sub>2</sub>), 170.13, 172.77 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 363.2 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

HRMS (ESI): ber. für  $[C_{16}H_{24}N_2O_4S]+[K^+]$ : 347.1617, gefunden 347.1616.

(RS)-Allyl-2-(4-acryloyl-2,2-dimethyl-1-thia-4-azaspiro[4.5]decan-3-carbox-amid)acetat **70** 



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 5** aus 0.09 g (0.5 mmol) 2,2-Dimethyl-1-thia-4azaspiro[4.5]-dec-3-en **6b**, 0.06 g (0.5 mmol) Isocyanoessigsäure-allylester und 0.04 g (0.5 mmol) Acrylsäure in 3.0 ml *abs*. Methanol. Nach mehrtägigem Rühren wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingeengt und der braune, ölige Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1). Das Produkt **70** wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.10 g (55 %).

 $M = 380.18 \text{ g/mol}, C_{19}H_{28}N_2O_4S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:1): 0.35.

IR: v (cm<sup>-1</sup>) = 3258 (NH-Valenz), 2942 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1731 (C=O-Valenz), 1638 (C=C-Valenz).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.29-1.32 (m, 2H, CyCH<sub>2</sub>), 1.42, (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.59-1.62 (m, 1H, CyCH<sub>2</sub>), 1.66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.69-1.72, 1.80-1.94, 3.13-3.15, 3.20-3.24 (4m, 7H, CyCH<sub>2</sub>), 4.09-4.13 (m, 2H, NHCH<sub>2</sub>), 4.52 (brs, 1H, H3),4.64 (d, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz), 5.26 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz), 5.32 (d, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz), 5.67 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 10.0 Hz), 5.85-5.93 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.32 (d, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 16.2 Hz), 6.42-6.47 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 7.00 (s, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.44 (CyCH<sub>2</sub>), 25.00 (CH<sub>3</sub>), 25.52, 25.98 (CyCH<sub>2</sub>), 34.01 (CH<sub>3</sub>), 36.56, 37.64 (CyCH<sub>2</sub>), 41.44 (NHCH<sub>2</sub>), 49.19 (C5), 66.20 (<u>C</u>H<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 78.02 (C3), 81.76 (C2), 119.24 (CH<sub>2</sub>CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 129.37 (CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 131.25 (<u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 131.40 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 165.09 (CH=CH<sub>2</sub>), 168.85, 171.14 (2 x C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 403.1 (100) [M+Na<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{19}H_{29}N_2O_4S^+]$ : 381.1848, gef.: 381.1853.

#### **11.11 Metatheseprodukte**

(E)- oder (Z)- N,N'-(But-2-en-1,4-diyl)bis(3-acryloyl-2,2,5,5-tetramethyl-1,3thiazolidin-4-carboxamid)**8** 



In einem 25 ml-Einhalskolben wird 8.4 mg (8.9  $\mu$ mol) GRUBBS-Katalysator **Kat-II** in 4.0 ml Toluol vorgelegt. Anschließend wird 50.0 mg (0.18 mmol) **7f**, gelöst in 4.0 ml Toluol, hinzugegeben. Zunächst wird die Reaktionslösung sehr langsam auf 50 °C erwärmt und bei dieser Temperatur einen Tag gerührt. Die Lösung ist während dieser Zeit dunkelrot gefärbt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird für zwei Stunden langsam auf 50 °C erwärmt und anschließend auf 70 °C erhitzt. Nach etwa drei Stunden hat sich die Lösung braun gefärbt und es kann kein Reaktionsfortschritt mehr beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingeengt. Der braune, ölige Rückstand wird mit Dichlormethan aufgenommen und säulenchromato-graphisch aufgereinigt (Laufmittel:*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:9). Das Produkt **8** wird als braunes Öl erhalten.

Ausbeute: 25.8 mg (54 %).

 $M = 536.75 \text{ g/mol}, C_{26}H_{40}N_4O_4S_2.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:9): 0.13.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3299 \text{ (NH-Valenz)}, 2965 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1684 \text{ (C=O-Valenz)}, 1639 \text{ (C=C-Valenz)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.39, 1.71, 1.95, 2.05 (4s, 24H, 2 x C2-CH<sub>3</sub>, 2 x C5-CH<sub>3</sub>, 2 x C2'-CH<sub>3</sub>, 2 x C5'-CH<sub>3</sub>), 3.85 (d, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 15.4 Hz), 3.94 (d, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 15.4 Hz), 4.46 (s, 2H, H4, H4'), 5.64-5.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>), 5.71 (dd, 2H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 1.8 Hz, <sup>3</sup>J = 10.1 Hz), 6.37 (dd, 2H, CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 2.2 Hz, <sup>3</sup>J = 16.4 Hz), 6.33-6.42 (m, 2H, NH), 6.45 (dd, 2H, 2 x CH=CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 10.3 Hz, <sup>3</sup>J = 16.4 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 24.98, 30.01, 31.52, 33.82 (2 x C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>, 2 x C5-<u>C</u>H<sub>3</sub>, 2 x C2'-<u>C</u>H<sub>3</sub>, 2 x C5'-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 40.69 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH<u>C</u>H<sub>2</sub>), 50.02 (C5, C5<sup>^</sup>),73.62 (C2, C2<sup>^</sup>), 78.21 (C4, C4<sup>^</sup>), 128.15 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H=<u>C</u>HCH<sub>2</sub>), 129.63 (2 x <u>C</u>H=CH<sub>2</sub>), 129.72 (2 x CH=<u>C</u>H<sub>2</sub>), 164.80, 170.04 (4 x C=O). MS (ESI): m/z (%) = 543.3 (100) [M+Li<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{26}H_{40}N_4NaO_4S_2^+]$ : 559.2389, gef.: 559.2386.

Die Darstellung erfolgt zudem aus 31.2 mg (0.11 mmol)**7**,  $7.8 \text{ mg} (9.4 \mu \text{mol})$ Grubbs-Katalysator**Kat-I** und  $0.1 \mu \text{g} (28.0 \mu \text{mol})$  Tetraisopropyl-orthotitanat. Die Reaktionslösung ist während der Reaktion violett gefärbt.Die Reaktionslösung wird acht Stunden unter Rückfluss erhitzt, über Nacht gerührt und anschließend nochmals fünf Stunden bei 40 °C unter Rückfluss erhitzt. Nachdem noch 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird, ist dünnschichtchromatographisch kein Reaktionsfortschritt mehr beobachtbar. Die Lösungen werden durch ein Kieselgelpad filtriert, im Vakuum eingeengt und anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:9). Das Produkt wird als braunes Öl erhalten.

Ausbeute: 7.8 mg (26 %).

 $M = 536.75 \text{ g/mol}, C_{26}H_{40}N_4O_4S_2.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:9): 0.13.

Desweiteren wird die Darstellung aus 31.2 mg (0.11 mmol)7f, 8.9 mg (9.4 µmol) Grubbs-Katalysator Kat-II und 0.1 µg (28.0 µmol) Tetraisopropylorthotitanat durchgeführt.Die Reaktionslösung ist während der Reaktion dunkelrot gefärbt.Die Reaktionslösung wird acht Stunden unter Rückfluss erhitzt, über Nacht gerührt und anschließend nochmals fünf Stunden bei 40 °C unter Rückfluss erhitzt. Nachdem noch 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird, ist dünnschichtchromatographisch kein Reaktionsfortschritt mehr beobachtbar. Die Lösungen werden durch ein Kieselgelpad filtriert, im Vakuum eingeengt und anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäure-ethylester 1:9). Das Produkt wird als braunes Öl erhalten.

Ausbeute: 12.4 mg (42 %).

 $M = 536.75 \text{ g/mol}, C_{26}H_{40}N_4O_4S_2.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1:9): 0.13.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektren stimmen in beiden Fällen mit den obigen Angaben überein.

*E/Z-Gemisch von rac-1,1,3,3-Tetramethyl-6,7,8,9,10,11,12,13,16,17-decahydro-1H-thiazole*[*3,4-a*][*1,4*]*diazacyclohexadecine-5,18(3H,18aH*]*dion* **9a**(Racemat)



Die Darstellung erfolgt nach AAV 2 aus 53.4 mg (0.13 mmol) 71 und 6.4 mg (6.8  $\mu$ mol) Grubbs-Katalysator Kat-II. Das Rohprodukt wird als dunkelbrauner Feststoff erhalten. Nach chromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureeethylester 4:1) wird das Produkt 9a als farbloser Feststoff erhalten. Die beiden Isomere konnten nicht getrennt werden.

Isomerenverhältnis: ir = 86:14 (laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes).

Ausbeute: 15.0 mg (30 %).

 $M = 366.56 \text{ g/mol}, C_{20}H_{34}N_2O_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1): 0.23.

Smp.: 176-178 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3322 \text{ (NH-Valenz)}, 2980 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2-\text{Valenz)}, 1653 \text{ (C=O-Valenz)}, 1539 \text{ (C=C-Valenz)}.$ 

*Überschussisomer:* <sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.83-0.88, 1.04-1.08, 1.21-1.33 (3m, 8H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 1.36 (s, 3H, C5-CH<sub>3</sub>), 1.44-1.57, 1.61-1.68 (2m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH),1.70 (s, 3H, C5-CH<sub>3</sub>), 1.95, 1.99 (2s, 6H, 2 x C2-CH<sub>3</sub>), 2.00-2.18, 2.26-2.34 (2m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 3.43-3.46, 4.20-4.26 (2m, 2H, NHCH<sub>2</sub>CH=CH), 4.35 (s, 1H, H4), 5.33-5.38, 5.52-5.58 (2m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 6.47-6.50 (m, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.20 ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 23.00 (C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 25.12, 25.30, 26.21, 27.38, 27.65, 29.73 ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 30.31, 31.57, 33.98 (C2-CH<sub>3</sub>, 2 x C5-CH<sub>3</sub>), 36.21 ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 41.67 (NH<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH), 49.85 (C5), 73.22 (C2), 78.45 (C4), 126.32 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=<u>C</u>H), 133.67 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 169.97, 172.45 (2 x C=O).

*Unterschussisomer:* <sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.83-0.88, 1.04-1.08, 1.21-1.33 (3m, 8H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 1.35, 1.38 (2s, 6H, C5-CH<sub>3</sub>), 1.44-1.57, 1.61-1.68 (2m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 1.90, 2.00 (2s, 6H, C2-CH<sub>3</sub>), 2.01-2.18, 2.262.34 (2m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH, CH<sub>3</sub>), 3.62-3.65, 4.09-4.15 (2m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH), 4.35 (s, 1H, H4), 5.47-5.50, 5.63-5.69 (2m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 6.15-6.19 (m, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.80 ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 24.90 (C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 25.60, 27.22, 27.31, 28.28, 29.73 ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 29.91, 31.61, 33.88 (C2-CH<sub>3</sub>, 2 x C5-CH<sub>3</sub>), 35.41, ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 37.27 (NH<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH), 49.82 (C5), 73.22 (C2), 78.44 (C4), 123.12 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=<u>C</u>H), 136.27 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub><u>C</u>H=CH), 170.37, 172.25 (2 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 367.3 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{20}H_{35}N_2O_2S^+]$ : 367.2414, gef.: 367.2425.

*E/Z-Gemisch von rac-1',1'-Dimethyl-1',6',7',8',9',10',11',12',13',16',17', 18a'dodecahydrospiro[cyclohexane-1,3'-thiazolo[3,4-a][1,4]diazacyclohex-decin]-5',18'-dion* **9b**(Racemat)



Die Darstellung erfolgt nach AAV 2 aus 50.4 mg (0.12 mmol) 7m und 6.4 mg (5.8  $\mu$ mol) Grubbs-Katalysator Kat-II. Das Rohprodukt wird als schwarzer Feststoff erhalten. Nach chromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureeethylester 4:1) wird das Produkt 9b als farbloser Feststoff erhalten.

Isomerenverhältnis: ir = 83:17 (laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes).

Ausbeute: 11.0 mg (23 %).

 $M = 406.63 \text{ g/mol}, C_{23}H_{38}N_2O_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1): 0.34.

Smp.: 175-177 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3291 \text{ (NH-Valenz)}, 2960 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Valenz)}, 1654 \text{ (C=O-Valenz)}, 1543 \text{ (C=C-Valenz)}.$ 

*Überschussisomer:*<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.84-0.89, 1.07-1.12, 1.26-1.34 (3m, 14H, (C $H_2$ )<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 1.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44-1.56 (m, 2H, (C $H_2$ )<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 1.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.62-1.68 (m, 2H, (C $H_2$ )<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 1.76-1.85 (m, 4H, (C $H_2$ )<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 1.99-2.36 (m, 2H, (C $H_2$ )<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 3.07-3.14, 3.25-3.31 (2m, 2H, (C $H_2$ )<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 3.42-3.45, 4.23-4.29 (2m, 2H, NHC $H_2$ CH=CH), 4.39 (s, 1H, H3), 5.34-5.40, 5.53-5.59 (2m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 6.47-6.51 (m, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 21.00 (CH<sub>3</sub>), 23.22, 24.50, 25.21, 25.51, 26.18, 26.33, 27.42, 27.68, 29.74, 29.88 ((<u>CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH</u>, CyCH<sub>2</sub>), 34.31 (CH<sub>3</sub>), 36.41, 37.07, 38.65 ((<u>CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH</u>, CyCH<sub>2</sub>), 41.62 (NH<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH), 49.12 (C2), 78.42 (C5), 81.23 (C3), 126.32 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=<u>C</u>H), 133.67 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub><u>C</u>H=CH), 169.97, 172.65 (2 x C=O).

*Unterschussisomer:* <sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.84-0.89, 1.07-1.12 (2m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 1.26-1.34 (m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 1.35, 1.38 (2s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 1.44-1.68 (m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 1.76-1.85 (m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 1.99-2.36 (m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 3.12-3.15 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 3.20-3.26 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 3.62-3.65, 4.10-4.15 (2m, 2H, NHCH<sub>2</sub>CH=CH), 4.39 (s, 1H, H3), 5.46-5.51, 5.64-5.70 (2m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 6.14-6.19 (m, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 22.70, 23.71 ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 25.32 (CH<sub>3</sub>), 25.40, 25.71, 26.21, 27.28, 27.33, 27.42, 31.98, 33.54, ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 34.11 (CH<sub>3</sub>), 36.21, 36.57, 37.15 ((<u>C</u>H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH, CyCH<sub>2</sub>), 38.34 (NH<u>C</u>H<sub>2</sub>CH=CH), 49.18 (C2), 78.42 (C5), 81.23 (C3), 123.12 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=<u>C</u>H), 136.27 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH=CH), 170.32, 172.45 (2 x C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 407.3 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{23}H_{39}N_2O_2S^+]$ : 407.2732, gef.: 407.2730.

### 11.12 Darstellung der γ-Oxavalerolactame

(RS)-1,1,3,3-Tetramethyl-3,3a-dihydro-thiazolo[4,3-b][1,3]benzoxazin-9-on 10a



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 6** aus 0.71 g (5.0 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3thiazolin **6a** und 0.94 g (6.0 mmol) Salicylsäurechlorid. Das Produkt **10a** wird nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.84 g (65 %).

 $M = 263.35 \text{ g/mol}, C_{14}H_{17}NO_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.82.

Smp.: 107-109 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}) = 2973 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Valenz}), 1667 \text{ (C=O-Valenz)}, 1463, 1401 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Deformation}), 764 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.49, 1.60 (2s, 6H, C3-CH<sub>3</sub>), 1.91, 2.01 (2s, 6H, C1-CH<sub>3</sub>), 5.40 (s, 1H, H3a), 6.96 (d, 1H, H5, <sup>3</sup>*J* = 8.5 Hz), 7.10 (ddd, 1H, H7, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 0.9 Hz), 7.44 (ddd, 1H, H6, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz), 7.93 (dd, 1H, H8, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 25.31, 25.50 (2 x C3-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 30.52, 31.84 (2 x C1-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 49.51 (C3), 68.32 (C1), 95.02 (C3a), 116.23 (C5), 118.75 (C8a), 122.64 (C7), 127.88 (C8), 134.06 (C6), 156.31 (C4a), 161.63 (C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 264.0 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{14}H_{18}NO_2S^+]$ : 264.1058, gef.: 264.1061.

(RS)-6-Methoxy-1,1,3,3-tetramethyl-3,3a-dihydro-thiazolo[4,3b][1,3]benzoxa-zin-9on **10b** 



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 6** aus 0.71 g (5.0 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3thiazolin **6a** und 1.12 g (6.0 mmol) 4-Methoxysalicyl-säurechlorid. Das Produkt **10b** wird nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester 4:1) als leicht gelbliches hochviskoses Öl erhalten.

Ausbeute: 0.12 g (39 %).

 $M = 293.38 \text{ g/mol}, C_{15}H_{19}NO_3S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1): 0.59.

IR: v (cm<sup>-1</sup>) = 2928 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1665 (C=O-Valenz), 1396 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Deformation), 630 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.49, 1.59 (2s, 6H, C3-CH<sub>3</sub>), 1.90, 2.00 (2s, 6H, C1-CH<sub>3</sub>), 3.84 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.38 (s, 1H, H3a), 6.45 (d, 1H, H5, <sup>4</sup>*J* = 2.2 Hz), 6.65 (dd, 1H, H7, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.3 Hz), 7.84 (d, 1H, H8, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 25.42, 25.60 (2 x C3-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 30.72, 30.93 (2 x C1-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 48.04 (C3), 55.61 (OCH<sub>3</sub>), 68.24 (C1), 95.34 (C3a), 100.47 (C5), 109.91 (C7), 111.65 (C8a), 129.22 (C8), 161.13 (C4a), 161.87 (C=O), 164.54 (C6).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 294.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{15}H_{20}NO_3S^+]$ : 294.1164, gef.: 294.1162.

(*RS*)-7-*Chlor-1,1,3,3-tetramethyl-3,3a-dihydro-thiazolo[4,3b][1,3]benzoxazin-9-on* **10c** 



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 6** aus 0.71 g (5.0 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3thiazolin **6a** und 1.15 g (6.0 mmol) 5-Chlorsalicyl-säurechlorid. Das Produkt **10c** wird nach Kristallisation aus *n*-Hexan als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.90 g (60 %).

 $M = 297.80 \text{ g/mol}, C_{14}H_{16}ClNO_2S.$ 

Smp.: 144 °C.

IR: v (cm<sup>-1</sup>) = 2981 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1662 (C=O-Valenz), 1396 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Deformation), 733 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.49, 1.60 (2s, 6H, C3-CH<sub>3</sub>), 1.90, 2.00 (2s, 6H, C1-CH<sub>3</sub>), 5.39 (s, 1H, H3a), 6.93 (d, 1H, H5, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz), 7.38 (d, 1H, H6, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz), 7.89 (s, 1H, H8).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 25.32, 25.50 (2 x C3-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 30.49, 31.72 (2 x C1-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 49.50 (C3), 68.39 (C1), 95.23 (C3a), 117.77 (C5), 119.99 (C8a), 127.50 (C7), 128.10 (C8), 133.86 (C6), 154.78 (C4a), 160.33 (C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 298.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>4</sub>H<sub>17</sub>ClNO<sub>2</sub>S<sup>+</sup>]: 298.0669, gef.: 298.0665.

(RS)-7-Chlor-3,3-diethyl-1,1-dimethyl-3,3a-dihydro-thiazolo[4,3b][1,3]benz-oxazin-9-on **10d** 



Die Darstellung erfolgt nach AAV 6 aus 0.86 g (5.0 mmol) 5,5-Diethyl-2,2dimethyl-3-thiazolin 6d und 1.15 g (6.0 mmol) 5-Chlorsalicylsäurechlorid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) gereinigt. Das Produkt 10d wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.20 g (12 %).

 $M = 325.09 \text{ g/mol}, C_{16}H_{20}CINO_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.89.

Smp.: 110 °C.

IR: v (cm<sup>-1</sup>) = 2973 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1753 (C=O-Valenz), 1387 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Deformation), 816 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.98 (m, 6H, 2 x CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.75-1.85 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.81, 1.87 (2s, 6H, C1-CH<sub>3</sub>), 5.46 (s, 1H, H3a), 6.82 (d, 1H, H5, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 7.38 (dd, 1H, H6, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz), 7.89 (s, 1H, H8).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.44, 9.41 (2 x CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>3</sub>), 25.51, 28.26 (2 x <u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 30.65, 31.62 (2 x C1-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 58.25 (C3), 68.05 (C1), 95.11 (C3a), 117.79 (C5), 120.20 (C8a), 127.50 (C8), 128.09 (C7), 133.83 (C6), 154.87 (C4a), 160.43 (C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 326.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{16}H_{20}CINO_2S^+]$ : 326.0982, gef.: 326.0981.

(*RS*)-spiro[3,3-Dimethyl-3,3a-dihydro-thiazolo[4,3-b][1,3]benzoxazin-9-on-1,1'cyclohexan]**10e** 



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 6** aus 0.92 g (5.0 mmol) 2,2-Dimethyl-1-thia-4aza-spiro[4.5]dec-3-en **6b** und 0.94 g (6.0 mmol) Salicylsäurechlorid. Das Produkt **10e** wird nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.27 g (84 %).

 $M = 303.41 \text{ g/mol}, C_{17}H_{21}NO_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.75.

Smp.: 108 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}) = 2933 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Valenz}), 1669 \text{ (C=O-Valenz)}, 1460, 1395 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Deformation}), 757 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.24-1.36 (m, 2H, CyCH<sub>2</sub>), 1.49, 1.55 (2s, 6H, 2 x C3-CH<sub>3</sub>), 1.57-64, 1.73-1.79, 1.88-1.91, 2.92-2.98, 3.08-3.14 (5m, 8H, CyCH<sub>2</sub>), 5.38 (s, 1H, H3a), 6.96 (d, 1H, H5, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz), 7.09 (ddd, 1H, H7, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz), 7.41 (ddd, 1H, H6, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz), 7.93 (dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.27, 24.47 (2 x C3-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 24.80, 25.52, 25.78, 37.53, 37.76 (Cy<u>C</u>H<sub>2</sub>), 48.87 (C3), 75.56 (C1), 94.76 (C3a), 116.10 (C5), 118.99 (C8a), 122.66 (C7), 127.80 (C8), 134.00 (C6), 155.78 (C4a), 161.63 (C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 304.0 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{17}H_{22}NO_2S^+]$ : 304.1371, gef.: 304.1373.

(RS)-7-Chlor-spiro[3,3-dimethyl-3,3a-dihydro-thiazolo[4,3-b][1,3]benzoxazin-9-on-1,1'-cyclohexan] **10f** 



Die Darstellung erfolgt nach AAV 6 aus 0.92 g (5.0 mmol) 2,2-Dimethyl-1-thia-4aza-spiro[4.5]dec-3-en 6b und 1.15 g (6.0 mmol) 5-Chlorsalicylsäurechlorid. Das Produkt 10f wird nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.52 g (33 %).

 $M = 337.09 \text{ g/mol}, C_{17}H_{20}ClNO_2S$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.75.

Smp.: 86-90 °C.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2936 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1668 (C=O-Valenz), 1428, 1321 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Deformation), 813 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.18-1.32 (m, 2H, CyCH<sub>2</sub>), 1.45, 1.51 (2s, 6H, 2 x C3-CH<sub>3</sub>), 1.56-1.86, 2.85-2.91, 3.01-3.07 (3m, 8H, CyCH<sub>2</sub>), 5.33 (s, 1H, H3a), 6.88 (d, 1H, H5, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz), 7.34 (d, 1H, H6, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz), 7.85 (s, 1H, H8).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.72, 24.51 (2 x C3-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 24.24, 24.42, 24.76, 37.52, 37.71 (Cy<u>C</u>H<sub>2</sub>), 48.80 (C3), 75.69 (C1), 95.03 (C3a), 117.65 (C5), 120.30 (C8a), 127.66 (C8), 128.12 (C7), 133.82 (C6), 154.32 (C4a), 160.38 (C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 338.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{17}H_{21}CINO_2S^+]$ : 338.0982, gef.: 338.0983.

(RS)-1,1,3,3-Tetramethyl-3,3a-dihydronaphtho[2,3-e]thiazolo[4,3-b][1,3]oxazin-11(1H)-on **10g** 



Die Darstellung erfolgt nach AAV 6 aus 0.71 g (5.0 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3thiazolin 6a und 1.24 g (6.0 mmol) 3-Hydroxy-2-naphthoesäurechlorid. Der mehrstündige Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel: n-Hexan/ Essigsäureethylester 7:3) gereinigt. Das Produkt 10g wird als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.01 g (64 %).

 $M = 313.46 \text{ g/mol}, C_{18}H_{19}NO_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.59.

Smp.: 110 °C.

IR: v (cm<sup>-1</sup>) = 2969 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1671 (C=O-Valenz), 1336 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Deformation), 754 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.53, 1.65 (2s, 6H, C1-CH<sub>3</sub>), 1.95, 2.08 (2s, 6H, C3-CH<sub>3</sub>), 5.45 (s, 1H, H3a), 7.36 (s, 1H, H5), 7.39-7.55 (m, 2H, H7, H8), 7.74 (d, 1H, H6, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz), 7.90 (d, 1H,H9, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz), 8.53 (s, 1H, H10).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 25.3, 25.4 (2 x C3-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 30.60, 31.83 (2 x C1-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 49.60 (C3), 68.40 (C1), 95.00 (C3a), 117.77 (C5), 119.12 (C9a), 125.00 (C8), 126.75 (C6), 127.2 (C10a), 128.62 (C7), 129.37 (C9), 129.47 (C10), 136.43 (C5a), 152.48 (C4a), 161.52 (C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 314.0 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>2</sub>S<sup>+</sup>]: 314.1215, gef.: 314.1216.

(RS)-3',3'-Dimethyl-3'H-spiro[cyclohexane-1,1'-naphtho[2,3-e]thiazolo[4,3-b] [1,3]oxazin]-11'(3a'H)-on **10h** 



Die Darstellung erfolgt nach **AAV 6** aus 0.92 g (5.0 mmol) 2,2-Dimethyl-1-thia-4aza-spiro[4,5]-dec-3-en **6b** und 1.24 g (6.0 mmol) 3-Hydroxy-2-naphthoesäurechlorid. Der mehrstündige Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) gereinigt. Das Produkt **10h** wird als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.51 g (85 %).

 $M = 353.48 \text{ g/mol}, C_{21}H_{23}NO_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.48.

Smp.: 111 °C.

IR: v (cm<sup>-1</sup>) = 2931 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1668 (C=O-Valenz), 1458 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Deformation), 747 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.29-1.53 (m, 3H, CyCH<sub>2</sub>), 1.54, 1.61 (2s, 6H, 2 x C3-CH<sub>3</sub>), 1.62-1.97, 3.02-3.19 (2m, 7H, CyCH<sub>2</sub>), 5.44 (s, 1H, H3a), 7.37 (s, 1H, H5), 7.41-7.93 (m, 4H, H6, H7, H8, H9), 8.53 (s, 1H, H10).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.31, 24.53 (2 x C3-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 24.80, 25.51, 25.63, 37.63, 37.76 (Cy<u>C</u>H<sub>2</sub>), 48.91 (C3), 75.76 (C1), 94.73 (C3a), 111.10 (C5), 119.49 (C8a), 125.66 (C7), 126.52 (C6), 129.26 (C9), 129.30 (C8), 129.40 (C10), 129.53 (C9a), 130.14 (C10a), 136.40 (C5a), 152.08 (C4a), 161.53 (C=O). MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 354.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{21}H_{24}NO_2S^+]$ : 354.1528, gef.: 354.1525.

(1R\*,3aR\*)- und (1R\*,3aS\*)-1-tert-Butyl-3,3-dimethyl-3,3a-dihydrothiazolo [4,3-b]-[1,3]benzoxazin-9-on**10i** 

Die Darstellung erfolgt nach **AAV 6** aus 0.78 g (5.0 mmol) (*RS*)-2-*tert*-Butyl-5,5dimethyl-3-thiazolin **6e** und 0.94 g (6.0 mmol) Salicylsäurechlorid. Aus dem Rohprodukt (0.90 g, 62 %) werden die Diastereomere säulenchromatographisch (Laufmittel: Petrolether (40/60) /Dichlormethan 4:1) isoliert.

Diastereomerenverhältnis: dr = 67:33 (laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes).

Überschussdiastereomer (1R\*,3aR\*)-10i

Ausbeute (isoliert): 0.11 g (8 %) farbloser Feststoff.

 $M = 291.41 \text{ g/mol}, C_{16}H_{21}NO_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (Petrolether (40/60)/Dichlormethan 4:1): 0.48.

Smp.: 119-121 °C.

IR: v (cm<sup>-1</sup>) = 2972 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Valenz), 1685 (C=O-Valenz),

1467, 1404 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Deformation), 759 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.06 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.50, 1.68 (2s, 6H, C3-CH<sub>3</sub>), 5.11 (s, 1H, H1), 5.22 (s, 1H, H3a), 7.02 (d, 1H, H5, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz), 7.09-7.12 (m, 1H, H7), 7.45-7.48 (m, 1H, H6), 8.01(d, 1H, H8, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 25.54, 28.20 (2x C3-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 28.42 (C(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.67 <u>C</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 48.08 (C3), 69.02 (C1), 98.91 (C3a), 116.42 (C5), 118.30 (C8a), 122.36 (C7), 128.87 (C8), 134.44 (C6), 158.44 (C4a), 167.61 (C=O). MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 292.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{16}H_{22}NO_2S^+]$ : 292.1371, gef.: 292.1368.

Unterschussdiastereomer (1*R*\*,3a*S*\*)-**10i** 

Ausbeute (isoliert): 0.07 g (5 %) farbloser Feststoff.

 $M = 291.41 \text{ g/mol}, C_{16}H_{21}NO_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (Petrolether (40/60) /Dichlormethan 4:1): 0.27.

Smp.: 129-132 °C.



IR:  $v \text{ (cm}^{-1}) = 2961 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Valenz}), 1664 \text{ (C=O-Valenz)},$ 

1472, 1409 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Deformation), 757 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.04 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.14, 1.52 (2s, 6H, C3-CH<sub>3</sub>), 5.46 (s, 1H, H1), 5.59 (s, 1H, H3a), 6.88 (d, 1H, H5, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz), 7.00-7.03 (m, 1H, H7), 7.41-7.44 (m, 1H, H6), 7.94 (d, 1H, H8, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.13, 24.14 (2x C3-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 26.44 (C(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.03 <u>C</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 54.55 (C3), 65.57 (C1), 93.98 (C3a), 115.01 (C5), 115.21 (C8a), 121.55 (C7), 128.09 (C8), 134.59 (C6), 155.39 (C4a), 160.47 (C=O). MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 292.1 (100) [MH<sup>+</sup>]. HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>2</sub>S<sup>+</sup>]: 292.1371, gef.: 292.1368.

# $(3R^*, 3aR^*)$ - und $(3R^*, 3aS^*)$ -1,1,3-Trimethyl-3-phenyl-3,3a-dihydro-thiazolo [4,3-b]-[1,3]benzoaxazin-9-on**10j**

Die Darstellung erfolgt nach **AAV 6** aus 1.02 g (5.0 mmol) (*RS*)-2,2,5-Trimethyl-5phenyl-3-thiazolin **6f** und 0.94 g (6.0 mmol) Salicylsäurechlorid. Aus dem Rohprodukt (1.19 g, 73 %) werden die Diastereomere säulenchromatographisch (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3) isoliert.

Diastereomerenverhältnis: dr = 81:19 (laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes).

Überschussdiastereomer (3R\*,3aR\*)-10j

Ausbeute: 1.10 g (68 %).

 $M = 325.42 \text{ g/mol}, C_{19}H_{19}NO_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 7:3): 0.62.

Smp.: 113-114 °C.

IR:  $v (cm^{-1}) = 2993 (CH_3/CH_2-Valenz), 1664 (C=O-Valenz),$ 

1395 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Deformation), 756 (=CH-Deformation).



<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.00, 2.01 (2s, 6H, C1-CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3H, C3-CH<sub>3</sub>), 5.92 (s,1H, H3a), 7.02 (d, 1H, H5, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7.13-7.16 (m, 1H, H7), 7.30-7.32, 7.37-7.39 (2m, 3H, ArH), 7.47 (ddd, 1H, H6, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz), 7.56-7.58 (m, 2H, ArH), 7.98 (dd, 1H, H8, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 26.46 (C3-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 30.73, 31.83 (2 x C1-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 55.92 (C3), 68.35 (C1), 94.55 (C3a), 116.37 (C5), 118.82 (C8a), 122.90 (C7), 126.38, 127.69 (ArC), 127.91 (C8), 128.61 (ArC), 134.16 (C6), 141.61 (ArC), 156.26 (C4a), 161.79 (C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 326.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{19}H_{20}NO_2S^+]$ : 326.1215, gef.: 326.1250.

(*3R*\*,*3aR*\*)- und (*3R*\*,*3aS*\*)-7-Chloro-1,1,3-trimethyl-3-phenyl-3,3a-dihydrothiazolo [4,3-b]-[1,3]benzoxazin-9-on**10k** 

Die Darstellung erfolgt nach **AAV 6** aus 1.02 g (5.0 mmol) (RS)-2,2,5-Trimethyl-5phenyl-3-thiazolin **6f** und 1.14 g (6.0 mmol) 5-Chloro-salicylsäurechlorid. Das Rohprodukt (1.32 g, 74 %) wird säulenchromatographisch (Laufmittel: *n*-Hexan/ Essigsäureethyl-ester 7:3) gereinigt. Hierbei gelang es nicht, die beiden Diastereomere zu trennen. Durch anschließende Kristallisation aus *n*-Hexan konnte das Überschussdiastereomer in Form farbloser Kristalle isoliert werden.

Diastereomerenverhältnis: dr = 80:20 (laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes).

CI

Überschussdiastereomer(3R\*,3aR\*)-10k

Ausbeute: 1.20 g (67 %).

 $M = 359.86 \text{ g/mol}, C_{19}H_{18}CINO_2S.$ 

Smp.: 146-148 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}) = 2966 \text{ (CH}_3/\text{CH}_2\text{-Valenz}), 1666 \text{ (C=O-Valenz)},$ 

1393 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-Deformation), 792 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.97, 1.99

(2s, 6H, C1-CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 3H, C3-CH<sub>3</sub>), 5.88 (s,1H, H3a), 6.95 (d, 1H, H5,  ${}^{3}J$  = 8.7 Hz), 7.30-7.56 (m, 6H, ArH, H7), 7.92 (d, 1H, H8,  ${}^{4}J$  = 2.4 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 26.22 (C3-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 30.65, 31.71 (2 x C1-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 55.82 (C3), 68.43 (C1), 94.79 (C3a), 117.91 (C5), 118.82 (C8a), 122.90 (ArC), 126.38 (C7), 127.51 (ArC), 127.81 (C8), 128.33 (ArC), 134.00 (C6), 141.17 (ArC), 154.64 (C4a), 160.58 (C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%) = 360.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{19}H_{19}CINO_2S^+]$ : 360.0825, gef.: 360.0823.

#### 11.13 Darstellung der 4-Hydroxythiazolidine

(RS)-3-Acetyl-4-hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-3-thiazolidin 11a<sup>108</sup>



Gemäß AAV 7 werden 2.85 g (20.0 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3-thiazolin**6a** mit 1.73 g (22.0 mmol) frisch destilliertem Acetylchlorid versetzt. Nach Kristallisation aus Petrolether (40/60) wird das Produkt **11a** in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeute: 2.83 g (70 %).

 $M = 203.30 \text{ g/mol}, C_9H_{17}NO_2S.$ 

Smp.: 89 °C.

IR:  $v (cm^{-1}) = 3188$  (OH-Valenz), 2983 (CH<sub>3</sub>-Valenz), 1623 (C=O-Valenz). <sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.37, 1.58 (2s, 6H, 2 x C5-CH<sub>3</sub>), 1.82, 1.93 (2s, 6H, 2 x C2-CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.28 (brs, 1H, OH), 5.03 (s, 1H, H4). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben<sup>108</sup>.

(RS)-3-Benzoyl-4-hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-3-thiazolidin 11b<sup>108</sup>



Gemäß AAV 7 werden 2.85 g (20.0 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3-thiazolin **6a** mit 3.09 g (22.0 mmol) frisch destilliertem Benzoylchlorid versetzt. Nach Kristallisation aus Petrolether (40/60) wird das Produkt **11b** in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeute: 4.22 g (79 %). M = 265.37 g/mol, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S. Smp.: 100 °C. IR: v (cm<sup>-1</sup>) = 3276 (OH-Valenz), 2956 (CH<sub>3</sub>-Valenz), 1626 (C=O-Valenz), 698

(=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.56 (s, 6H, 2 x C5-CH<sub>3</sub>),1.68 (s, 6H, 2 x C2-CH<sub>3</sub>), 2.63 (brs, 1H, OH), 5.03 (s, 1H, H4), 7.50-8.17 (m, 5H, ArH). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben<sup>108</sup>.

(RS)-3-Cinnamoyl-4-hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-3-thiazolidin **11c**<sup>133</sup>



Gemäß AAV 7 werden 1.43 g (10.0 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3-thiazolin 6a mit 1.83 g (11.0 mmol) frisch destilliertem Cinnamoylchlorid versetzt. Nach Kristallisation aus *n*-Hexan wird das Produkt **11c** in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: 2.00 g (60 %).

 $M = 291.41 \text{ g/mol}, C_{16}H_{21}NO_2S.$ 

Smp.: 135 °C.

IR:  $v (cm^{-1}) = 3290$  (OH-Valenz), 2964 (CH<sub>3</sub>-Valenz), 1646 (C=O-Valenz), 1597 (C=C-Valenz), 764 (=CH-Deformation).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.40, 1.57 (2s, 6H, 2 x C5-CH<sub>3</sub>), 1.88, 2.02 (2s, 6H, 2 x C2-CH<sub>3</sub>), 2.89 (s, 1H, OH), 5.31 (s, 1H, H4), 6.96 (d, 1H, CH=CHPh, <sup>3</sup>J = 15.4 Hz), 7.32-7.59 (m, 5H, ArH), 7.68 (d, 1H, CH=CHPh, <sup>3</sup>J = 15.4 Hz).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben<sup>133</sup>.

(RS)-3-(4-tert-Butylbenzoyl-4-hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-3-thiazolidin 11d



Gemäß **AAV 7** werden 2.85 g (20.0 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-3-thiazolin **6a** mit 1.73 g (22.0 mmol) frisch destilliertem 4-*tert*-Butylbenzoylchlorid versetzt. Nach Kristallisation aus Petrolether (40/60) wird das Produkt **11d** in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: 3.85 g (60 %).

 $M = 312.47 \text{ g/mol}, C_{18}H_{27}NO_2S.$ 

Smp.: 175-177 °C.

IR:  $v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3290 \text{ (OH-Valenz)}, 2966 \text{ (CH}_3\text{-Valenz)}, 1608 \text{ (C=O-Valenz)}, 722 \text{ (=CH-Deformation)}.$ 

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.28 (s, 3H, C5-CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.55 (s, 3H, C5-CH<sub>3</sub>), 1.96, 2.06 (2s, 6H, 2 x C2-CH<sub>3</sub>), 3.03 (brs, 1H, OH), 5.02 (s, 1H, H4), 7.39-7.46 (m, 4H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.51, 29.76, 31.55, 32.00 (2 x C2-CH<sub>3</sub>, 2 x C5-CH<sub>3</sub>), 31.19 (C(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.72 (<u>C</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53.72 (C5), 71.73 (C2), 93.55 (C4), 125.33, 126.21, 135.48, 152.75 (ArC), 170.70 (C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%): 313.2 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für [C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>2</sub>S<sup>+</sup>]: 322.1841, gef.: 322.1841.

(RS)-4-Acetyl-2,2-dimethyl-3-hydroxy-1-thia-4-aza-spiro[4,5]decan11e



Gemäß AAV 7 werden 3.66 g (20.0 mmol) 2,2-Dimethyl-1-thia-4-aza-spiro[4,5]dec-3-en 6b mit 3.09 g (22.0 mmol) frisch destilliertem Acetylchlorid versetzt. DasRohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:2). Das Produkt **11e** wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.69 g (76 %).

 $M = 243.36 \text{ g/mol}, C_{12}H_{21}NO_2S.$ 

R<sub>F</sub>-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:2): 0.69.

Smp.: 160 °C.

IR:  $v (cm^{-1}) = 3233$  (OH-Valenz), 2937 (CH<sub>3</sub>-Valenz), 1614 (C=O-Valenz).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.20-1.81 (m, 10H, CyCH<sub>2</sub>), 1.35, 1.49 (2s, 6H, 2 x C2-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.09 (brs, 1H, OH), 5.05 (s, 1H, H3).

<sup>13</sup>C-NMR (125.1 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) =23.92, 25.46, 25.81, 36.87, 39.53 (CyCH<sub>2</sub>), 24.36, 29.97 (2 x C2-<u>C</u>H<sub>3</sub>), 25.26 (CH<sub>3</sub>), 52.22 (C2), 79.65 (C5), 93.23 (C3), 170.20 (C=O).

MS (CI-Isobutan): m/z (%): 244.1 (100) [MH<sup>+</sup>].

HRMS (CI-Isobutan): ber. für  $[C_{12}H_{22}NO_2S^+]$ : 244.1371, gef.: 244.1371.

## 12Anhang

## 12.1 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 2i

: Kristalldaten <b>2i</b>	
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>5</sub> O
Molare Masse	331.36 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch O
Raumgruppe	P212121
Gitterkonstanten	$a = 8.4092(3) \text{ Å} \qquad \alpha = 90^{\circ}$
	$b = 16.8186(5) \text{ Å} \qquad \beta = 90^{\circ}$
	$c = 25.1187 (8) \text{ Å} \qquad \gamma = 90^{\circ}$
Volumen	3552.6 (2) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro	0
Zelle	0
Dichte	1.239 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.091 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1408
Kristallgröße	0.47 x 0.38 x 0.30 mm <sup>3</sup>
Indexbereich	-11<=h<=11,-13<=k<=23,-34<=1<=33
Zahl der gesamten Reflexe	62510
Zahl der unabhängigen Reflexe	5346 [R(int) = 0.0326]
Zahl der beobachteten Reflexe	4414 [I>2σ(I)]
Absorptionskorrektur	numerisch
Max. und min. Transmission	0.9735 und
	0.9583
Verfeinerungsmethode	"Full-matrix least-squares" on F <sup>2</sup>
"Goodness-of-fit	1.019
Endgültige R Indices [I>2o(I)]	$R1 = 0.0362, \omega R2 = 0.0826$
R Indices (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0511, \omega R2 = 0.0902$

Anhang	5
--------	---

Atomkoordinaten (x $10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkparameter (Å <sup>2</sup> x $10^3$ )				
	Х	у	Z	U(eq)
O(1)	2994(2)	6657(1)	276(1)	69(1)
O(2)	2608(2)	5680(1)	878(1)	33(1)
O(3)	5530(2)	4395(1)	1394(1)	38(1)
O(4)	4491(2)	5060(1)	2576(1)	42(1)
O(5)	3450(2)	3989(1)	2971(1)	50(1)
N(1)	2994(2)	4666(1)	1622(1)	28(1)
C(1)	-279(3)	7045(1)	409(1)	53(1)
C(2)	423(3)	6435(1)	643(1)	40(1)
C(3)	2134(3)	6290(1)	566(1)	41(1)
C(4)	4269(2)	5437(1)	906(1)	36(1)
C(5)	4312(2)	4781(1)	1331(1)	30(1)
C(6)	2997(2)	4111(1)	2057(1)	28(1)
C(7)	3727(2)	4457(1)	2555(1)	32(1)
C(8)	4092(4)	4270(2)	3472(1)	70(1)
C(9)	5346(3)	6119(1)	1101(1)	54(1)
C(10)	4758(3)	6528(1)	1593(1)	62(1)
C(11)	4284(5)	7264(2)	1615(2)	93(1)
C(12)	4854(2)	5100(1)	374(1)	45(1)
C(13)	3854(2)	4445(1)	144(1)	39(1)
C(14)	4077(3)	3659(1)	295(1)	54(1)
C(15)	3173(4)	3061(1)	83(1)	66(1)
C(16)	2017(4)	3227(2)	-293(1)	57(1)
C(17)	1779(3)	4002(2)	-448(1)	55(1)
C(18)	2680(3)	4604(1)	-231(1)	47(1)
O(6)	7333(2)	7325(1)	3550(1)	52(1)
O(7)	7298(2)	6212(1)	3043(1)	34(1)
O(8)	10655(2)	5134(1)	2619(1)	49(1)
O(9)	9199(2)	4986(1)	1457(1)	42(1)
O(10)	9118(2)	3654(1)	1438(1)	37(1)
N(2)	8017(2)	4984(1)	2503(1)	30(1)
C(19)	3975(3)	7394(1)	3397(1)	43(1)

Anhang					
C(20)	4879(2)	6817(1)	3215(1)	39(1)	
C(21)	6622(2)	6833(1)	3296(1)	37(1)	
C(22)	9019(2)	6105(1)	3038(1)	36(1)	
C(23)	9286(2)	5363(1)	2695(1)	34(1)	
C(24)	8196(2)	4252(1)	2214(1)	29(1)	
C(25)	8883(2)	4365(1)	1662(1)	29(1)	
C(26)	9713(3)	3656(1)	899(1)	52(1)	
C(27)	9869(3)	6808(1)	2775(1)	57(1)	
C(28A)	9448(6)	6861(3)	2161(2)	45(1)	
C(29A)	8884(7)	7536(3)	1973(2)	58(1)	
C(27B)	9869(3)	6808(1)	2775(1)	57(1)	
C(28B)	8915(6)	7195(3)	2345(2)	44(1)	
C(29B)	9598(10)	7233(4)	1882(3)	81(2)	
C(30)	9665(2)	5936(1)	3602(1)	39(1)	
C(31)	8869(2)	5249(1)	3877(1)	36(1)	
C(32)	9318(3)	4468(1)	3771(1)	43(1)	
C(33)	8556(3)	3836(1)	4015(1)	52(1)	
C(34)	7357(3)	3966(2)	4374(1)	55(1)	
C(35)	6895(3)	4733(2)	4489(1)	51(1)	

Bindungslängen [Å]				
O(1)-C(3)	1.198(3)	O(7)-C(21)	1.348(2)	
O(2)-C(3)	1.351(2)	O(7)-C(22)	1.458(2)	
O(2)-C(4)	1.457(2)	O(8)-C(23)	1.229(2)	
O(3)-C(5)	1.223(2)	O(9)-C(25)	1.193(2)	
O(4)-C(7)	1.202(2)	O(10)-C(25)	1.336(2)	
O(5)-C(7)	1.330(2)	O(10)-C(26)	1.443(2)	
O(5)-C(8)	1.449(3)	N(2)-C(23)	1.333(2)	
N(1)-C(5)	1.341(2)	N(2)-C(24)	1.438(2)	
N(1)-C(6)	1.438(2)	C(19)-C(20)	1.315(3)	
C(1)-C(2)	1.320(3)	C(20)-C(21)	1.481(3)	
C(2)-C(3)	1.472(3)	C(22)-C(27)	1.533(3)	
C(4)-C(12)	1.534(3)	C(22)-C(23)	1.533(3)	
	Anh	ang		
-------------	----------	---------------	----------	
C(4)-C(5)	1.536(2)	C(22)-C(30)	1.542(3)	
C(4)-C(9)	1.541(3)	C(24)-C(25)	1.513(2)	
C(6)-C(7)	1.510(2)	C(27)-C(28A)	1.584(5)	
C(9)-C(10)	1.499(4)	C(28A)-C(29A)	1.319(7)	
C(10)-C(11)	1.302(4)	C(28B)-C(29B)	1.298(8)	
C(12)-C(13)	1.501(3)	C(30)-C(31)	1.504(3)	
C(13)-C(14)	1.389(3)	C(31)-C(32)	1.392(3)	
C(13)-C(18)	1.389(3)	C(31)-C(36)	1.396(3)	
C(14)-C(15)	1.369(4)	C(32)-C(33)	1.385(3)	
C(15)-C(16)	1.382(4)	C(33)-C(34)	1.370(4)	
C(16)-C(17)	1.376(4)	C(34)-C(35)	1.377(3)	
C(17)-C(18)	1.377(3)	C(35)-C(36)	1.385(3)	
O(6)-C(21)	1.203(2)			

Bindungswinkel [°]			
C(3)-O(2)-C(4)	121.57(15)	O(2)-C(4)-C(5)	104.95(14)
C(7)-O(5)-C(8)	115.13(18)	C(12)-C(4)-C(5)	109.46(15)
C(5)-N(1)-C(6)	120.40(15)	O(2)-C(4)-C(9)	111.72(16)
C(1)-C(2)-C(3)	120.5(2)	C(12)-C(4)-C(9)	111.27(17)
O(1)-C(3)-O(2)	124.5(2)	C(5)-C(4)-C(9)	107.47(17)
O(1)-C(3)-C(2)	125.7(2)	O(3)-C(5)-N(1)	123.01(16)
O(2)-C(3)-C(2)	109.77(17)	O(3)-C(5)-C(4)	119.43(17)
O(2)-C(4)-C(12)	111.67(16)	N(1)-C(5)-C(4)	117.55(15)
O(2)-C(4)-C(5)	104.95(14)	O(7)-C(22)-C(23)	104.55(14)
C(12)-C(4)-C(5)	109.46(15)	C(27)-C(22)-C(23)	108.47(18)
O(4)-C(7)-C(6)	125.40(18)	O(7)-C(22)-C(30)	111.41(17)
O(5)-C(7)-C(6)	110.56(15)	C(27)-C(22)-C(30)	111.95(16)
C(10)-C(9)-C(4)	114.14(19)	C(23)-C(22)-C(30)	108.31(15)
C(11)-C(10)-C(9)	124.9(3)	O(8)-C(23)-N(2)	122.92(18)
C(13)-C(12)-C(4)	115.22(16)	O(8)-C(23)-C(22)	118.73(17)
C(14)-C(13)-C(18)	117.7(2)	N(2)-C(23)-C(22)	118.33(16)
C(14)-C(13)-C(12)	121.2(2)	N(2)-C(24)-C(25)	113.32(14)
C(18)-C(13)-C(12)	121.13(19)	O(9)-C(25)-O(10)	124.67(16)

Anhang			
C(15)-C(14)-C(13)	121.2(2)	O(9)-C(25)-C(24)	126.12(16)
C(14)-C(15)-C(16)	120.5(2)	O(10)-C(25)-C(24)	109.20(14)
C(17)-C(16)-C(15)	119.1(2)	C(22)-C(27)-C(28A)	111.0(2)
C(16)-C(17)-C(18)	120.3(2)	C(29A)-C(28A)-C(27)	118.5(4)
C(17)-C(18)-C(13)	121.2(2)	C(31)-C(30)-C(22)	114.03(15)
C(21)-O(7)-C(22)	121.18(15)	C(32)-C(31)-C(36)	117.5(2)
C(25)-O(10)-C(26)	116.33(15)	C(32)-C(31)-C(30)	121.02(19)
C(23)-N(2)-C(24)	120.54(15)	C(36)-C(31)-C(30)	121.50(17)
C(19)-C(20)-C(21)	120.73(19)	C(33)-C(32)-C(31)	121.0(2)
O(6)-C(21)-O(7)	124.99(19)	C(34)-C(33)-C(32)	120.6(2)
O(6)-C(21)-C(20)	125.27(19)	C(33)-C(34)-C(35)	119.8(2)
O(7)-C(21)-C(20)	109.75(16)	C(34)-C(35)-C(36)	120.0(2)
O(7)-C(22)-C(27)	111.79(17)	C(35)-C(36)-C(31)	121.3(2)

Torsionswinkel [°]			
C(4)-O(2)-C(3)-O(1)	3.1(3)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	0.6(4)
C(4)-O(2)-C(3)-C(2)	-176.37(16)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-0.5(3)
C(1)-C(2)-C(3)-O(1)	-4.8(4)	C(12)-C(13)-C(18)-C(17)	178.9(2)
C(1)-C(2)-C(3)-O(2)	174.73(18)	C(22)-O(7)-C(21)-O(6)	-2.9(3)
C(3)-O(2)-C(4)-C(12)	-65.9(2)	C(22)-O(7)-C(21)-C(20)	177.21(17)
C(3)-O(2)-C(4)-C(5)	175.63(15)	C(19)-C(20)-C(21)-O(6)	4.4(4)
C(3)-O(2)-C(4)-C(9)	59.5(2)	C(19)-C(20)-C(21)-O(7)	-175.67(18)
C(6)-N(1)-C(5)-O(3)	4.8(3)	C(21)-O(7)-C(22)-C(27)	-60.6(2)
C(6)-N(1)-C(5)-C(4)	-174.52(15)	C(21)-O(7)-C(22)-C(23)	-177.71(15)
O(2)-C(4)-C(5)-O(3)	171.09(16)	C(21)-O(7)-C(22)-C(30)	65.5(2)
C(12)-C(4)-C(5)-O(3)	51.1(2)	C(24)-N(2)-C(23)-O(8)	3.1(3)
C(9)-C(4)-C(5)-O(3)	-69.9(2)	C(24)-N(2)-C(23)-C(22)	-175.24(15)
O(2)-C(4)-C(5)-N(1)	-9.6(2)	O(7)-C(22)-C(23)-O(8)	179.51(18)
C(12)-C(4)-C(5)-N(1)	-129.54(17)	C(27)-C(22)-C(23)-O(8)	60.1(2)
C(9)-C(4)-C(5)-N(1)	109.50(19)	C(30)-C(22)-C(23)-O(8)	-61.6(2)
C(5)-N(1)-C(6)-C(7)	80.38(19)	O(7)-C(22)-C(23)-N(2)	-2.1(2)
C(8)-O(5)-C(7)-O(4)	2.2(3)	C(27)-C(22)-C(23)-N(2)	-121.53(19)
C(8)-O(5)-C(7)-C(6)	-179.59(19)	C(30)-C(22)-C(23)-N(2)	116.77(19)

N(1)-C(6)-C(7)-O(4)	-13.3(2)	C(23)-N(2)-C(24)-C(25)	-72.6(2)
N(1)-C(6)-C(7)-O(5)	168.57(15)	C(26)-O(10)-C(25)-O(9)	-3.7(3)
O(2)-C(4)-C(9)-C(10)	49.0(2)	C(26)-O(10)-C(25)-C(24)	177.62(16)
C(12)-C(4)-C(9)-C(10)	174.53(19)	N(2)-C(24)-C(25)-O(9)	-3.3(3)
C(5)-C(4)-C(9)-C(10)	-65.6(2)	N(2)-C(24)-C(25)-O(10)	175.41(15)
C(4)-C(9)-C(10)-C(11)	-114.2(3)	O(7)-C(22)-C(27)-C(28A)	-65.9(3)
O(2)-C(4)-C(12)-C(13)	-52.9(2)	C(23)-C(22)-C(27)-C(28A)	48.8(3)
C(5)-C(4)-C(12)-C(13)	62.9(2)	C(30)-C(22)-C(27)-C(28A)	168.3(2)
C(9)-C(4)-C(12)-C(13)	-178.48(18)	C(22)-C(27)-C(28A)-C(29A)	125.9(4)
C(4)-C(12)-C(13)-C(14)	-85.3(2)	O(7)-C(22)-C(30)-C(31)	54.0(2)
C(4)-C(12)-C(13)-C(18)	95.3(2)	C(27)-C(22)-C(30)-C(31)	-179.97(18)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	0.0(4)	C(23)-C(22)-C(30)-C(31)	-60.4(2)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-179.4(2)	C(22)-C(30)-C(31)-C(32)	81.5(2)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.4(4)	C(22)-C(30)-C(31)-C(36)	-97.6(2)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.3(4)	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	0.8(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.2(4)	C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	-178.34(19)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-1.0(3)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	-0.4(3)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0.6(3)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	-0.1(3)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	0.1(3)	C(30)-C(31)-C(36)-C(35)	179.04(18)

Anhang

# 12.2 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 3g

: Kristalldaten <b>3g</b>	
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>
Molare Masse	321.36 g/mol
Kristallsystem	triklinik
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 6.1078(3) \text{ Å}$ $\alpha = 86.297(3)^{\circ}$
	b = 10.1201(6) Å $\beta$ = 82.531(3)°
	$c = 25.1187 (8)$ $\gamma = 84.587(3)^{\circ}$
Volumen	838.00(8) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	8
Dichte	1.274 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$0.086 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	340
Kristallgröße	0.53 x 0.23 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Indexbereich	-8<=h<=8,-14<=k<=14,-19<=1<=19
Zahl der gesamten Reflexe	18096
Zahl der unabhängigen Reflexe	4954 [R(int) = 0.0343]
Zahl der beobachteten Reflexe	3426 [I>2σ(I)]
Absorptionskorrektur	numerisch
Max. und min. Transmission	0.9925 und 0.9561
Verfeinerungsmethode	"Full-matrix least-squares" on F <sup>2</sup>
"Goodness-of-fit	0.923
Endgültige R Indices [I>2 $\sigma$ (I)]	$R1 = 0.0441, \omega R2 = 0.1215$
R Indices (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0760, \omega R2 = 0.1433$

Anł	nang
-----	------

y	Z	U(eq)
22(7(1)		· 1′
330/(1)	-474(1)	17(1)
5321(1)	-1199(1)	24(1)
576(1)	1032(1)	25(1)
2235(1)	1221(1)	19(1)
4461(1)	-1009(1)	17(1)
4566(1)	-1293(1)	22(1)
3682(1)	-956(1)	23(1)
2523(1)	-293(1)	20(1)
2194(1)	-300(1)	16(1)
1600(1)	727(1)	17(1)
1175(1)	-1050(1)	19(1)
1611(1)	-2115(1)	19(1)
1343(1)	-2596(1)	23(1)
1709(1)	-3582(1)	30(1)
2353(2)	-4108(1)	33(1)
2628(2)	-3639(1)	34(1)
2257(1)	-2652(1)	27(1)
1861(1)	2246(1)	23(1)
2549(1)	2936(1)	22(1)
3855(1)	3172(1)	26(1)
4532(2)	3725(1)	33(1)
3918(2)	4053(1)	40(1)
2622(2)	3845(1)	44(1)
1935(2)	3285(1)	35(1)
	3367(1)         5321(1)         576(1)         2235(1)         4461(1)         4566(1)         3682(1)         2523(1)         2194(1)         1600(1)         1175(1)         1611(1)         1343(1)         1709(1)         2353(2)         2628(2)         2257(1)         1861(1)         2549(1)         3855(1)         4532(2)         3918(2)         2622(2)         1935(2)	3367(1) $-474(1)$ $5321(1)$ $-1199(1)$ $576(1)$ $1032(1)$ $2235(1)$ $1221(1)$ $4461(1)$ $-1009(1)$ $4461(1)$ $-1009(1)$ $4566(1)$ $-1293(1)$ $3682(1)$ $-956(1)$ $2523(1)$ $-293(1)$ $2523(1)$ $-293(1)$ $2523(1)$ $-293(1)$ $2194(1)$ $-300(1)$ $1600(1)$ $727(1)$ $1175(1)$ $-1050(1)$ $1611(1)$ $-2115(1)$ $1343(1)$ $-2596(1)$ $1709(1)$ $-3582(1)$ $2353(2)$ $-4108(1)$ $2628(2)$ $-3639(1)$ $2257(1)$ $-2652(1)$ $1861(1)$ $2246(1)$ $2549(1)$ $2936(1)$ $3855(1)$ $3172(1)$ $4532(2)$ $3725(1)$ $3918(2)$ $4053(1)$ $2622(2)$ $3845(1)$ $1935(2)$ $3285(1)$

Anhang			
Bindungslängen [Å]			
O(1)-C(1)	1.3529(15)	C(8)-C(13)	1.3894(16)
O(1)-C(5)	1.4596(12)	C(8)-C(9)	1.3939(17)
O(2)-C(1)	1.2106(13)	C(9)-C(10)	1.3867(19)
O(3)-C(6)	1.2309(14)	C(10)-C(11)	1.387(2)
N(1)-C(6)	1.3333(15)	C(11)-C(12)	1.380(2)
N(1)-C(14)	1.4672(16)	C(12)-C(13)	1.388(2)
C(1)-C(2)	1.4567(16)	C(14)-C(15)	1.5085(18)
C(2)-C(3)	1.3300(17)	C(15)-C(20)	1.3879(18)
C(3)-C(4)	1.4839(18)	C(15)-C(16)	1.3932(18)
C(4)-C(5)	1.5377(16)	C(16)-C(17)	1.387(2)
C(5)-C(7)	1.5386(17)	C(17)-C(18)	1.379(2)
C(5)-C(6)	1.5397(17)	C(18)-C(19)	1.372(3)
C(7)-C(8)	1.5094(17)	C(19)-C(20)	1.392(2)
Bindungswinkel [°]			
C(1)-O(1)-C(5)	122.83(9)	C(13)-C(8)-C(9)	118.13(11)
C(6)-N(1)-C(14)	122.35(10)	C(13)-C(8)-C(7)	120.81(11)
O(2)-C(1)-O(1)	117.61(10)	C(9)-C(8)-C(7)	121.04(10)
O(2)-C(1)-C(2)	123.60(11)	C(10)-C(9)-C(8)	120.93(11)
O(1)-C(1)-C(2)	118.75(10)	C(9)-C(10)-C(11)	120.24(13)
C(3)-C(2)-C(1)	121.33(11)	C(12)-C(11)-C(10)	119.33(13)
C(2)-C(3)-C(4)	122.29(11)	C(11)-C(12)-C(13)	120.42(13)
C(3)-C(4)-C(5)	113.64(9)	C(12)-C(13)-C(8)	120.95(12)
O(1)-C(5)-C(4)	113.00(9)	N(1)-C(14)-C(15)	110.64(10)
O(1)-C(5)-C(7)	107.83(9)	C(20)-C(15)-C(16)	118.66(13)
C(4)-C(5)-C(7)	114.11(9)	C(20)-C(15)-C(14)	120.75(12)
O(1)-C(5)-C(6)	106.23(9)	C(16)-C(15)-C(14)	120.39(11)
C(4)-C(5)-C(6)	107.77(9)	C(17)-C(16)-C(15)	120.34(12)
C(7)-C(5)-C(6)	107.47(10)	C(18)-C(17)-C(16)	120.39(14)
O(3)-C(6)-N(1)	124.56(11)	C(19)-C(18)-C(17)	119.80(15)
O(3)-C(6)-C(5)	118.32(10)	C(18)-C(19)-C(20)	120.27(14)
N(1)-C(6)-C(5)	117.12(10)	C(15)-C(20)-C(19)	120.50(14)
C(8)-C(7)-C(5)	115.70(10)		

Torsionswinkel [°]			
C(5)-O(1)-C(1)-O(2)	-172.15(10)	C(6)-C(5)-C(7)-C(8)	-176.23(9)
C(5)-O(1)-C(1)-C(2)	10.08(16)	C(5)-C(7)-C(8)-C(13)	90.42(14)
O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-170.78(12)	C(5)-C(7)-C(8)-C(9)	-91.47(14)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	6.84(18)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	0.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.44(19)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-178.08(12)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-18.37(17)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.1(2)
C(1)-O(1)-C(5)-C(4)	-29.33(15)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.2(2)
C(1)-O(1)-C(5)-C(7)	97.74(12)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.5(2)
C(1)-O(1)-C(5)-C(6)	-147.29(10)	C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-0.4(2)
C(3)-C(4)-C(5)-O(1)	31.81(14)	C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	0.2(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(7)	-91.86(12)	C(7)-C(8)-C(13)-C(12)	178.34(13)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	148.87(10)	C(6)-N(1)-C(14)-C(15)	-86.41(14)
C(14)-N(1)-C(6)-O(3)	-7.69(19)	N(1)-C(14)-C(15)-C(20)	93.08(14)
C(14)-N(1)-C(6)-C(5)	172.82(10)	N(1)-C(14)-C(15)-C(16)	-81.75(14)
O(1)-C(5)-C(6)-O(3)	-178.69(10)	C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.5(2)
C(4)-C(5)-C(6)-O(3)	59.93(14)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	173.46(12)
C(7)-C(5)-C(6)-O(3)	-63.47(14)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.4(2)
O(1)-C(5)-C(6)-N(1)	0.84(14)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	1.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)-N(1)	-120.54(11)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.5(3)
C(7)-C(5)-C(6)-N(1)	116.05(11)	C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	1.1(2)
O(1)-C(5)-C(7)-C(8)	-62.08(12)	C(14)-C(15)-C(20)-C(19)	-173.81(14)
C(4)-C(5)-C(7)-C(8)	64.34(13)	C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	0.4(3)

# 12.3 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 4

Kristalldaten 4		
Summenformel	$C_{22}H_{23}NO_4S$	
Molare Masse	397.47 g/mol	$\rangle$
Kristallsystem	monoklin	HN
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Gitterkonstanten	a = 17.6264(7)  Å	$\alpha = 90^{\circ}$
	b = 13.6851(6)  Å	$\beta = 100.641(2)^{\circ}$
	c = 25.3138(10) Å	$\gamma = 90^{\circ}$
Volumen	6001.2(4) Å <sup>3</sup>	
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	8	
Dichte	$1.320 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0.190 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2520	
Kristallgröße	0.41 x 0.27 x 0.06 mm	n <sup>3</sup>
Indexbereich	-20<=h<=23,-18<=k<	<=17,-33<=1<=33
Zahl der gesamten Reflexe	66545	
Zahl der unabhängigen Reflexe	14574 [R(int) = 0.073	51]
Zahl der beobachteten Reflexe	8170 [I>2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Max. und min. Transmission	0.9880 und 0.9266	
Verfeinerungsmethode	"Full-matrix least-squ	uares" on $F^2$
"Goodness-of-fit	1.003	
Endgültige R Indices [I>2 $\sigma$ (I)]	$R1 = 0.0549, \omega R2 = 0$	).1218
R Indices (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1243, \omega R2 = 0.0000$	).1557

Anhang	5
--------	---

Atomkoordinaten (x $10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkparameter (Å <sup>2</sup> x $10^3$ )				
	Х	у	Z	U(eq)
<b>S</b> (1)	3809(1)	976(1)	2163(1)	27(1)
S(1B)	4003(7)	1352(10)	2421(5)	44(3)
N(1)	1223(1)	2375(2)	2942(1)	23(1)
O(1)	1417(1)	930(1)	2243(1)	21(1)
O(2)	1410(1)	1288(1)	1396(1)	32(1)
O(3)	4143(1)	2837(2)	2205(1)	43(1)
O(3B)	3792(17)	2700(20)	1689(12)	45(7)
O(4)	2159(1)	1755(1)	3593(1)	29(1)
C(1)	3048(1)	1505(2)	2463(1)	24(1)
C(2)	2424(2)	2018(2)	2053(1)	30(1)
C(3)	1731(1)	1383(2)	1855(1)	24(1)
C(4)	1870(1)	841(2)	2788(1)	20(1)
C(5)	2713(1)	685(2)	2757(1)	23(1)
C(6)	4349(2)	2040(2)	2092(1)	32(1)
C(7)	5100(2)	1865(3)	1912(1)	44(1)
C(8)	1760(1)	1720(2)	3141(1)	20(1)
C(9)	1082(2)	3252(2)	3232(1)	28(1)
C(10)	316(2)	3278(2)	3411(1)	27(1)
C(11)	124(2)	4127(2)	3654(1)	41(1)
C(12)	-569(2)	4210(3)	3832(1)	51(1)
C(13)	-1077(2)	3448(3)	3779(1)	43(1)
C(14)	-896(2)	2599(3)	3538(1)	44(1)
C(15)	-201(2)	2516(2)	3354(1)	37(1)
C(16)	1560(1)	-79(2)	3026(1)	24(1)
C(17)	765(1)	-22(2)	3165(1)	25(1)
C(18)	683(2)	3(2)	3700(1)	35(1)
C(19)	-40(2)	-11(3)	3842(1)	46(1)
C(20)	-691(2)	-42(2)	3448(1)	44(1)
C(21)	-624(2)	-51(2)	2911(1)	37(1)
C(22)	99(2)	-48(2)	2773(1)	29(1)
S(2)	12391(1)	3742(1)	602(1)	36(1)

Anhang				
N(2)	9721(1)	2416(2)	1219(1)	22(1)
O(5)	9796(1)	3942(1)	596(1)	22(1)
O(6)	9513(1)	3808(1)	-278(1)	31(1)
O(7)	12149(1)	2731(2)	-302(1)	65(1)
O(8)	10641(1)	3012(1)	1891(1)	26(1)
C(23)	11378(1)	3471(2)	603(1)	24(1)
C(24)	10846(2)	3741(2)	80(1)	31(1)
C(25)	10009(2)	3810(2)	117(1)	24(1)
C(26)	10329(1)	3994(2)	1110(1)	21(1)
C(27)	11169(1)	4115(2)	1045(1)	24(1)
C(28)	12598(2)	3228(3)	3(1)	43(1)
C(29)	13394(2)	3501(3)	-81(1)	64(1)
C(30)	10234(1)	3072(2)	1438(1)	20(1)
C(31)	9584(1)	1500(2)	1481(1)	27(1)
C(32)	8807(1)	1462(2)	1646(1)	25(1)
C(33)	8278(2)	751(2)	1451(1)	39(1)
C(34)	7573(2)	700(3)	1617(1)	51(1)
C(35)	7392(2)	1364(3)	1978(1)	48(1)
C(36)	7912(2)	2079(3)	2172(1)	52(1)
C(37)	8615(2)	2128(2)	2009(1)	43(1)
C(38)	10091(1)	4892(2)	1405(1)	24(1)
C(39)	9326(1)	4828(2)	1589(1)	24(1)
C(40)	9302(2)	4664(2)	2126(1)	28(1)
C(41)	8613(2)	4633(2)	2310(1)	36(1)
C(42)	7927(2)	4762(2)	1957(1)	39(1)
C(43)	7939(2)	4914(2)	1418(1)	42(1)
C(44)	8627(2)	4952(2)	1237(1)	34(1)
S(3)	-619(1)	8512(1)	1022(1)	36(1)
N(3)	2064(1)	7534(2)	424(1)	24(1)
O(9)	1948(1)	9034(1)	1058(1)	25(1)
O(10)	2224(1)	8796(1)	1926(1)	31(1)
O(11)	-207(1)	7097(2)	1716(1)	48(1)
O(12)	1209(1)	8173(1)	-268(1)	33(1)
C(45)	406(1)	8441(2)	1020(1)	26(1)

Anhang					
C(46)	887(2)	8785(2)	1546(1)	28(1)	
C(47)	1728(2)	8857(2)	1534(1)	24(1)	
C(48)	1425(1)	9095(2)	540(1)	24(1)	
C(49)	576(1)	9127(2)	585(1)	29(1)	
C(50)	-730(2)	7622(2)	1512(1)	37(1)	
C(51)	-1523(2)	7609(3)	1644(1)	54(1)	
C(52)	1567(1)	8207(2)	201(1)	23(1)	
C(53)	2273(2)	6699(2)	126(1)	29(1)	
C(54)	3010(2)	6886(2)	-85(1)	28(1)	
C(55)	3713(2)	6922(2)	264(1)	40(1)	
C(56)	4386(2)	7103(3)	78(1)	49(1)	
C(57)	4369(2)	7246(3)	-461(1)	49(1)	
C(58)	3671(2)	7221(3)	-815(1)	47(1)	
C(59)	2997(2)	7047(2)	-627(1)	37(1)	
C(60)	1635(2)	10038(2)	272(1)	28(1)	
C(61)	2475(2)	10185(2)	259(1)	29(1)	
C(62)	2886(2)	10919(2)	571(1)	39(1)	
C(63)	3649(2)	11104(3)	551(1)	48(1)	
C(64)	4027(2)	10549(3)	227(1)	49(1)	
C(65)	3639(2)	9787(3)	-69(1)	49(1)	
C(66)	2871(2)	9622(2)	-61(1)	38(1)	

Bindungslängen [Å]			
S(1)-C(6)	1.766(3)	S(2)-C(23)	1.824(3)
S(1)-C(1)	1.810(3)	N(2)-C(30)	1.322(3)
S(1B)-C(6)	1.463(13)	N(2)-C(31)	1.458(3)
S(1B)-C(1)	1.719(12)	O(5)-C(25)	1.344(3)
N(1)-C(8)	1.334(3)	O(5)-C(26)	1.460(3)
N(1)-C(9)	1.452(3)	O(6)-C(25)	1.200(3)
O(1)-C(3)	1.363(3)	O(7)-C(28)	1.209(4)
O(1)-C(4)	1.465(3)	O(8)-C(30)	1.238(3)
O(2)-C(3)	1.201(3)	C(23)-C(24)	1.520(3)
O(3)-C(6)	1.202(3)	C(23)-C(27)	1.522(3)

Anhang			
O(3B)-C(6)	1.57(3)	C(24)-C(25)	1.499(4)
O(4)-C(8)	1.227(3)	C(26)-C(27)	1.528(3)
C(1)-C(5)	1.524(3)	C(26)-C(30)	1.536(3)
C(1)-C(2)	1.537(3)	C(26)-C(38)	1.537(3)
C(2)-C(3)	1.508(4)	C(28)-C(29)	1.503(4)
C(4)-C(5)	1.517(3)	C(31)-C(32)	1.504(4)
C(4)-C(8)	1.532(3)	C(32)-C(33)	1.374(4)
C(4)-C(16)	1.540(3)	C(32)-C(37)	1.380(4)
C(6)-C(7)	1.498(4)	C(33)-C(34)	1.385(4)
C(9)-C(10)	1.501(4)	C(34)-C(35)	1.368(5)
C(10)-C(15)	1.374(4)	C(35)-C(36)	1.368(5)
C(10)-C(11)	1.385(4)	C(36)-C(37)	1.379(4)
C(11)-C(12)	1.383(4)	C(38)-C(39)	1.508(3)
C(12)-C(13)	1.365(5)	C(39)-C(40)	1.386(3)
C(13)-C(14)	1.377(4)	C(39)-C(44)	1.391(3)
C(14)-C(15)	1.394(4)	C(40)-C(41)	1.379(4)
C(16)-C(17)	1.507(3)	C(41)-C(42)	1.375(4)
C(17)-C(18)	1.388(3)	C(42)-C(43)	1.385(4)
C(17)-C(22)	1.391(3)	C(43)-C(44)	1.373(4)
C(18)-C(19)	1.387(4)	S(3)-C(50)	1.774(3)
C(19)-C(20)	1.376(4)	S(3)-C(45)	1.810(3)
C(20)-C(21)	1.386(4)	N(3)-C(52)	1.322(3)
C(21)-C(22)	1.381(4)	N(3)-C(53)	1.453(3)
S(2)-C(28)	1.768(3)	O(9)-C(47)	1.355(3)
O(9)-C(48)	1.458(3)	C(54)-C(59)	1.386(4)
O(10)-C(47)	1.197(3)	C(55)-C(56)	1.377(4)
O(11)-C(50)	1.208(4)	C(56)-C(57)	1.374(4)
O(12)-C(52)	1.238(3)	C(57)-C(58)	1.382(4)
C(45)-C(46)	1.516(3)	C(58)-C(59)	1.380(4)
C(45)-C(49)	1.518(4)	C(60)-C(61)	1.500(4)
C(46)-C(47)	1.492(4)	C(61)-C(66)	1.394(4)
C(48)-C(49)	1.523(3)	C(61)-C(62)	1.396(4)
C(48)-C(52)	1.535(4)	C(62)-C(63)	1.378(4)
C(48)-C(60)	1.535(4)	C(63)-C(64)	1.377(5)

Anhang			
C(50)-C(51)	1.496(4)	C(64)-C(65)	1.389(5)
C(53)-C(54)	1.515(4)	C(65)-C(66)	1.376(4)
C(54)-C(55)	1.384(4)		
Bindungswinkel [°]			
C(6)-S(1)-C(1)	99.68(13)	S(1B)-C(6)-C(7)	123.8(6)
C(6)-S(1B)-C(1)	118.2(8)	O(3)-C(6)-O(3B)	56.7(11)
C(8)-N(1)-C(9)	122.8(2)	S(1B)-C(6)-O(3B)	117.7(12)
C(3)-O(1)-C(4)	119.53(18)	C(7)-C(6)-O(3B)	112.1(11)
C(5)-C(1)-C(2)	111.9(2)	O(3)-C(6)-S(1)	122.1(2)
C(5)-C(1)-S(1B)	114.4(5)	C(7)-C(6)-S(1)	115.0(2)
C(2)-C(1)-S(1B)	126.9(4)	O(3B)-C(6)-S(1)	104.8(11)
C(5)-C(1)-S(1)	107.17(17)	O(4)-C(8)-N(1)	124.7(2)
C(2)-C(1)-S(1)	113.08(17)	O(4)-C(8)-C(4)	117.5(2)
C(3)-C(2)-C(1)	113.3(2)	N(1)-C(8)-C(4)	117.69(19)
O(2)-C(3)-O(1)	117.8(2)	N(1)-C(9)-C(10)	114.8(2)
O(2)-C(3)-C(2)	126.3(2)	C(15)-C(10)-C(11)	118.1(3)
O(1)-C(3)-C(2)	115.8(2)	C(15)-C(10)-C(9)	124.4(2)
O(1)-C(4)-C(5)	109.43(18)	C(11)-C(10)-C(9)	117.4(3)
O(1)-C(4)-C(8)	112.20(18)	C(12)-C(11)-C(10)	121.1(3)
C(5)-C(4)-C(8)	111.8(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.6(3)
O(1)-C(4)-C(16)	105.38(18)	C(12)-C(13)-C(14)	119.1(3)
C(5)-C(4)-C(16)	109.12(19)	C(13)-C(14)-C(15)	120.4(3)
C(8)-C(4)-C(16)	108.71(19)	C(10)-C(15)-C(14)	120.7(3)
C(4)-C(5)-C(1)	113.2(2)	C(17)-C(16)-C(4)	117.5(2)
O(3)-C(6)-S(1B)	105.8(6)	C(18)-C(17)-C(22)	118.0(2)
O(3)-C(6)-C(7)	122.8(3)	C(18)-C(17)-C(16)	119.9(2)
C(22)-C(17)-C(16)	122.1(2)	C(35)-C(36)-C(37)	120.4(3)
C(19)-C(18)-C(17)	121.3(3)	C(36)-C(37)-C(32)	120.8(3)
C(20)-C(19)-C(18)	119.6(3)	C(39)-C(38)-C(26)	116.3(2)
C(19)-C(20)-C(21)	120.1(3)	C(40)-C(39)-C(44)	117.6(2)
C(22)-C(21)-C(20)	119.8(3)	C(40)-C(39)-C(38)	120.2(2)
C(21)-C(22)-C(17)	121.2(3)	C(44)-C(39)-C(38)	122.1(2)

	An	hang	
C(28) S(2) C(22)	106 12(12)	C(41) C(40) C(20)	121.6(2)
C(20)-S(2)-C(23)	100.15(15)	C(41)-C(40)-C(39)	121.0(2)
C(30)-N(2)-C(31)	123.3(2)	C(42)- $C(41)$ - $C(40)$	120.0(3)
C(25)-O(5)-C(26)	124.64(19)	C(41)- $C(42)$ - $C(43)$	119.2(3)
C(24)-C(23)-C(27)	107.7(2)	C(44)-C(43)-C(42)	120.6(3)
C(24)-C(23)-S(2)	113.30(18)	C(43)-C(44)-C(39)	121.0(3)
C(27)-C(23)-S(2)	104.71(16)	C(50)-S(3)-C(45)	101.78(14)
C(25)-C(24)-C(23)	114.7(2)	C(52)-N(3)-C(53)	122.6(2)
O(6)-C(25)-O(5)	118.0(2)	C(47)-O(9)-C(48)	124.90(19)
O(6)-C(25)-C(24)	121.4(2)	C(46)-C(45)-C(49)	107.0(2)
O(5)-C(25)-C(24)	120.4(2)	C(46)-C(45)-S(3)	112.15(18)
O(5)-C(26)-C(27)	112.71(18)	C(49)-C(45)-S(3)	107.43(17)
O(5)-C(26)-C(30)	108.99(18)	C(47)-C(46)-C(45)	113.5(2)
C(27)-C(26)-C(30)	110.6(2)	O(10)-C(47)-O(9)	117.7(2)
O(5)-C(26)-C(38)	106.47(18)	O(10)-C(47)-C(46)	123.7(2)
C(27)-C(26)-C(38)	108.8(2)	O(9)-C(47)-C(46)	118.6(2)
C(30)-C(26)-C(38)	109.11(19)	O(9)-C(48)-C(49)	113.69(19)
C(23)-C(27)-C(26)	112.8(2)	O(9)-C(48)-C(52)	108.40(19)
O(7)-C(28)-C(29)	124.5(3)	C(49)-C(48)-C(52)	109.2(2)
O(7)-C(28)-S(2)	123.9(2)	O(9)-C(48)-C(60)	106.37(19)
C(29)-C(28)-S(2)	111.6(2)	C(49)-C(48)-C(60)	109.2(2)
O(8)-C(30)-N(2)	125.3(2)	C(52)-C(48)-C(60)	109.9(2)
O(8)-C(30)-C(26)	116.9(2)	C(45)-C(49)-C(48)	111.4(2)
N(2)-C(30)-C(26)	117.81(19)	O(11)-C(50)-C(51)	124.6(3)
N(2)-C(31)-C(32)	113.1(2)	O(11)-C(50)-S(3)	122.3(2)
C(33)-C(32)-C(37)	118.2(3)	C(51)-C(50)-S(3)	113.1(2)
C(33)-C(32)-C(31)	121.1(3)	O(12)-C(52)-N(3)	124.3(2)
C(37)-C(32)-C(31)	120.6(2)	O(12)-C(52)-C(48)	117.3(2)
C(32)-C(33)-C(34)	120.9(3)	N(3)-C(52)-C(48)	118.5(2)
C(35)-C(34)-C(33)	120.2(3)	N(3)-C(53)-C(54)	111.5(2)
C(36)-C(35)-C(34)	119.5(3)	C(55)-C(54)-C(59)	118.4(3)
C(55)-C(54)-C(53)	120.4(2)	C(66)-C(61)-C(62)	117.5(3)
C(59)-C(54)-C(53)	121.1(2)	C(66)-C(61)-C(60)	122.7(3)
C(56)-C(55)-C(54)	120.9(3)	C(62)-C(61)-C(60)	119.8(3)
C(57)-C(56)-C(55)	120.3(3)	C(63)-C(62)-C(61)	121.3(3)

Anhang			
	110.5(2)		120.2(2)
C(56)-C(57)-C(58)	119.5(3)	C(64)-C(63)-C(62)	120.3(3)
C(59)-C(58)-C(57)	120.1(3)	C(63)-C(64)-C(65)	119.3(3)
C(58)-C(59)-C(54)	120.7(3)	C(66)-C(65)-C(64)	120.2(3)
C(61)-C(60)-C(48)	116.1(2)	C(65)-C(66)-C(61)	121.2(3)
Torsionswinkel [°]			
C(6)-S(1B)-C(1)-C(5)	172.9(7)	C(16)-C(4)-C(8)-O(4)	69.3(3)
C(6)-S(1B)-C(1)-C(2)	24.3(12)	O(1)-C(4)-C(8)-N(1)	7.4(3)
C(6)-S(1B)-C(1)-S(1)	92.4(11)	C(5)-C(4)-C(8)-N(1)	130.8(2)
C(6)-S(1)-C(1)-C(5)	-157.64(17)	C(16)-C(4)-C(8)-N(1)	-108.7(2)
C(6)-S(1)-C(1)-C(2)	78.6(2)	C(8)-N(1)-C(9)-C(10)	-112.4(3)
C(6)-S(1)-C(1)-S(1B)	-47.7(9)	N(1)-C(9)-C(10)-C(15)	5.3(4)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	-24.8(3)	N(1)-C(9)-C(10)-C(11)	-175.3(2)
S(1B)-C(1)-C(2)-C(3)	124.4(6)	C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.4(4)
S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	96.3(2)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-179.8(3)
C(4)-O(1)-C(3)-O(2)	166.4(2)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.0(5)
C(4)-O(1)-C(3)-C(2)	-17.7(3)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.0(5)
C(1)-C(2)-C(3)-O(2)	-134.6(3)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.5(5)
C(1)-C(2)-C(3)-O(1)	49.9(3)	C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-0.2(4)
C(3)-O(1)-C(4)-C(5)	-35.4(3)	C(9)-C(10)-C(15)-C(14)	179.2(3)
C(3)-O(1)-C(4)-C(8)	89.3(2)	C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	0.1(5)
C(3)-O(1)-C(4)-C(16)	-152.6(2)	O(1)-C(4)-C(16)-C(17)	-71.2(3)
O(1)-C(4)-C(5)-C(1)	58.1(3)	C(5)-C(4)-C(16)-C(17)	171.4(2)
C(8)-C(4)-C(5)-C(1)	-66.8(3)	C(8)-C(4)-C(16)-C(17)	49.3(3)
C(16)-C(4)-C(5)-C(1)	172.94(19)	C(4)-C(16)-C(17)-C(18)	-108.2(3)
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	-26.7(3)	C(4)-C(16)-C(17)-C(22)	75.4(3)
S(1B)-C(1)-C(5)-C(4)	180.0(5)	C(22)-C(17)-C(18)-C(19)	1.0(4)
S(1)-C(1)-C(5)-C(4)	-151.25(17)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-175.6(3)
C(1)-S(1B)-C(6)-O(3)	45.2(10)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-0.6(5)
C(1)-S(1B)-C(6)-C(7)	-164.7(5)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.6(5)
C(1)-S(1B)-C(6)-O(3B)	-15.0(17)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	1.3(5)
C(1)-S(1B)-C(6)-S(1)	-84.1(11)	C(20)-C(21)-C(22)-C(17)	-0.9(4)
C(1)-S(1)-C(6)-O(3)	-3.9(3)	C(18)-C(17)-C(22)-C(21)	-0.2(4)

C(1)-S(1)-C(6)-S(1B)	57.6(10)	C(16)-C(17)-C(22)-C(21)	176.3(2)
C(1)-S(1)-C(6)-C(7)	172.8(2)	C(28)-S(2)-C(23)-C(24)	-50.0(2)
C(1)-S(1)-C(6)-O(3B)	-63.6(12)	C(28)-S(2)-C(23)-C(27)	-167.09(18)
C(9)-N(1)-C(8)-O(4)	4.1(4)	C(27)-C(23)-C(24)-C(25)	-47.5(3)
C(9)-N(1)-C(8)-C(4)	-178.0(2)	S(2)-C(23)-C(24)-C(25)	-162.87(19)
O(1)-C(4)-C(8)-O(4)	-174.5(2)	C(26)-O(5)-C(25)-O(6)	-178.0(2)
C(5)-C(4)-C(8)-O(4)	-51.2(3)	C(26)-O(5)-C(25)-C(24)	-2.3(4)
C(23)-C(24)-C(25)-O(6)	-163.8(2)	C(44)-C(39)-C(40)-C(41)	-0.7(4)
C(23)-C(24)-C(25)-O(5)	20.7(4)	C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	177.8(2)
C(25)-O(5)-C(26)-C(27)	13.1(3)	C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	0.3(4)
C(25)-O(5)-C(26)-C(30)	-110.1(2)	C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	0.5(5)
C(25)-O(5)-C(26)-C(38)	132.3(2)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-1.1(5)
C(24)-C(23)-C(27)-C(26)	59.0(3)	C(42)-C(43)-C(44)-C(39)	0.8(5)
S(2)-C(23)-C(27)-C(26)	179.91(17)	C(40)-C(39)-C(44)-C(43)	0.1(4)
O(5)-C(26)-C(27)-C(23)	-42.3(3)	C(38)-C(39)-C(44)-C(43)	-178.3(3)
C(30)-C(26)-C(27)-C(23)	80.0(2)	C(50)-S(3)-C(45)-C(46)	-66.5(2)
C(38)-C(26)-C(27)-C(23)	-160.1(2)	C(50)-S(3)-C(45)-C(49)	176.24(18)
C(23)-S(2)-C(28)-O(7)	-5.8(4)	C(49)-C(45)-C(46)-C(47)	-55.1(3)
C(23)-S(2)-C(28)-C(29)	173.3(2)	S(3)-C(45)-C(46)-C(47)	-172.62(18)
C(31)-N(2)-C(30)-O(8)	-2.3(4)	C(48)-O(9)-C(47)-O(10)	177.7(2)
C(31)-N(2)-C(30)-C(26)	178.7(2)	C(48)-O(9)-C(47)-C(46)	-4.5(3)
O(5)-C(26)-C(30)-O(8)	-178.9(2)	C(45)-C(46)-C(47)-O(10)	-154.6(3)
C(27)-C(26)-C(30)-O(8)	56.7(3)	C(45)-C(46)-C(47)-O(9)	27.8(3)
C(38)-C(26)-C(30)-O(8)	-63.0(3)	C(47)-O(9)-C(48)-C(49)	10.7(3)
O(5)-C(26)-C(30)-N(2)	0.2(3)	C(47)-O(9)-C(48)-C(52)	-111.0(2)
C(27)-C(26)-C(30)-N(2)	-124.2(2)	C(47)-O(9)-C(48)-C(60)	130.9(2)
C(38)-C(26)-C(30)-N(2)	116.1(2)	C(46)-C(45)-C(49)-C(48)	61.1(3)
C(30)-N(2)-C(31)-C(32)	111.3(3)	S(3)-C(45)-C(49)-C(48)	-178.26(18)
N(2)-C(31)-C(32)-C(33)	120.6(3)	O(9)-C(48)-C(49)-C(45)	-39.7(3)
N(2)-C(31)-C(32)-C(37)	-61.1(3)	C(52)-C(48)-C(49)-C(45)	81.5(3)
C(37)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.4(4)	C(60)-C(48)-C(49)-C(45)	-158.3(2)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	178.0(3)	C(45)-S(3)-C(50)-O(11)	-6.0(3)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0.2(5)	C(45)-S(3)-C(50)-C(51)	173.1(2)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	0.3(5)	C(53)-N(3)-C(52)-O(12)	3.4(4)

C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	-0.5(5)	C(53)-N(3)-C(52)-C(48)	-176.1(2)
C(35)-C(36)-C(37)-C(32)	0.3(5)	O(9)-C(48)-C(52)-O(12)	-175.2(2)
C(33)-C(32)-C(37)-C(36)	0.1(4)	C(49)-C(48)-C(52)-O(12)	60.5(3)
C(31)-C(32)-C(37)-C(36)	-178.2(3)	C(60)-C(48)-C(52)-O(12)	-59.3(3)
O(5)-C(26)-C(38)-C(39)	68.3(2)	O(9)-C(48)-C(52)-N(3)	4.4(3)
C(27)-C(26)-C(38)-C(39)	-170.0(2)	C(49)-C(48)-C(52)-N(3)	-119.9(2)
C(30)-C(26)-C(38)-C(39)	-49.2(3)	C(60)-C(48)-C(52)-N(3)	120.3(2)
C(26)-C(38)-C(39)-C(40)	103.8(3)	C(52)-N(3)-C(53)-C(54)	95.8(3)
C(26)-C(38)-C(39)-C(44)	-77.8(3)	N(3)-C(53)-C(54)-C(55)	71.0(3)
N(3)-C(53)-C(54)-C(59)	-107.4(3)	C(52)-C(48)-C(60)-C(61)	-67.8(3)
C(59)-C(54)-C(55)-C(56)	-0.8(5)	C(48)-C(60)-C(61)-C(66)	70.1(3)
C(53)-C(54)-C(55)-C(56)	-179.3(3)	C(48)-C(60)-C(61)-C(62)	-111.0(3)
C(54)-C(55)-C(56)-C(57)	-0.3(5)	C(66)-C(61)-C(62)-C(63)	2.1(4)
C(55)-C(56)-C(57)-C(58)	0.8(6)	C(60)-C(61)-C(62)-C(63)	-176.9(3)
C(56)-C(57)-C(58)-C(59)	-0.4(5)	C(61)-C(62)-C(63)-C(64)	-1.3(5)
C(57)-C(58)-C(59)-C(54)	-0.7(5)	C(62)-C(63)-C(64)-C(65)	-1.6(5)
C(55)-C(54)-C(59)-C(58)	1.2(4)	C(63)-C(64)-C(65)-C(66)	3.6(5)
C(53)-C(54)-C(59)-C(58)	179.7(3)	C(64)-C(65)-C(66)-C(61)	-2.8(5)
O(9)-C(48)-C(60)-C(61)	49.4(3)	C(62)-C(61)-C(66)-C(65)	0.0(4)
C(49)-C(48)-C(60)-C(61)	172.5(2)	C(60)-C(61)-C(66)-C(65)	178.9(3)

Anhang

# 12.4 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 10i

Kristalldaten 10i		
Summenformel	$C_{16}H_{21}NO_2S$	
Molare Masse	291.40 g/mol	0 0
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	S <sup>1</sup> H
Gitterkonstanten	a = 8.8447(4)  Å	$\alpha = 97.791(2)^{\circ}$
	b = 8.9961(4)  Å	$\beta=109.282(2)^\circ$
	c = 10.7392 (4) Å	$\gamma = 103.795(2)^\circ$
Volumen	761.59(6) Å <sup>3</sup>	
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2	
Dichte	1.271 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$0.214 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	312	
Kristallgröße	0.73 x 0.68 x 0.58 mm	3
Indexbereich	-16<=h<=14,-16<=k<=	=16,-19<=1<=17
Zahl der gesamten Reflexe	43159	
Zahl der unabhängigen Reflexe	9516 [R(int) = 0.0214]	
Zahl der beobachteten Reflexe	8077 [I>2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Max. und min. Transmission	0.8857 und 0.8589	
Verfeinerungsmethode	"Full-matrix least-squa	ares" on $F^2$
"Goodness-of-fit	1.059	
Endgültige R Indices [I>2 $\sigma$ (I)]	$R1 = 0.0301, \omega R2 = 0.$	0867
R Indices (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0387, \omega R2 = 0.$	0948

Anhan	g	
-------	---	--

Atomkoordinaten (x $10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkparameter (Å <sup>2</sup> x $10^3$ )				
	х	У	Z	U(eq)
S(1)	6487(1)	6087(1)	1816(1)	20(1)
<b>O</b> (1)	9095(1)	7632(1)	5681(1)	20(1)
O(2)	4068(1)	6712(1)	4819(1)	25(1)
N(1)	6317(1)	7189(1)	4136(1)	16(1)
C(1)	8469(1)	6731(1)	3292(1)	18(1)
C(2)	7830(1)	6661(1)	4445(1)	16(1)
C(3)	5260(1)	6849(1)	2687(1)	17(1)
C(4)	5576(1)	6993(1)	5079(1)	18(1)
C(5)	6818(1)	7236(1)	6473(1)	18(1)
C(6)	8536(1)	7619(1)	6727(1)	19(1)
C(7)	9722(1)	8012(1)	8044(1)	26(1)
C(8)	9171(1)	7981(1)	9114(1)	30(1)
C(9)	7459(1)	7565(1)	8880(1)	28(1)
C(10)	6292(1)	7205(1)	7564(1)	23(1)
C(11)	9584(1)	8372(1)	3416(1)	23(1)
C(12)	9402(1)	5516(1)	3194(1)	28(1)
C(13)	4673(1)	8220(1)	2158(1)	20(1)
C(14)	3540(1)	8697(1)	2847(1)	27(1)
C(15)	3618(1)	7589(1)	634(1)	34(1)
C(16)	6120(1)	9663(1)	2356(1)	31(1)

	Ai	nhang	
Bindungslängen [Å]			
S(1)-C(1)	1.8312(5)	C(3)-C(13)	1.5536(7)
S(1)-C(3)	1.8368(5)	C(4)-C(5)	1.4848(7)
O(1)-C(6)	1.3684(6)	C(5)-C(6)	1.3972(7)
O(1)-C(2)	1.4200(6)	C(5)-C(10)	1.3979(7)
O(2)-C(4)	1.2229(6)	C(6)-C(7)	1.3909(8)
N(1)-C(4)	1.3857(6)	C(7)-C(8)	1.3893(9)
N(1)-C(3)	1.4708(6)	C(8)-C(9)	1.3966(11)
N(1)-C(2)	1.4757(6)	C(9)-C(10)	1.3862(9)
C(1)-C(2)	1.5235(6)	C(13)-C(16)	1.5238(8)
C(1)-C(11)	1.5283(8)	C(13)-C(14)	1.5319(8)
C(1)-C(12)	1.5309(7)	C(13)-C(15)	1.5357(9)
Bindungswinkel [°]			
$\frac{C(1)-S(1)-C(3)}{C(1)-S(1)-C(3)}$	96.00(2)	O(2) - C(4) - C(5)	122 70(4)
C(1)-S(1)-C(3)	111 27(4)	N(1)-C(4)-C(5)	122.79(4) 112.88( $4$ )
C(0)-O(1)-C(2)	111.27(4) 110.01(4)	$\Gamma(1)$ - $C(4)$ - $C(5)$	112.00(4)
C(4) - N(1) - C(3)	119.91(4)	C(6) - C(5) - C(10)	119.04(3)
C(4)-N(1)-C(2)	112.33(4) 115.28(4)	C(0) - C(3) - C(4)	120.00(4) 120.17(5)
C(3)-N(1)-C(2)	113.28(4)	C(10)-C(3)-C(4)	110.17(5)
C(2)-C(1)-C(11)	112.09(4)	O(1)-C(0)-C(7)	110.23(3)
C(2)- $C(1)$ - $C(12)$	110.18(5)	O(1)-C(0)-C(3)	120.03(4)
C(11)-C(1)-C(12)	101.00(2)	C(7)-C(0)-C(3)	121.11(3)
C(2)-C(1)-S(1)	101.09(3)	C(8)-C(7)-C(0)	118.80(0)
C(11)-C(1)-S(1)	113.39(4)	C(7) - C(8) - C(9)	120.94(6)
C(12)-C(1)-S(1)	107.87(4)	C(10)-C(9)-C(8)	119.56(5)
O(1)-C(2)-N(1)	109.74(4)	C(9)-C(10)-C(5)	120.45(6)
O(1)-C(2)-C(1)	110.17(4)	C(16)-C(13)-C(14)	109.32(5)
N(1)-C(2)-C(1)	109.79(4)	C(16)-C(13)-C(15)	108.85(6)
N(1)-C(3)-C(13)	116.61(4)	C(14)-C(13)-C(15)	107.87(5)
N(1)-C(3)-S(1)	104.20(3)	C(16)-C(13)-C(3)	113.43(4)
C(13)-C(3)-S(1)	113.42(3)	C(14)-C(13)-C(3)	110.32(4)
O(2)-C(4)-N(1)	124.27(5)	C(15)-C(13)-C(3)	106.87(5)

Torsionswinkel [°]			
C(3)-S(1)-C(1)-C(2)	29.74(3)	C(2)-N(1)-C(4)-C(5)	34.13(5)
C(3)-S(1)-C(1)-C(11)	-91.23(4)	O(2)-C(4)-C(5)-C(6)	-177.29(5)
C(3)-S(1)-C(1)-C(12)	146.33(4)	N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.10(6)
C(6)-O(1)-C(2)-N(1)	57.50(5)	O(2)-C(4)-C(5)-C(10)	-2.27(8)
C(6)-O(1)-C(2)-C(1)	178.51(4)	N(1)-C(4)-C(5)-C(10)	174.92(4)
C(4)-N(1)-C(2)-O(1)	-65.18(5)	C(2)-O(1)-C(6)-C(7)	157.30(5)
C(3)-N(1)-C(2)-O(1)	152.61(4)	C(2)-O(1)-C(6)-C(5)	-23.37(6)
C(4)-N(1)-C(2)-C(1)	173.58(4)	C(10)-C(5)-C(6)-O(1)	178.77(5)
C(3)-N(1)-C(2)-C(1)	31.38(5)	C(4)-C(5)-C(6)-O(1)	-6.16(7)
C(11)-C(1)-C(2)-O(1)	-37.29(6)	C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.92(8)
C(12)-C(1)-C(2)-O(1)	86.88(5)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	173.15(5)
S(1)-C(1)-C(2)-O(1)	-158.88(3)	O(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-179.03(5)
C(11)-C(1)-C(2)-N(1)	83.69(5)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.64(9)
C(12)-C(1)-C(2)-N(1)	-152.14(5)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.08(10)
S(1)-C(1)-C(2)-N(1)	-37.91(4)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.17(10)
C(4)-N(1)-C(3)-C(13)	87.72(5)	C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	0.88(9)
C(2)-N(1)-C(3)-C(13)	-133.12(4)	C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	0.64(8)
C(4)-N(1)-C(3)-S(1)	-146.45(4)	C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	-174.46(5)
C(2)-N(1)-C(3)-S(1)	-7.30(5)	N(1)-C(3)-C(13)-C(16)	59.39(6)
C(1)-S(1)-C(3)-N(1)	-14.15(3)	S(1)-C(3)-C(13)-C(16)	-61.67(6)
C(1)-S(1)-C(3)-C(13)	113.67(4)	N(1)-C(3)-C(13)-C(14)	-63.63(6)
C(3)-N(1)-C(4)-O(2)	-8.46(7)	S(1)-C(3)-C(13)-C(14)	175.31(4)
C(2)-N(1)-C(4)-O(2)	-148.72(5)	N(1)-C(3)-C(13)-C(15)	179.35(5)
C(3)-N(1)-C(4)-C(5)	174.39(4)	S(1)-C(3)-C(13)-C(15)	58.29(5)

Anhang

# 12.5 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 10j

Kristalldaten 10j		
Summenformel	$C_{19}H_{19}NO_2S$	
Molare Masse	325.41 g/mol	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	Jul's St
Gitterkonstanten	a = 7.9773(2)  Å	$\alpha = 67.461(2)^{\circ}$
	b = 10.5336(3) Å	$\beta = 80.863(2)^{\circ}$
	c = 10.5759(3) Å	$\gamma = 80.107(2)^{\circ}$
Volumen	804.38(6) Å <sup>3</sup>	
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2	
Dichte	1.344 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.211 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	344	
Kristallgröße	0.28 x 0.13 x 0.07 mm	3
Indexbereich	-11<=h<=10,-14<=k<	=14,-14 <b>&lt;=</b> 1 <b>&lt;</b> =14
Zahl der gesamten Reflexe	20169	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4742 [R(int) = 0.0338]	
Zahl der beobachteten Reflexe	3630 [I>2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Max. und min. Transmission	0.9852 und 0.9430	
Verfeinerungsmethode	"Full-matrix least-squa	ares" on $F^2$
,,Goodness-of-fit	1.026	
Endgültige R Indices [I>2 $\sigma$ (I)]	$R1 = 0.0378, \omega R2 = 0.0378$	.0840
R Indices (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0598, \omega R2 = 0.0598$	.0933

Anhang
--------

Atomkoordinaten (x 10 <sup>4</sup> ) und äquivalente isotrope Auslenkparameter (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> )				
	Х	У	Z	U(eq)
<b>S</b> (1)	3693(1)	7754(1)	1973(1)	22(1)
N(1)	3525(1)	7813(1)	4445(1)	18(1)
O(1)	6393(1)	8072(1)	4573(1)	22(1)
O(2)	1531(1)	7727(1)	6279(1)	25(1)
C(1)	5341(2)	7522(1)	4004(1)	18(1)
C(2)	5578(2)	8213(1)	2426(1)	18(1)
C(3)	2290(2)	7845(1)	3513(1)	19(1)
C(4)	5506(2)	9776(1)	2006(1)	24(1)
C(5)	1033(2)	9171(2)	3172(2)	26(1)
C(6)	1353(2)	6558(2)	4095(2)	26(1)
C(7)	3030(2)	7644(1)	5792(1)	18(1)
C(8)	4476(2)	7363(1)	6631(1)	17(1)
C(9)	6110(2)	7620(1)	5990(1)	19(1)
C(10)	7448(2)	7492(2)	6741(1)	23(1)
C(11)	7144(2)	7042(2)	8163(1)	25(1)
C(12)	5532(2)	6732(1)	8831(1)	24(1)
C(13)	4201(2)	6916(1)	8062(1)	22(1)
C(14)	7191(2)	7553(1)	1813(1)	17(1)
C(15)	8379(2)	8359(1)	865(1)	21(1)
C(16)	9898(2)	7742(2)	373(1)	24(1)
C(17)	10244(2)	6316(2)	821(1)	23(1)
C(18)	9050(2)	5502(2)	1724(1)	22(1)
C(19)	7537(2)	6118(1)	2202(1)	21(1)

Bindungslängen [Å]			
S(1)-C(2)	1.8388(13)	C(7)-C(8)	1.4867(17)
S(1)-C(3)	1.8488(13)	C(8)-C(9)	1.3904(17)
N(1)-C(7)	1.3672(16)	C(8)-C(13)	1.3940(17)
N(1)-C(1)	1.4672(16)	C(9)-C(10)	1.3872(17)
N(1)-C(3)	1.4886(15)	C(10)-C(11)	1.3864(19)
O(1)-C(9)	1.3812(15)	C(11)-C(12)	1.392(2)
O(1)-C(1)	1.4135(15)	C(12)-C(13)	1.3814(19)
O(2)-C(7)	1.2267(15)	C(14)-C(15)	1.3954(19)
C(1)-C(2)	1.5385(17)	C(14)-C(19)	1.3955(18)
C(2)-C(4)	1.5255(19)	C(15)-C(16)	1.3962(19)
C(2)-C(14)	1.5270(17)	C(16)-C(17)	1.382(2)
C(3)-C(5)	1.5280(19)	C(17)-C(18)	1.386(2)
C(3)-C(6)	1.528(2)	C(18)-C(19)	1.3857(18)

Bindungswinkel [°]			
C(2)-S(1)-C(3)	95.09(6)	O(2)-C(7)-N(1)	123.65(11)
C(7)-N(1)-C(1)	119.39(10)	O(2)-C(7)-C(8)	122.25(11)
C(7)-N(1)-C(3)	121.73(10)	N(1)-C(7)-C(8)	114.09(11)
C(1)-N(1)-C(3)	116.10(10)	C(9)-C(8)-C(13)	118.95(11)
C(9)-O(1)-C(1)	112.50(10)	C(9)-C(8)-C(7)	120.14(11)
O(1)-C(1)-N(1)	111.49(10)	C(13)-C(8)-C(7)	120.81(11)
O(1)-C(1)-C(2)	108.96(10)	O(1)-C(9)-C(10)	119.20(11)
N(1)-C(1)-C(2)	107.24(10)	O(1)-C(9)-C(8)	119.41(11)
C(4)-C(2)-C(14)	113.67(11)	C(10)-C(9)-C(8)	121.34(12)
C(4)-C(2)-C(1)	109.92(10)	C(11)-C(10)-C(9)	118.58(13)
C(14)-C(2)-C(1)	111.47(10)	C(10)-C(11)-C(12)	121.08(12)
C(4)-C(2)-S(1)	111.49(9)	C(13)-C(12)-C(11)	119.45(12)
C(14)-C(2)-S(1)	108.97(8)	C(12)-C(13)-C(8)	120.52(13)
C(1)-C(2)-S(1)	100.57(8)	C(15)-C(14)-C(19)	117.76(12)
N(1)-C(3)-C(5)	111.35(11)	C(15)-C(14)-C(2)	121.34(12)
N(1)-C(3)-C(6)	111.92(11)	C(19)-C(14)-C(2)	120.89(12)
C(5)-C(3)-C(6)	111.37(11)	C(14)-C(15)-C(16)	120.82(13)

N(1)-C(3)-S(1)	102.97(8)	C(17)-C(16)-C(15)	120.22(13)
C(5)-C(3)-S(1)	111.74(9)	C(16)-C(17)-C(18)	119.64(13)
C(6)-C(3)-S(1)	107.13(9)	C(17)-C(18)-C(19)	119.99(13)

Torsionswinkel [°]			
C(9)-O(1)-C(1)-N(1)	54.91(14)	O(2)-C(7)-C(8)-C(13)	12.6(2)
C(9)-O(1)-C(1)-C(2)	173.08(10)	N(1)-C(7)-C(8)-C(13)	-168.03(12)
C(7)-N(1)-C(1)-O(1)	-43.66(16)	C(1)-O(1)-C(9)-C(10)	149.93(12)
C(3)-N(1)-C(1)-O(1)	154.90(11)	C(1)-O(1)-C(9)-C(8)	-32.87(16)
C(7)-N(1)-C(1)-C(2)	-162.86(11)	C(13)-C(8)-C(9)-O(1)	-179.58(12)
C(3)-N(1)-C(1)-C(2)	35.69(15)	C(7)-C(8)-C(9)-O(1)	-3.24(18)
O(1)-C(1)-C(2)-C(4)	-46.23(13)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-2.4(2)
N(1)-C(1)-C(2)-C(4)	74.58(13)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	173.90(12)
O(1)-C(1)-C(2)-C(14)	80.74(13)	O(1)-C(9)-C(10)-C(11)	179.77(12)
N(1)-C(1)-C(2)-C(14)	-158.45(10)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	2.6(2)
O(1)-C(1)-C(2)-S(1)	-163.88(8)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.3(2)
N(1)-C(1)-C(2)-S(1)	-43.07(11)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-2.1(2)
C(3)-S(1)-C(2)-C(4)	-82.33(10)	C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	2.3(2)
C(3)-S(1)-C(2)-C(14)	151.40(9)	C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-0.1(2)
C(3)-S(1)-C(2)-C(1)	34.16(9)	C(7)-C(8)-C(13)-C(12)	-176.36(12)
C(7)-N(1)-C(3)-C(5)	70.49(16)	C(4)-C(2)-C(14)-C(15)	-5.46(17)
C(1)-N(1)-C(3)-C(5)	-128.53(12)	C(1)-C(2)-C(14)-C(15)	-130.36(12)
C(7)-N(1)-C(3)-C(6)	-54.90(16)	S(1)-C(2)-C(14)-C(15)	119.55(11)
C(1)-N(1)-C(3)-C(6)	106.08(13)	C(4)-C(2)-C(14)-C(19)	173.61(11)
C(7)-N(1)-C(3)-S(1)	-169.64(10)	C(1)-C(2)-C(14)-C(19)	48.71(15)
C(1)-N(1)-C(3)-S(1)	-8.66(13)	S(1)-C(2)-C(14)-C(19)	-61.38(13)
C(2)-S(1)-C(3)-N(1)	-16.12(9)	C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-2.84(18)
C(2)-S(1)-C(3)-C(5)	103.49(10)	C(2)-C(14)-C(15)-C(16)	176.25(12)
C(2)-S(1)-C(3)-C(6)	-134.28(9)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.0(2)
C(1)-N(1)-C(7)-O(2)	-172.33(13)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	2.3(2)
C(3)-N(1)-C(7)-O(2)	-12.0(2)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-1.8(2)
C(1)-N(1)-C(7)-C(8)	8.29(17)	C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	-1.1(2)
C(3)-N(1)-C(7)-C(8)	168.66(11)	C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	3.40(18)

	A	Anhang	
O(2)-C(7)-C(8)-C(9)	-163.69(13)	C(2)-C(14)-C(19)-C(18)	-175.69(12)
N(1)-C(7)-C(8)-C(9)	15.70(18)	O(2)-C(7)-C(8)-C(13)	12.6(2)

### 13Literaturverzeichnis

- J. Zhu, H. Bienaymé, *Multicomponent Reactions*, Weinheim: Wiley-VCH 2005.
- [2] A. Laurent, C.F. Gerhardt, Ann. Chem. Et Physique 1838, 66, 181.
- [3] A. Dömling, I. Ugi, Angew. Chem. 2000, 112, 3300-3344; Angew. Chem.
   Int. Ed. Engl. 2000, 39, 3168-2110.
- [4] a.)B. M. Trost, Science 1991, 254, 1471–1477; b.) B. M. Trost, Angew.
   Chem. 1995, 107, 285–307.
- [5] A. Strecker, Ann. Chem. 1850, 75, 27-45.
- [6] a.) M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* 1921, 51, 126-129; b.) M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* 1921, 51, 181-189.
- [7] H. Hellmann, G. Opitz, α-Aminoalkylierung, Verlag Chemie, Weinheim1960.
- [8] A. Strecker, Justus Liebigs Ann. Chem. 1850, 75, 27–45.
- [9] A. Hantzsch, Justus Liebigs Ann. Chem. 1882, 215, 1-82.
- [10] a) P. Biginelli, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1891, 24, 1317, 2962; b) P.
   Biginelli, Ber. Dtsch.Chem. Ges. 1893, 26, 447.
- [11] a) F. Asinger, Angew. Chem. 1956, 68, 413; b) F. Asinger, M. Thiel, E. Pallas, Liebigs Ann. Chem. 1957, 602, 37-49; c) F. Asinger, L. Schröder, M. Thiel, Liebigs Ann. Chem. 1959, 49, 610.
- [12] a.) I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* 1959, 71, 386; b.) I. Ugi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1962, 1, 8-21.
- [13] W. Lieke, Justus Liebigs Ann. Chem. 1859, 112, 316-321.
- [14] A. Gautier, Justus Liebigs Ann. Chem. 1869, 146, 119-124.
- [15] A. W. Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1870, 3, 63-75.
- [16] I. Ugi, *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York **1971**.
- [17] W. Rothe, *Pharmazie***1950**, *5*, 190.
- [18] a.) P. J. Scheuer, Acc. Chem. Res. 1992, 25, 433-439; b.) C. W. J. Chang,
  P. J. Scheuer, Top. Curr. Chem. 1993, 167, 33-75.
- [19] a.) I. Ugi, U. Fetzer, W. Unterstenhöfer, P.E. Behrenz, P.E. Frohberger, H. Schinflug, G. Unterstenhofer (Bayer AG), DE-B 1, 209, 798, 1962/1966;
  b.) U. Fetzer, I. Ugi, G. Unterstenhofer (Bayer AG), DE-B 1, 235, 298, 1964/1967; c.) U. Eholzer, U. Fetzer, I. Ugi, I. Hammann, G.

Unterstenhofer (Bayer AG), DE-B, 1, 215, 141, 1964/1966; d.) H. L. Yale (E.R. Squibb and Son, Inc.), US-A 1970.000098106, **1970**.

- [20] I. A. O'Neil in Comprehensive Organic Functional Group Transformations, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1995, S. 963.
- [21] J. U. Nef, Justus Liebigs Ann. Chem. 1892, 270, 267-335; J. U. Nef, Justus Liebigs Ann. Chem. 1899, 309, 126-189.
- [22] R. Appel, R. Kleinstück, K.-D. Ziehn, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.2000, 39, 3168-3210.
- [23] U. Schöllkopf, R. Jentsch, K. Madawinata, R. Harms, *Liebigs Ann. Chem.*1976, 2105-2121.
- [24] R. Obrecht, R. Herrmann, I. Ugi, *Synthesis*, **1985**, *4*, 400-402.
- [25] R.H. Baker, A. H. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 1499-1500.
- [26] E. Müller, B. Zeeh, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 696, 72-80.
- [27] I. Ugi, R. Meyr, Chem. Ber. 1961, 94, 2229-2233.
- [28] a) M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* 1926, 56, 826-829; b) N. Kreutzkamp,
  K. Lämmerhirt, *Angew. Chem.* 1968, 80, 2179-2180; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1968, 7, 372-373.
- [29] a) T. ElGomati, J. Firl, I. Ugi, *Chem. Ber.* 1977, 110, 1603-1605; b) I. Ugi,
   F. K. Rosendahl, *Chem. Ber.* 1961, 94, 2233-2238.
- [30] R. Neidlein, Z. Naturforsch. B. 1964, 19, 1159.
- [31] a) K. Nagaoka, M. Matsumoto, J. Oono, K. Yokoi, S. Ishizeki, T. Nakashima, *J. Antibiot.* 1986, *39*, 1527-1532; b) K. Yokoi, K. Nagaoka, T. Nakashima, *Chem. Pharm. Bull.* 1986, *34*, 4554-4561.
- [32] Z. Wenguang, Z. Qingzhe, S. Jiaqiang, L. Chang-Bao, H.Lei Zhang, L. Hongmei, Z. Xiaoli, L. Shuy, X. Yingxiu, J. Hongling, W. Xiaoya, L. Chuanyou, *Plant Physiology*2006, 141, 1400–1413.
- [33] a.) K. Suzuki, S. Toda, T. Furumai, Y. Fukagawa, T. Oki, J. Antibiotics1994, 47, 982-991; b.) T. D. Owens, G.-L. Araldi, R. F. Nutt, J. E. Semple, *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 6271-6274.
- [34] a.) M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*1922, 52, 432-435; b.) R. H. Baker, D. Stanonis, *J. Am. Chem. Soc.*1951, 73, 699-702; c.)I. Ugi, R. Meyr, *Chem. Ber.* 1961, 94, 2229-2233.
- [35] L. Kürti, B. Czakó, Strategic Applications of Named Reactions in Organic

Synthesis, Elsevier Academic Press 2005, S. 330-331.

- [36] S. Maeda, S. Komagawa, M. Uchiyama, K. Morokuma, Angew. Chem.
   2011, 123, 670-675; Angew. Chem., Int. Ed. 2011, 3, 644-649.
- [37] S. Maeda, K. Morokuma, J. Chem. Phys. 2010, 132, 241102/1-241102/4.
- [38] R. Krelaus, *Dissertation*, Universität Paderborn, 2003.
- [39] RÖMPP Online, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **2009**, Stand: Februar 2011.
- [40] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, Acc. Chem. Res. 2001, 34, 18-29.
- [41] A. Fürstner, Angew. Chem. 2000, 112, 3140-3172; Angew. Chem. Int. Ed.2000, 39, 3012-3043.
- [42] S. K. Armstrong, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 11998, 371-388.
- [43] M. Watzke, K. Schulz, K. Johannes, P. Ullrich, J. Martens, *Eur. J. Org. Chem.* 2008, 3859-3867.
- [44] a.) M. Bassetti, A. D`Annibale, A. Fanfoni, F. Minissi, Org. Lett. 2005, 7, 1805-1808; b.) A. D`Annibale, L. Ciaralli, M. Bassetti, C. Pasquini, J. Org. Chem. 2007, 72, 6067-6074.
- [45] a.) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* 1999, *1*, 953-956; b.) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* 1999, *40*, 4787-4790.
- [46] A. Michaut, J. Rodriguez, Angew. Chem. 2006, 118, 5870-5881; Angew.
   Chem. Int. Ed. 2006, 45, 5740-5750.
- [47] a) S. J. Miller, S. H. Kim, Z. R. Chen, R. H. Gruhbs. J. Am. Chem. Soc. 1995,117, 2308-2109; b) S. J. Miller. R. H. Grubbs, *ibid.* 1995, 117, 5855-5856.
- [48] R. Ducray, M. A. Ciufolini, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4688-4691.
- [49] S. F. Martin. A. S. Wagman, *Tetrahedron Lett.* **1995.** *36*, 1169-1170.
- [50] A. Gradillas, J. Pérez-Castells, Angew. Chem. 2006, 118, 37,6232-6247;
   Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 37, 6086-6101.
- [51] A. Fürstner, C. Müller, *Chem. Commun.* **2005**, 5583–5585.
- [52] a.) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, Acc. Chem. Res. 1995, 28, 446-452; b.) S. K. Armstrong, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1998, 371-388;
  R. H. Grubbs, S. Chang, Tetrahedron1998, 54, 4413-4450; d.) M. Scholl,
  T. M. Trnka, J. P. Morgan, R.H. Grubbs, Tetrahedron Lett. 1999, 40,

2247-2250.

- [53] B. Beck, G.Larbig, B. Mejat, M. Magnin-Lachaux, A.Picard, E. Herdtweck, A. Dömling, *Org. Lett.* 2003, 5, 1047-1050.
- [54] R. H. Baker, A. H. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 1499-1500.
- [55] L. B. Hunt, *Platinum Metals Rev.* **1984**, *28*, 76-83.
- [56] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl., Spektrum Verlag, Heidelberg 2004, S.774-775.
- [57] P. Barbier, *Compt. Rend.* **1899**, *128*, 110-111.
- [58] E. Breitmaier, G. Jung, Organische Chemie, 5. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 2005, S.601.
- [59] A. S.-Y. Lee, L.-S. Lin, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8803-8806.
- [60] M. S. Yadav, *Quick Review in Organic Chemistry*, 1. Aufl., Anmol Publications Pvt. Ltd., Neu Dehli 2004, S. 327.
- [61] A. Hosomi, H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 1673-1675.
- [62] J. Daphi-Weber, H. Raddatz, R. Müller: Untersuchung von Riechstoffen Kontrollierte Düfte, S. 94–95, in Band V der Reihe HighChem hautnah – Aktuelles aus der Lebensmittelchemie (Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker) 2010, ISBN 978-3-936028-64-5.
- [63] G. Jones, M. A. Rahman, J. Phys. Chem. 1994, 98, 13028-13037.
- [64] A. Kleemann, J. Engel, B. Kutscher, D. Reichert, *Pharmaceutical Substances, Syntheses, Patents, Applications N-Z*, 4<sup>th</sup> Edition, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 2001, S. 1473.
- [65] a.) R. Brown, W. E. Jones, A. R. Pinder, J. Chem. Soc. 1951, 2123-2125;
  b.) R. M. Dodson, R. C. Tweit, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 1224-1227.
- [66] a.) I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, C. Steinbrückner, Angew. Chem. 1959, 71, 386; b.) I. Ugi, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1962, 1, 8-21.
- [67] I. Ugi, C. Steinbrückner, DE-B, 1, 103, 337, 1959.
- [68] J. J. Li, Name Reactions, A Collection of Detailled Reaction Mechanisms, third expanded edition, Springer-Verlag, Berlin, 2003, S. 596-598.
- [69] I. Ugi, D. Marquarding, R. Urban, in *Chemistry and Biochemistry of Amino Acids, Peptides and Proteines*, (Hrsg. B. Weinstein), Marcel Dekker, New York, **1982**, S. 246-289.
- [70] a.) I. Ugi, E. Wischhofer, *Chem. Ber.* **1961**, *95*, 136; b.) T. Fukujama, B.

D. Robbins, A. Sachleben, *Tetrahedron Lett.*1981, 22, 4155-4158; c.) H.
Hatanaka, H. Yamamoto, H. Nitta, T. Ishimaru, *Tetrahedron Lett.* 1981, 22, 3883-3886.

- [71] M. M. Bowers, P. Carolli, M. M. Joullié, J. Chem. Soc. Perkins Trans 1 1989, 857-865.
- [72] K. Rossen, P. J. Pye, L. M. DiMichele, R. P. Volante, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6823-6826.
- [73] a.) W. Maison, I. Schlemminger, O. Westerhoff, J. Martens, *Bioorg. Med. Chem.*1999, *9*, 581-584; b.) W. Maison, I. Schlemminger, O. Westerhoff, J. Martens, *Bioorg. Med. Chem.* 2000, *8*, 1343-1360.
- [74] a.) O. Mumm, Ber. Chem. Dtsch. Ges. 1910, 43, 887-893; b.) O. Mumm,
  H. Hesse, H. Volquartz, Ber. Chem. Dtsch. Ges. 1915, 48, 379-391.
- [75] L. Kürti, B. Czakó, Strategic Applications of Named Reaktions in Organic Synthesis, Elsevier Academic Press 2005, S. 462-463.
- [76] R. Krelaus, *Dissertation*, Universität Paderborn, 2003.
- [77] A. Fürstner, K. Langemann, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 9130-9136.
- [78] A. K. Gosh, J. Capiello, D. Shin. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4651-4654.
- [79] H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit: *Aminosäuren, Peptide, Proteine*, Verlag Chemie, Weinheim, 62, **1982**.
- [80] a.) F. P. J. T. Rutjes, H. E. Shoemaker, *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 677-680; b.) R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5855-5856.
- [81] C. M. Huwe, J. Velder, S. Blechert, Angew. Chem. 1996, 108, 2542-2544; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996, 35, 2376-2378.
- [82] L. M. Beal, K. D. Moeller, *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 4639-4642.
- [83] a.) G. Vo-Thanh, V. Boucard, H. Sauriat-Dorizon, F. Guibé, *Synlett*2001, 37-40; b.) S. J. Miller, H. E. Blackwell, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, *117*, 5855-5856; c.) S. J. Miller, H. E. Blackwell, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, *118*, 9606-9614;d.) T. Hoffmann, P. Gmeiner, Synlett 2002, 1014-1016.
- [84] W. Keim, H. Offermanns, Angew. Chem. 2007, 119, 6116-6120.
- [85] a.) J. Martens, H. Offermanns, P. Scherberich, Angew. Chem. 1981, 93, 680-683; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1981, 20, 668; b.) M. Thiel, F. Asinger, K. Schmiedel, Liebigs Ann. Chem. 1958, 611, 121-131.

- [86] J. Jakob, *Dissertation*, Universität Oldenburg 1993.
- [87] G. Kruse, Nomenklatur in der organischen Chemie, Weinheim: Wiley-VCH 1997, S. 61-62.
- [88] I. Ugi, Angew. Chem. 1962, 72, 9-22; I. Ugi, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
  1962, 1, 8-21.
- [89] M. Watzke, *Dissertation*, Universität Oldenburg 2009.
- [90] H. Fribolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 3.Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **1999**, S. 301.
- [91] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, New York 1987, S.90.
- [92] A. Fürstner, K. Langemann, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 9130-9136.
- [93] A. K. Gosh, J. Capiello, D. Shin, *Tetrahedron Lett.*1997, 38, 4651-4654.
- [94] R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron*1998, 54, 4413-4450.
- [95] R. H. Grubbs, Handbook of Metathesis, Vol. 2- Applications in Organic Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, S. 11ff.
- [96] E.Ziegler, H. D. Hanus, Monatsh. Chem. 1964, 95, 1053-1056.
- [97] E.Ziegler, H. D. Hanus, Monatsh. Chem. 1965, 96, 411-417.
- [98] E.Ziegler, T. Kappe, G. Kollenz, Monatsh. Chem. 1968, 99, 2024-2031.
- [99] R. Jin, s. Clark, A.M. Weeks, J.T. Dudman, E. Gouaux, K. M. Partin, J. *Neurosci.* 2005, 25, 9027-9036.
- [100] M. Kessler, A. C. Arai, Brain research 2006, 1076, 25-41.
- [101] G. A. Rogers, G. S. Lynch, WO 9736907 1997.
- [102] G. A. Rogers, M. Allen, C. Harris, J. Huang, C. M. Marrs, R. Müller, S. Rachwal, WO 03045315 2003.
- [103] H. Böhme, K. Hartke, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 600-603.
- [104] E.Ziegler, T. Kappe, G. Kollenz, Monatsh. Chem. 1968, 99, 804-809.
- [105] K. Johannes, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2009**.
- [106] H. Leuchs, G. Wulkow, H. Gerland, *Chem. Ber.* **1932**, *65*, 1586-1593.
- [107] W. Schwarze, K. Drauz, J. Martens, Chem.-Ztg1987, 111, 149-153.
- [108] H.-H. Janknecht, *Dissertation*, Universität Oldenburg 1989.
- [109] M. Weber, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **1992**.
- [110] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der

organischen Chemie, 6. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2002, S. 54.

- [111] G. Carrea, S. Riva, Angew. Chem. 2000, 112, 2312-2341; Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 112, 2226-2254.
- [112] R. D. Schmid, R. Verger, Angew. Chem. 1998, 110, 1694-1720; Angew. Chem. Int. Ed.1998, 37, 1609-1633.
- [113] A. D. Cuiper, M. L. C. E. Kouwijzer, P. D. J. Grootenhuis, R. M. Kellogg,
   B. L. Feringa, J. Org. Chem. 1999, 64, 9529-9537.
- [114] M. Castaing-Degueil, B. de Joso, S. Drouillard, B. Maillard, *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 953-954.
- [115] Y. F. Wang, J. J. Lalonde, M. Momongan, D. E. Bergbreiter, C. H. Wong, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 7200-7205.
- [116] C. L. Stevens, B. T. Gillis, J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 3448-3451.
- [117] R. Garth Pews, Z. Lysenko, Synth. Commun. 1985, 15, 977-984.
- [118] J. M. Domagala, R. D. Bach, J. Org. Chem. 1979, 44, 3168-3174.
- [119] W. Germer, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg, 2007.
- [120] T. Kametani, C. Van Loc, M. Ihara, K. Fukumoto, *Heterocycles*1978, 9, 673-676.
- [121] E. Steinwender, W. Mikenda, Monatsh. Chem. 1994, 125, 695-706.
- [122] T. Amakasu, K. Sato, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1967, 40, 1428-1432.
- [123] R. Lesser, E. Kranepuhl, G. Grad, J. Chem. Soc. 1925, 58, 2109-2124.
- [124] S. Chang, J. Yoon, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 1869-1879.
- [125] G. W. Kabalka, Z. Wu, M.-L. Yao, Appl. Organometal. Chem. 2008, 22, 516–522.
- [126] R. Appel, R. Kleinstück, K. D. Ziehn, Angew. Chem. 1971, 83, 143;
   Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1971, 10, 132.
- [127] R. R. Hung, J. A. Straub, G. M. Whitesides, J. Org. Chem. 1991, 56, 3849-3855.
- [128] R. Obrecht, R. Herrmann, I. Ugi, Synth. Commun., 1985, 400-402.
- [129] B. E. Beck, *Dissertation*, Universität München2003.

- [130] F. Asinger, M. Thiel, G. Esser, *Liebigs Ann. Chem.* 1957, 610, 33-49.
- [131] K. Drauz, H. G. Koban, J. Martens, W. Schwarze, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 488-452.
- [132] M. Hatam, D. Tehranfar, J. Martens, Synth. Commun. 1995, 25, 1677-1688.
- [133] U. Kramer, *Dissertation* Universität Oldenburg 1993.

### Lebenslauf

### **Persönliche Daten**

Name:	Almuth Schwäblein
Geburtsdatum:	04.11.1983
Geburtsort:	Wittmund
Familienstand:	ledig
Schulausbildung	
1990-1994	Grundschule Wiesede
1994-1996	Orientierungsstufe Friedeburg
1996-2003	Käthe-Kollwitz-Gymnasium Wilhelmshaven

#### Hochschulausbildung

Okt. 2003 Beginn des Studiums Diplom-Chemie an der Carl von Ossietzky Universität in Oldenburg

Sep. 2005 Diplomvorprüfung

Aug. 2006-Jan. 2007 Auslandssemester Universität Uppsala (Schweden)

Nov. 2007 - Aug. 2008 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Martens, Universität Oldenburg, Titel: "Stereoselektive Synthese ausgewählter Stickstoffheterocyclen"

Aug. 2008 Abschluss: Diplom-Chemikerin

Sep. 2008 Beginn der Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Martens, Universität Oldenburg

Jan. 2009 - Dez. 2009 Stipendium der Heinz Neumüller-Stiftung

#### Berufstätigkeit

Seit Sep. 2008 Anstellung als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Oldenburg

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, August 2011