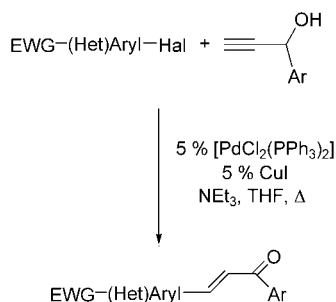


## Dominoreaktionen

## Mit einer Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-Diels-Alder-Dominosequenz zu fluoreszierenden Spirocyclen\*\*

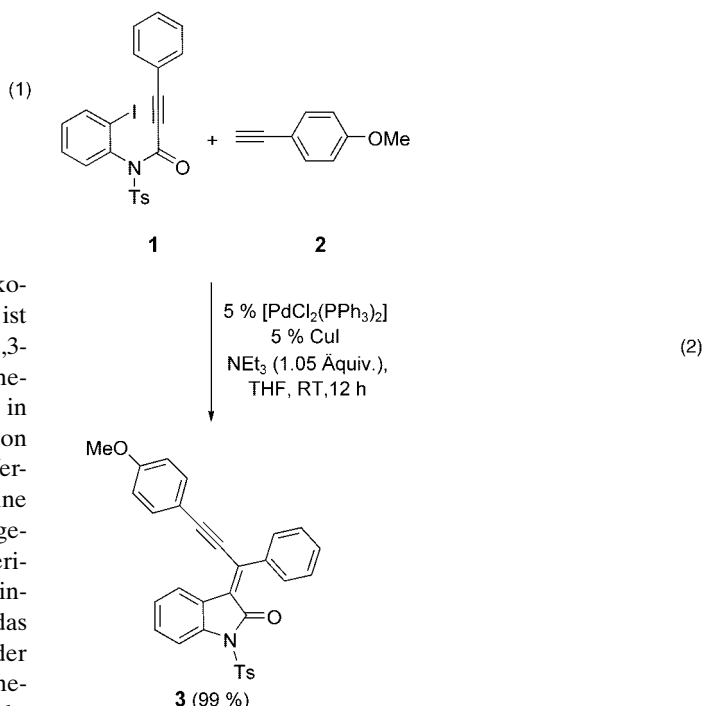
Daniel M. D'Souza, Frank Rominger und Thomas J. J. Müller\*

Die Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion<sup>[1]</sup> (KIR, [Gl. (1)], EWG = elektronenziehende Gruppe) von elektronenarmen

(Hetero-)Arylhalogeniden und (Hetero-)Arylpropargylalkoholen unter den Bedingungen der Sonogashira-Kupplung<sup>[2]</sup> ist ein milder und effizienter Zugang zu Chalkonen, d. h. zu 1,3-Di(hetero)arylpropenen. Mit dieser neuen Chalkonsynthese haben wir in den vergangenen Jahren einen Einstieg in neuartige konsekutive Multikomponentensynthesen von pharmazeutisch bedeutenden Heterocyclen im Eintopf-Verfahren eröffnet.<sup>[1,3]</sup> Der Mechanismus der KIR kann als eine schnelle Palladium-Kupfer-katalysierte Alkinylierung, gefolgt von einer langsamen Propargylalkohol-Enon-Isomerisierung beschrieben werden. Das vorgeschlagene Allenolintemediat ist zwar hoch reaktiv und daher nicht zu fassen, das Hauptpotenzial der KIR liegt allerdings eindeutig in der selektiven Adressierung von Allenolderivaten durch kinetisch und thermodynamisch begünstigte intramolekulare Abfangreaktionen. Die Generierung der für den Isomerisierungsschritt nötigen, elektronenziehenden Gruppe durch einen metallorganischen Elementarschritt wie die Insertion eines Alkins in eine Pd-C-Bindung,<sup>[4]</sup> gefolgt von einer KIR wäre nicht nur eine methodische Erweiterung der KIR, sondern auch ein Zugang zu neuen Heterodominoreaktio-

nen.<sup>[5,6]</sup> Wir berichten hier über eine neue Heterodominoreaktion auf der Basis einer KIR-Diels-Alder-Sequenz.

Intramolekulare Heck-Reaktionen<sup>[7]</sup> wurden zu einer breit einsetzbaren Methode entwickelt und haben mit ein-drucksvollen Dominosequenzen wie den Negishi-„Reißverschluss“-Reaktionen<sup>[4]</sup> einen Höhepunkt erreicht; die Terminierung von Insertionskaskaden durch Sonogashira-Alkinylierungen<sup>[2]</sup> ist bislang allerdings unerforscht geblieben.<sup>[8]</sup> Daher entwarfen wir zunächst eine Sonogashira-Sequenz mit Alkininsertion. Bei der Reaktion des *N*-Iodphenylalkinamids **1**<sup>[9]</sup> mit *p*-Methoxyphenylacetylen (**2**) in THF bei Raumtemperatur und in Gegenwart eines Äquivalents Triethylamin sowie katalytischer Mengen [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und CuI wurde das leuchtend gelbe Dihydroindolon **3**<sup>[10]</sup> in quantitativer Ausbeute erhalten [Gl. (2), Ts = Tosyl].

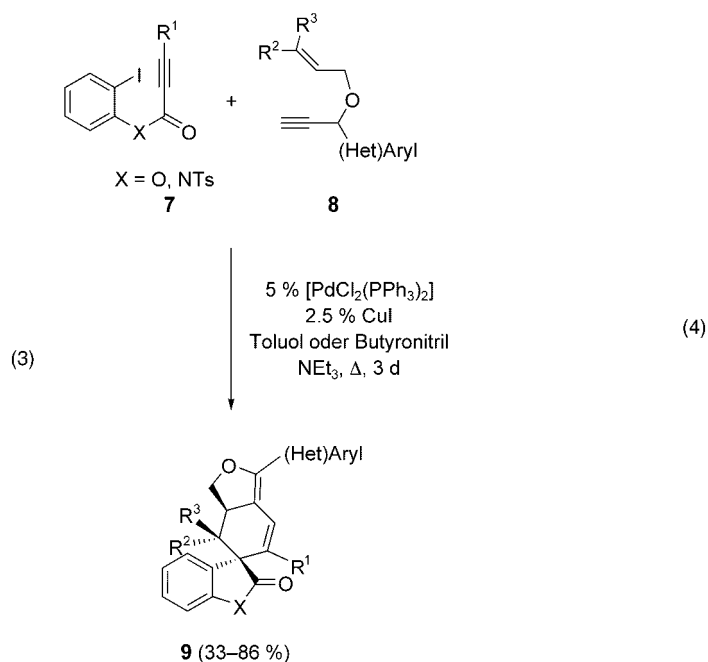
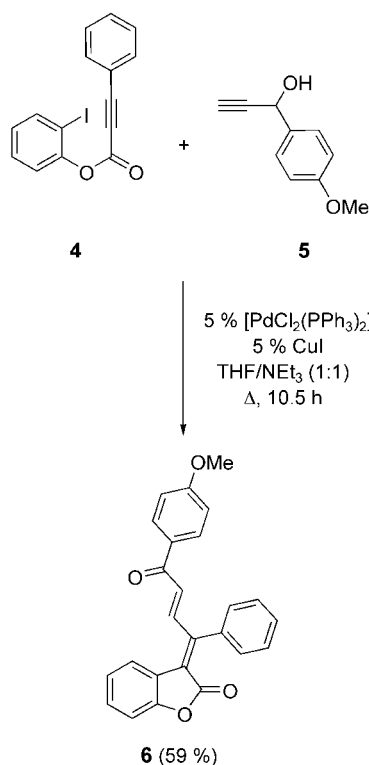


Die *E*-Konfiguration der Doppelbindung der neu gebildeten Eninfunktion in **3** wird durch das charakteristische Auftreten von Kreuzpeaks zwischen den Anisylprotonen und den Benzoprotonen in den Positionen 4 und 5 des Dihydroindolonfragmentes im NOESY-Spektrum eindeutig belegt. Diese stereospezifische Eninbildung ist das Ergebnis einer Sequenz aus oxidativer Addition der C-I-Bindung von **1** an die Palladium(0)-Spezies, gefolgt von Koordination und intramolekularer *syn*-Insertion der Arylpalladiumspezies unter Bildung des konfigurationsstabilen *E*-Vinylpalladiumkomplexes. Schließlich führt die intermolekulare Kreuzkupplung über die Transmetallierung des in situ gebildeten Kupferacetylide und eine reduktive Eliminierung zum Eninprodukt **3**.

Analog erhält man bei der KIR des Alkinsäure-*ortho*-iodphenylesters **4**<sup>[9]</sup> und des *p*-Anisylpropargylalkohols **5** in einer siedenden 1:1-Mischung aus THF und Triethylamin sowie in Gegenwart katalytischer Mengen an [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und CuI das Benzofuranon **6**<sup>[10]</sup> in 59% Ausbeute [Gl. (3)].

[\*] Dipl.-Chem. D. M. D'Souza, Dr. F. Rominger, Prof. Dr. T. J. J. Müller  
Organisch-Chemisches Institut  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6221-546-579  
E-mail: thomas.j.j.mueller@urz.uni-heidelberg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg 850, Normalverfahren), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung unterstützt. Die Autoren danken herzlich Benjamin Willy für seine experimentelle Mitarbeit und der BASF AG für großzügige Chemikalienspenden.



Die Ergebnisse von NMR-Untersuchungen ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen und DEPT-, COSY-, NOESY-, HETCOR- und HMBC-NMR-Experimente) belegen eindeutig die *E*-Konfigurationen der disubstituierten Enoneinheit ( $\delta = 6.76, 9.20$ , Dubletts,  $^3J = 15.5$  Hz) und der tetrasubstituierten Doppelbindung, die in den Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-Schritten erzeugt werden.

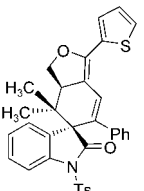
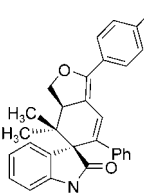
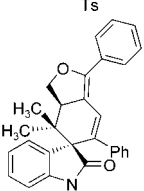
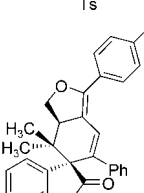
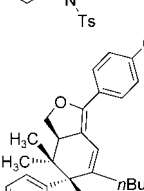
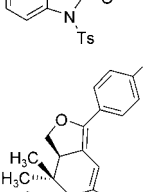
Somit kann durch eine Insertions-KIR ein elektronenarmes Dien aufgebaut werden. Nimmt man ein hoch reaktives Allenolintermediat der KIR an (siehe oben), so liegt in diesem speziellen Fall ein Enallen vor, das zu einer Klasse besonders reaktiver Diene in Diels-Alder Reaktionen gehört. Daher führten wir nun die Insertions-KIR mit einem Propargylallylether durch, bei dem nicht nur die irreversible Allenol-Enon-Tautomerie unterbunden ist, sondern der gleichermaßen eine angeknüpfte Dienophilfunktion als geeigneten Abfangpartner für eine intramolekulare [4+2]-Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf bereithält. Die Reaktion von Alkinsäure-*ortho*-iodphenylestern oder *N*-Iodphenylalkinamiden (**7**)<sup>[9]</sup> mit Propargylallylethern (**8**)<sup>[9]</sup> in Gegenwart katalytischer Mengen an  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  und CuI in einer siedenden Mischung aus Toluol oder Butyronitril und Triethylamin ergibt die bislang unbekannte Klasse der Spiro[benzofuranon-tetrahydroisobenzofurane] und Spiro[dihydroindolon-tetrahydroisobenzofurane] **9**<sup>[10]</sup> in mittleren bis ausgezeichneten Ausbeuten [Gl. (4), Tabelle 1]. In diesem Prozess erfolgt die hoch effiziente Bildung eines komplizierten tetracyclischen Gerüsts unter Knüpfung von vier neuen C-C-Bindungen.

Die Strukturen der Spirocyclen **9** wurden eindeutig durch spektroskopische Messungen ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen und DEPT-, COSY-, NOESY-, HETCOR- und HMBC-NMR-

**Tabelle 1:** Insertions-KI-Diels-Alder-Dominoreaktion zu den Spirocyclen **9**.<sup>[a]</sup>

| Nr. | Aryliodid <b>7</b>                        | Propargylallylether <b>8</b>   | Spirocyclen <b>9</b> (Ausb.) <sup>[b]</sup> |
|-----|---|--|---|
| 1   | <b>7a</b><br>X = O<br>R <sup>1</sup> = Ph | <b>8a</b><br>R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = H<br>(Het)Aryl = <i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | <br><b>9a</b><br>(66 %)                     |
| 2   | <b>7a</b>                                 | <b>8b</b><br>R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = H<br>(Het)Aryl = <i>o</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | <br><b>9b</b><br>(50 %)                     |
| 3   | <b>7a</b>                                 | <b>8c</b><br>R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = H<br>(Het)Aryl = <i>p</i> -NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | <br><b>9c</b><br>(51 %)                     |
| 4   | <b>7a</b>                                 | <b>8d</b><br>R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>3</sup> = H<br>(Het)Aryl = 2-Thienyl                              | <br><b>9d</b><br>(49 %)                     |
| 5   | <b>7a</b>                                 | <b>8e</b><br>R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub><br>(Het)Aryl = <i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | <br><b>9e</b><br>(33 %)                     |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | Aryliodid <b>7</b>   | Propargylallylether <b>8</b>   | Spirocyclen <b>9</b> (Ausb.) <sup>[b]</sup>   |
|-----|--|--|---|
| 6   | <b>7b</b><br>X = NTs<br>R <sup>1</sup> = Ph                          | <b>8f</b><br>R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub><br>(Het) Aryl = 2-thienyl                                 | <br><b>9f</b><br>(72%)   |
| 7   | <b>7b</b>  | <b>8e</b>  | <br><b>9g</b><br>(79%)   |
| 8   | <b>7b</b>  | <b>8g</b><br>R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub><br>(Het) Aryl = Ph  | <br><b>9h</b><br>(86%)   |
| 9   | <b>7b</b>  | <b>8h</b><br>R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub><br>(Het) Aryl = <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | <br><b>9i</b><br>(86%)  |
| 10  | <b>7c</b><br>X = NTs<br>R <sup>1</sup> = <i>n</i> Bu                 | <b>8e</b>  | <br><b>9j</b><br>(77%) |
| 11  | <b>7d</b><br>X = NTs<br>R <sup>1</sup> = <i>i</i> Pr <sub>3</sub> Si | <b>8h</b>  | <br><b>9k</b><br>(79%) |

[a] Reaktionsbedingungen: 1.0 Äquiv. **7**, 1.1 Äquiv. **8** (0.1 M in Toluol/Triethylamin 1:1 für **9a–e**, Butyronitril/Triethylamin 1:1 für **9f–k**), 0.05 Äquiv. [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und 0.025 Äquiv. CuI wurden 36–48 h unter Rückfluss erhitzt. [b] Die Ausbeuten beziehen sich auf die isolierten Verbindungen **9** nach Flash-Chromatographie an Kieselgel und Kristallisation, Reinheit = 95 % gemäß NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse.

Experimente, IR-, UV/Vis-, Massenspektrometrie) und korrekte Elementaranalysen belegt. Darüber hinaus wurden durch Kristallstrukturanalysen die Molekülstrukturen von **9d** und **9h** ermittelt (Abbildung 1).<sup>[11]</sup> Interessanterweise sind im Kristall der Thienyl- (**9d**) und der Phenylsubstituent (**9h**) in der 3-Position des Isobenzofuranteils nahezu coplanar bezüglich der konformativ fixierten Butadienyleinheit orien-

tiert, wohingegen der 5-Phenylsubstituent aus sterischen Gründen um 50° bezüglich dieser Ebene gedreht ist.

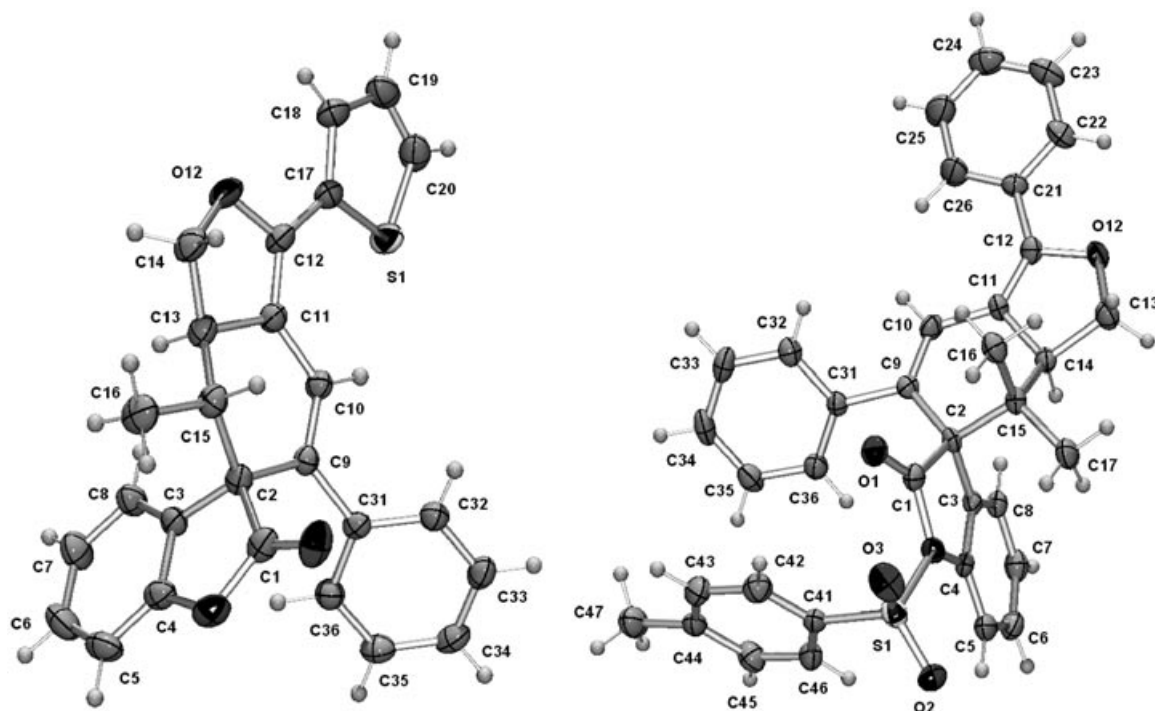
Der Mechanismus dieser neuen Insertions-Kupplungs-Isomerisierungs-Diels-Alder-Heterodominosequenz lässt sich wie folgt erklären (Schema 1): Nach der oxidativen Addition des Arylhalogenids **7** an die in situ generierte Pd<sup>0</sup>-Spezies koordiniert und inseriert das Arylpalladiumhalogenid **10** die -C≡C-Einheit intramolekular über eine *syn*-Carbopalladierung und liefert stereospezifisch die cyclisierte Vinylpalladiumspezies **11** mit einem β-Acceptorsubstituenten. Die Transmetallierung des in situ erzeugten Kupferacetylide **12** führt zur Bildung des Diorganypalladiumkomplexes **13**, der unter reduktiver Eliminierung den elektronenarmen Ether **14** freisetzt. Die Triethylamin-katalysierte Propargyl-Allen-Isomerisierung liefert das elektronenarme Enallen **15**, das in einer intramolekularen [4+2]-Cycloaddition über einen *anti-exo*-Übergangszustand (wie aus der Kristallstrukturanalyse von **9d**, Nr. 4, abgeleitet werden kann) unter Bildung des Spirocyclen **9** die Sequenz beendet.

Alle Vertreter dieser neuen Spirocyclenklasse weisen eine intensive blaue bis gelbgrüne Fluoreszenz mit großen Stokes-Verschiebungen sowohl in Lösung als auch im Festkörper auf (Abbildungen 2, 3 und 4, Tabelle 2). Aus diesem Grunde sind sie vielversprechende Kandidaten für eine neue Klasse von Fluorophoren mit einem starren spirocyclischen Gerüst. In den Emissionsspektren von **9** findet man im gleichen Energiebereich ein Maximum, das immer entweder von einer blauverschobenen (**9a**, **9c**, **9f** und **9g**) oder rotverschobenen Schulter (**9h** und **9i**) begleitet wird. Bei den energieärmeren Emissionsmaxima (**9a**, **9c** und **9f**) ist die erscheinende Fluoreszenzfarbe gelbgrün bis grün, wohingegen energetisch höher liegende Banden (**9g**, **9h** und **9i**) zu leuchtend blauer Fluoreszenz führen. Aus dem Absorptions- und Emissionsverhalten lässt sich daher ableiten, dass die Struktur des angeregten Zustandes von **9** in erster Näherung nur einen untergeordneten Substituenteneffekt aufweist. Im Gegenzug sind die Absorptionseigenschaften, wie sich aus der Lage der langwelligsten Maxima ableiten lässt, sehr wohl von der elektronischen Natur der Substituenten am konformativ fixierten (1*Z*,3*Z*)-1-Phenyl-4-(hetero)arylbutadienchromophor (vergleichbar mit dem *trans-cis*-1,4-Diphenylbutadien)

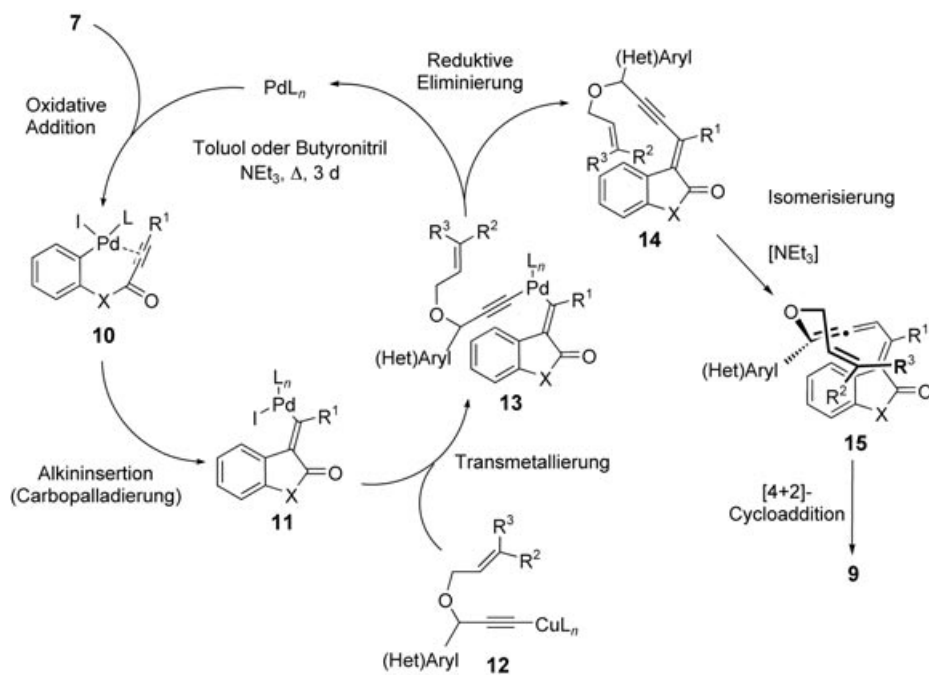
Tabelle 2: Absorptions- und Emissionsmaxima von ausgewählten Spirocyclen **9** (aufgenommen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K).

|           | $\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] ( $\epsilon$ ) <sup>[a]</sup> | $\lambda_{\text{max,em}}$ [nm] <sup>[b]</sup> | $\Delta\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[c]</sup> | Fluoreszenzfarbe |
|-----------|---|---|--|------------------|
| <b>9a</b> | 256 nm (17 500),<br>348 (26 700)                              | 470sh, 507                                    | 7500   | grün             |
| <b>9c</b> | 246 nm (11 000),<br>368 (12 700)                              | 471sh, 504                                    | 5900   | grün             |
| <b>9f</b> | 246 nm (19 600),<br>362 (18 600)                              | 470sh, 510                                    | 6300   | gelbgrün         |
| <b>9g</b> | 242 nm (25 500),<br>350 (20 900)                              | 470sh, 506                                    | 7300   | blau             |
| <b>9h</b> | 244 nm (27 600),<br>348 (24 900)                              | 471, 506sh                                    | 7500   | blau             |
| <b>9i</b> | 242 nm (27 000),<br>350 (22 900)                              | 472, 506sh                                    | 7400   | blaugrün         |

[a] Aufgenommen mit  $c = 10^{-4}$  M. [b] Aufgenommen mit  $c = 10^{-7}$  M. [c] Stokes-Verschiebung  $\Delta\tilde{\nu} = \lambda_{\text{max,abs}} - \lambda_{\text{max,em}}$  [cm<sup>-1</sup>].



**Abbildung 1.** ORTEP-Darstellungen der Spirocyclen **9d** (links) und **9h** (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **9d**: C31-C9 1.489, C9-C10 1.351, C10-C11 1.435, C11-C12 1.354, C12-C17 1.441, Ebene(C32-C31-C36)-Ebene(C2-C9-C10) 50.88, Ebene(C11-C12-O12)-Ebene(S1-C17-C18) 9.42. **9h**: C31-C9 1.500, C9-C10 1.336, C10-C11 1.435, C11-C12 1.349, C12-C21 1.465, Ebene(C36-C31-C32)-Ebene(C2-C9-C10) 49.00, Ebene(C12-C12-O12)-Ebene(C22-C21-C26) 5.73.



**Schema 1.** Mechanismus der zu den Spirobenzofuranen und Spirodihydroindolonen **9** führenden Dominosequenz.

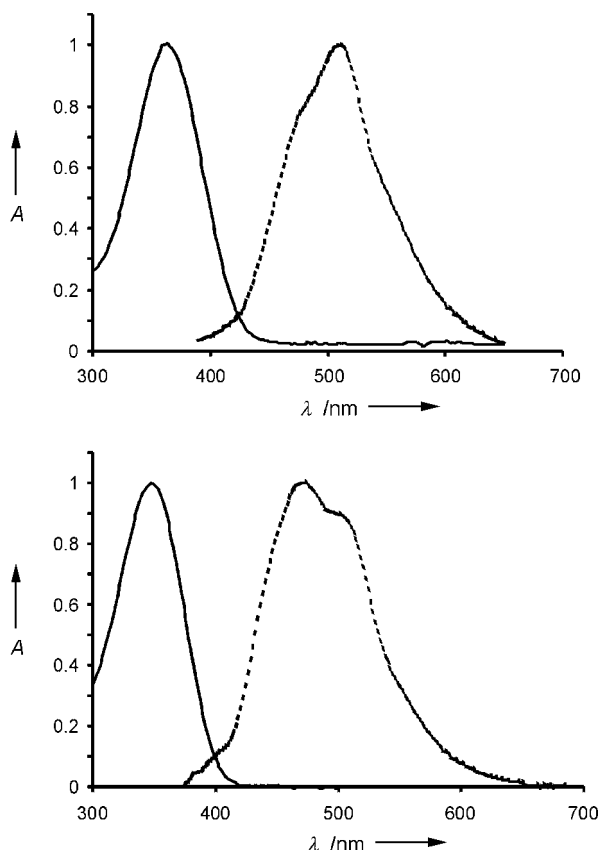
abhängig. Daher variieren die Stokes-Verschiebungen zwischen 5900 und 7500  $\text{cm}^{-1}$ . Interessanterweise fluoresziert das Modellsystem *trans-cis*-1,4-Diphenylbutadien aber bei Photoanregung nicht, sondern gelangt über konformative Verdrehung und effiziente interne Konversion zurück zum elektronischen Grundzustand.<sup>[12]</sup> Dieses abweichende, besondere

Verhalten der 1-Phenyl-4-(hetero)arylbutadien-Einheit der Spirocyclen **9** kann unzweifelhaft auf die fixierte Grundzustandskonformation zurückgeführt werden.

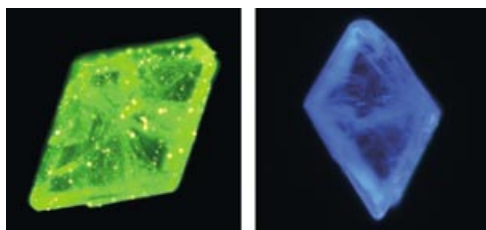
Wir haben eine neue Insertions-KI-Diels-Alder-Domino-reaktion entwickelt, die spirocyclische Benzofuranone und Dihydroindolone (**9**) in mittleren bis ausgezeichneten Aus-



**Abbildung 2.** Fluoreszenz der Spirocyclen **9f** (links) und **9h** (rechts) in Lösung ( $T=298\text{ K}$ ,  $c=10^{-7}\text{ M}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Einstrahlung bei  $\lambda_{\text{max}}=360\text{ nm}$ ).



**Abbildung 3.** Absorptions- (durchgehende Linie,  $c=10^{-4}\text{ M}$ ) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie,  $c=10^{-7}\text{ M}$ ) der Spirocyclen **9f** (oben) und **9h** (unten) ( $T=298\text{ K}$ , in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Einstrahlung bei  $\lambda_{\text{max}}=372$  bzw.  $358\text{ nm}$ ).



**Abbildung 4.** Festkörperfluoreszenz der Einkristalle der Spiroindolone **9f** (links) und **9h** (rechts).

beuten liefert. Diese bislang unbekannte Klasse von Spirocyclen fluoresziert zudem intensiv blau bis gelbgrün. Weitere Untersuchungen zur präparativen Reichweite der Domino-reaktion und den photophysikalischen und pharmakologi-schen Eigenschaften dieser neuen Poly(hetero)cyclen sind derzeit im Gange.

## Experimentelles

**9h:** Eine entgaste Mischung aus 6 mL Butyronitril und 6 mL Triethylamin wurde in einem trockenen Schraubdeckelgefäß nacheinander mit 752 mg (1.50 mmol) **7b**, 330 mg (1.65 mmol) **8g**, 53 mg (0.08 mmol)  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  und 14 mg (0.07 mmol) CuI versetzt. Nach 2.5-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester 2:1) chromatographisch aufgearbeitet. Kristallisation aus Pentan/Diethylether ergab 740 mg (86 %) **9h** als farblose Kristalle mit blauer Fluoreszenz, Schmp.  $219^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta=0.73$  (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 1.21 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.44 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 3.91 (dd,  $J=10.0, 12.4\text{ Hz}$ , 1H; CH), 4.23 (dd,  $J=8.7, 12.4\text{ Hz}$ , 1H; CH), 4.53 (dd,  $J=8.7, 9.7\text{ Hz}$ , 1H; CH), 6.44 (dd,  $J=1.2, 8.3\text{ Hz}$ , 2H; CH), 6.68 (dd,  $J=7.5, 8.2\text{ Hz}$ , 2H; CH), 6.90 (tt,  $J=1.1, 7.4\text{ Hz}$ , 2H;  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.01 (s, 1H;  $\text{CH}_{\text{olef.}}$ ), 7.19 (m, 2H;  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.23 (dd,  $J=1.0, 7.6\text{ Hz}$ , 1H;  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.29 (dd,  $J=1.3, 7.6\text{ Hz}$ , 1H;  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.34–7.45 (m, 4H;  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.67 (m, 2H;  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.85 (d,  $J=8.4\text{ Hz}$ , 2H;  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 8.04 ppm (d,  $J=8.2\text{ Hz}$ , 1H;  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta=16.8$  ( $\text{CH}_3$ ), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 21.9 ( $\text{CH}_3$ ), 39.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 47.7 (CH), 62.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 70.2 ( $\text{CH}_2$ ), 109.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 112.8 (CH), 122.8 (CH), 124.4 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 130.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 131.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 134.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 134.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 139.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 152.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 174.9 ppm ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ). EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 573 ( $[\text{M}^+]$ , 100), 418 ( $[\text{M}^+-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ , 32), 267 (10), 201 (10). HRMS:  $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{S}$ ; ber. für  $[\text{M}^+]$ : 573.1974, gef.: 573.1957. Elementaranalyse [%]: ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{S}$  (573.7): C 75.37, H 5.45, N 2.44, S 5.59, gef.: C 75.04, H 5.33, N 2.65, S 5.63.

Eingegangen am 30. Juli 2004

**Stichwörter:** C-C-Kupplungen · Cycloadditionen · Dominoreaktionen · Fluoreszenz · Spiroverbindungen

- [1] T. J. J. Müller, M. Ansorge, D. Aktah, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1323–1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1253–1256.
- [2] Für Übersichten über Sonogashira-Kupplungen siehe z. B. a) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627–630; b) K. Sonogashira, in *Metal catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 203–229; c) K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*(1–2), 46–49; d) E.-I. Negishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979–2018.
- [3] a) T. J. J. Müller, R. Braun, M. Ansorge, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1967–1970; b) R. U. Braun, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4181–4184; c) R. U. Braun, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3297–3300; d) N. A. M. Yehia, K. Polborn, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6907–6910; e) O. G. Dediu, N. A. M. Yehia, T. J. J. Müller, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 443–450.
- [4] Für einen Übersichtsartikel über cyclische Carbopalladierungen siehe E.-I. Negishi, C. Copéret, S. Ma, S.-Y. Liou, F. Liu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365–393.

- [5] Für Übersichtsartikel und Klassifizierungen von Dominoreaktionen siehe z.B. a) L. F. Tietze, *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 47–69; b) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137–170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131–163; c) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115–136.
- [6] Für aktuelle Übersichten über übergangsmetallassistierte sequenzielle Transformationen und Dominoprozesse siehe z.B. a) G. Kirsch, S. Hesse, A. Comel, *Curr. Org. Synth.* **2004**, *1*, 47–63; b) I. Nakamura, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2127–2198, zit. Lit.; c) G. Balme, E. Bossharth, N. Monteiro, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4101–4111; d) G. Battistuzzi, S. Cacchi, G. Fabrizi, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2671–2681.
- [7] J. T. Link, L. E. Overman in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 231–269.
- [8] Für zwei aktuelle Beispiele siehe a) M. Pal, K. Parasuraman, V. Subramanian, R. Dakarapu, K. Rao Yelleswarapu, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2305–2309; b) L. R. Pottier, J.-F. Peyrat, M. Alami, J.-D. Brion, *Synlett* **2004**, 1503–1508.
- [9] **7a** (= **4**) wurde aus *ortho*-Iodphenol und dem entsprechenden 3-Phenylpropinoylchlorid synthetisiert. **7b** (= **1**), **7c** und **7d** wurden hergestellt nach H. Sashida, *Heterocycles* **1998**, *48*, 631–634; und S. A. Brunton, K. Jones, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 763–768. Die Synthesen von **8** wurden durchgeführt nach K. Brickmann, F. Hambloch, J. Suffert, R. Brückner, *Liebigs Ann.* **1996**, *4*, 457–472. Die detaillierten Versuchsvorschriften werden später beschrieben.
- [10] Alle neuen Verbindungen sind spektroskopisch, durch korrekte Elementaranalyse und HRMS vollständig charakterisiert.
- [11] CCDC 246090 (**9d**) und CCDC 246089 (**9h**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [12] W. A. Yee, S. J. Hug, D. S. Kliger, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2164–2169.