

# Entwicklung Fe-katalysierter Atombindungsaktivierungen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

**Franziska Ullwer**

aus Ostfildern-Ruit

Hauptberichter: Prof. Dr. Bernd Plietker

Mitberichterin: Prof. Dr. Sabine Laschat

Tag der mündlichen Prüfung: 27.10.2020

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

**2020**



## Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „*Entwicklung Fe-katalysierter Atombindungsaktivierungen*“ selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

---

Ort, Datum

---

Franziska Ullwer

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von *Herrn Prof. Dr. Bernd Plietker* an der Universität Stuttgart im Fachbereich der Organischen Chemie im Zeitraum von Januar 2017 bis Februar 2020 angefertigt.

Einige Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits veröffentlicht:

1. „*Annelated cyclobutanes via Fe-catalyzed cycloisomerization of enyne acetates*“  
F. Kramm, J. Teske, F. Ullwer, W. Frey, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 13335-13338.
2. „*Fe(0)-Catalyzed Cycloisomerization to Annelated Cyclobutanes*“  
F. Kramm, J. Teske, F. Ullwer, W. Frey, B. Plietker, ORCHEM **2018**, Berlin, Postervorstellung
3. „*Mild, Selective Ru-Catalyzed Deuteration Using D<sub>2</sub>O as a Deuterium Source*“  
F. Ullwer, P. Eisele, S. Scholz, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 16550-16554.

## Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich besonders bei *Herrn Prof. Dr. Bernd Plietker* für die Aufnahme in den Arbeitskreis, einen nie endenden Reichtum an Ideen, eine stets offene Tür und eine fortwährende Unterstützung bedanken, die das Gelingen dieser Arbeit ermöglicht hat.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens möchte ich mich ganz herzlich bei *Frau Prof. Dr. Sabine Laschat* bedanken.

*Herrn Prof. Dr. Bernhard Hauer* danke ich für die freundliche Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein besonderer Dank gilt meinem Laborpartner *Pascal Eisele* für eine außerordentlich unterhaltsame Zeit und einen außergewöhnlichen Humor, der auch in weniger produktiven Zeiten zur Freude an der Laborarbeit beitrug.

Bei *Annika Röske* möchte ich mich ganz herzlich für die immerwährende Unterstützung, ein stets offenes Ohr und unzählige besondere Momente bedanken. Vor allem danke ich *Annika Röske, Frederik Kramm* und *Johannes Teske* für viele unvergessliche Abende und Erinnerungen. *Johannes Teske* möchte ich zudem für die stetige Unterstützung sowohl chemisch als auch menschlich danken.

An dieser Stelle möchte ich *Johannes Teske, Annika Röske* und *Frederik Kramm* auch für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Bei allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima, die unterhaltsamen Kaffeepausen und die schöne gemeinsame Zeit bedanken.

Ein herzlicher Dank gilt außerdem allen Mitarbeitern der *Analytikabteilung* der Universität Stuttgart für das Ermöglichen dieser Arbeit. *Herrn Dr. Wolfgang Frey* danke ich herzlich für die Aufnahme und Auswertung einer Vielzahl von Kristallstrukturen. Auch allen anderen Mitarbeitern danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft während meiner Promotion.

Abschließend möchte ich *meiner Familie* und *meinen Freunden* für ihr Verständnis und ihre Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotion danken.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Abstract (deutsch)</b> .....	<b>XII</b>
<b>Abstract (english)</b> .....	<b>XIV</b>

## I Theoretischer Teil

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>2</b>
1.1 Fe-Katalysatoren.....	2
1.2 Cycloisomerisierung .....	4
1.3 Weitere Au(I)-Reaktivitäten .....	8
1.4 C-H-Aktivierung.....	10
<b>2 Problemstellung</b> .....	<b>16</b>
<b>3 Synthese von Eisen-Komplexen</b> .....	<b>17</b>
3.1 Synthese von Eisen-Hydrid-Komplexen.....	17
3.1.1 Monodentate Liganden.....	17
3.1.2 Bidentate Liganden .....	21
3.1.3 Transformationen.....	24
3.2 Synthese von kationischen Komplexen .....	25
3.2.1 Kationische Komplexe mit freier Koordinationsstelle.....	25
3.2.2 Kationische Komplexe mit stabilisierenden Liganden .....	32
3.2.3 Transformationen.....	35
3.3 Synthese von anionischen Komplexen .....	36
3.4 Untersuchungen der Komplexaktivität .....	39
3.4.1 Cycloisomerisierung .....	40
3.4.2 Hydrosilylierung .....	43
3.5 Zusammenfassung.....	44

<b>4</b>	<b>Eisen-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern .....</b>	<b>47</b>
4.1	Cycloisomerisierung von Eninestern mit terminalem Olefin .....	47
4.1.1	Vorarbeiten .....	47
4.1.2	Darstellung der Eninester .....	48
4.1.3	Katalyseprodukte .....	52
4.1.4	Mechanistische Untersuchungen.....	56
4.1.5	Folgetransformation.....	59
4.2	Cycloisomerisierung von Cyclopropyleninestern .....	60
4.2.1	Vorarbeiten .....	60
4.2.2	Darstellung der Eninester .....	61
4.2.3	Katalyseprodukte .....	66
4.2.4	Mechanismus .....	71
4.3	Cycloisomerisierung von Cyclobutyleninestern .....	73
4.3.1	Reaktionsoptimierung.....	75
4.3.2	Darstellung weiterer Eninacetate .....	80
4.3.3	Katalyseprodukte .....	85
4.4	Cycloisomerisierung von Cyclopentyleninestern .....	88
4.4.1	Reaktionsoptimierung.....	89
4.4.2	Darstellung weiterer Eninester .....	92
4.4.3	Katalyseprodukte .....	94
4.5	Cycloisomerisierung von Cyclohexyleninestern .....	96
4.5.1	Reaktionsoptimierung.....	97
4.6	Zusammenfassung .....	100
<b>5</b>	<b>Eisen-katalysierte Umlagerungsreaktionen .....</b>	<b>104</b>
5.1	Allylische Umlagerung .....	104

## Inhaltsverzeichnis

---

5.1.1	Darstellung von Allylacetaten .....	105
5.1.2	Reaktionsoptimierung.....	106
5.1.3	Katalyseprodukte .....	112
5.2	Cyclopropanöffnung .....	114
5.3	Aza-Cope-Umlagerung.....	118
5.3.1	Vorarbeiten .....	118
5.3.2	Reaktionsoptimierung.....	119
5.3.3	Substratsynthese.....	124
5.3.4	Katalyseprodukte .....	125
5.3.5	Mechanistische Untersuchungen.....	126
5.4	Zusammenfassung.....	127
<b>6</b>	<b>Ruthenium-katalysierte C-H-Aktivierung.....</b>	<b>130</b>
6.1	Substratsynthese .....	132
6.2	Synthese von Referenzverbindungen.....	135
6.3	Katalyseprodukte.....	135
6.4	Mechanistische Untersuchungen .....	147
6.4.1	Vorarbeiten .....	148
6.4.2	KOD-Protokoll.....	150
6.4.3	KOD/Zn-Protokoll .....	151
6.4.4	CuI-Protokoll.....	153
6.4.5	Doppelschlenkexperiment (durchgeführt von <i>Eisele</i> ) .....	154
6.5	Übertragbarkeit auf Fe .....	156
6.6	Zusammenfassung.....	157
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>160</b>
7.1	Synthese von Eisen-Komplexen.....	160



7.2	Eisen-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern.....	161
7.3	Eisen-katalysierte Umlagerungsreaktionen .....	163
7.4	Ruthenium-katalysierte C-H-Aktivierung .....	164
<b>II Experimenteller Teil</b>		
<b>8</b>	<b>Allgemeine Angaben .....</b>	<b>168</b>
8.1	Reagenzien und Lösungsmittel.....	168
8.2	Allgemeinen Arbeitstechniken .....	168
8.3	Verwendete Geräte .....	168
8.3.1	NMR Spektroskopie.....	168
8.3.2	IR Spektroskopie.....	169
8.3.3	Massenspektrometrie .....	169
8.3.4	Einkristallröntgendiffraktometrie .....	169
8.3.5	Photoreaktor .....	169
8.4	Chromatographie.....	170
8.4.1	Säulenchromatographie.....	170
8.4.2	Dünnschichtchromatographie.....	170
8.4.3	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie .....	170
<b>9</b>	<b>Synthese von Eisen-Komplexen .....</b>	<b>171</b>
9.1	Synthese von Eisen-Hydrid-Komplexen.....	171
9.1.1	FeH(CO)(NO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>5</b> .....	171
9.1.2	FeH(CO)(NO)(PCy <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <b>12</b> .....	172
9.1.3	FeH(CO)(NO)(PCy <sub>2</sub> Ph)(PPh <sub>3</sub> ) <b>13</b> .....	172
9.1.4	FeH(CO)(NO)(P( <i>p</i> -tol) <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <b>55</b> .....	173
9.1.5	FeH(CO)(NO)(P( <i>p</i> -tol) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>15</b> .....	174

## Inhaltsverzeichnis

9.1.6	FeH(CO)(NO)(P( <i>p</i> -OMePh) <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <b>14</b> .....	174
9.1.7	FeH(CO)(NO)(P( <i>p</i> -OMePh) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>56</b> .....	175
9.1.8	FeH(CO)(NO)(dppbz) <b>59</b> .....	176
9.1.9	FeH(CO)(NO)(dppf) <b>10</b> .....	176
9.2	Synthese von Dinitrosyl-Komplexen.....	177
9.2.1	Fe(NO) <sub>2</sub> (P( <i>p</i> -tol) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>58</b> .....	177
9.2.2	Fe(NO) <sub>2</sub> (dppf) <b>63</b> .....	178
9.3	Synthese von kationischen Komplexen .....	179
9.3.1	[Fe(CO)(NO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> <b>16</b> .....	179
9.3.2	[Fe(CO)(NO)(( <i>p</i> -OMePh) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> <b>65</b> .....	179
9.3.3	[Fe(CO)(NO)(dppbz)]BF <sub>4</sub> <b>66</b> .....	180
9.3.4	[Fe(CO)(NO)(dppf)]BF <sub>4</sub> <b>67</b> .....	180
9.3.5	[Fe(CO)(NO)(PCy <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> )]BAR <sup>F</sup> <sub>4</sub> <b>68</b> .....	181
9.3.6	[Fe(PhCN)(CO)(NO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> <b>70</b> .....	181
9.3.7	[Fe((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CNC)(CO)(NO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> <b>71</b> .....	182
9.3.8	[Fe(CH <sub>3</sub> CN)(CO)(NO)(PCy <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> )]BF <sub>4</sub> <b>72</b> .....	183
9.3.9	[Fe((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CNC)(CO)(NO)(dppf)]BF <sub>4</sub> <b>73</b> .....	183
9.3.10	[Fe((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CNC)(CH <sub>3</sub> CN)(NO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> <b>74</b> .....	184
<b>10</b>	<b>Eisen-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern .....</b>	<b>185</b>
10.1	Cycloisomerisierung von Eninestern mit terminalem Olefin.....	185
10.1.1	Darstellung der Enine .....	185
10.1.2	Darstellung der Eninester.....	187
10.1.3	Katalyseprodukte .....	204
10.1.4	Folgetransformation.....	216
10.2	Cycloisomerisierung von Cyclopropyleninestern .....	218

## Inhaltsverzeichnis

---

10.2.1	Darstellung der Eninester.....	219
10.2.2	Katalyseprodukte .....	241
10.3	Cycloisomerisierung von Cyclobutyleninestern.....	248
10.3.1	Darstellung der Eninacetate.....	248
10.3.2	Reaktionsoptimierung.....	274
10.3.3	Katalyseprodukte .....	274
10.4	Cycloisomerisierung von Cyclopentyleninestern.....	283
10.4.1	Darstellung der Eninester.....	283
10.4.2	Reaktionsoptimierung.....	299
10.4.3	Katalyseprodukte .....	299
10.5	Cycloisomerisierung von Cyclohexyleninestern .....	304
10.5.1	Darstellung des Eninacetats .....	304
10.5.2	Reaktionsoptimierung.....	308
10.5.3	Katalyseprodukt .....	308
<b>11</b>	<b>Eisen-katalysierte Umlagerungsreaktionen .....</b>	<b>310</b>
11.1	Allylische Umlagerung.....	310
11.1.1	Darstellung des Eninacetats .....	310
11.1.2	Darstellung von Allylacetaten .....	311
11.1.3	Reaktionsoptimierung.....	318
11.1.4	Katalyseprodukte .....	318
11.2	Cyclopropanöffnung .....	321
11.2.1	Darstellung der Cyclopropane.....	321
11.2.2	Katalyseprodukte .....	325
11.3	Aza-Cope-Umlagerung .....	327
11.3.1	Substratsynthese.....	327

11.3.2	Reaktionsoptimierung.....	333
11.3.3	Katalyseprodukte .....	333
<b>12</b>	<b>Ruthenium katalysierte C-H-Aktivierung .....</b>	<b>337</b>
12.1	Ruthenium-Komplexe .....	337
12.2	Substratsynthese .....	338
12.3	Katalyseprotokolle .....	345
12.4	Synthese der Referenzverbindungen .....	346
<b>13</b>	<b>Kristallstrukturen .....</b>	<b>349</b>
13.1	Kristallstruktur von <b>59</b> .....	349
13.2	Kristallstruktur von <b>63</b> .....	350
13.3	Kristallstruktur von <b>70</b> .....	351
13.4	Kristallstruktur von <b>71</b> .....	353
13.5	Kristallstruktur von <b>72</b> .....	354
13.6	Kristallstruktur von <b>75</b> .....	355
13.7	Kristallstruktur von <b>(E)-122</b> .....	356
13.8	Kristallstruktur von <b>(E)-123</b> .....	358
13.9	Kristallstruktur von <b>126</b> .....	359
13.10	Kristallstruktur von <b>190</b> .....	360
13.11	Kristallstruktur von <b>191</b> .....	361
13.12	Kristallstruktur von <b>239</b> .....	362
13.13	Kristallstruktur von <b>355</b> .....	363
<b>14</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>365</b>

## Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
Ac <sub>2</sub> O	Essigsäureanhydrid
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
atm	physikalische Atmosphäre (Einheit)
B	Base
BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub>	Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat
br	breit
bzw.	beziehungsweise
Bz <sub>2</sub> O	Benzoessäureanhydrid
c	Konzentration
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,2-Dichlorethan
COD	1,5-Cyclooctadien
δ	chemische Verschiebung
d	Tag(e)
d	Dublett
DavePhos	2-Dicyclohexylphosphino-2'-( <i>N,N</i> -dimethylamino)biphenyl
DBP	Dibutylphthalat
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DG	Dirigierende Gruppe
DIAD	Azodicarbonsäuredi- <i>iso</i> -propylester
DIBAL-H	Di- <i>iso</i> -butylaluminiumhydrid
Dioxan	1,4-Dioxan
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppb	1,4-Bis(diphenylphosphino)butan

## Abkürzungsverzeichnis

---

dppbz	1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppf	1,1'-Ferrocendiyl-bis(diphenylphosphin)
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
DPPS	4-Diphenylphosphinostyrol
d. r.	Diastereomerenverhältnis (diastereomeric ratio)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOAc	Essigsäureethylester
[Fe] <sup>+</sup>	[Fe(CO)(NO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
HBF <sub>4</sub> ·OEt <sub>2</sub>	Tetrafluoroborsäure-Diethylether-Komplex
<i>hν</i>	Bestrahlung mit UV-Licht
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (High Resolution Mass Spectrometry)
<i>HWE</i> -Reaktion	<i>Horner-Wadsworth-Emmons</i> -Reaktion
Hz	Hertz
+/-I	Induktiver Effekt
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
k. A.	keine Angabe
JohnPhos	(2-Biphenyl)di- <i>tert</i> -butylphosphin
L	Ligand
LiAlH <sub>4</sub>	Lithiumaluminiumhydrid
LM	Lösungsmittel
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
<i>m</i>	<i>meta</i>
IX	

## Abkürzungsverzeichnis

---

m	Multipllett
M	Molarität
+/-M	mesomerer Effekt
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
MTBE	Metyl- <i>tert</i> -butylether
<i>n</i>	linear
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
NHC	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
<i>o</i>	<i>ortho</i>
o.	oder
<i>p</i>	<i>para</i>
PCy <sub>3</sub>	Tricyclohexylphosphin
PCy <sub>2</sub> Ph	Dicyclohexylphenylphosphin
P( <i>p</i> -tol) <sub>3</sub>	Tri( <i>p</i> -tolyl)phosphin
P( <i>p</i> -OMePh) <sub>3</sub>	Tris(4-methoxyphenyl)phosphin
Ph	Phenyl
PhMe	Toluol
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphin
ppm	parts per million
quant.	quantitativ
R	Rest
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
rt	Raumtemperatur
s	Singulett
sbr	breites Singulett
SM	Startmaterial (Edukt)
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl

## Abkürzungsverzeichnis

---

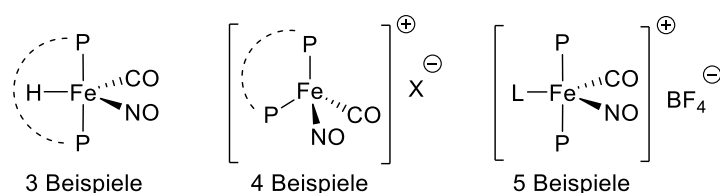
t	Triplett
<i>T</i>	Temperatur
Tab.	Tabelle
TBAFe	Tetrabutylammonium Triscarbonylnitrosylferrat
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylenamin
TMS	Tetramethylsilan
tol	tolyl
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl
ü.N.	über Nacht
z	Ladung



## Abstract (deutsch)

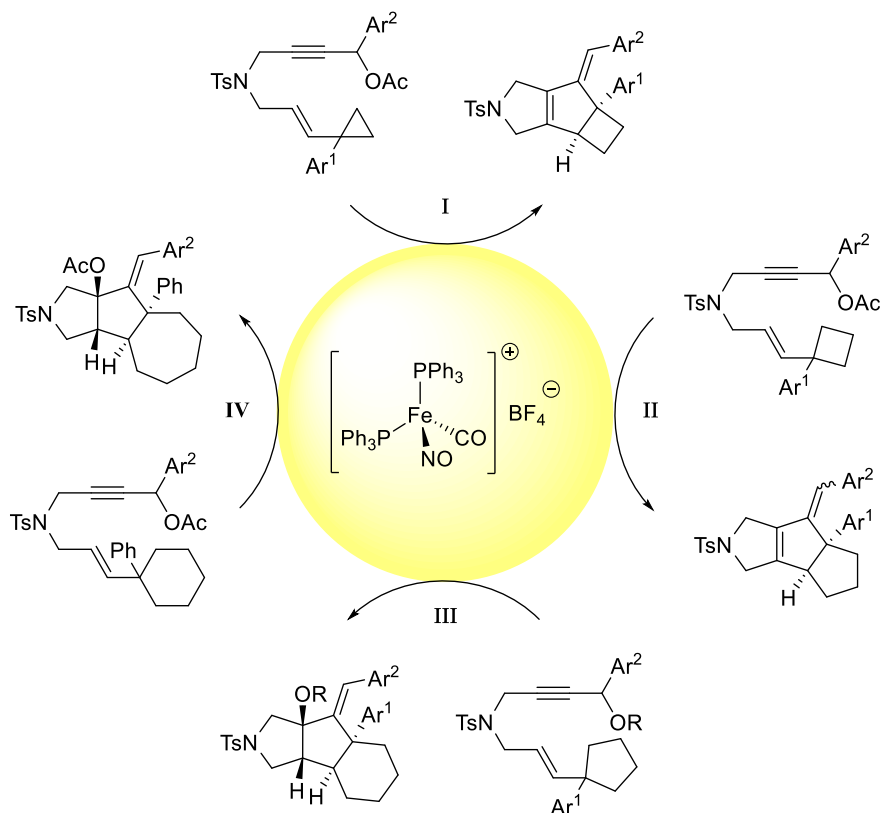
Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit drei grundlegenden Forschungsbereichen: Der Entwicklung neuartiger Eisen-Komplexe, Untersuchungen der Aktivität des kationischen Komplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  mit Hauptaugenmerk auf verschiedenen Cycloisomerisierungsreaktionen, sowie der Entwicklung einer selektiven Deuterierungsmethode.

Innerhalb des Themengebiets der Komplexsynthese war die Isolierung einer Reihe neuartiger Verbindungen möglich (Abb. 1).



**Abbildung 1:** Struktureller Aufbau der synthetisierten Fe-Komplexe.

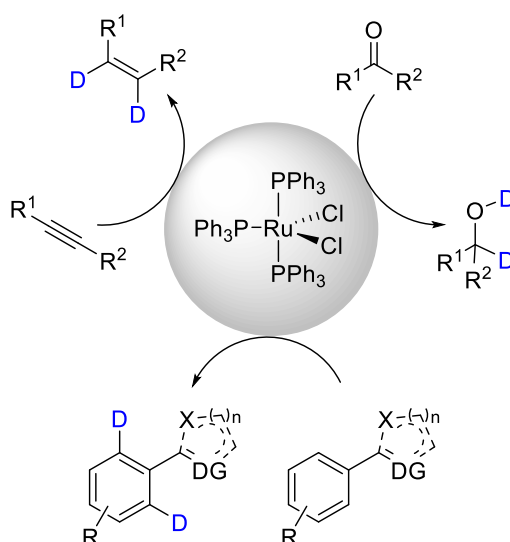
Im zweiten Teil der Arbeit wurde neben der Erweiterung des Substratspektrums bereits entdeckter Cycloisomerisierungen wie **I**, außerdem die Cycloisomerisierung von Vinylcyclobutanen (**II**), -pentanen (**III**) und -hexanen (**IV**) erreicht (Abb. 2).



**Abbildung 2:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung zum Aufbau tricyclischer Ringstrukturen.

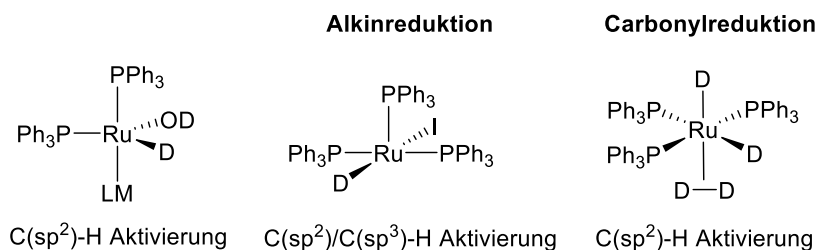
Die Umsetzung der Vinylcyclopropane (**I**) wurde anhand von sechs Beispielen mit Ausbeuten von bis zu 78% erreicht. Auch für die Cyclobutane (**II**) wurden sechs tricyclische Strukturen mit bis zu 80% isoliert. Die Aktivierung der Cyclopentanderivate (**III**) konnte anhand von fünf Beispielen mit Ausbeuten von bis zu 58%, unter Beibehaltung der Esterfunktion demonstriert werden. Zudem gelang mit einer Ausbeute von 27% sogar die Tandemcycloisomerisierung mit Ringerweiterung eines Cyclohexans (**IV**).

Der dritte Teil befasste sich mit einem gemeinsam mit *Eisele* entwickelten Deuterierungssystem. Neben der Additiv-bedingten, chemoselektiven Deuterierung von Keton- und Alkinfunktionen, gelang die positionselektive aromatische Deuterierung benzylich funktionalisierter Substrate (Abb. 3).



**Abbildung 3:** Ru-katalysierte selektive Deuterierung.

Insgesamt wurden innerhalb des Projekts 25 unterschiedliche Substrate erfolgreich deuteriert. Anhand von mechanistischen Untersuchungen konnte außerdem eine Annahme bezüglich der Additiv-abhängigen aktiven Katalysatorspezies gemacht werden (Abb. 4).

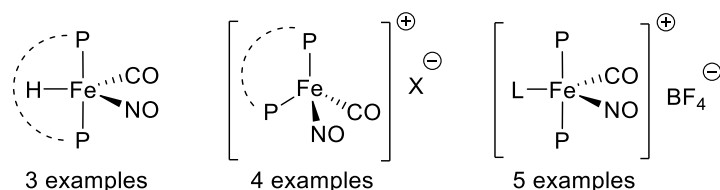


**Abbildung 4:** Aktive Katalysatorspezies in der Ru-katalysierten Deuterierung.

## Abstract (english)

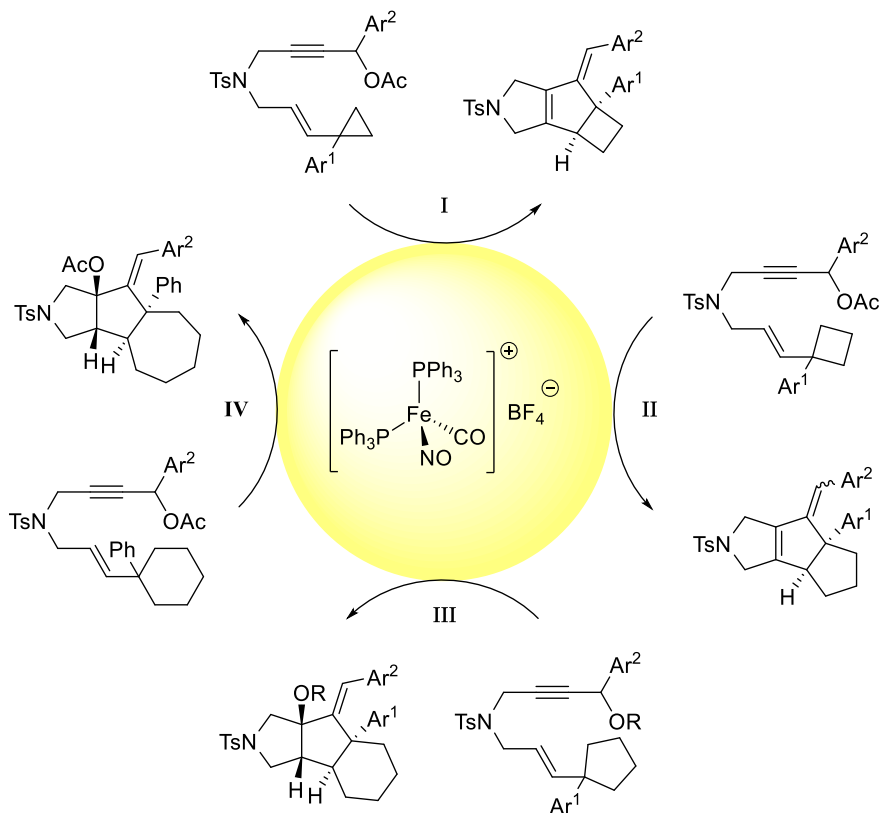
The main part of the present work focuses on three basic research areas: The design of novel iron-complexes, investigations into the catalytic activity of the cationic complex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ , mainly regarding cycloisomerizations, as well as the development of a selective deuteration method.

The isolation of several novel compounds was possible within the field of complex synthesis (Scheme 1).



**Scheme 1:** Structural composition of the synthesized Fe-complexes.

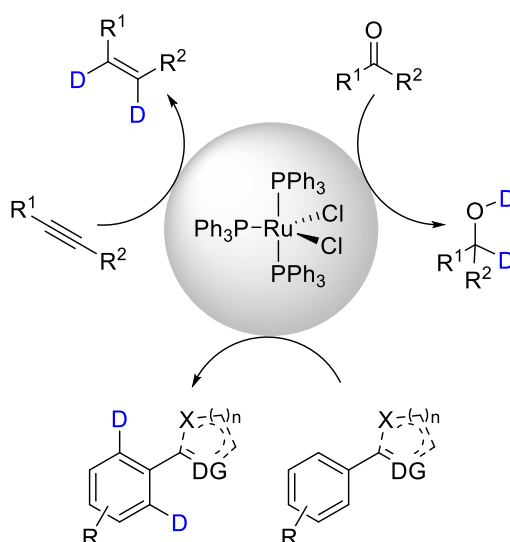
In the second part of this thesis, not only the enlargement of the substrate scope of already discovered cycloisomerizations like **I** was possible, but also the successful cycloisomerization of vinylcyclobutanes (**II**), -pentanes (**III**) and -hexanes (**IV**) (Scheme 2).



**Scheme 2:** Fe-catalyzed cycloisomerization for the construction of tricyclic ringsystems.

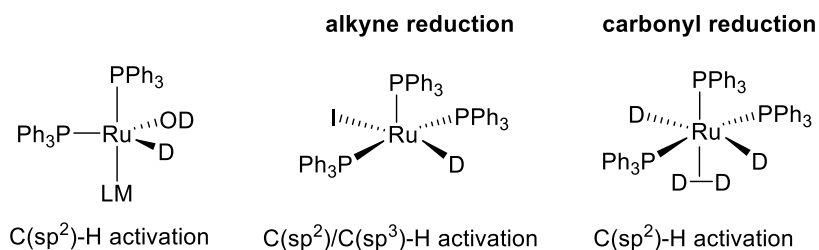
The conversion of vinylcyclopropanes (**I**) was achieved for six examples with yields up to 78%. Cyclobutanes (**II**) enabled the isolation of six tricyclic structures with up to 80% as well. While maintaining the ester functionality, the activation of the cyclopentane derivatives (**III**) was demonstrated on five examples with a maximum yield of 58%. Furthermore even the tandem cycloisomerization with ring expansion for a cyclohexane substrate (**IV**) succeeded in a yield of 27%.

The third part describes a cooperation project with *Eisele* for the investigation of a deuteration-system. In addition to the additive dependent chemoselective deuteration of ketone- and alkyne-moieties, the position selective aromatic deuteration of benzylic functionalized substrates was achieved (Scheme 3).



**Scheme 3:** Ru-catalyzed selective deuteration.

In total we were able to deuterate 25 different substrates within this project. On the basis of several mechanistic studies, substrate-dependent catalytically active species have been proposed (Scheme 4).



**Scheme 4:** Catalytically active species in the Ru-catalysed deuteration.

## **I. Theoretischer Teil**

## 1 Einleitung

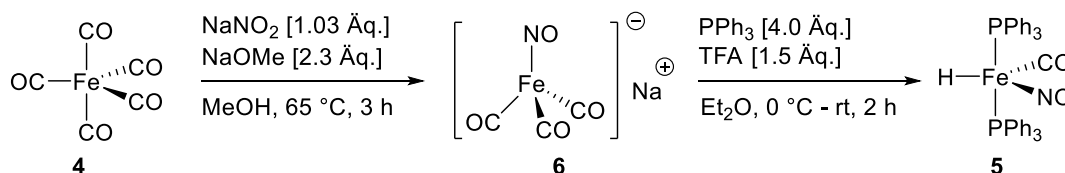
### 1.1 Fe-Katalysatoren

Zur Darstellung pharmazeutischer und chemischer Produkte ist der Einsatz von Katalysatoren unabdingbar. Aufgrund ihrer breiten katalytischen Aktivität und Selektivität spielen hierbei besonders Organometallverbindungen eine zentrale Rolle. Die Reaktivität derartiger Verbindungen wird im Wesentlichen durch die Natur des Metalls, ebenso wie durch die das Zentralatom umgebenden Liganden beeinflusst. Unter den eingesetzten Metallen zeichneten sich vor allem die auf den Edelmetallen Iridium, Palladium, Rhodium und Ruthenium basierten Katalysatoren durch ihre breite Anwendbarkeit aus. Die hohen Kosten, schlechte Verfügbarkeit und Toxizitäten dieser Übergangsmetalle machen leicht zugängliche, günstigere, nicht-toxische Alternativen jedoch erstrebenswert. So stellt Eisen, als zweithäufigstes Metall der Erdkruste, ein attraktives Schlüsselement für zukünftige Katalysen dar. Der einfache Oxidationsstufenwechsel dieses Metalls ermöglicht ein breites Anwendungsspektrum und besitzt damit großes Potenzial im Hinblick auf neue Reaktivitäten.<sup>[1]</sup> So konnte unter Verwendung diverser Fe-Komplexe bereits eine Reihe an unterschiedlichen Transformationen wie beispielweise Reduktionen<sup>[2]</sup>, Kreuzkupplungen<sup>[3,4]</sup> oder Cycloadditionen<sup>[4,5]</sup> ermöglicht werden.

Ein Beispiel für die vielseitige katalytische Einsetzbarkeit von Eisen-Komplexen stellt das bereits 1960 beschriebene *Hiebersche* Anion<sup>[6]</sup>  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$  **1** dar. 2006 gelang *Plietker* unter Verwendung dieses Anions, im Anschluss an die Arbeiten zur allylischen Alkylierung mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]\text{NBu}_4$  **2** (TBAFe) von *Roustan*<sup>[7]</sup> und *Xu*<sup>[8]</sup>, die TBAFe-katalysierte regioselektive allylische Alkylierung von Allylcarbonaten<sup>[9]</sup>, sowie die regioselektive allylische Aminierung<sup>[10]</sup>. In darauffolgenden Projekten konnten *Plietker et. al* weitere Aktivitäten dieses Komplexes bezüglich Umesterungen<sup>[11]</sup>, Sulfonierungen<sup>[12]</sup>, Hydrosilylierungen<sup>[13]</sup>, Carbenttransferreaktionen<sup>[14]</sup>, Michael-Additionen<sup>[15]</sup> und C-H-Aminierungen<sup>[16]</sup> nachweisen. Des Weiteren wurden von *Plietker* und *Klein* quantenmechanische Berechnungen zur Untersuchung der katalytischen Aktivität durchgeführt. Anders als bislang angenommen wurde, stellte sich dabei heraus, dass es sich bei dem eingesetzten Komplex nicht um eine  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Spezies mit gebundenen  $\text{NO}^+$ -Liganden handelt. Vielmehr ergab sich ein  $\text{Fe}^0$ -Zentrum, welches über zwei unpolare kovalente  $\pi$ -Bindungen an ein  $\text{NO}^-$  gebundenen ist. DFT-Rechnungen legten hierbei nahe, dass nicht die

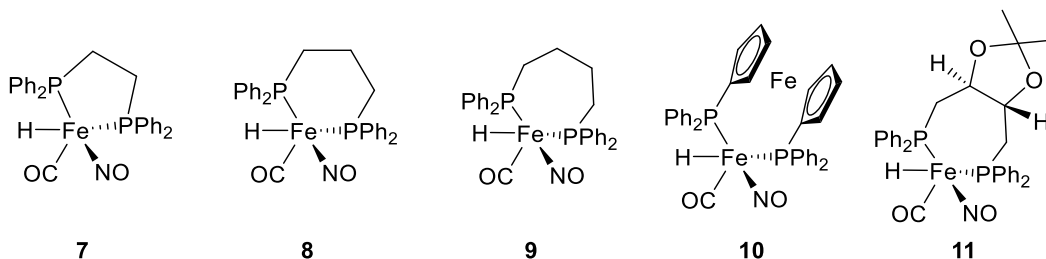
metallzentrierten Atomorbitale für die katalytische Aktivität des Komplexes verantwortlich sind, sondern eine Wechselwirkung mit der Fe-N- $\pi$ -Bindung erfolgt.<sup>[17]</sup>

Eine andere Entwicklungsrichtung, ausgehend von den Vorarbeiten von *Hieber*<sup>[6]</sup>, stellen die Eisen-Hydrid-Komplexe dar. Diese Verbindungsklasse ist jedoch nicht nur im Hinblick auf neue Reaktivitäten von großem Interesse. Aufgrund ihrer potentiellen Folgechemie ermöglicht sie zudem den Zugang zu einer Vielzahl weiterer katalytisch aktiver Eisen-Komplexe. So konnte *Roustan*, aufbauend auf *Hiebers* Synthese des instabilen Komplexes  $\text{FeH}(\text{CO})_3(\text{NO})$  **3** aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  **4**,<sup>[18]</sup> bereits 1980 die Herstellung der stabilen und isolierbaren Variante  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5** mittels Ligandenaustausch bewerkstelligen.<sup>[19]</sup> Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität dieser Verbindung, synthetisierte die Gruppe von *Plietker* den Komplex daraufhin anhand eines gering modifizierten Protokolls (Abb. 5).<sup>[20,21]</sup>



**Abbildung 5:** Modifizierte arbeitskreisinterne Vorschrift zur Darstellung von  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5**.<sup>[21]</sup>

Durch die Zugabe bidentater Phosphinliganden anstelle von  $\text{PPh}_3$ , wurde zudem bereits ein breites Spektrum an Eisen-Hydrid-Komplexen aufgebaut (Abb. 6).<sup>[22,23]</sup>

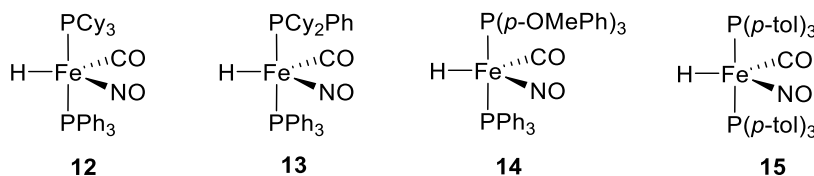


**Abbildung 6:** Arbeitskreisintern entwickelte bidentate Fe-H-Komplexe.<sup>[22,23]</sup>

Die vielseitige Einsetzbarkeit des Standard-Hydridkomplexes **5** und seiner abgeleiteten bidentaten Analoga, wurde innerhalb des Arbeitskreises klar nachgewiesen. So zeigten die Komplexe bemerkenswerte Aktivitäten in der Hydrosilylierung von internen Alkinen<sup>[20]</sup>, Aldehyden und Ketonen<sup>[24]</sup>, ebenso wie in der dehydrogenierenden Silylierung<sup>[25]</sup> und Alkinhydroborierung<sup>[26]</sup>.

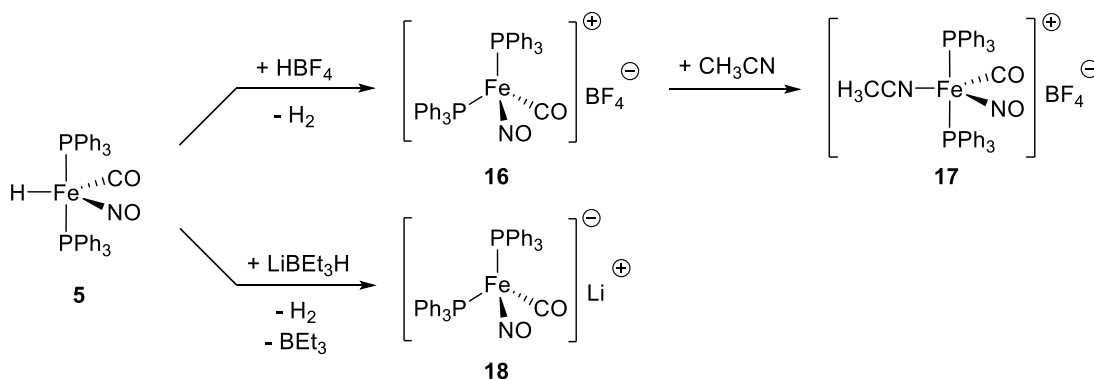
Darüber hinaus wurden, innerhalb des Arbeitskreises, bereits von *Hettmanczyk*<sup>[22]</sup> und *Klenk*<sup>[27]</sup> erste Untersuchungen zur Darstellung monodentater Analoga mit unterschiedlichen Phosphinliganden wie **12** und **13** unternommen (Abb. 7). Im Rahmen meiner Masterarbeit<sup>[28]</sup>

war mir darauf aufbauend unter anderem die Synthese der neuartigen Fe-H-Komplexe **14** und **15** möglich.



**Abbildung 7:** Bisher isolierte monodentate Fe-H-Komplexe.<sup>[28]</sup>

Die simple Protonierung des Standard-Hydridkomplexes **5** eröffnete zudem ein weiteres Forschungsfeld der Eisenkatalyse. Der dabei gebildete Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16**, sowie das Acetonitril-stabilisierte Analogon **17**, wurde ebenfalls bereits von *Roustan*<sup>[19,29]</sup> beschrieben. Darüber hinaus gelang ihm auch die Deprotonierung und Detektion der anionischen Verbindung  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{Li}$  **18** (Abb. 8).<sup>[29]</sup>



**Abbildung 8:** Transformationen von  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5** nach *Roustan*.<sup>[19,29]</sup>

Durch die Verwendung der kationischen Spezies  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** erzielte *Teske* bereits in seiner Masterarbeit den Nachweise einer bis dato unbekanntes Aktivität des unstabilisierten Komplexes in der Cycloisomerisierung.<sup>[30]</sup>

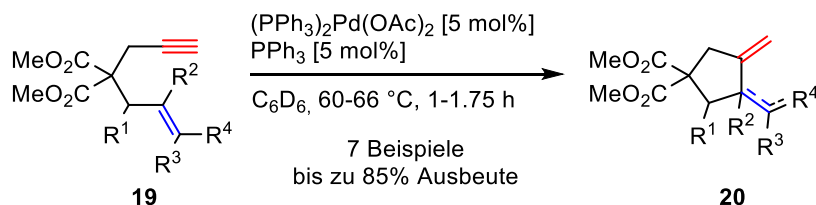
## 1.2 Cycloisomerisierung

Unter Cycloisomerisierungsreaktionen sind intramolekulare Umlagerungen polyungesättigter Verbindungen zu verstehen, die durch Elektronendichteverchiebung zur Ausbildung eines neuartigen Ringsystems führen.<sup>[31]</sup> Derartige Transformationen ermöglichen den atomökonomischen Aufbau<sup>[32]</sup> komplexer cyclischer Strukturen in lediglich einem Syntheseschritt, was diesen Reaktionstyp besonders im Hinblick auf das Feld der Naturstoffsynthese<sup>[33]</sup> so interessant macht.<sup>[34]</sup> Innerhalb dieser Reaktionsklasse erlauben beispielsweise die Enine eine bedeutende strukturelle Vielseitigkeit. Die Unterschiede der



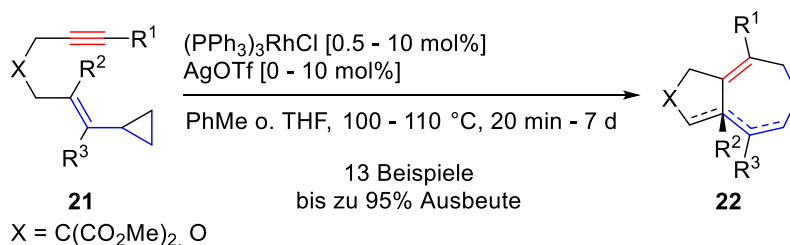
elektronischen Eigenschaften von Alkin- und Olefinfunktionen gestatten hierbei eine Steuerung der Regioselektivität.<sup>[35]</sup>

Seit den wegweisenden Arbeiten von *Trost* und *Lautens* im Jahre 1985 zur Pd(II)-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninen (Abb. 9),<sup>[36]</sup> folgte eine fortwährende Entwicklung dieses metallkatalysierten Forschungsfelds.



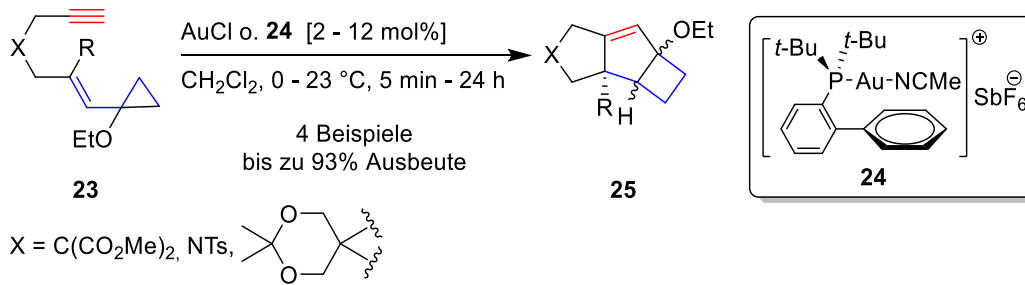
**Abbildung 9:** Pd(II)-katalysierte Enin-Cycloisomerisierung nach *Trost* und *Lautens*.<sup>[36]</sup>

Während sich die Forschung in Richtung polycyclischer Systeme bewegte, um auch komplexere Strukturen in einem Schritt aufbauen zu können, basierte ein Großteil der berichteten Cycloisomerisierungsreaktionen weiterhin auf Edelmetallkatalysatoren. Beispielsweise gelang *Wender* 1995 mit Rh(I) erstmalig die metallkatalysierte Addition von Vinylcyclopropanen und Alkinen mittels [5+2]-Cycloaddition, zum Aufbau bicyclischer Systeme (Abb. 10).<sup>[37]</sup>



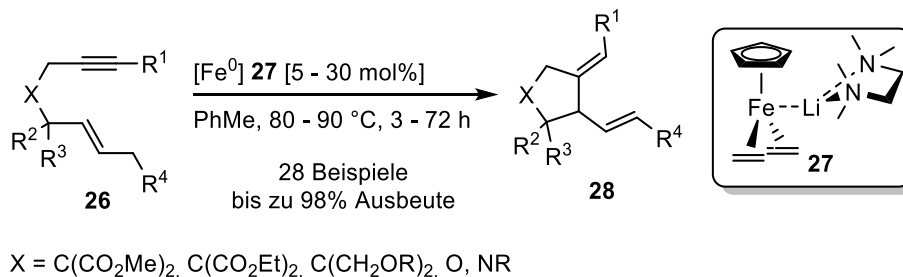
**Abbildung 10:** Rh(I)-katalysierte Cycloisomerisierung von Vinylcyclopropanen **21** zu Bicyclen **22** nach *Wender*.<sup>[37]</sup>

Einige Jahre später berichteten immer mehr Gruppen, darunter *Echavarren*<sup>[38]</sup>, *Fürstner*<sup>[39]</sup> und *Toste*<sup>[40]</sup>, über die bemerkenswerte Cycloisomerisierungsaktivität von Au(I)-Komplexen. *Echavarren* erreichte 2006 sogar den Aufbau tricyclischer Strukturen ausgehend von Vinylcyclopropanen unter Einsatz des „*Echavarrens Katalysators*“<sup>[41]</sup> **24** (Abb. 11).<sup>[42]</sup>



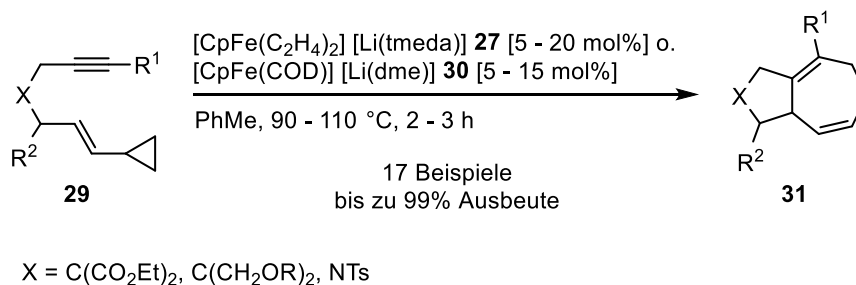
**Abbildung 11:** Au(I)-katalysierte Cycloisomerisierung von Vinylcyclopropanen **23** zu Tricyclen **25** nach Echavarren.<sup>[42]</sup>

Die Übertragbarkeit der Cycloisomerisierungseigenschaften auf kostengünstige, verfügbare, eisenbasierte Katalysatoren ist bislang jedoch weniger verbreitet. Erst 2005 berichtete *Fürstner* die Möglichkeit der Enin-Cycloisomerisierung anhand von niedervalenten  $\text{Fe}^0$ -Komplexen (Abb. 12).<sup>[43]</sup>



**Abbildung 12:**  $\text{Fe}^0$ -katalysierte Enin-Cycloisomerisierung nach *Fürstner*.<sup>[43]</sup>

Unter Einsatz dieses Katalysatortyps gelang ihm 2008 zudem eine Reihe weiterer Cycloisomerisierungen, darunter auch der Aufbau *Wender*-analoger, polycyclischer Strukturen (Abb. 13).<sup>[44]</sup>

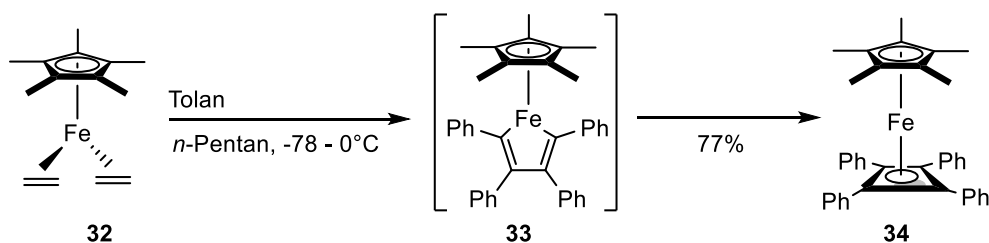


**Abbildung 13:**  $\text{Fe}^0$ -katalysierte [5+2]-Cycloaddition nach *Fürstner*.<sup>[44]</sup>

Mechanistisch betrachtet ergeben sich für die Cycloisomerisierung von Eninen zwei grundlegende Modelle. Dabei wird zwischen Au(I)-Katalysatoren und Übergangsmetallkatalysatoren wie Pd, Ru, Ir und Rh unterschieden.<sup>[21]</sup> Für die Enincycloisomerisierungen letzterer Metalle wird häufig eine simultane Koordination der Alkin- und Olefineinheit mit anschließender oxidativer Cyclometallierung angenommen.<sup>[45]</sup>

Eine solche Koordination wird durch die Vorliebe der Metalle zu einer hohen Koordinationszahl und der damit verbunden dreidimensionalen Koordinationsphäre ermöglicht. Au(I) hingegen wird von zwei Liganden linear koordiniert, wodurch die simultane Aktivierung von En- und Ineinheit unmöglich gemacht wird. Darüber hinaus ist die oxidative Cyclometallierung für Au(I)-Komplexe erschwert. Es wird somit stattdessen eine initiale Koordination an das sterisch besser zugängliche Alkin mit anschließender Reaktion des Alkens unter Ausbildung einer Gold-Carbenspezies angenommen.<sup>[45]</sup>

Welchem dieser beiden mechanistischen Modelle die Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von *Fürstner* folgt, wurde durch die Umsetzung des Fe(I)-Komplexes **32** mit Tolan untersucht (Abb. 14).<sup>[44]</sup>



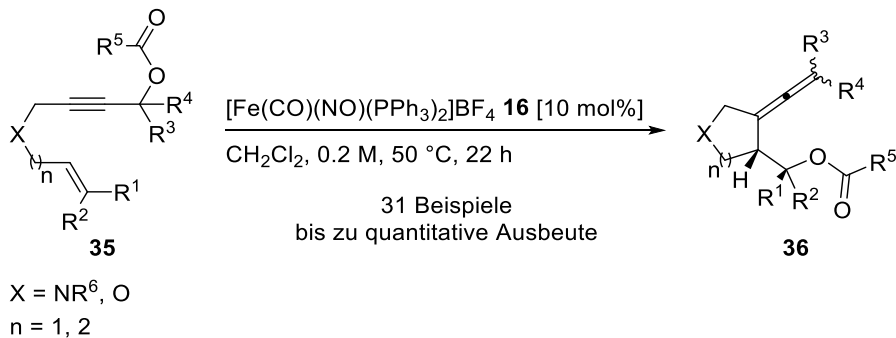
**Abbildung 14:** Mechanistische Untersuchungen zur Fe-katalysierten Enin-Cycloisomerisierung nach *Fürstner*.<sup>[44]</sup>

Die Isolierung von **34** stützt hierbei die These einer oxidativen Cyclometallierung und damit einer Pd, Ru bzw. Rh-artigen Reaktivität.<sup>[44,46]</sup>

Eine neuartige Herangehensweise zur Fe-katalysierten Cycloisomerisierung wurde innerhalb unseres Arbeitskreises von *Teske* verfolgt.<sup>[30,47]</sup> Hierbei wurde die Analogie des kationischen Komplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** zu Au(I)-Strukturen genutzt, um eine redoxneutrale Umsetzung zu erreichen. Grundlage war dabei die freie Koordinationsstelle des Eisen-Komplexes, welche nur schwach durch das  $\text{BF}_4$ -Gegenion abgeschirmt wird. Eine weitere Eigenschaft von Au(I)-Komplexen ist ihr weicher Lewis-Säurencharakter, sowie die bevorzugte Ausbildung von  $\pi$ -Komplexen mit C-C-Mehrfachbindungen.<sup>[48]</sup> Da für den kationischen Eisen-Komplex von einem niedervalenten  $\text{Fe}^0$  auszugehen ist und bereits für den verwandten Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})][\text{NBu}_4]$  **2** die Wechselwirkung der Fe-NO-Bindung mit einem Olefin nachgewiesen werden konnte,<sup>[17,49]</sup> ist die Annahme einer weichen Lewis-Säure, analog zu Au(I)-Komplexen durchaus möglich. Die hohe Anzahl an Rumpfelektronen, welche bei Au-Komplexen zur Stabilisierung der Goldcarbenzwischenstufe führt, kann im Falle von  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** durch die  $\sigma$ -Donoreigenschaften der Phosphinliganden

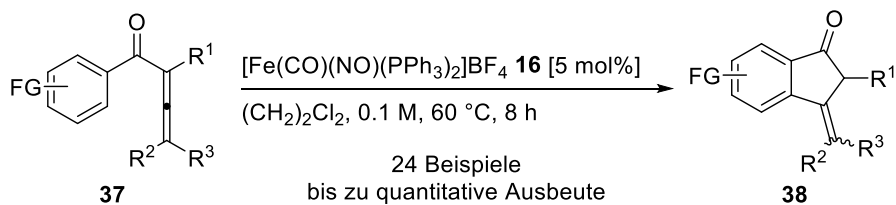
ausgeglichen werden. Auch die nicht-unschuldigen Eigenschaften des NO-Liganden tragen zur Stabilisierung der Zwischenstufen bei.<sup>[47]</sup>

Diese Analogieschlüsse konnten von *Teske* durch erste Cycloisomerisierungsbeispiele unter Einsatz des  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ -Komplexes **16** unter Beweis gestellt werden. Im Zuge seiner Masterarbeit<sup>[30]</sup> und Promotion<sup>[47]</sup> entwickelte er zunächst die Cycloisomerisierung der folgenden Enin-Strukturen **35** (Abb. 15).<sup>[21]</sup>



**Abbildung 15:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern **35** zu Allenylpyrrolidinen **36** nach *Teske*.<sup>[30,47]</sup>

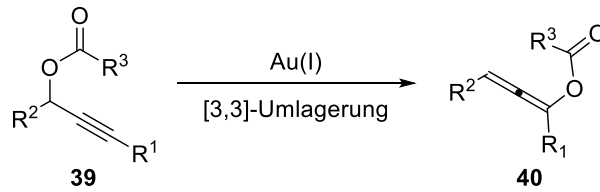
Mit dem gleichen Katalysatorsystem gelang ihm zudem die Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen **37** (Abb. 16).<sup>[47,50]</sup>



**Abbildung 16:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen **37** nach *Teske*.<sup>[50]</sup>

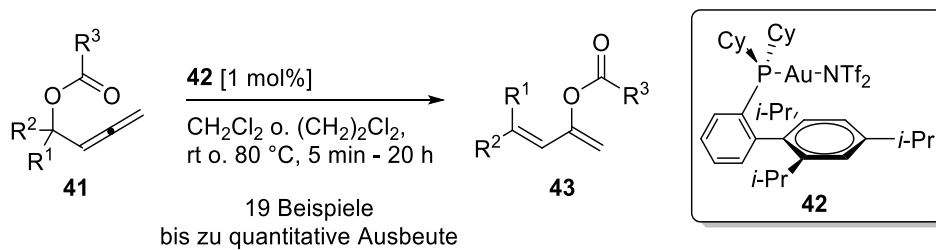
### 1.3 Weitere Au(I)-Reaktivitäten

Die im voran gegangenen Kapitel diskutierte typische katalytische Aktivität von Au(I)-Komplexen in Cycloisomerisierungsreaktionen ist nur eine der Aktivitäten von Au(I)-Katalysatoren. So wird ebenfalls die Au(I)-katalysierte [3,3]-Umlagerung von Propargylacetaten **39** genutzt um Allenstrukturen **40** aufzubauen (Abb. 17), welche durch Folgetransformationen den Zugang zu einer Reihe weiterer cyclischer Strukturen ermöglichen.<sup>[51,52]</sup>



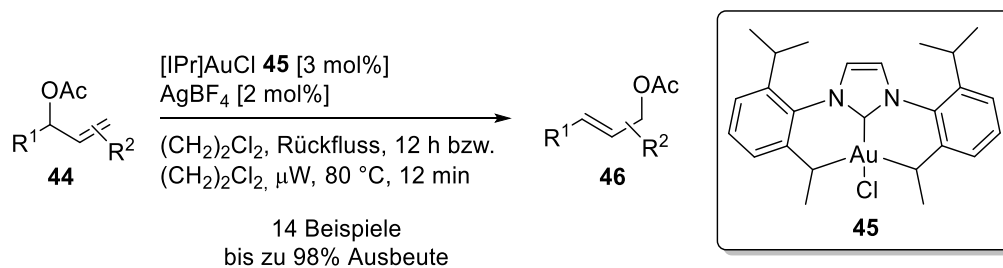
**Abbildung 17:** Au(I)-katalysierte [3,3]-Umlagerung von Propargylacetaten **39** zu Allenen **40**.<sup>[51]</sup>

Aufgrund der bekannten Allen-aktivierenden Eigenschaften von Au(I)-Komplexen<sup>[53]</sup> lag eine Übertragbarkeit dieser Umlagerung von Alkinsubstraten auf die analogen Allensubstrate nahe. So stellte *Gagosz* 2007 eine simple Isomerisierungsreaktion von Allenyl-Carbinol-Estern **41** mit einem *Echavarren*-artigen Au(I)-Katalysator **42** vor (Abb. 18).<sup>[54]</sup>



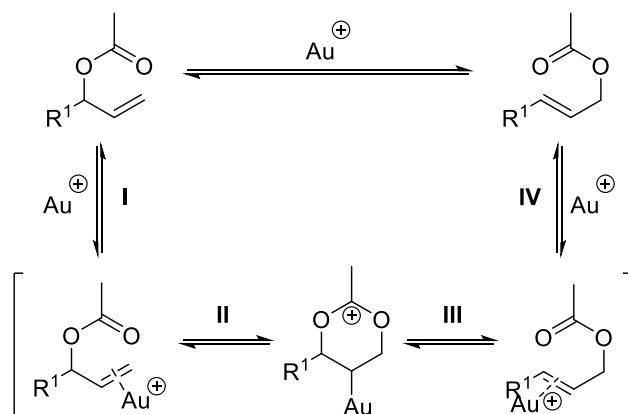
**Abbildung 18:** Au(I)-katalysierte Isomerisierung von Allenen **41** nach *Gagosz*.<sup>[54]</sup>

Eine analoge Umlagerung für simple Alkenderivate **44** beschrieb auch *Nolan* 2007 durch die Au(I)-Aktivierung von Olefinen unter Verwendung des (NHC)AuCl-Komplexes **45** (Abb. 19).<sup>[48]</sup>



**Abbildung 19:** Au(I)-katalysierte allylische Umlagerung nach *Nolan*.<sup>[48]</sup>

Für diese allylische Umlagerung wurde von *Nolan* ein zu den Alkinen<sup>[51]</sup> und Allenen<sup>[54]</sup> analoger Umlagerungs-Mechanismus vorgeschlagen (Abb. 20).<sup>[48]</sup>



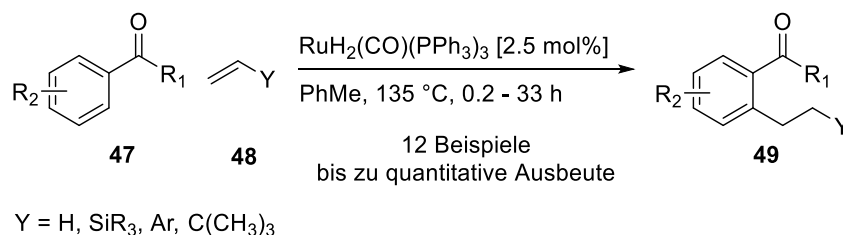
**Abbildung 20:** Mechanistischer Vorschlag für die Au(I)-katalysierte allylische Umlagerung nach *Nolan*.<sup>[48]</sup>

Hierbei erfolgt zunächst eine  $\pi$ -Koordination des kationischen Au-Komplexes an die Olefineinheit (I), wodurch der intramolekulare nukleophile Angriff der Carbonylfunktion bewirkt wird (II). Der so erzeugte, stabilisierte 6-gliedrige 1,3-Acetoxonium-Cyclus isomerisiert anschließend in das allylische Umlagerungsprodukt (III). Unter Freisetzung von  $[\text{Au}]^+$  wird daraufhin das Produkt erhalten (IV).<sup>[48]</sup>

#### 1.4 C-H-Aktivierung

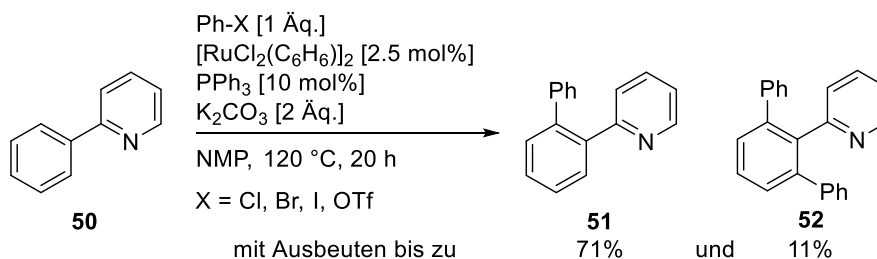
Neben dem kontrollierten und effizienten Aufbau von polycyclischen Systemen, wie in der Cycloisomerisierung, ist eine weitere große Herausforderung die Einführung funktioneller Gruppen in Kohlenwasserstoffgerüste. Darauf bezogen besitzt die aromatische C-H-Aktivierung eine fundamentale Rolle in der organischen Chemie. Die Funktionalisierung aromatischer Systeme wird unter anderem durch klassische Reaktionen wie beispielsweise die elektrophile aromatische Substitution ermöglicht.<sup>[55]</sup> Die dirigierenden Effekte vorhandener aromatischer Substituenten werden hierbei zur positionsselektiven Funktionalisierung genutzt. Eine weitere attraktive Möglichkeit der selektiven aromatischen Substitution bietet der Einsatz von Metallkatalysatoren. Eines der wohl bekanntesten Beispiele stellt dabei die Kreuzkupplung dar. Hierbei werden C-C-Bindungen mit Hilfe verschiedener Übergangsmetallkatalysatoren, auf Basis von beispielsweise Pd oder Ni, aus Organohalogeniden und Organometallverbindungen aufgebaut.<sup>[56]</sup> Neben dieser Form der Funktionalisierung ist jedoch auch eine direkte metallkatalysierte Aktivierung durch simple Übergangsmetallkatalysatoren auf Basis von beispielweise Pd und Rh möglich.<sup>[57]</sup> Verglichen mit aromatischen Substitutionsreaktionen oder Kreuzkupplungen, beruht der Vorteil dieser direkten metallkatalysierten C-H-Aktivierung auf der Verzichtbarkeit einer Präfunktionalisierung. Seit den wegweisenden Arbeiten von *Murai*<sup>[58]</sup> zur Funktionalisierung

von aromatischen Ketonen mit Olefinen (Abb. 21), wurden eine Vielzahl an Ruthenium-katalysierten C-H-Funktionalisierung entwickelt.<sup>[59]</sup>



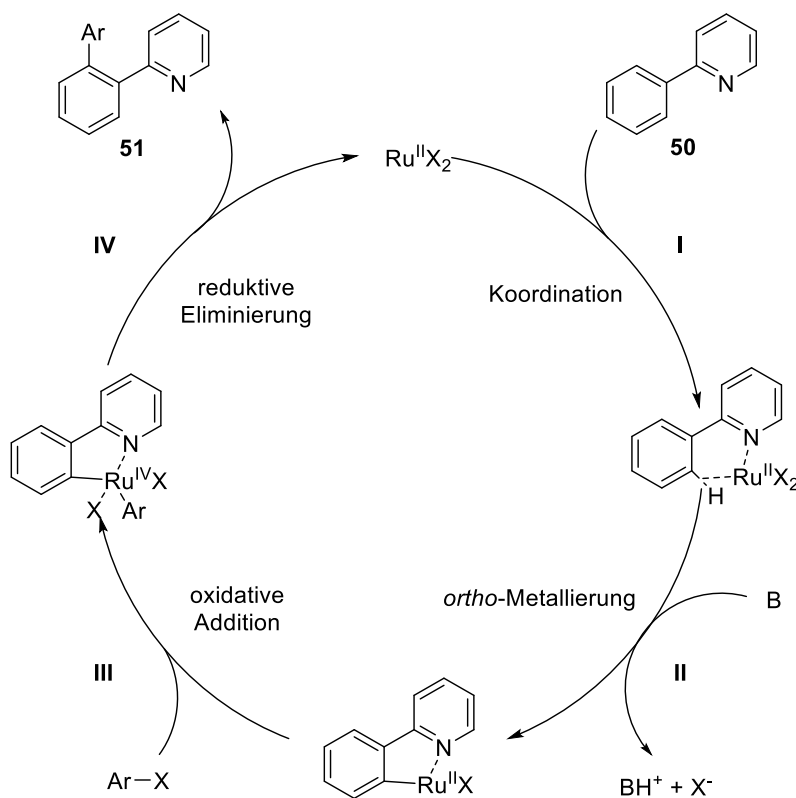
**Abbildung 21:** Ru-katalysierte aromatische C-H-Funktionalisierung nach *Murai*.<sup>[58]</sup>

Neben preislichen Vorzügen gegenüber aktiven Metallen wie Pd, Rh und Ir,<sup>[60]</sup> sind einige Ru(II)-Komplexe in diesem Forschungsfeld zudem aufgrund ihrer Stabilität gegenüber Luft und Wasser besonders interessant.<sup>[57]</sup> Die erste effiziente Ru(II)-katalysierte Direkt-Arylierung wurde im Jahre 2001 durch *Oi* vorgestellt. Unter basischen Bedingungen mit [RuCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] und PPh<sub>3</sub> diente 2-Phenylpyridin **50** als Paradebeispiel für die *ortho*-Arylierung mit Phenylbromid, wobei das monoarylierte Produkt **51** als Hauptprodukt entstand (Abb. 22).<sup>[61]</sup>



**Abbildung 22:** *Ortho*-selektive Direkt-Arylierung von 2-Phenylpyridin **50** nach *Oi*.<sup>[61]</sup>

Eine Steigerung des eingesetzten Phenylbromids auf 3 Äquivalente führte ausschließlich zur Ausbildung der diarylierten Variante **52** mit 77%. Da unter anderem auch der Komplex RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> vergleichbare Resultate zeigte, wurde eine analoge katalytisch aktive Spezies vermutet. Der von *Oi* vorgeschlagene Mechanismus<sup>[61]</sup> dieser Funktionalisierung wurde weitergehend untersucht und ergibt sich anhand der Ergebnisse von *Dixneuf* 2008 wie folgt (Abb. 23).<sup>[62]</sup>



**Abbildung 23:** Mechanistischer Vorschlag der Ru(II)-katalysierten C-H-Aktivierung anhand der Resultate von Dixneuf.<sup>[62]</sup>

Im ersten Schritt (I) erfolgt die Koordination des Ru(II)-Komplexes an die Pyridyleinheit mit darauffolgender *ortho*-Metallierung unter basischen Bedingungen(II). Ausgehend von dieser Ru(II)-Spezies wird im nächsten Schritt durch oxidative Addition von ArX zunächst die Ru(IV)-Spezies generiert (III). Nach anschließender reduktiver Eliminierung wird die Produktspezies, sowie der Ru(II)-Komplex freigesetzt (IV).<sup>[62]</sup>

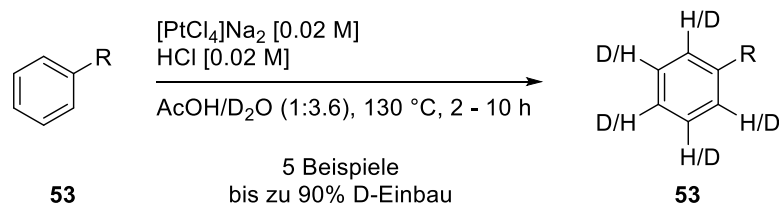
Neben der Umsetzung von 2-Phenylpyridin **50** mit Phenylbromid gelang *Oi* auch die Reaktion einer Vielzahl substituierter Phenylpyridine mit diversen Aryl- bzw. Alkenylbromiden.<sup>[61]</sup> Bereits wenige Jahre später hatte er zudem ein bemerkenswertes Spektrum an abgeleiteten Strukturen wie beispielsweise Aryloxazolinen oder Arylimidazolinen erfolgreich funktionalisiert<sup>[63]</sup> und legte damit den Grundstein für eine Reihe weiterer Ruthenium-katalysierter C-H-Aktivierungen<sup>[64,65]</sup>. Der Einsatz dirigierender Gruppen für eine selektive aromatische C-H-Funktionalisierung wurde auch für die Funktionalisierung mit anderen Übergangsmetallen genutzt. So gelang unter anderem *Yu* mit Cu(II)- bzw. Pd(II) eine Vielzahl weiterer selektiver aromatischer Funktionalisierungen.<sup>[66]</sup>

Eine simple Beispielreaktion für die Funktionalisierung mit nicht-aktivierten Reaktanden stellt die Deuterierung dar. Diese formal einfachste Form der C-H-Aktivierung wird durch den



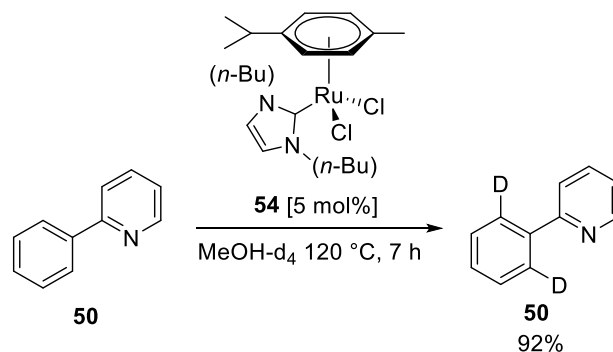
Austausch von atomarem Wasserstoff gegen sein Isotop Deuterium bewerkstelligt. In der organischen Synthese wird diese Methode der Isotopenmarkierung häufig zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen genutzt. Die Einführung von Deuterium ist aber auch aus medizinischer Sicht sehr wertvoll, da sie die Aufklärung von Biosynthesewegen und Metabolismen erlaubt.<sup>[67]</sup> Zudem bewirkt der kinetische Isotopeneffekt eine Herabsetzung der Reaktivität, was eine Verlängerung der Bioverfügbarkeit von Wirkstoffen im Körper ermöglicht.<sup>[67,68]</sup> Demzufolge besteht großes Interesse an der Methodenentwicklung chemoselektiver Deuterierungsreaktionen.

Obwohl der H/D-Austausch formal die einfachste Form der C-H-Aktivierung darstellt, ist der positionsselektive Austausch nicht leicht zu erreichen. Durch den Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren werden jedoch gute Chemo- und Regioselektivitäten mit hoher funktioneller Gruppentoleranz ermöglicht.<sup>[69]</sup> Ausgehend von den Pionierarbeiten von *Garnett*<sup>[70,71]</sup> mit Platin (Abb. 24) wurden weitere Iridium-, Palladium- und Rhodium-basierte Protokolle mit guten Aktivitäten in diesem Forschungsgebiet entwickelt.<sup>[69,72]</sup>



**Abbildung 24:** Pt-katalysierte aromatische C-H-Aktivierung nach *Garnett*.<sup>[71]</sup>

Die hohen Preise der seltenen Metalle<sup>[57]</sup> stellen jedoch einen limitierenden Faktor dar, weshalb die Entwicklung günstigerer Alternativsysteme mit Ruthenium vorangetrieben wurde. Basierend auf den Ergebnissen von *Oi*<sup>[61]</sup> wurde somit unter anderem im Jahre 2010 von *Peris* die *ortho*-selektive Deuterierung von 2-Phenylpyridin **50** mit Ruthenium beschrieben (Abb. 25).<sup>[64]</sup>

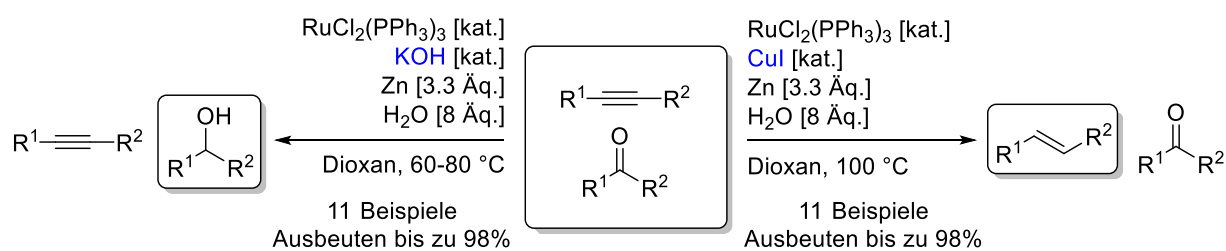


**Abbildung 25:** *Ortho*-selektive aromatische Ru-katalysierte Deuterierung von 2-Phenylpyridin **50** nach *Peris*.<sup>[64]</sup>

Der verwendete Ru-NHC-Komplex **54** war jedoch lediglich bei hohen Temperaturen in deuteriertem Methanol als Lösungsmittel aktiv. So stellt der Einsatz von preisgünstigerem und nicht-toxischem D<sub>2</sub>O eine gute Alternative dar, jedoch werden auch hier meist harsche Bedingungen benötigt, um den Deuteriumeinbau zu bewerkstelligen.<sup>[73]</sup> Zudem ist der Einsatz deuterierter Lösungsmittel für größere Ansatzmengen aufgrund der hohen Kosten nicht praktikabel. Eine weitere naheliegende Deuteriumquelle wäre D<sub>2</sub>-Gas<sup>[74]</sup>, wobei jedoch aufgrund des Gefährdungspotentials und der Kosten, die Suche nach alternativen Wegen weiter vorangetrieben wird.

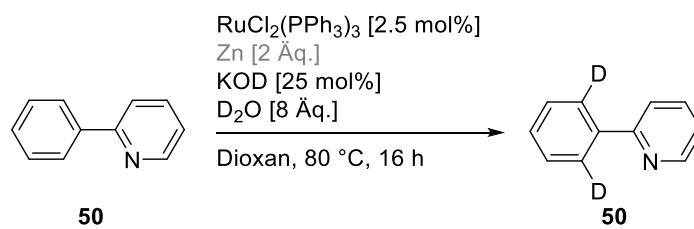
Unter Berücksichtigung der positiven und negativen Aspekte der genannten Methoden erscheint eine Kombination der Modelle als besonders günstig. So wäre der Einsatz von D<sub>2</sub>O nicht als Lösungsmittel, sondern als stöchiometrische Deuteriumquelle in Kombination mit stabilen Metallkomplexen wie Ru(II) als Katalysator unter milden Bedingungen, eine durchaus wünschenswerte Variante. In der Literatur vorhandene Beispiele adressieren jedoch häufig nicht all diese Aspekte gleichzeitig,<sup>[75]</sup> was die fortwährende Konzeptentwicklung innerhalb dieses Forschungsbereichs weiterhin attraktiv macht.

Eines der in Abbildung 26 aufgezeigten, von *Belger* und *Schabel* angewendeten Katalysatorsysteme zur Selektivreduktion von Keton bzw. Alkinen,<sup>[76]</sup> erwies sich auch in der aromatischen Deuterierung als aktiv.



**Abbildung 26:** Chemoselektives Reduktionssystem von *Belger* und *Schabel*.<sup>[76]</sup>

So konnte im Zuge meiner Bachelorarbeit<sup>[77]</sup>, mit Hilfe der Vorarbeiten von *Scholz*<sup>[78]</sup>, unter Verwendung des KOH-Systems (Abb. 26, linke Hälfte) ein milder, *ortho*-selektiver H/D-Austausch am Beispiel von 2-Phenypyridin **50** nachgewiesen werden (Abb. 27).

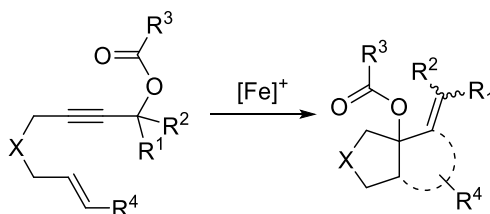


**Abbildung 27:** *Ortho*-selektive Ru(II)-katalysierte Deuterierung von 2-Phenylpyridin **50**.<sup>[77]</sup>

Dieses System erfüllt neben dem Einsatz eines luft- und wasserstabilen Katalysators unter milden Reaktionsbedingungen, auch den Gebrauch lediglich überstöchiometrischer Mengen an  $\text{D}_2\text{O}$  und stellt damit ein ideales Modell zur selektiven Deuterierung dar.

## 2 Problemstellung

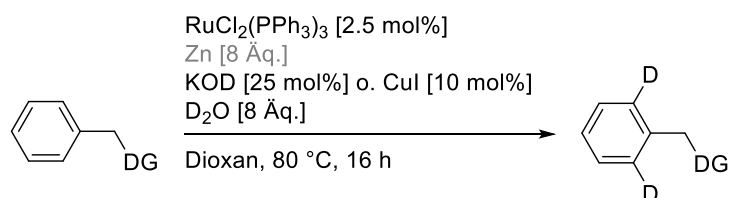
Wie bereits in der Einleitung diskutiert, konnten anhand der von *Teske* aufgezeigten Cycloisomerisierungsaktivität für den kationische Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_3]\text{BF}_4$  **16** Au(I)-artige Reaktivitäten nachgewiesen werden.<sup>[47]</sup> Darauf aufbauend sollten im ersten Teil der Arbeit zunächst Katalysator-Aktivitätsuntersuchungen angestellt werden. Basierend auf den Ergebnissen meiner Masterarbeit<sup>[28]</sup> sollte das Spektrum der Eisen-Hydrid-Komplexe erweitert werden, um die erfolgreiche Synthese einiger strukturanaloger kationischer Komplexe zu verwirklichen. Im zweiten Teil der Arbeit sollten weitere Reaktivitäten des kationischen Komplexes untersucht werden, um die Au-(I)-artigen Eigenschaften des Katalysators unter Beweis zu stellen. Dabei stand vor allem die Entwicklung weiterer Enin-Cycloisomerisierungen im Fokus (Abb. 28).



**Abbildung 28:**  $[\text{Fe}]^+$ -katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern.

Durch Variation der Reste sollte nicht nur die Gewinnung neuartiger Produkte, sondern auch die Anwendbarkeit, sowie die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen erprobt werden.

Neben der Entwicklung von C-C-Aktivierungen sollten abschließend erste Untersuchungen zur C-H-Aktivierung vorgenommen werden. Aufbauend auf den Ergebnissen meiner Bachelorarbeit<sup>[77]</sup> zur Ru-katalysierten Deuterierung mit katalytischen Mengen KOD und überstöchiometrischen Mengen  $\text{D}_2\text{O}$ , sollte auch ein H/D-Austausch mit dem CuI-Modell getestet werden. Ein weiteres Ziel war zudem der Ausbau des Substratspektrums (Abb. 29).



**Abbildung 29:** Ru(II)-katalysierte C-H-Deuterierung mit dirigierenden Gruppen in benzylicher Position.

Da auch hierbei eine Substitution von Ruthenium durch Eisen wünschenswert ist, sollte die Übertragbarkeit des Systems auf die anfänglich dargestellten Fe-Modellkomplexe ebenfalls erprobt werden.

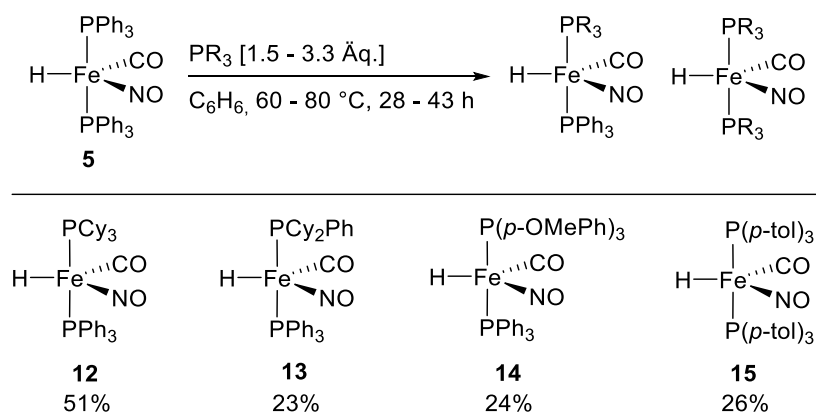
### 3 Synthese von Eisen-Komplexen

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, stellen die von  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5** abgeleiteten Eisen-Hydrid-Komplexe eine interessante Katalysatorklasse dar, für welche bereits viele Reaktivitäten<sup>[20,24-26]</sup> gefunden wurden. Während zu den Komplexen mit bidentaten Phosphinliganden bereits umfangreiche Untersuchungen durchgeführt wurden, steht die Arbeit mit monodentaten Liganden, sowie den davon abgeleiteten kationischen Komplexen noch am Anfang. Daher lag zu Beginn meiner Arbeit die Synthese verschiedenster Eisen-Hydrid-Komplexe, sowie deren Transformation zu einigen neuartigen kationischen Komplexen des Typs  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{PR}'_3)]\text{BF}_4$  im Fokus. Die so erhaltenen Komplexe sollten hingehend ihrer katalytischen Aktivität bezüglich Cycloisomerisierungs- bzw. Hydrosilylierungsreaktionen untersucht werden.

#### 3.1 Synthese von Eisen-Hydrid-Komplexen

##### 3.1.1 Monodentate Liganden

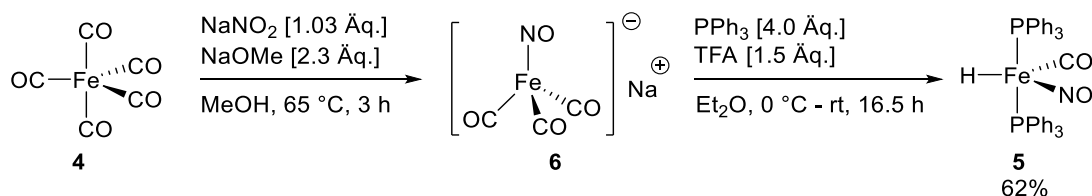
Bereits in meiner Masterarbeit war es mir möglich eine Reihe neuartiger monodentater Eisen-Hydrid-Komplexe durch einen einfachen Ligandenaustausch zugänglich zu machen (Abb. 30).<sup>[28]</sup>



**Abbildung 30:** Allgemeines Reaktionsschema der Ligandenaustauschreaktion mit den in meiner Masterarbeit isolierten und vollständig charakterisierten Produktkomplexen.<sup>[28]</sup>

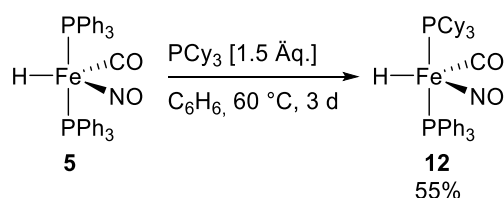
Da die dabei entwickelten Aufarbeitungsmethoden jedoch häufig langwierige Kristallisationsprozesse beziehungsweise säulenchromatographische Aufreinigung benötigten, oder aber die Isolierung nicht ausschließlich unter Schutzgas erfolgte, was wiederum die Gefahr einer Zersetzung birgt, wurden weitere Verbesserungsmöglichkeiten angestrebt. Auch die erzielten Ausbeuten erwiesen sich als verbesserungswürdig. Um dies zu

erreichen wurde zunächst der von *Roustan*<sup>[19]</sup> beschriebene  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  Komplex **5** entsprechend der im Arbeitskreis bekannten, modifizierten Syntheseroute<sup>[21]</sup> hergestellt. Dazu wurde  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  **4** mit Natriumnitrit und Natriummethanolat in Methanol refluxiert, um den Produktkomplex **5** nach anschließender Protonierung mit TFA und Ligandenaustausch mit Triphenylphosphin zu erhalten (Abb. 31).



**Abbildung 31:** Standardsyntheseroute zur Darstellung von Fe-H-Komplexen am Beispiel von **5**.<sup>[21]</sup>

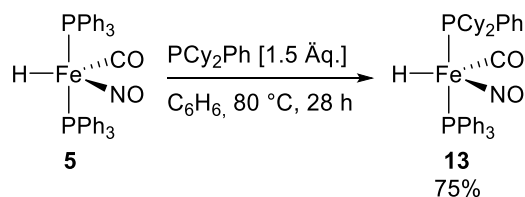
Darauffolgend stand die Syntheseoptimierung des Tricyclohexylphosphinkomplexes  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)$  **12** im Mittelpunkt (Abb. 32).



**Abbildung 32:** Darstellung des  $\text{PCy}_3$ -Komplexes **12** via Ligandenaustausch.

Bislang wurde die Isolierung dieser Verbindung lediglich unter Anwesenheit von Sauerstoff erreicht. Durch die Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde im Zuge dieser Arbeit jedoch eine direkte Ausfällung des Produkts im Schlenkcolben ermöglicht, wodurch eine Zersetzung ausgeschlossen werden konnte. Zudem gelang unter Verlängerung der Reaktionszeit von 28 h auf 3 Tage ein Scale-up von 1 mmol auf 3 mmol. Der Komplex wurde dabei in einer vergleichbar guten Ausbeute von 55% isoliert.

Auch der  $\text{PCy}_2\text{Ph}$ -Komplex **13** wurde entsprechend der bereits in meiner Masterarbeit optimierten Reaktionsbedingungen umgesetzt (Abb. 33).<sup>[28]</sup>

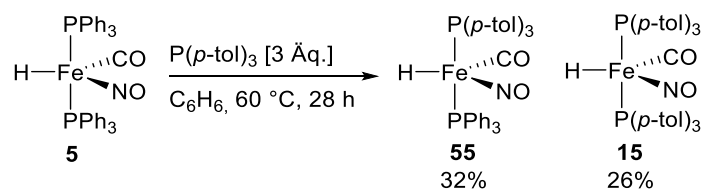


**Abbildung 33:** Darstellung von  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PCy}_2\text{Ph})(\text{PPh}_3)$  **13** mittels Ligandenaustausch.

Durch die Entwicklung einer neuartigen Aufreinigungsmethode konnte hierbei ebenfalls eine deutliche Verbesserung erzielt werden. Im Vergleich zu den in meiner Masterarbeit

aufgeführten Methoden<sup>[28]</sup> ist dazu weder eine Flash-Säulenchromatographie, noch eine langwierige Kristallisation notwendig. Die Isolierung des Produktes war durch einfaches Ausfällen mit einem *n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O-Gemisch (3:1) erfolgreich und erbrachte auf diese Weise eine Ausbeutensteigerung von 23% auf 75%.

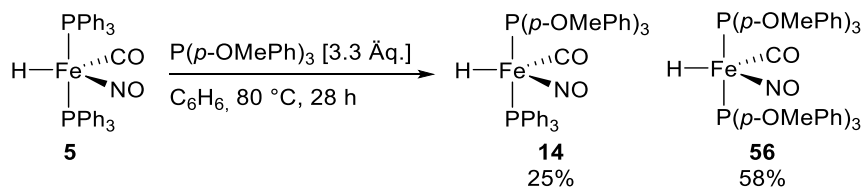
Während bei den zuvor beschriebenen Komplexsynthesen im Rahmen des Ligandenaustausches jeweils einer der beiden Phosphinliganden ausgetauscht wurde, konnte bei bisherigen Arbeiten zum Ligandenaustausch mit P(*p*-tol)<sub>3</sub> lediglich der doppelt ausgetauschte Komplex **15** erhalten werden. Im Zuge meiner Arbeit gelang es jedoch erstmalig neben dem zweifach ausgetauschten Komplex **15** auch den einfach ausgetauschten **55** zu isolieren und vollständig zu charakterisieren (Abb. 34).



**Abbildung 34:** Darstellung von FeH(CO)(NO)(P(*p*-tol)<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>) **55** und FeH(CO)(NO)(P(*p*-tol)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **15** mittels Ligandenaustausch.

Dazu wurden unterschiedliche Verfahren der Aufreinigung getestet. Es zeigte sich, dass der zweifach ausgetauschte Komplex **15** in geringen Mengen in gekühltem Et<sub>2</sub>O löslich ist, wohingegen das einfach ausgetauschte Analogon **55** in Et<sub>2</sub>O im Gefrierfach ausfiel. Hierbei wurde der Komplex **55** erstmalig rein in einer Ausbeute von 32% isoliert, wohingegen der zweifach ausgetauschte Komplex **15**, entsprechend der Ergebnisse meiner Masterarbeit, zu 26% erhalten wurde.

Als letzter der schon bekannten Komplexe, wurde die Synthese von FeH(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)(P(*p*-OMePh)<sub>3</sub>) **14** optimiert. Dabei konnte nun auch erstmals der zuvor nur spektroskopisch nachgewiesene, zweifach ausgetauschte Komplex **56** isoliert werden (Abb. 35).



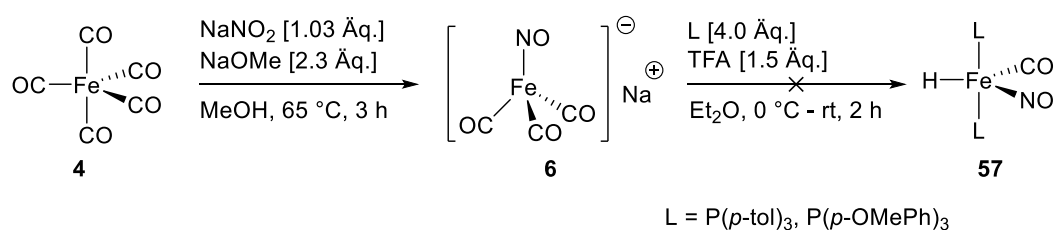
**Abbildung 35:** Darstellung von FeH(CO)(NO)(P(*p*-OMePh)<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>) **14** und FeH(CO)(NO)(P(*p*-OMePh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **56** mittels Ligandenaustausch.

Um diese Ergebnisse zu erreichen wurde die Reaktionszeit von 43 h auf 28 h verkürzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung wurde jedoch beibehalten. Da die Komplexe bei

Kontakt mit Kieselgel eine langsame Zersetzung zeigen, muss darauf geachtet werden, dass die Säulenchromatographie schnellst möglichst durchgeführt wird. Durch die Nutzung eines Lösungsmittelgradienten (Petrolether/EtOAc - 7:1 → 2:1) gelang die Isolierung der Komplexe in hoher Reinheit. Auf diese Weise war nun auch der bereits in meiner Masterarbeit<sup>[28]</sup> nachgewiesene, jedoch nicht rein isolierte polarere, zweifach ausgetauschte Komplex **56** in einer Ausbeute von 58% zugänglich und konnte vollständig charakterisiert werden. Der einfach ausgetauschte Komplex **14** wurde, entsprechend den Ergebnissen in meiner Masterarbeit,<sup>[28]</sup> mit 25% isoliert.

Demnach konnte für alle Komplexe eine optimierte Synthese gefunden werden, durch welche außerdem die bisher zum Teil nicht zugänglichen, einfach ausgetauschten bzw. doppelt ausgetauschten Komplexe sauber isolierbar waren.

Aufgrund der, im Falle von  $P(p\text{-tol})_3$  und  $P(p\text{-OMePh})_3$ , mit dem Ligandenaustausch einhergehenden Ausbildung von Produktgemischen aus einfach und zweifach ausgetauschtem Komplex, wurde eine direkte Darstellung der doppelt ausgetauschten Verbindung **15** bzw. **56** über die Standardsyntheseroute erprobt. Dazu wurden entsprechend Abbildung 36, anstelle von  $PPh_3$ , die Liganden  $P(p\text{-tol})_3$  bzw.  $P(p\text{-OMePh})_3$  eingesetzt.

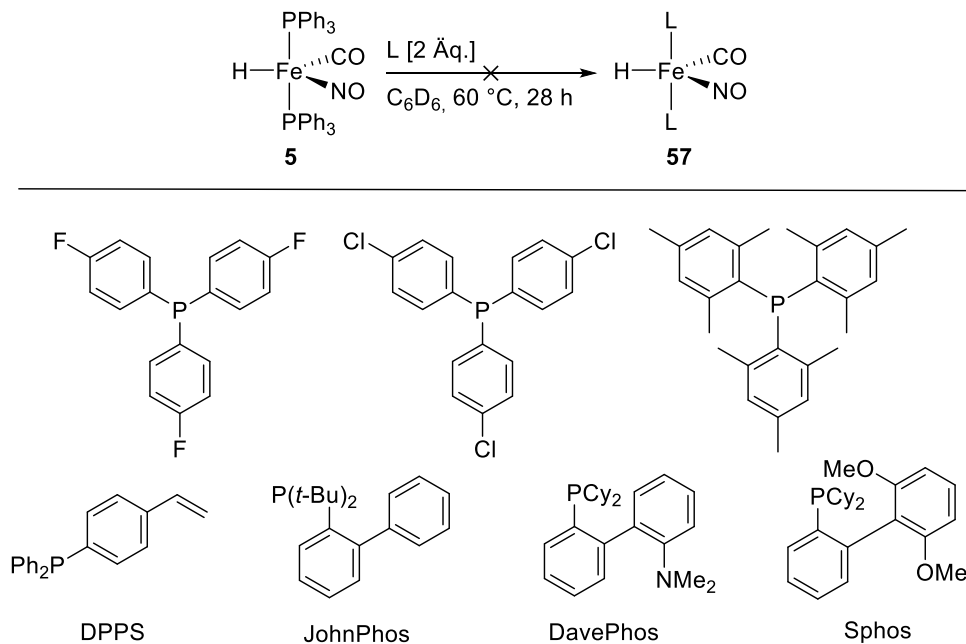


**Abbildung 36:** Syntheseversuch von  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(P(p\text{-tol})_3)_2$  **15** und  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(P(p\text{-OMePh})_3)_2$  **56** aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

In beiden Fällen konnte jedoch kein Hydrid-Signal detektiert werden. Für den  $P(p\text{-tol})_3$  Liganden wurde in dem so isolierten Produktgemisch lediglich der entsprechende Dinitrosylkomplex  $\text{Fe}(\text{NO})_2(P(p\text{-tol})_3)_2$  **58** nachgewiesen. Das mit  $P(p\text{-OMePh})_3$  entstandene Produktgemisch konnte dagegen nicht vollständig getrennt werden, was eine Charakterisierung der entstandenen Verbindungen verhinderte.

Zur Erweiterung des bis dato zugänglichen Komplexspektrums wurden darüber hinaus weitere monodetate Phosphinliganden im Ligandenaustausch getestet (Abb. 37).



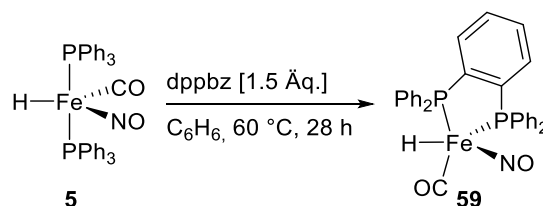


**Abbildung 37:** Weitere im Ligandenaustausch getestete monodentate Phosphinliganden.

Bedauerlicherweise konnte mit keinem der hier getesteten Phosphinliganden ein Austausch nachgewiesen werden. Über längere Reaktionszeiten wurde lediglich eine Zersetzung beobachtet.

### 3.1.2 Bidentate Liganden

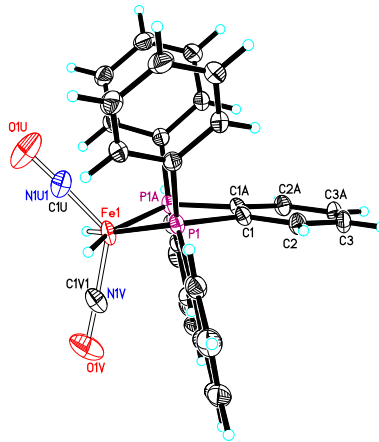
Da die Untersuchung und Synthese weiterer Komplexe mit monodentaten Liganden nicht aussichtsreich erschien, wurde der Fokus im Folgenden auf die Synthese neuer bidentater Komplexe gelegt. Bereits *Rommel*<sup>[23]</sup> konnte unter Verwendung der in Abbildung 36 aufgezeigten Syntheseroute eine Reihe von bidentaten Komplexen erfolgreich isolieren. Aufgrund von zeitlichen und präparativen Vorzügen des Ligandenaustauschs gegenüber dieser Synthesemethode, wurde untersucht, ob die Darstellung weiterer neuartiger bidentater Komplexe auch anhand dieser Reaktion möglich ist. Hierzu wurde in einem Testansatz zunächst der Standardkomplex **5** mit dppbz umgesetzt (Abb. 38).



**Abbildung 38:** Darstellung von  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppbz})_2$  **59** via Ligandenaustausch.

Bei 1.5 Äquivalenten an Ligand konnte mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ein gelber Feststoff ausgefällt werden. Die weitere Kristallisation des Komplexes aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan (1:4) ergab rote Kristalle der

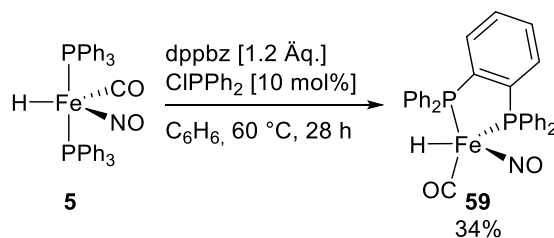
gewünschten Verbindung die erfreulicherweise mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen werden konnte (Abb. 39).



**Abbildung 39:** Kristallstruktur von  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppbz})$  **59**.

Eine genauere Betrachtung der Kristallstruktur verdeutlicht, dass der CO- und NO-Ligand hierbei statistisch vertauscht ist. Darüber hinaus sind die beiden möglichen Positionen des Hydrids jeweils zu 50% besetzt.

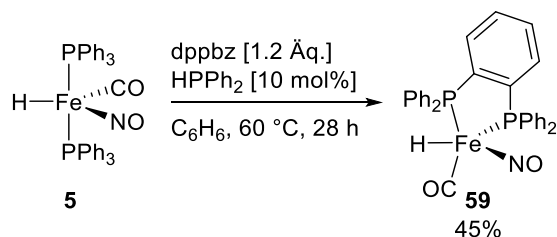
Mit einer neuen Batch an Ligand war es jedoch nicht möglich, den Komplex **59** erneut auf diesem Weg zu synthetisieren. So stellte sich die Frage, ob eine Verunreinigung in der alten Charge als Katalysator der Reaktion diene. Da die Synthese von dppbz in der Regel häufig aus  $\text{ClPPh}_2$ <sup>[79]</sup> oder  $\text{HPPh}_2$ <sup>[80]</sup> erfolgt, wurden beide Substanzen als Additiv getestet (Abb. 40 und 41).



**Abbildung 40:** Darstellung von  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppbz})$  **59** mit  $\text{ClPPh}_2$  als Additiv.

Mit 10 mol%  $\text{ClPPh}_2$  wurde der gewünschte Hydridkomplex **59** in einer Ausbeute von 34% erhalten. Jedoch zeigte sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR neben dem Produktpeak bei 89.9 ppm ein weiteres Signal bei 81.0 ppm. Für diese Verunreinigung wurde durch Integration ein prozentualer Anteil von 36% bestimmt.

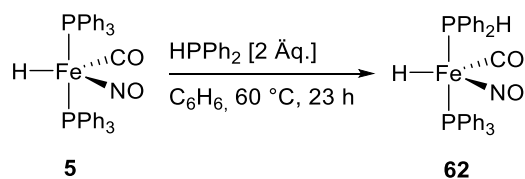
Als weiteres Additiv wurde zudem  $\text{HPPh}_2$  (10 mol%) getestet und die Reaktion mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR verfolgt (Abb. 41).



**Abbildung 41:** Darstellung von  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppbz})$  **59** mit  $\text{HPPH}_2$  als Additiv.

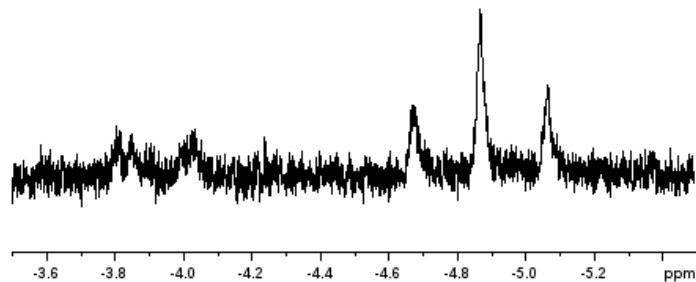
Nach 2 h konnte bereits kein Startmaterial **5** mehr detektiert werden. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Komplex **59** mit  $\text{Et}_2\text{O}$  in einer Ausbeute von 45% ausgefällt. Im  $^{31}\text{P}$ -Spektrum war erneut die bereits für  $\text{ClPPh}_2$  beobachtete Verunreinigung enthalten, jedoch mit 12% in deutlich geringem Maße. Betrachtet man die Verschiebung der Verunreinigung, könnte es sich hierbei um den stabilen Dinitrosylkomplex  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{dppbz})$  **60** handeln. Um sicherzustellen, dass die Verunreinigung nicht im Ausgangskomplex **5** enthalten war, beziehungsweise aus dem analogen  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$  **61** gebildet wurde, erfolgte eine erneute Aufreinigung des Eduktkomplexes **5**. Dazu wurde dieser in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgefällt und gewaschen. Der im Hochvakuum getrocknete Komplex wurde daraufhin erneut umgesetzt. Auf diesem Weg konnte das gewünscht Produkt **59** bereits nach 1.5 h rein, als gelber Feststoff, in Ausbeuten bis zu 89% isoliert werden. Es ist demnach ersichtlich, dass die Reaktion äußerst sensibel gegenüber geringsten Verunreinigungen ist.

Um den Einfluss des Additivs auf den Hydrid-Komplex **5** zu untersuchen, wurde dieser ohne Ligandenzugabe mit  $\text{HPPH}_2$  (2 Äq.) bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  in Benzol gerührt (Abb. 42).



**Abbildung 42:** Einfluss von  $\text{HPPH}_2$  auf den Ligandenaustausch mit  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5**.

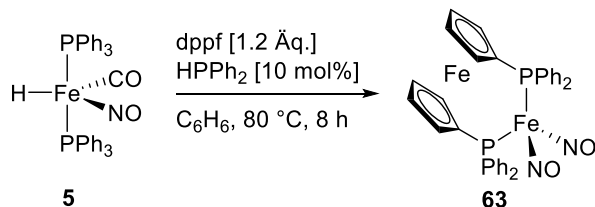
Nach 4.5 h konnte neben dem Triplett des Ausgangskomplexes bei circa -5 ppm im hydridischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR bei etwa -4 ppm ein weiteres Signal detektiert werden (Abb. 43).



**Abbildung 43:** Ausschnitt des hydridischen Bereichs des  $^1\text{H}$ -NMR bei der Umsetzung des Hydrid-Komplexes **5** mit  $\text{HPPh}_2$ .

Da es sich bei diesem Signal weder um den Ausgangskomplex **5** noch um das H-Signal von  $\text{HPPh}_2$  bei  $5.25 \text{ ppm}^{[81]}$  handelt, lässt dies vermuten, dass der  $\text{HPPh}_2$ -Ligand zumindest in geringen Mengen an den Fe-H-Komplex koordiniert und damit den Austausch erleichtert. Das quarternäre Aufspaltungsmuster deutet zudem darauf hin, dass es sich um den asymmetrischen Komplex **62** und damit um einen einfachen Austausch handelt.

Um weitere bidentate Komplexe über diese Route zugänglich zu machen, wurden zudem  $\text{dppe}$ ,  $\text{dppp}$  und  $\text{dppf}$  als Liganden umgesetzt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR konnten die von *Rommel*<sup>[23]</sup> beschriebenen Signale der Komplexe jedoch in allen drei Fällen nicht detektiert werden, ebenso wie das relevante Hydrid-Signal im  $^1\text{H}$ -NMR. Im Fall von  $\text{dppf}$  konnte anstelle des Hydrid-Komplexes der Dinitrosylkomplex  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{dppf})$  **63** nachgewiesen werden (Abb. 44).



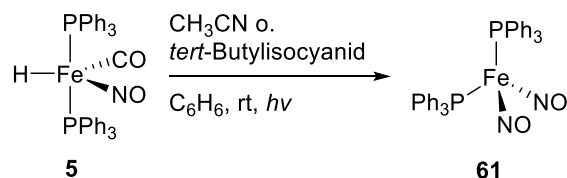
**Abbildung 44:** Ligandenaustausch mit  $\text{dppf}$  und  $\text{HPPh}_2$  als Additiv.

Demnach stellte sich der Ligandenaustausch anhand der untersuchten Beispiele als weniger geeignet für die Synthese von bidentaten Eisen-Hydrid-Komplexen heraus.

### 3.1.3 Transformationen

Ausgehend von dem Standard-Hydrid-Komplex  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5** wurde zudem untersucht, ob der Austausch eines Liganden durch Acetonitril bzw. *tert*-Butylisocyanid möglich ist. Die Reaktionen wurden dazu zunächst 1 h unter photochemischen Bedingungen bei Raumtemperatur in Benzol durchgeführt. Mit Acetonitril konnte im  $^{31}\text{P}$  nach 7 h lediglich ein Signal bei etwa 60 ppm detektiert werden. Die Verbindung verfügte außerdem über kein

hydridisches Signal, welches die Vermutung nahelegt, dass es sich hierbei um das bereits von *Magens* charakterisierte Zersetzungsprodukt  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$  **61**<sup>[82]</sup> handelt. Mit *tert*-Butylisocyanid ergaben sich selbige Ergebnisse (Abb. 42), in diesem Fall war sogar eine Isolierung von  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$  **61** möglich.



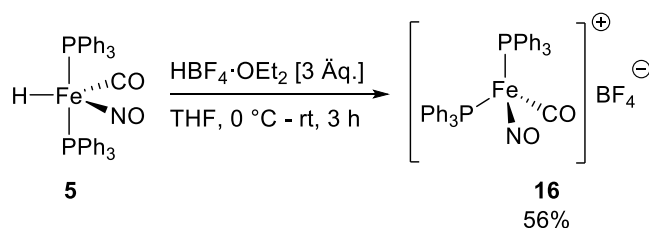
**Abbildung 45:** Photochemische Umsetzung von  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5** mit stabilisierenden Liganden.

Auch unter Ligandenaustauschbedingungen in Benzol bei 60 °C konnte mit *tert*-Butylisocyanid kein Austauschprodukt isoliert werden.

## 3.2 Synthese von kationischen Komplexen

### 3.2.1 Kationische Komplexe mit freier Koordinationsstelle

Da die aus den Eisen-Hydrid-Komplexen darstellbaren kationischen Eisen-Komplexe (Kapitel 1.1, Abb. 8) bereits interessante katalytische Eigenschaften gezeigt haben<sup>[47]</sup>, sollten einige der im vorangegangenen Kapitel dargestellten Hydrid-Komplexe daraufhin in die entsprechenden neuartigen kationischen Komplexe überführt werden. Auch der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Protonierung sollte untersucht werden. Dazu wurde zunächst der bereits von *Roustan*<sup>[19]</sup> beschriebene Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** analog zu *Teske*<sup>[21]</sup> dargestellt (Abb. 46). Die Löslichkeitseigenschaften der beiden Verbindungen **5** und **16** ermöglichen hierbei eine einfache Abtrennung des Produktkomplexes. Während der Hydridkomplex **5** in THF löslich ist, fällt der kationische Produktkomplex **16** in THF aus und wird anschließend in einer Schutzgasfritte isoliert, mit THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



**Abbildung 46:** Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16**.<sup>[21]</sup>

Auf diese Weise konnte die gewünschte Verbindung mit einer Ausbeute von 56% erhalten werden.

Zur Reaktionsoptimierung wurde zunächst die Verwendung unterschiedlicher Protonierungsreagenzien überprüft. Ein Indiz für die erfolgreiche Protonierung ist dabei die Extrusion von H<sub>2</sub>. Unter den oben gegebenen Bedingungen konnte mit (t-Bu)<sub>3</sub>PHBF<sub>4</sub> jedoch weder eine Gasentwicklung, noch eine Umsetzung des Startmaterials im <sup>31</sup>P-NMR beobachtet werden. Auch der Umsetzungsversuch mit dem Meerweinsalz ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O)BF<sub>4</sub> erzielte keine merkliche Produktbildung (Abb. 47).

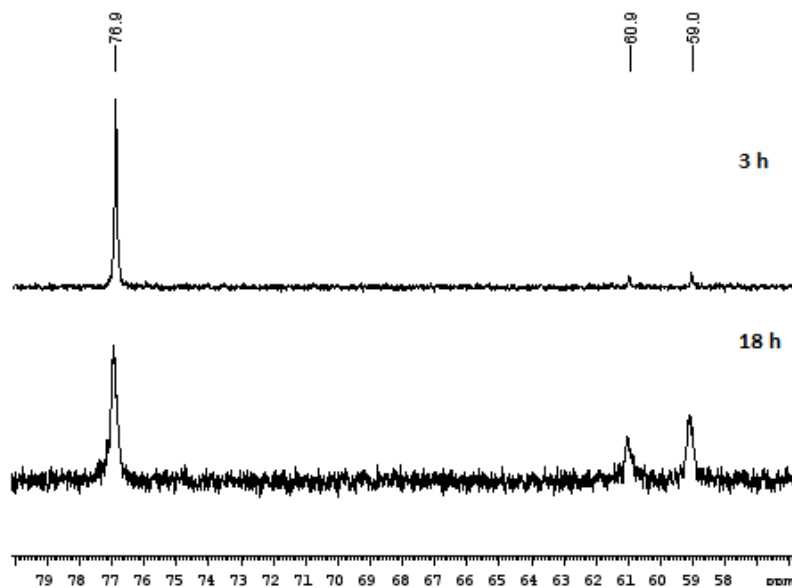


Abbildung 47: <sup>31</sup>P-NMR Reaktionsverfolgung der Umsetzung mit ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O)BF<sub>4</sub>.

Nach 3 h konnte lediglich eine schwache Transformation des FeH(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **5** Signals (76.9 ppm) zu [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> **16** (59.0 ppm) detektiert werden. Auch nach 18 h war weiterhin eine große Menge an Startmaterial **5** und eine geringe Menge des kationischen Komplexes vorhanden. Das Signal bei 60.9 ppm deutet zudem auf die Entstehung von Fe(NO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **61** während der Reaktion hin.

Abschließend wurde die Protonierung mit HPF<sub>6</sub> untersucht (Abb. 48).

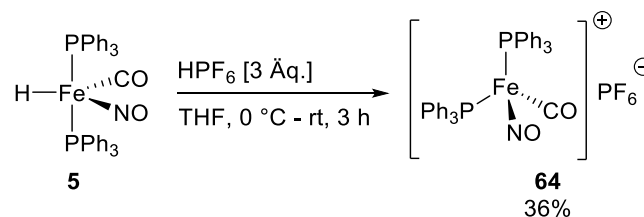


Abbildung 48: Darstellung von [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> **64**.

Dazu wurde der Protonierungsschritt in Gegenwart von  $\text{HPF}_6$  durchgeführt, wobei sich bereits nach 30 min ein gelber Feststoff niederschlug. Zur Isolierung wurde das Lösungsmittel nach einer Reaktionszeit von 3 h im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in wenig THF aufgenommen und zunächst mit *n*-Pentan und anschließend mit THF gewaschen, wobei der kationische Komplex **64** ( $^{31}\text{P}$ : 59.0 ppm) in einer Ausbeute von 36% erhalten wurde. Bezüglich der Katalyseaktivität erwies sich der Austausch von  $\text{BF}_4$  gegen  $\text{PF}_6$  jedoch als unvorteilhaft, worauf jedoch später (Kapitel 3.4) ausführlicher eingegangen wird.

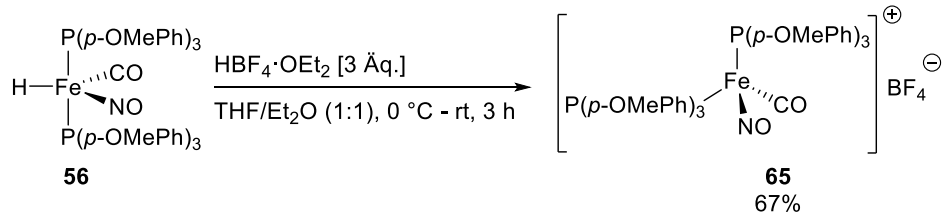
Um den Einfluss des Lösungsmittels bei der Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** zu untersuchen, wurden weitere etherische Lösungsmittel getestet. Mit Dioxan anstelle von THF war bereits nach 1 min ein gelber Niederschlag entstanden. Durch den Einschluss von  $\text{H}_2$  kam es jedoch zur Ausbildung einer gelartigen Konsistenz, welche kein weiteres Rühren der Reaktion erlaubte. Auch die erneute Zugabe von Dioxan bewirkte keine Verbesserung. Nach etwa 10 min begann sich die Gelstruktur aufzulösen und gelbe Flocken setzten sich ab. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand mit Dioxan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde der Feststoff in einer Ausbeute von 36% isoliert. Das  $^{31}\text{P}$ -Spektrum zeigte denselben Peak wie bei der Synthese in THF. Da dies die Möglichkeit einer sehr schnellen Synthese andeutete, wurde die Reaktion zur Verringerung des  $\text{H}_2$ -Einschlusses bei 40 °C durchgeführt. Dazu wurde 5 min bei 40°C und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Die überstehende Lösung wurde anschließend abdekantiert und der Feststoff mit Dioxan gewaschen. Hierbei konnte der Komplex in einer Ausbeute von 54% isoliert werden. Im Vergleich zur ursprünglichen Methode zeigte sich bei dieser Art der Herstellung im  $^{31}\text{P}$ -NMR jedoch eine schwache Verunreinigung, weshalb die erste Variante beibehalten wurde.

Als weiteres etherisches Solvens in der Synthese wurde noch MTBE eingesetzt. Anders als bei THF und Dioxan löste sich der Hydridkomplex **5** hierbei nicht. Nach 2.5 h wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der Feststoff mit MTBE gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde der kationische Komplex **16** mit einer Ausbeute von 84% isoliert. Auch hierbei konnte der erwartete Produktpeak im  $^{31}\text{P}$  beobachtet werden.

Um den Einfluss der Phosphinliganden auf die katalytische Aktivität zu untersuchen, sollten verschiedene Hydridkomplexe in die entsprechenden kationischen Komplexen überführt werden. Da der in Dioxan und MTBE synthetisierte Standardkomplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** in der Katalyse über eine geringere Aktivität verfügte, als der in THF dargestellte Komplex

(Kapitel 3.4), wurden weitere Synthesen vorzugsweise unter den Ausgangsbedingungen durchgeführt.

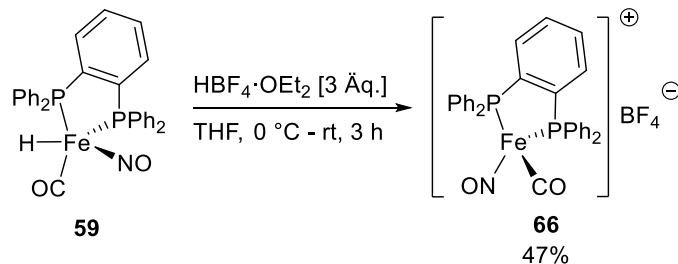
Als Beispiel für ein neuartiges symmetrisches, monodentates Analogon wurde zunächst  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{P}(\textit{p}\text{-OMePh})_3)_2$  **56** mit  $\text{HBF}_4$  in einem THF/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Gemisch umgesetzt (Abb. 49).



**Abbildung 49:** Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{P}(\textit{p}\text{-OMePh})_3)_2]\text{BF}_4$  **65**.

Bei der Zugabe von  $\text{HBF}_4$  war eine Gasfreisetzung zu beobachten und nach etwa 1 h begann sich ein zähflüssiger rötlicher Niederschlag zu bilden. Nach 3 h konnte durch Zugabe von trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  ein gelber Feststoff ausgefällt werden. Die Verschiebung des  $^{31}\text{P}$  Signals von 71.6 ppm auf 54.9 ppm deutet darauf hin, dass der gewünschte kationische Komplex **65** gebildet wurde. Zur Überprüfung wurde der Komplex in Kapitel 3.4 auf seine katalytischen Eigenschaften und seine Aktivität getestet, ebenso wie die nachfolgenden isolierten kationischen Verbindungen **66**, **67** und **68**.

Da die Synthese eines monodentaten Analogons erfolgreich war, wurde ein weiterer Protonierungsversuch mit dem bidentaten dppbz Komplex **59** vorgenommen (Abb. 50).



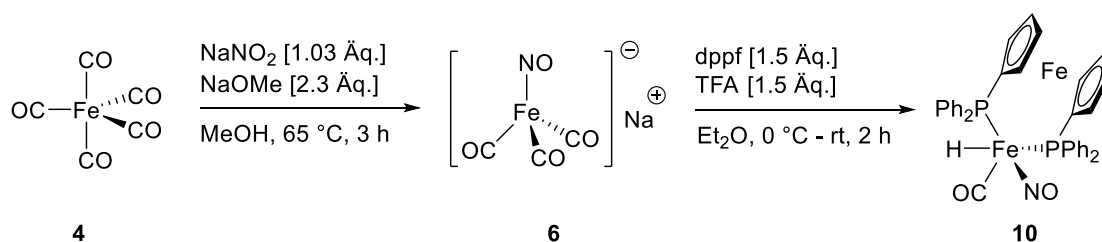
**Abbildung 50:** Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppbz})]\text{BF}_4$  **66**.

Dazu wurde **59** in THF suspendiert und 3 h bei 0 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion besaß die Lösung eine gelartige Konsistenz, die nicht mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgelöst werden konnte. Somit wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand über Nacht im Hochvakuum getrocknet und anschließend in THF gelöst. Die Zugabe von *n*-Pentan führte zu einem zähflüssigen Niederschlag. Das Lösungsmittel wurde somit erneut entfernt und der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, woraus sich bei Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  weiße Flocken zu bilden begannen. Die überstehende Lösung wurde in einen neuen Schlenkcolben überführt



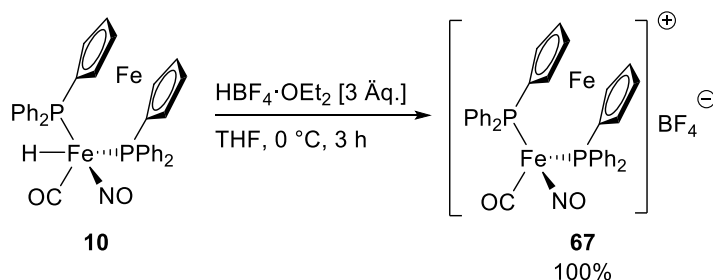
und einkondensiert. Der Rückstand wurde erneut in THF gelöst und über Nacht zum Auskristallisieren ruhen gelassen, wobei **66** als roter Feststoff ausfiel. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR des Feststoffs zeigte hierbei eine Hochfeldverschiebung von 89.9 ppm (Hydridkomplex **59**) auf 80.7 ppm (kationischer Komplex **66**). Die Reaktion wurde wiederholt, wobei nach Zugabe von  $\text{HBF}_4$  zunächst keine Gasbildung erkennbar war. Durch Entfernen des Eisbades wurde nach kurzer Zeit eine Gasentwicklung beobachtet. Nach 2 h hatte sich ein Niederschlag gebildet, der jedoch erneut in einer gelartigen Struktur eingeschlossen war. Nach Abkondensieren und Trocknen im Hochvakuum konnte durch Zugabe von THF eine gelbbraune Verunreinigung ausgefällt werden. Die überstehende THF-Lösung wurde in einem neuen Schlenkkolben einkonzentriert, wobei das gewünschte Produkt als orangener Feststoff isoliert wurde. Im Vergleich zur Reaktion bei 0 °C, hatte sich jedoch eine weitere Verunreinigung gebildet, weshalb die Synthese weiterhin bei 0 °C erfolgte.

Um neben den erfolgreich synthetisierten monodentaten und bidentaten kationischen Verbindungen **65** und **66** einen weiteren Komplex mit zwei Metallzentren darzustellen, wurde zunächst der dppf-Hydrid Komplex **10** analog zu *Rommel*<sup>[23]</sup> synthetisiert (Abb. 51).



**Abbildung 51:** Darstellung von  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppf})$  **10** nach *Rommel*<sup>[23]</sup>.

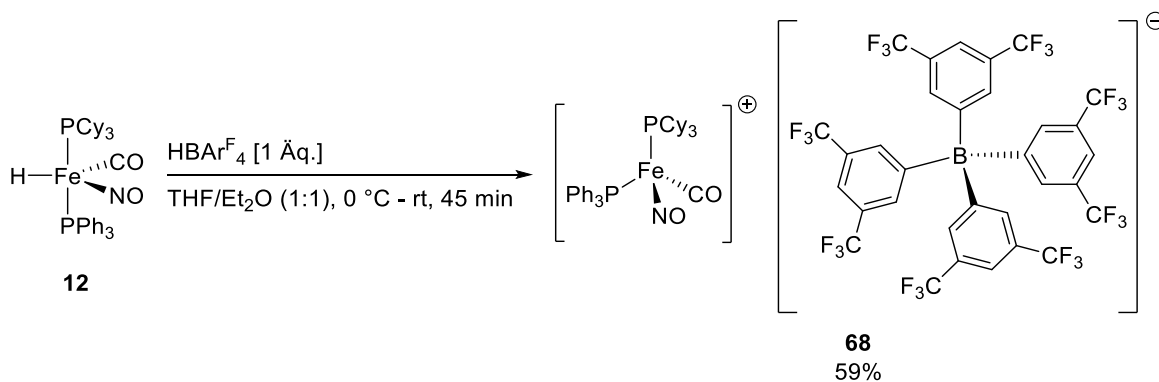
Das dabei isolierte Endprodukt konnte jedoch nicht von dem überschüssigen dppf-Liganden getrennt werden. Somit wurde die Synthese mit einem Unterschuss an Ligand (0.65 Äq.) erneut durchgeführt. Die Aufreinigung erfolgte daraufhin nicht durch Suspension in einem PE/EtOAc-Gemisch, sondern durch Waschen mit Et<sub>2</sub>O und anschließendem Lösen in Toluol. In diesem Fall konnte das Produkt nach abgewandelter Aufreinigung in einer Ausbeute von 43% rein isoliert und mit  $\text{HBF}_4$  umgesetzt werden (Abb. 52).



**Abbildung 52:** Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppf})]\text{BF}_4$  **67**.

Da sich mit dieser Ausgangsverbindung nach 3 h ebenfalls eine gelartige Lösung gebildet hatte, wurde zunächst das Lösungsmittel entfernt. Die Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  und *n*-Pentan führte zu einer zähflüssigen rot-braunen Konsistenz des Produkts. Jedoch konnte nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels, anschließendem Lösen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und langsamem Zutropfen von *n*-Pentan, die Ausfällung des roten Feststoffs **67** erzielt werden. Zur Verbesserung der Synthese wurde die Reaktion erneut durchgeführt. Dabei wurde das Lösungsmittel nach 3 h über eine Etherbrücke entfernt, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit *n*-Pentan ausgefällt, wobei ein roter Feststoff in quantitativer Ausbeute isoliert wurde. Das Produkt zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR eine Verschiebung von 53.0 ppm und weist damit nur eine geringe Hochfeldverschiebung um 3.9 ppm auf.

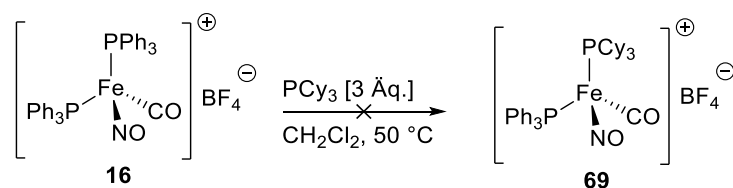
Neben den bisher isolierten symmetrischen, kationischen Komplexen, sollten nun auch ein asymmetrisches Analogon synthetisiert werden. Da die Protonierung des asymmetrischen  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)$  Komplexes **12** mit  $\text{HBF}_4$  bereits in meiner Masterarbeit<sup>[28]</sup> erfolglos war, wurde die von *Teske*<sup>[47]</sup> synthetisierte und erfolgreich in der Protonierung von  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5** eingesetzte *Brookharts* Säure  $\text{HBAr}^{\text{F}}_4$  als Protonierungsreagenz verwendet (Abb. 53).



**Abbildung 53:** Protonierung von  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)$  **12** mit  $\text{HBAr}^{\text{F}}_4$ .

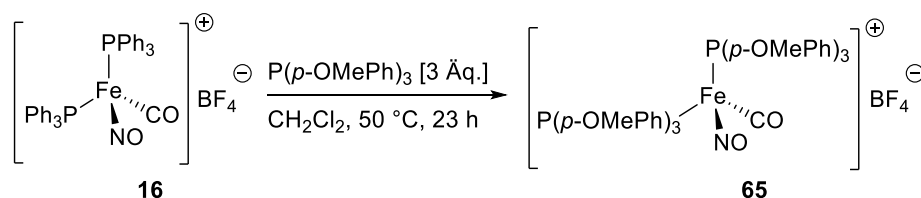
Nach Zugabe von  $\text{HBAr}_4^{\text{F}}$  konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Das  $^{31}\text{P}$ -Spektrum des mit *n*-Pentan ausgefällten Produkts zeigte das gleiche Aufspaltungsmuster wie für den entsprechenden Hydrid-Komplex, jedoch deutlich weiter hochfeldverschoben. Analoge Beobachtungen wurden, wie oben aufgeführt, bereits für den Standardkomplex **5** gemacht, bei dem eine Signalverschiebung von ca. 77 ppm (Hydridkomplex **5**) auf 59 ppm (kationischer Komplex **16**) detektiert wurde, weswegen von einer erfolgreichen Synthese des asymmetrischen, kationischen Komplexes ausgegangen wird. Die Kristallisation des  $\text{BAr}_4^{\text{F}}$ -Produktes **68** war leider nicht möglich. Jedoch lässt die erfolgreiche Isolierung des kationischen Komplexes mit dem  $\text{BAr}_4^{\text{F}}$ -Gegenion eine höhere Stabilität vermuten als für den entsprechenden  $\text{BF}_4$ -Komplex, welcher nicht isoliert werden konnte.

Aufgrund der Syntheseproblematik mit  $\text{HBF}_4$  für den asymmetrischen kationischen  $\text{PCy}_3$ -Komplex, wurde untersucht, ob der in Kapitel 3.1 beschriebene Ligandenaustausch von Fe-H-Komplexen auch auf die jeweiligen kationischen Komplexe übertragen werden kann, um so den asymmetrischen  $\text{BF}_4$ -Komplex **69** zu erhalten (Abb. 54).



**Abbildung 54:** Ligandenaustausch mit Tricyclohexylphosphin ausgehend vom kationischen Komplex **16**.

Da der kationische Komplex **16** in etherischen Lösungsmitteln ungelöst bleibt, wurde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel gewählt. Eine  $^{31}\text{P}$ -NMR Verfolgung der Reaktion zeigte jedoch keine Ausbildung des ausgetauschten Produktes **69**. Da, wie vorhin bereits erwähnt, eine Instabilität des gewünschten Komplex **69** nicht auszuschließen ist, wurde anschließend der Austausch zu dem bereits isolierten  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{P}(p\text{-OMePh})_2)_2]\text{BF}_4$  **65** untersucht (Abb. 55).



**Abbildung 55:** Ligandenaustausch mit Tris(4-methoxyphenyl)phosphin ausgehend vom kationischen Komplex **16**.

Die Reaktion wurde dazu über einen Zeitraum von 23 h bei 50 °C in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt. Da hierbei lediglich eine geringe Produktbildung erkennbar war, wurde die Reaktion zudem

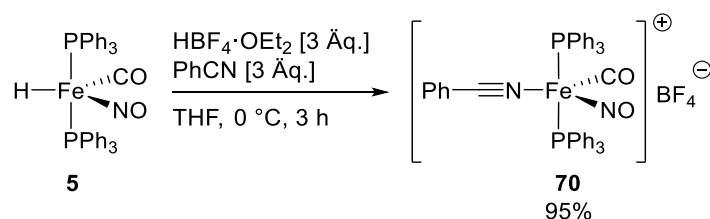
noch in  $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$  bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. In diesem Fall bewirkte die erhöhte Temperatur jedoch eine Zersetzung des Reaktionsgemischs.

Aufgrund der dargelegten geringen Austauschpräferenz des kationischen Komplexes **16**, stellte sich diese Methode für die Darstellung diverser kationischer Komplexe als ungeeignet heraus und die Synthese erfolgte auch weiterhin aus den entsprechenden Hydridanaloga.

### 3.2.2 Kationische Komplexe mit stabilisierenden Liganden

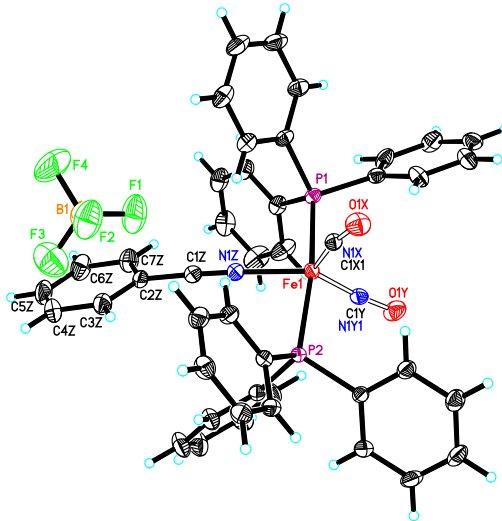
Da die kationischen Komplexe mit freier Koordinationsstelle paramagnetische Eigenschaften besitzen, erweist sich deren Charakterisierung mittels NMR Spektroskopie grundsätzlich als problematisch. Lediglich die jeweiligen  $^{31}\text{P}$ -NMRs waren zugänglich. Da auch alle Kristallisationsversuche erfolglos blieben und auch Massenspektren für die Komplexe unzugänglich waren, wurde versucht die von *Teske* angewendete Methode der Stabilisierung mit Nitril-Liganden anzuwenden, um somit den strukturellen Aufbau zu bestätigen. Anhand dieses Verfahrens gelang *Teske* die eindeutige Charakterisierung des Acetonitril-stabilisierten Komplexes **17** und ermöglichte damit Rückschlüsse auf die Struktur des Standardkomplexes **16** mit freier Koordinationsstelle.<sup>[47]</sup>

Es wurde zunächst untersucht, ob auch andere als die bereits von *Teske* verwendeten Liganden Acetonitril oder Pivalonitril zur Stabilisierung dienen können. Mit Benzonitril als stabilisierendem Liganden für  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** wurde der gewünschte Komplex **70** mit einer exzellenten Ausbeute von 95% isoliert (Abb. 56).



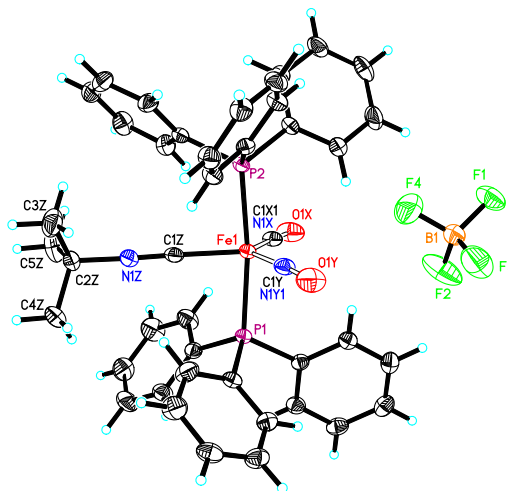
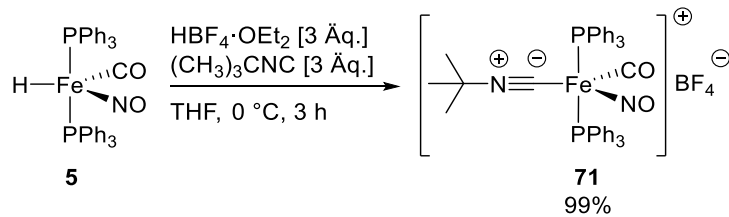
**Abbildung 56:** Darstellung des Benzonitril-stabilisierten kationischen Komplexes **70** ausgehend von **5**.

Für diese Verbindung war neben der Charakterisierung mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$  nun zudem eine Kristallstruktur zugänglich (Abb. 57).



**Abbildung 57:** Kristallstruktur von  $[(\text{PhCN})\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **70**.

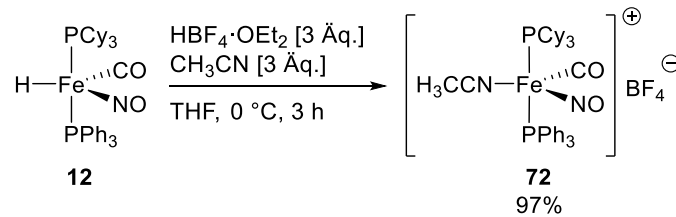
Entsprechende Ergebnisse konnten sogar mit dem C-verknüpften *tert*-Butylisocyanid als stabilisierendem Ligand erhalten werden. Der Produktkomplex **71** wurde in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert und dessen Struktur röntgenkristallographisch bestätigt (Abb. 58).



**Abbildung 58:** Darstellung und Kristallstruktur des *tert*-Butylisocyanid-stabilisierten kationischen Komplexes **71** ausgehend von **5**.

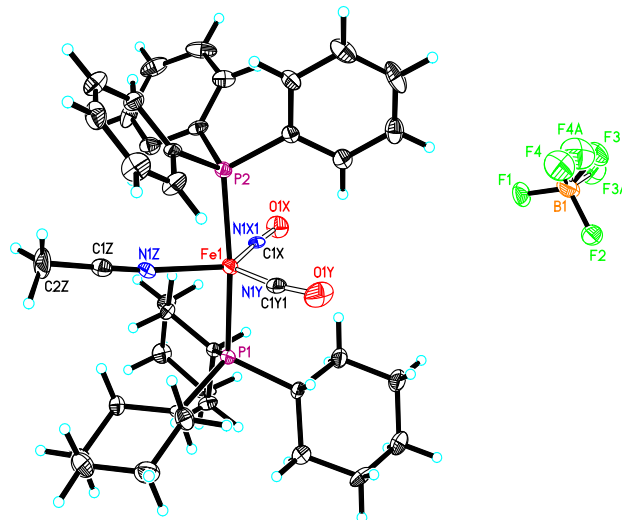
Darüber hinaus wurde untersucht, ob durch die direkte Zugabe eines stabilisierenden Liganden auch der asymmetrische  $\text{PCy}_3$  Komplex mit  $\text{HBF}_4$  protoniert werden konnte. Zur

Stabilisierung wurde dem Reaktionsgemisch hierbei Acetonitril im Überschuss zugesetzt (Abb. 59).



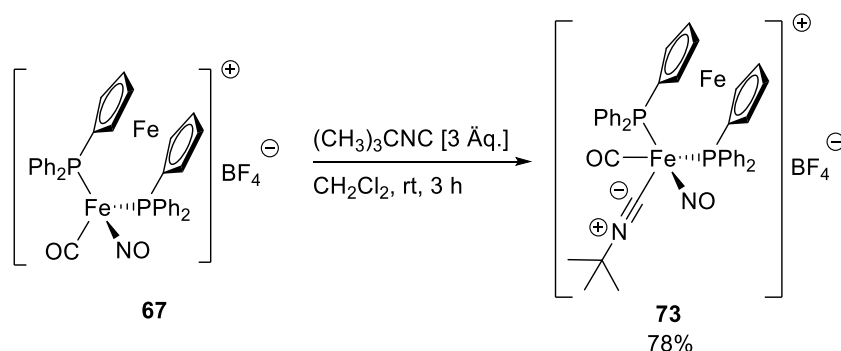
**Abbildung 59:** Darstellung des Acetonitril-stabilisierten kationischen Komplexes **72** ausgehend von **12**.

Erfreulicherweise war die Isolierung des orangenen Komplexes **72** auf diesem Weg in einer bemerkenswerten Ausbeute von 97% erfolgreich. Anders als bei den symmetrischen Komplexen waren die Spektren in diesem Fall jedoch trotz des stabilisierenden Liganden nicht aufgelöst zugänglich, weshalb abgesehen von schwachen Signalen im  $^{31}\text{P}$ -NMR keine weitere Charakterisierung möglich war. Die strukturelle Aufklärung erfolgte für diesen Komplex **72** jedoch anhand einer Kristallstruktur (Abb. 60).



**Abbildung 60:** Kristallstruktur von  $[(\text{H}_3\text{CCN})\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$  **72**.

Zur besseren Charakterisierung der gesamten Breite der neu dargestellten kationischen Komplexe wurde zudem die Umsetzung des dppf-Komplexes **67** mit Isonitril erprobt (Abb. 61).

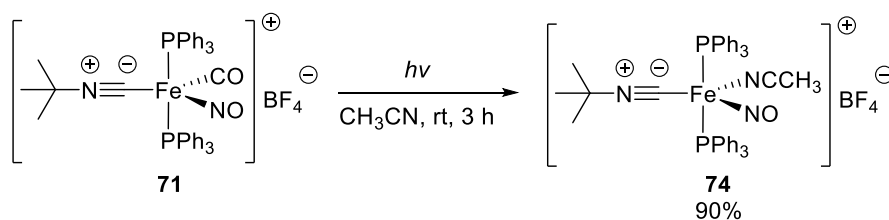


**Abbildung 61:** Stabilisierung des kationischen Komplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppf})]\text{BF}_4$  **67** mit *tert*-Butylisocyanid.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR konnte eine Verschiebung des Signals im Vergleich zum Ausgangskomplex beobachtet werden. Jedoch wurde auch hierbei mit der stabilisierten Variante dieses Komplexes kein aufgelöstes NMR-Spektrum erhalten. Massenspektrometrisch war nur der Nachweis eines Fragments ohne CO-Liganden möglich. Auch die aus einem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan-Gemisch gebildeten Kristalle erwiesen sich als zu instabil für eine Röntgenstrukturanalyse. Mit dem  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{P}(p\text{-OMePh})_3)_2]\text{BF}_4$  **65** und  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppbz})]\text{BF}_4$  **66** Komplex konnten auf diese Weise ebenfalls keine zusätzlichen analytischen Daten gewonnen werden.

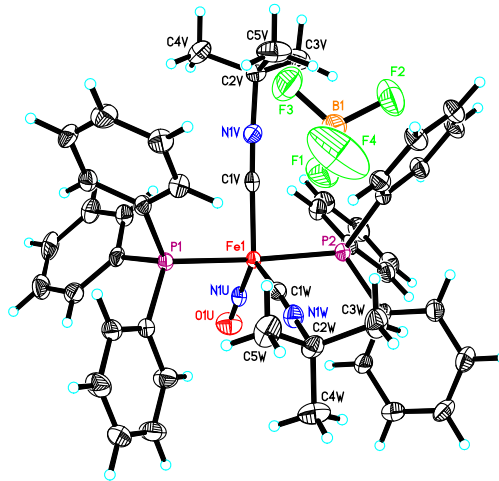
### 3.2.3 Transformationen

Aufgrund der massenspektrometrisch angedeuteten Labilität des CO-Liganden der kationischen Komplexe, lag die Möglichkeit eines Austausches dieses Liganden nahe. Dazu wurde analog zu Kapitel 3.1.3 Acetonitril als Austauschligand im Photoreaktor eingesetzt (Abb. 62).



**Abbildung 62:** Photochemische Umsetzung von **71** in Acetonitril.

Der mit *tert*-Butylisocyanid stabilisierte Komplex **71** wurde dazu unter photochemischen Bedingungen 3 h in Acetonitril gerührt. Das übrige Lösungsmittel wurde anschließend entfernt, wobei der Komplex **74** in einer Ausbeute von 90% isoliert wurde. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR zeigte das Produkt eine schwache Tieffeldverschiebung von 64.1 ppm auf 69.7 ppm. Eine Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan (1:1) ergab in Form von gelben Nadeln die nachfolgende Kristallstruktur (Abb. 63).

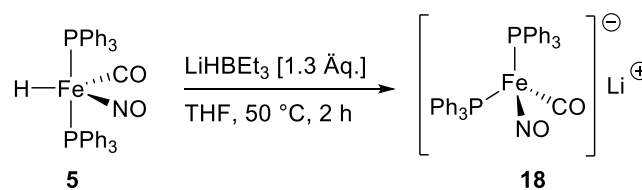


**Abbildung 63:** Kristallstruktur von  $[((\text{CH}_3)_3\text{CNC})_2\text{Fe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **75**.

Anders als der oben beschriebene Aufbau, wurde der analoge Komplex **75** mit einem zweiten Isocyanid-Liganden anstelle von Acetonitril kristallographisch nachgewiesen. Da die schlechte Auflösung des  $^1\text{H}$ -Spektrum bei dieser Verbindung jedoch ebenfalls keine Integration ermöglichte, kann nicht sicher festgestellt werden, ob es sich vor der Kristallisation um den Acetonitril-Komplex **74** handelte. Es wird jedoch angenommen, dass der Isocyanid-Ligand stärker an den Komplex koordiniert, weshalb bei der Kristallisation ein Austausch von Acetonitril gegen Isocyanid erfolgte.

### 3.3 Synthese von anionischen Komplexen

Neben der Möglichkeit einer Protonierung der Hydridkomplexe mit  $\text{HBF}_4$ , beschrieb *Roustan* zudem die Deprotonierung mit  $\text{LiHBEt}_3$  zum Erhalt einer anionischen Spezies der Form  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{Li}$  **18**.<sup>[29]</sup> Da die Isolierung dieser Verbindung bislang jedoch erfolglos war, wurde innerhalb dieses Themenfelds zunächst versucht die Entstehung des Komplexes nachzuweisen. Erste Experimente zur  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verfolgung der Reaktion wurden dabei bereits von *Hettmanczyk*<sup>[22]</sup> in ihrer Diplomarbeit unternommen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde erneut eine NMR-Verfolgung der Reaktion unter den in Abbildung 64 gegebenen Bedingungen mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie durchgeführt.

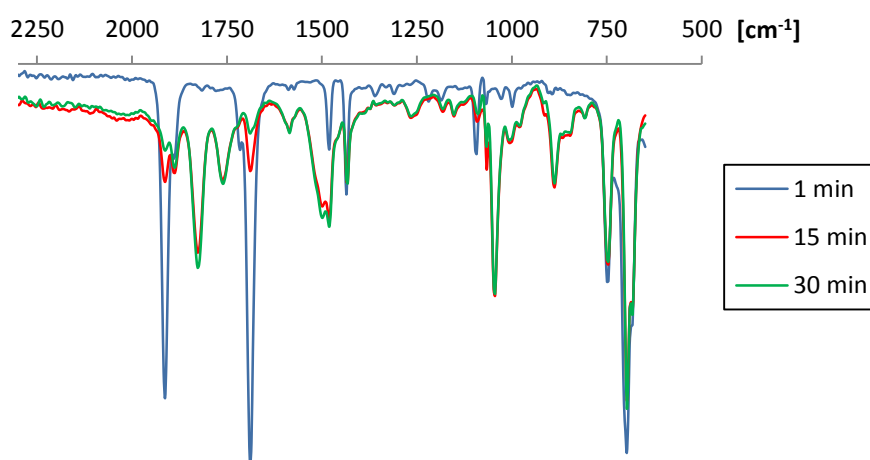


**Abbildung 64:** Deprotonierung von  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5** mit  $\text{LiHBEt}_3$ .



Insgesamt konnten während des Verlaufs fünf Signale detektiert werden. Darunter der Ausgangskomplex **5** bei 77.7 ppm und vier weitere Peaks bei 61.1 ppm, 83.0 ppm, -5.4 ppm und 81.7 ppm. Bereits nach 30 min wurde eine starke Abnahme des Eduktsignals verzeichnet. Die jeweiligen Verschiebungen der übrigen Signale deuten darauf hin, dass es sich bei 61.1 ppm um den Dinitrosylkomplex  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$  **61**, bei 83.0 ppm um den Tricarbonylkomplex  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  **76**<sup>[47]</sup> und bei -5.4 ppm um frei gewordenes Triphenylphosphin handelt. Es ist somit davon auszugehen, dass der anionische Komplex **18** eine Verschiebung von 81.7 ppm besitzt. Eine längere Reaktionszeit führte zu keiner weiteren Umsetzung.

Da *Roustan* die Entstehung der Spezies **18** durch eine IR-Bande bei  $1830\text{ cm}^{-1}$  charakterisierte,<sup>[29]</sup> wurde versucht die *in-situ*-IR Spektroskopie zum Nachweis zu verwenden. Dabei konnte in der Tat die Abnahme der CO ( $1913\text{ cm}^{-1}$ ) und NO ( $1689\text{ cm}^{-1}$ ) Signale des Hydridkomplexes **5** unter Ausbildung zweier neuer Banden in diesem Bereich detektiert werden (Abb. 65).



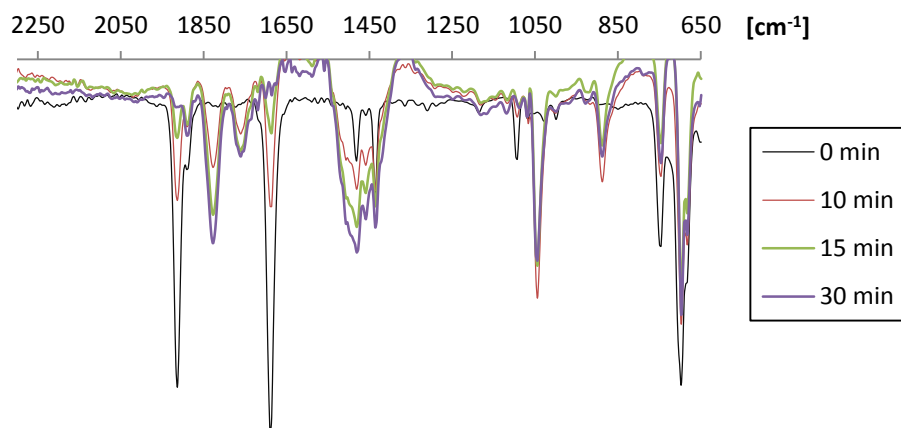
**Abbildung 65:** Zeitabhängige IR-Spektren der Deprotonierung von **5** mit  $\text{LiHBEt}_3$ .

Die intensivere der beiden Banden besitzt dabei die von *Roustan*<sup>[29]</sup> beschriebene Verschiebung von  $1830\text{ cm}^{-1}$ , womit sie dem CO-Signal der Spezies **18** zugeordnet werden kann. Auch war die Zunahme eines Signals bei circa  $1770\text{ cm}^{-1}$  zu verzeichnen, bei dem es sich um das NO-Signal handeln könnte. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass der Hydrid-Komplex **5** bereits nach etwa 30 min vollständig deprotoniert wurde. Die durch

Überschichten mit *n*-Pentan erhaltenen Kristalle ergaben jedoch nicht die gewünschte Struktur, sondern lediglich die Kristallisation des Dinitrosylkomplexes **61**.

Strukturell stellte sich außerdem die Frage, ob das  $\text{BEt}_3$  eine Koordination mit dem Komplex eingeht, oder frei in der Lösung vorhanden ist. Durch eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verfolgung sollte festgestellt werden, ob das detektierte Signal mit der Verschiebung von freiem  $\text{BEt}_3$  (etwa 76.5 ppm)<sup>[83]</sup> übereinstimmt. Es konnten jedoch lediglich Signale bei 1.0 ppm, -1.0 ppm und 16.5 ppm detektiert werden. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wurde außerdem ein intensiver Peak bei 4 ppm nachgewiesen.

Da auf diese Weise kein Signal für freies  $\text{BEt}_3$  detektierbar war, wäre eine Koordination und somit eine Art frustriertes Lewis-Säure-Base-Paar durchaus denkbar. Interessant wäre hierbei die Vergrößerung des Abstands zwischen Säure und Base. Dazu wurde die sterisch anspruchsvollere Base *L*-Selektrid gewählt. Das *in-situ*-IR zeigte mit diesem Deprotonierungsreagenz eine enorm schnelle Abnahme der CO und NO Bande (Abb. 66).



**Abbildung 66:** Zeitabhängige IR-Spektren der Deprotonierung von **5** mit *L*-Selektrid.

Bereits nach 15 min waren die beiden Banden des Hydrid-Komplexes **5** nahezu verschwunden. Eine Betrachtung über längere Zeit verdeutlicht die Instabilität des gebildeten Komplexes. Bereits nach etwa 1.5 h ergibt sich eine sichtbare Abnahme der CO Bande bei ca.  $1830\text{ cm}^{-1}$  im *in-situ*-IR (Abb. 67).

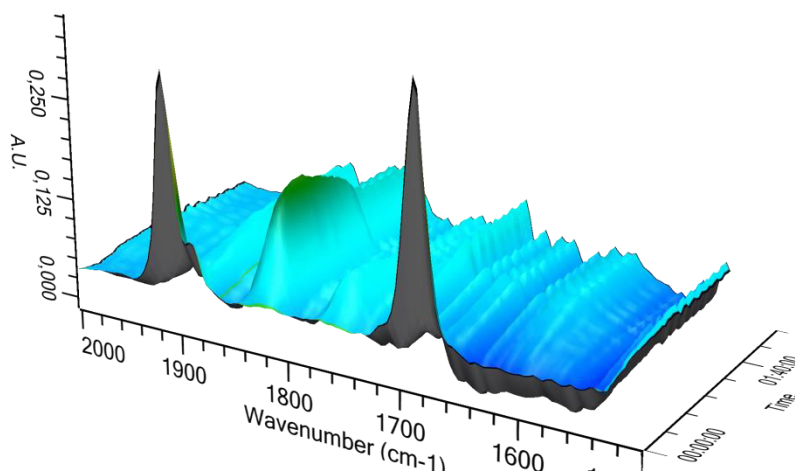


Abbildung 67: *In-situ*-IR Spektrum für die Deprotonierung mit *L*-Selektrid.

Da sich somit das Deprotonierungsreagenz als variabel herausgestellt hatte, sollte nun auch der Komplex variiert werden. Dazu wurde die Übertragbarkeit der Reaktion auf den asymmetrischen PCy<sub>3</sub>-Komplex **12** überprüft (Abb. 68).

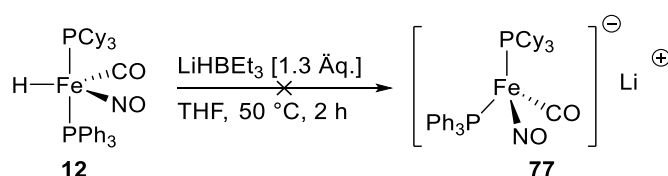


Abbildung 68: Deprotonierung von FeH(CO)(NO)(PCy<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>) **12** mit LiHBEt<sub>3</sub>.

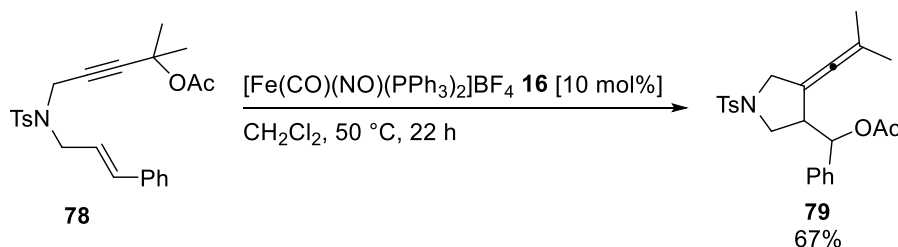
Eine Reaktionsverfolgung mit dem *in-situ*-IR zeigte jedoch keine Signalveränderung. Somit konnte der asymmetrische anionische Komplex **77** leider nicht dargestellt werden. Der erfolgreiche Nachweis für den oben beschriebenen symmetrischen Komplex **18** macht jedoch deutlich, dass entsprechende anionische Varianten auf diesem Weg durchaus zugänglich, jedoch offensichtlich sehr instabil sind.

### 3.4 Untersuchungen der Komplexaktivität

Zur Überprüfung der Aktivität der neu synthetisierten kationischen Komplexe wurden zwei unterschiedliche Testreaktionen gewählt. Die Untersuchung der Au(I)-artigen Eigenschaften, sowie des Einflusses des Lösungsmittels und des Protonierungsreagenzes erfolgte dabei anhand einer beispielhaften Cycloisomerisierungsreaktion. Da der Hydrid-Komplex **5** hingegen die Hydrosilylierung interner Alkine katalysiert, wurde das Hydrosilylierungsvermögen verschiedener Komplexsysteme zudem am Beispiel von Tolan untersucht.

### 3.4.1 Cycloisomerisierung

Um den Einfluss diverser Solvenzien bei der Synthese des kationischen Komplexes **16** (Kapitel 3.2.1) auf die Aktivität des Produkts zu überprüfen, wurden die Verbindungen in der nachfolgenden, von *Teske* entwickelten, Cycloisomerisierung<sup>[47]</sup> getestet (Abb. 69).



**Abbildung 69:** Cycloisomerisierung von Eninacetat **78** nach *Teske*.<sup>[47]</sup>

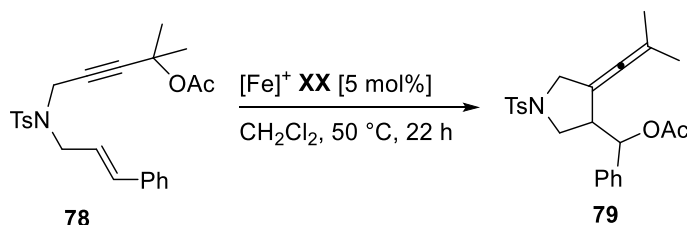
Zur Bestätigung einer Vergleichbarkeit der Ergebnisse, wurde die Katalyse zunächst ebenfalls mit dem Standardkomplex **16** durchgeführt. Die Ausbeuten wurden dabei mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie und Mesitylen als internem Standard bestimmt. Das gewünschte Produkt wurde hierbei zu 64% gebildet, was etwa der von *Teske*<sup>[47]</sup> erhaltenen Ausbeute entspricht. Um auch eine potentiell höhere Aktivität bei gleicher Ausbeute der nachfolgend getesteten Komplexe nachzuweisen, wurden die Reaktionen im Folgenden mit lediglich 5 mol% Katalysator durchgeführt. Bei dieser Katalysatorladung hatte *Teske* in seiner Masterarbeit eine Ausbeute von 44% erzielt.<sup>[30]</sup>

Mit dem in Dioxan dargestellten Komplex wurden unter diesen Bedingungen nach 22 h lediglich 28% Produkt und 48% Startmaterial erhalten, womit der Komplex eine deutlich geringere Aktivität in dieser Katalyse aufweist. Mit dem in MTBE synthetisierten Komplex wurden sogar weniger als 5% des gewünschten Produkts und 82% Startmaterial im Roh-NMR nachgewiesen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine Koordination des Lösungsmittels an den Komplex stattfindet, welche Einfluss auf dessen Reaktivität besitzt. Neben dem für die Synthese eingesetzten Lösungsmittel, besitzt zudem auch das Gegenion einen deutlichen Einfluss auf die Komplexaktivität. So konnte mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  **64** in der Cycloisomerisierung überhaupt kein Umsatz nachgewiesen werden.

Aufgrund der Problematik bezüglich des spektroskopischen Nachweises der neuartigen, nicht-stabilisierten kationischen Komplexe, sollte ein Aktivitätsnachweis auch der strukturellen Bestätigung dienen. Da bisher lediglich der nicht-stabilisierte, kationische

Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$  eine Aktivität in der oben genannten Cycloisomerisierung gezeigt hatte<sup>[47]</sup>, wurde diese Reaktion genutzt, um zu untersuchen, ob es sich bei den kationischen Komplexen **65-68** tatsächlich um die aktiven, analogen Verbindungen handelt (Tab. 1).

**Tabelle 1:** Cycloisomerisierung von **78** mit 5 mol% der neuartigen kationischen Komplexe.

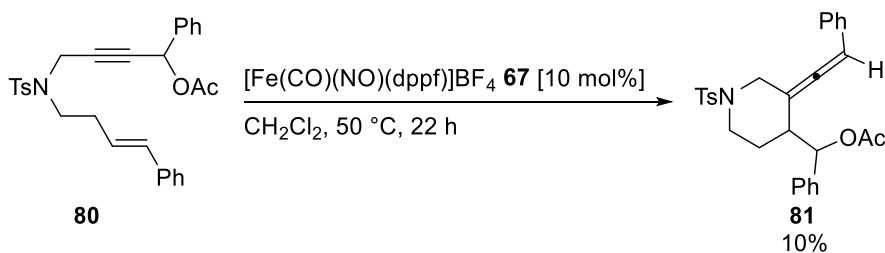


Eintrag <sup>[a]</sup>	Katalysator	Produkt <sup>[b]</sup>	Edukt <sup>[b]</sup>
1 <sup>[30]</sup>	$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ <b>16</b>	44%	k. A.
2	$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{P}(p\text{-OMePh})_3)_2]\text{BF}_4$ <b>65</b>	57%	18%
3	$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppbz})]\text{BF}_4$ <b>66</b>	25%	56%
4	$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppf})]\text{BF}_4$ <b>67</b>	57%	22%
5	$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)]\text{BAR}_4^{\text{F}}$ <b>68</b>	25%	63%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Alle Ausbeuten wurden mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie mittels Integration mit Mesitylen (28  $\mu\text{L}$ , 0.2 mmol) als internem Standard ermittelt.

Mit allen in Tabelle 1 angeführten Komplexen war eine Cycloisomerisierung des Startmaterials detektierbar. Es ist somit davon auszugehen, dass es sich um die gewünschten Verbindungen handelt. Ein Vergleich mit der für den Standardkomplex **16** erhaltenen Ausbeute (Eintrag 1) zeigt außerdem, dass sowohl der Methoxy-Komplex **65** (Eintrag 2), als auch der dppf-Komplex **67** (Eintrag 4) eine höhere Aktivität in der Katalyse besitzen. Beide zeigten mit 57% des Cycloisomerisierungsprodukts **79** eine vergleichbare Reaktivität. Der dppbz-Komplex **66** (Eintrag 3) erzielte hingegen eine ähnlich geringe Ausbeute wie der PCy<sub>3</sub>-Komplex **68** (Eintrag 5).

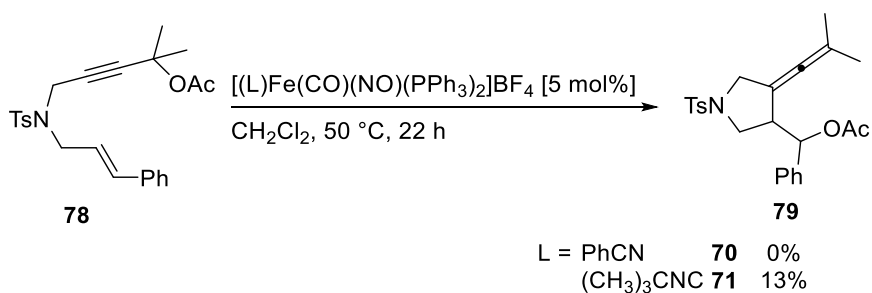
Aufgrund des guten katalytischen Potentials des dppf-Komplexes **67**, wurde dieser darüber hinaus mit einem weiteren, strukturell verwandten Substrat umgesetzt (Abb. 70).



**Abbildung 70:** Cycloisomerisierung von **80** nach *Teske*<sup>[47]</sup> mit dem bidentaten kationischen Komplex **67**.

Leider wurden in diesem Fall lediglich 10% des 6-Rings **81** gebildet. Es wurden zudem noch 46% Startmaterial nachgewiesen. Mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** war es *Teske* dagegen möglich, Produkt **81** in einer Ausbeute von 48% zu isolieren.<sup>[47]</sup> Im Vergleich zum Standardkomplex **16** zeigt sich für die bidentate Variante **67** demnach eine weniger breite Anwendbarkeit, weshalb in den nachfolgenden Kapiteln weiterhin  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** als Katalysator verwendet wurde.

Da der von *Teske* getestete Acetonitril- bzw. Pivalonitril-stabilisierte kationische Komplex keine Reaktivität in der Katalyse zeigte, wurde in der Folge überprüft, ob dies ebenfalls für die in Kapitel 3.2.2 dargestellten Komplexe **70** und **71** gilt (Abb. 71).<sup>[47]</sup>



**Abbildung 71:** Cycloisomerisierung von **78** mit den stabilisierten Komplexen **70** und **71**.

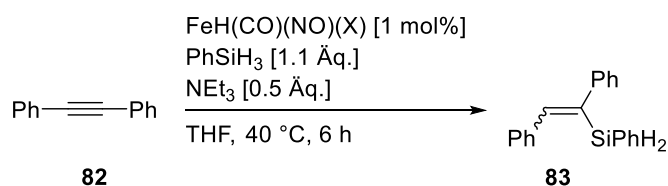
Dabei ergab der Benzonitril-stabilisierte Komplex **70** erwartungsgemäß keinen Umsatz. Überraschenderweise konnte jedoch mit 10 mol% des *tert*-Butylisocyanid-Komplexes **71** eine geringe Aktivität nachgewiesen werden. Im Rohgemisch wurde das gewünschte Produkt **79** in einer Ausbeute von 13%, sowie 84% Startmaterial detektiert. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C ermöglichte in  $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$  sogar eine Produktsteigerung auf 27%. Jedoch wurden neben 31% Startmaterial weitere 22% eines Eliminierungsprodukts nachgewiesen. Da *Teske*<sup>[30]</sup> in seiner Masterarbeit ebenfalls eine Aktivität für den analogen Acetonitril-stabilisierten Komplex **17** beobachtet hatte, die jedoch nicht reproduzierbar war, ist davon auszugehen, dass die Aktivität des *tert*-Butylisocyanid-Komplex **71** möglicherweise auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist.

Abschließend wurde noch eine *in-situ* Generierung des kationischen Komplexes **16** erprobt. Dazu wurde das Substrat mit dem Hydridkomplex **5**, sowie  $\text{HBF}_4$  umgesetzt. Unter diesen Bedingungen war jedoch kein Umsatz zum gewünschten Cycloisomerisierungsprodukt zu verzeichnen.

### 3.4.2 Hydrosilylierung

Da für die stabilisierten kationischen Komplexe bislang keine signifikante Aktivität gefunden werden konnte, wurde eine  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5** analoge Aktivität erprobt. Die von *Belger* beschriebene Reaktivität des Hydridkomplexes **5** in der Hydrosilylierung von Alkinen<sup>[20]</sup> diente dabei als Ausgangspunkt für weitere Aktivitätsuntersuchungen.

Anhand dieser Reaktion war mir bereits in meiner Masterarbeit<sup>[28]</sup> eine Korrelation zwischen der Azidität verschiedener monodentater Eisen-Hydrid-Komplexe und der Bildung des Phenyl(1,2-diphenylvinyl)silans **83** möglich (Abb. 72).

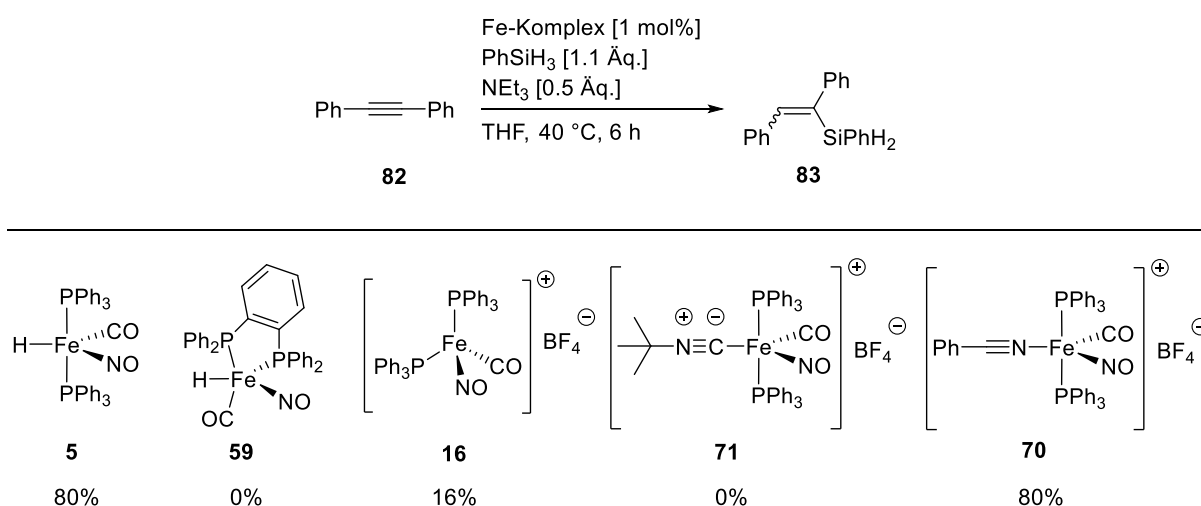


**Abbildung 72:** Alkinhydrosilylierung mit unterschiedlichen Hydrid-Komplexen am Beispiel von Tolan **82**.<sup>[28]</sup>

Mit den bidentaten Komplexen  $\text{X} = \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dppb}, \text{dppf}$ , welche eine hohe Aktivität in der Hydrosilylierung von Ketonen und Aldehyden,<sup>[24]</sup> sowie in der dehydrogenierenden Silylierung<sup>[25]</sup> besitzen, konnte in meiner Masterarbeit jedoch auch nach einer Reaktionszeit von 15 h keine Umsetzung des Substrats erreicht werden.<sup>[28]</sup>

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden im Zuge dieser Arbeit, neben dem neu synthetisierten bidentaten  $\text{dppbz}$ -Komplex **59**, auch die kationischen Komplexe **16**, **70** und **71** getestet (Tab. 2).

**Tabelle 2:** In der Hydrosilylierung getestete neuartige Komplexe im Vergleich zu  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5**.<sup>[28][a,b]</sup>



[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Alle Ausbeuten wurden mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie mittels Integration mit Mesitylen (28  $\mu\text{L}$ , 0.2 mmol) als internem Standard ermittelt.

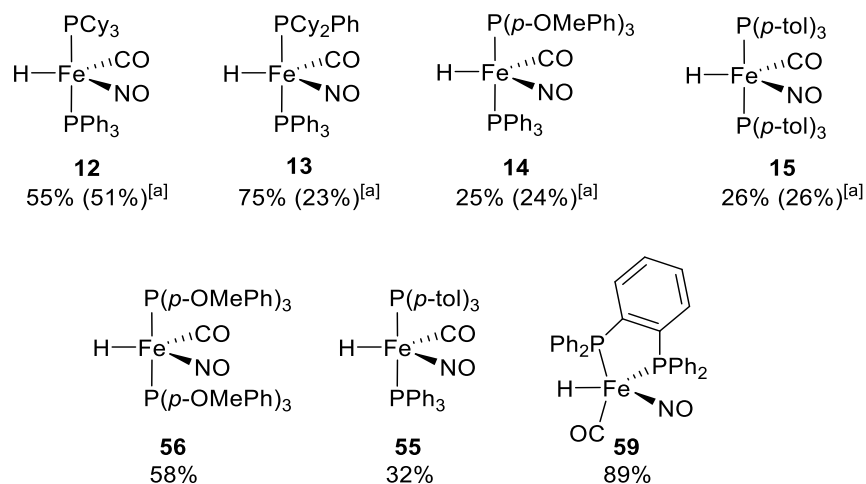
Hierbei führte der bidentate dppbz-Komplex **59** zu keiner Umsetzung, was den Resultaten mit anderen bidentaten Eisen-Hydrid-Komplexen aus meiner Masterarbeit entsprach.<sup>[28]</sup> Der kationische Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** wies hingegen, mit einer Ausbeute von 16%, eine schwache Reaktivität in der Hydrosilylierung auf, während für den analogen, mit Isonitril stabilisierten Komplex **71** keine Reaktion beobachtet werden konnte. Der Benzonitril-stabilisierte Komplex **70** zeigte hingegen eine unerwartet hohe Aktivität, welche mit der des Standard-Eisen-Hydrid-Komplexes **5** vergleichbar ist.

Die Betrachtung der katalytischen Eigenschaften der stabilisierten Komplexe **70** und **71** lässt somit eine deutlich unterschiedliche Reaktivität erkennen. Hierbei führt der Fe-C-gebundene Isonitril-Ligand zu keiner Aktivität bezüglich der Hydrosilylierung von Alkinen, wohingegen der Fe-N-verknüpfte Benzonitril-Komplex eine Fe-H-artige Reaktivität aufweist.

### 3.5 Zusammenfassung

Im vorausgegangenen Kapitel wurde durch die Optimierung der Synthesevorschriften eine verbesserte Darstellung der in meiner Masterarbeit<sup>[28]</sup> mittels Ligandenaustausch synthetisierten Hydrid-Komplexe **12-15** in Ausbeuten von 25% bis 75% ermöglicht. Darüber hinaus konnten weitere neuartige Varianten **55**, **56** und **59** zugänglich gemacht werden (Abb. 73).



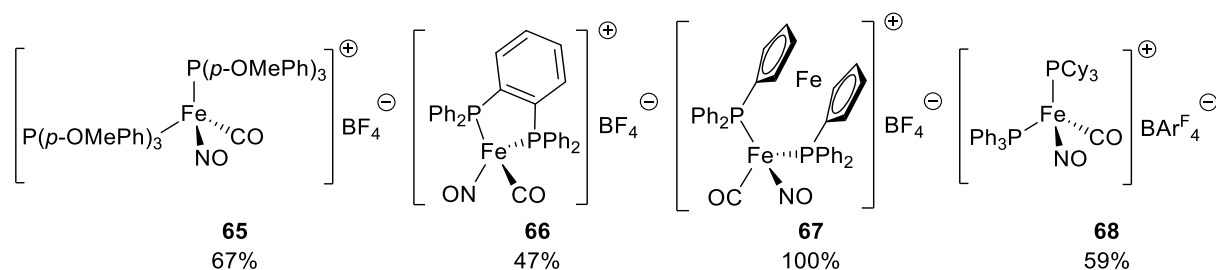


[a] Ausbeuten meiner Masterarbeit in Klammern

**Abbildung 73:** Mittels Ligandenaustausch dargestellte Fe-H-Komplexe.

Die Struktur des dppbz-Komplexes **59** konnte zudem röntgenkristallographisch bestätigt werden.

Durch anschließende Protonierung einiger Hydridkomplexe ergaben sich neuartige, nicht-stabilisierte kationische Komplexe. Darunter ein monodentater, symmetrischer Komplex **65**, zwei bidentate Verbindungen **66** und **67**, ebenso wie eine monodentate, asymmetrische Variante **68** (Abb. 74). Letztere war dabei nur durch einen Gegenionenaustausch von  $\text{BF}_4^-$  gegen  $\text{BAr}_4^{\text{F}}$  zugänglich.

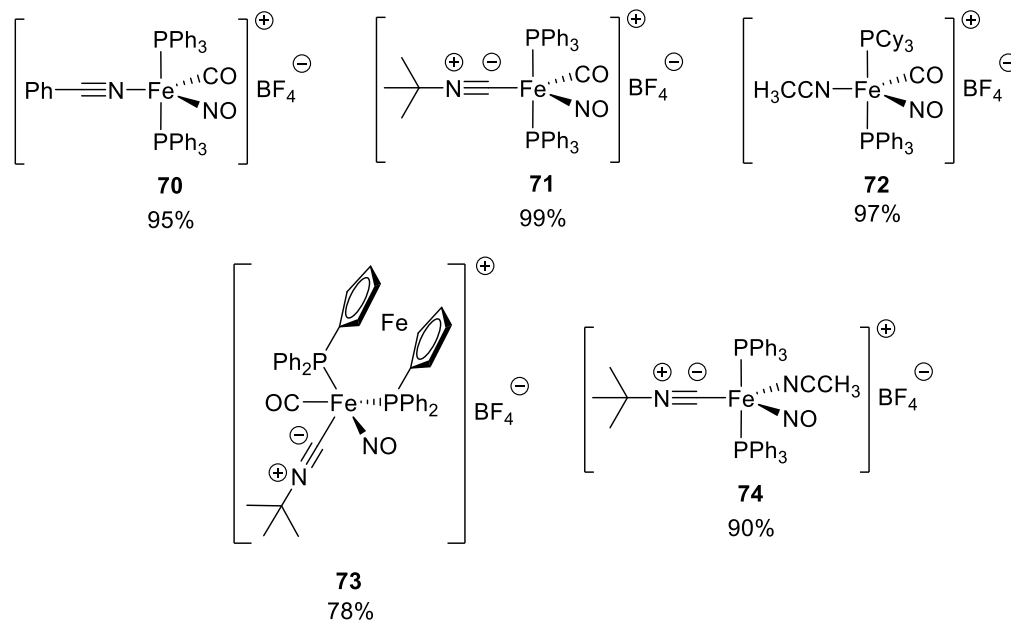


**Abbildung 74:** Neuartige kationische Eisen-Komplexe mit freier Koordinationsstelle.

Alle vier Komplexe zeigten eine Aktivität in der Cycloisomerisierung von Eninen. Der Methoxy-substituierte Ligand **65** führte hierbei zu ähnlichen Umsätzen wie das dppf-Analogon **67**. Die Komplexe **66** und **68** verfügten über ein deutlich geringeres Cycloisomerisierungspotential.

Auch das Spektrum an bekannten stabilisierten Fe-Komplexen dieser Klasse konnte innerhalb der Arbeit erweitert werden (Abb. 75). Als stabilisierende Liganden wurden Benzotrinitril, sowie *tert*-Butylisocyanid erfolgreich eingesetzt. Die Kristallstrukturen der

Komplexe **70-72**, sowie **74** ermöglichten eine strukturelle Bestätigung der isolierten Verbindungen.



**Abbildung 75:** Neuartige stabilisierte kationische Eisen-Komplexe.

Durch unterschiedliche Protonierungsversuche an  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5** wurde aufgezeigt, dass sowohl das Lösungsmittel, als auch das gewählte Protonierungsreagenz die Aktivität des resultierenden Komplexes stark beeinflusst: Mit Dioxan oder MTBE anstelle von THF zeigte sich eine signifikante Abnahme der Reaktivität, der Austausch von  $\text{BF}_4$  gegen  $\text{PF}_6$  führte sogar zum vollständigen Erliegen der Cycloisomerisierungsaktivität. Bei der Untersuchung der katalytischen Aktivität der stabilisierten Komplexe zeigte sich, dass der stabilisierende Ligand eine zentrale Rolle bezüglich des katalytischen Potentials einnimmt. So ergab der Benzonitril-stabilisierte Komplex **70** eine mit dem monodentaten Hydridkomplex  $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5** vergleichbare Hydrosilylierungsfähigkeit. Demgegenüber konnte für den *tert*-Butylnitril-Komplex **71** keine Aktivität in den Hydrosilylierung nachgewiesen werden.

Neben der erfolgreichen Isolierung der abgebildeten Komplexe war zudem der Nachweis der deprotonierten Spezies  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{Li}$  **18** mittels *in-situ*-IR Spektroskopie möglich. Auch erste Versuche zur Verwendung einer sterisch anspruchsvolleren Base als Deprotonierungsreagenz waren erfolgreich.

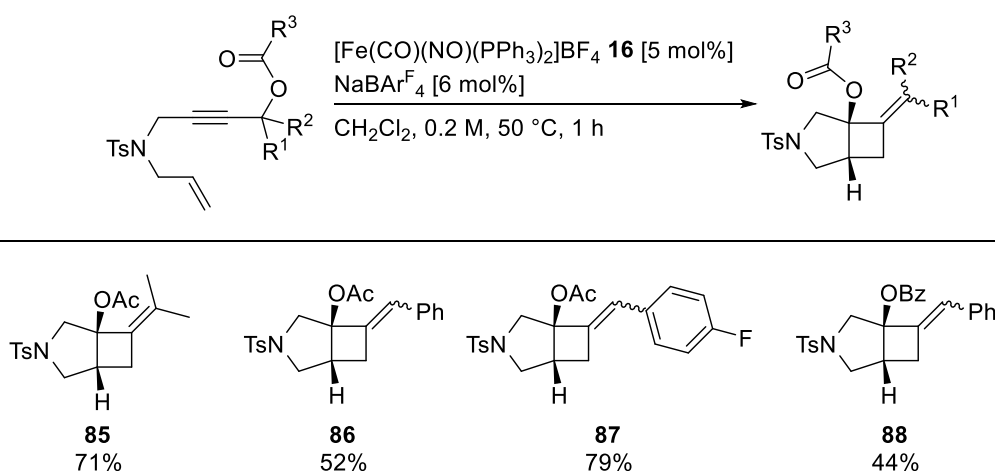
## 4 Eisen-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde, konnte bislang bereits für einige kationische Eisen-Komplexe der Form  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PR}_3)_2]^+$  eine Aktivität in der Cycloisomerisierung von *Teske*<sup>[30,47]</sup> nachgewiesen werden. Diese Au(I)-artige Reaktivität sollte im zweiten Teil der Arbeit genutzt werden, um die Entwicklung neuartiger Cycloisomerisierungsreaktionen zu verwirklichen. Dies sollte unter Einsatz des kationischen Katalysators  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** geschehen, der bislang die besten Resultate in dieser Reaktionsklasse erzielte.

### 4.1 Cycloisomerisierung von Eninestern mit terminalem Olefin

#### 4.1.1 Vorarbeiten

Neben der im letzten Kapitel bereits beispielhaft gezeigten Cycloisomerisierung von Eninestern zu Allenylpyrrolidinen (Kapitel 3.4) gelang *Teske* im Rahmen seiner Dissertation zudem die Cycloisomerisierung analoger Eninester mit terminalen Olefinen unter Einsatz des kationischen Eisen-Komplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16**. Zur Erzeugung einer aktiveren Variante des Komplexes, war hierbei die Zugabe von  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$  als Additiv notwendig. Dabei kam es durch Gegenionenaustausch zur *in-situ* Generierung der  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BAR}_4^{\text{F}}$  Spezies **84**, welche eine Cycloisomerisierung dieser 1,6-Eninester bewirkte. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte *Teske* bereits einige Eninester erfolgreich umsetzen (Abb. 76).<sup>[47]</sup>



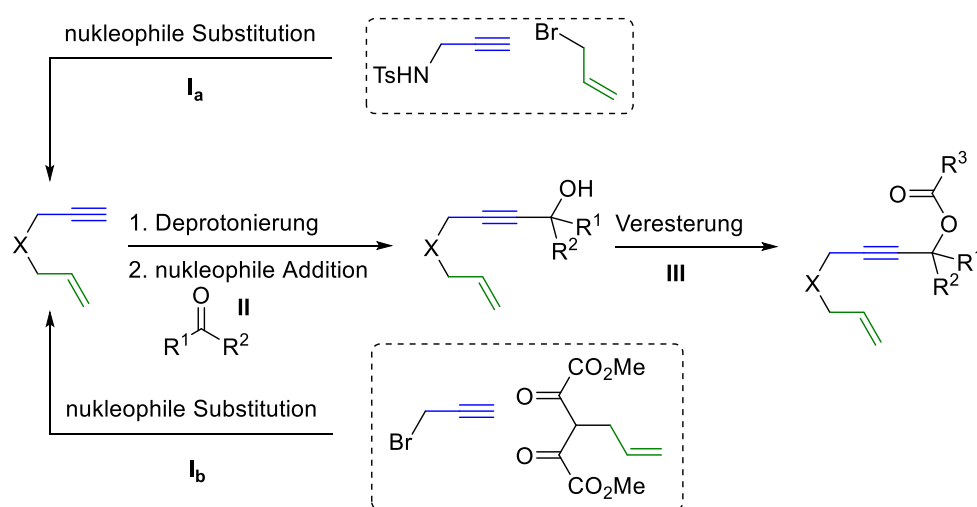
**Abbildung 76:** Von *Teske* synthetisierte 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylester.<sup>[47]</sup>

Eine derartige Reaktivität konnte 2010 von Gung<sup>[84]</sup> für einen Gold(I)carbenkomplex nachgewiesen werden, was erneut die These einer Au(I)-artigen Reaktivität des kationischen Komplexes untermauert.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde das Substratspektrum im Folgenden weiter ausgebaut.

#### 4.1.2 Darstellung der Eninester

Die Synthese der Substrate erfolgte hierbei nach einem allgemeinen Reaktionsschema (Abb. 77).



**Abbildung 77:** Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der Eninester mit terminalem Olefin.

Hierbei werden die aufgebauten terminalen Alkine bzw. Olefine in Schritt I<sub>a</sub> für X = NTs, bzw. in Schritt I<sub>b</sub> für X = C(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> über eine nukleophile Substitution verknüpft. Im nächsten Schritt II führt die Deprotonierung des terminalen Alkins unter nukleophiler Addition an eine Carbonyleinheit zu dem gewünschten Alkohol. Abschließend wird der Alkohol verestert (Schritt III) um das entsprechende Zielsubstrat zu erhalten.

##### 4.1.2.1 Darstellung der Enine

Zum Aufbau des Enin-Grundgerüsts erfolgte zunächst die Einführung der Tosylgruppe. Dazu wurden die kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien Propargylamin und Tosylchlorid nach einer literaturbekannten Vorschrift<sup>[85]</sup> umgesetzt (Abb. 78).

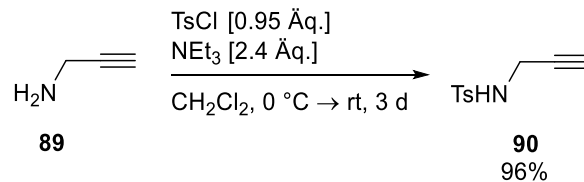


Abbildung 78: Tosylierung von Propargylamin **89**.

Das gewünschte Produkt **90** wurde dabei in einer Ausbeute von 96% isoliert. In der darauffolgenden Synthesestufe wurde das terminale Enin **91**, entsprechend einer Vorschrift von *Chirik*<sup>[86]</sup>, mittels nukleophiler Substitution aus dem zuvor synthetisierten Tosylamid **90** und Allylbromid aufgebaut (Abb. 79).

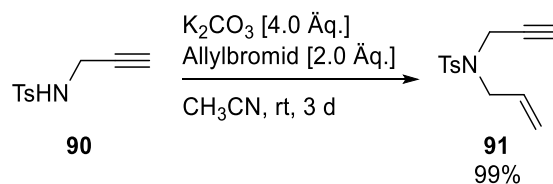


Abbildung 79: Darstellung des Enins **91**.

Auf diese Weise wurde das, für die weitere Umsetzung zu diversen Eninestern, hergestellte Ausgangsmaterial in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Neben dem Tosylamid-Baustein wurde darüber hinaus ein Kohlenstofflinker als Eningerüst gewählt. Entsprechend der Literatur<sup>[87]</sup> wurde dazu Allylbromid **92** mittels nukleophiler Substitution an Dimethylmalonat gekoppelt (Abb. 80).

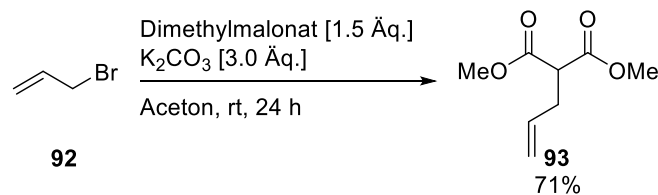


Abbildung 80: Darstellung des Allylmalonats **93**.

Das terminale Olefin **93** wurde in einer Ausbeute von 71% isoliert und analog zu *Zhu*<sup>[88]</sup> durch Deprotonierung, unter Zugabe von Propargylbromid, weiter in das gewünschten Eninmalonat überführt um 81% an **94** zu erhalten (Abb. 81).

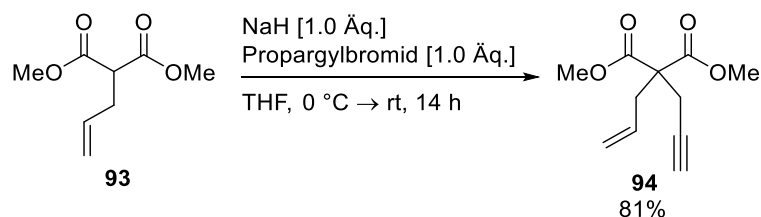
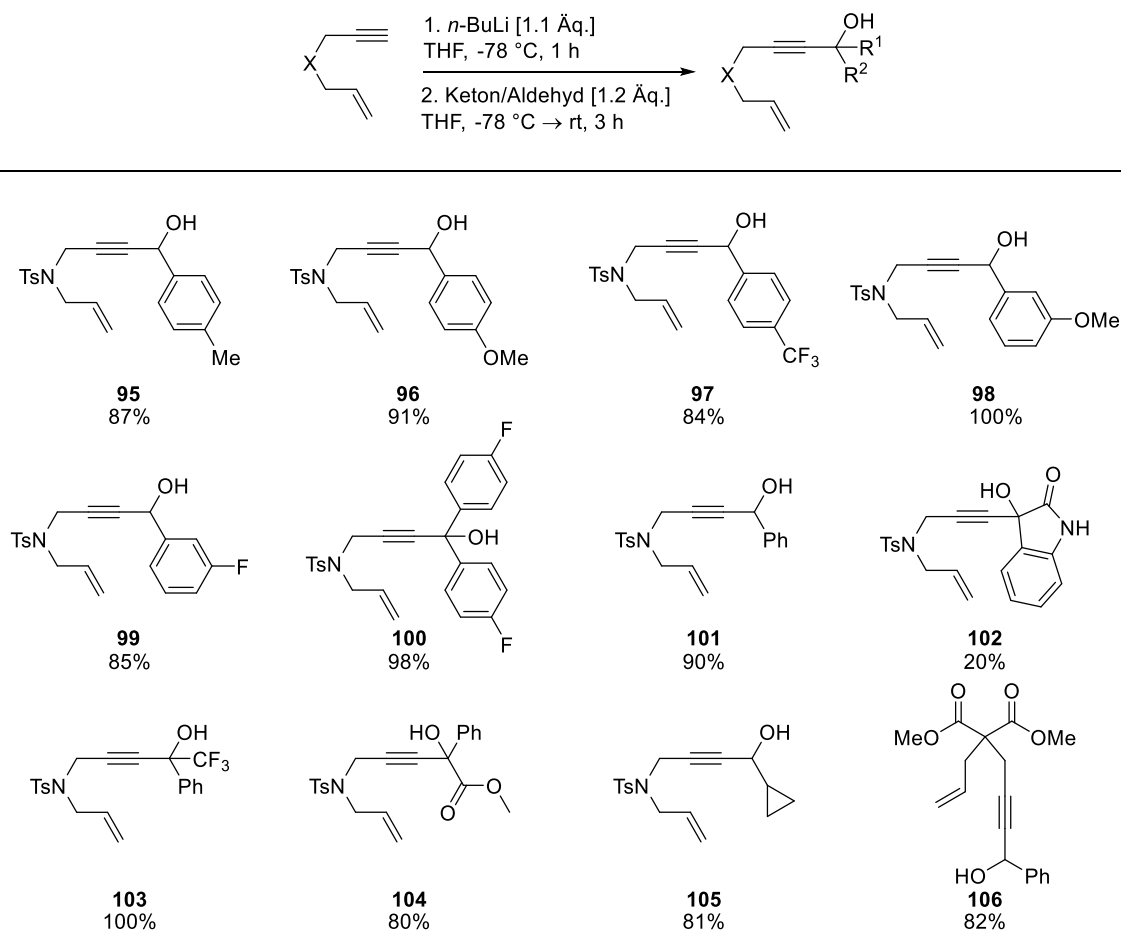


Abbildung 81: Darstellung den Eninmalonats **94**.

## 4.1.2.2 Darstellung der Eninkohole

Ausgehend von den im vorangegangenen isolierten Eninen **91** und **94**, wurden durch Deprotonierung mit *n*-BuLi, unter Abfangen mit den entsprechenden Aldehyden und Ketonen, die folgenden Eninkohole generiert (Tab. 3).<sup>[89]</sup>

**Tabelle 3:** Synthese der Eninkohole **95-106** nach einer allgemeinen Vorschrift von *Wurz*.<sup>[89][a]</sup>

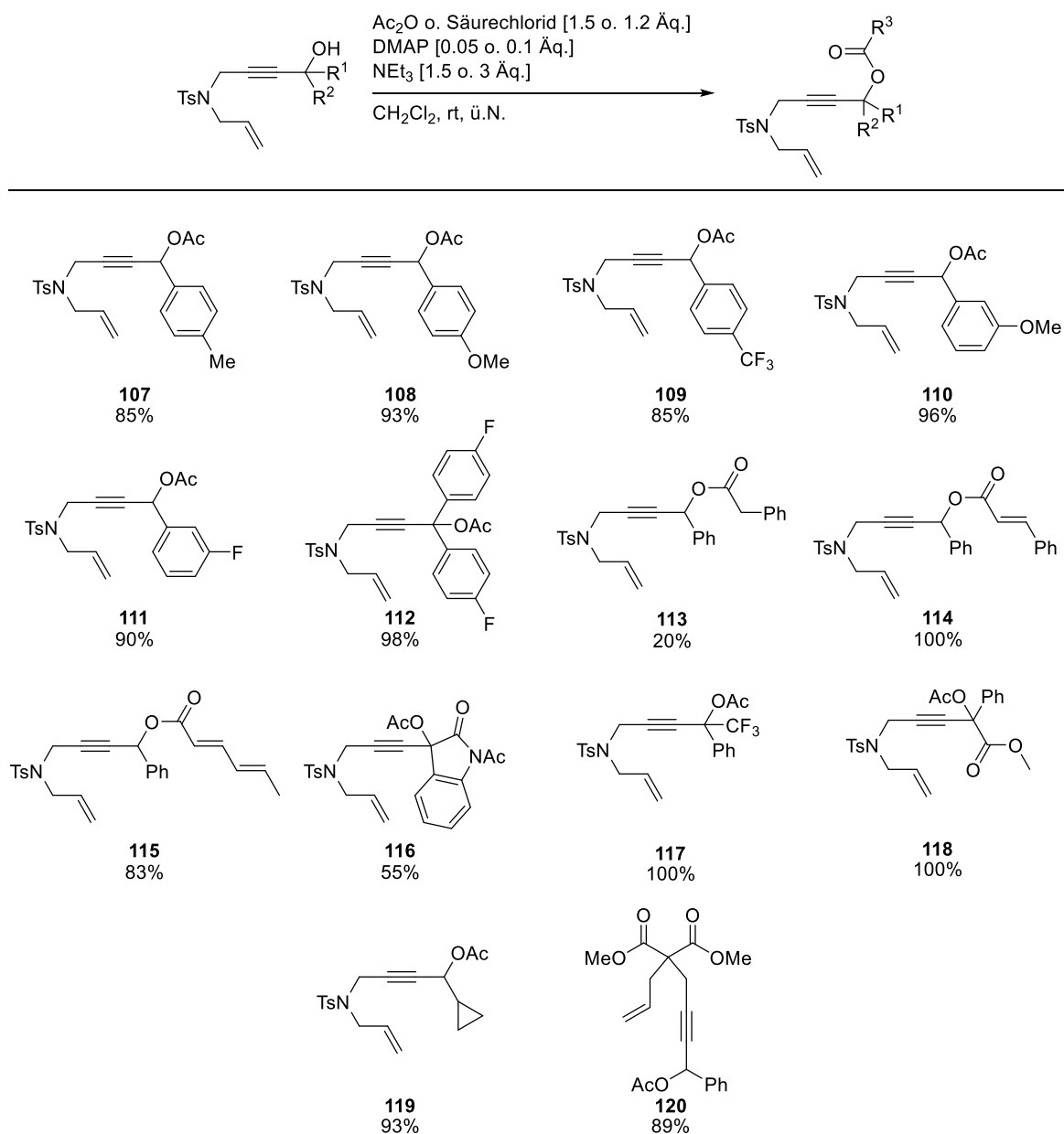


[a] isolierte Ausbeute

Abgesehen von dem Alkohol **102** konnten alle Substrate in exzellenten Ausbeuten isoliert werden. Die geringe Menge bei diesem Substrat ist auf eine schlechtere Reaktivität von Isatin zurückzuführen. Dies konnte dadurch bestätigt werden, dass nach Ablauf der standardmäßigen Reaktionszeit stets ein großer Anteil an Startmaterial vorhanden war. Der nukleophile Angriff an der C<sub>3</sub>-Position erfolgte jedoch selektiv, da durch eine Deprotonierung am Stickstoff das mesomeriestabilisierte Imidat-Ion ausgebildet wird. Dadurch ist lediglich das Carbonyl an der C<sub>3</sub>-Position für einen nukleophilen Angriff zugänglich. Zur Steigerung der Produktausbeute wäre eine Verlängerung der Reaktionszeit denkbar.

## 4.1.2.3 Darstellung der Eninester

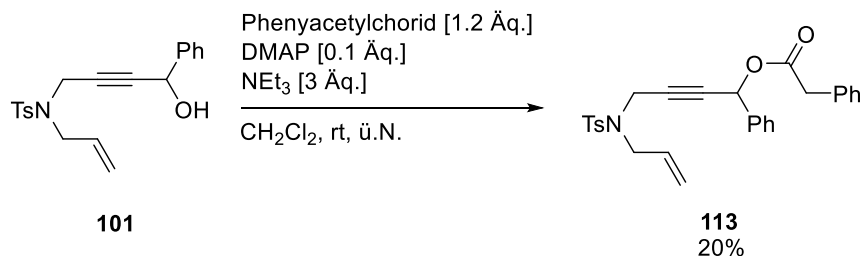
Die so synthetisierten Eninalkohole **95-106** wurden im weiteren Verlauf nach literaturbekannter Vorschrift verestert, um die Startmaterialien zur Untersuchung der nachfolgenden Cycloisomerisierung zu erhalten (Tab. 4).<sup>[90]</sup>

Tabelle 4: Synthese der Eninester.<sup>[a]</sup>

[a] isolierte Ausbeute

Für die Substrate **107-112** und **117-120** wurden die Acetate in exzellente Ausbeuten isoliert. Bei der Acetylierung des Isatinsubstrats **116** erfolgte neben der Veresterung des Alkohols zudem die des Amids, weshalb durch weitere Zugabe von Essigsäureanhydrid eine höhere Ausbeute möglich wäre. Neben einer Acetylierung waren auch weitere Veresterungen mit

Säurechloriden äußerst erfolgreich. Anders als die Acetate wurden diese mit abweichenden Äquivalenten nach einer Vorschrift von *She*<sup>[91]</sup> dargestellt. Bei der Veresterung mit Phenylacetylchlorid ergab sich jedoch eine geringe Ausbeute (Abb. 82).



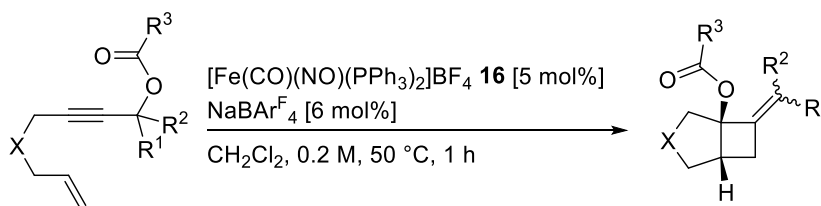
**Abbildung 82:** Veresterung von **101** mit Phenylacetylchlorid.

Diese ist darauf zurückzuführen, dass keine vollständige Umsetzung stattfand, weshalb bei der Veresterung mit Zimtsäure- und Sorboylchlorid die Menge an Säurechlorid auf 1.5 Äquivalente erhöht wurde. Darüber hinaus wies die Produktfraktion im Falle von Phenylacetylchlorid nach säulenchromatographischer Aufreinigung stets starke Verunreinigungen durch Nebenprodukte auf, die mittels HPLC abgetrennt werden mussten. Die beiden Ester **114** und **115** wurden durch Erhöhung der Säurechloridäquivalente daraufhin in sehr guten Ausbeuten isoliert.

#### 4.1.3 Katalyseprodukte

Die in Tabelle 4 aufgelisteten Verbindungen wurden anschließend analog zu *Teske*<sup>[47]</sup> im 0.5 mmol Maßstab umgesetzt (Tab. 5).

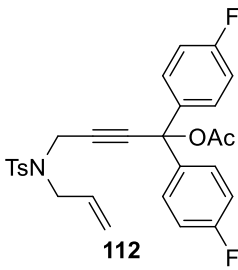
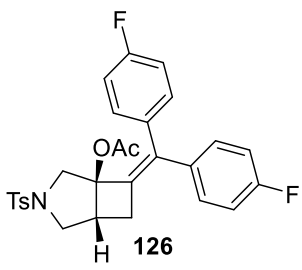
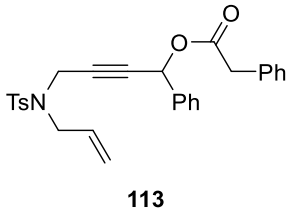
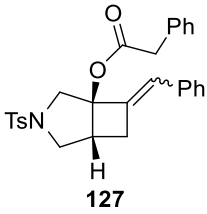
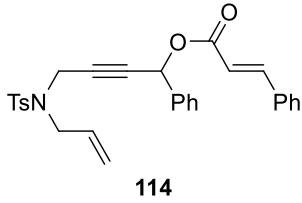
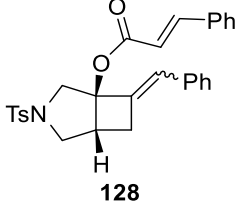
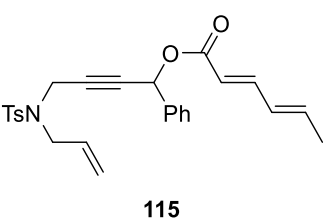
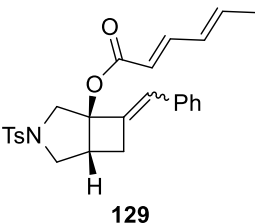
**Tabelle 5:** Ergebnisse der Umsetzung des Substratspektrums.

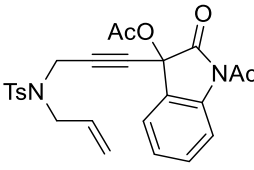
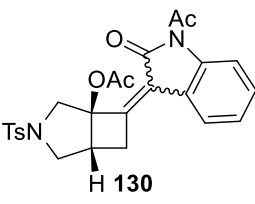
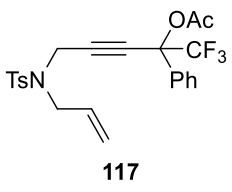
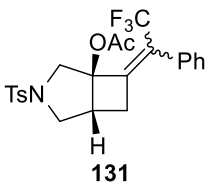
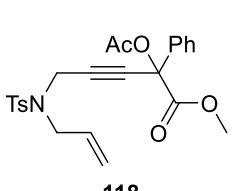
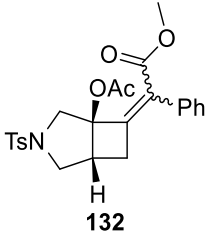
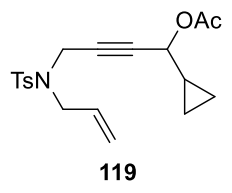
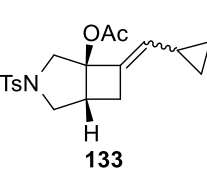
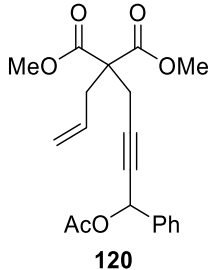
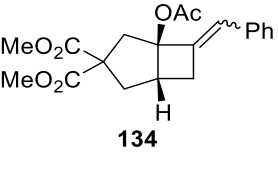


Eintrag <sup>[a]</sup>	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>[b]</sup>	(E)/(Z)



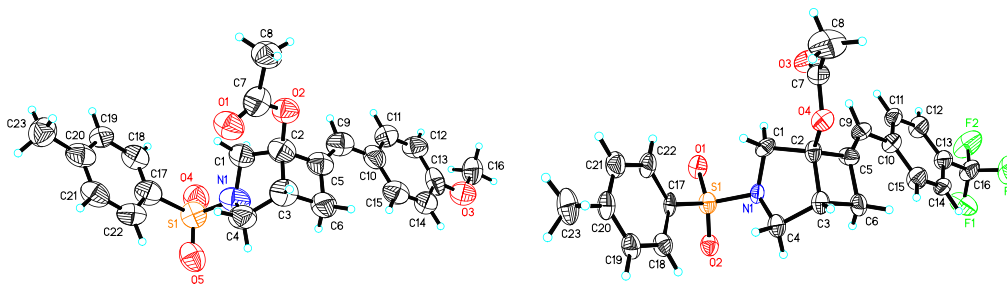
## Theoretischer Teil

Eintrag <sup>[a]</sup>	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>[b]</sup>	(E)/(Z)
1	<b>107</b> (Ar = 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	<b>121</b> (Ar = 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	54%	1/1.6
2	<b>108</b> (Ar = 4-(OMe)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	<b>122</b> (Ar = 4-(OMe)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	20%	1.6/1
3	<b>109</b> (Ar = 4-(CF <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	<b>123</b> (Ar = 4-(CF <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	17%	1/1.6
4	<b>110</b> (Ar = 3-(OMe)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	<b>124</b> (Ar = 3-(OMe)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Zersetzung	-
5	<b>111</b> (Ar = 3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	<b>125</b> (Ar = 3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	56%	1/2.0
6	 <b>112</b>	 <b>126</b>	76%	-
7	 <b>113</b>	 <b>127</b>	35%	1/2.1
8	 <b>114</b>	 <b>128</b>	53%	1/1.5
9	 <b>115</b>	 <b>129</b>	30%	1/1.6

Eintrag <sup>[a]</sup>	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>[b]</sup>	(E)/(Z)
10	 116	 H 130	67% Edukt	-
11	 117	 H 131	100% Edukt	-
12	 118	 H 132	89% Edukt	-
13	 119	 H 133	88% Edukt	-
14	 120	 H 134	36%	1/1.6

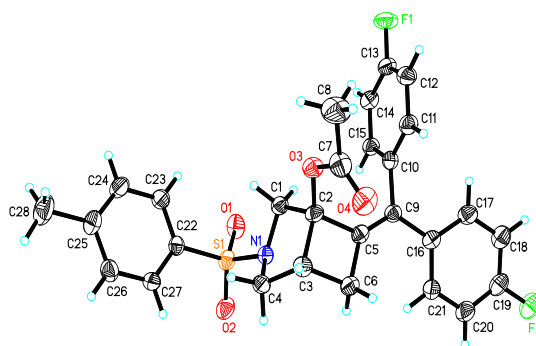
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeute.

Um den Einfluss verschiedener Substituenten in der Katalyse zu untersuchen wurden zunächst Substrate mit unterschiedlich substituierten Aromaten umgesetzt. Für die *para*-Substituenten Me (Eintrag 1), OMe (Eintrag 2) und CF<sub>3</sub> (Eintrag 3) konnte im Vergleich zu Fluor (Abb. 76) eine starke Abnahme der Ausbeute verzeichnet werden. Der *p*-Me-Rest ergab 54% des gewünschten Produkts **121** (Eintrag 1). Die OMe-Substitution erbrachte mit 20% vergleichbar geringe Werte wie das CF<sub>3</sub>-substituierte Substrat **109** (Eintrag 2 und 3).



**Abbildung 83:** Kristallstrukturen der (*E*)-Isomere mit den Substituenten *p*-OMe (links) und *p*-CF<sub>3</sub> (rechts).

Jedoch wurde für das CF<sub>3</sub>-substituierte Substrat **109** (Eintrag 3) neben 17% des Bicyclus **123** zudem 67% Startmaterial reisoliert. Eine Temperaturerhöhung auf 80 °C bewirkte lediglich eine Ausbeutesteigerung um 2%, wobei dennoch 45% Edukt nachgewiesen wurden. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 22 h erzielte bei 50 °C keine Erhöhung des Umsatzes, sondern lediglich die Zersetzung des gebildeten Produkts **123**. Somit konnte auch durch Änderung der Reaktionsparameter keine signifikante Verbesserung der Ausbeute für diese Substrate erreicht werden. Die *meta*-Substitution mit OMe am Substrat **110** (Eintrag 4) führte hingegen nicht zum gewünschten bicyclischen Produkt **124**, sondern ergab ausschließlich eine Reihe an Zersetzungsprodukten. Auch mit Fluor als *meta*-Substituent (Eintrag 5) wurden lediglich 56% anstelle von 79% für die *para*-Position (Abb. 76) ermittelt. Damit konnte gezeigt werden, dass die Katalyse stark von der Art, ebenso wie von der Position des Substituenten beeinflusst wird. Eine *meta*-Substitution bewirkt eine deutliche Verringerung der Aktivität, ebenso wie veränderte elektronische Effekte durch Substituenten, wobei jedoch elektronenziehende und elektronenschiebende Substituenten die Reaktivität verringern. Das *p*-Fluorbenzophenonderivat **112** (Eintrag 6) erzielte hingegen mit 76% vergleichbar gute Ausbeuten, wie das *p*-Fluorbenzaldehydsubstrat (Abb. 76). Die Struktur der Verbindung konnte röntgenkristallographisch belegt werden (Abb. 84).

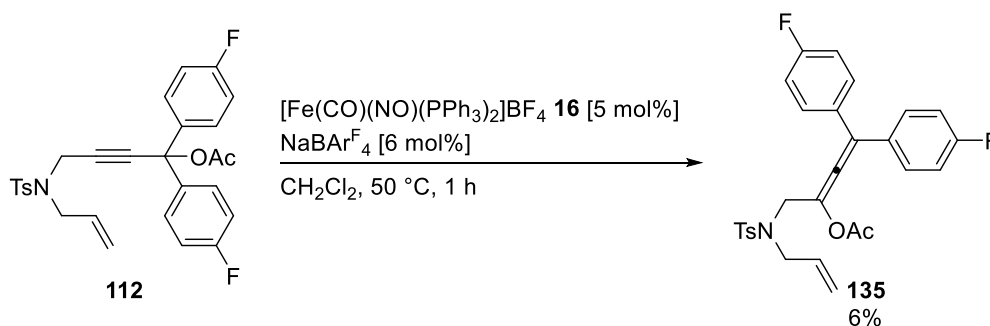


**Abbildung 84:** Kristallstruktur des bicyclischen Benzophenonderivats **126**.

Neben den bisher beschriebenen Acetatderivaten (Eintrag 1-6) führte ein Austausch der Acetatgruppe gegen andere Esterfunktionen ebenfalls zur Ausbildung der gewünschten Produkte, jedoch in deutlich geringerem Maße (Eintrag 7-9). Weitere getestete asymmetrische Ketoderivate (Eintrag 10-12) konnten nicht in den Aza-Cyclus überführt werden, ebenso wie das Cyclopropanderivat **119**. Erfreulicherweise war jedoch die Cycloisomerisierung des Kohlenstofflinkers **120** erfolgreich (Eintrag 14).

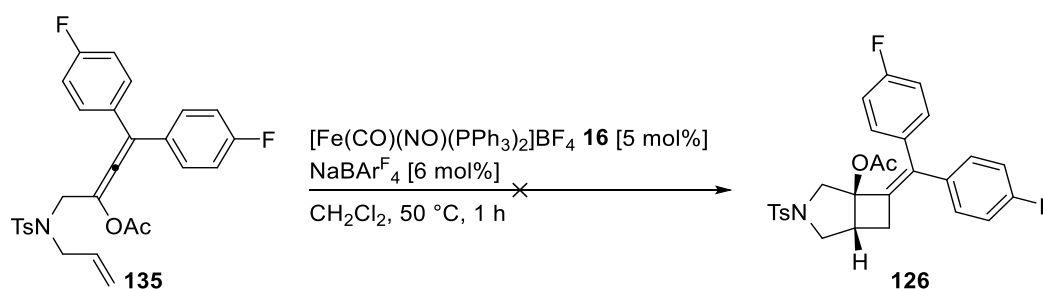
#### 4.1.4 Mechanistische Untersuchungen

Bei der Umsetzung des *p*-Fluorbenzophenonderivats **112** wurden neben dem cyclischen Produkt **126** zudem 6% des Allenylacetats **135** isoliert (Abb. 85).



**Abbildung 85:** Ausbildung der acyclischen Allenylacetat-Spezies **135**.

Um zu überprüfen, ob das Allen eine Zwischenstufe im Reaktionsmechanismus darstellt, wurde die Verbindung unter den in Tabelle 5 angegebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt (Abb. 86).

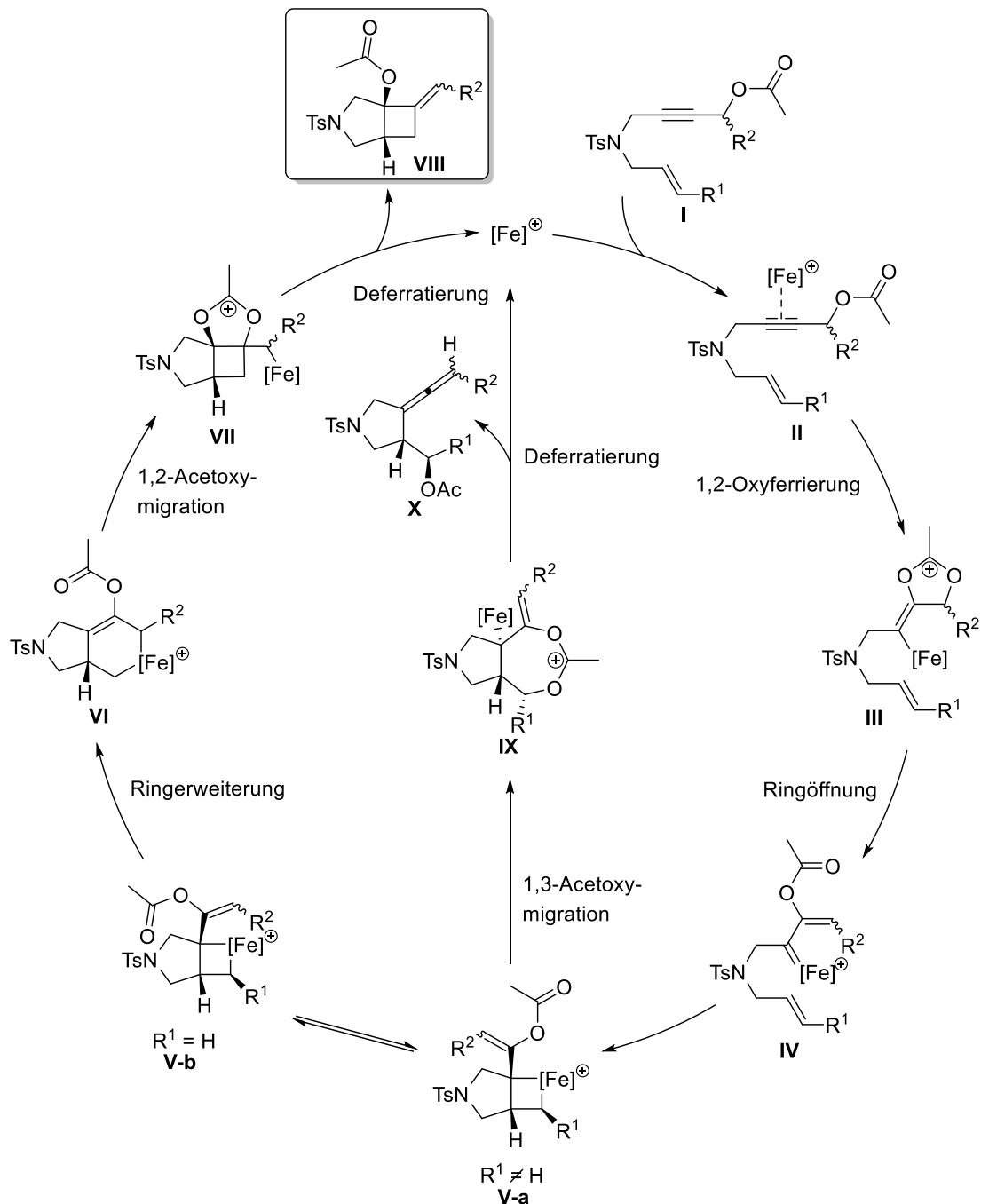


**Abbildung 86:** Erneute Umsetzung des Allenylacetats **135** unter analogen Bedingungen.

Da keine [2+2]-Cycloaddition zu dem cyclischen Produkt **126** stattfand, ist davon auszugehen, dass es sich bei dem acyclischen Allen **135** um kein Intermediat des Katalysezyklus, sondern um das Produkt einer Konkurrenzreaktion handelt. Interessanterweise konnte durch den Austausch des Lösungsmittels von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen Toluol/Nitromethan (7:1) das Gleichgewicht stärker in Richtung des Allenylacetats **135**

verschoben werden. Hierbei wurden neben 51% des cyclischen Produkts **126** 29% des Allenylacetats **135** isoliert.

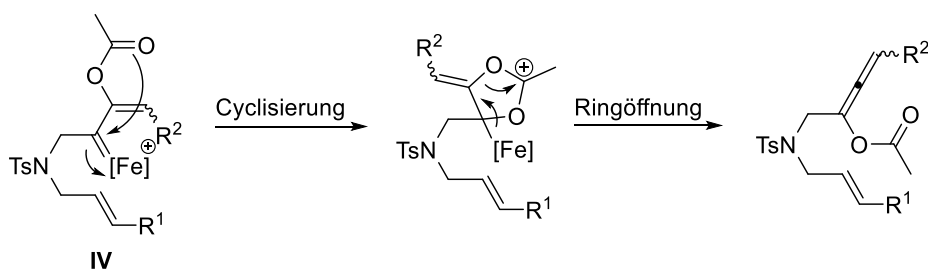
Basierend auf den angeführten Resultaten, sowie den in diesem Kapitel zur Cycloisomerisierung von Eninen mit terminalen Olefinen und den in der Einleitung erwähnten Ergebnissen von *Teske*<sup>[47]</sup> zur Isolierung der Allenylpyrrolidine **X** bei Substitution der Olefineinheit, wurde der nachfolgende Mechanismus vorgeschlagen (Abb. 87).



**Abbildung 87:** Mechanistischer Vorschlag für die Ausbildung der unterschiedlichen Katalyseprodukte in Abhängigkeit der olefinischen Substitution (abgewandelt von Literatur).<sup>[92]</sup>

Dabei kommt es im ersten Schritt zur  $\pi$ -Komplexierung des Substrats, gefolgt von einer 1,2-Oxyferrierung zur Vinylisenspezies **III**. Unter Ausbildung einer Eisencarbenspezies erfolgt die Ringöffnung zu **IV** und eine darauffolgende [2+2]-Cycloaddition zum Metallacyclobutan **V**. Je nach Substitution von  $R^1$  ist eines der beiden Rotamere **V-a** bzw. **V-b** bevorzugt. Im Falle von  $R^1 = H$  kommt es nach einer Ringerweiterung **VI** und 1,2-Acetoxy migration **VII** zur Deferratierung, um das Azabicyclo[3.2.0]heptan **VIII** freizusetzen. Für sterisch anspruchsvollere Reste  $R^1$  ist eine entgegengesetzte Ausrichtung von  $R^2$  sterisch bevorzugt. Durch die räumliche Nähe der Acetatgruppe erfolgt demnach eine 1,3-Acetoxy migration zu **IX** mit anschließender Deferratierung zu dem entsprechenden Allenylpyrrolidin **X**.<sup>[92]</sup>

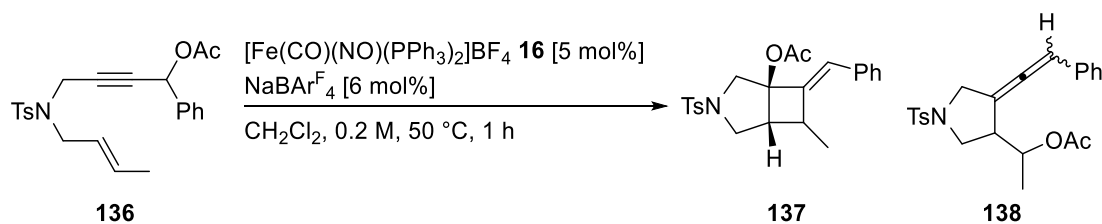
Die Entstehung des Allenylacetats **135** als Nebenprodukt in der Katalyse könnte hierbei ausgehend von **IV** durch Cyclisierung, gefolgt von einer Ringöffnung erklärt werden (Abb. 88).



**Abbildung 88:** Mechanistischer Vorschlag für die Ausbildung des Allenylacetats **135**.

Ein analoger Mechanismus wurde bereits von *Teske*<sup>[47]</sup> für die 1,2-Oxyferrierung mit anschließender [2+2]-Cycloaddition vorgeschlagen. Da die isolierte Allenverbindung **135** jedoch, wie oben bereits beschrieben, nicht weiter zum Azabicyclo[3.2.0]heptan **VIII** reagierte, konnte eine theoretisch mögliche anschließende [2+2]-Cycloaddition widerlegt werden.

Um die Überlegungen der Synthesewege innerhalb des Katalysezyklus weiter zu stützen, wurde zudem ein Substrat mit weniger anspruchsvollem Substituenten an der Olefineinheit in der Katalyse getestet (Abb. 89).

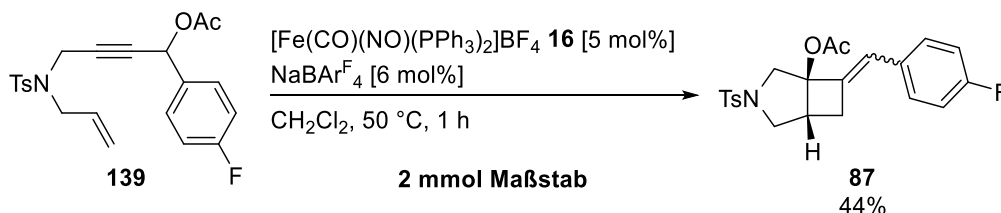


**Abbildung 89:** Erwartete Katalyseprodukte für die Cycloisomerisierung von **136**.

Aufgrund des geringen sterischen Anspruchs der Methylgruppe wurde damit die Zugänglichkeit beider Wege im Katalysezyklus vermutet. Trotz einer hohen Unselektivität dieser Katalyse konnte in dem Reaktionsgemisch ein Produkt mit signifikantem Allenpeak nachgewiesen werden. Die Signale dieses Produkts weisen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR eine hohe Übereinstimmung mit denen ähnlicher Produkte von Teske<sup>[30,47]</sup> auf, was eine analoge Struktur **138** vermuten lässt. Darüber hinaus war die Isolierung des entsprechenden Bicyclus **137** möglich. Das Verhältnis der beiden Produkte im  $^1\text{H}$ -NMR lässt einen Überschuss des Allenprodukts **138** von 6:1 erkennen. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass bereits für kleine Substituenten eine Bevorzugung des Allenylpyrrolidin-Synthesewegs stattfindet und stützt damit den vorgeschlagenen Katalysezyklus (Abb. 87).

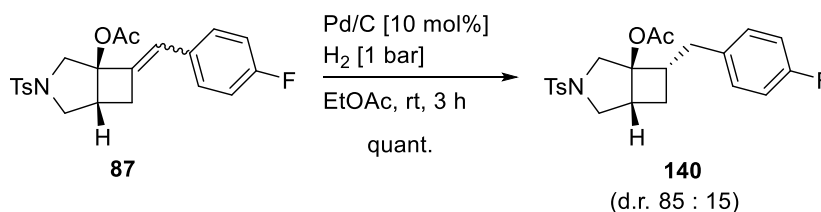
#### 4.1.5 Folgetransformation

Um zu untersuchen, ob ausgehend von der bicyclischen Produktklasse eine Reduktion der Doppelbindung mit Pd/C unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre möglich ist, wurde zunächst das *para*-fluorierte Ausgangsmaterial **139** im 2.0 mmol Maßstab synthetisiert und anschließend cycloisomerisiert (Abb. 90).



**Abbildung 90:** Darstellung von **87** im 2 mmol Maßstab.

Das 4-fache Scale-up ermöglichte mit deutlich reduzierter Ausbeute die Isolierung von 44% des Aza-bicyclicsystems **87**, welches erfolgreich zu dem entsprechenden Alkyl-Produkt **140** reduziert werden konnte (Abb. 91).



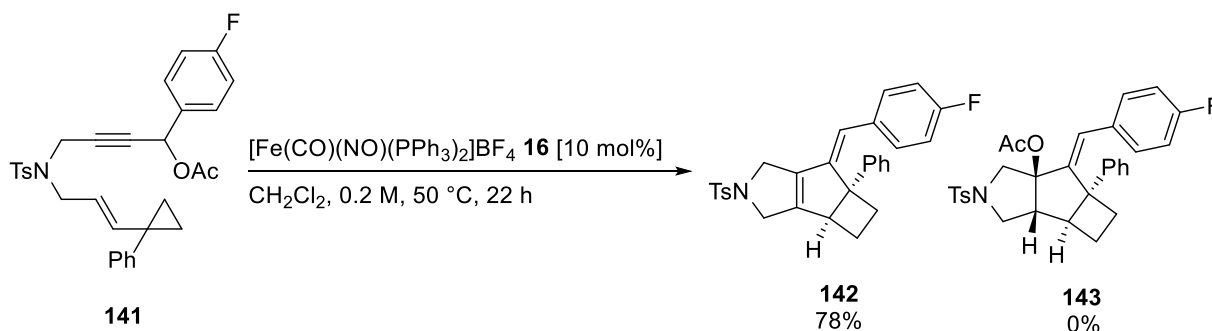
**Abbildung 91:** Hydrierung des Azabicyclo[3.2.0]heptans **87** mit Pd/C.

Dabei wurde das reduzierte Produkt **140** mit einem deutlichen diastereomeren Überschuss zu Gunsten des (*S*)-Isomers in quantitativer Ausbeute isoliert.

## 4.2 Cycloisomerisierung von Cyclopropyleninestern

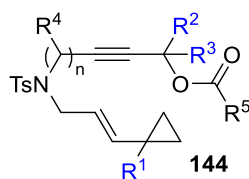
### 4.2.1 Vorarbeiten

Wie bereits in Kapitel 4.1.4 diskutiert, besitzt der olefinische Rest der Eninacetate einen enormen Einfluss auf den mechanistischen Verlauf der Cycloisomerisierung und damit auf die Struktur des Katalyseprodukts. In ersten Versuchen gelang *Kramm*<sup>[93]</sup> durch die Einführung einer Cyclopropyleinheit so der Aufbau tricyclischer Moleküle (Abb. 92).



**Abbildung 92:** Cycloisomerisierung von Cyclopropylenester **141**.<sup>[93]</sup>

Bei einer Katalysatorladung von 10 mol% erhielt er nach 22 h bei 50 °C das Eliminierungsprodukt **142** in einer Ausbeute von 78%. Eine Verringerung der Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, sowie der Katalysatorladung führte zu einem Produktgemisch aus dem eliminierten **142** und dem Esterprodukt **143**. Eine Reaktionsverfolgung zeigte deutlich, dass zu keinem Zeitpunkt ausschließlich das Acetat vorhanden war. Die Eliminierung der Acetatgruppe erfolgte parallel zur Ausbildung des Acetatprodukts **143**. Zur Verhinderung des Erhalts eines Produktgemisches wurde die Reaktion von *Kramm* so optimiert, dass lediglich das Eliminierungsprodukt **142** erhalten wurde.<sup>[93]</sup> In einem gemeinsamen Projekt mit *Kramm* und *Zheng*<sup>[93]</sup> wurden darauf aufbauend eine Reihe weiterer Strukturen synthetisiert und umgesetzt. Meine Aufgabe bestand dabei in der Variation der aromatischen Einheiten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  bzw.  $\text{R}^3$ , wohingegen die Positionen  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  von *Kramm* und *Zheng* variiert wurden (Abb. 93).



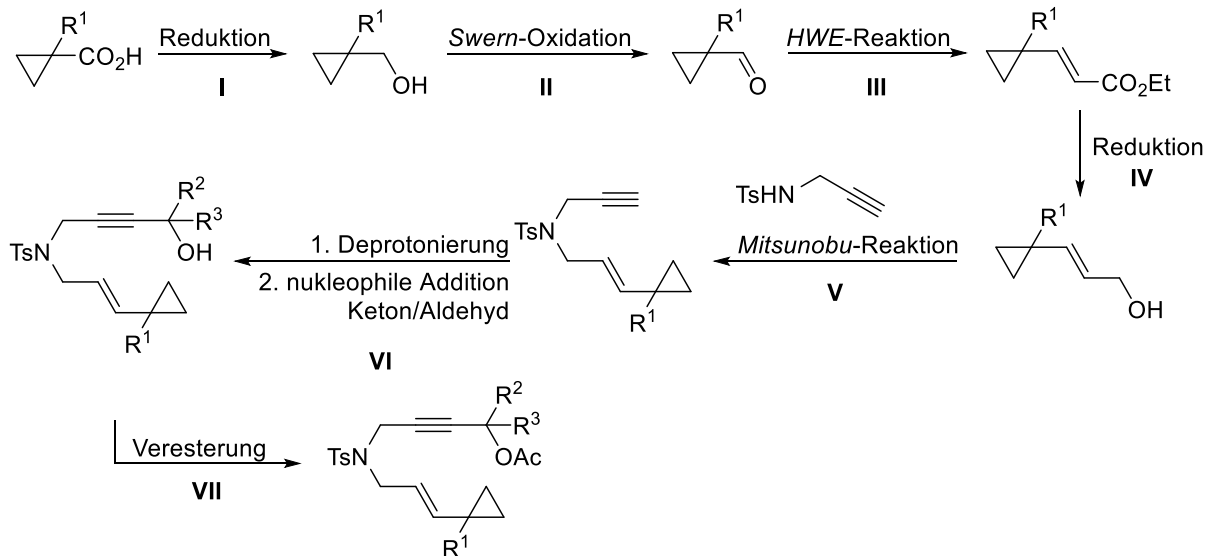
**Abbildung 93:** Variationsbereiche zur Erweiterung des Substratspektrums.



Da sich in der Cycloisomerisierung von Eninen mit terminalem Olefin im vorangegangenen Kapitel vor allem die *para*-Substitution der aromatischen Einheit vielversprechend zeigte, wurde der Fokus im Folgenden auf eine analoge Substitution gelegt.

#### 4.2.2 Darstellung der Eninester

Der Aufbau der Cyclopropaneninester erfolgte entlang der hier gezeigten allgemeinen Syntheseroute (Abb. 94).



**Abbildung 94:** Allgemeines Reaktionsschema zum Aufbau der Cyclopropyleninester.

Ausgehend von der gewünschten Cyclopropansäure, zur Variation von R<sup>1</sup>, erfolgt im ersten Schritt (I) die Reduktion der Säurefunktion, gefolgt von einer *Swern*-Oxidation II, um den entsprechenden Aldehyd zu erhalten. Durch eine *HWE*-Reaktion III wird der (*E*)-selektive ungesättigte Allylester erzeugt und anschließend zum Allylalkohol reduziert (IV). Der Alkohol wird mit Hilfe einer *Mitsunobu*-Reaktion V mit dem tosylierten Propargylamin verknüpft, um das Enin-Grundgerüst zu erhalten. Im darauffolgenden Schritt VI wird die Alkinfunktion deprotoniert und mit dem gewünschten Carbonyl abgefangen um R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zu variieren, wobei der Eninalkohol generiert wird. Nach abschließender Veresterung VII ergibt sich der daraus resultierende Eninester.

##### 4.2.2.1 Aufbau des Cyclopropans

Die Variation von R<sup>1</sup> bedarf, wie eben gezeigt, zunächst des Aufbaus der Cyclopropaneinheit. Im Falle von R<sup>1</sup> = Ph war die Carbonsäure kommerziell erhältlich. Für andere Reste konnte eine literaturbekannte Syntheseroute<sup>[94,95]</sup> ausgehend von den einfachen

Benzylcyanidbausteinen mit 1,2-Dibromethan zugänglich gemacht werden. Eine *p*-Bromsubstituierten Variante wurde demnach wie folgt synthetisiert (Abb. 95).

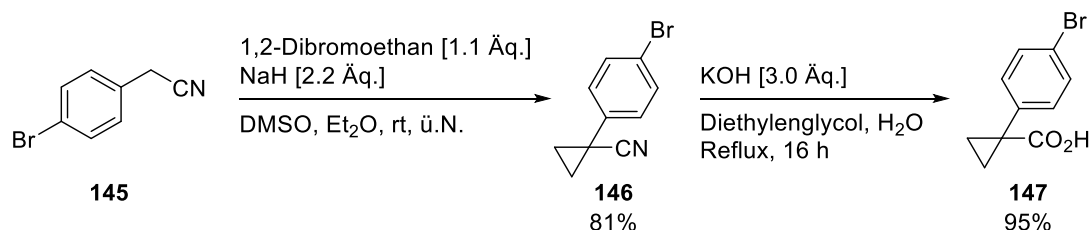


Abbildung 95: 2-Stufige Synthese zum Aufbau der Carbonsäure **147**.

Die Darstellung des Cyclopropans gelang anhand der Deprotonierung von *p*-Brombenzylcyanid **145** und anschließenden nukleophilen Substitution von 1,2-Dibromethan mit einer Ausbeute von 81%.<sup>[94]</sup> Durch basische Hydrolyse wurde das Nitril **146** anschließend in exzellenten Ausbeuten in die Carbonsäure **147** überführt.<sup>[95]</sup> Diese Verbindung wurde im nachfolgenden Unterkapitel entsprechend der oben dargestellten allgemeinen Syntheseroute umgesetzt.

#### 4.2.2.2 Aufbau des Enins

Da neben R<sup>1</sup> auch die R<sup>2</sup>- und R<sup>3</sup>-Einheit variiert werden sollten, wurde hierfür zunächst der Phenyl-substituierte Eninbaustein **153** synthetisiert (Abb. 96).

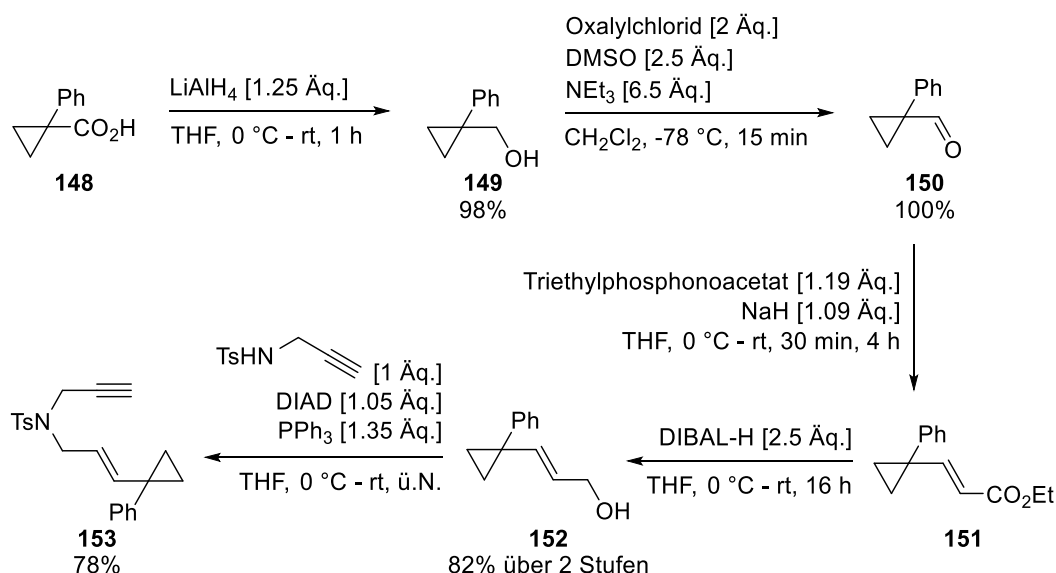


Abbildung 96: Synthese des Enins **153**.

Dazu wurde die Carbonsäure **148** in der ersten Stufe mit LiAlH<sub>4</sub> zu Alkohol **149** reduziert,<sup>[96]</sup> um daraufhin durch eine Swern-Oxidation<sup>[97]</sup> den entsprechenden Aldehyd **150** zu generieren. Der Aldehyd **150** wurde ohne weitere Aufreinigung in exzellenter Ausbeute

isoliert und anschließend mit Triethylphosphonoacetat in den ungesättigten Ester **151** überführt.<sup>[98]</sup> Dieser wurde ebenfalls ohne Aufreinigung direkt zum Allylalkohol **152** umgesetzt, wobei das Produkt nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 82% über 2 Stufen isoliert wurde.<sup>[99]</sup> Bei der darauffolgenden *Mitsunobu*-Reaktion<sup>[100]</sup> wurde der so dargestellte Allylalkohol **152** mit dem bereits in Kapitel 4.1.2.1 beschriebenen 4-Methyl-*N*-(prop-2-yn-1-yl)benzenesulfonamid **90** umgesetzt, um **153** in einer Ausbeute von 78% zu erhalten.

Analog zu dieser Route wurde auch die Synthese für  $R^1 = 4-(\text{BrC}_6\text{H}_4)$  durchgeführt (Abb. 97).

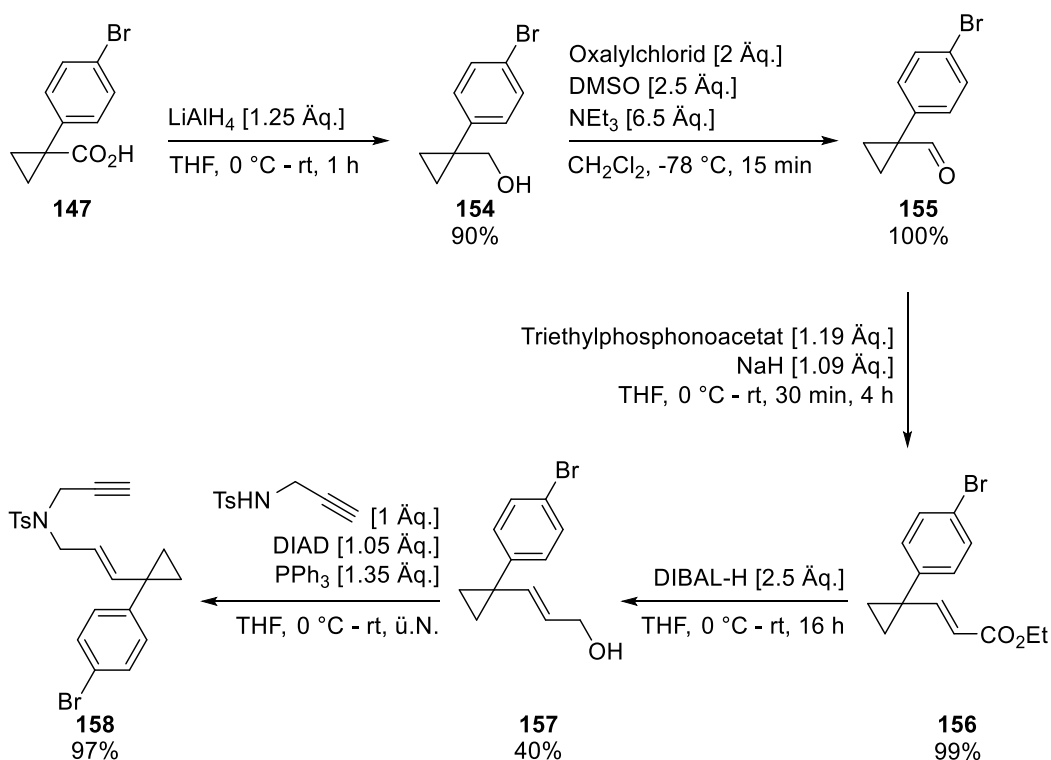


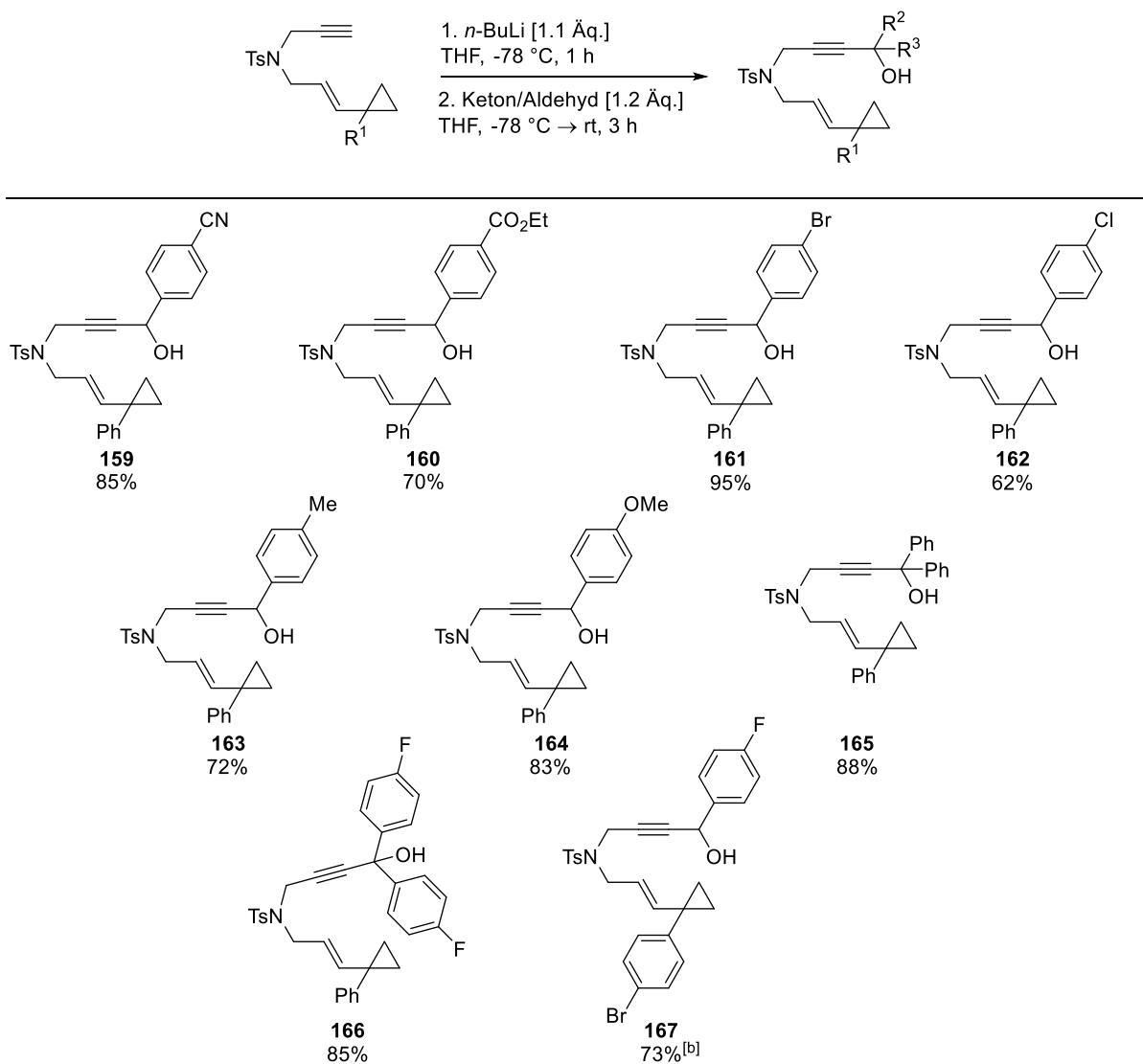
Abbildung 97: Synthese des Enins **158**.

Dabei wurden die Zwischenstufen auch bei Verwendung des substituierten Substrates **147** in exzellenten Ausbeuten isoliert. Lediglich nach der Reduktion des Allylestere **156** ist eine Abnahme der isolierten Produktmenge zu verzeichnen. Dies ist unter Umständen dadurch zu erklären, dass die Zwischenprodukte nicht säulenchromatographisch aufgereinigt wurden. Demnach könnten vorhandene Verunreinigungen eine Verringerung der isolierbaren Ausbeute bewirken. Nach der darauffolgenden *Mitsunobu*-Reaktion<sup>[100]</sup> konnte das gewünschte Produkt **158** jedoch erneut in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten werden.

### 4.2.2.3 Darstellung der Eninalkohole

Zur Variation der R<sup>2</sup>- und R<sup>3</sup>-Position wurden die so gewonnenen Enine durch Deprotonierung mit *n*-BuLi und Abfangen mit einem Spektrum verschiedener Aldehyde, in die entsprechenden Eninalkohole überführt (Tab. 6).<sup>[89]</sup>

**Tabelle 6:** Dargestellte Eninalkohole.<sup>[a]</sup>



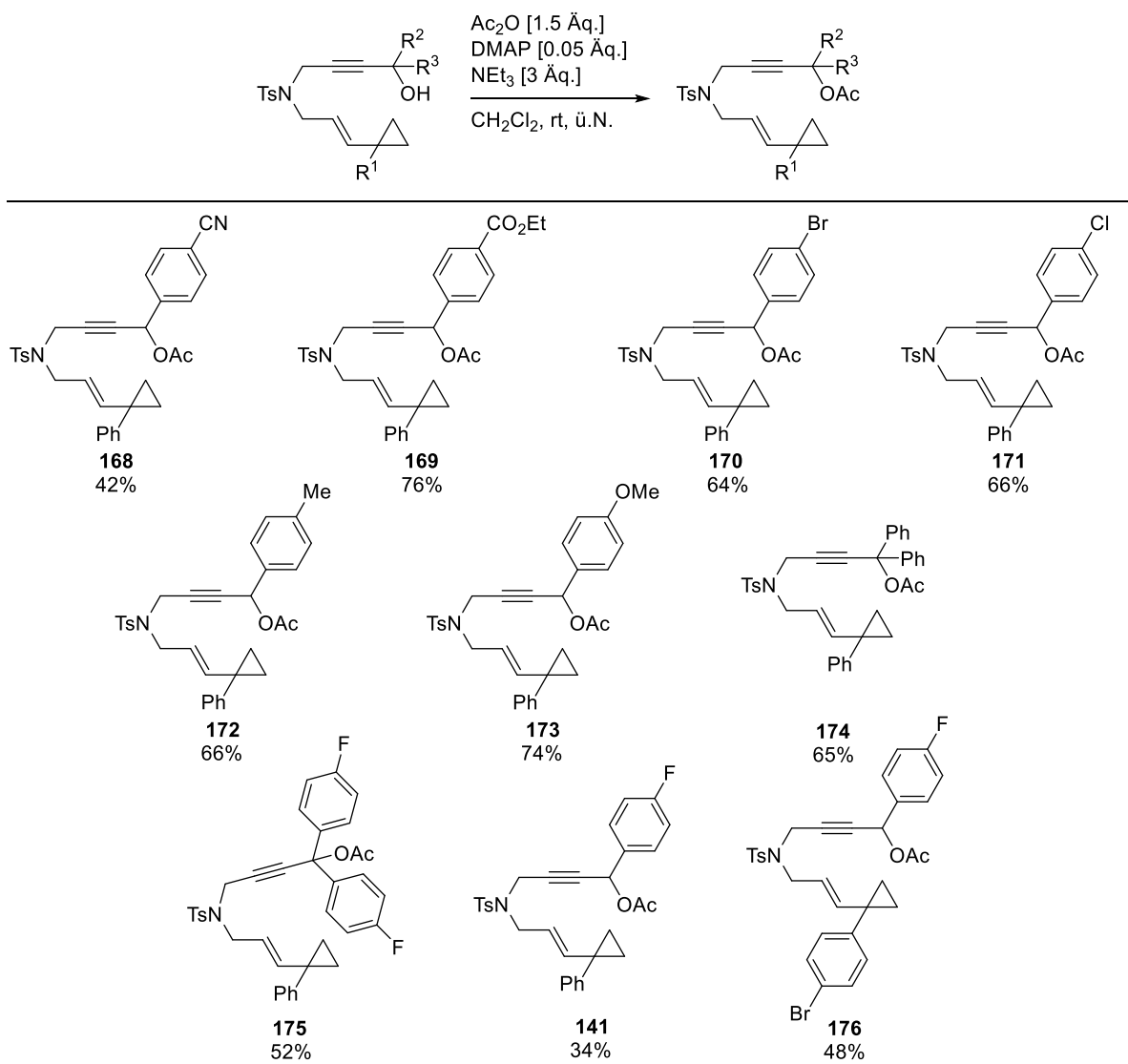
[a] isolierte Ausbeute. [b] Produktgemisch aus bromierter und debromierter Spezies.

Alle dargestellten Alkohole **159-167** wurden in guten bis sehr guten Mengen erhalten. Bei der Lithiierung des *p*-Brom-substituierten Eninalkohols **167** kam es jedoch zu einer teilweisen Abspaltung des Bromids. Da die Signale im NMR nicht unterscheidbar waren, konnte das Verhältnis aus bromierter- und debromierter Spezies nicht eindeutig bestimmt werden. Die angegebene Ausbeute von 73% berücksichtigt somit nicht die Menge der darin enthaltenen debromierten Spezies.

## 4.2.2.4 Darstellung der Eninacetate

Als letzter Schritt zum Erhalt der Substrate, wurden die in Tabelle 6 gegebenen Alkohole anschließend acyliert (Tab. 7).<sup>[90]</sup>

**Tabelle 7:** Dargestellte Eninacetate.<sup>[a]</sup>



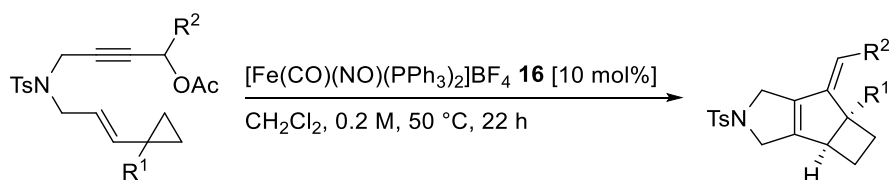
[a] isolierte Ausbeute

Ursache für die moderaten isolierten Ausbeuten ist die Abtrennung eines bei der Lithiierung anfallenden Nebenprodukts mittels HPLC. Bei den angegebenen Ausbeuten handelt es sich damit um die isolierten Mengen nach Säulenchromatographie und darauffolgender HPLC. Im Falle des *p*-bromierten Substrats **176** wurde zudem das debromierte Produkt **141** in einer Ausbeute von 34% erhalten. Eine eindeutige Unterscheidung der beiden Substrate gelang durch die katalytische Umsetzung im folgenden Kapitel.

## 4.2.3 Katalyseprodukte

Nach erfolgreicher Darstellung der Cyclopropyleninester, sollten zur Untersuchung des Substratspektrums, zunächst die Eninacetate mit  $R^3 = H$  umgesetzt werden (Tab. 8).<sup>[93]</sup>

**Tabelle 8:** Ergebnisse der Umsetzung der Eninacetate mit  $R^3 = H$ .

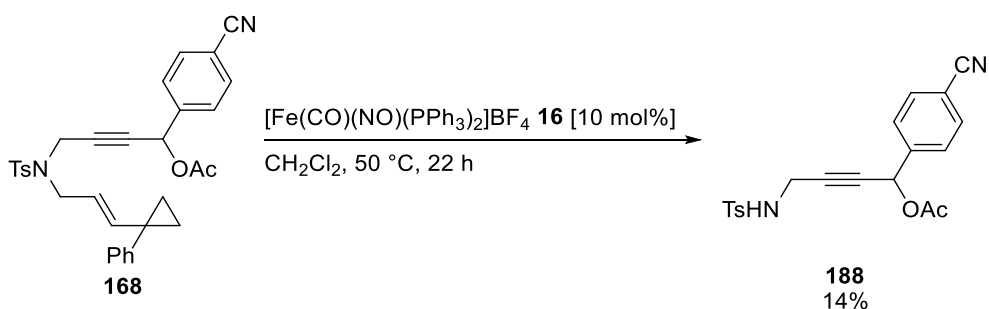


Eintrag <sup>[a]</sup>	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>[b]</sup>
1	<b>168</b> ( $R^2 = 4\text{-(CN)C}_6\text{H}_4$ )	<b>179</b> ( $R^2 = 4\text{-(CN)C}_6\text{H}_4$ )	75% Edukt
2	<b>169</b> ( $R^2 = 4\text{-(CO}_2\text{Et)C}_6\text{H}_4$ )	<b>180</b> ( $R^2 = 4\text{-(CO}_2\text{Et)C}_6\text{H}_4$ )	67% Edukt
3 <sup>[c]</sup>	<b>170</b> ( $R^2 = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ )	<b>181</b> ( $R^2 = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ )	60%
4	<b>171</b> ( $R^2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ )	<b>182</b> ( $R^2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ )	69%
5 <sup>[d]</sup>	<b>141</b> ( $R^2 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ )	<b>142</b> ( $R^2 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ )	72%
6	<b>172</b> ( $R^2 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ )	<b>183</b> ( $R^2 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ )	73%
7	<b>173</b> ( $R^2 = 4\text{-(OMe)C}_6\text{H}_4$ )	<b>184</b> ( $R^2 = 4\text{-(OMe)C}_6\text{H}_4$ )	78%

Eintrag <sup>[a]</sup>	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>[b]</sup>
8	 176	 185	50%
9 <sup>[e]</sup>	 177	 186	75%
10 <sup>[e]</sup>	 178	 187	52%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeute. [c] 0.2 mmol Maßstab. [d] Abweichende Komponentenverhältnisse. [e] Unter meiner Anleitung von *Bieniek*<sup>[101]</sup>, im Rahmen einer Zulassungsarbeit, hergestellt.

Während die katalytische Cycloisomerisierung der allermeisten Substrate in guten bis sehr guten Ausbeuten verlief, konnte das gewünschte Produkt für das Nitril-substituierte Substrat **168** nicht beobachtet werden (Eintrag 1). Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis ist die bereits in Kapitel 3.2.2 diskutierte Koordination von Nitrilen an den Katalysator. Jedoch konnten neben 67% des Ausgangsmaterials zudem 14% eines Abspaltungsprodukts **188** isoliert werden (Abb. 98).



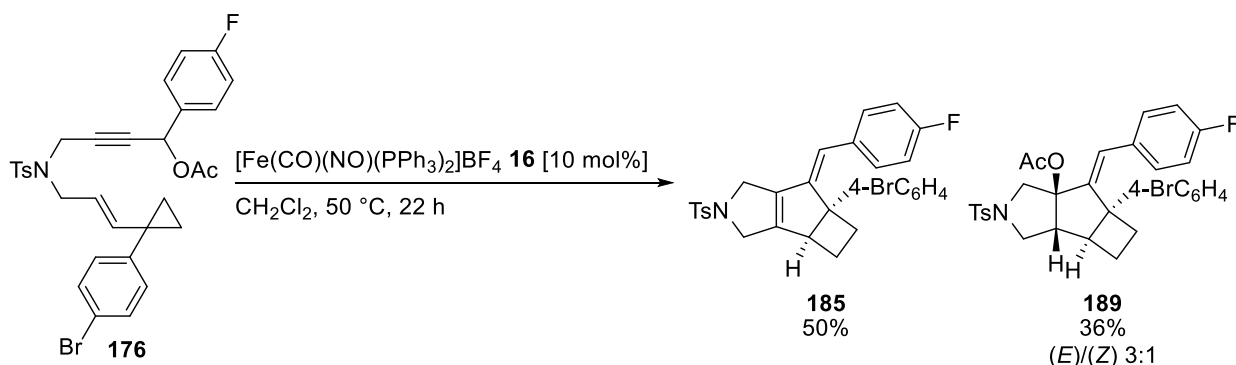
**Abbildung 98:** Katalytische Umsetzung des Nitrilsubstrats **168**.

Im Falle der Esterfunktion (Eintrag 2) konnten lediglich 75% des Startmaterials **169** isoliert werden. Demgegenüber wurden die gewünschten Produkte mit den halogenierten Verbindungen jedoch in guten Ausbeuten erhalten. Der *p*-Chlor-substituierte Tricyclus **182** wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 69% isoliert (Eintrag 4), wohingegen mit Br eine geringere Ausbeute von 60% erzielt wurde (Eintrag 3). Ein *para*-Methylierung lieferte 73% des gewünschten Produkts **183** (Eintrag 6) und eine OMe-Funktionalisierung sogar 78% (Eintrag 7). Der Trend zeigt deutlich, dass elektronenschiebende Substituenten zu besseren Ausbeuten führen. Mit abnehmender Elektronegativität der Halogene ist dagegen eine Verringerung des Umsatzes erkennbar.

Zur sicheren Unterscheidung der, im vorangegangenen Kapitel diskutierten, bromierten **176** und debromierten Spezies **141** wurden beide HPLC-Fractionen unter katalytischen Bedingungen umgesetzt. Die eingesetzten Substratmengen wurden hierbei analog gewählt und waren mit 0.5 mmol bezüglich der bromierten Variante **176** umgesetzt worden. Trotz der daraus resultierenden Abweichung von den optimalen Reaktionsbedingungen im Falle der debromierten Spezies **141** war das vorgestellte Produkt **142** in einer Ausbeute von 72% isolierbar (Eintrag 5) und ermöglichten eine eindeutige Zuordnung der Produkte. Damit lag die Ausbeute des Standardsystems **142** sogar bei abweichenden Reaktionsbedingungen nur wenig unter der, in den Vorarbeiten vorgestellten, von *Kramm*<sup>[93]</sup> isolierten Menge.

Der R<sup>1</sup>-substituierte Tricyclus **185** (Eintrag 8) stellte hingegen eine Besonderheit dar. Hierbei wurde neben den 50% des Eliminierungsproduktes **185** zudem 36% des Acetates **189** isoliert.



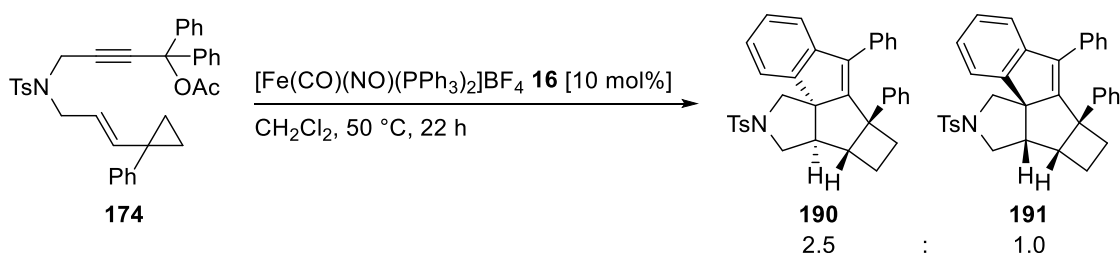


**Abbildung 99:** Katalytische Umsetzung des doppelt substituierten Substrats **176**.

Diese Tatsache legt nahe, dass die Substitution an der  $\text{R}^1$ -Position, aufgrund des sterischen Anspruchs, die Produktgenerierung verlangsamt. Interessanterweise war zudem eine nicht zu vernachlässigende Menge des (Z)-Isomers nachweisbar, wohingegen ohne Br stets das (E)-Isomer beobachtet wurde (Abb. 99).

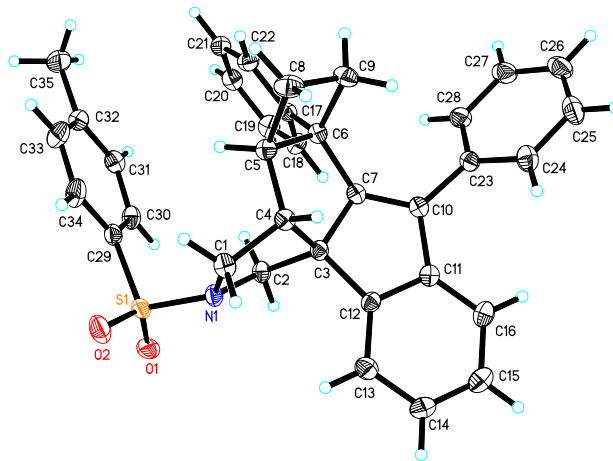
Um den Einfluss der  $\text{R}^1$ -Position weitergehend zu ermitteln, wurden unter meiner Anleitung zudem die Substrate **177** und **178** im Rahmen einer Zulassungsarbeit von *Bieniek*<sup>[101]</sup> dargestellt und in der Katalyse getestet. Dabei konnte für das bifluorierte Substrat **177** (Eintrag 9) eine ähnlich gute Ausbeute des Tricyclus isoliert werden, wie für das monofluorierte Beispiel **142**. Mit  $\text{CF}_3$  (Eintrag 10) war hingegen, analog zu der bromierten Variante, eine deutliche Abnahme der Produktmenge detektierbar.

Neben den Substraten in Tabelle 8 wurde außerdem das  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ -substituierte Eninacetat **174** umgesetzt. Für  $\text{R}^3 \neq \text{H}$  ergab sich jedoch nicht der erwartete Tricyclus. Es konnte hingegen ein weiterer Ringschluss zur Ausbildung des Pentacyclus **190** bzw. **191** nachgewiesen werden (Abb. 100).



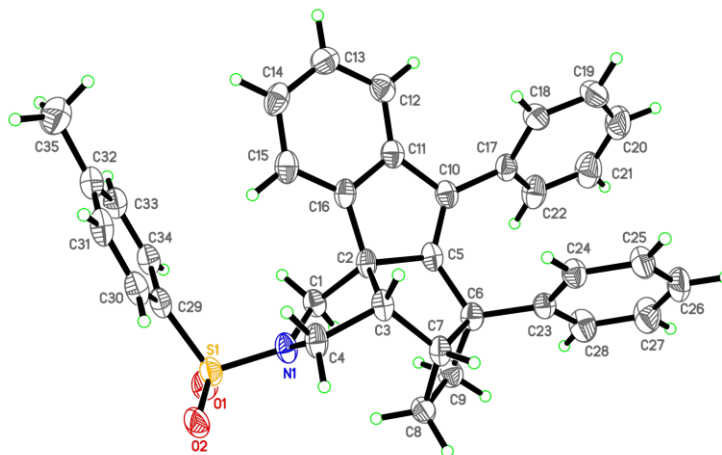
**Abbildung 100:** Darstellung des Pentacyclus **190** bzw. **191**.

Nach erfolgter Säulenchromatographie wurden 86% eines Produktgemisches erhalten. Die Aufreinigung mittels HPLC ergab **190** rein in einer isolierten Ausbeute von 51% (Abb. 101).



**Abbildung 101:** Kristallstruktur von Diastereomer **190**.

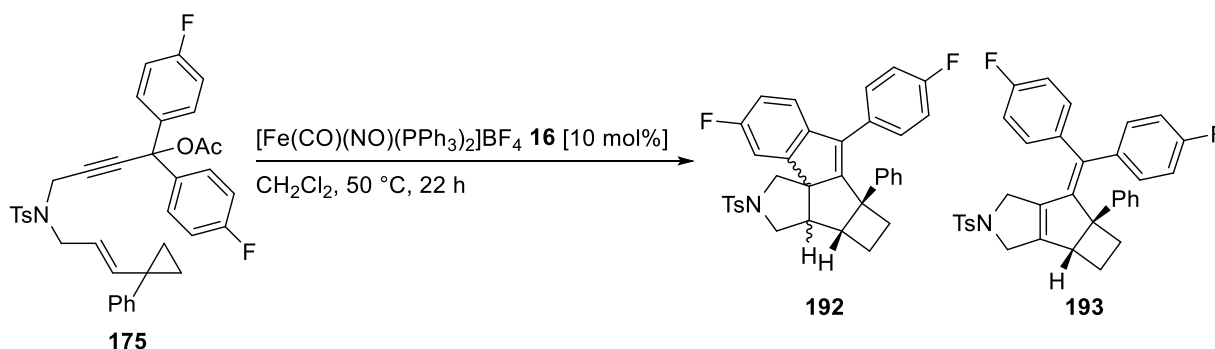
Bei der anderen HPLC Fraktion handelte es sich um ein untrennbares Gemisch aus zwei Verbindungen. Die Hauptkomponente konnte durch röntgenkristallographische Analyse identifiziert werden. Es handelte sich hierbei um ein weiteres Diastereomer **191** des pentacyclischen Systems (Abb. 102).



**Abbildung 102:** Kristallstruktur von Diastereomer **191**.

Anhand von  $^1\text{H-NMR}$  Integration konnten daraufhin die Verhältnisse der entstandenen Produkte vor der HPLC ermittelt werden. Dabei ergab sich eine Zusammensetzung an 56% der rein isolierbaren Hauptkomponente **190**, 22% des kristallographisch nachgewiesenen Diastereomers **191**, sowie 10% des nicht identifizierbaren Nebenprodukts.

Die Isolierung eines derart komplexen Systems, welches mit hoher Selektivität in einem einzigen Schritt aufgebaut werden konnte, eröffnete die Fragestellung, ob auch eine Substitution am Aromaten tolerierbar wäre. Demzufolge wurde das *para*-fluorierte Analogon hinsichtlich der Ausbildung einer pentacyclischen Ringstruktur untersucht (Abb. 103).

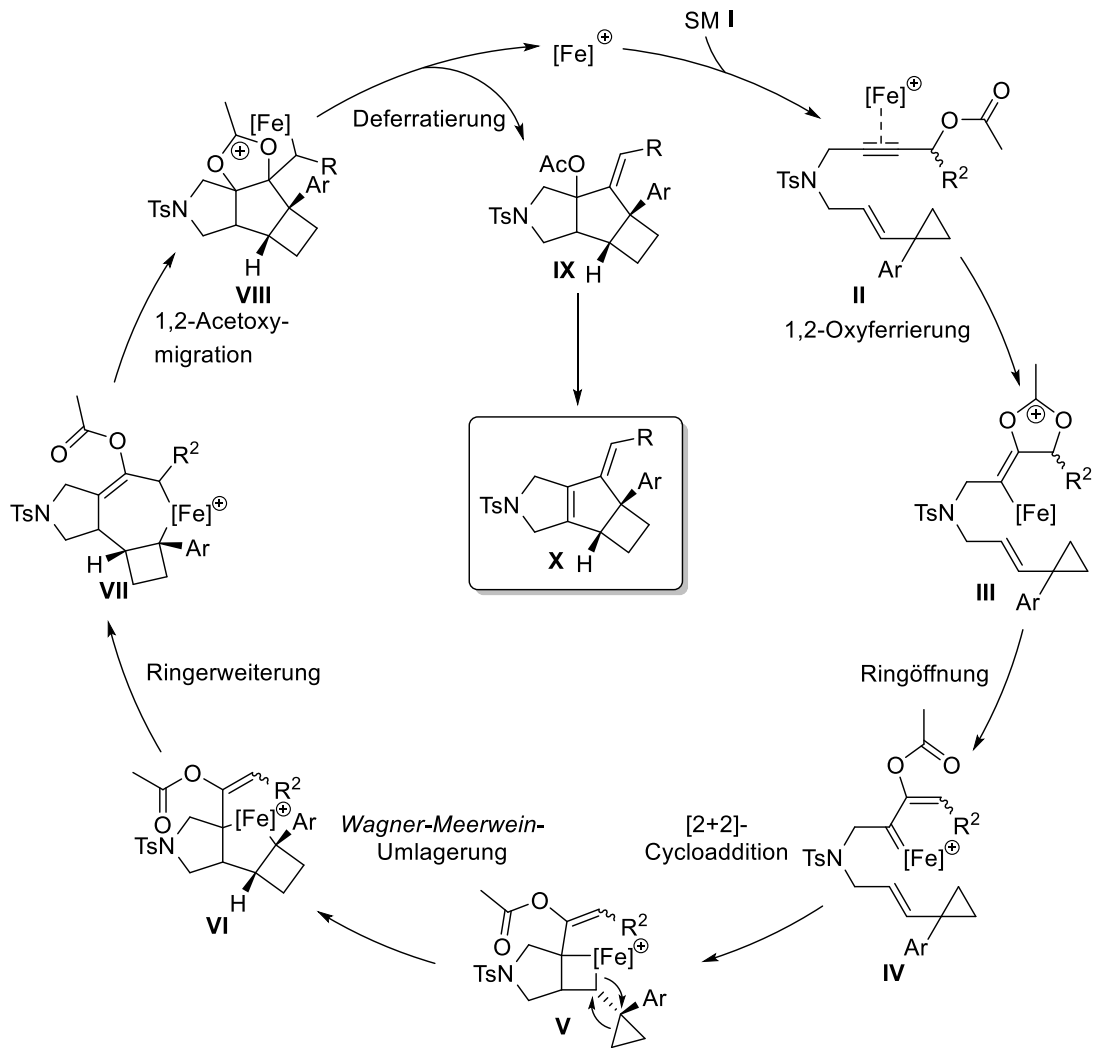


**Abbildung 103:** Cycloisomerisierung des *p*-Fluorbenzophenon abgeleiteten Eninacetats **175**.

Anstelle der erwarteten Produkte **192** wurden jedoch 92% eines komplexen Produktgemisches erhalten. Eine Auftrennung mittels HPLC war nicht erfolgreich, jedoch konnte dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum entnommen werden, dass es sich dabei um vier verschiedene Produkte handelte. Die Verschiebungen der  $\text{CH}_2$  Gruppen in  $\alpha$ -Position zum Tosylamid deuten darauf hin, dass ein Gemisch aus dem eliminierten tricyclischen und dem pentacyclischen Produkt vorliegt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR war keine Carbonylgruppe erkennbar, was den Verbleib einer Acetatgruppe ausschließt. Es wird vermutet, dass es sich, analog zur unsubstituierten Variante **174**, um die beiden Diastereomere des Pentacyclus **192**, das unbekannte Nebenprodukt, sowie den noch nicht geschlossenen Tricyclus **193** handelt. Für zukünftige Arbeiten könnte eine Optimierung der Reaktionsbedingungen die saubere Isolierung dieser Pentacyclen ermöglichen. Außerdem würde eine Reaktionsoptimierung womöglich auch die Synthese der intermediären Tricyclen erlauben. Zum Ausbau des Substratspektrums wäre darüber hinaus eine Variation an der propargylischen Position von Interesse.

#### 4.2.4 Mechanismus

In Anlehnung an die mechanistischen Überlegungen bezüglich der Eninester mit terminalem Olefin (Kapitel 4.1.4) und anhand der Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels, wäre für die Ausbildung derartiger tricyclischer Strukturen der nachfolgende mechanistische Verlauf denkbar (Abb. 104).

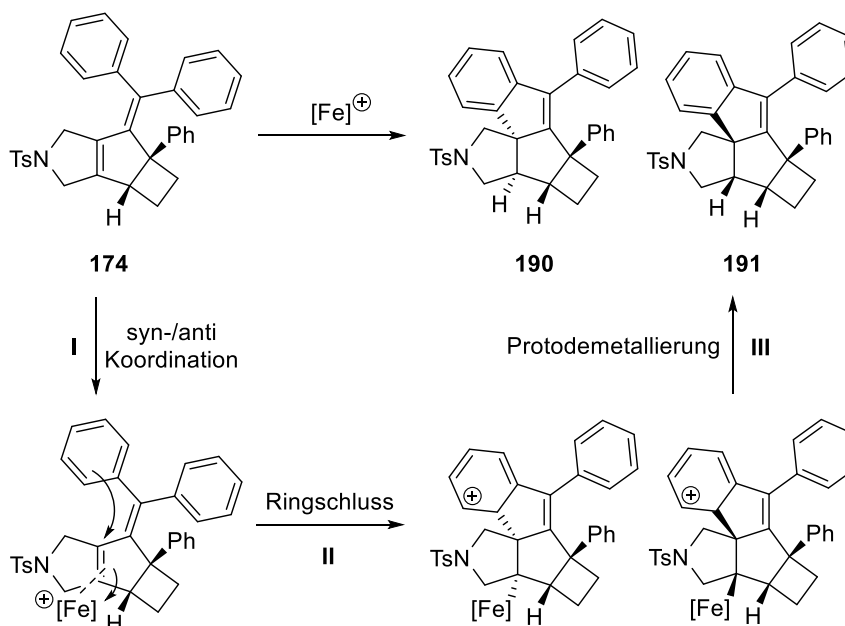


**Abbildung 104:** Angenommener Reaktionsmechanismus für die Cycloisomerisierung der Vinylcyclopropane.

Im ersten Schritt erfolgt die Koordination des Komplexes an die Alkinfunktion (II). Daraufhin wird nach erfolgter 1,2-Oxyferrierung (III) und anschließender Ringöffnung die Eisen-Carben-Spezies IV generiert, welche mittels [2+2]-Cycloaddition in das Metallacyclobutan V überführt wird. Eine *Wagner-Meerwein-Umlagerung* führt zur Ausbildung der tricyclischen Spezies VI. Analog zu den Bicyclen in Kapitel 4.1 folgt daraufhin die Ringerweiterung und 1,2-Acetoxy-migration, um nach anschließender Deferratierung den Tricyclus IX freizusetzen.

Die Ausbildung der Pentacyclen lässt sich ebenfalls anhand dieses Modells erklären. Eine Betrachtung der isolierten tricyclischen Strukturen zeigt eine deutliche Präferenz des (*E*)-Isomers. Bei einer zusätzlichen Aryleinheit muss sich jedoch ein phenylicher Rest in der nicht-präferierten Position befinden. Aufgrund der räumlichen Nähe kann durch  $\pi$ -Koordination I des kationischen Fe-Komplexes 16 formal somit ein weiterer Ringschluss II

stattfinden, um nach anschließender Protodemetallierung **III** den Pentacyclus **190** bzw. **191** freizusetzen (Abb. 105).



**Abbildung 105:** Ringschluss zur Ausbildung des pentacyclischen Produkts.

Da die Koordination des Komplexes und damit auch der Ringschluss prinzipiell von beiden Seiten erfolgen kann, ist die Ausbildung eines *cis*-selektiven Produktgemischs wahrscheinlich und erklärt die kristallographisch nachgewiesenen Strukturen. Aus sterischen Gründen ist dabei eine Präferenz der *anti*-Konformation **190** zu vermuten, welche auch anhand der detektierten Verhältnisse beobachtet wurde.

### 4.3 Cycloisomerisierung von Cyclobutylenestern

Da der Aufbau von [5,5,4]-Ringstrukturen mittels Cycloisomerisierung bereits erfolgreich war, stellte sich die Frage, ob der  $[\text{Fe}]^{\oplus}$ -Komplex **16** auch eine Cycloisomerisierung unter Ringöffnung von Cyclobutanen zu den analogen [5,5,5]-Ringen ermöglicht. Entsprechend der Syntheseroute der Cyclopropane (Kapitel 4.2.2) wurde dazu zunächst das nachfolgende fluorierte Modellsubstrat **203** hergestellt (Abb. 106). Die Fluor-Substitution wurde gewählt, um eine Reaktionsoptimierung mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR zu ermöglichen.

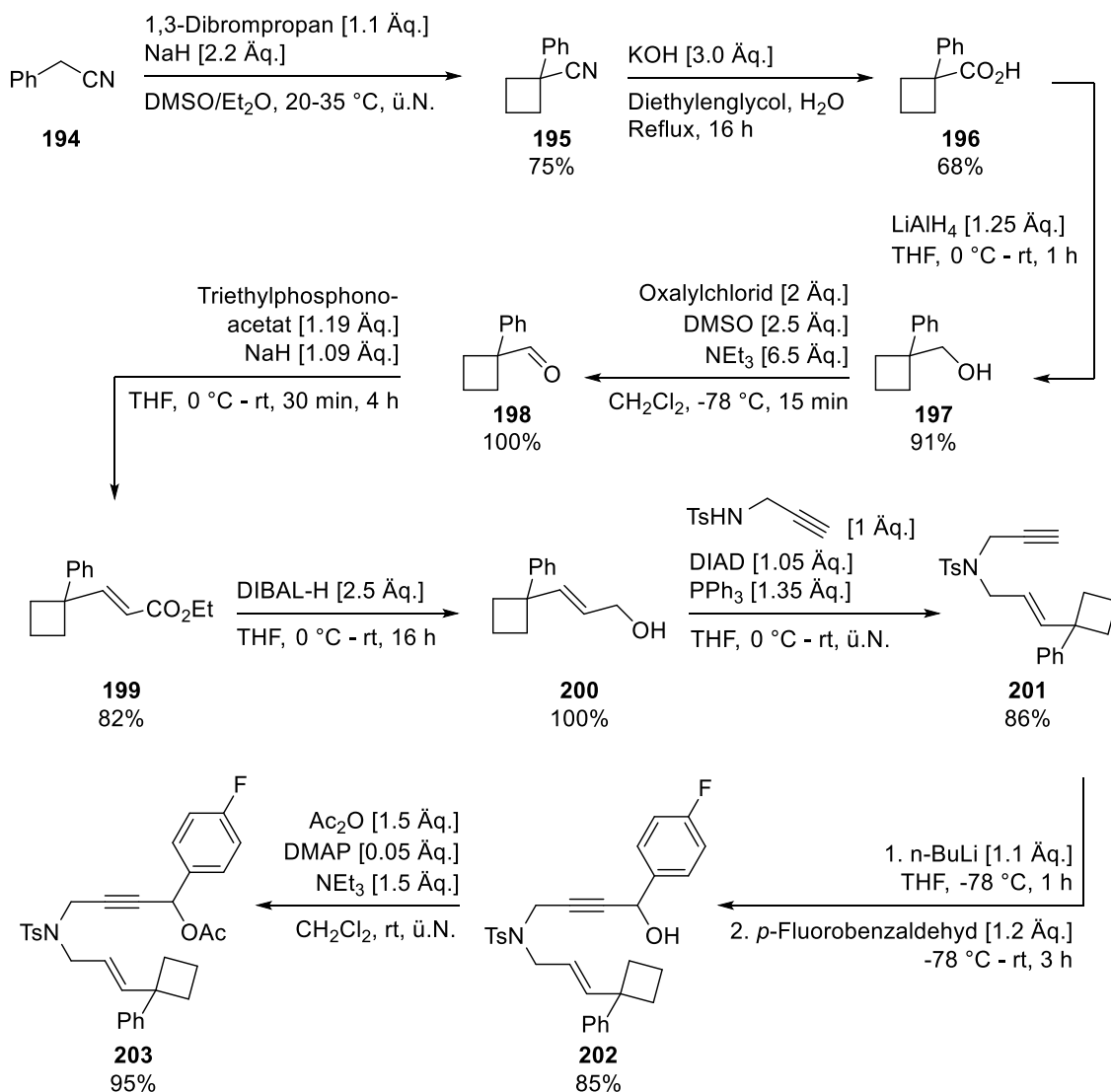
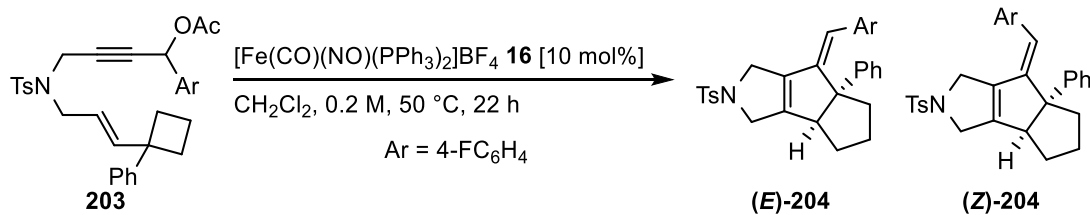


Abbildung 106: Syntheseroute für die Darstellung des Cyclobutansubstrats **203**.

Der Aufbau des Cyclobutans **195** gelang hierbei durch die Umsetzung der kommerziell erhältlichen Komponenten Benzylcyanid **194** und 1,3-Dibrompropan in guten Ausbeuten.<sup>[94]</sup> Durch die anschließende basische Hydrolyse<sup>[95]</sup> zur Carbonsäure **196** und eine darauffolgende Reduktion<sup>[96]</sup> konnte der Alkohol **197** in einer Ausbeute von 92% isoliert werden. Nach erfolgter *Swern*-Oxidation<sup>[97]</sup> wurde der Aldehyd **198** ohne weitere Aufreinigung mittels *HWE*-Reaktion<sup>[98]</sup> in den Allylester **199** überführt und mit DIBAL-H zum Allylalkohol **200** reduziert<sup>[99]</sup>. Die anschließende *Mitsunobu*-Reaktion<sup>[100]</sup> erbrachte das Enin **201** in sehr guten Ausbeuten. Nach der Lithiierung<sup>[89]</sup> und Acetylierung<sup>[90]</sup> wurde **203** damit in einer Gesamtausbeute von 27% isoliert und unter Verwendung der für die Cyclopropane optimierten Reaktionsbedingungen (Kapitel 4.2.1)<sup>[93]</sup> in der Cycloisomerisierung eingesetzt (Abb. 107).



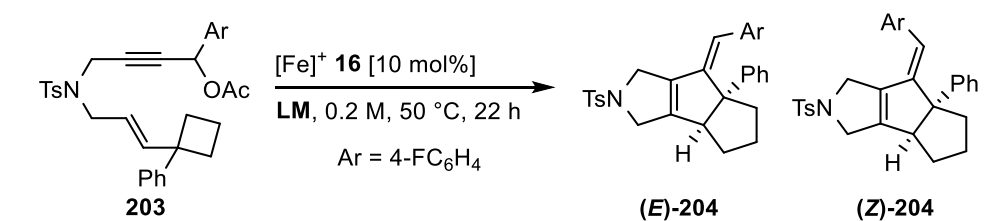
**Abbildung 107:** Reaktionsschema der Cycloisomerisierung des Cyclobutanderivats **203**.

Erfreulicherweise gelang dabei ein erster Nachweis der Cycloisomerisierung zum gewünschten Tricyclus **(E)-204** bzw. **(Z)-204**. Analog zu den Cyclopropanen ist hierbei von einer *cis*-Stellung der Substituenten auszugehen, was auch anhand einer nachfolgenden Kristallstruktur (Kapitel 4.3.3) untermauert wird. Eine Betrachtung der (*E*)/(*Z*)-Selektivitäten zeigte jedoch eine geringere (*E*)-Selektivität bei der Vinylcyclobutancycloisomerisierung im Vergleich zu den Cyclopropanen. Nach Aufreinigung mittels HPLC konnten die beiden Isomere sauber isoliert und charakterisiert werden.

#### 4.3.1 Reaktionsoptimierung

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde zunächst ein Lösungsmittelscreening durchgeführt. Da für die Cyclopropane ausschließlich in den Lösungsmitteln Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan und Toluol eine Ausbildung des Cycloisomerisierungsprodukts beobachtet werden konnte<sup>[93]</sup>, wurde die Optimierung im Folgenden auf diese Lösungsmittel beschränkt.

**Tabelle 9:** Lösungsmitteloptimierung für die Cycloisomerisierung der Cyclobutane.



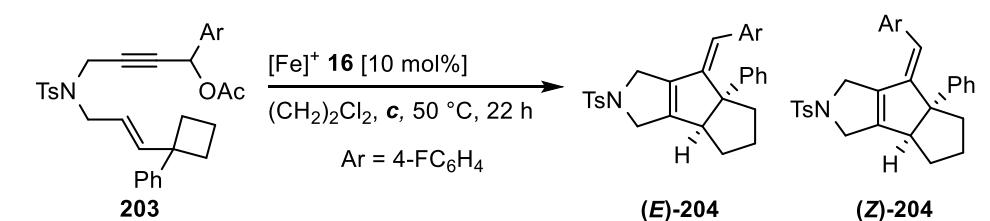
Eintrag <sup>[a]</sup>	Lösungsmittel	( <i>E</i> )-204 <sup>[b]</sup>	( <i>Z</i> )-204 <sup>[b]</sup>
1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	36%	4%
2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>48%</b>	<b>6%</b>
3	PhMe	18%	2%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>19</sup>F-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard bestimmt.

Dabei stelle sich 1,2-Dichlorethan mit einer Gesamtausbeute an 54% geeigneter für die Cycloisomerisierung derartiger Substrate heraus als Dichlormethan mit 40%. Toluol hingegen erwies sich mit 20% Produkt als deutlich schlechteres Solvens. In allen drei Fällen konnte kein Startmaterial mehr detektiert werden, jedoch ein unterschiedliches Verhältnis an Nebenprodukten.

Unter Einsatz von 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel wurde daraufhin der Konzentrationseinfluss auf die Ausbildung des Produkts untersucht (Tab. 10).

**Tabelle 10:** Konzentrationsoptimierung für die Cycloisomerisierung der Cyclobutane.



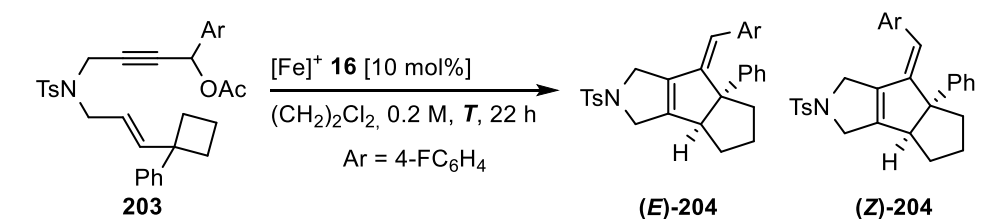
Eintrag <sup>[a]</sup>	Konzentration [M]	(E)-204 <sup>[b]</sup>	(Z)-204 <sup>[b]</sup>
1	0.1	48%	6%
<b>2</b>	<b>0.2</b>	<b>48%</b>	<b>6%</b>
3	0.5	42%	5%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>19</sup>F-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard bestimmt.

Tabelle 10 verdeutlicht, dass die Variation der Konzentration wenig Einfluss auf den Verlauf der Katalyse besitzt. Eine höhere Konzentration ergab lediglich eine Produktabnahme um 7% (Eintrag 3). Die Verringerung der Konzentration führte sogar zu identischen Ausbeuten wie die ursprüngliche Konzentration von 0.2 M (Eintrag 1 und 2). Aus Gründen der Lösungsmittelsparnis wurde daher eine Konzentration von 0.2 M beibehalten.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde anschließend eine Temperaturoptimierung im Bereich von 40 °C bis 80 °C durchgeführt (Tab. 11).



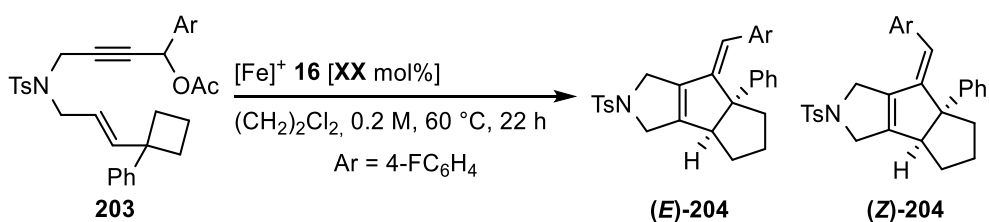
**Tabelle 11:** Temperaturoptimierung für die Cycloisomerisierung der Cyclobutane.


Eintrag <sup>[a]</sup>	<i>T</i> [°C]	( <i>E</i> )-204 <sup>[b]</sup>	( <i>Z</i> )-204 <sup>[b]</sup>
1	40	45%	4%
2	50	48%	6%
<b>3</b>	<b>60</b>	<b>68%</b>	<b>10%</b>
4	70	55%	9%
5	80	49%	8%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>19</sup>F-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard bestimmt.

Dabei wurde bei der Verringerung der Reaktionstemperatur auf 40 °C ein schwacher Abfall in der Reaktivität verzeichnet. Bei Erhöhung auf 60 °C wurde hingegen ein Ausbeutemaximum von 78% erreicht. Die weitere Temperaturerhöhung führte erneut zu einer Abnahme der Ausbeute, womit sich eine Temperatur von 60 °C als optimale Reaktionstemperatur für die Cycloisomerisierung der Cyclobutane herausstellte. Die steigende Temperatur bedingt zudem eine schwache Verbesserung der (*E*)/(*Z*)-Selektivitäten.

Unter Anwendung dieser Bedingungen wurde zudem untersucht, ob eine Verringerung der Katalysatorladung zu gleichbleibenden oder sogar besseren Ausbeuten führt (Tab. 12).

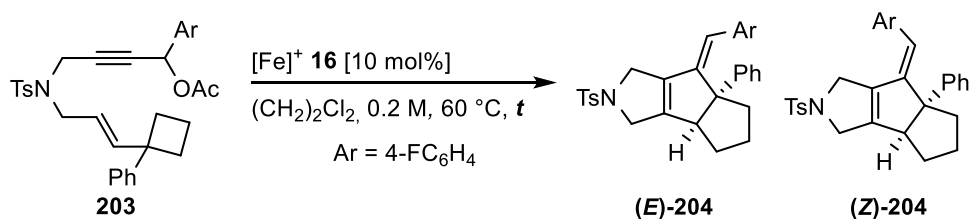
**Tabelle 12:** Temperaturoptimierung für die Cycloisomerisierung der Cyclobutane.


Eintrag <sup>[a]</sup>	Katalysatorladung	(E)-204 <sup>[b]</sup>	(Z)-204 <sup>[b]</sup>
1	5 mol%	52%	7%
2 <sup>[c,d]</sup>	5 mol%	36%	5%
<b>3</b>	<b>10 mol%</b>	<b>68%</b>	<b>10%</b>

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>19</sup>F-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard bestimmt. [c] Mit NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> [6 mol%] als Additiv. [d] Die Reaktionszeit beträgt 1 h.

Tabelle 12 zeigt jedoch eine deutliche Abnahme der Ausbeute bei geringerer Katalysatorladung. Auch die Zugabe von NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> bewirkte keine Verbesserung der detektierten Produktmengen.

Abschließend wurde die Korrelation zwischen Reaktionszeit und Produktbildung untersucht. Dazu wurden Aliquote zu verschiedenen Reaktionszeiten entnommen und die Ausbeute der Produkte durch <sup>19</sup>F-NMR Spektroskopie mit 4,4'-Difluorbenzophenon als internem Standard ermittelt (Tab. 13).

**Tabelle 13:** Reaktionszeitoptimierung für die Cycloisomerisierung der Cyclobutane.

Eintrag <sup>[a]</sup>	Zeit [min]	<b>(E)-204</b> <sup>[b]</sup>	<b>(Z)-204</b> <sup>[b]</sup>
1	15	25%	3%
2	30	38%	5%
3	60	47%	5%
4	120	53%	7%
5	180	62%	9%
<b>6</b>	<b>240</b>	<b>64%</b>	<b>9%</b>
7	300	63%	9%
8	360	59%	9%
9	420	63%	9%
10	480	62%	10%
11	1320	63%	10%

[a] Die Reaktion wurde im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie in  $\text{CDCl}_3$  mit 4,4'-Difluorbenzophenon als internem Standard bestimmt.

Bereits nach 4 h konnte ein Ausbeutemaximum detektiert werden. Eine längere Reaktionszeit bewirkte selbst nach 22 h keine Zersetzung der tricyclischen Produkte. Für kürzere Reaktionszeiten konnte eine Reihe weitere Signale detektiert werden, bei denen es sich unter anderem, analog zu den Cyclopropanen, um das entsprechende Acetat handeln könnte. Da für das Cyclobutansubstrat die Eliminierung jedoch extrem schnell erfolgte, wurde das Acetat nicht isoliert.

Zusammenfassend konnte unter den optimierten Bedingungen in  $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$  bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  bereits nach 4 h eine ähnlich gute Ausbeute erhalten werden, wie in der Cycloisomerisierung der Cyclopropylenester.

### 4.3.2 Darstellung weiterer Eninacetate

Zur Erweiterung des Substratspektrums wurden im Anschluss weitere Eninacetate synthetisiert. Aufgrund der langwierigen Synthese war jedoch die Suche nach einer Alternativroute für den Aufbau der Cyclobutane von Interesse. Unter Anwendung einer patentierten Vorschrift<sup>[102]</sup> war in der Tat eine Verkürzung der Syntheseroute möglich. Hierbei wurde das Nitril **195** in einer bemerkenswerten Ausbeute von 91% direkt zum Aldehyd **198** reduziert, womit die Synthese um 2 Stufen verkürzt wurde (Abb. 108).

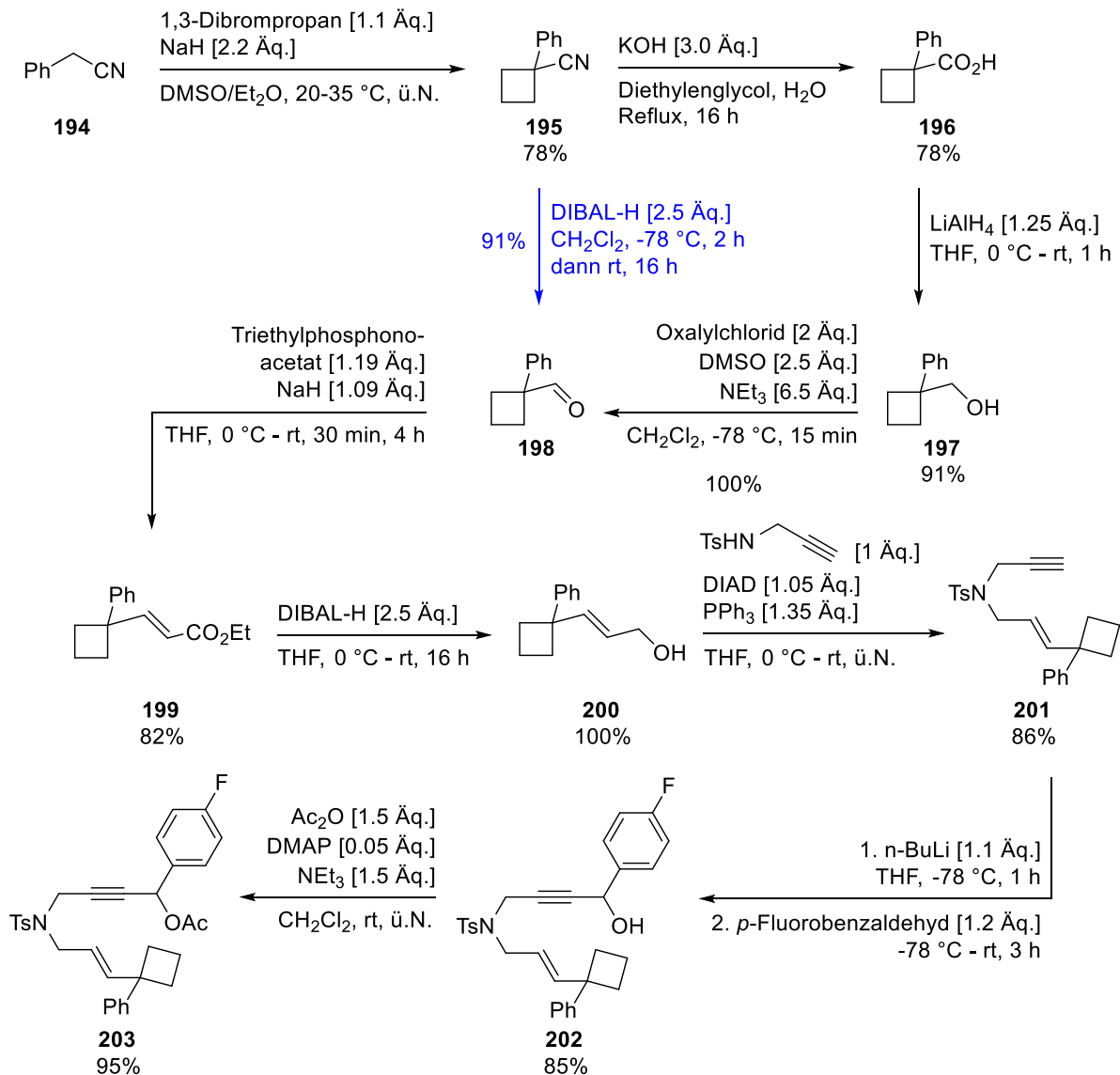
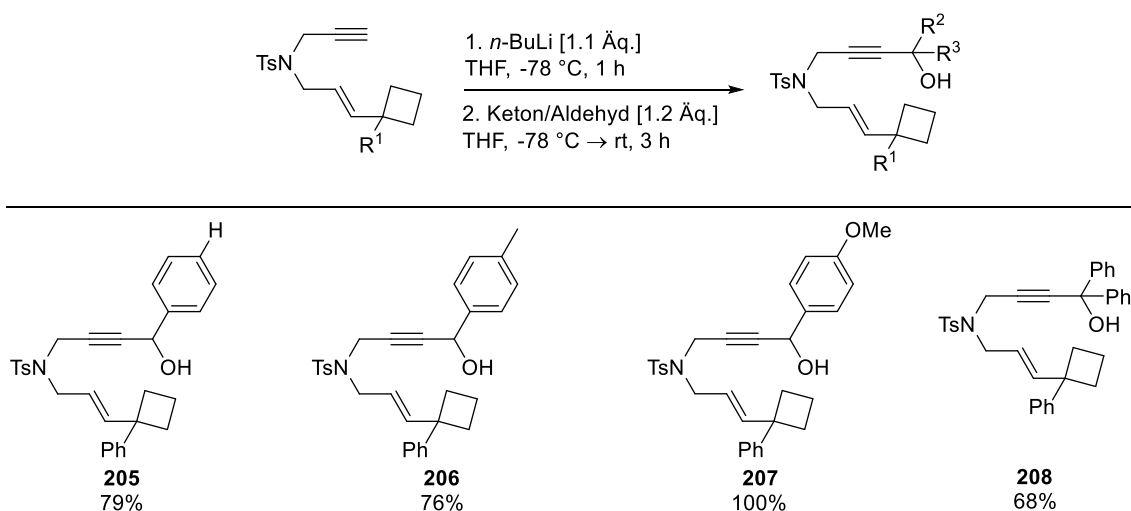


Abbildung 108: Verbesserte Syntheseroute zum Aufbau der Enine.

Für die *p*-fluorierte Verbindung **203** (Abb. 108) wurde dadurch mit 40% eine um 13% gesteigerte Gesamtausbeute ermöglicht.

Zur Variation des propargylischen Aromaten wurden vom Enin **201** ausgehend, neben dem *p*-fluorierten Substrat, die folgenden Eninalkohole synthetisiert (Tab. 14).<sup>[89]</sup>

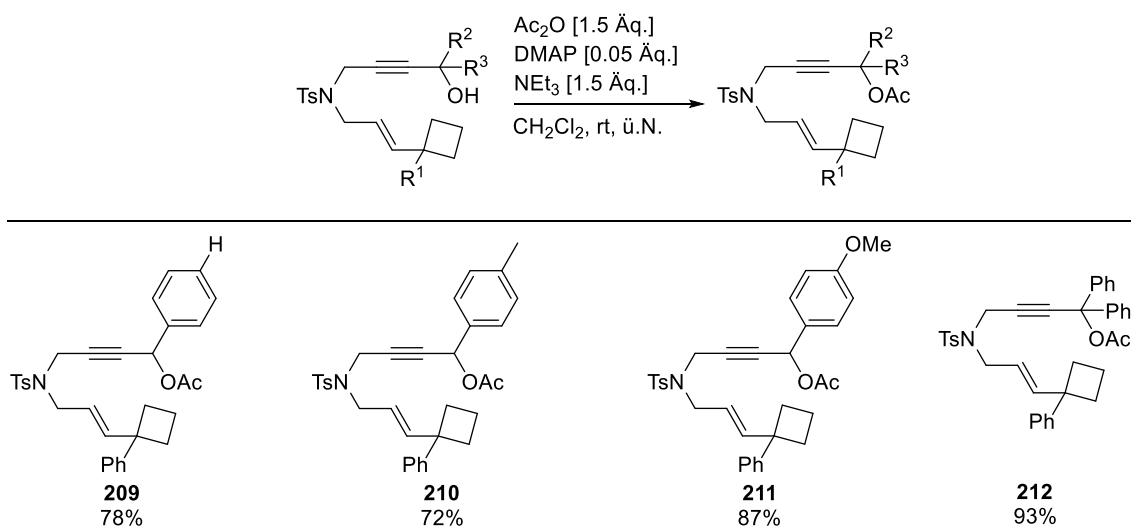
**Tabelle 14:** Darstellung weiterer Eninalkohole mit R<sup>1</sup> = Ph.<sup>[a]</sup>



[a] Isolierte Ausbeute.

Alle vier Beispiele wurden hierbei in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert und daraufhin in die entsprechenden Acetate überführt (Tab. 15).<sup>[90]</sup>

**Tabelle 15:** Acetylierung der Eninalkohole mit R<sup>1</sup> = Ph.<sup>[a]</sup>



[a] Isolierte Ausbeute.

Um neben einer Variation am propargylischen Aromaten auch den Einfluss verschiedener aromatischer Substituenten am Cyclobutanring zu untersuchen, wurden darüber hinaus zwei

weitere Eninacetate dargestellt. Da die Variation an dieser Position nur im ersten Syntheseschritt unter Verwendung eines substituierten Benzylcyanids bewerkstelligt werden kann, wurde dazu die verbesserte siebenstufige Syntheseroute (Abb. 108) erneut durchgeführt. Der Einfluss eines *+*-Substituenten wurde durch Einsatz von *p*-Methylbenzylcyanid **213** als Startmaterial überprüft (Abb. 109).

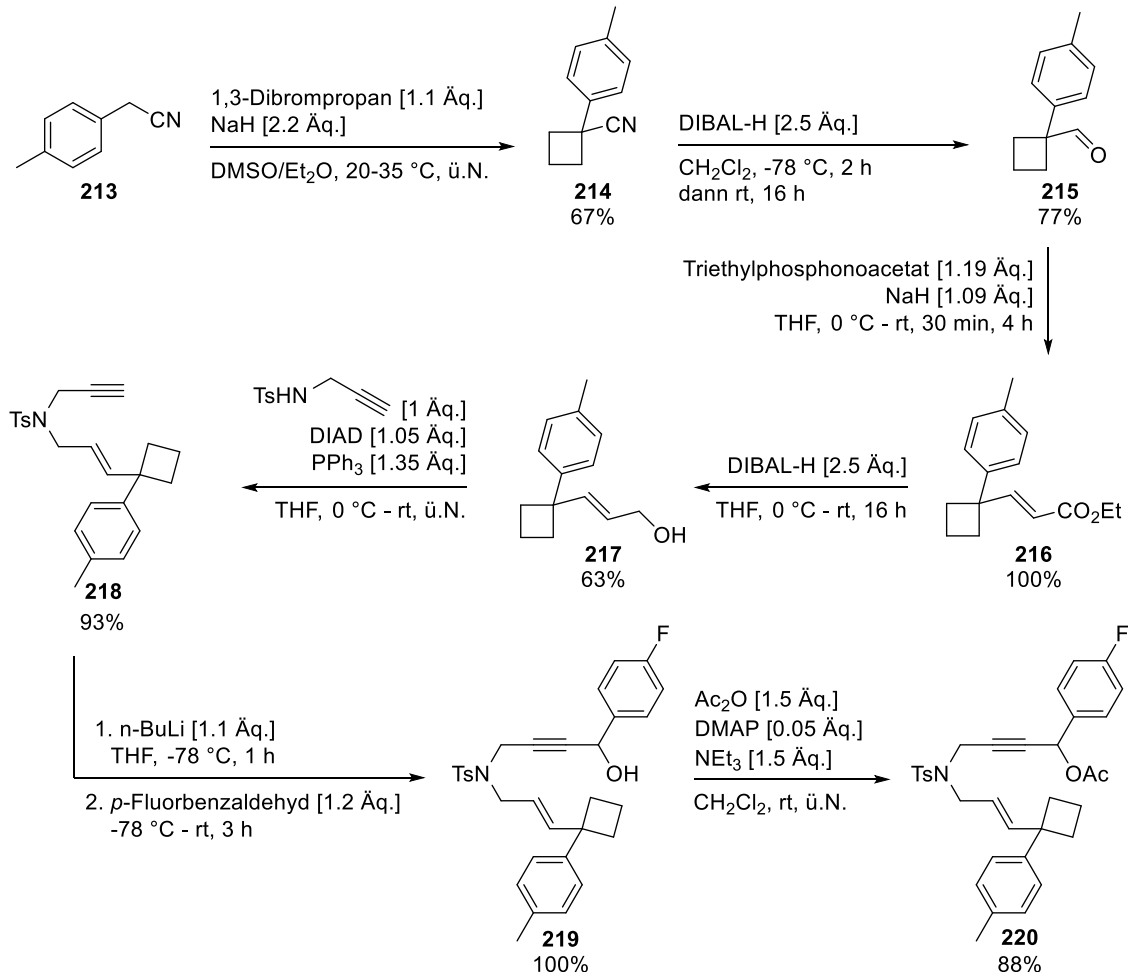


Abbildung 109: Syntheschema für die Darstellung von **220**.

Die verkürzte Syntheseroute erlaubte die Isolierung des gewünschten Eninacetats **220** mit einer Gesamtausbeute von 27% über sieben Stufen. Verglichen mit der Synthese der unsubstituierten Verbindung **203** ist die Gesamtausbeute um 13% geringer.

Um darüber hinaus den Effekt eines *-*-Substituenten auf die Cycloisomerisierung zu ermitteln, wurde außerdem mit *p*-Chlorbenzylcyanid **221** das *p*-chlorierte Analogon **228** dargestellt. Die Synthese erfolgte entsprechend dem in Abbildung 110 gegebenen Schema.

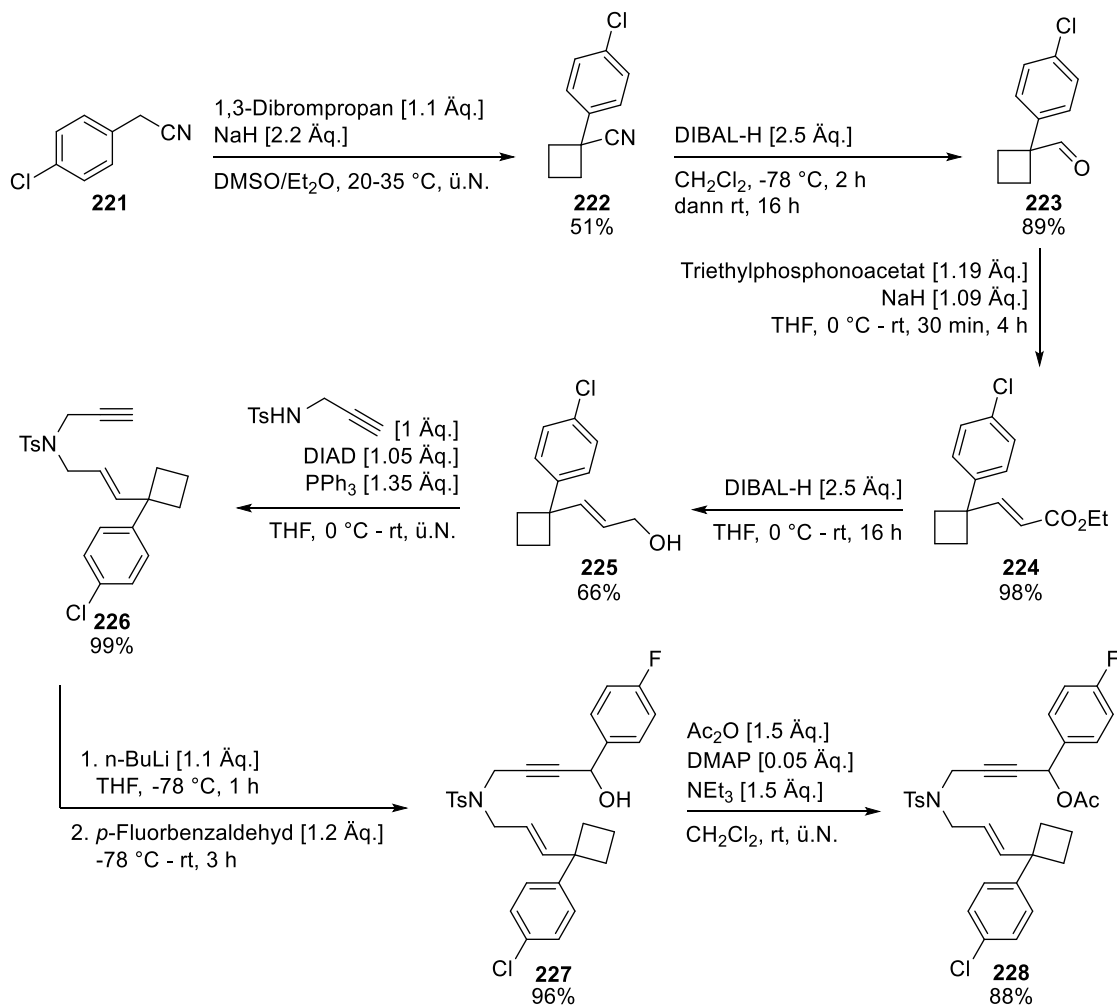


Abbildung 110: Syntheschema für die Darstellung von **228**.

So gelang auch die Synthese des *p*-Chlorsubstrats **228** entsprechend der neu entwickelten siebenstufigen Synthese in guten Ausbeuten. Mit einer Gesamtausbeute von 25% konnte, verglichen mit der Synthese des methylierten Analogons **220**, eine schwache Verringerung der Ausbeute verzeichnet werden. Diese Tatsache ist auf eine geringere Ausbeute im Aufbau des Cyclobutanrings **222** für den *-I*-Substituenten im ersten Syntheseschritt zurückzuführen.

Da die Cycloisomerisierung der Vinylcyclobutane eine äußerst schnelle Eliminierung zur Folge hat, sollte untersucht werden, ob eine Methylgruppe am Brückenkopf die Abspaltung der Acetatgruppe verhindert und somit eine Variation der Esterfunktion erlaubt. Um dies zu bewerkstelligen wurde ausgehend von dem Aldehyd **198** das folgende Substrat **233** synthetisiert (Abb. 111).

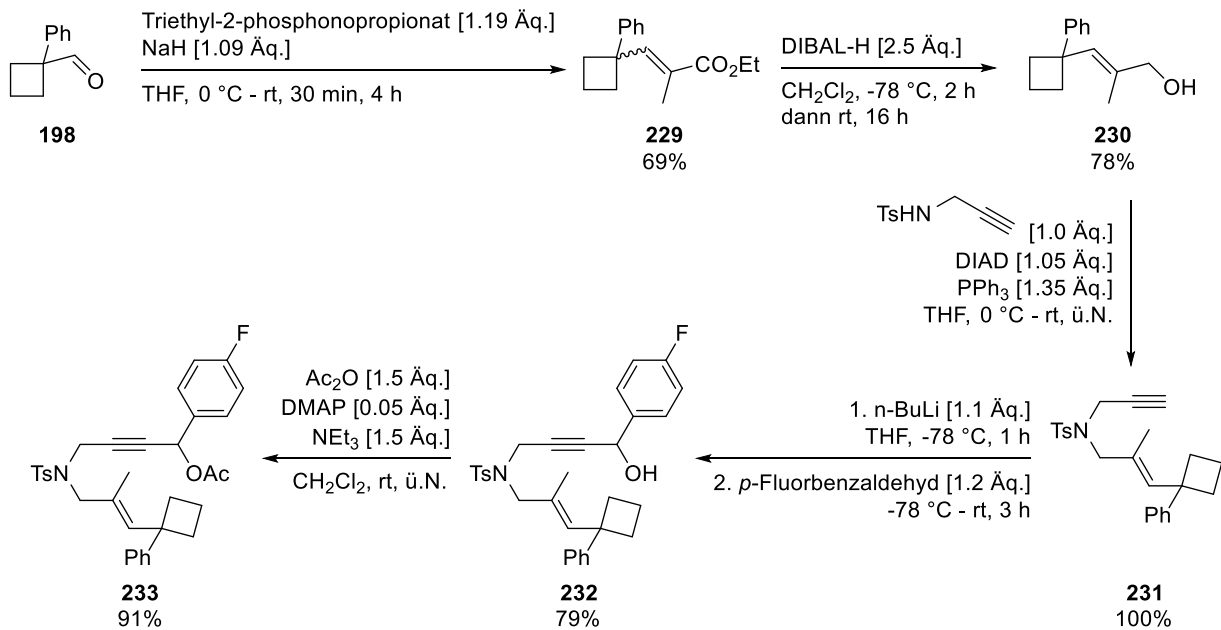


Abbildung 111: Darstellung von Acetat 233.

Neben dem (*E*)-Isomer lieferte die *HWE*-Reaktion in diesem Fall zudem einen geringen Anteil des (*Z*)-Produkts. Die Isomere konnten jedoch nach der Reduktion mit DIBAL-H säulenchromatographisch getrennt werden. Ausgehend von dem (*E*)-Isomer wurden alle weiteren Produkte des Synthesewegs in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten.

Zusammengefasst konnten demnach die folgenden Cyclobutane synthetisiert werden (Abb. 112).

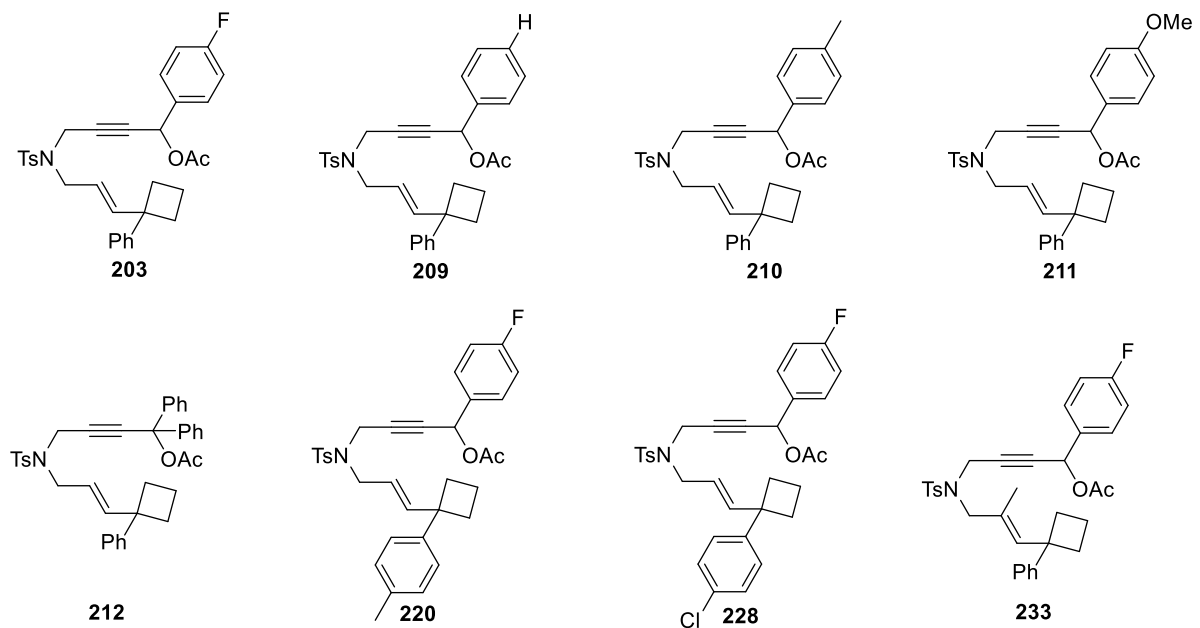


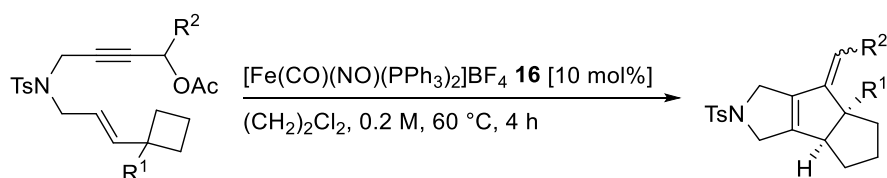
Abbildung 112: Dargestellte Cyclobutane.



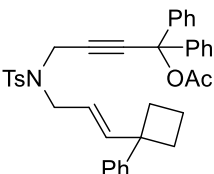
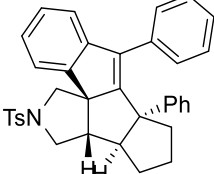
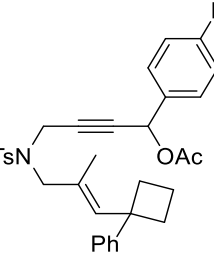
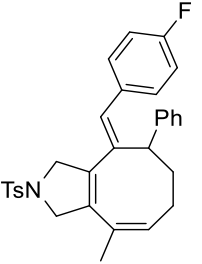
### 4.3.3 Katalyseprodukte

Nach erfolgreicher Synthese der Substrate wurden diese in der katalytischen Cycloisomerisierung eingesetzt. Dabei ergab ihre Umsetzung die in Tabelle 16 aufgeführten cyclischen Produkte.

**Tabelle 16:** Ergebnisse der Umsetzung des Substratspektrums.



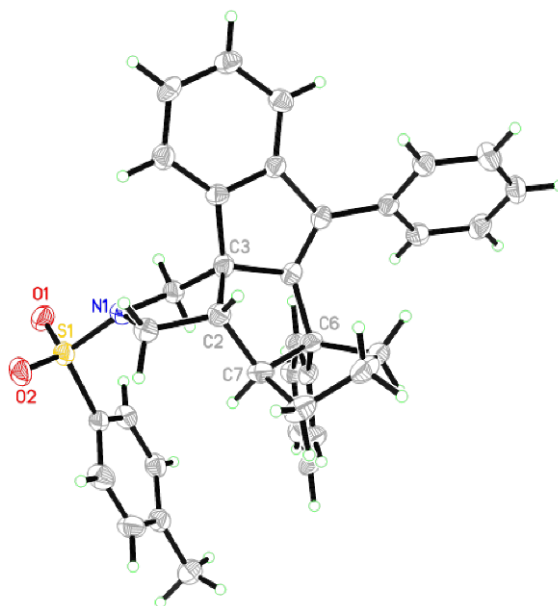
Eintrag <sup>[a]</sup>	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>[b]</sup>	(E)/(Z)
1	<b>203</b> ( $R^2 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ )	<b>204</b> ( $R^2 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ )	76%	6.9/1
2	<b>209</b> ( $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ )	<b>234</b> ( $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ )	62%	4.1/1
3	<b>210</b> ( $R^2 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ )	<b>235</b> ( $R^2 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ )	80%	5.9/1
4	<b>211</b> ( $R^2 = 4\text{-(OMe)C}_6\text{H}_4$ )	<b>236</b> ( $R^2 = 4\text{-(OMe)C}_6\text{H}_4$ )	74%	7.0/1
5 <sup>[c]</sup>	<b>220</b> ( $R^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ )	<b>237</b> ( $R^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ )	71%	6.3/1
6 <sup>[c]</sup>	<b>228</b> ( $R^1 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ )	<b>238</b> ( $R^1 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ )	72%	6.0/1

Eintrag <sup>[a]</sup>	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>[b]</sup>	(E)/(Z)
7	 <b>212</b>	 <b>239</b>	64%	-
8 <sup>[d]</sup>	 <b>233</b>	 <b>240</b>	22%	-

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeute. [c] 6 h Reaktionszeit. [d] 22 h in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 50 °C.

Die Cycloisomerisierung lieferte unter den optimierten Reaktionsbedingungen in allen Beispielen gute Ausbeuten. Dabei scheint die Art der Substitution an der R<sup>2</sup>-Position wenig Einfluss zu haben; hierfür ergaben sich relativ ähnliche Ausbeuten (Eintrag 1, 3 und 4). Am besten verlief jedoch die Cycloisomerisierung des Methylsubstrats **210** mit einer Produktausbeute von 80% (Eintrag 3). Die elektronenschiebenden Eigenschaften der Methylgruppe scheinen jedoch, anhand des Vergleichs mit der Ausbeute des elektronenziehenden Substituenten F von 76% (Eintrag 1), nur geringfügig vorteilhaft für die Umsetzung zu sein. In der Reihe zeigt das +M-substituierte Eninacetat **211** mit 74% die geringste Ausbeute für den [5,5,5]-Ring (Eintrag 4). Lediglich der unsubstituierte Phenylring (Eintrag 2) führte zu einer merklichen Abnahme der isolierten Ausbeute. So scheint die Substitution an diesem Aromaten einen positiven Effekt auf die Cycloisomerisierung zu besitzen. Vergleicht man die isolierten Ausbeuten der zweifach aromatisch substituierten Tricyclen **237** und **238** (R<sup>1</sup> ≠ Ph) fällt auf, dass diese nur marginal geringer sind, als bei einer Einfachsubstitution (Eintrag 5 und 6). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Cycloisomerisierung der Cyclobutane, im Falle einer aromatischen Substitution, breit anwendbar ist und dabei nur geringe Verluste in der Ausbeute zu verzeichnen sind. Eine Betrachtung der (E)/(Z)-Verhältnisse zeigt auf, dass die *para*-Substitution außerdem eine Ausbildung der (E)-Isomere begünstigt.

Neben der Variation der  $R^1$  und  $R^2$  Position wurde auch ein Beispiel für die Variation von  $R^3$  untersucht. Erstaunlicherweise konnte bereits nach 4 h für  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Ph}$ , analog zu den Cyclopropanen, kein Tricyclus, sondern 64% der pentacyclischen Verbindung **239** isoliert werden (Eintrag 7). Dabei wurde erfreulicherweise ausschließlich ein Diastereomer gebildet und auch das für die Cyclopropane erhaltene, unbekannte Nebenprodukt trat nicht auf. Die Kristallstruktur dieser, durch einen weiteren Ringschluss entstandenen Verbindung, zeigte ebenfalls eine *cis*-Annelierung mit inverser Stereoisomerie (Abb. 113) und entspricht damit den Ergebnissen für das pentacyclische Hauptprodukt **190** im Falle der Cyclopropane.



**Abbildung 113:** Kristallstruktur des Diastereomers **239**.

Die Umsetzung des methylierten Vinylcyclobutans **233** (Eintrag 8) ergab mit einer Ausbeute von 22% ebenfalls ein neuartiges Produkt **240**. Anhand der Analytik wird hierbei die Ausbildung eines [5,8]-Rings vermutet. Demnach müsste trotz der vermeintlichen Verhinderung der Acetatabspaltung eine Eliminierung dieser Gruppe stattgefunden haben. So erscheint die Triebkraft der Eliminierung für die Cyclobutane so stark ausgeprägt zu sein, dass sogar ein Methyltransfer bewirkt wird, um eine Eliminierung zu erreichen. Durch die Wanderung der Methylgruppe scheint demnach eine Ringöffnung zu erfolgen, wobei der [5,8]-Bicyclus **240** anstelle des erwarteten tricyclischen Systems ausgebildet wird.

#### 4.4 Cycloisomerisierung von Cyclopentylenestern

Während die bisher untersuchten Cyclopropane und Cyclobutane eine hohe Ringspannung aufweisen, was die Öffnung derartiger Strukturen bei der Cycloisomerisierung nahe legt, ist dies für die in der homologen Reihe folgenden Cyclopentane nicht mehr der Fall. Aufgrund ihrer nahezu tetraedrischen Bindungswinkel ist die Ringspannung hierbei sehr gering. Es stellte sich somit die Frage, ob durch die Ausbildung der Tricyclenstruktur sogar eine Cyclopentanöffnung erzwungen werden kann. Um dies zu untersuchen wurde zunächst die fluoridierte Variante eines Cyclopentylenins **247** aufgebaut (Abb. 114). Die Darstellung erfolgte analog zur bereits bekannten Route der Cyclobutylenine (Kapitel 4.2.2) unter Verwendung von 1,4-Dibrombutan anstelle von 1,3-Dibrompropan.

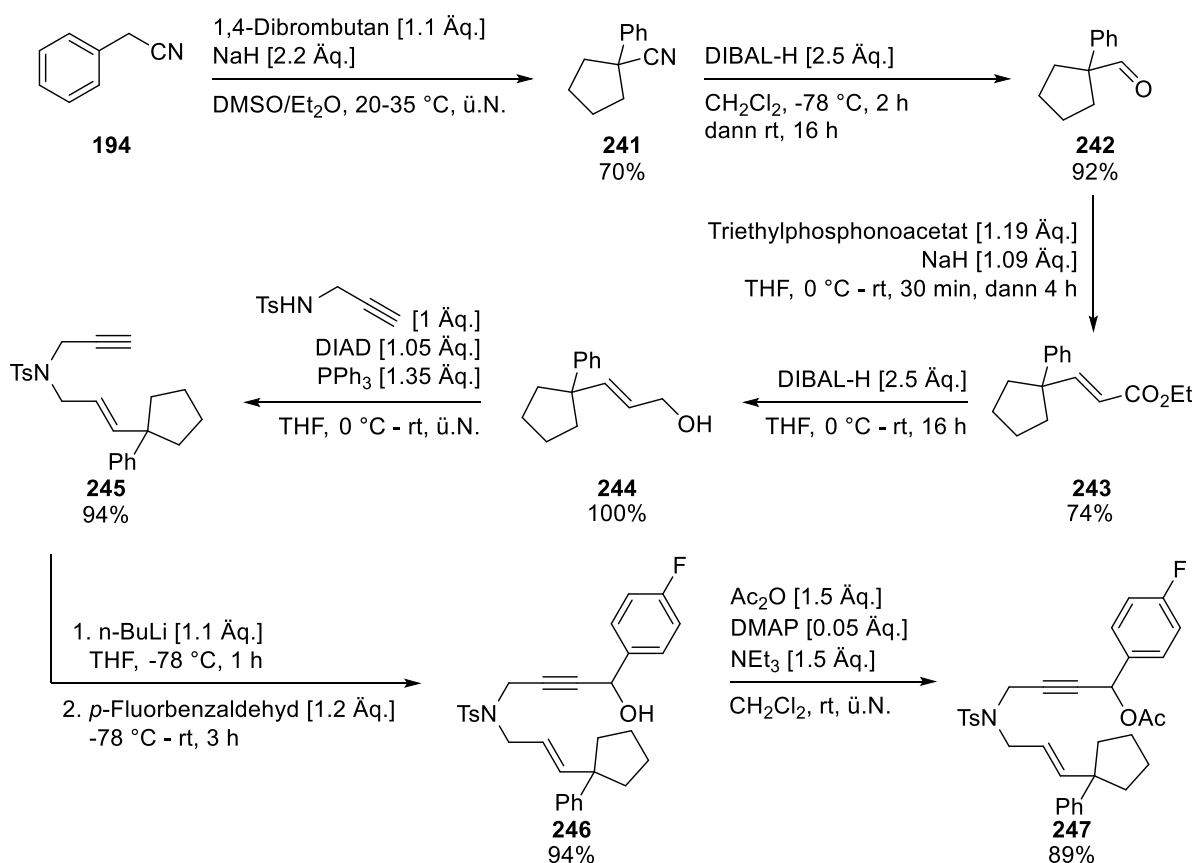
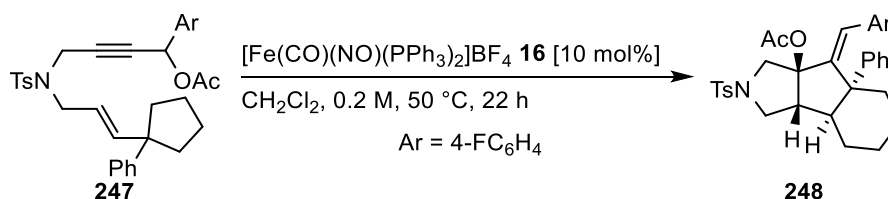


Abbildung 114: Syntheschema der Darstellung des Eninacetats **247**.

Dabei verlief die Synthese mit guten bis sehr guten Ausbeuten, sodass das gewünschte Substrat **247** in einer Gesamtausbeute von 37% isoliert werden und anschließend unter den Standardcycloisomerisierungsbedingungen<sup>[93]</sup> umgesetzt werden konnte (Abb. 115).



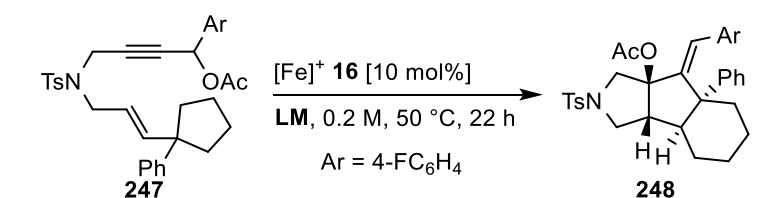
**Abbildung 115:** Reaktionsschema der Cycloisomerisierung des Cyclopentanderivats **247**.

Erfreulicherweise war auch in diesem Fall der Aufbau eines Tricyclus erfolgreich. Anders als bei der Öffnung der Cyclopropane bzw. Cyclobutane wurde jedoch nicht das Eliminierungsprodukt erhalten, sondern das entsprechende Acetat **248**. Bezüglich der Ausrichtung der Substituenten wird auch hierbei eine *cis*-Annelierung mit inverser Ausrichtung der Acetat-Gruppe, entsprechend den Cyclopropanen vorgeschlagen.

#### 4.4.1 Reaktionsoptimierung

Nachdem so gezeigt wurde, dass sich unter diesen Bedingungen ebenfalls Cyclopentane öffnen lassen, wurde eine Reaktionsoptimierung durchgeführt, um die isolierbaren Ausbeuten zu maximieren. Die Lösungsmitteloptimierung erfolgte analog zu den Cyclobutanen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ , sowie Toluol (Tab. 17).

**Tabelle 17:** Lösungsmitteloptimierung für die Cycloisomerisierung der Cyclopentane.



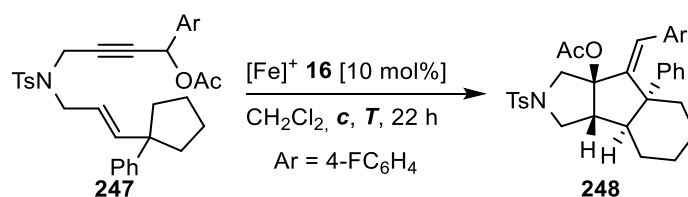
Eintrag <sup>[a]</sup>	Lösungsmittel	Ausbeute <sup>[b]</sup>
1	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	48%
2	$(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$	42%
3	PhMe	29%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie in  $\text{CDCl}_3$  mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard bestimmt.

Auch hierbei war für alle drei Lösungsmittel kein Startmaterial detektierbar, sondern lediglich eine unterschiedliche Menge an Nebenprodukten. Im Falle von Dichlormethan

wurde mit 48% die beste Ausbeute für das gewünschte cyclische Acetat **248** erhalten. Da die Katalyse für dieses Lösungsmittel jedoch nicht oberhalb von 50 °C durchgeführt werden kann, wurden im Gegensatz zur Umsetzung der Cyclobutane in der darauffolgenden Konzentrations- und Temperaturoptimierung keine höheren Temperaturen untersucht. Die besten Resultate ergaben sich für die Startbedingungen mit 50 °C und 0.2 M (Tab. 18, Eintrag 2).

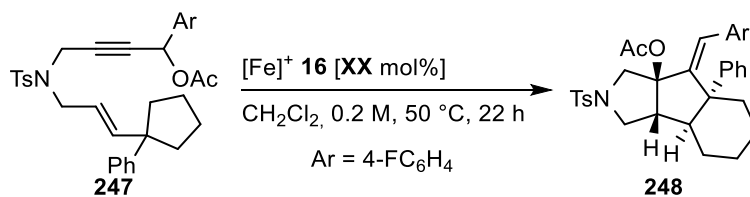
**Tabelle 18:** Konzentrations- und Temperaturoptimierung für die Cycloisomerisierung der Cyclopentane.



Eintrag <sup>[a]</sup>	Konzentration [M]	T [°C]	Ausbeute <sup>[b]</sup>
1	0.1	50	40%
<b>2</b>	<b>0.2</b>	<b>50</b>	<b>48%</b>
3	0.5	50	38%
4	0.2	40	36%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>19</sup>F-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard bestimmt.

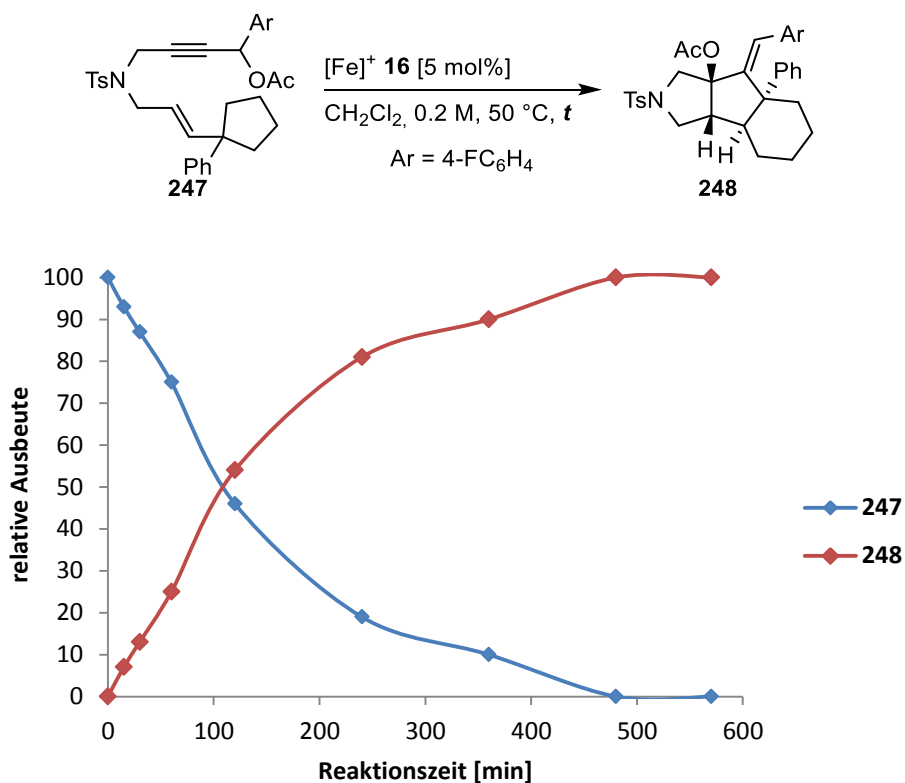
Im Anschluss wurde, analog zu den Cyclobutanen, der Einfluss der Katalysatorladung untersucht (Tab. 19).

**Tabelle 19:** Katalysatoroptimierung für die Cycloisomerisierung der Cyclopentane.

Eintrag <sup>[a]</sup>	Katalysatorladung	Ausbeute <sup>[b]</sup>	Edukt <sup>[b]</sup>
1	2 mol%	57%	9%
2	5 mol%	51%	-
3 <sup>[c,d]</sup>	5 mol%	50%	<1%
4	10 mol%	48%	-

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>19</sup>F-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard bestimmt. [c] Mit NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> [6 mol%] als Additiv. [d] Die Reaktionszeit beträgt 1 h.

Dabei wurde für geringere Katalysatorladungen eine Verbesserung der Ausbeute detektiert. Da mit 2 mol% nach 22 h stets 9% Startmaterial vorhanden waren und auch im <sup>19</sup>F-NMR eine Vielzahl an Nebenprodukten nachgewiesen werden konnten, wurde zur saubereren Isolierung mit 5 mol% weiterverfahren. Dies ermöglichte zudem eine Ausbeutensteigerung durch die Verkürzung der Reaktionszeit. Entsprechend wurde die nachfolgende Reaktionszeitoptimierung mit 5 mol% durchgeführt. Verglichen mit den Cyclobutanen konnten, aufgrund der Flüchtigkeit von DCM als Lösungsmittel, keine verlässlichen tatsächlichen Ausbeuten bestimmt werden. Zur Optimierung der Reaktionszeit wurde demzufolge die relative Ausbeute nach 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min, 360 min, 480 min und 570 min verwendet (Abb. 116).



**Abbildung 116:** Reaktionszeitoptimierung für die Cycloisomerisierung der Cyclopentane.

Es zeigte sich, dass bereits nach 8 h kein Startmaterial mehr vorhanden war. Eine erneute Umsetzung des Eninacetats **247** unter diesen Bedingungen ergab eine  $^{19}\text{F}$ -NMR-Ausbeute von 68% und lag damit höher als im Falle von 2 mol%, auch nach längeren Reaktionszeiten, zu erwarten wären.

#### 4.4.2 Darstellung weiterer Eninester

Aufgrund der erfolgreichen Reaktionsoptimierung für die Cycloisomerisierung des Cyclopentyleninacetats **247** sollte daraufhin der Ausbau des Substratspektrums erfolgen. Dazu wurde zunächst getestet, ob auch im Falle der [5,5,6]-Ringe eine Substitution des am Cyclopentan gebundenen Aromaten toleriert wird. Um einen Vergleich zu den Butanen zu ermöglichen, wurden analog das  $\text{R}^1$ -methylierte **255**, ebenso wie das  $\text{R}^1$ -chlorierte Acetat **262** hergestellt (Abb. 117).



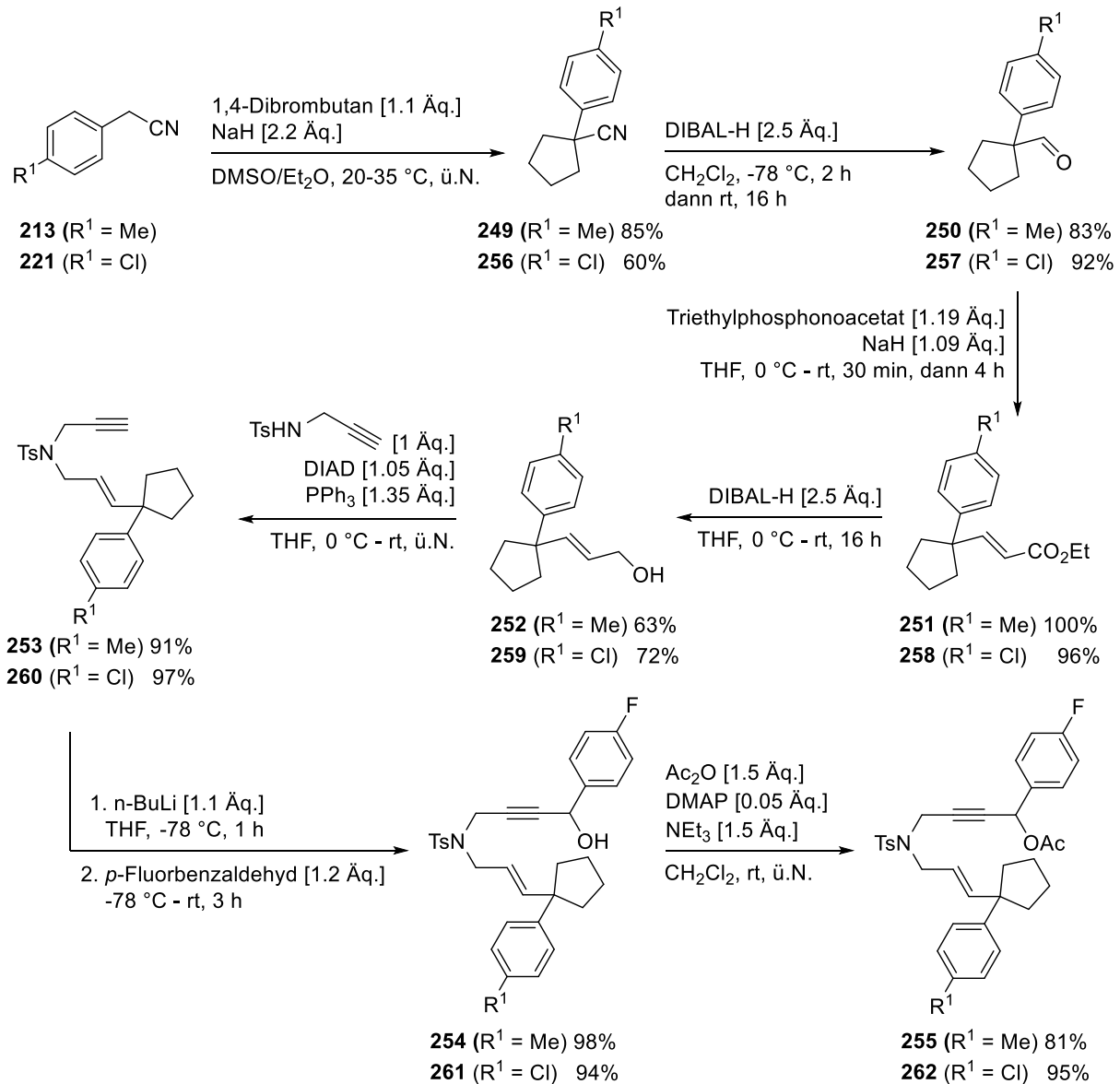
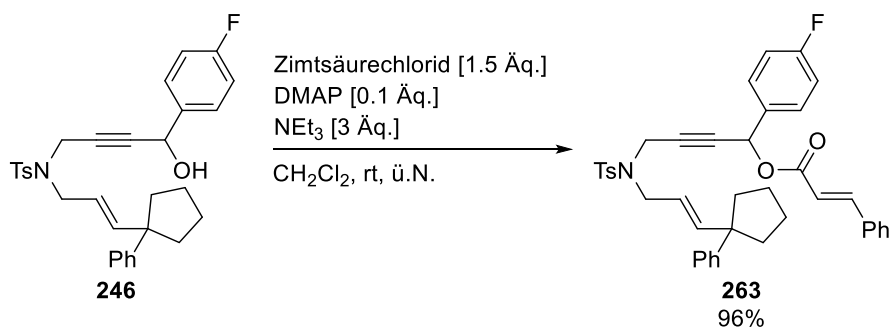


Abbildung 117: Synthese der Eninacetate **255** und **262**.

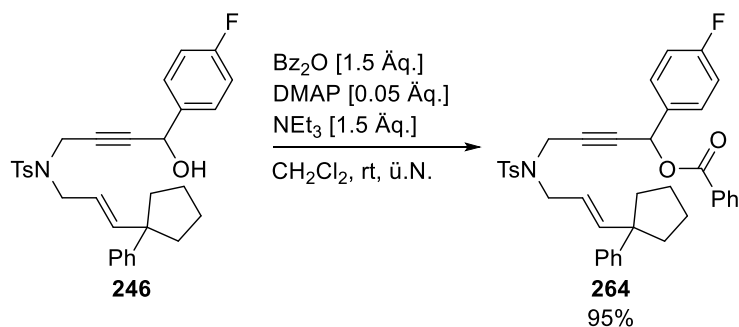
Nach der bekannten siebenstufigen Synthese betrug die Gesamtausbeute an methyliertem Produkt **255** 32%, wohingegen das chlor-substituierte Produkt **262** zu 33% isoliert wurde. Im Vergleich mit den Cyclobutanen konnten hierbei somit höhere Gesamtausbeuten isoliert werden. Ein Vergleich der Ausbeuten verdeutlicht erneut eine geringere Produktmenge im Aufbau des Cyclopentanrings für den *-I*-Substituenten. Im weiteren Verlauf der Synthese konnten jedoch relativ ähnliche Ausbeuten für die beiden Substituenten erreicht werden.

Da in der Cycloisomerisierung der Cyclopentane keine Eliminierung der Acetatgruppe beobachtet wurde, eröffnete sich außerdem die Möglichkeit auch diese Position zu variieren. So wurde beispielhaft das Zimtsäurederivat **263** synthetisiert (Abb. 118)



**Abbildung 118:** Synthese des Cinnamoylderivats **263**.

Die Reaktionsbedingungen wurden hierbei aus der Literatur<sup>[91]</sup> leicht variiert, um das gewünschte Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute zu isolieren. Als weiteres Beispiel diente zudem noch das durch Veresterung mit Benzoesäureanhydrid dargestellte benzylierte Substrat **264** (Abb. 119).



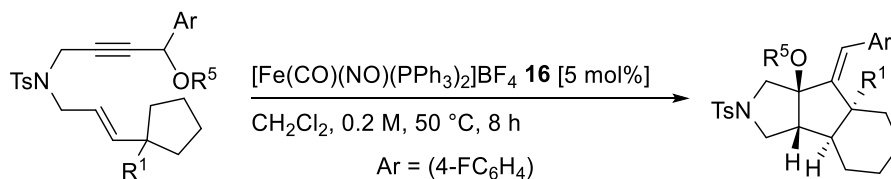
**Abbildung 119:** Synthese des Benzoylderivats **264**.

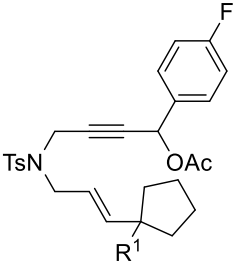
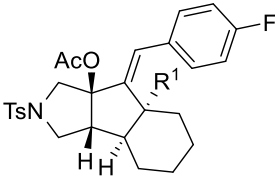
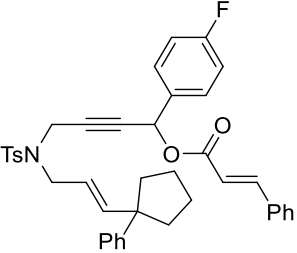
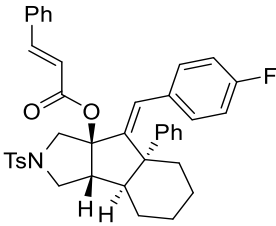
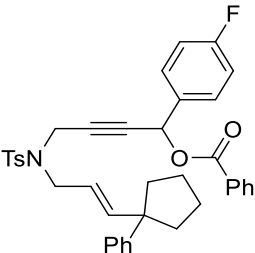
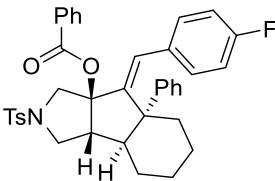
Unter den Standardbedingungen für die Acetylierung<sup>[90]</sup> wurde auch dieses Produkt beinahe quantitativ gebildet.

#### 4.4.3 Katalyseprodukte

Um den Substituenteneinfluss der so gewonnenen Startmaterialien in der Cycloisomerisierung zu untersuchen, wurden die Substrate anschließend, entsprechend der optimierten Reaktionsbedingungen, im 0.5 mmol Maßstab umgesetzt (Tab. 20).

**Tabelle 20:** Katalyseprodukte bei der Umsetzung des Substratspektrums.



Eintrag <sup>[a]</sup>	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>[b]</sup>
1	 <b>247</b> ( $R^1 = C_6H_5$ )	 <b>248</b> ( $R^1 = C_6H_5$ )	58%
2	<b>255</b> ( $R^1 = 4-MeC_6H_4$ )	<b>265</b> ( $R^1 = 4-MeC_6H_4$ )	51%
3	<b>262</b> ( $R^1 = 4-ClC_6H_4$ )	<b>266</b> ( $R^1 = 4-ClC_6H_4$ )	56%
4	 <b>263</b>	 <b>267</b>	56%
5	 <b>264</b>	 <b>268</b>	53%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeute. [c] 0.2 mmol Maßstab.

Das einfach aromatisch substituierte Produkt **248** konnte in einer Ausbeute von 58% isoliert werden (Eintrag 1). Eine Substitution der  $R^1$  Position bewirkte im Vergleich dazu eine schwache Verringerung der Produktbildung (Einträge 2 und 3). Erfreulicherweise war bei der Variation der  $R^5$  Position ebenfalls eine erfolgreiche Umsetzung der Substrate **263** und **264** mit vergleichbaren Ausbeuten möglich (Einträge 4 und 5). Die Tatsache, dass selbst nach längeren Reaktionszeiten keine Eliminierung der Esterfunktion beobachtet werden konnte,

deutet auf starke Unterschiede in der Produktstabilität zwischen den Cyclobutyl- und Cyclopentylestern hin. Die erschwerte Ringöffnung im Falle der Cyclopentane gegenüber den Cyclobutanen bzw. -propanen schlägt sich hierbei in einer Abnahme der Produktausbeuten nieder.

#### 4.5 Cycloisomerisierung von Cyclohexylenestern

Da mit dem kationischen Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** im vorangegangenen Kapitel erstaunlicherweise eine Cycloisomerisierung unter Öffnung eines stabilen Cyclopentanrings erreicht werden konnte, wurde zudem die Öffnung eines Cyclohexans angestrebt. Entsprechend der Cyclopentansynthese (Kapitel 4.4) wurde so, unter Verwendung von 1,5-Dibrompentan anstelle des 1,4-Dibrombutans, das am Aromaten fluoridierte Cyclohexylenin **275** dargestellt (Abb. 120).

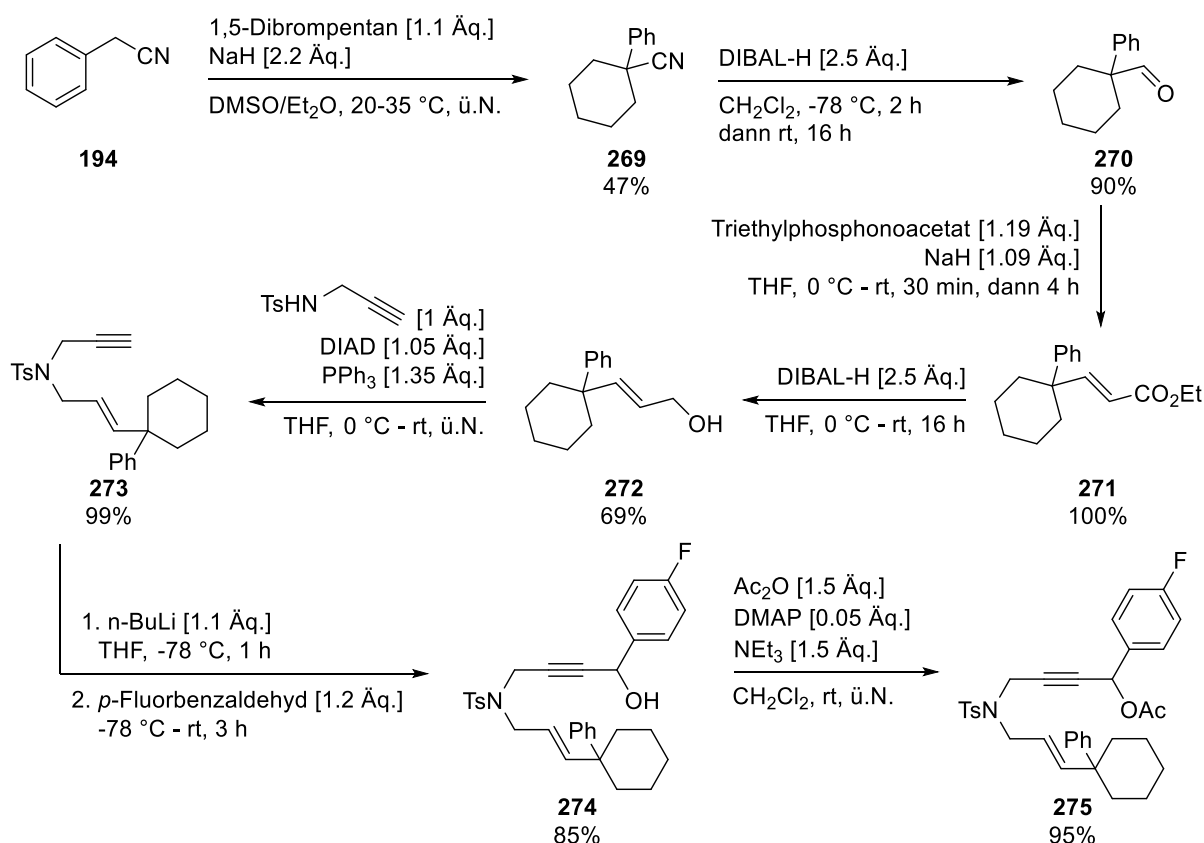
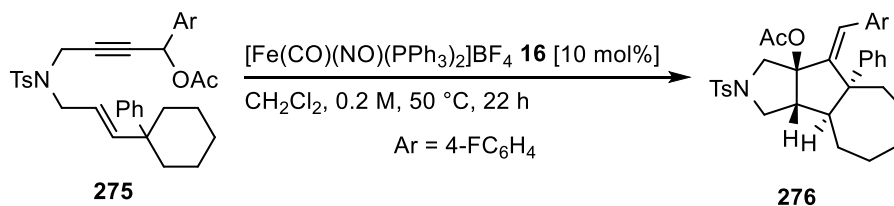


Abbildung 120: Syntheseroute zum gewünschten Cyclohexan **277**.

Auch der Aufbau des Cyclohexanrings **269** gelang mit Natriumhydrid und 1,5-Dibrompentan in akzeptablen Ausbeuten.<sup>[94]</sup> Davon ausgehend konnte das gewünschte Acetat **275** in einer Gesamtausbeute von 23% über sieben Stufen isoliert werden. Im Anschluss wurde das Produkt **275** in der Katalyse getestet (Abb. 21).



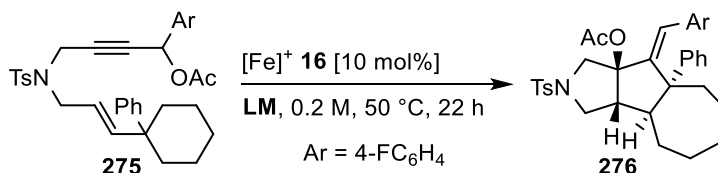
**Abbildung 121:** Reaktionsschema der Cycloisomerisierung des Cyclohexans **276**.

Erfreulicherweise war in diesem Fall ebenfalls das gewünschte Produkt nachweisbar. Zudem wurde, analog zu den Cyclopentanen, auch hierbei keine Eliminierung der Acetatgruppe beobachtet. Für die Ausbildung des Produkts **276** wird ein den zuvor vorgestellten Eninen entsprechender Mechanismus angenommen und somit auch eine analoge Ausrichtung der Substituenten. Neben dem gewünschten Produkt zeigte das <sup>19</sup>F-NMR jedoch eine hohe Anzahl an Nebenprodukten. Demnach scheint die Reaktion im Falle von Cyclohexanen recht unselektiv zu verlaufen.

#### 4.5.1 Reaktionsoptimierung

Zur Erhöhung der Produktausbeute und Selektivität wurde im Folgenden eine Reaktionsoptimierung durchgeführt. Dabei wurde, wie in den bisherigen Fällen, zunächst CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Toluol als Lösungsmittel untersucht (Tab. 21).

**Tabelle 21:** Lösungsmitteloptimierung für die Cycloisomerisierung von Cyclohexanen.

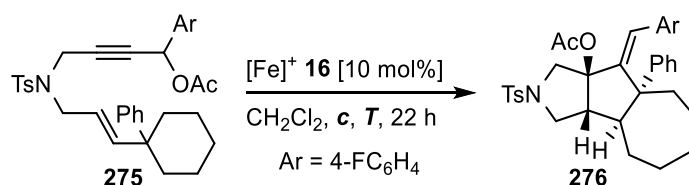


Eintrag <sup>[a]</sup>	Lösungsmittel	Ausbeute <sup>[b]</sup>
1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	19%
2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	17%
3	PhMe	8%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>19</sup>F-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard bestimmt.

Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan zeigten eine ähnliche Ausbeute, wobei Dichlormethan geringfügig bessere Ergebnisse erbrachte. Toluol führte hingegen zu kaum nachweisbaren Mengen des Cycloheptans **276** und einer größeren Menge an Nebenprodukten. In allen Fällen war keine nennenswerte Menge an Startmaterial zu verzeichnen. Eine Variation der Konzentration und Reaktionstemperatur in Dichlormethan ergab ein Produktmaximum von 30% bei 0.5 M und 50 °C (Tab. 22).

**Tabelle 22:** Konzentrations- und Temperaturoptimierung für die Cycloisomerisierung von Cyclohexanen.

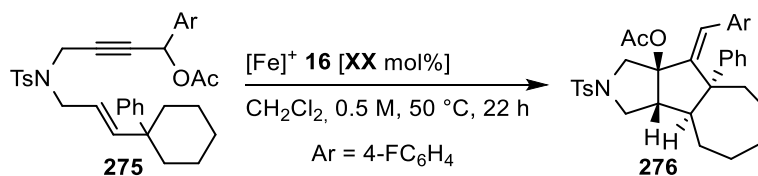


Eintrag <sup>[a]</sup>	Konzentration [M]	T [°C]	Ausbeute <sup>[b]</sup>
1	0.2	50	19%
<b>2</b>	<b>0.5</b>	<b>50</b>	<b>30%</b>
3	0.5	40	25%
4 <sup>c)</sup>	0.5	60	22%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>19</sup>F-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard bestimmt. [c] in (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 5 mol% Katalysator **16**.

Unter Anwendung dieser Bedingung (Eintrag 2) wurde daraufhin eine Optimierung der Katalysatorladung durchgeführt. Die Verringerung der eingesetzten Katalysatormenge bewirkte jedoch auch nach 22 h keine vollständige Umsetzung. Zudem konnte keine Selektivitätsverbesserung beobachtet werden, weshalb eine Ladung von 10 mol% beibehalten wurde (Tab. 23).

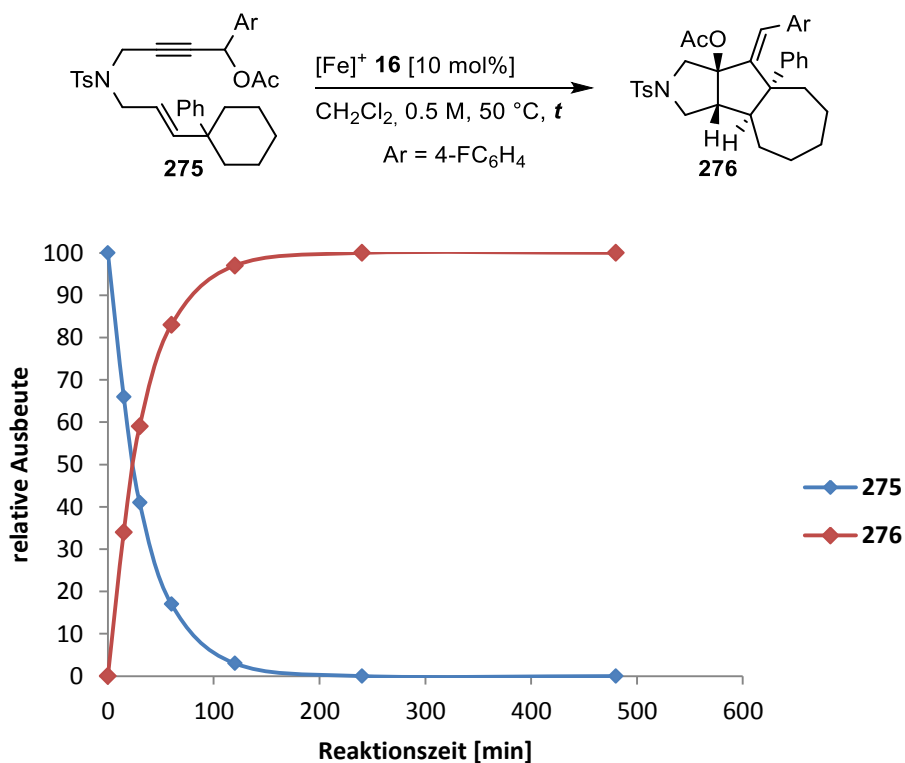
**Tabelle 23:** Katalysatoroptimierung für die Cycloisomerisierung von Cyclohexanen.



Eintrag <sup>[a]</sup>	Katalysator	Ausbeute <sup>[b]</sup>	Edukt <sup>[b]</sup>
1	5 mol%	29%	7%
2 <sup>[c,d]</sup>	5 mol%	21%	16%
<b>3</b>	<b>10 mol%</b>	<b>30%</b>	-

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>19</sup>F-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard bestimmt. [c] Mit NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> [6 mol%] als Additiv. [d] Die Reaktionszeit beträgt 1 h.

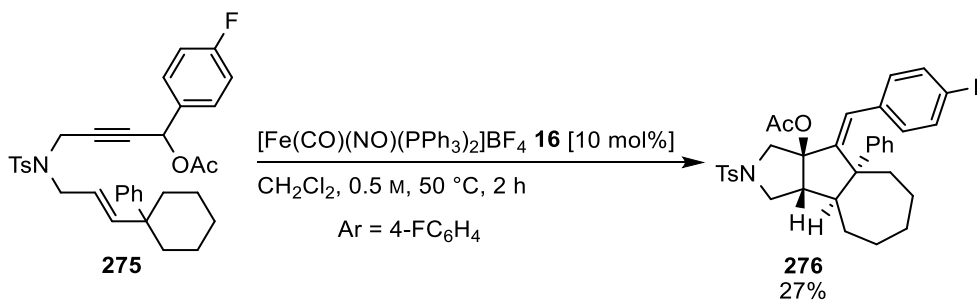
Zur Untersuchung der Korrelation zwischen Reaktionszeit und Produktbildung wurden der Reaktion nach 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min und 360 min Proben entnommen und die relative Ausbeute mittels internem Standard bestimmt (Abb. 122).



**Abbildung 122:** Reaktionszeitoptimierung für die Cycloisomerisierung von Cyclohexanen.

Der Reaktionsverlauf in Abbildung 122 zeigt einen sehr schnellen Anstieg der Produktmenge. Bereits nach 2 h ist ein Ausbeutemaximum erkennbar.

Unter den so optimierten Reaktionsbedingungen wurde der Sechsring **275** im 0.5 mmol Maßstab erneut umgesetzt (Abb. 123).

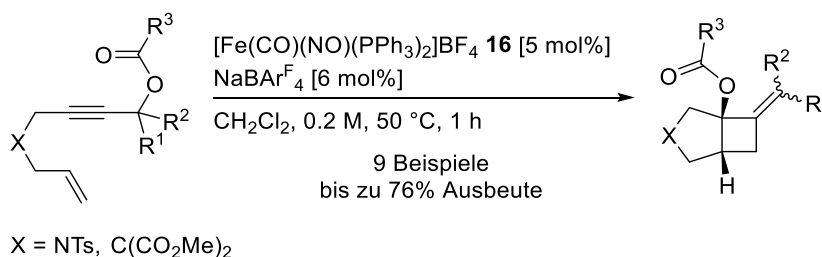


**Abbildung 123:** Cycloisomerisierung eines Cyclohexaneninacetats **275**.

Trotz der weiterhin geringen Selektivität konnte das Produkt **276** unter diese Bedingungen in einer Ausbeute von 27% isoliert werden und demnach die Ringöffnung eines Cyclohexans, ebenso wie die Bildung eine [5,5,7]-Ringsystems demonstriert werden. Eine Verbesserung der Selektivität könnte noch Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

#### 4.6 Zusammenfassung

Insgesamt wurde ausgehend von den Arbeiten von *Teske*<sup>[30,47]</sup> und *Kramm*<sup>[93]</sup> sowohl das Substrat- als auch das Reaktivitätsspektrum der Cycloisomerisierungskatalyse deutlich erweitert. Dabei war es im ersten Teil der Arbeit möglich, eine Reihe verschiedener Eninester mit terminalem Olefin darzustellen und ein Großteil davon erfolgreich in die entsprechenden Bicyclen zu überführen (Abb. 124).



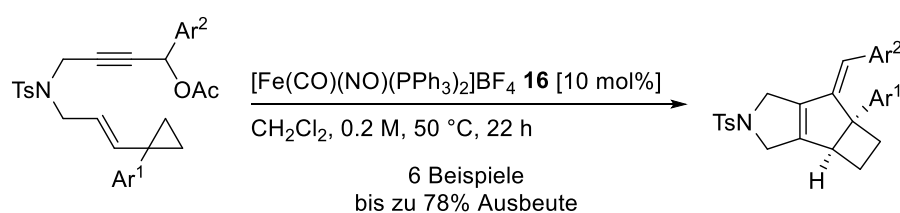
**Abbildung 124:** Allgemeines Reaktionsschema für Synthese der Azabicycloheptanylester.

Neben der Variation der Positionen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gelang zudem der Austausch der Acetatgruppe gegen andere Esterfunktionen. Auch konnte aufgezeigt werden, dass neben einem NTs-Linker, erstmalig ein kohlenstoffbasierter Baustein erfolgreich einsetzbar war. Die Struktur dieser Verbindungen konnte anhand von drei der dabei entstandenen bicyclischen Systeme



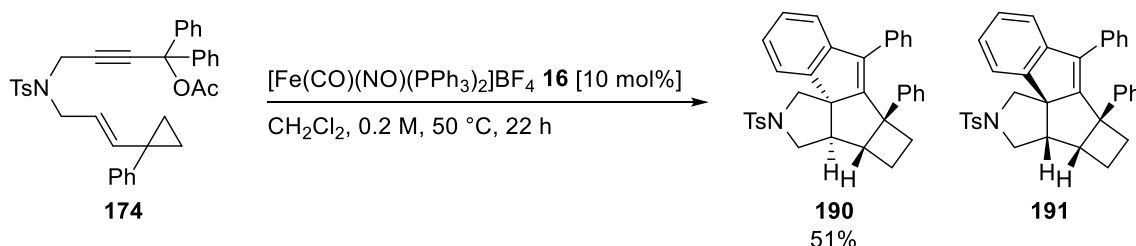
kristallographisch belegt werden. Zudem wurde ein Scale-up auf 2 mmol durchgeführt, sowie die Transformation in das ungesättigte Analogon **140** durch Reduktion mit Pd/C bewerkstelligt. Darüber hinaus wurden bedeutende Erkenntnisse zum mechanistischen Verlauf gewonnen, welche zur Postulierung eines Reaktionsmechanismus beitrugen.

Innerhalb des vorliegenden Kapitels wurde außerdem die erfolgreiche Variation der aromatischen Einheiten im Aufbau von tricyclischen Systemen durch die Cycloisomerisierung von Cyclopropyleninestern aufgezeigt (Abb. 125).



**Abbildung 125:** Allgemeines Reaktionsschemata zur Darstellung tricyclischer Komponenten.

Dabei konnten in sechs Beispielen bis zu 78% Ausbeute erzielt werden. Zudem gelang die bis dato unbekannte Darstellung eines Pentacyclus in einem Reaktionsschritt (Abb. 126).



**Abbildung 126:** Darstellung pentacyclischer Systeme.

Die Struktur der dabei ausgebildeten Diastereomere konnte röntgenkristallographisch belegt werden.

Auch die Cycloisomerisierung von Eninacetaten unter Öffnung eines Cyclobutanrings war erfolgreich. Nach einer Reaktionsoptimierung konnte so eine Reihe von [5,5,5]-Ringen in sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden (Abb. 127).



**Abbildung 127:** Allgemeines Reaktionsschema zur Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Cyclobutyleninen.

Für das Benzophenon-abgeleitete Cyclobutan **212** wurde unter diesen Reaktionsbedingungen die diastereoselektive Synthese des Pentacyclus **239** beobachtet (Abb. 128).

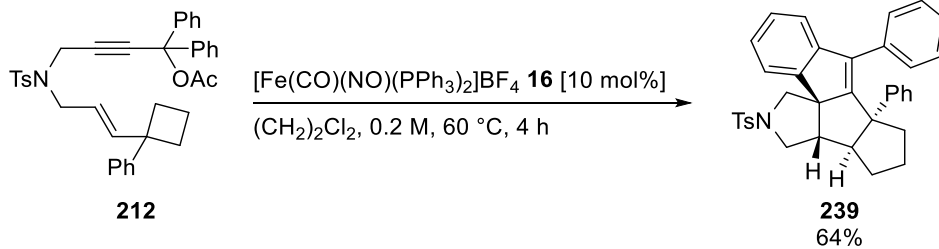


Abbildung 128: Darstellung des Pentacyclus **239**.

Des Weiteren war eine neuartige Reaktivität des kationischen Komplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** bei Verwendung des Cyclobutylenesters **233** nachweisbar (Abb. 129).

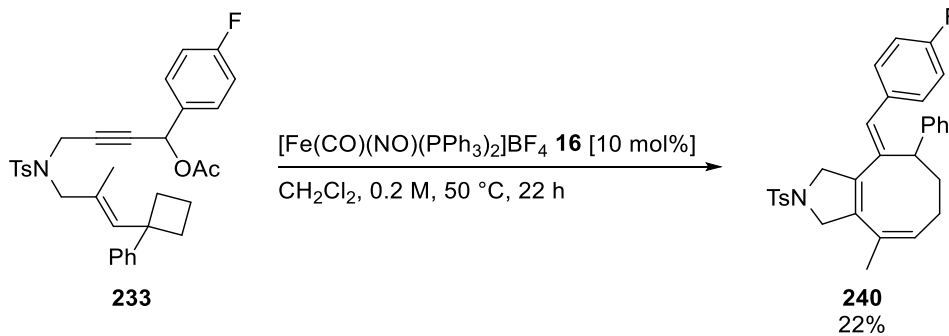


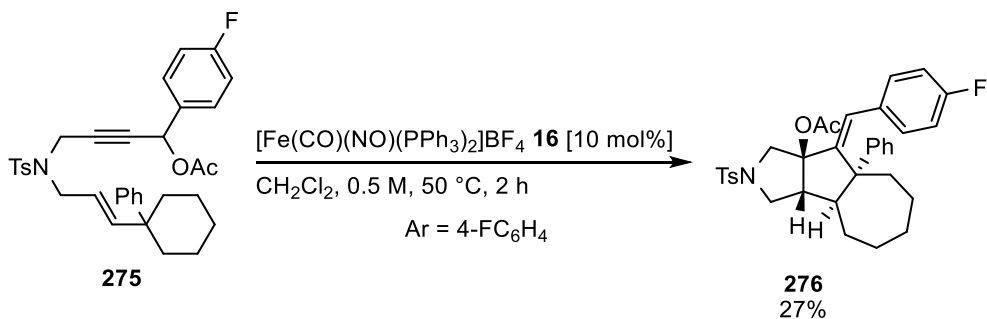
Abbildung 129: Vermutete Struktur **240** bei der Umsetzung des Cyclobutylenesters **233**.

Eine Erweiterung der katalytischen Cycloisomerisierung auf Cyclopentylenester konnte ebenfalls erreicht werden. Nach erfolgreicher Reaktionsoptimierung wurde die Cycloisomerisierung mit Ringerweiterung von Cyclopentanen zu Cyclohexanen unter Vermeidung der Eliminierung der Esterfunktion an fünf Beispielen in guten Ausbeuten demonstriert (Abb. 130).



Abbildung 130: Cycloisomerisierung von Vinylcyclopentanen zum Aufbau von [5,5,6]-Ringstrukturen.

In der nächsten logischen Erweiterung von Cyclopropan- zu Cyclohexansubstraten konnte, nach erfolgter Reaktionsoptimierung, außerdem bereits nach 2 h die Ringerweiterung zu einer [5,5,7]-Ringstruktur **276** erreicht werden (Abb. 131).



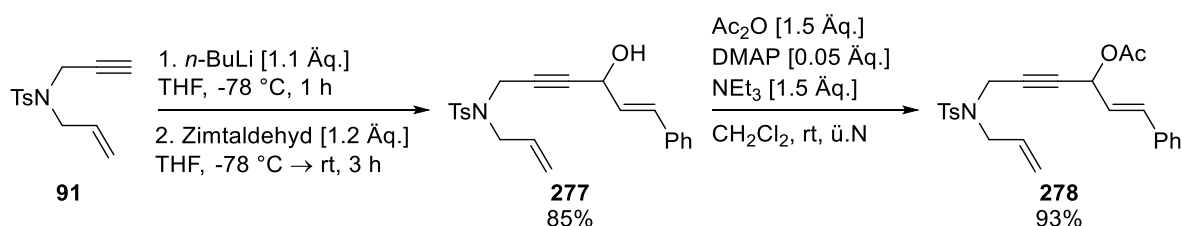
**Abbildung 131:** Cycloisomerisierung eines Vinylcyclohexans **275** zum Aufbau einer [5,5,7]-Ringstruktur **276**.

## 5 Eisen-katalysierte Umlagerungsreaktionen

Da die Au(I)-artige Cycloisomerisierungsaktivität des kationischen Komplexes **16** im vorangegangenen Kapitel bereits umfangreich untersucht wurde, sollten im Folgenden weitere Reaktivitäten gefunden werden. Die einleitend beschriebene Aktivität von Au(I)-Komplexen (Kapitel 1.3) in weiteren Umlagerungsreaktionen sollte dabei Ausgangspunkt dieses Teils der Arbeit sein.

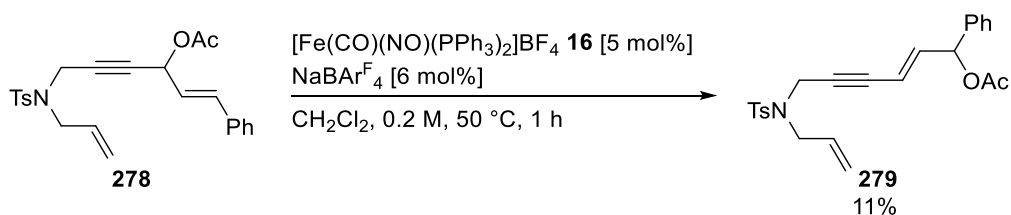
### 5.1 Allylische Umlagerung

Da abgesehen von den unter Kapitel 4.1 vorgestellten Eninestern die Verbindung **278** keine Cycloisomerisierungsaktivität, jedoch eine Aktivität in der Umlagerung zeigte, diente dieses Strukturmodell als Basis für das im Folgenden erläuterte Projekt. Das Allylacetat **278** wurde dabei wie folgt dargestellt (Abb. 132).<sup>[89,90]</sup>



**Abbildung 132:** Darstellung des Eninacetats **278**.

Die Umsetzung dieses Beispiels mit dem kationischen Eisen-Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** lieferte unter den Standardcycloisomerisierungsbedingungen<sup>[92]</sup> anstelle des Cycloisomerisierungsprodukts das Umlagerungsprodukt **279** (Abb. 133).



**Abbildung 133:** Umlagerungsprodukt **279** bei der Umsetzung des Eninacetats **278**.

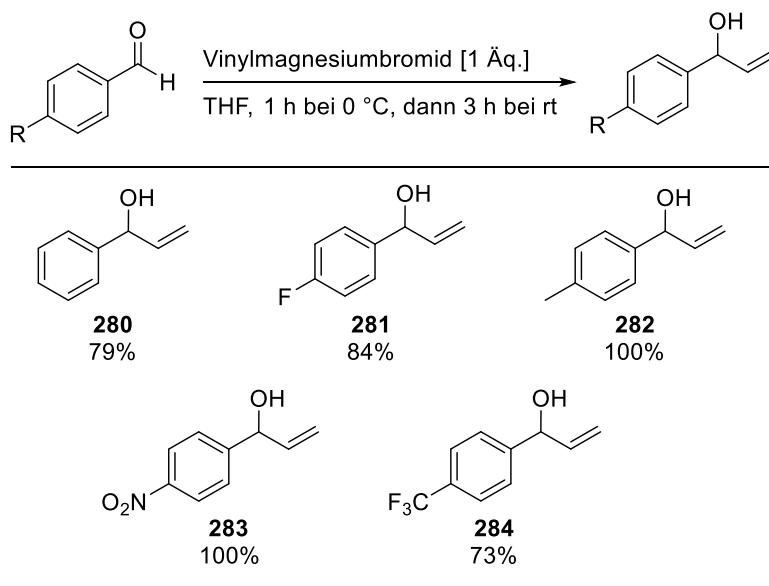
Interessant war hierbei die präferierte Umlagerung entgegen des konjugierten  $\pi$ -Systems, was Grund für die geringe Ausbeute von 11% sein könnte. Demnach lag eine erfolgreiche Umlagerung mit akzeptablen Ausbeuten für den Aufbau eines konjugierten Systems mit Hilfe des kationischen Komplexes **16** nahe. Eine derartige Reaktivität ist bereits für Au(I)-Komplexe bekannt. So konnte Nolan<sup>[48]</sup> mit dem  $[(\text{NHC})\text{AuCl}]/\text{AgBF}_4$  System die Umlagerung kleiner Allylacetate erreichen. Ob eine allylische Umlagerung für analoge Substrate auch mit

dem kationischen Eisen-Komplex **16** erreicht werden kann, wurde anhand von ersten Versuchen mittels der im Folgenden dargestellten Allylacetate untersucht.

### 5.1.1 Darstellung von Allylacetaten

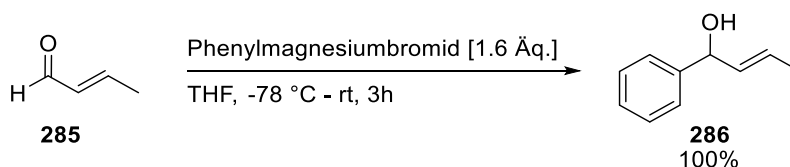
Nach einer Vorschrift von *Peters*<sup>[103]</sup> wurde dazu zunächst ein Spektrum an Aldehyden mittels *Grignard*-Reagenzien in die entsprechenden Allylalkohole überführt (Tab. 24).

**Tabelle 24:** Darstellung einiger Allylalkohole mittels *Grignard*-Addition.<sup>[a]</sup>



[a] Isolierte Ausbeute.

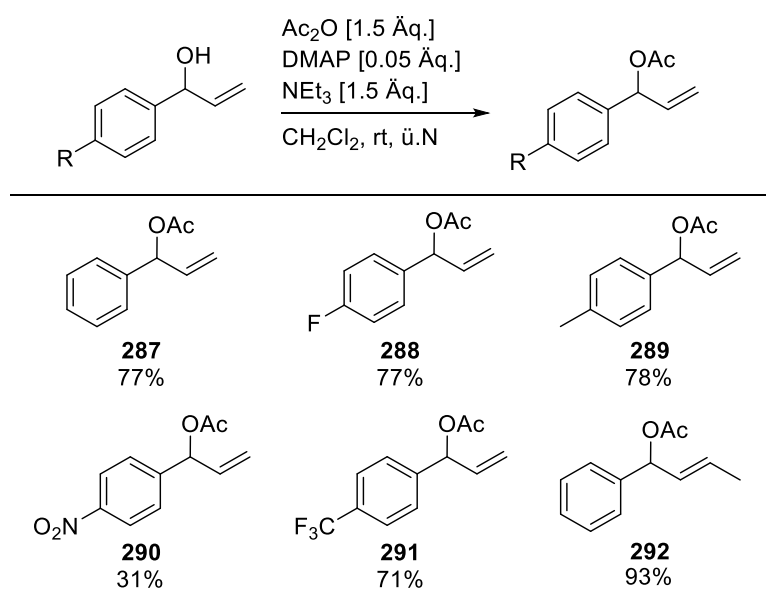
Die gewünschten Produkte wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert. Neben den in Tabelle 24 gegebenen Alkoholen wurde gemäß der Literatur<sup>[104]</sup> aus Crotonaldehyd **285** und Phenylmagnesiumbromid zudem der folgende allylische Alkohol **286** synthetisiert (Abb. 134).



**Abbildung 134:** Synthese des Allylalkohols **286**.

Die so erzeugten Alkohole wurden im nächsten Syntheseschritt verestert (Tab. 25).<sup>[90]</sup>

**Tabelle 25:** Substratspektrum der Allylacetate.<sup>[a]</sup>

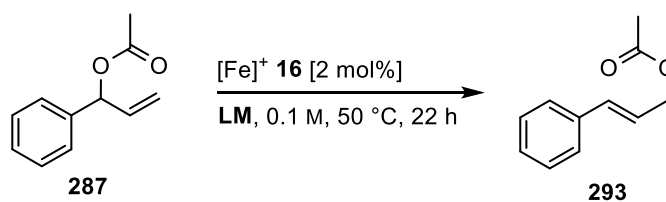


[a] Isolierte Ausbeute.

Abgesehen von der nitrierten Variante **290** wurden dabei alle Acetate in hohen Ausbeuten erhalten.

### 5.1.2 Reaktionsoptimierung

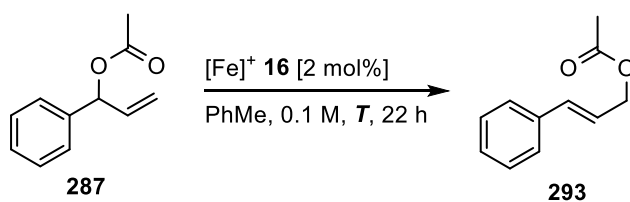
Bevor die so synthetisierten Phenylallylacetate in der Katalyse eingesetzt wurden, erfolgte zunächst eine Reaktionsoptimierung. Als Testsubstrat wurde die unsubstituierte Variante **287** im 0.2 mmol Maßstab zunächst unter den nachfolgenden Bedingungen umgesetzt. Dabei wurden der Reihe nach der Einfluss des Lösungsmittels, der Temperatur, der Konzentration, des Katalysators und der Reaktionszeit untersucht. Zur Bestimmung der gebildeten Produktmenge diente Mesitylen als interner Standard.

**Tabelle 26:** Lösungsmitteloptimierung für die allylische Umlagerung von Phenylallylacetaten.

Eintrag <sup>[a]</sup>	Lösungsmittel	Ausbeute <sup>[b]</sup>	Edukt <sup>[b]</sup>
1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6%	0%
2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0%	0%
3	MeNO <sub>2</sub> /PhMe (1/7)	26%	0%
4	THF	0%	90%
5	MeCN	0%	90%
6	<i>n</i> -Pentan	8%	79%
7	MeOH	0%	93%
8	Benzol	32%	0%
<b>9</b>	<b>PhMe</b>	<b>32%</b>	<b>0%</b>

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit Mesitylen (28 μL, 0.2 mmol) als internem Standard bestimmt.

Bei einem Lösungsmittelscreening (Tab. 26) zeigten die polaren, stark koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril (Eintrag 5) und Methanol (Eintrag 7) keine Reaktion. Jedoch wurde auch für die unpolaren, nicht aromatischen Lösungsmittel (Eintrag 1, 2, 4 und 6) keine signifikante Reaktivität beobachtet. Wie aus Tabelle 26 ersichtlich, wurde das gewünschte Umlagerungsprodukt insbesondere in aromatischen Lösungsmitteln nachgewiesen (Eintrag 3, 8 und 9). Die besten Resultate für diese Transformation zeigten darunter Benzol (Eintrag 8) bzw. Toluol (Eintrag 9) mit je 32%. Aus gesundheitlichen Gründen und eines breiter anwendbaren Temperaturspektrums, wurde Toluol für die weitergehende Untersuchung als Lösungsmittel gewählt (Tab. 27).

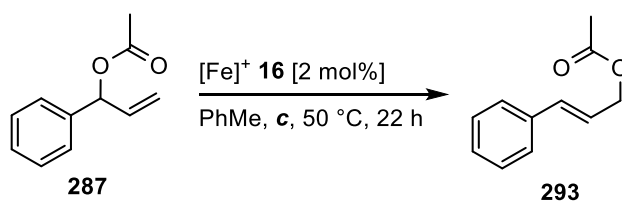
**Tabelle 27:** Temperaturoptimierung für die allylische Umlagerung von Phenylallylacetaten.

Eintrag <sup>[a]</sup>	T [°C]	Ausbeute <sup>[b]</sup>	Edukt <sup>[b]</sup>
1	Rt	8	75
2	40	12	70
<b>3</b>	<b>50</b>	<b>32</b>	<b>0</b>
4	60	20	0
5	80	25	0
6	100	32	0

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit Mesitylen (28 μL, 0.2 mmol) als internem Standard bestimmt.

Bei Betrachtung der gebildeten Produktmenge in Relation zur Temperatur war ausgehend von Raumtemperatur (Eintrag 1), über 40 °C (Eintrag 2) ein erstes Maximum bei 50 °C (Eintrag 3) detektierbar. Die weitere Temperaturerhöhung führte zu einer Produktabnahme (Eintrag 4), die erneut ansteigt (Eintrag 5), um bei 100 °C (Eintrag 6) ein zweites Maximum von 32% zu finden. Dieser ungewöhnliche Verlauf könnte dadurch erklärt werden, dass der Katalysator in Toluol erst ab einer Temperatur von 100 °C gelöst vorlag. Die plötzliche Löslichkeit könnte somit ein höheres katalytisches Potential und damit einen erneuten Anstieg in der Ausbeute bewirken. Aus ökonomischen Gründen wurde die darauffolgende Konzentrationsoptimierung in Tabelle 28 bei 50 °C durchgeführt.

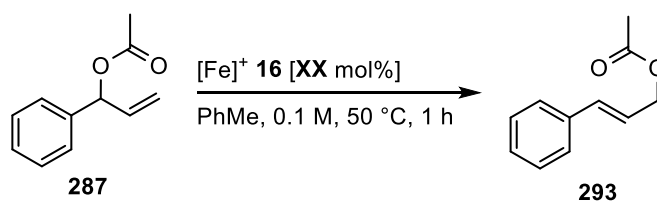


**Tabelle 28:** Konzentrationsoptimierung für die allylische Umlagerung von Phenylallylacetaten.

Eintrag <sup>[a]</sup>	Konzentration [M]	Ausbeute <sup>[b]</sup>	Edukt <sup>[b]</sup>
1	0.1	32	0
2	0.2	24	0
3	0.5	17	0
4	1	8	0

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit Mesitylen (28 μL, 0.2 mmol) als internem Standard bestimmt.

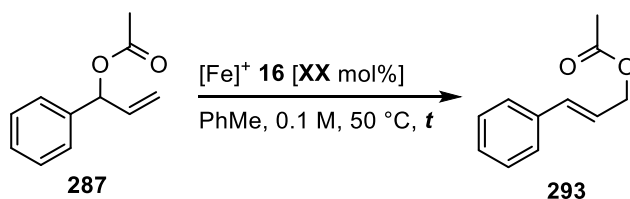
Eine geringere Konzentration erbrachte hierbei die bestmöglichen Resultate. Aufgrund der Größe der verwendeten Schlenkrohre war eine höhere Verdünnung als 0.1 M bei gleichbleibender Ansatzgröße mit vergleichbarer Durchführung nicht möglich. Demnach wurde als nächster Schritt der Einfluss der Katalysatormenge bei einer Konzentration von 0.1 M untersucht (Tab. 29).

**Tabelle 29:** Optimierung der Katalysatorladung für die allylische Umlagerung von Phenylallylacetaten.

Eintrag <sup>[a]</sup>	Katalysator	Ausbeute <sup>[b]</sup>	Edukt <sup>[b]</sup>
1	1 mol%	36	0
2	2 mol%	32	0
3	5 mol%	12	0
4	10 mol%	14	0

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit Mesitylen (28 μL, 0.2 mmol) als internem Standard bestimmt.

Mit ansteigender Katalysatorladung war eine stetige Abnahme des Umlagerungsprodukts zu verzeichnen. Diese Tatsache lässt vermuten, dass eine zu hohe Katalysatormenge die Zersetzung des Produkts bedingt. Aufgrund ähnlicher Ausbeuten für 1 mol% und 2 mol% an Katalysator, wurde die Katalyse für unterschiedliche Reaktionszeiten mit beiden Katalysatormengen durchgeführt (Tab. 30).

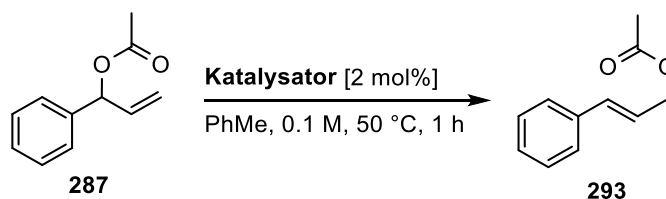
**Tabelle 30:** Optimierung der Reaktionszeit in Bezug auf die Katalysatorladung für die allylische Umlagerung von Phenylallylacetaten.

Eintrag <sup>[a]</sup>	Katalysator	Reaktionszeit [h]	Ausbeute <sup>[b]</sup>	Edukt <sup>[b]</sup>
1	2 mol%	0.5	42	25
2	2 mol%	0.75	49	0
<b>3</b>	<b>2 mol%</b>	<b>1</b>	<b>50</b>	<b>0</b>
4	2 mol%	16	33	0
5	2 mol%	22	32	0
6	1 mol%	1	43	14
7	1 mol%	4	44	0
8	1 mol%	22	36	0

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit Mesitylen (28 μL, 0.2 mmol) als internem Standard bestimmt.

Für 2 mol% ergab sich eine merklich erhöhte Umsatzrate. Bereits nach 45 min (Eintrag 2) war kein Startmaterial mehr sichtbar. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bewirkte eine Zersetzung des Produkts (Eintrag 4 und 5). Demgegenüber wurde für 1 mol% auch nach 1 h weiterhin Startmaterial nachgewiesen (Eintrag 6). Nach 4 h konnte die Ausgangsverbindung nicht mehr detektiert werden (Eintrag 7). Jedoch führte auch in diesem Fall eine längere Reaktionszeit zur Verringerung des gewünschten Umlagerungsprodukts **293** (Eintrag 8). Die maximal erreichbare Ausbeute wurde demnach bei 2 mol% Katalysatorladung nach 1 h erreicht (Eintrag 3).

Um die Reaktionsbedingungen weitergehend zu optimieren, wurde zudem die Aktivität der unter Kapitel 3.2 synthetisierten kationischen Komplexe erprobt (Tab. 31).

**Tabelle 31:** Reaktivitätsvergleich unterschiedlicher Komplexe in der allylischen Umlagerung von Phenylallylacetaten.

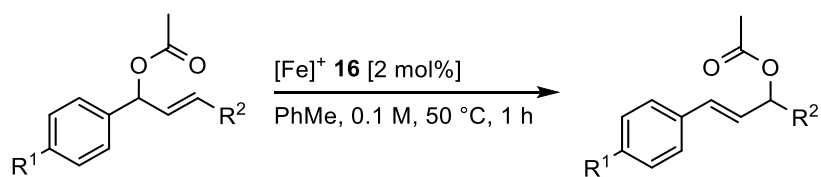
Eintrag <sup>[a]</sup>	Katalysator	Ausbeute <sup>[b]</sup>	Edukt <sup>[b]</sup>
1	[Fe(CO)(NO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> <b>16</b>	50	0
2	[Fe(CO)(NO)(dppf)]BF <sub>4</sub> <b>67</b>	12	59
3	[Fe(CO)(NO)(dppbz)]BF <sub>4</sub> <b>66</b>	16	59
4	[Fe(CO)(NO)( <i>p</i> -OMePh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> <b>65</b>	21	35
5	TBAFe <b>2</b>	0	90

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit Mesitylen (28 µL, 0.2 mmol) als internem Standard bestimmt.

Für alle weiteren getesteten kationischen Komplexe **65-67** (Eintrag 2-4) konnte jedoch ein starker Abfall in der Umlagerungsreaktivität vernommen werden, was sich auch dadurch zeigte, dass in allen Fällen noch Startmaterial isoliert werden konnte. Mit TBAFe **2** konnte hingegen überhaupt keine Aktivität in der Umlagerung verzeichnet werden (Eintrag 5).

### 5.1.3 Katalyseprodukte

Unter den so optimierten Reaktionsbedingungen wurden daraufhin die dargestellten Allylacetate (Kapitel 5.1.1) umgesetzt (Tab. 32).

**Tabelle 32:** Ergebnisse der katalytischen Umsetzung der Allylacetate.

Eintrag <sup>[a]</sup>	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>[b]</sup>	Edukt <sup>[c]</sup>
1			51%	-
2			34%	-
3			16% <sup>[c]</sup>	-
4			in Spuren	90%
5			0%	91%
6			84%	-

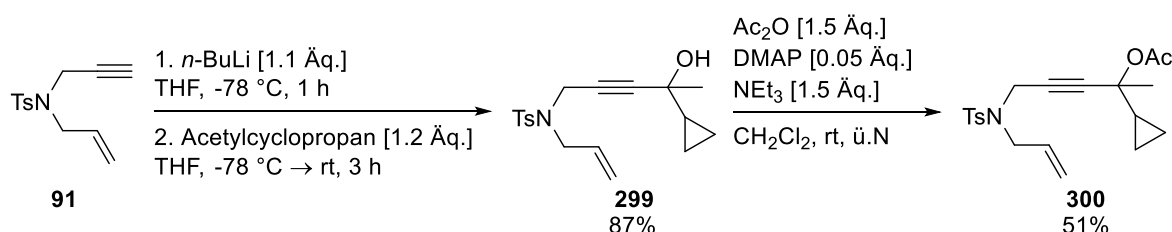
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeute. [c]<sup>1</sup>H- NMR-Ausbeute.

Bei Betrachtung der Ausbeuten wird ersichtlich, dass eine Substitution der R<sup>1</sup>-Position (Eintrag 2-5) einen enormen Einfluss auf die Reaktivität besitzt. Elektronenziehende Substituenten wie NO<sub>2</sub> (Eintrag 4) und CF<sub>3</sub> (Eintrag 5) verhindern scheinbar die Umsetzung des Phenylallylacetats. Auch mit R<sup>1</sup> = F (Eintrag 2) wurde eine starke Aktivitätsreduktion gegenüber der unsubstituierten Verbindung **287** (Eintrag 1) nachgewiesen. Die Methylsubstitution (Eintrag 3) bewirkte jedoch eine noch größere Abnahme. Dieser Trend deutet daraufhin, dass starke *-I*-Effekte bei Abwesenheit eines *+M*-Effekts die Produktbildung inhibieren, ebenso wie ein *-M*-Effekt. Demgegenüber wurde auch für nicht terminale allylische Acetate ein merklicher Effekt auf die Produktbildung deutlich. So ergab

sich für **298** eine isolierte Ausbeute von 84%. Verglichen mit denen von Nolan<sup>[48]</sup> erreichten Ausbeuten, sind die mit dem  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  Komplex **16** erhaltenen Mengen zwar deutlich geringer, dennoch ist die anhand dieser Ergebnisse zu vermutende Au(I)-artige Reaktivität auch bezogen auf mechanistische Betrachtungen in der Cycloisomerisierung interessant. Da weitere Untersuchungen diesbezüglich aus Zeitgründen nicht weiter verfolgt werden konnten, wäre in zukünftigen Arbeiten der Ausschluss einer Aktivität des Gegenions oder einfacher Fe-Salze, sowie eine Erweiterung des Substratspektrums vor allem bezüglich unsubstituierter aromatischer Systeme interessant.

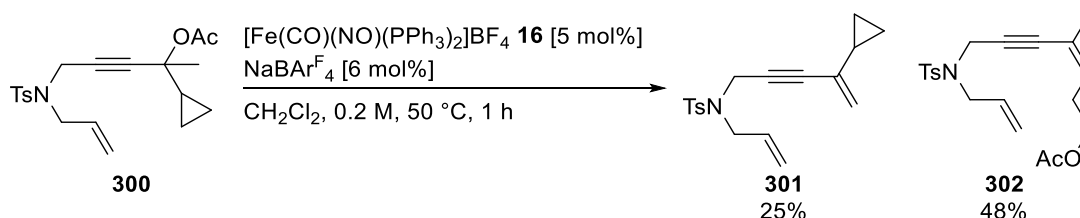
## 5.2 Cyclopropanöffnung

Neben den im letzten Kapitel behandelten Allylacetaten wurde im Zuge der Cycloisomerisierung der Eninacetate mit terminalem Olefin (Kapitel 4.1) unter anderem noch die folgende Verbindung **300** synthetisiert (Abb. 135).



**Abbildung 135:** Syntheseroute des Cyclopropylacetats **300**.

Für die Lithiierung<sup>[89]</sup> im ersten Schritt wurde Alkohol **299** in sehr guten Ausbeuten isoliert. Die anschließende Acetylierung<sup>[90]</sup> lieferte das gewünschte Produkt **300** mit lediglich 51%. Verglichen mit der nicht-methylierten Variante **119** könnte die schlechte Umsetzung durch eine methylbedingte Abschirmung des Alkohols zustande kommen. Das so erhaltene Produkt wurde anschließend unter den Bedingungen der Cycloisomerisierung<sup>[92]</sup> eingesetzt (Abb. 136).

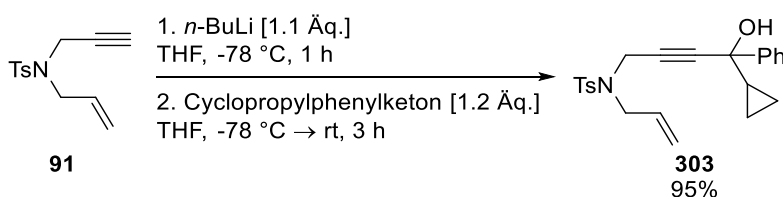


**Abbildung 136:** Ergebnisse der katalytischen Umsetzung des methylierten Cyclopropanderivats **300**.

Dabei wurde für dieses Substrat, ebenso wie bereits für die Allylacetate, kein Cycloisomerisierungsprodukt detektiert, jedoch ein Gemisch aus dem eliminierten Produkt

**301** mit 25% und 48% des geöffneten Acetatprodukts **302**. Das Hauptprodukt **302** müsste hierbei durch eine Acetatwanderung unter Öffnung des Cyclopropanrings entstanden sein. Eine derartige Umlagerung wurde bereits von *Toste*<sup>[105]</sup> mit dem Komplex  $(\text{PPh}_3)\text{AuSbF}_6$  beschrieben, was erneut die Annahme einer Au(I)-artigen Reaktivität vermuten lässt.

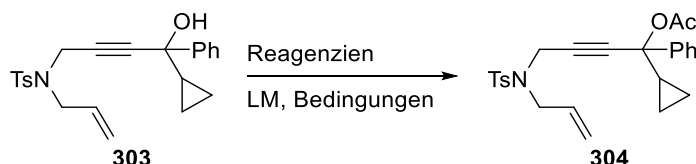
Um die Ausbildung des Eliminierungsprodukts **301** zu verhindern, sollte die Methyl- durch eine Phenylgruppe ersetzt werden. Dazu wurde zunächst die Synthese des Alkohols **303** analog zu den bisher dargestellten Eninalkoholen durchgeführt,<sup>[89]</sup> wobei der gewünschte Alkohol in einer Ausbeute von 95% isoliert wurde (Abb. 137).



**Abbildung 137:** Darstellung des Eninalkohols **303**.

Die Acylierung der Verbindung erwies sich jedoch als problematisch. So wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen getestet, um eine erfolgreiche Veresterung zu erreichen (Tab. 33).

**Tabelle 33:** Acylierungsversuche des Phenylcyclopropan **303**.



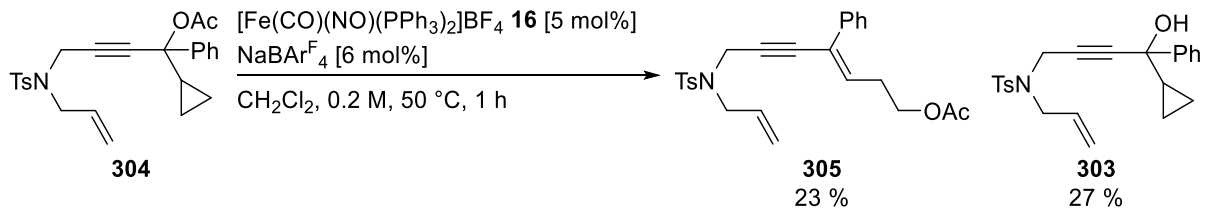
Eintrag	Reagenzien	Lösungsmittel	Bedingungen	Ergebnis
1 <sup>[90]</sup>	Ac <sub>2</sub> O [1.5 Äq.] DMAP [0.05 Äq.] NEt <sub>3</sub> [1.5 Äq.]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	rt, ü.N.	nur Edukt
2	Ac <sub>2</sub> O [1.5 Äq.] DMAP [0.05 Äq.] NEt <sub>3</sub> [1.5 Äq.]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	rt, 3 d	nur Edukt

Eintrag	Reagenzien	Lösungsmittel	Bedingungen	Ergebnis
3	Ac <sub>2</sub> O [1.5 Äq.] DMAP [0.05 Äq.] DIPEA [1.5 Äq.]	Et <sub>2</sub> O	rt, ü.N.	Produkte nicht identifiziert
4 <sup>[106]</sup>	AcCl [2 Äq.] DMAP [1.5 Äq.]	THF	70 °C, 48 h	nur Edukt
5 <sup>[106]</sup>	NaH [1.5 Äq.] AcCl [1.5 Äq.]	THF	0 °C - rt, 24 h	nur Edukt
6	<i>n</i> -BuLi [1.1 Äq.] DMAP [0.05 Äq.] AcCl [1.5 Äq.]	THF	80 °C, 1 h	Zersetzung
7	<i>n</i> -BuLi [1.1 Äq.] Ac <sub>2</sub> O [1.8 Äq.]	THF	-78 °C - rt, ü.N.	Zersetzung
8 <sup>[107]</sup>	AcOH [1.5 Äq.] Yamaguchi-Reagenz [1 Äq.] DMAP [25 mol%] NEt <sub>3</sub> [2 Äq.]	THF	rt, ü.N.	Zersetzung
9 <sup>[108]</sup>	<b>AcOH [1.5 Äq.]</b> <b>DMAP [0.1 Äq.]</b> <b>DCC [1.5 Äq.]</b>	<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>0 °C, 2 h</b>	<b>67%</b>

Eine Variation der Startbedingungen (Eintrag 1) ergab in keinem Fall das gewünschte Produkt **304** (Eintrag 2, 3, 6 und 7). Auch die meisten literaturbekannten Synthesen (Eintrag 4, 5 und 8) bewirkten keine Umsetzung oder eine Zersetzung des Startmaterials. Von allen getesteten Reaktionsbedingungen war demnach lediglich die Acylierung mit DCC (Eintrag 9) erfolgreich. Das gewünschte Produkt **304** wurde auf diese Weise in einer Ausbeute von 67% isoliert.

Die katalytische Umsetzung des Produkts **304** unter Standardbedingungen<sup>[92]</sup> lieferte neben 23% der gewünschten Verbindung **305** jedoch außerdem 27% des Alkohols **303** (Abb. 138).

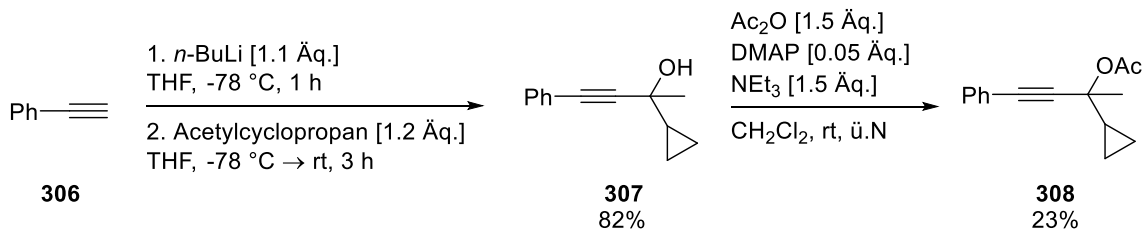




**Abbildung 138:** Katalytische Umsetzung des Cyclopropanderivats **304**.

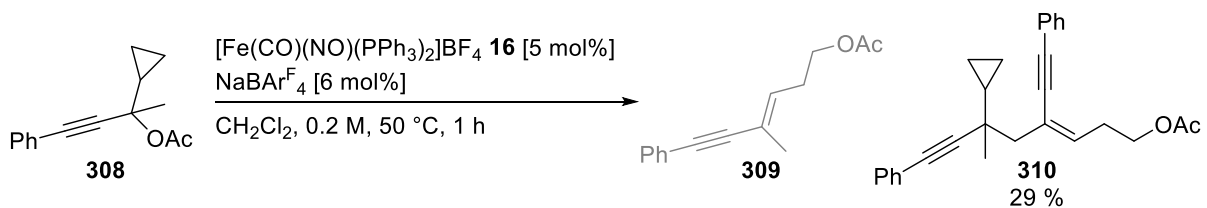
Wie schon die Schwierigkeiten bei der Acylierung zeigten, scheint die acylierte Variante des Substrats **304** relativ instabil zu sein, was erklären würde, weshalb auch bei der katalytischen Umsetzung eine Abspaltung der Esterfunktion zum Alkohol **303** beobachtet wurde.

Um zu überprüfen, ob das, bisher in allen Substraten vorhandene, Eninrückgrat für die erfolgreiche Umlagerung benötigt wird, wurde außerdem das folgende Beispiel **308** synthetisiert (Abb. 139).<sup>[89,90]</sup>



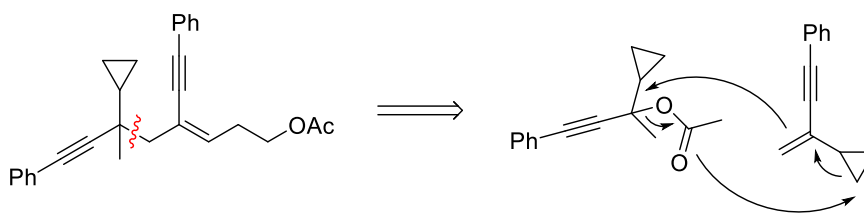
**Abbildung 139:** Synthese des Cyclopropanbausteins **308**.

Auch für dieses Beispiel verlief die Veresterung nur in mäßigen Ausbeuten, wie bereits für die komplexere Variante **299**. Das erhaltene Produkt **308** wurde daraufhin in der Katalyse<sup>[92]</sup> getestet. Abweichend von der erwarteten Struktur **309** ergab sich ein neuartiges Hauptprodukt **310** (Abb. 140).



**Abbildung 140:** Katalyseprodukte der Umsetzung des Cyclopropan **308**.

Diese Strukturgenerierung lässt sich auf die intermolekulare Reaktion des Eliminierungsprodukts mit vorhandenem Startmaterial zurückführen (Abb. 141).



**Abbildung 141:** Intermolekulare Ringöffnungsumlagerung.

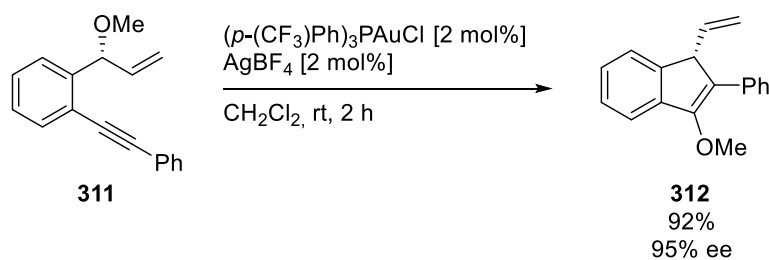
Dabei ist davon auszugehen, dass die Acetatgruppe der Ausgangsverbindung eine Ringöffnung des Cyclopropan bewirkt, wodurch der Ester, unter Ausbildung einer intermolekularen C-C-Bindungsbildung, auf den Eliminierungsbaustein übertragen wird. Die Reaktion scheint hierbei so schnell abzulaufen, dass eine intramolekulare Umlagerung zu **309** verhindert wird. Weitere Untersuchungen innerhalb dieses Themengebiets wurden aus zeitlichen Gründen nicht weiter verfolgt. Diese sollten, neben einer Erweiterung des Substratspektrums für die intra- und intermolekulare Cyclopropanöffnung, eine Überprüfung des Einflusses des Gegenions und der Aktivität verschiedener Fe-Salze in dieser Katalyse umfassen. Zudem ist die Notwendigkeit von  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$  für die Cyclopropanöffnung zu überprüfen.

### 5.3 Aza-Cope-Umlagerung

Neben den typischen Enin-Cycloisomerisierungen, welche in Kapitel 4 umfassend behandelt wurden und aus welchen auch die in den letzten Kapiteln beschrieben Umlagerungsreaktionen entstanden sind, ist beispielweise auch eine Cyclisierung in Abwesenheit der Olefinfunktion möglich.

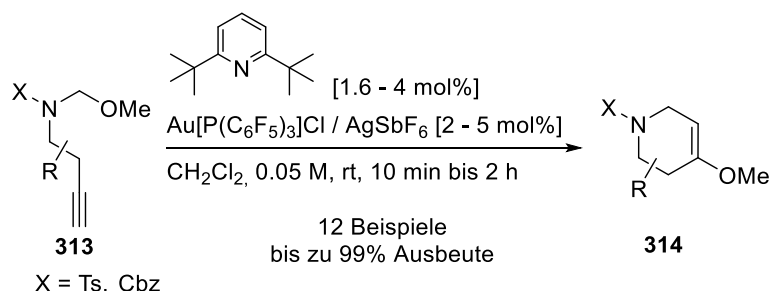
#### 5.3.1 Vorarbeiten

Aufbauend auf der bereits bekannten Pt- oder Pd-katalysierten Alkoxycyclisierung an Alkinen<sup>[109]</sup> beschrieb *Toste* 2006 die Au(I)-katalysierte intramolekulare Carboalkoxylierung von Alkinen (Abb. 142).<sup>[110]</sup>



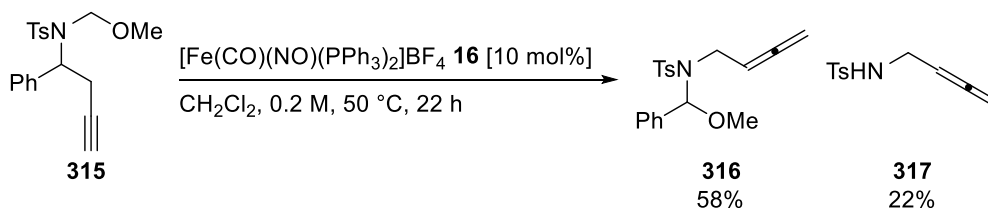
**Abbildung 142:** Au(I)-katalysierte intramolekulare Carboalkoxylierung nach *Toste*.<sup>[110]</sup>

Selbiges Prinzip machte sich auch *Rhee* in der *Aza-Prins*-Cyclisierung mit einem Au(I)-Komplex und 2,6-DBP als Additiv zu Nutze (Abb. 143).<sup>[111]</sup>



**Abbildung 143:** Au(I)-katalysierte *Aza-Prins*-Cyclisierung von *Rhee* mit 2,6-DBP als Additiv.<sup>[111]</sup>

Basierend auf diesen Vorarbeiten und der in der Cycloisomerisierung beobachteten Au(I)-artigen Aktivität des kationischen Fe-Komplexes **16** wurde untersucht, ob eine analoge Reaktivität für diesen Komplex ebenfalls nachgewiesen werden kann. Dabei konnte *Kramm*<sup>[112]</sup> jedoch keine Aktivität bezüglich der Ausbildung des cyclischen *Aza-Prins*-Produkts **314**, sondern eine *Aza-Cope*-Umlagerung zum kinetisch bevorzugten *Aza-Cope*-Produkt **316** nachweisen (Abb. 144).

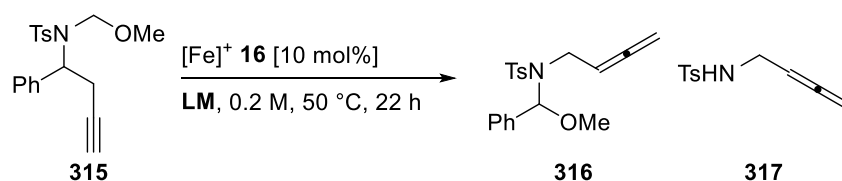


**Abbildung 144:** Reaktionsschema der  $[\text{Fe}]^+$ -katalysierte *Aza-Cope*-Umlagerung nach *Kramm*<sup>[112]</sup>.

Darüber hinaus wurde das Hydrolyseprodukt **317** identifiziert, welches durch die Abspaltung von Benzaldehyd aus dem *Aza-Cope*-Produkt **316** gebildet wird. Analoge Produkte erhielt *Kramm*<sup>[112]</sup> ebenfalls bei dem Austausch von OMe gegen Allylether. Auch *Rhee* konnte in seinem System eine Hydratisierung beobachten, welche jedoch durch die Zugabe von 2,6-DBP vermieden wurde.<sup>[111]</sup> Demzufolge sollte der Einfluss dieses Additiv innerhalb der nachfolgenden Optimierung für den kationischen Komplex **16** ebenfalls überprüft werden.

### 5.3.2 Reaktionsoptimierung

Auf Basis der Ergebnisse von *Kramm*<sup>[112]</sup> wurde zur Maximierung der Hauptkomponentenausbeute zunächst eine Lösungsmitteloptimierung durchgeführt. Die Syntheseroute des Ausgangsmaterials **315** ist in Kapitel 5.3.2 aufgeführt.

**Tabelle 34:** Lösungsmitteloptimierung der Aza-Cope-Umlagerung.

Eintrag <sup>[a]</sup>	Lösungsmittel	316 <sup>[b]</sup>	317 <sup>[b]</sup>	315 <sup>[b]</sup>
1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	57	18	0
2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	19	0
3	THF	0	0	78
4	Et <sub>2</sub> O	3	0	73
5	PhMe	13	26	0
6	MeNO <sub>2</sub> /PhMe (1/7)	13	35	0

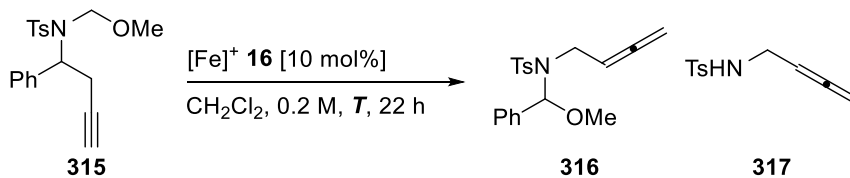
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit Mesitylen (28 µL, 0.2 mmol) als internem Standard bestimmt.

Ein Lösungsmittelscreening (Tab. 34) ergab für etherische Lösungsmittel (Eintrag 3 und 4) näherungsweise keine Umsetzung, was vermutlich durch eine Koordination an den Komplex zu erklären ist. Eine geringe Ausbeutensteigerung konnte für das unpolar aprotische Toluol (Eintrag 5) verzeichnet werden. Jedoch ergab sich zudem eine höhere Präferenz hinsichtlich der Eliminierung von Benzaldehyd. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Katalysators in Toluol wurde zudem Nitromethan (Eintrag 6) zugesetzt. Obwohl der Komplex **16** in diesem Gemisch löslich war, konnte jedoch kein Anstieg in der Ausbeute nachgewiesen werden. Die Zugabe führte mit 35% sogar zu einer höheren Abspaltung von Benzaldehyd. Demgegenüber bewirkte der Einsatz halogener Lösungsmittel (Eintrag 1 und 2) deutlich bessere Resultate. Für DCM ergab sich mit 57% die höchste Ausbeute. Es wurden außerdem 18% des Abspaltungsprodukts **317** nachgewiesen. Marginal geringere Werte wurden mit 1,2-Dichlorethan erhalten.

Aufgrund des Ausbeutemaximums für DCM wurde dieses Solvens für die anschließende Optimierung beibehalten. Ausgehend von den bislang verwendeten 50 °C (Tab. 34, Eintrag 1)

wurde durch die Verringerung der Reaktionstemperatur eine Unterdrückung der Benzaldehydabspaltung angestrebt (Tab. 35).

**Tabelle 35:** Temperaturoptimierung der Aza-Cope-Umlagerung.

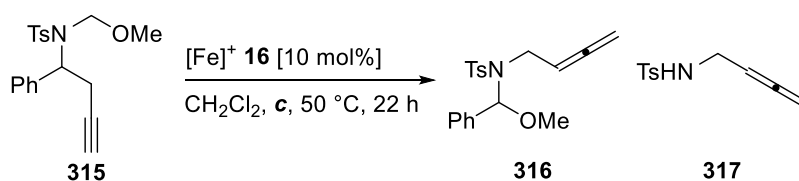


Eintrag <sup>[a]</sup>	T [°C]	316 <sup>[b]</sup>	317 <sup>[b]</sup>	315 <sup>[b]</sup>
1	rt	31	15	28
2	40	42	34	0
3	50	57	18	0

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit Mesitylen (28 µL, 0.2 mmol) als internem Standard bestimmt.

Interessanterweise wurde bei 40 °C (Eintrag 2) trotz ähnlichem Umsatz bereits eine deutlich höhere Eliminierungsrate festgestellt. Bei Raumtemperatur (Eintrag 1) wurde nach 22 h hingegen kein vollständiger Umsatz verzeichnet. So erfolgte die Optimierung der Konzentration weitergehend bei 50 °C (Tab. 36).

**Tabelle 36:** Konzentrationsoptimierung der Aza-Cope-Umlagerung.



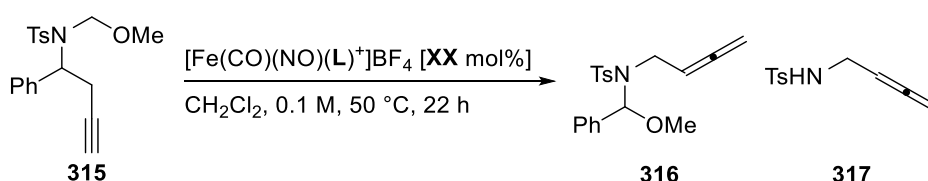
Eintrag <sup>[a]</sup>	Konzentration [M]	316 <sup>[b]</sup>	317 <sup>[b]</sup>	315 <sup>[b]</sup>
1	0.1	64	20	0
2	0.2	57	18	0
3	0.5	47	12	0

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit Mesitylen (28 µL, 0.2 mmol) als internem Standard bestimmt.

Erfreulicherweise bewirkte eine höhere Verdünnung einen Anstieg des Umsatzes, ebenso wie eine Zunahme der Produktmenge. Das bestmögliche Ergebnis wurde demnach mit einer Konzentration von 0.1 M (Eintrag 1) erzielt.

Um den Einfluss verschiedener Liganden auf die Katalyseaktivität in der *Aza-Cope*-Umlagerung zu testen, wurden zwei der in Kapitel 3.2.1 neu synthetisierten Komplexe genutzt (Tab. 37).

**Tabelle 37:** Optimierung des Katalysators und der Katalysatorladung in der *Aza-Cope*-Umlagerung.



Eintrag <sup>[a]</sup>	Ligand	[mol%]	316 <sup>[b]</sup>	317 <sup>[b]</sup>	315 <sup>[b]</sup>
1	(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	64	20	0
2	dppf	10	32	11	40
3	(P( <i>p</i> -OMePh) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	55	34	2
4	(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	67	8	9
5	(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	51	9	29

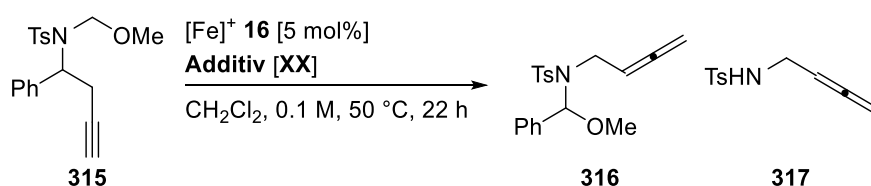
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit Mesitylen (28 µL, 0.2 mmol) als internem Standard bestimmt.

Dabei fiel auf, dass der bidentate dppf-Ligand (Eintrag 2) zu deutlich geringeren Ausbeuten führte, wohingegen der P(*p*-OMePh)<sub>3</sub>-Ligand (Eintrag 3) ähnliche Umsätze zeigte wie der Standardkomplex **16** (Eintrag 1). Neben einer geringeren Produktausbeute ergab sich mit diesem Komplex **65** zudem ein schlechteres Verhältnis zwischen dem eliminierten **317** und dem *Aza-Cope*-Produkt **316**. Demnach wurde im Folgenden weiterhin mit dem Standardkomplex **16** verfahren. Für geringere Katalysatorladungen (Eintrag 4 und 5) konnte ein Maximum bei 5 mol% (Eintrag 4) detektiert werden. In diesem Fall waren jedoch zudem 9% Startmaterial nachweisbar und die Ausbeutedifferenz so gering, dass zur besseren Isolierung eine Katalysatorladung von 10 mol% beibehalten wurde. Zudem könnte so eine vollständige Umsetzung weniger aktiver Substrate besser gewährleistet werden. Unter

Anwendung dieser Bedingungen war für kürzere Reaktionszeiten keine Verringerung der Menge an Hydrolyseprodukt **317** zu beobachten, jedoch wurde auch bei einer Reaktionszeit von drei Tagen kein signifikanter Unterschied in den Produktmengen detektiert. Dies spricht dafür, dass die Menge des Eliminierungsprodukts lediglich auf die enthaltene Wassermenge zurückzuführen ist und längere Reaktionszeiten keine weitere Zersetzung bewirken.

Da *Rhee*<sup>[111]</sup> durch die Zugabe des Additivs 2,6-DBP eine Erhöhung der Produktmenge, sowie die Verhinderung der Hydratisierung erreichen konnte, wurden dieses sowie einige andere Additive getestet (Tab. 38).

**Tabelle 38:** Einfluss von Additiven in der Aza-Cope-Umlagerung.

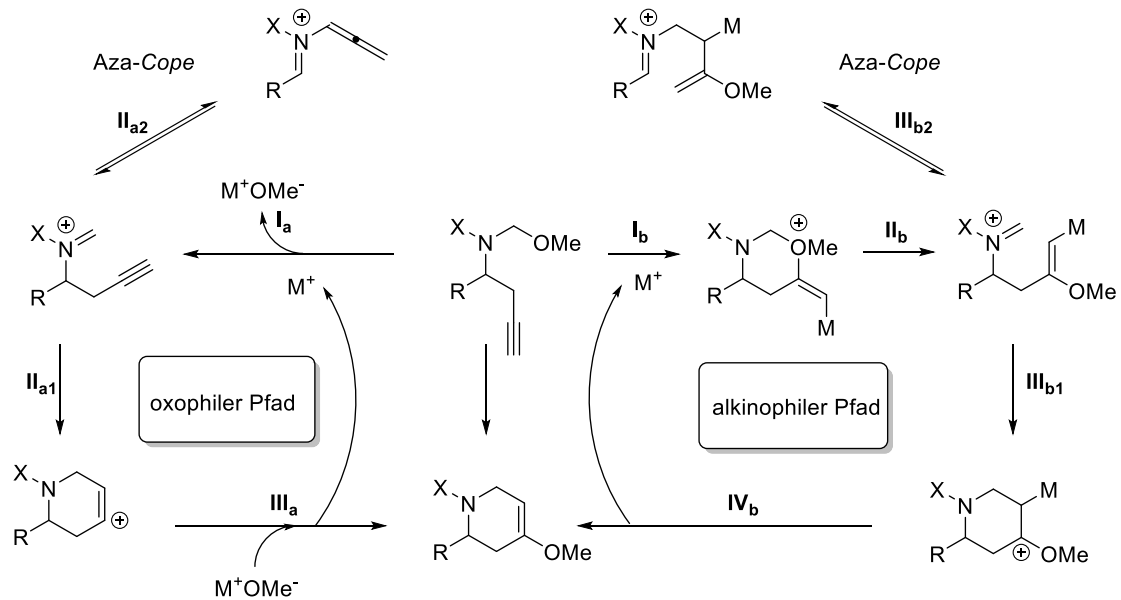


Eintrag <sup>[a]</sup>	Additiv	[Äq.]	316 <sup>[b]</sup>	317 <sup>[b]</sup>	315 <sup>[b]</sup>
1		0.08	<1	<1	95
2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	58	23	5
3	Molsieb 4 Å	-	8	<1	46
4	MeOH	2	3	36	37

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> mit Mesitylen (28 µL, 0.2 mmol) als internem Standard bestimmt.

Entgegen der Erwartungen war mit dem basischen Additiv 2,6-DBP (Eintrag 1) kein Umsatz detektierbar, weshalb anzunehmen ist, dass damit eine Deaktivierung des Katalysators bewirkt wird. Auch trocknende Reagenzien (Eintrag 2 und 3) ergaben eine Verschlechterung des Reaktionsverlaufs. Im Fall von Molsieb (Eintrag 3) kam die Reaktion geradewegs zum Erliegen. Analoge Beobachtungen wurden von *Rhee*<sup>[111]</sup> bezüglich der Verwendung von Molekularsieb zur Entfernung von H<sub>2</sub>O beschrieben. Demnach scheint die Anwesenheit von H<sub>2</sub>O für die erfolgreiche Umlagerung unumgänglich zu sein, jedoch gleichzeitig die Hydrolyse zu bedingen. Die Untersuchung von Methanol als Additiv (Eintrag 4) ergibt sich aus der

Betrachtung des von *Rhee* beschriebenen Reaktionsmechanismus für die Cycloisomerisierung von gemischten N,O-Acetalen. Dabei ist, dem oxophilen Pfad folgend, von einer OMe-Abspaltung (**I<sub>a</sub>**) mit anschließender Addition (**III<sub>a</sub>**) auszugehen (Abb. 145).<sup>[111]</sup>



**Abbildung 145:** Mögliche Reaktionspfade für die Aza-Prins-Cyclisierung nach *Rhee*.<sup>[111]</sup>

Da für den kationischen Komplex der von *Rhee*<sup>[111]</sup> beschriebene Reaktionspfad in Richtung des Aza-Cope-Produkts (**II<sub>a2</sub>**) mit anschließender Addition der OMe-Einheit für die erhaltenen Produkte **316** und **317** plausibel erscheint, wurde bei Methanolzugabe eine Verbesserung der Ausbeute erhofft. Tatsächlich wurde unter diesen Bedingungen jedoch eine deutliche Verringerung des Umsatzes verzeichnet, wobei beinahe exklusiv das Eliminierungsprodukt **317** gebildet wurde.

### 5.3.3 Substratsynthese

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen sollten anschließend weitere Substrate umgesetzt werden. Dazu wurde der Rest R entsprechend der Route in Abbildung 146 variiert.



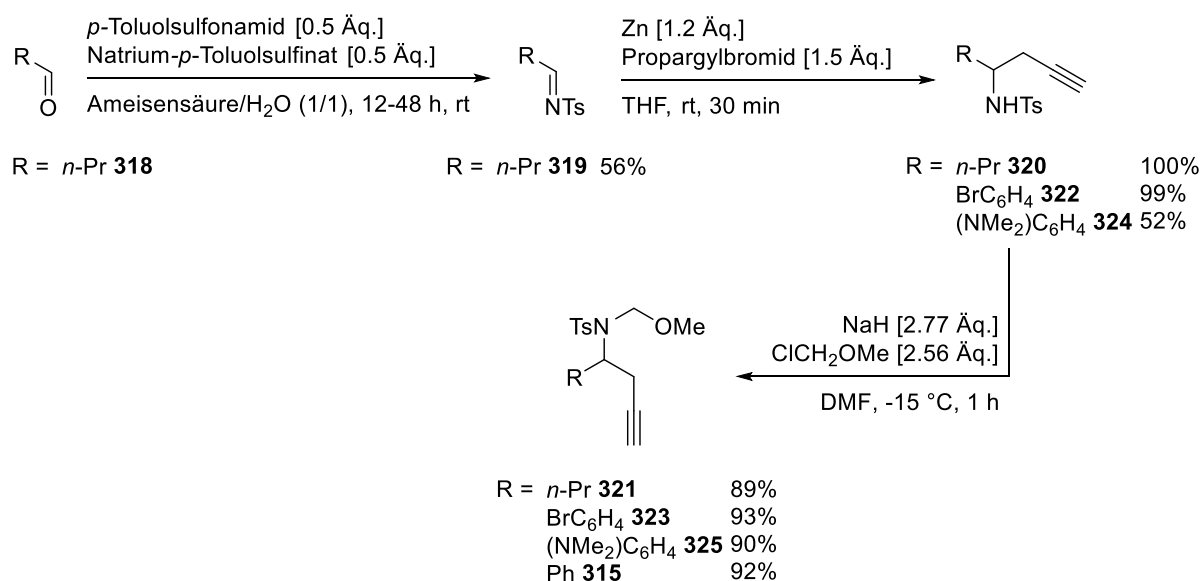
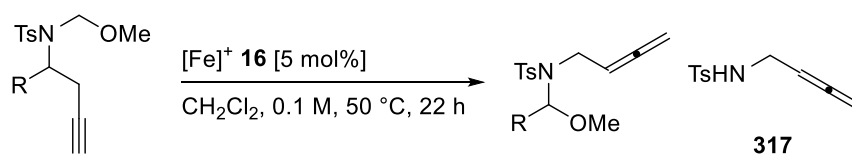


Abbildung 146: Darstellung verschiedener Alkinsubstrate.

Zur Einführung unterschiedlicher Reste R wurde ausgehend von dem gewählten Aldehyd mit Hilfe von *p*-Toluolsulfonamid und Natrium-*p*-Toluolsulfinat das entsprechende Tosylimin gebildet.<sup>[113]</sup> Anschließend wurde die Propargyleinheit mittels *Barbier*-Reaktion<sup>[114,115]</sup> eingeführt und das Homopropargylamin unter basischen Bedingungen mit MOM-Chlorid zum gewünschten Produkt umgesetzt<sup>[111]</sup>. Da einige Vorstufen der Substrate im Arbeitskreis verfügbar waren, wurde nicht für alle Beispiele die gesamte Route vollzogen. Alle durchgeführten Stufen konnten jedoch in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. In der letzten Stufe ergaben sich für alle Präparate exzellente Ausbeuten von etwa 90%.

#### 5.3.4 Katalyseprodukte

Die so erhaltenen Produkte wurden anschließend unter den optimierten Reaktionsbedingungen umgesetzt (Tab. 39).

**Tabelle 39:** Substratspektrum der Fe-katalysierten Aza-Cope-Umlagerung.

Eintrag <sup>[a]</sup>	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>[b]</sup>	<b>317</b> <sup>[b]</sup>
1 <sup>[c]</sup>	<b>315</b> (R = Ph)	<b>316</b> (R = Ph)	64%	20%
2	<b>323</b> (R = BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	<b>326</b> (R = BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	52% (41%)	10%
3	<b>325</b> (R = (NMe <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	<b>327</b> (R = (NMe <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	-	-
4	<b>320</b> (R = <i>n</i> -Pr)	<b>328</b> (R = <i>n</i> -Pr)	-	80% (78%)

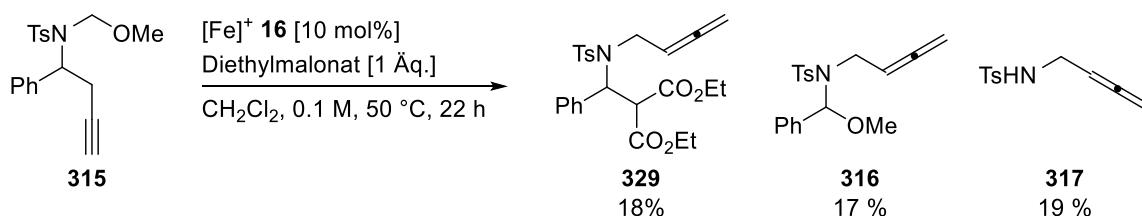
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] <sup>1</sup>H-NMR-Ausbeute und isolierte Ausbeute in Klammern. [c] 0.2 mmol Maßstab.

Im Vergleich zu dem unbromierten Aromaten **315** (Eintrag 1) wurde bei Bromsubstitution eine Abnahme der Reaktivität beobachtet (Eintrag 2). Neben 52% des Aza-Cope-Produkts **326** und 10% des Eliminierungsprodukts **317** wurden zudem 20% des Ausgangsmaterials nachgewiesen. Dennoch ist anzunehmen, dass durch längere Reaktionszeiten eine ähnlich gute Ausbeute erzielt werden könnte. Im Falle von R = (NMe<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> wurde das Startmaterial **325** quantitativ nachgewiesen (Eintrag 3). Bei der Übertragung der Reaktion auf ein aliphatisch-substituiertes Substrat **320** (Eintrag 4) wurde hingegen lediglich das Eliminierungsprodukt **317** nachgewiesen. Dieser Verlauf zeigt, dass die Abspaltung von aliphatischen Aldehyden im Vergleich zu aromatischen in diesem System deutlich begünstigt wird und unabhängig von der enthaltenen Wassermenge eintritt. Eine Erweiterung des Substratspektrums konnte innerhalb dieses Themengebiets aus zeitlichen Gründen nicht weiter verfolgt werden.

### 5.3.5 Mechanistische Untersuchungen

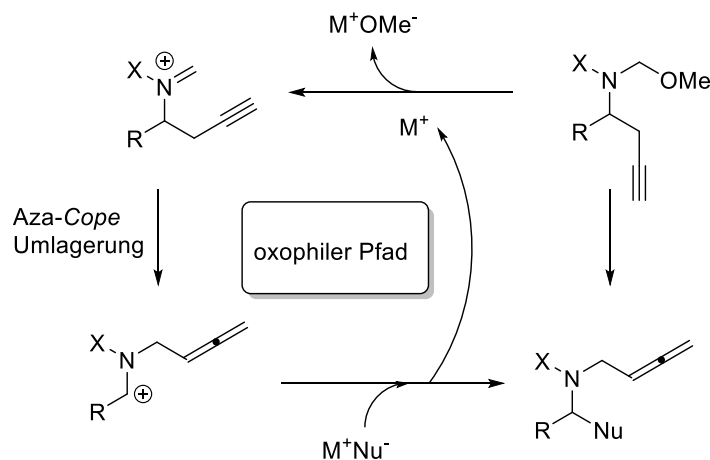
Wie bereits beschrieben postulierte *Rhee* für seine Aza-Prins-Cyclisierung die Möglichkeit zweier unterschiedlicher Reaktionsmechanismen (Kapitel 5.3.2, Abb. 145).<sup>[111]</sup> Da im Falle des kationischen Komplexes **16** ausschließlich ein Aza-Cope-Produkt abgeleitetes Produkt gebildet wird, ist hierbei von einem oxophilen Reaktionspfad auszugehen. Für diesen Pfad postulierte *Rhee*<sup>[111]</sup> eine durch die Abspaltung von OMe<sup>-</sup> erzeugte Zwischenspezies, die

anschließend in das Aza-Cope-Produkt überführt wird. Ausgehend von dieser Spezies müsste demnach eine erneute Addition von  $\text{OMe}^-$  das beobachtete Produkt ergeben. Die Zugabe eines anderen Nukleophils sollte folglich einen Austausch gegen die OMe-Gruppe bewirken. Um diese These zu überprüfen, wurde die Reaktion mit Diethylmalonat umgesetzt (Abb. 147).



**Abbildung 147:** Umsetzung von **315** mit Diethylmalonat als Additiv.

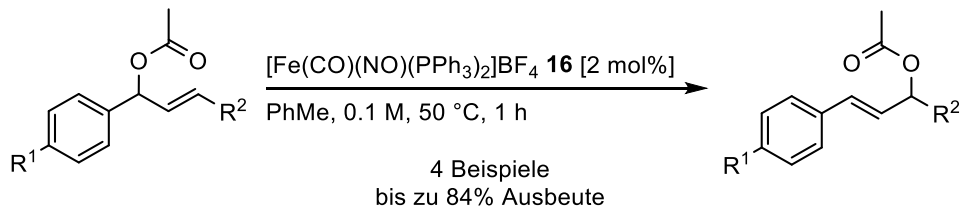
Neben 30% Startmaterial wurde dabei ein äquimolares Verhältnis der Produkte **329** und **316** nachgewiesen. Die Isolierung des Diethylmalonatprodukts **329** legt nahe, dass ein Austausch der Methoxygruppe stattfindet. Demnach wird ein zu *Rhee*<sup>[111]</sup> analoger oxophiler Reaktionsmechanismus für diese Art von Reaktion angenommen (Abb. 148).



**Abbildung 148:** Mechanismenvorschlag der  $[\text{Fe}]^+$ -katalysierten Aza-Cope-Umlagerung analog zu *Rhee*.<sup>[111]</sup>

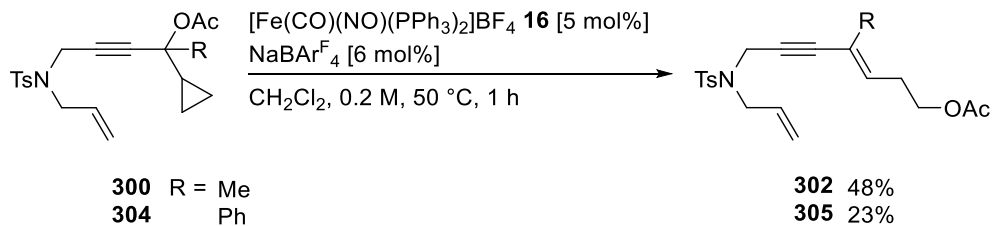
#### 5.4 Zusammenfassung

Zusammengefasst konnten innerhalb dieses Kapitels erste Untersuchungen bezüglich der allylischen Umlagerung, sowie der Öffnung von Cyclopropanen unter Einsatz des kationischen Komplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** angestellt werden. Da analoge Reaktivitäten bereits für verschiedene Au(I)-Komplexe bekannt sind,<sup>[48,105]</sup> konnten anhand dieser Reaktionen erste Indizien bezüglich weiterer Au(I)-artiger Reaktivitäten gefunden werden. Im Falle der Umlagerungsreaktion wurden, nach erfolgter Optimierung, vier Beispiele mit Ausbeuten von bis zu 84% erreicht (Abb. 149).



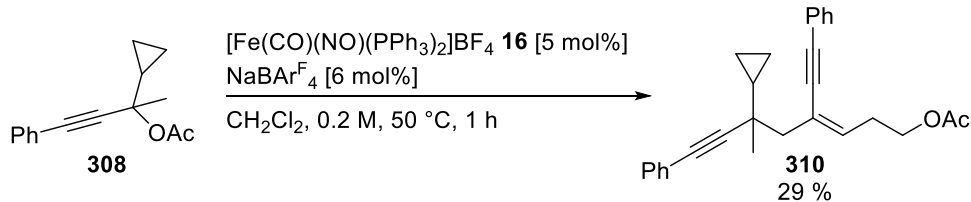
**Abbildung 149:** Allgemeine Reaktionsgleichung für die allyliche Umlagerung.

Darüber hinaus war die Ausbildung von intra- und sogar intermolekularen Cyclopropanöffnungsprodukte nachweisbar. Die intramolekulare Öffnung wurde an zwei Beispielen beobachtet (Abb. 150).



**Abbildung 150:** Intramolekulare Cyclopropanöffnung.

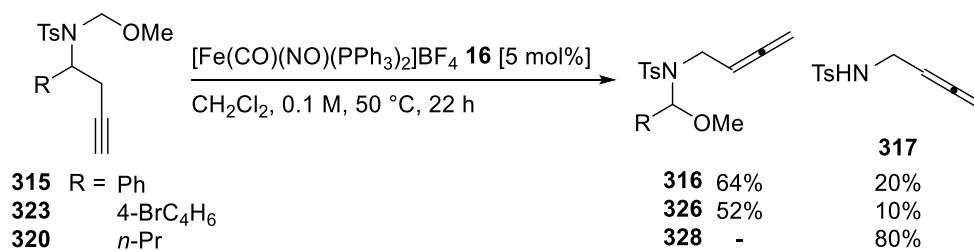
Die Entfernung der Tosylamideinheit führte dagegen sogar zur Ausbildung einer komplexeren Struktur (Abb. 151).



**Abbildung 151:** Intermolekulare Cyclopropanöffnung.

Da für die Entstehung dieses Produktes von einer intermolekularen Cyclopropanöffnung aus dem olefinischen Eliminierungsprodukt und dem Acetat **308** ausgegangen wird, wäre mit dieser Methode auch die Knüpfung neuer C-C-Bindungen durch die Reaktion eines Cyclopropanacetats mit diversen Olefinen denkbar.

Des Weiteren wurden aufbauend auf den Resultaten von *Kramm*<sup>[112]</sup> erste Untersuchungen bezüglich der *Aza-Cope*-Umlagerung für Alkylsubstrate angestellt (Abb. 152).

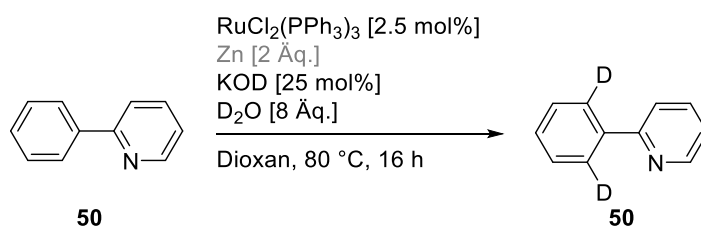


**Abbildung 152:** <sup>1</sup>H-NMR Ausbeuten der Aza-Cope-Umlagerungsprodukte.

Dabei konnte an drei Beispielen eine gute Reaktivität in Richtung der entsprechenden Allensubstrate bzw. deren Hydrolyseprodukte aufgezeigt werden. Für aliphatische Reste konnte eine gezielte Synthese von **317** erreicht werden, wohingegen eine höhere Stabilität im Hinblick auf aromatische Reste die Isolierung der Allen-N,O-Acetale erlaubte.

## 6 Ruthenium-katalysierte C-H-Aktivierung

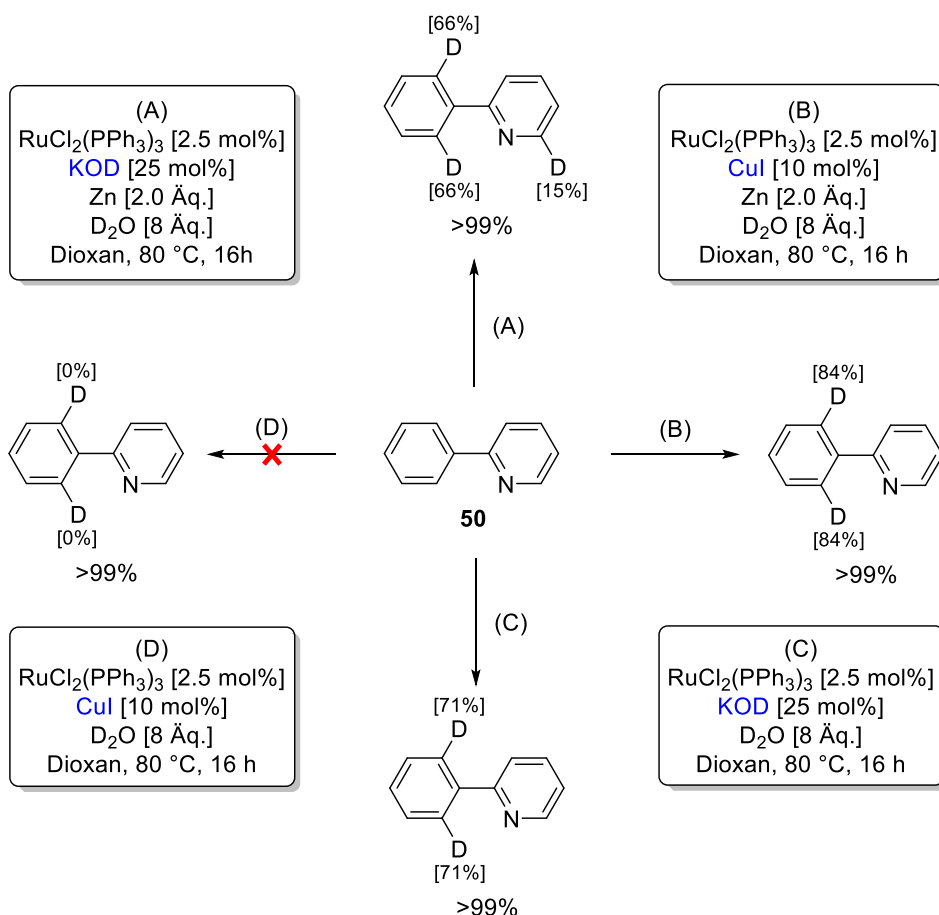
Neben den bisher behandelten C-C-Aktivierungen, welche neuartige Beispiele für den effizienten Aufbau komplexer Kohlenstoffgrundgerüste aufgezeigt haben, stellt auch die C-H-Aktivierung zur Funktionalisierung der so erhaltenen Kohlenstoffgerüste eine interessante Reaktionsklasse dar. Die formal einfachste Art der Aktivierung ist dabei der Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium. In der Medizin ist diese Form der C-H-Aktivierung im Hinblick auf die Untersuchung von Biosynthesewegen und Metabolismen von Interesse<sup>[67]</sup>, wohingegen sie in der organischen Chemie die Aufklärung von Reaktionsmechanismen erlaubt. Aufgrund der Relevanz dieses Themengebiets wurde, anhand der Ergebnisse meiner Bachelorarbeit<sup>[77]</sup> zum Thema C-H-Aktivierung mit dem Ru-Katalysator  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  unter Verwendung von KOD und  $\text{D}_2\text{O}$  (Abb. 153), sowie den Vorarbeiten von Scholz<sup>[78]</sup>, ein gemeinsames Forschungsprojekt zum selektiven D/H-Austausch mit Eisele eingeleitet.<sup>[116]</sup>



**Abbildung 153:** *Ortho*-selektive Ru(II)-katalysierte Deuterierung von 2-Phenylpyridin **50**.

Die Additiv-gesteuerte Reduktionsselektivität des dabei verwendeten Katalysatorsystems wurde bereits von Belger und Schabel untersucht. Wie in der Einleitung gezeigt, konnte dabei für den Zusatz von  $\text{CuI}$  eine chemoselektive Reduktion von Alkinen unter Anwesenheit einer Carbonylfunktion beobachtet werden, wohingegen mit  $\text{KOH}$  eine selektive Carbonylreduktion in Gegenwart von Alkineinheiten gelang.<sup>[76]</sup> Da in diesem Modell der Transfer von Wasserstoff verwirklicht werden konnte, sollte die Übertragbarkeit auf Deuterium unter Verwendung der deuterierten Analoga  $\text{D}_2\text{O}$  und KOD weiter ausgebaut werden. Im Gegensatz zu vielen bekannten Deuterierungsmethoden wäre hierbei weder  $\text{D}_2$ -Gas, noch der Einsatz von deuterierten Lösungsmitteln, sondern lediglich eine überstöchiometrische Zugabe der Deuterierungsquelle unter milden Reaktionsbedingungen erforderlich. Dieses Konzept bildete die Grundlage für die nachfolgende Entwicklung einer selektiven, additiv-gesteuerten C-H-Deuterierung. Die beiden Protokolle werden im Folgenden als KOD/Zn- bzw.  $\text{CuI}$ -Protokoll bezeichnet.

Einleitend wurde innerhalb der vorliegenden Arbeit, für das bereits in meiner Bachelorarbeit<sup>[77]</sup> aufgezeigte Beispiel 2-Phenylpyridin **50** erprobt, ob neben dem bereits etablierten KOD-Protokoll (A) auch das CuI-Protokoll (B) zur Deuterierung genutzt werden kann. Auch die Notwendigkeit von Zink (C bzw. D) für eine erfolgreiche Deuterierung wurde überprüft (Abb. 154).

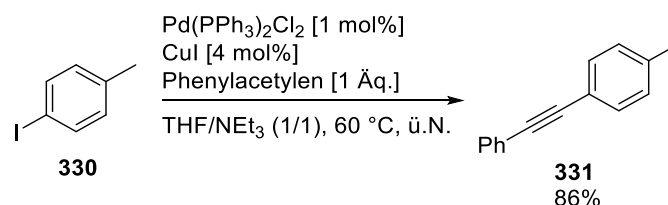


**Abbildung 154:** Vergleich der KOD- und CuI-Protokolle.

Bei Abwesenheit von Zink konnten mit dem KOD-Protokoll (C) sogar deutlich höhere Selektivitäten und eine Erhöhung des Deuterierungsgrades in der *ortho*-Deuterierung ermöglicht werden. Im Falle des CuI-Protokolls (B und D) zeigte sich hingegen die Notwendigkeit von Zink als Additiv für eine erfolgreiche C-H-Aktivierung. Am Beispiel von 2-Phenylpyridin **50** ergab dieses Protokoll (B) dafür jedoch den besten Deuterierungsgrad bei selektiver *ortho*-Deuterierung. Es wurde zudem nachgewiesen, dass eine Durchführung in THF-d<sub>8</sub> anstelle von undeutertem Dioxan, keinen merklichen Unterschied in den Deuterierungsgraden bewirkte. So wurde mit dem CuI-Protokoll in THF-d<sub>8</sub> ein H/D-Austausch von 87% bei quantitativer Ausbeute erhalten.

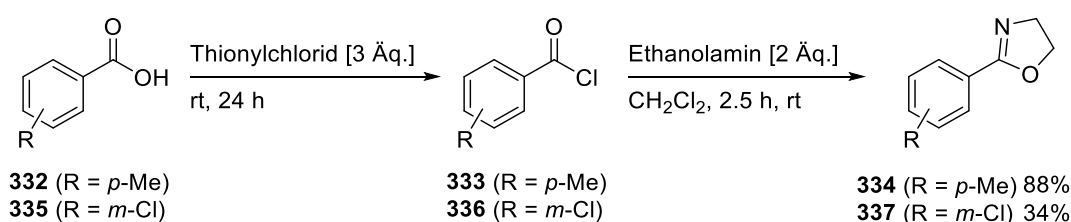
## 6.1 Substratsynthese

Da sich für das Modellsubstrat **50** somit beide Protokolle bewährt hatten, sollte zudem die Möglichkeit einer reduktiven Deuterierung untersucht werden. Dazu wurde das funktionalisierte Tolanderivat 1-Methyl-4-(phenylethynyl)benzol **331** synthetisiert (Abb. 155).



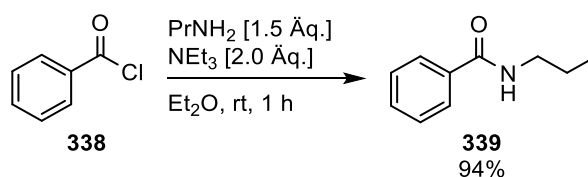
**Abbildung 155:** Sonogashira-Kupplung von 4-Tolyliodid **330** und Phenylacetylen.

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von *Belger* und *Schabel*<sup>[76]</sup> um **331** mittels *Sonogashira*-Kupplung in einer Ausbeute von 86% zu erhalten. Zur weitergehenden Untersuchung der *ortho*-Deuterierung am Aromaten wurden außerdem die Oxazoline **334** und **337** der Literatur entsprechend<sup>[117]</sup> dargestellt (Abb. 156).



**Abbildung 156:** Oxazolinsynthese für R = *p*-Me, *m*-Cl.

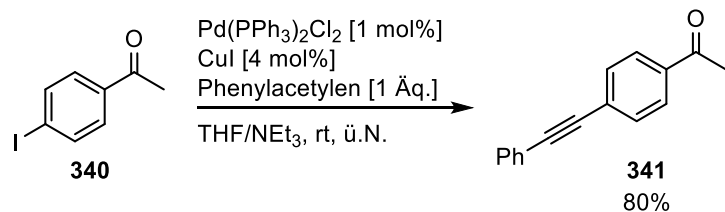
Die isolierte Ausbeute des chlorierten Oxazolins **337** war hierbei deutlich geringer, als die der methylierten Variante **334**. Daneben wurde auch die nicht cyclische, abgeleitete Variante *N*-(*n*-Propyl)benzamid **339** dargestellt (Abb. 157).<sup>[118]</sup>



**Abbildung 157:** Darstellung von *N*-(*n*-Propyl)benzamid **339**.

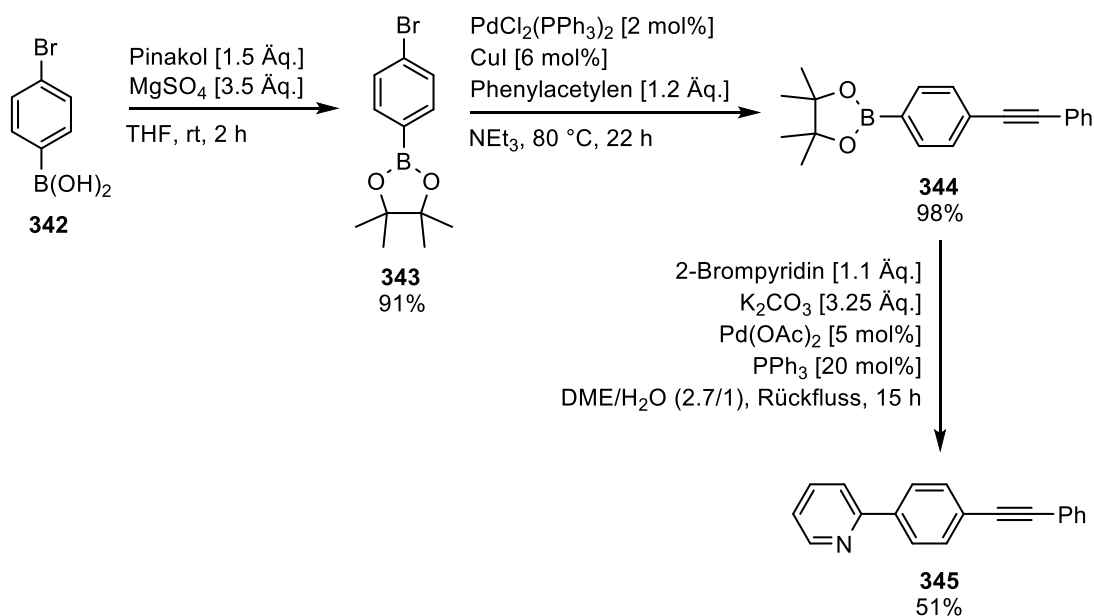
Um die protokollabhängige Chemoselektivität der Deuterierung gegenüber Keton-, Alkin- und Pyridinfunktion zu überprüfen, wurden außerdem Beispiele mit gemischt funktionalen Einheiten aufgebaut. Als Paradebeispiel für die Differenzierung zwischen Keton- und Alkinfunktion sollte das, entsprechend einer arbeitskreisinternen Vorschrift<sup>[76]</sup> hergestellte, Substrat **341** dienen (Abb. 158).





**Abbildung 158:** Darstellung von 4-(Phenylethynyl)acetophenon **341**.<sup>[76]</sup>

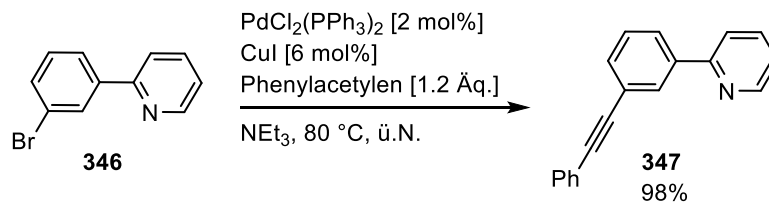
Zur Untersuchung der Deuterierungsselektivität einer nicht reduzierbaren, dirigierenden Pyridinfunktion in Anwesenheit einer Alkinfunktion, erfolgte außerdem die Darstellung von Substrat **345** (Abb. 159).



**Abbildung 159:** Syntheseroute für die Darstellung von 2-(4-(2-Phenylethynyl)phenyl)pyridin **345**

Dazu wurde die bromierte Borsäure **342** im ersten Schritt zunächst in das entsprechende Pinakolboran **343** überführt, um eine Erhöhung der Aktivität in der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung zu erreichen. Davon ausgehend wurde das Alkin **344** mittels *Sonogashira*-Kupplung<sup>[119]</sup> dargestellt und mit 2-Brompyridin eine *Suzuki-Miyaura*-Kupplung<sup>[120]</sup> durchgeführt. Das Produkt **345** ergab sich im Zuge der dreistufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 45%.

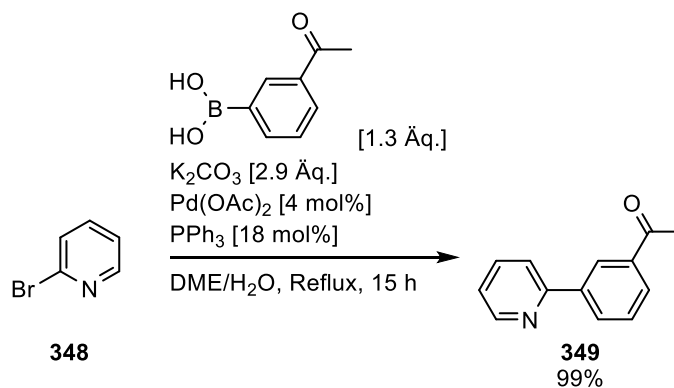
Darüber hinaus wurde die analoge *meta*-substituierte Variante **347** dargestellt, um den Einfluss dirigierender Effekte zu untersuchen und eine Unterscheidbarkeit der aromatischen *ortho*-Positionen zu erreichen (Abb. 160).<sup>[119]</sup>



**Abbildung 160:** Sonogashira-Kupplung zur Synthese von 2-(3-(Phenylethynyl)phenyl)pyridin **347**.

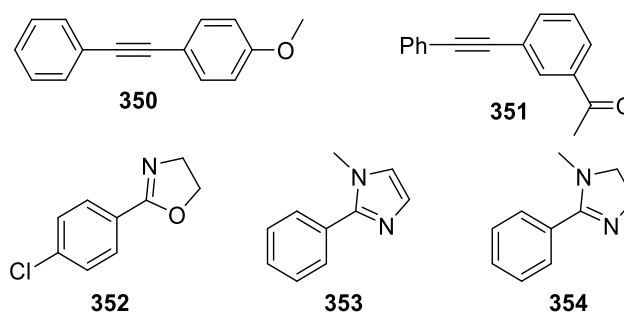
Diese Verbindung **347** wurde nach erfolgter *Sonogashira*-Kupplung des Bromids **346** mit Phenylacetylen in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert.

Neben den eben beschriebenen bifunktionellen Alkin-Verbindungen **341**, **345** und **347** war auch ein Vergleich der konkurrierenden dirigierenden Eigenschaften der Pyridin- und Ketoneinheit von Interesse. Dazu wurde das 1-(3-(Pyridin-2-yl)phenyl)ethan-1-on **349** mittels *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung in exzellenten Ausbeuten aufgebaut (Abb. 161).<sup>[120]</sup>



**Abbildung 161:** Suzuki-Miyaura-Kupplung zum Aufbau von 1-(3-(Pyridin-2-yl)phenyl)ethan-1-on **349**.

Der Vollständigkeit halber sind die weiteren, innerhalb des Projekts, von *Eisele* synthetisierten Verbindungen im Folgenden aufgeführt (Abb. 162).<sup>[116]</sup>



**Abbildung 162:** Im Rahmen des Forschungsprojekts von *Eisele* synthetisierte Verbindungen.<sup>[116]</sup>

## 6.2 Synthese von Referenzverbindungen

Zur eindeutigen Quantifizierung der Deuterierungsgrade wurden außerdem die, bis dato nicht literaturbekannten Reduktionsprodukte, durch die Verwendung der protonierten Reagenzien KOH und H<sub>2</sub>O nach dem CuI-Protokoll synthetisiert (Abb. 163).

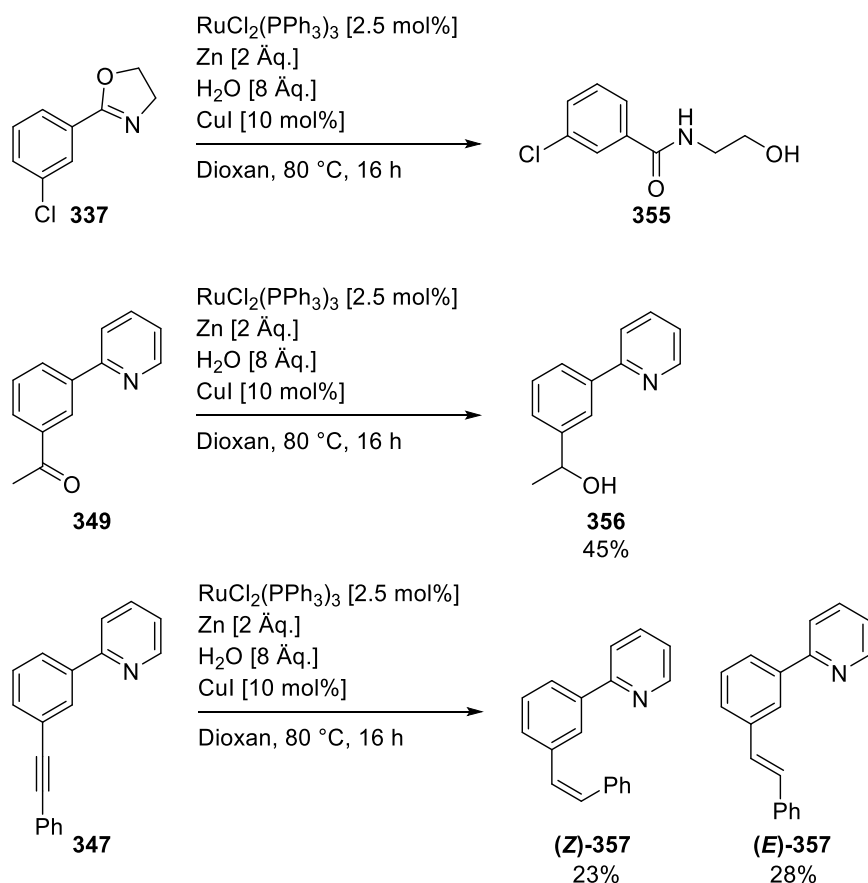


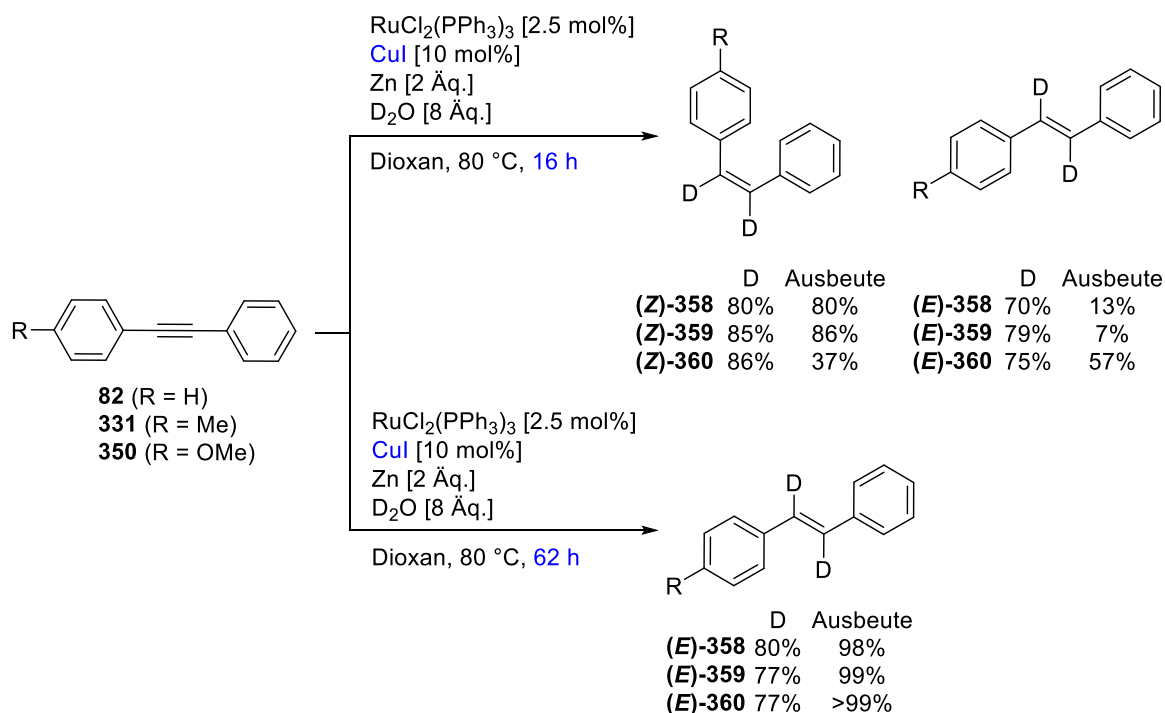
Abbildung 163: Synthese nicht literaturbekannter Referenzverbindungen.

## 6.3 Katalyseprodukte

Die vorgestellten Substrate wurden im Folgenden mit Hilfe des KOD/(Zn)- bzw. CuI-Protokolls umgesetzt. Dabei wurde alle in diesem Unterkapitel vorgestellten Katalysen im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. Ausbeuten und Deuterierungsgrade wurden stets durch <sup>1</sup>H-NMR Integration mit Mesitylen bzw. in wenigen Fällen Nitromethan, als internem Standard bestimmt. Zur besseren Übersicht des Gesamtprojekts sind im Folgenden auch die von *Eisele* erhaltenen Ergebnisse aufgeführt. Sämtliche von *Eisele* durchgeführte Reaktionen sind entsprechend gekennzeichnet.<sup>[116]</sup>

Zum Aufbau des Substratspektrums wurden als einfachste Beispiele zunächst die verschiedenen Alkine getestet. Entsprechend der bereits bekannten Selektivität<sup>[76]</sup> war hier,

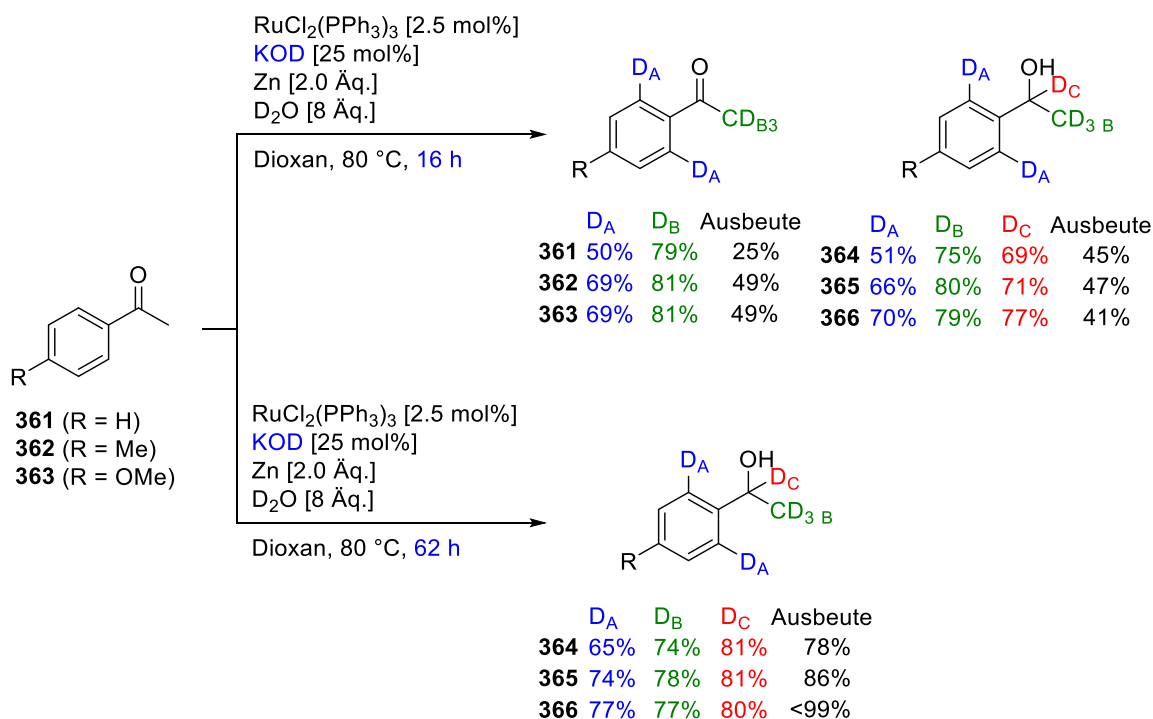
unter Verwendung des CuI-Protokolls, lediglich eine reduktive Deuterierung der Alkineinheit zu erwarten. Dies konnte in der Tat anhand von  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie bestätigt werden. Jedoch spielte für die Ausbeute der zu isolierenden Alkene, die Reaktionszeit hierbei eine entscheidende Rolle (Abb. 164).



**Abbildung 164:** Ru-katalysierte reduktive Deuterierung von Alkinen mittels CuI-Protokoll nach 16 h und 62 h.

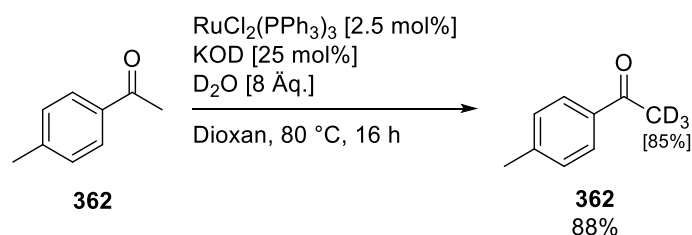
Mit Tolan **82** wurde nach 16 h das (*Z*)-Alken (**Z**)-358 in einer Ausbeute von 80% und einem Deuterierungsgrad von 80% erhalten. Demgegenüber verfügte das (*E*)-Alken (**E**)-358 über eine Deuterierung von 70% bei 13% Ausbeute. Für längere Reaktionszeiten wurde ausschließlich das (*E*)-Isomer (**E**)-358 mit äquivalenten Deuterierungsgraden von 80% nachgewiesen, was eine vorgeschaltete reduktive Deuterierung mit nachfolgender Isomerisierung zum (*E*)-Olefin nahe legt. Analoge Beobachtungen ergaben sich auch für 4-(Phenylethynyl)toluol **331** und 4-(Phenylethynyl)anisol **350**. Ein Vergleich des prozentualen H/D-Austauschs verdeutlicht, dass sich nach 62 h die Ausbeuten, ebenso wie die Deuterierungsgrade, substituentenunabhängig verhalten. In allen Fällen wurden quasi identische Werte erhalten. Die Betrachtung der Produkte nach 16 h zeigt jedoch unterschiedliche (*E*)/(*Z*)-Verhältnisse. Für R = H, Me sind sie relativ ähnlich, wohingegen eine deutlich schnellere Isomerisierung im Falle von R = OMe erkennbar ist. Demnach scheinen die Substituenten lediglich einen Effekt auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit, nicht jedoch auf das Endresultat auszuüben.

Als zweiter Bereich der reduktiven Deuterierung wurde die Reduktion von Ketofunktionen mit dem KOD/Zn-Protokoll anhand simpler Ketonderivate von *Eisele* getestet (Abb 165).<sup>[116]</sup>



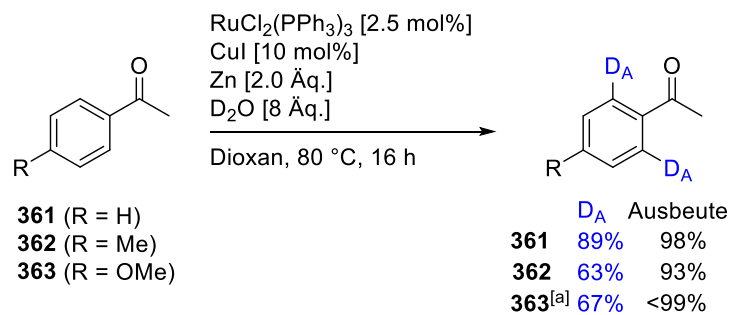
**Abbildung 165:** Reaktionszeitabhängige Deuterierung diverser Acetophenone mit dem KOD/Zn-Protokoll nach *Eisele*.<sup>[116]</sup>

Nach 16 h ergab sich für alle drei Beispiele unter KOD/Zn-Bedingungen ein Produktgemisch aus dem *ortho*-deuterierten Keton und dem daraus reduzierten Alkohol. Da die aromatischen, sowie die Keto-Enol-induzierten Deuterierungsgrade bei beiden Produkten nahezu identisch sind, ist von einer initialen Deuterierung dieser Positionen mit anschließender Kettoreduktion auszugehen. Für längere Reaktionszeiten erfolgt lediglich ein geringer Zuwachs des Deuterierungsgrades, jedoch wird nach 62 h eine vollständige Reduktion zur Alkoholspezies erreicht. Da in Abwesenheit von Zink ausschließlich die Keto-Enol-induzierte Deuterierung beobachtet wurde, scheint für die aromatische Deuterierung derartiger Substrate, der Einsatz von Zink unumgänglich zu sein (Abb. 166).



**Abbildung 166:** Deuterierung von *p*-Methylacetophenon **362** nach dem KOD-Protokoll.

Um die selektive Deuterierung des CuI-Protokolls unter Beibehaltung einer Carbonylfunktion mit D<sub>2</sub>O zu überprüfen, wurden die Ketone zudem wie folgt umgesetzt (Abb. 167).

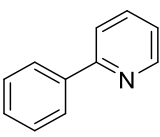
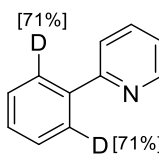
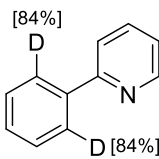
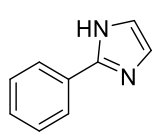
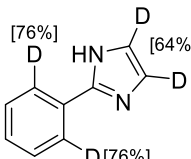
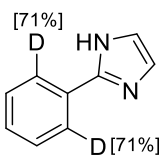


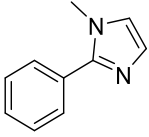
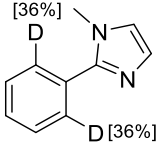
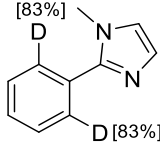
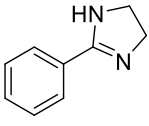
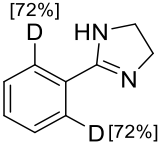
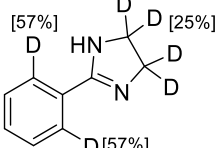
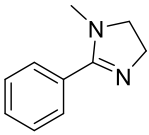
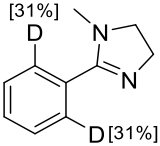
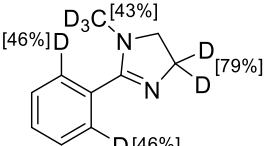
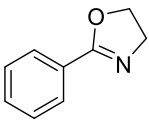
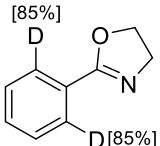
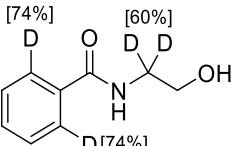
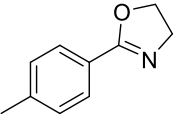
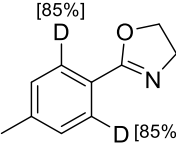
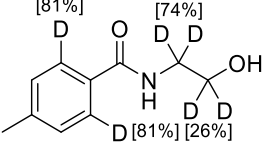
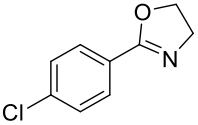
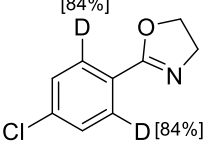
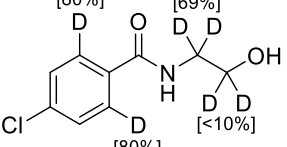
[a] von Eisele durchgeführt<sup>[116]</sup>

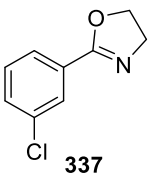
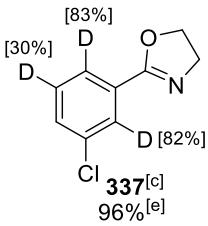
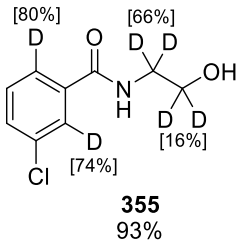
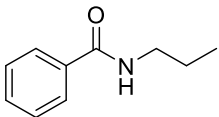
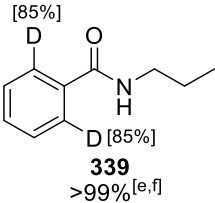
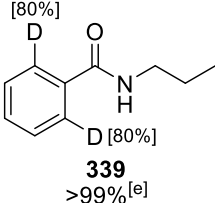
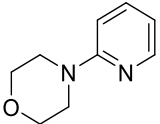
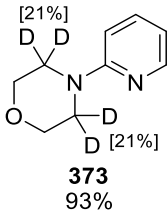
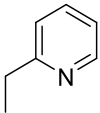
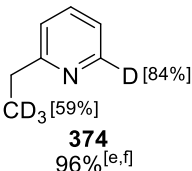
**Abbildung 167:** Deuterierung diverser Acetophenone nach dem CuI-Protokoll.

In der Tat wurde dabei eine *ortho*-selektive Deuterierung am Aromaten mit hohem Deuterierungsgrad und sehr guten Ausbeuten ohne Reduktion der Ketofunktion verzeichnet. Demnach konnte für die Acetophenonderivate sowohl mit dem KOD-Protokoll, als auch mit dem CuI/Zn-Protokoll eine *ortho*-selektive Deuterierung am Aromaten festgestellt werden, wobei unter Verwendung von KOD anschließend das Keton reaktiv deuteriert wurde. Wie bereits in Abbildung 154 zu Beginn dieses Kapitels dargelegt wurde, konnte diese Reaktivität auch für 2-Phenylpyridin **50** beobachtet werden. Basierend auf diesen Resultaten wurden daraufhin einige strukturell ähnliche Substrate unter den Bedingungen der beiden Protokolle umgesetzt (Tab. 40).

**Tabelle 40:** Substratspektrum und Katalyseprodukte der katalytischen Deuterierung.

Eintrag	Substrat	KOD-Protokoll <sup>[a]</sup>	CuI-Protokoll <sup>[b]</sup>
1	 <b>50</b>	 <b>50</b> >99%	 <b>50</b> >99%
2	 <b>367</b>	 <b>367</b> >99%	 <b>367</b> <sup>[c]</sup> 41%

Eintrag	Substrat	KOD-Protokoll <sup>[a]</sup>	CuI-Protokoll <sup>[b]</sup>
3	 <p><b>353</b></p>	 <p><b>353</b> 84%</p>	 <p><b>353</b><sup>[c]</sup> 50%</p>
4	 <p><b>368</b></p>	 <p><b>368</b><sup>[c]</sup> 97%</p>	 <p><b>368</b> &gt;99%</p>
5	 <p><b>354</b></p>	 <p><b>354</b> 74%<sup>[d]</sup></p>	 <p><b>354</b> 83%<sup>[d]</sup></p>
6	 <p><b>369</b></p>	 <p><b>369</b> &gt;99%</p>	 <p><b>370</b> 69%<sup>[e]</sup></p>
7	 <p><b>334</b></p>	 <p><b>334</b> 83%<sup>[e]</sup></p>	 <p><b>371</b><sup>[c]</sup> 98%</p>
8	 <p><b>352</b></p>	 <p><b>352</b><sup>[c]</sup> 91%<sup>[e]</sup></p>	 <p><b>372</b><sup>[c]</sup> 68%</p>

Eintrag	Substrat	KOD-Protokoll <sup>[a]</sup>	CuI-Protokoll <sup>[b]</sup>
9	 <b>337</b>	 <b>337</b> <sup>[c]</sup> 96% <sup>[e]</sup>	 <b>355</b> 93%
10	 <b>339</b>	 <b>339</b> >99% <sup>[e,f]</sup>	 <b>339</b> >99% <sup>[e]</sup>
11	 <b>373</b>	Keine Reaktion <sup>[c]</sup>	 <b>373</b> 93%
12	 <b>374</b>	 <b>374</b> 96% <sup>[e,f]</sup>	Keine Reaktion

[a] KOD-Protokoll: Substrat [0.5 mmol], RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [0.0125 mmol, 2.5 mol%], KOD [0.125 mmol, 25 mol%], D<sub>2</sub>O [4 mmol], Dioxan [1 mL], 80 °C, 16 h. [b] CuI-Protokoll: Substrat [0.5 mmol], RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [0.0125 mmol, 2.5 mol%], CuI [0.05 mmol, 10 mol%], Zink [1 mmol], D<sub>2</sub>O [4 mmol], Dioxan [1 mL], 80 °C, 16 h. [c] von *Eisele* durchgeführt<sup>[116]</sup> [d] In THF-d<sub>8</sub> [e] 62 h Reaktionszeit [f] in Gegenwart von Zink-Pulver

Unter Anwendung des KOD-Protokolls wurde dabei neben 2-Phenylpyridin **50** (Eintrag 1) eine Reihe von Substraten wie Imidazolen bzw. Imidazolinen (Eintrag 3-5), Oxazolinen (Eintrag 6-9) und das Beispiel *N*-Propylbenzamid **339** (Eintrag 10) erfolgreich *ortho*-selektiv deuteriert. Von den Imidazolen lieferte das unmethylierte Beispiel (Eintrag 2) neben einer erfolgreichen *ortho*-, zudem eine Backbone-Deuterierung. In der Gruppe der Oxazoline benötigten die am Aromaten substituierten Beispiele (Eintrag 7-9) verglichen mit der unsubstituierten Variante (Eintrag 6) deutlich längere Reaktionszeiten. Nach 16 h wurde für **334** (Eintrag 7) lediglich ein H/D-Austausch von 22% bei einer Ausbeute von 90% nachgewiesen. Das von *Eisele*<sup>[116]</sup> getestete *p*-chlorierte Beispiel **352** (Eintrag 8) zeigte nach



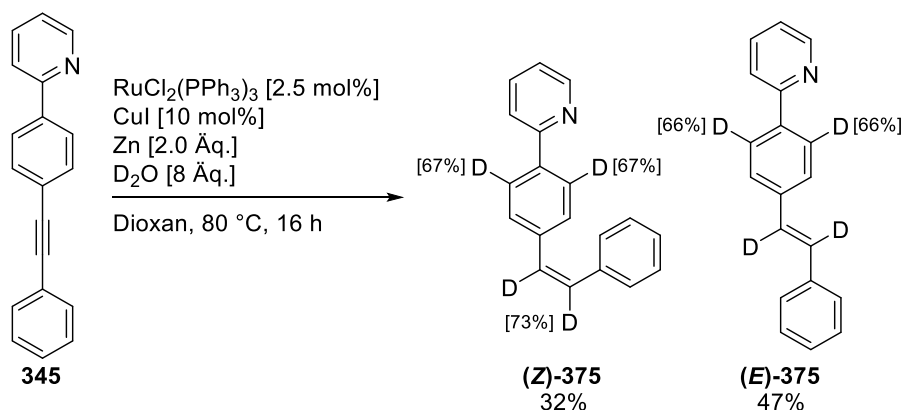
16 h sogar weniger als 10% D-Einbau bei 95% Ausbeute. Eine äquivalente Ausbeute ergab sich für das *m*-Chloroxazolin **337** (Eintrag 9). Dabei waren nach 16 h ausschließlich die beiden *ortho*-Position zu circa 23% deuteriert. In allen drei Fällen konnte durch die Erhöhung der Reaktionszeit auf 62 h eine Deuterierung von etwa 85% erzielt werden (Eintrag 7-9), wobei im Falle des *m*-Chloroxazolins **337** auch noch 30% der freien *meta*-Position deuteriert wurden. Für den erfolgreichen H/D-Austausch an *N*-Propylbenzamid **339** (Eintrag 10) war, analog zu den Ketonderivaten in Abbildung 166, mit dem zinkfreien KOD-Protokoll selbst nach 62 h ein D-Einbau von lediglich 10% detektierbar. Unter Einsatz von Zink wurde hingegen eine deutliche Steigerung in den Deuterierungsgraden erreicht. Nach 16 h war hierbei eine 36%ige und nach 62 h eine 85%ige Deuterierung in quantitativer Ausbeute möglich (Eintrag 10). Die Zugabe von Zink bewirkte nach einer Reaktionszeit von 62 h auch erstmalig eine C(sp<sup>3</sup>)-Deuterierung von 2-Ethylpyridin **374** (Eintrag 12). Dabei betrug der Deuterierungsgrad bei einer C<sub>6</sub>-Deuterierung von 84% in der benzylichen Position 59%. Kürzere Reaktionszeiten zeigten eine H/D-Austauschpräferenz für die aromatische C<sub>6</sub>-Position. So konnte durch *Eisele* nach 16 h eine C<sub>6</sub>-Deuterierung von 72% und eine benzyliche Deuterierung von 37%, bei quantitativen Ausbeuten nachgewiesen werden.<sup>[116]</sup> Dieses Resultat legt nahe, dass eine Zunahme des benzylichen H/D-Austauschs erst nach Erreichen eines hohen Deuterierungsgrads für die C<sub>6</sub>-Position erfolgt.

Mit dem CuI-Protokoll wurde ebenfalls ein selektiver D-Einbau erreicht. Für die Einträge 1 und 3 zeigten sich insgesamt sogar höhere Deuterierungsgrade verglichen mit dem KOD-Protokoll. Im Falle des Imidazols (Eintrag 3) wurde keine Backbone-Deuterierung beobachtet, womit das CuI-Protokoll eine höhere Selektivität in diesem Beispiel zeigte. Demgegenüber wurde für die Imidazoline (Eintrag 4 und 5) und Oxazoline (Eintrag 6-9) neben dem aromatischen H/D-Austausch eine C(sp<sup>3</sup>)-Backbone-Deuterierung nachgewiesen. Zudem fand unter diesen Bedingungen eine Hydrolyse der Oxazoline (Eintrag 6-9) statt. Analog zum KOD-Protokoll konnte das *N*-Propylbenzamid **339** (Eintrag 10) mit diesem Protokoll jedoch ebenfalls selektiv deuteriert werden. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass die Ringöffnung der Oxazoline erst nach der Deuterierung des aliphatischen Gerüsts stattfindet. Für dieses Beispiel ist jedoch zu beachten, dass bei einer Reaktionszeit von 16 h lediglich eine aromatische Deuterierung von 65% in quantitativen Ausbeuten nachgewiesen werden konnte. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte zu einem 80%igen H/D-Austausch. Die C(sp<sup>3</sup>)-Deuterierung von 2-Ethylpyridin **374** konnte mit diesem Protokoll zwar nicht erreicht

werden (Eintrag 12), jedoch war die C(sp<sup>3</sup>)-Deuterierung des Morpholinderivats **373** (Eintrag 11) erfolgreich.

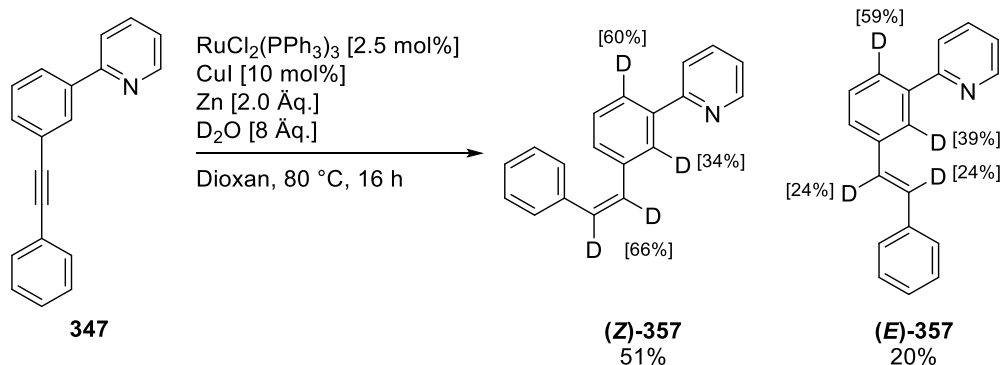
Für die Gesamtheit der Beispiele in Tabelle 40 liefert ein Vergleich der detektierten Produkte deutliche Selektivitätsunterschiede für die beiden Protokolle. Die KOD-Variante verfügte über das Potential einer hochselektiven *ortho*-Deuterierung an C(sp<sup>2</sup>)-H-Bindungen. Neben dieser Form der Deuterierung konnte für das CuI-Protokoll zudem eine aliphatische Deuterierung (Eintrag 4-9 und 11), sowie die Hydrolyse der Oxazolinderivate (Eintrag 6-9) verzeichnet werden.

Um die Selektivität der Protokolle in Anwesenheit zweier funktioneller Gruppen zu überprüfen, wurden in der weitergehenden Untersuchung die in Kapitel 6.1 beschriebenen bifunktionalen Substrate nach dem KOD- und CuI-Protokoll umgesetzt. Dabei ergab sich, analog zu den Tolanderivaten, für die Alkinbeispiele mit CuI nach 16 h Reaktionsgemische aus dem (*Z*)- und (*E*)-Alken. Für **345** wurden 32% des (*Z*)-Alkens (**(Z)-375**) und 47% des (*E*)-Isomers (**(E)-375**) beobachtet (Abb. 168).



**Abbildung 168:** Ergebnisse der reduktiven CuI-additiven Deuterierung von **345** nach 16 h.

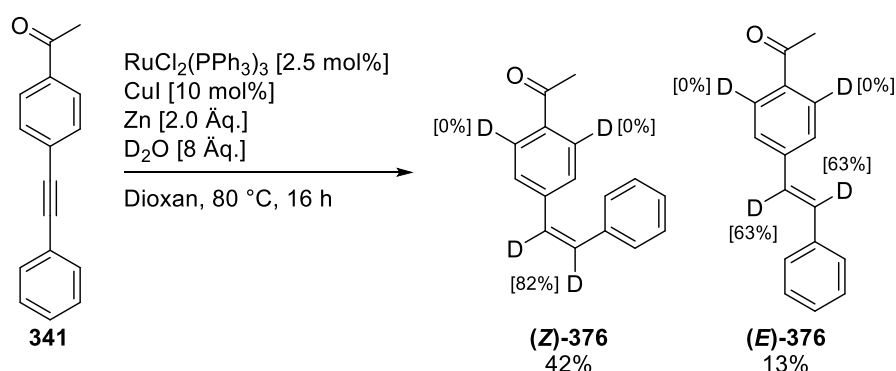
Der H/D-Austausch in *ortho*-Position war für beide Produkte analog. Der Deuterierungsgrad der Doppelbindung konnte aufgrund von aromatischer Überlagerung lediglich für das (*Z*)-Alken (**(Z)-375**) bestimmt werden. Ähnliche Betrachtungen ergaben sich für die Umsetzung der *meta*-substituierten Variante **347** nach dem CuI-Protokoll (Abb. 169).



**Abbildung 169:** Ergebnisse der reduktiven Deuterierung von **347** mit dem CuI-Protokoll nach 16 h nach Eisele.<sup>[116]</sup>

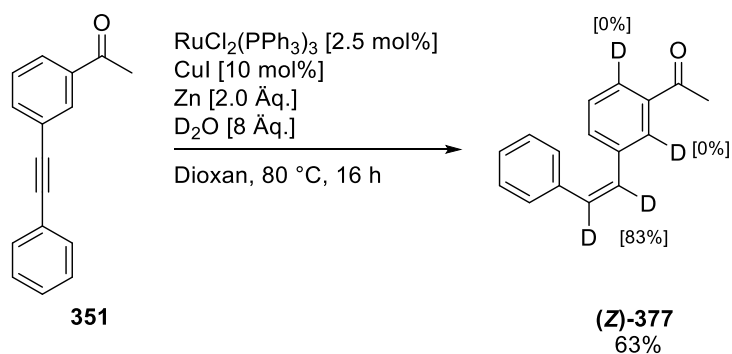
Vergleicht man die (*E*)/(*Z*)-Anteile in Bezug auf die Substituentenstellung ist für die *meta*-Position eine geringere Isomerisierungsgeschwindigkeit zu verzeichnen.

Für beide Substrate **345** und **347** wurden auch mittels KOD-Protokoll deutlich langsamere Reaktionsgeschwindigkeiten des H/D-Austauschs beobachtet. So wurde am Beispiel von **345** nach 16 h noch keine Deuterierung beobachtet. Selbiges ergab sich auch für das *meta*-substituierte Substrat **347**. Die Keton-Strukturen **341** und **351** in Abbildung 170 und 171 zeigten nach 16 h hingegen lediglich die Keto-Enol-initiierte Deuterierung der Methylgruppe mit einem Deuterierungsgrad von 87%. Das CuI-Protokoll folgte jedoch weiterhin dem Muster der (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung. So wurden für das *para*-substituierte Keton **341** folgende Beobachtungen gemacht (Abb. 170).



**Abbildung 170:** Reduktive Deuterierung von **341** nach 16 h.

Nach 16 h hatte ausschließlich eine Deuterierung der Doppelbindung stattgefunden. Die Tatsache, dass nach 62 h eine *ortho*-Deuterierung von 88% bei gleichbleibender Doppelbindungsdeuterierung detektiert wurde, macht deutlich, dass erst nach vollständiger Reduktion ein aromatischer H/D-Austausch stattfindet. Selbiges ergab sich für die entsprechende *meta*-Komponente **351** (Abb. 171).



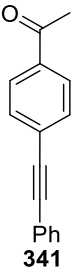
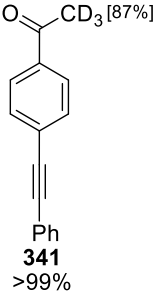
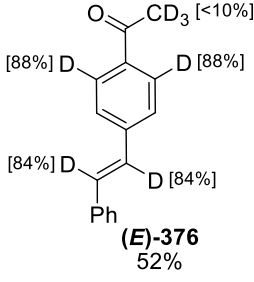
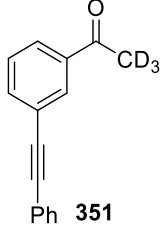
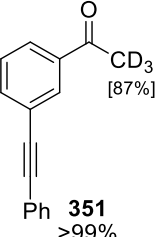
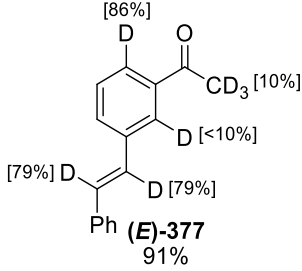
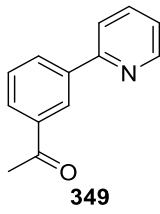
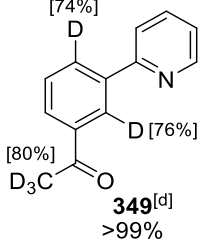
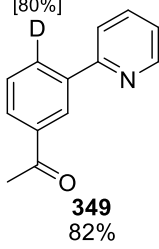
**Abbildung 171:** Reduktive Deuterierung von **351** nach 16 h nach *Eisele*.<sup>[116]</sup>

In diesem Fall erhielt *Eisele* nach 16 h ausschließlich das (Z)-Isomer **(Z)-377**, was für eine geringere Isomerisierungsgeschwindigkeit bei *meta*-Substitution spricht.<sup>[116]</sup>

Um die Auswirkungen einer erhöhten Reaktionszeit auf die eben vorgestellten reduktiven Alkin-Deuterierungen zu untersuchen, wurden alle Beispiele erneut für 62 h durchgeführt (Tab. 41). Darüber hinaus wurde das bifunktionale Substrat **349** umgesetzt (Tab. 41, Eintrag 5).

**Tabelle 41:** Substratspektrum der katalytischen Deuterierung bifunktionaler Substrate.

Eintrag	Substrat	KOD-Protokoll <sup>[a]</sup>	CuI-Protokoll <sup>[b]</sup>
1	<p><b>345</b></p>	<p><b>345</b> 93%</p>	<p><b>(E)-375</b> 67%</p>
2	<p><b>347</b></p>	<p><b>347</b><sup>[d]</sup> 92%</p>	<p><b>(E)-357</b><sup>[d]</sup> 50%</p>

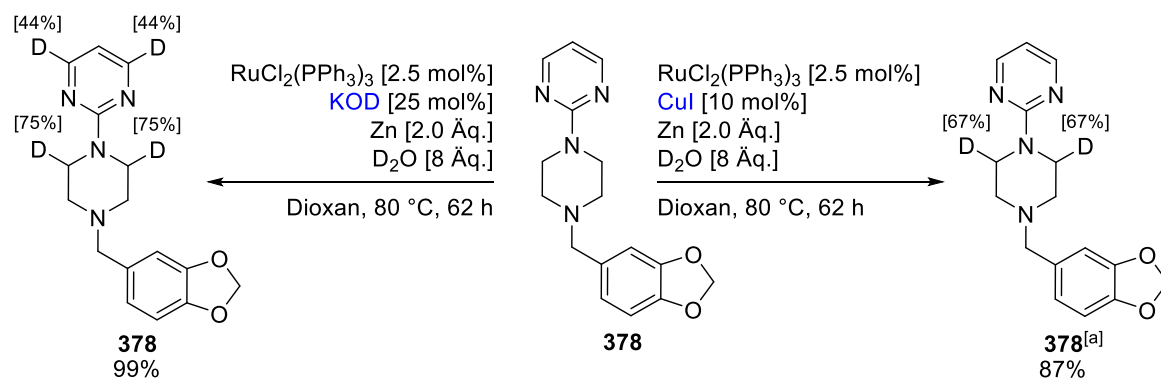
Eintrag	Substrat	KOD-Protokoll <sup>[a]</sup>	CuI-Protokoll <sup>[b]</sup>
3			
4			
5 <sup>[c]</sup>			

[a] **KOD-Protokoll:** Substrat [0.5 mmol], RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [0.0125 mmol, 2.5 mol%], KOD [0.125 mmol, 25 mol%], D<sub>2</sub>O [4 mmol], Dioxan [1 mL], 80 °C, 62 h. [b] **CuI-Protokoll:** Substrat [0.5 mmol], RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [0.0125 mmol, 2.5 mol%], CuI [0.05 mmol, 10 mol%], Zink [1 mmol], D<sub>2</sub>O [4 mmol], Dioxan [1 mL], 80 °C, 62 h. [c] 16 h Reaktionszeit [d] von *Eisele* durchgeführt<sup>[116]</sup>

Analog zu den Tolanderivaten wurde in allen vier Beispielen (Eintrag 1-4) nach 62 h ausschließlich das (*E*)-Alken beobachtet. Anders als nach 16 h, zeigte das KOD-Protokoll für die verlängerte Reaktionszeit im Falle der Pyridinalkine **345** und **347** (Eintrag 1 und 2) eine selektive *ortho*-Deuterierung. Demgegenüber konnte eine aromatische Deuterierung der Ketoalkine **341** und **351** (Eintrag 3 und 4) auch nach 62 h nicht beobachtet werden. Das Ketopyridin **349** zeigte dagegen bereits nach 16 h eine selektive *ortho*-Deuterierung (Eintrag 5). Je nach Protokoll konnte damit sogar eine unterschiedliche Selektivität erhalten werden. Mit dem KOD-Protokoll ergab sich, für beide *ortho*-Positionen, eine nahezu identische Deuterierung, sowie die Keto-Enol-induzierte Deuterierung der Methylgruppe. Das CuI-Protokoll lieferte hingegen lediglich eine Deuterierung der besser zugänglichen

*ortho*-Position. Ein Vergleich der protokollabhängig erzielten Deuterierungsgrade zeigt für das CuI-Protokoll eine prozentual höhere aromatische Deuterierung.

Da dem H/D-Austausch auch für medizinische Zwecke eine bedeutende Rolle zukommt, wurde die Übertragbarkeit der entwickelten Protokolle beispielhaft an dem Medikament Piribedil **378** aufgezeigt (Abb. 172).

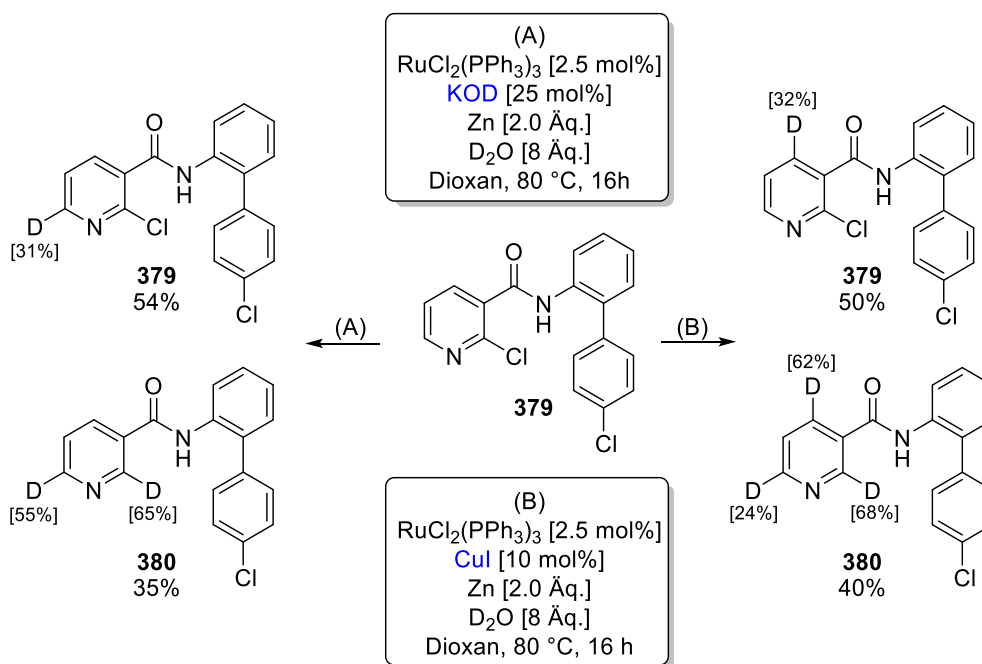


[a] von Eisele durchgeführt<sup>[116]</sup>

**Abbildung 172:** Deuterierung von Piribedil **378** mittels KOD/Zn- und CuI-Protokoll.<sup>[116]</sup>

Eine Betrachtung der Struktur macht deutlich, dass für dieses Beispiel eine C(sp<sup>3</sup>)-Deuterierung notwendig ist. Eine derartige Aktivität war am Beispiel von 4-(Pyridin-2-yl)morpholin **373** mit dem CuI-Protokoll zugänglich. Ebenfalls konnte bei Zusatz von Zink eine entsprechende Deuterierung am Beispiel von 2-Ethylpyridin **374** mit der KOD-Variante beobachtet werden. Die beiden Protokolle wurden demnach für die Deuterierung von Piribedil **378** gewählt. Mit dem CuI-Protokoll ergab sich dabei mit einem H/D-Einbau von 67% erwartungsgemäß eine selektive C(sp<sup>3</sup>)-Deuterierung. Erfreulicherweise wurde dies ebenfalls mit dem KOD/Zn-Protokoll erreicht. Jedoch ergab sich darüber hinaus der häufig bei Zinkzugabe beobachtete H/D-Austausch am  $\alpha$ -C der dirigierenden Pyrimidinfunktion, weshalb sich das CuI-Protokoll als geeigneteres Modell herausstellte. Mit dem KOD/Zn-Protokoll erzielte Eisele<sup>[116]</sup> dennoch nach einer Reaktionszeit von 16 h eine C(sp<sup>2</sup>)-Deuterierung von 21% und eine C(sp<sup>3</sup>)-Deuterierung von 48%. Eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 62 h lieferte die in Abbildung 172 dargestellten Werte von 44% an der C(sp<sup>2</sup>)- und 75% an der C(sp<sup>3</sup>)-Position. Die weitere Umsetzung dieses Produkts **378** ergab nach erneuter 16-stündiger Reaktion eine minimale Steigerung der Deuterierungsgrade. Der prozentuale D-Anteil der sp<sup>3</sup>-Position betrug demnach 80%, wohingegen die sp<sup>2</sup>-Position 52% aufwies.

Anschließend sollte der Einfluss einer *ortho*-Cl-Substitution in einem komplexen Substrat, auf die *ortho*-Deuterierung anhand des Beispiels Boscalid **379** untersucht werden (Abb. 173)



**Abbildung 173:** Deuterierung von Boscalid **379** mittels KOD/Zn- und CuI-Protokoll.<sup>[116]</sup>

Eine erfolgreiche Deuterierung von **379** war aufgrund der dirigierenden Ketofunktion nur durch die Zugabe von Zink, entsprechend dem Beispiel 4-(Phenylethynyl)acetophenon **341** möglich. Beim Vergleich der beiden Protokolle zeigte sich mit dem CuI-Protokoll, analog zu Piribedil **378**, ebenfalls eine höhere Selektivität bezüglich der *ortho*-Deuterierung. Zudem erfolgte ein teilweiser Cl/D-Austausch zum Produkt **380**. Das KOD/Zn-Protokoll ergab hingegen überwiegend eine Deuterierung der C<sub>6</sub>-Position des Pyridins. Es wurde hierbei ebenfalls ein teilweiser Cl/D-Austausch zum Produkt **380** detektiert.

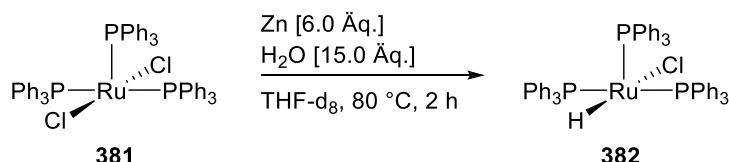
#### 6.4 Mechanistische Untersuchungen

Die im letzten Kapitel aufgezeigten, sehr verschiedenen Reaktivitäten des CuI- bzw. KOD-Protokolls, legen einen unterschiedlichen mechanistischen Verlauf der Deuterierung nahe. Um diesen Verlauf, sowie die katalytisch aktiven Spezies, weiter zu untersuchen wurden im Folgenden mechanistische Untersuchungen durchgeführt. Diese basierten dabei auf den bereits von Scholz<sup>[78]</sup> durchgeführten mechanistischen Untersuchungen für die analoge Hydrierung, die im nächsten Kapitel beschrieben werden.

6.4.1 Vorarbeiten<sup>[78]</sup>

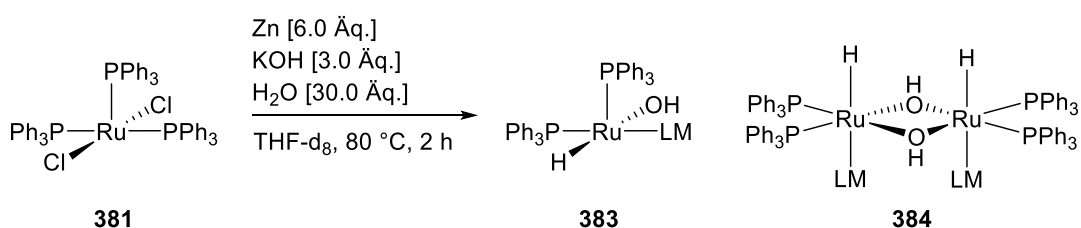
## KOH/Zn-Protokoll

In Bezug auf das KOH/Zn-Protokoll überprüfte *Scholz* dabei zunächst den Einfluss von Zink und H<sub>2</sub>O. Dabei konnte er nachweisen, dass mit dem Komplex RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **381** bereits in Abwesenheit von KOH der Austausch eines Chlor- gegen einen Hydrid-Liganden zum RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **382** Komplex stattfand (Abb. 174).



**Abbildung 174:** Generierung der RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Spezies **382** mit Zink und H<sub>2</sub>O nach *Scholz*.<sup>[78]</sup>

Innerhalb des hydridischen Bereichs des <sup>1</sup>H-NMRs gelang ihm die Identifizierung des Komplexes anhand eines Quartetts bei -18 ppm. Die Aufspaltung des Signals ergibt sich durch die Kopplung zwischen dem Hydrid und den drei äquivalenten Phosphinliganden. Da *Wilkinson* bereits 1977 die Ausbildung einer monomeren und dimeren RuH(OH)-Spezies für diesen Komplex, unter basischen Bedingungen mit KOH und Wasser in THF, beschrieben hatte,<sup>[121]</sup> überprüfte *Scholz* diese Aussage für den Präkatalysator RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **381**. In ziemlich komplexen Reaktionsgemischen war ihm sowohl die Zuordnung der monomeren (-23.8 ppm (t)), als auch dimeren Spezies (-18.45 ppm (t)) mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie möglich (Abb. 175).

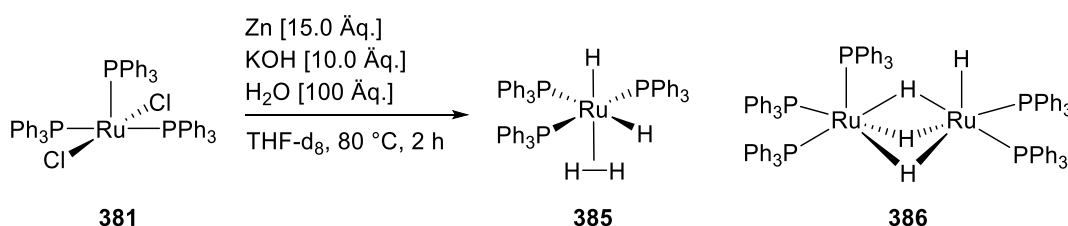


**Abbildung 175:** Nachweis der monomeren und dimeren RuH(OH)-Spezies durch *Scholz*.<sup>[78]</sup>

Bereits *Wilkinson*<sup>[121]</sup> hatte eine starke Abhängigkeit des Komplexgleichgewichts von der Reaktionszeit und den Wasser- bzw. Basenäquivalenten beschrieben. Dies stützte die Beobachtungen von *Scholz* bezüglich der wasserabhängigen Gleichgewichtslage. Für geringere Wasseräquivalente (7.5 Äq.) detektierte er eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der dimeren Spezies **384**.



Scholz konnte für diese Komplexe jedoch keine Aktivität in der Reduktionskatalyse feststellen. Eine Annäherung der Stöchiometrie an die Reduktionsbedingungen ([Ru]/Zn/KOH/H<sub>2</sub>O: 1/80/10/320) lieferte zudem weitere Hydridsignale bei Abwesenheit der beiden RuH(OH)-Spezies **383** und **384**. Anhand der Literatur war ihm eine Zuordnung zu den hydridischen Komplexen [RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] **385** (-7.5 ppm (s)) und [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Ru(μ-H)<sub>3</sub>Ru(H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **386** (-20.7 ppm (t); -11.0 ppm (s, br)) möglich (Abb. 176). Eine Tieftemperaturanalyse mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie bewirkte hierbei eine bessere Auflösung der (μ-H<sub>3</sub>)-Signale des dimeren Komplexes und damit eine sichere Identifizierung.



**Abbildung 176:** Detektierte Ru-Spezies bei einer Annäherung an die Reduktionsbedingungen nach Scholz.<sup>[78]</sup>

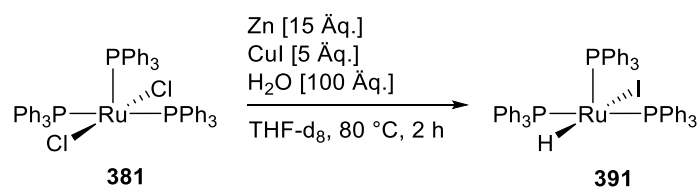
Da der Tetrahydridokomplex **385** bereits für seine reduktiven Eigenschaften bekannt war untersuchte Scholz das Katalysatorsystem RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **381** in der Reduktion von Benzophenon. Bei erfolgreicher Reduktion des Substrats wies der hydridische Bereich eine Abnahme der [RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-Spezies **385** auf. Des Weiteren konnte eine Entstehung der Folgekomplexe [RuH<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] **387**, [RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] **388** und [RuH<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] **389** analog zu Yuen *et al.*<sup>[122]</sup> beobachtet werden.

Ausgehend von der aktiven Spezies [RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] **385** schlug Scholz entsprechend der Arbeiten von Zhou *et al.*<sup>[123]</sup> die Freisetzung von H<sub>2</sub> unter Ausbildung der ungesättigten Spezies [RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] **390** vor. Er konnte außerdem nachweisen, dass H<sub>2</sub> anstelle von Zink als Reduktionsmittel ebenfalls die gewünschten Spezies im <sup>1</sup>H-NMR ausbildet. Daneben überprüfte er, ob die Reduktion durch die bereits bekannte Generierung von molekularem Wasserstoffs aus H<sub>2</sub>O durch Zink, oder durch eine direkte Übertragung des Wasserstoffs aus H<sub>2</sub>O auf den Ruthenium-Katalysator stattfindet. Anhand des Nachweises zur Generierung von molekularem Wasserstoff aus H<sub>2</sub>O mittels Zink, konnte Scholz einen Wasserstoff-Hydrierungsmechanismus ableiten. Dies gelang mit Hilfe eines sogenannten Doppelschlenkexperiments mit getrennter Reduktions- und Wasserstoffkammer. Die Kammern sind hierbei ausschließlich über die Gasatmosphäre miteinander verbunden. In der H<sub>2</sub>-Kammer wurde molekularer Wasserstoff aus KOH, Zn und H<sub>2</sub>O erzeugt, der in der

Reduktionskammer mit KOH,  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , die Ausbildung der aktiven Katalysatorspezies bewirkte.

### CuI-Protokoll

Während also für die Reduktion unter den Bedingungen des KOH/Zn-Protokolls  $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{PPh}_3)_3]$  **385** als katalytisch aktive Spezies diente, kann eine solche Spezies für die selektiv-Reduktion von Alkinen zu Olefinen unter den Bedingungen des CuI-Protokolls nicht gebildet werden. Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung der aktiven Spezies in diesem Protokoll, entdeckte *Scholz* die Ausbildung eines neuartigen Quartetts bei -15.2 ppm unter den folgenden Reaktionsbedingungen (Abb. 177).

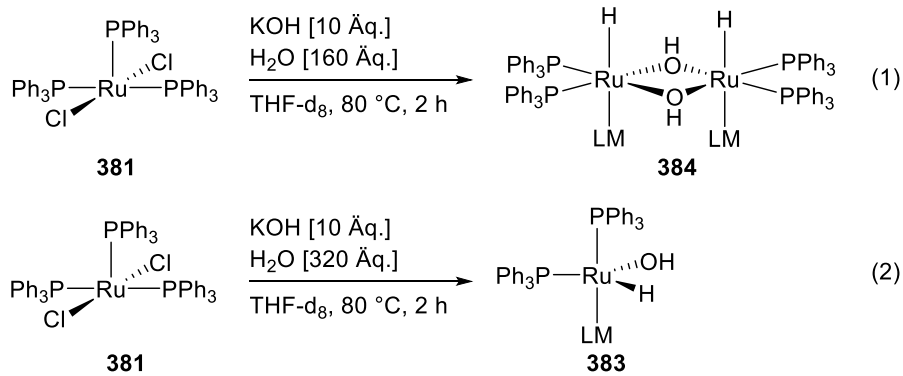


**Abbildung 177:** Generierung der  $\text{RuH}(\text{PPh}_3)_3$ -Spezies **391** mit CuI und  $\text{H}_2\text{O}$  in Gegenwart von Zn nach *Scholz*.<sup>[78]</sup>

Die Ähnlichkeit des Hydrid-Signals zu der HCl-Spezies  $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$  **382** bei -18.2 ppm ließ eine verwandte Spezies vermuten. Zudem ergab die Durchführung mit CuCl anstelle von CuI die genannte HCl-Spezies **382**, was die Vermutung eines äquivalenten  $[\text{RuH}(\text{PPh}_3)_3]$  Komplexes **391** stütze. Die gute Übereinstimmung der Verschiebung des Hydrid-Signals mit der Literatur<sup>[124]</sup> untermauerte diese Annahme weiter. Darüber hinaus wies die Durchführung einiger Doppelschlenkexperimente durch *Scholz*, analog zu dem KOH/Zn-Protokoll auch für dieses Protokoll auf eine Wasserstoffgenerierung hin.

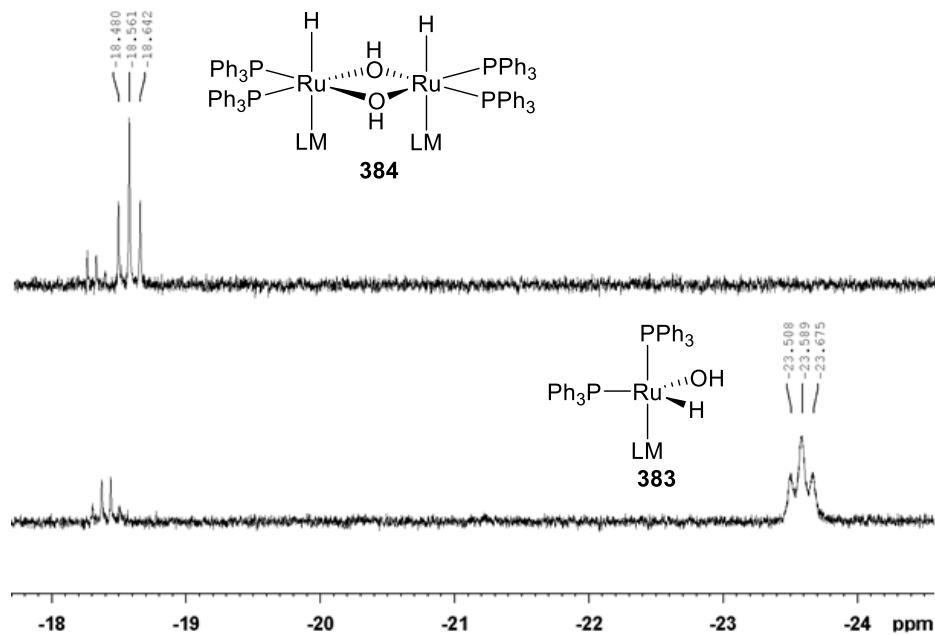
### 6.4.2 KOD-Protokoll

Aufbauend auf diesen Ergebnissen von *Scholz*<sup>[78]</sup> wurden, gemeinsam mit *Eisele*, Untersuchungen zur Bestimmung der aktiven Katalysatorspezies in der erfolgreichen zinkfreien aromatischen *ortho*-Deuterierung durchgeführt.<sup>[116]</sup> Damit die zu untersuchenden Signale im  $^1\text{H}$ -NMR detektierbar waren, wurden die nachfolgenden Untersuchungen mit den wasserstoffanalogen Reagenzien durchgeführt. Dazu wurde der  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  Komplex **381** zunächst mit 10 Äq. KOH und 160 Äq. Wasser umgesetzt. Der Anteil an  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht hierbei der halben Konzentration an  $\text{D}_2\text{O}$  der verwendeten Katalysebedingungen. Es wurde ausschließlich eine Ausbildung des dimeren ( $\mu\text{-OH}$ ) Komplexes **384** detektiert (Abb. 178, Gleichung (1)).



**Abbildung 178:** Generierung der dimeren **384** bzw. monomeren Spezies **383** mit KOH und H<sub>2</sub>O.

Interessanterweise wurde bei einer Anpassung der Wassermenge, an die in der *ortho*-Deuterierungsbedingungen verwendeten Verhältnisse, die Ausbildung der monomeren Spezies verzeichnet (Abb. 178, Gleichung (2)). Der hydridische Bereich des <sup>1</sup>H-NMR für die Reaktionsmischung der beiden Reaktionen (1) und (2) (Abb. 178) ist in Abbildung 179 dargestellt.



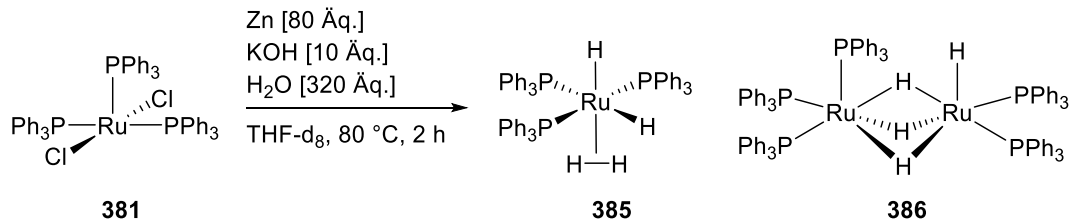
**Abbildung 179:** Hydridischer Bereich bei der Umsetzung des Präkatalysators **381** mit KOH und unterschiedlichen H<sub>2</sub>O-Verhältnissen.

Innerhalb des KOD-Protokolls ist somit davon auszugehen, dass die *ortho*-Deuterierung bevorzugt durch die monomere Spezies bewerkstelligt wird.

### 6.4.3 KOD/Zn-Protokoll

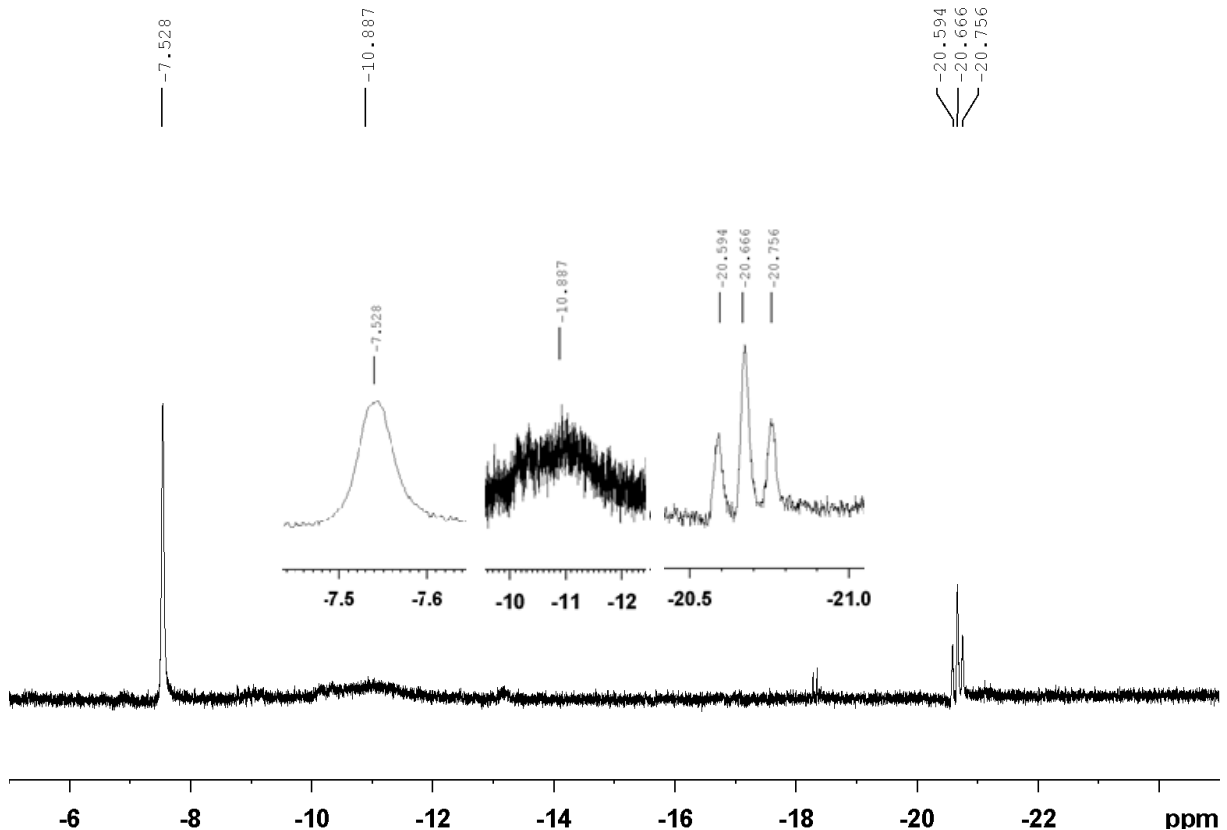
Zumal bereits im vorangegangenen Abschnitt die Übertragung der von Scholz<sup>[78]</sup> getesteten Verhältnisse auf die tatsächlich verwendete Stöchiometrie einen enormen Einfluss auf die

vorliegende Katalysatorspezies zeigte, war eine Anpassung für eine eindeutige Aussage auch in diesem Fall erwünscht (Abb. 180).



**Abbildung 180:** Ausbildung der Hydrid-Spezies **385** und **386** unter Katalysebedingungen.

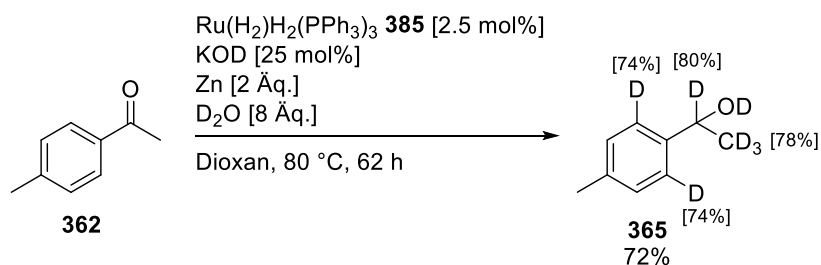
Anhand der Signale des  $^1\text{H-NMRs}$  wurde unter den somit angewendeten Bedingungen ebenfalls der Tetrahydrido-Komplex **385** (-7.5 ppm (s))<sup>[78]</sup>, sowie der verwandte dimere Komplex **386** (-20.7 ppm (t); -11.0 ppm (s, br))<sup>[78]</sup> detektiert (Abb. 181).



**Abbildung 181:** Hydridischer Bereich für das KOD/Zn-Protokoll.

Die Anpassung der Reagenzienverhältnisse bewirkte in diesem Fall demnach keinen merklichen Unterschied in den Katalysatorverhältnissen.

Zur Überprüfung der Aktivität des Tetrahydrido-Komplexes  $\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{PPh}_3)_3$  **385** in der katalytischen Deuterierung, wurde dieser von *Eisele*<sup>[116]</sup> nach einer abgewandelten Literaturvorschrift von *Grushin*<sup>[125]</sup> synthetisiert und in der Reduktion getestet (Abb. 182).

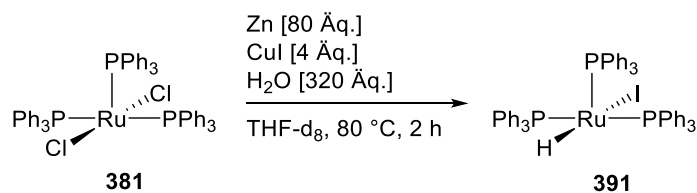


**Abbildung 182:** Katalytische Deuterierung von **362** mit  $\text{Ru}(\text{H}_2)\text{H}_2(\text{PPh}_3)_3$  **385** nach Eisele.<sup>[116]</sup>

Erfreulicherweise wurde dabei derselbe Deuterierungsgrad erhalten, wie mit  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  **381** als Präkatalysator. Dieses Ergebnis stützt die These von  $\text{RuD}_2(\text{D}_2)(\text{PPh}_3)_3$  als aktive Spezies in der reduktiven Deuterierung.

#### 6.4.4 CuI-Protokoll

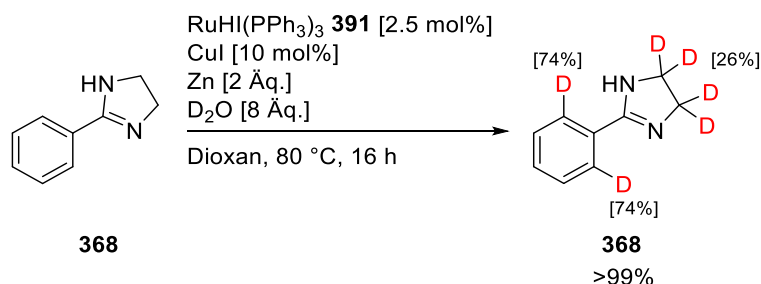
Nachdem so die aktive Spezies in der Deuterierung nach dem KOD- bzw. dem KOD/Zn-Protokoll aufgeklärt werden konnte, sollten die entsprechenden Untersuchungen auch für das CuI-Protokoll durchgeführt werden. Hierbei wurde erneut, ausgehend von den Arbeiten von Scholz<sup>[78]</sup>, die Stöchiometrie an die Katalysebedingungen angepasst (Abb. 183).



**Abbildung 183:** Generierung der aktiven Spezies in der Reduktion von Alkenen.

Dabei konnte ebenfalls der von Scholz<sup>[78]</sup> beschriebene  $\text{RuHI}(\text{PPh}_3)_3$ -Komplex **391** nachgewiesen werden. Ein Scale-Up auf 2 mmol in Dioxan ermöglichte nach der Entwicklung eines Aufreinigungsprotokolls sogar die Isolierung des violetten Komplexes in bemerkenswerten Ausbeuten von 87%.

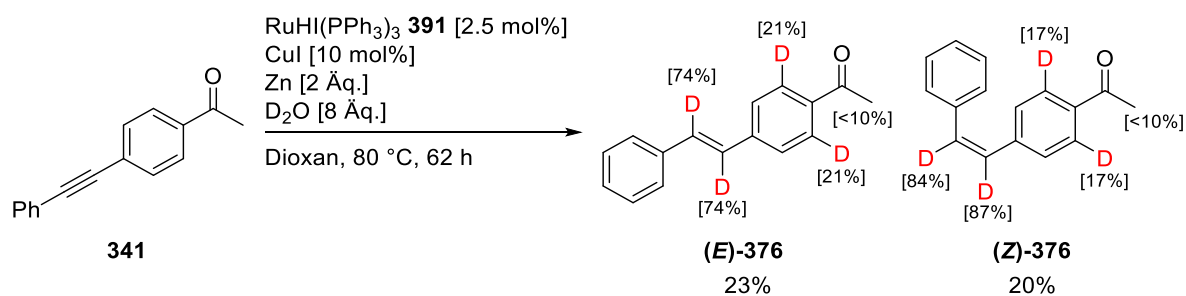
Im Folgenden wurde der so gewonnene Komplex **391** in der Deuterierung von 2-Phenyl-2-imidazol **368** getestet (Abb. 184).



**Abbildung 184:** Deuterierung von 2-Phenyl-2-imidazol **368** mit  $\text{RuHI}(\text{PPh}_3)_3$  **391** als Katalysator.

Dabei wurde nach 16 h eine zum Präkatalysator  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  **381** analoge Backbone-Deuterierung beobachtet. Die aromatische *ortho*-Deuterierung war mit 74% sogar höher als der 57%-ige H/D-Austausch mit dem CuI-Protokoll und belegt damit die nicht-reduktiven Deuterierungseigenschaften der Spezies.

Des Weiteren wurde das chemoselektive Reduktionspotential dieses Komplexes für Alkine am Beispiel von 4-(Phenylethynyl)acetophenon **341** untersucht (Abb. 185).

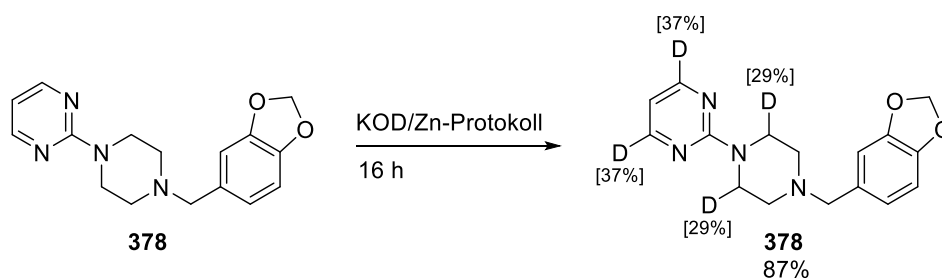


**Abbildung 185:** Chemoselektive Reduktion von 4-(Phenylethynyl)acetophenon **341** mit  $\text{RuHI}(\text{PPh}_3)_3$  **391**.

Es zeigte sich eine hochselektive Reduktion der Alkineinheit zum Produkt **376** unter Anwesenheit einer Ketofunktion, was die Hypothese von  $\text{RuDI}(\text{PPh}_3)_3$  als katalysierende Spezies für die reduktive Deuterierung stützt. Verglichen mit  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  **381** ergaben sich bei gleicher Selektivität zwar geringere aromatische Deuterierungsgrade und Isomerisierungsgeschwindigkeiten, jedoch war die Deuterierung an der Doppelbindung nahezu identisch.

#### 6.4.5 Doppelschlenkexperiment (durchgeführt von Eisele)

Um die Übertragbarkeit der mechanistischen Untersuchungen bezüglich der Generierung von  $\text{H}_2$  von Scholz<sup>[78]</sup> auf die Deuterierung zu überprüfen, führte Eisele<sup>[116]</sup> jeweils das Doppelschlenkexperiment mit den analogen deuterierten Reagenzien durch. Es sollte herausgefunden werden, ob eine  $\text{D}_2$ -Gasbildung aus  $\text{D}_2\text{O}$  mit Hilfe von Zink stattfindet (Tab. 42). Dazu wurden zwei, über ihre Gasatmosphäre verbundene, Schlenkrohre als Reaktionskammern eingesetzt. Die Deuterium-enthaltenden Reagenzien befanden sich hierbei lediglich in der  $\text{D}_2$ -Kammer, wohingegen das zu deuterierende Substrat in der Deuterierungskammer vorlag.<sup>[116]</sup>

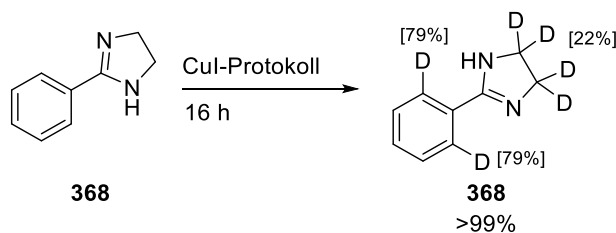
**Tabelle 42:** Doppelschlenkexperiment für das KOD/Zn-Protokoll am Beispiel von Piribedil **378** nach *Eisele*.<sup>[116]</sup>

D <sub>2</sub> -Kammer				Deuterierungskammer			
KOD	Zn	Ru	D <sub>2</sub> O	KOH	Zn	Ru	Substrat
[mol%]	[Äq.]	[mol%]	[Äq.]	[mol%]	[Äq.]	[mol%]	[mmol]
25	2	2.5	8	25	2	2.5	0.5

Am Beispiel von Piribedil **378** konnte mit dem KOD/Zn-Protokoll auf diesem Weg dieselbe Chemoselektivität in der Deuterierung erreicht werden, wie im One-Pot-Experiment. Da das verwendete KOD als Lösung in D<sub>2</sub>O vorliegt, war in der Deuterierungskammer lediglich eine Zugabe von KOH möglich, um die Generierung von D<sub>2</sub> aus D<sub>2</sub>O in dieser Kammer nicht zu verfälschen. Der kinetische Isotopeneffekt führt demnach zu einem bevorzugten H-Einbau, was die, insbesondere an der C(sp<sup>3</sup>)-Position detektierten, geringeren Deuterierungsgrade von 29% gegenüber 48% erklärt. Da ohne die Ausbildung von D<sub>2</sub> jedoch keine Deuterierung nachweisbar sein dürfte, ist davon auszugehen, dass die Ergebnisse von *Scholz*<sup>[78]</sup> auch auf den H/D-Austausch übertragbar sind.<sup>[116]</sup>

Zum analogen Nachweis einer *in-situ* Generierung von D<sub>2</sub> mit dem CuI-Protokoll wurde zudem die nachfolgende Reaktion von *Eisele*<sup>[116]</sup> durchgeführt (Tab. 43).

**Tabelle 43:** Doppelschlenkexperiment für das CuI-Protokoll am Beispiel von 2-Phenyl-2-imidazol **368** nach Eisele.<sup>[116]</sup>

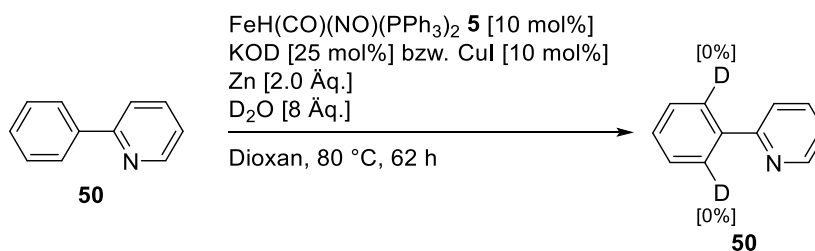


D <sub>2</sub> -Kammer				Deuterierungskammer			
CuI [mol%]	Zn [Äq.]	Ru [mol%]	D <sub>2</sub> O [Äq.]	CuI [mol%]	Zn [Äq.]	Ru [mol%]	Substrat [mmol]
10	2	2.5	8	10	2	2.5	0.5

Mit dem CuI-Protokoll konnte ein analoger Deuterierungsgrad und eine äquivalente Ausbeute erzielt werden, wie mit dem One-Pot Modell. Es ist demnach davon auszugehen, dass die Deuterierung bei den Protokollen mit Zink als Additiv durch *in-situ* aus D<sub>2</sub>O erzeugtem D<sub>2</sub>-Gas erfolgt.<sup>[116]</sup>

## 6.5 Übertragbarkeit auf Fe

Da es sich bei den postulierten aktiven Katalysatorspezies in der Ru-katalysierten C-H-Aktivierung stets um Hydrid-Verbindungen handelt wurden zudem erste Experimente zur Übertragbarkeit auf die Fe-H-Komplexe angestellt. Dazu wurde das Modellsubstrats 2-Phenylpyridin **50** unter KOD/Zn- und CuI-Bedingungen umgesetzt (Abb. 186).

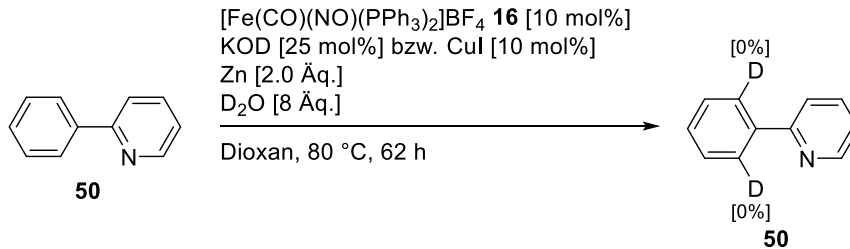


**Abbildung 186:** Versuche zur FeH-katalysierten aromatischen C-H-Aktivierung.

Mit beiden Protokollen konnte jedoch keine aromatische Deuterierung nachgewiesen werden.



Aufgrund der, mit seiner freier Koordinationsstelle einhergehenden hohen Reaktivität des kationischen Analogon **16**, wurde auch eine Aktivität dieses Standardkomplexes bezüglich der aromatischen Deuterierung untersucht (Abb. 187).

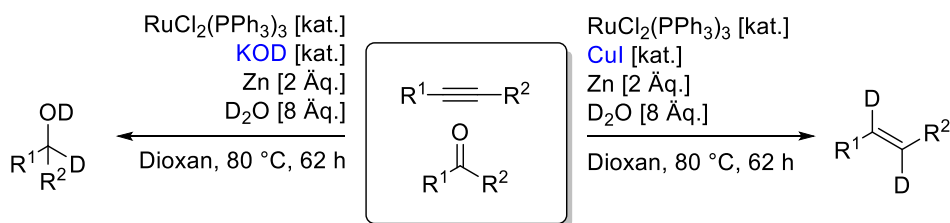


**Abbildung 187:** Versuche zur  $[\text{Fe}]^+$ -katalysierten aromatischen C-H-Aktivierung.

Jedoch erfolgte auch in diesem Fall kein Deuterium-Einbau. Aus zeitlichen Gründen konnte die Fe-katalysierte C-H-Aktivierung anschließend nicht weiter verfolgt werden.

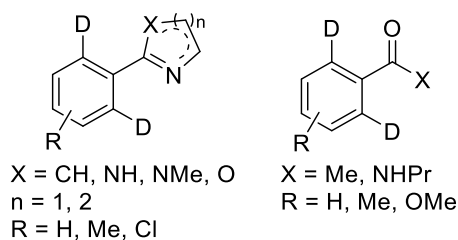
## 6.6 Zusammenfassung

Innerhalb dieses Kapitels konnte gemeinsam mit *Eisele*<sup>[116]</sup> eine chemoselektive Deuterierungskatalyse entwickelt werden. Dabei konnte die bekannte Chemoselektivität der beiden Protokolle des Ru-H<sub>2</sub>-Reduktionsystems im Hinblick auf die reduktive Deuterierung von Alkinen und Ketonen bestätigt werden (Abb. 188).



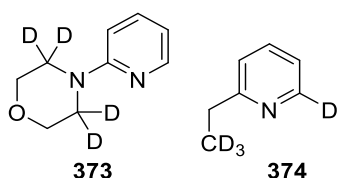
**Abbildung 188:** Chemoselektive Deuterierung von Ketonen und Alkinen mit  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .

Bei Anwesenheit dirigierender Gruppen in benzylicher Position war außerdem ein *ortho*-selektiver aromatischer H/D-Austausch mit guten bis sehr guten Ausbeuten und Deuterierungsgraden, unter Erhalt der von *Schabel* und *Belger*<sup>[76]</sup> beobachteten Gruppentoleranz, zugänglich (Abb. 189).



**Abbildung 189:** Beispiele für den erfolgreichen *ortho*-selektiven H/D-Austausch mit  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .

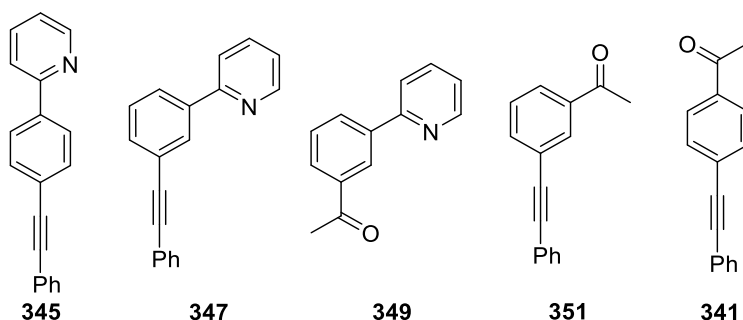
Eine *ortho*-selektive Deuterierung konnte hierbei mit dem KOD-, ebenso wie mit dem CuI-Protokoll ermöglicht werden. Die erreichbaren Deuterierungsgrade der beiden Protokolle waren meist ähnlich, jedoch wurde im Falle des CuI-Protokolls zudem eine aliphatische-Backbone-Deuterierung nachgewiesen, ebenso wie eine Ringöffnung im Falle von Oxazolinen. Darüber hinaus waren mit Hilfe der beiden Protokolle erste Beispiele für eine C(sp<sup>3</sup>)-Deuterierung zugänglich (Abb. 190).



**Abbildung 190:** Beispiele für erfolgreiche sp<sup>3</sup>-Deuterierungen mit RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Ein geringer aliphatischer H/D-Austausch am Morpholinderivat **373** gelang mit Hilfe des CuI-Protokolls mit einem Deuterierungsgrad von 21%. Die Deuterierung des Ethylpyridins **374** konnte hingegen lediglich mit dem KOD/Zn-Protokoll zugänglich gemacht werden. Dabei wurde in der benzylicischen Position eine Deuterierung von 59% beobachtet.

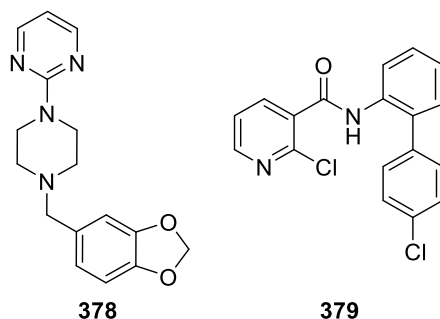
Neben den bisher gezeigten monofunktionalisierten Substraten war auch die aromatische Deuterierung der gemischt-funktionalen Systeme in Abbildung 191 möglich.



**Abbildung 191:** Erfolgreich in der katalytischen Deuterierung mit RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> eingesetzte bifunktionale Substrate.

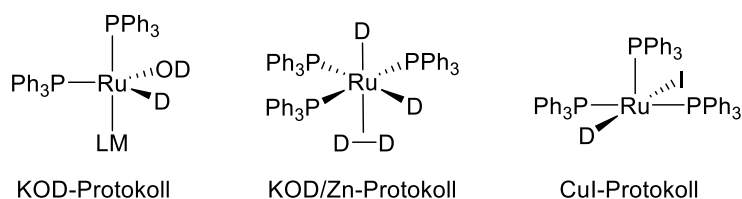
Mit dem KOD-Protokoll wurde für alle Pyridylsubstrate eine selektive *ortho*-Deuterierung beobachtet. Für die Alkinketone **341** und **351** ergab sich mit diesem Modell lediglich die Keto-Enol-Deuterierung. Im Falle des CuI-Protokolls wurde neben der reduktiven Deuterierung der Alkinfunktion für alle Beispiele eine bevorzugte *ortho*-Deuterierung nachgewiesen. Dabei wurde für die *meta*-Substrate meist eine Deuterierungspräferenz der besser zugänglichen *ortho*-Position beobachtet. Unter Zuhilfenahme der beiden Protokolle konnte außerdem eine *ortho*-selektive aromatische Deuterierung von Piribedil **378** und Boscalid **379** erreicht

werden (Abb. 192). Dabei erbrachte das CuI-Protokoll in beiden Beispielen das beste Ergebnis, da die zusätzliche  $\alpha$ -Deuterierung des *N*-Heterozyklus weitestgehend verhindert wurde.



**Abbildung 192:** Struktur von Pirebedil **378** und Boscalid **379**.

Neben dem Ausbau des Substratspektrums konnten auf Basis der Arbeiten von Scholz<sup>[78]</sup> außerdem Annahmen zu den protokollabhängigen aktiven Katalysatorspezies angestellt werden (Abb. 193).



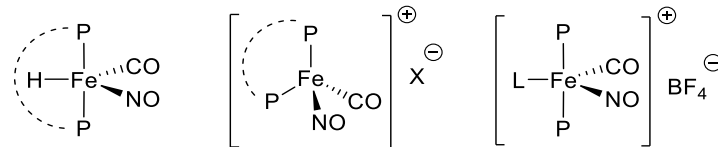
**Abbildung 193:** Vermutete Katalysatorspezies für die unterschiedlichen Protokolle.

Ein Abgleich mit der Literatur ermöglicht anhand der vermuteten Spezies auch eine Erklärung der erhaltenen Selektivitäten für das KOD/Zn und CuI-Protokoll. So finden sich für den analogen Tetrahydridokomplex **385** Beispiele der selektiven Carbonylreduktion unter Anwesenheit von Olefin-/Alkinfunktionen.<sup>[123,126]</sup> Demgegenüber besitzt der strukturell ähnliche RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Komplex **382** analog zu den Betrachtungen für RuDI(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, eine Aktivität bezüglich der Olefinreduktion in Gegenwart von Carbonylfunktionen.<sup>[127]</sup> In den beiden zinkabhängigen Protokollen ist, äquivalent zu den Resultaten von Scholz<sup>[78]</sup>, von einer D<sub>2</sub>-Gas assistierten Deuterierung auszugehen.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

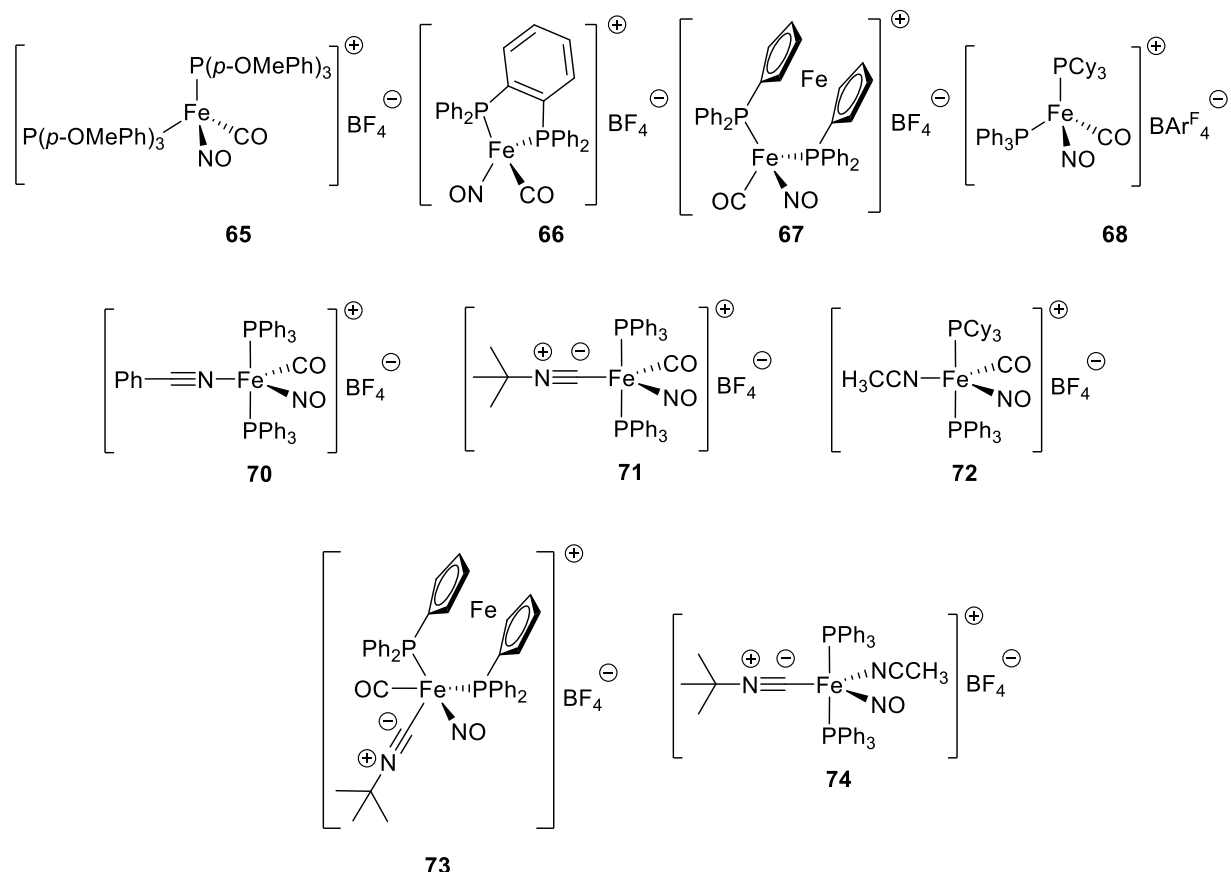
### 7.1 Synthese von Eisen-Komplexen

Im ersten Teil dieser Arbeit war es möglich eine Reihe neuartiger Fe-Komplexe darzustellen (Abb. 194).



**Abbildung 194:** Allgemeiner Aufbau der neu synthetisierten Eisen-Komplexe.

Dabei war neben der Optimierung der Synthese einiger bekannter Hydrid-Komplexe die Darstellung drei neuer Beispiele erfolgreich. Abgeleitet von diesen Strukturen wurden die kationischen Komplexe, sowie einige ihrer stabilisierten Derivate synthetisiert und teilweise röntgenspektroskopisch nachgewiesen (Abb. 195).



**Abbildung 195:** Neuartige kationische Eisen-Komplexe.

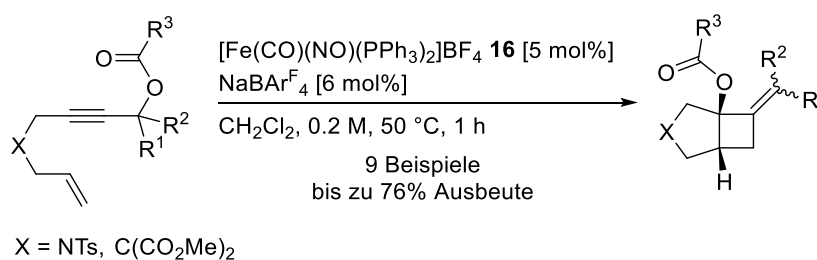
Für die kationischen Komplexe mit freier Koordinationsstelle wurde entsprechend  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** eine Aktivität bezüglich der Cycloisomerisierung von Eninacetaten nachgewiesen, wobei gezeigt werden konnte, dass die Wahl des Lösungsmittels bei der

Protonierung des Precursor-Eisen-Hydrid-Komplexes ebenso von Bedeutung für die Aktivität des jeweiligen Komplexes ist, wie das gewählte Gegenion. Zudem wurde nachgewiesen, dass der eingesetzte Ligand (L) eine zentrale Rolle für das katalytische Potential des stabilisierten Komplexes spielt. Eine Erweiterung dieses Ligandenspektrums könnte in zukünftigen Arbeiten den Zugang zu weiteren Reaktivitäten ermöglichen. Ebenso wäre durch den Einsatz von chiralen Phosphinliganden, nicht nur für die kationischen Komplexe, sondern auch im Falle der Hydridkomplexe, eine stereoselektive Umsetzung der Startmaterialien denkbar.

Neben den oben beschriebenen Ergebnissen gelang außerdem der Nachweis der deprotonierten Spezies  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{Li}$  **18** mittels *in-situ*-IR Spektroskopie. Auch die Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Deprotonierungsreagenzes *L*-Selektrid, anstelle von  $\text{LiHBEt}_3$ , war in der Synthese des Komplexes erfolgreich. In zukünftigen Arbeiten wäre darauf aufbauend eine Erweiterung des umzusetzenden Komplexspektrums, sowie der Einsatz verschiedener Basen von Interesse. Zudem könnte die Untersuchung der katalytischen Aktivität dieser Verbindungen Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten sein.

## 7.2 Eisen-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern

Unter Einsatz des kationischen Komplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16** wurde ein breites Spektrum an Cycloisomerisierungsreaktionen untersucht. Aufbauend auf den Arbeiten von Teske<sup>[47]</sup> war hierbei die Cycloisomerisierung weiterer terminaler 1,6-Eninacetate zu den entsprechenden [5,4]-Bicyclen erfolgreich (Abb. 196).

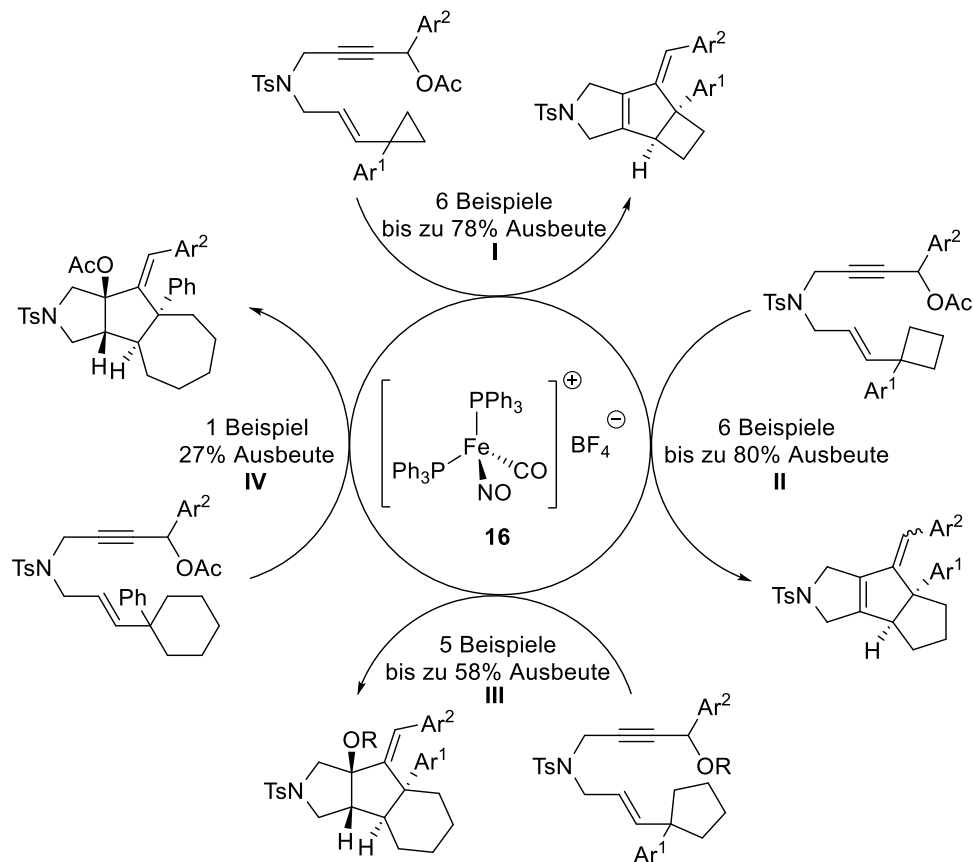


**Abbildung 196:** Katalytische Cycloisomerisierung von Eninacetaten mit terminalem Olefin.

Anhand von neun Beispielen konnte eine funktionelle Gruppentoleranz gegenüber Halogenen und Ethern nachgewiesen werden, ebenso wie eine breite Variabilität der Esterfunktion  $\text{R}^3$ , sowie der erfolgreiche Einsatz eines Kohlenstofflinkers ( $\text{X} = \text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ ).

Um die Möglichkeit des Aufbaus komplexerer Polycyclen aufzuzeigen wurden, im Rahmen eines gemeinsamen Projekts mit Kramm und Zheng<sup>[93]</sup>, zudem sechs Beispiele der Fe-

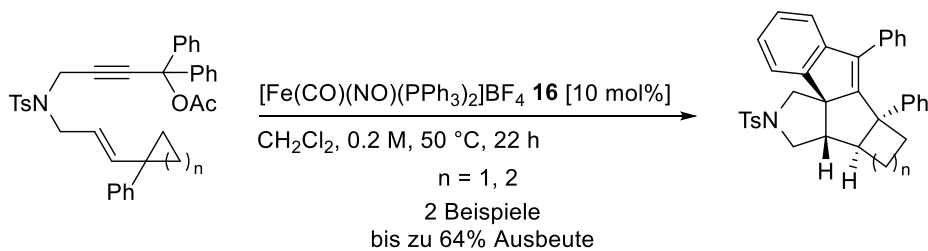
katalysierten Cycloisomerisierung von Cyclopropyleninestern zu den entsprechenden [5,5,4]-Tricyclen in Ausbeuten von 50-78% vorgestellt (Abb. 197, I).



**Abbildung 197:** Aufbau tricyclischer Strukturen via Cycloisomerisierung mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  **16**.

Darüber hinaus war mir die Entwicklung weiterer Cycloisomerisierungen anhand einer Ringerweiterung zu den jeweiligen [5,5,5]- (**II**), [5,5,6]- (**III**) und [5,5,7]-Tricyclen (**IV**) möglich (Abb. 197). Im Vergleich zur Cyclopropanerweiterung sind Beispiele für derartige Ringerweiterungscycloisomerisierungen<sup>[40,128]</sup> in der Literatur rar. Dennoch wurden für die Cyclobutylidene sechzehn Beispiele mit Ausbeuten von 62-80% vorgestellt (Abb. 197, **II**). Die erfolgreiche Cycloisomerisierung der Cyclopentylidene wurde anhand von fünf Beispielen mit Ausbeuten von 51-58% erfolgreich aufgezeigt (Abb. 197, **III**) und sogar die Aktivierung eines Cyclohexans konnte beispielhaft in einer Ausbeute von 27% bewerkstelligt werden (Abb. 197, **IV**). In aufbauenden Projekten wäre der weitere Ausbau des Substratspektrums besonders in Bezug auf die Cyclohexylidene möglich. Zudem könnten weitere Optimierungsschritte zur Verbesserung der Selektivität unternommen werden.

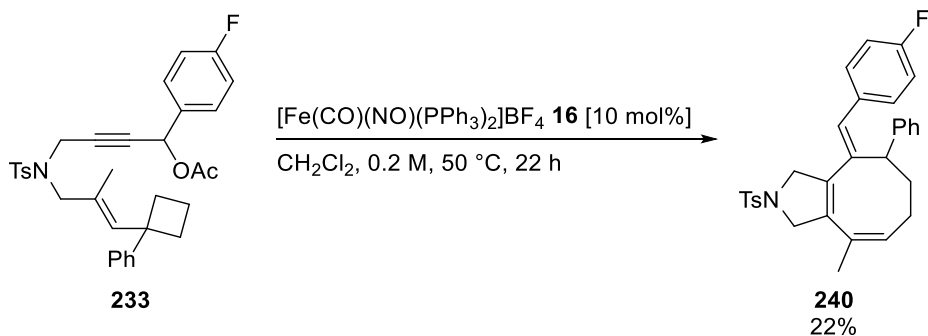
Neben diesen Katalysen wurde auch die Darstellung pentacyclischer Strukturen mittels Cycloisomerisierung ermöglicht (Abb. 198).



**Abbildung 198:**  $[\text{Fe}]^+$ -katalysierter Aufbau pentacyclischer Systeme.

Die Produkte konnten in Ausbeuten von 50-64% diastereomerenrein erhalten werden. Wie für die tricyclischen Strukturen wäre auch für diesen Cycloisomerisierungstyp die Umsetzung weiterer abgeleiteter Strukturen interessant. Eine Reaktionsoptimierung könnte außerdem nicht nur zur Verbesserung der Ausbeute beitragen, sondern auch zur Darstellung der nicht weiter cyclisierten Tricyclen genutzt werden.

Die bei der Umsetzung der methylierten Verbindung **233** vermutete Produktstruktur **240** stellt ebenfalls eine neuartige Katalyse dar (Abb. 199).

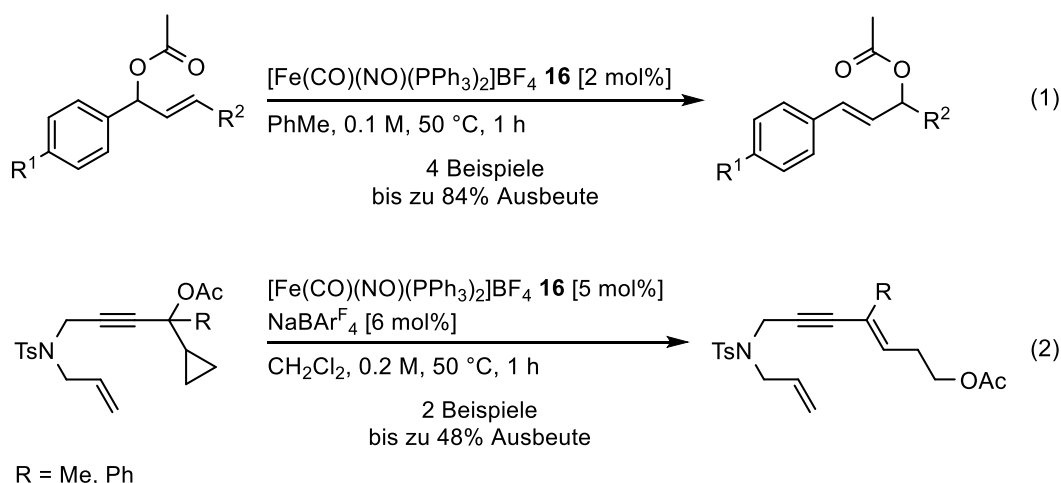


**Abbildung 199:** Vermutete Struktur **240** bei der Umsetzung des Cyclobutylenesters **233**.

Somit könnte davon ausgehend, durch die Untersuchung weitere Substrate, in zukünftigen Arbeiten eine neuartige Produktklasse zugänglich sein. Eine Reaktionsoptimierung zur Ausbeutensteigerung wäre hierbei ebenfalls durchzuführen.

### 7.3 Eisen-katalysierte Umlagerungsreaktionen

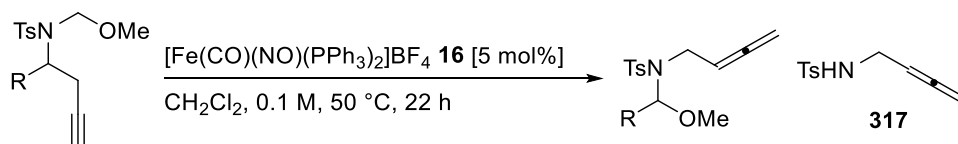
Neben der Cycloisomerisierung von Eninen konnten, anhand von vier Beispielen, erste Indizien für eine  $\text{Au}(\text{I})$ -analoge Aktivität des  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ -Komplexes **16** bezüglich Isomerisierungen gefunden werden (Abb. 200, Gleichung (1)).



**Abbildung 200:** Beispiele für Indizien bezüglich weiterer Au(I)-ähnlicher Reaktivitäten des Fe-Komplexes **16**.

Auch die intramolekulare Cyclopropanöffnung war anhand von zwei Beispielen nachweisbar (Abb. 200, Gleichung (2)). Eine äquivalente Umlagerung wurde ebenfalls bereits für Au(I)-Komplexe beobachtet<sup>[105]</sup>, was erneut eine Au(I)-artige Reaktivität vermuten lässt. Basierend auf diesen Resultaten könnte die Erweiterung des Substratspektrums als Ausgangspunkt weiterer Arbeiten dienen. Darüber hinaus wäre auch eine aufbauende Untersuchung bezüglich der intermolekularen Cyclopropanöffnung interessant.

Basierend auf den Ergebnissen von *Kramm*<sup>[112]</sup>, wurde darüber hinaus die Umsetzung weiterer *Rhee*-abgeleiteter Substrate<sup>[111]</sup> untersucht. Dabei konnte die Darstellung einiger kinetisch bevorzugten Allene erreicht werden (Abb. 201).



**Abbildung 201:** Aza-Cope-Umlagerung *Rhee*-abgeleiteter Substrate<sup>[111]</sup>.

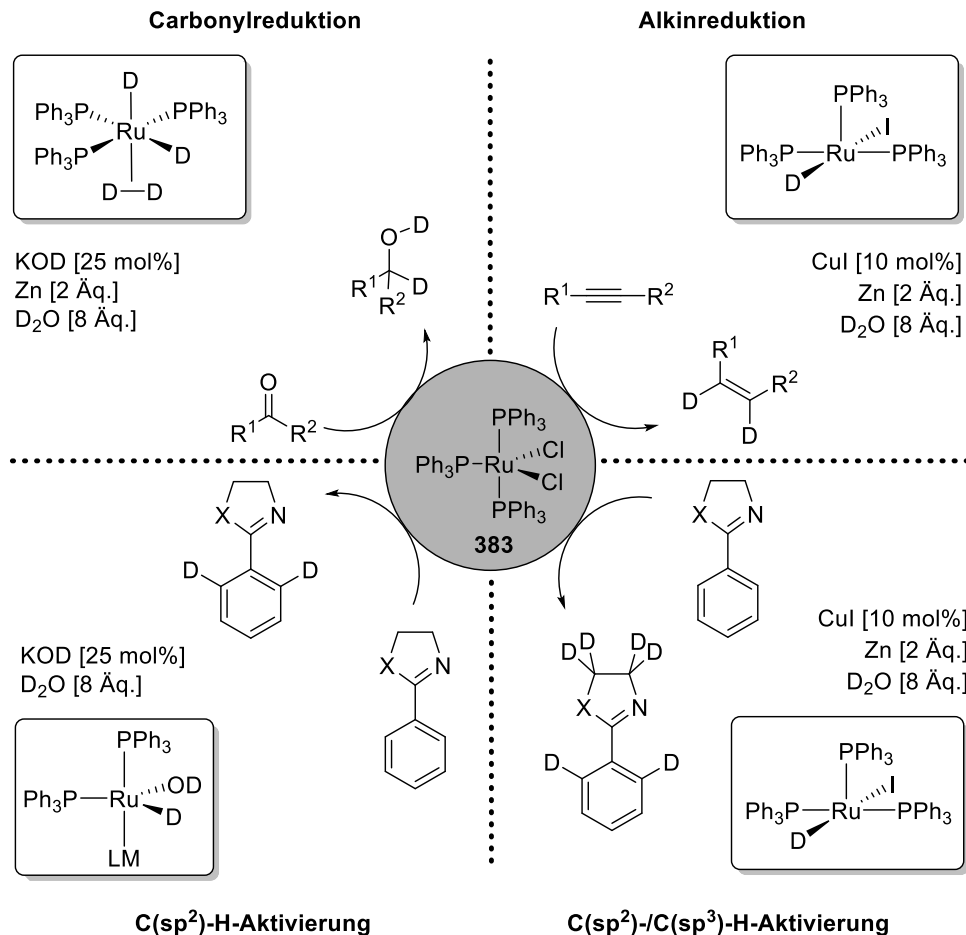
Anhand von drei Beispielen zeigte sich in der Reaktion eine Aldehyd-Eliminierungspräferenz aliphatischer gegenüber phenylischer Reste unter Ausbildung des Allens **317**. Aufgrund der deutlichen Reaktivitätsunterschiede wäre in folgenden Arbeiten die Erweiterung des Substratspektrums interessant. Zudem wäre eine Verbesserung der Selektivität durch die Untersuchung des Einflusses weiterer Additive denkbar.

#### 7.4 Ruthenium-katalysierte C-H-Aktivierung

Gemeinsam mit *Eisele*<sup>[116]</sup> konnte darüber hinaus eine breit anwendbare selektiv-Deuterierung entwickelt werden. Hierbei wurde vor allem eine selektive aromatisch *ortho*-



Deuterierung für Substrate mit dirigierenden funktionellen Gruppen in benzylicher Position nachgewiesen. Darüber hinaus gelang eine chemoselektive Deuterierung in Abhängigkeit des eingesetzten Katalyseprotokolls (Abb. 202).



**Abbildung 202:** Allgemeines Deuterierungsschema in Abhängigkeit des verwendeten Protokolls und der dabei generierten aktiven Ru-Spezies (abgewandelt von Literatur).<sup>[116]</sup>

Für das KOD/Zn-Protokoll wurde eine reduktive Deuterierung von Carbonylfunktionen aufgezeigt, wohingegen mit dem CuI-Protokoll die chemoselektive, deuterierende Alkinreduktion erfolgreich war. Im Falle des KOD-Protokolls konnte für die große Mehrheit der Substrate eine einfache *ortho*-Deuterierung beobachtet werden. Verglichen mit der CuI-Variante wurde hierbei lediglich eine C(sp<sup>2</sup>)- und keine zusätzliche C(sp<sup>3</sup>)-Deuterierung erhalten. Diese unterschiedlichen Reaktivitäten konnten auch für die selektive Deuterierung komplexerer Verbindungen, wie dem Medikament Piribedil **378** genutzt werden. Aufbauend auf den von Scholz<sup>[78]</sup> durchgeführten mechanistischen Untersuchungen zur KOH/Zn bzw. CuI-Reduktion, wurden die erwarteten Katalysatoren in den unterschiedlichen Deuterierungsprozessen untersucht, was die Postulierung der aktiven Spezies erlaubte. Neben der Ruthenium-katalysierten C-H-Aktivierung wurden außerdem anfängliche Versuche

zur Übertragbarkeit auf Eisen unternommen. Zwar konnte dies anhand dieser Modelle bislang nicht erreicht werden, jedoch ergibt sich damit die Möglichkeit zur Untersuchung der Aktivität weiterer Eisen-Komplexe bezüglich dieser interessanten Thematik.

## **II. Experimenteller Teil**

## 8 Allgemeine Angaben

### 8.1 Reagenzien und Lösungsmittel

Die eingesetzten Chemikalien wurden von den Firmen *Sigma Aldrich*, *Alfa Aesar*, *Acros Organics*, *ChemPur*, *Fluka*, *Merck*, *Fluorochem*, *abcr*, sowie *TCI* bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Alle Laufmittelzusammensetzungen sind in Volumenverhältnissen angegeben. Abgesehen von Diethylether, demineralisiertem H<sub>2</sub>O und *n*-Pentan wurden alle eingesetzten Lösungsmittel im Voraus destillativ gereinigt. Tetrahydrofuran wurde zuvor über Natrium getrocknet. Hierbei diente Benzophenon als Indikator. Die trockenen Lösungsmittel Acetonitril, Dichlormethan, MTBE, *n*-Pentan und Toluol wurden der Lösungsmitteltrocknungsanlage *MB-SPS-800* der Firma *MBraun* entnommen. Das eingesetzte Benzol und 1,2-Dichlorethan wurde unter Rückfluss über Calciumhydrid getrocknet und daraufhin destilliert. Das verwendete Essigsäureanhydrid wurde unter Rückfluss 5 h über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und anschließend destilliert.

### 8.2 Allgemeinen Arbeitstechniken

Sofern nicht anders beschrieben wurden alle Reaktionen unter Anwendung von Standard-Schlenktechnik unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dazu wurden unter Vakuum ausgeheizte Glasgeräte und getrocknete Lösungsmittel eingesetzt. Zum Ausheizen wurde eine Heißluftpistole genutzt.

Die zur Katalyse verwendeten 15 mL Schlenkrohre mit Schraubdeckel wurden vor Gebrauch stets gründlich unter Vakuum ausgeheizt, auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und mit Stickstoff rückbelüftet.

Das Entgasen der Lösungsmittel erfolgte per Durchleiten von Stickstoff für 30 min. Bei den Komplexsynthesen wurde das Lösungsmittel standardmäßig mittels Etherbrücke entfernt.

### 8.3 Verwendete Geräte

#### 8.3.1 NMR Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten *Avance 300* (300 MHz (<sup>1</sup>H NMR), 121 MHz (<sup>31</sup>P NMR), 75 MHz (<sup>13</sup>C NMR)), *Ascend 400* (400 MHz (<sup>1</sup>H NMR), 162 MHz (<sup>31</sup>P NMR), 376 MHz

( $^{19}\text{F}$  NMR), 101 MHz ( $^{13}\text{C}$  NMR)), *Avance* 500 (500 MHz ( $^1\text{H}$  NMR), 202 MHz ( $^{31}\text{P}$  NMR), 126 MHz ( $^{13}\text{C}$  NMR)) und *Avance* 700 (700 MHz ( $^1\text{H}$  NMR), 176 MHz ( $^{13}\text{C}$  NMR)) der Firma *Bruker* aufgenommen. Sofern nicht anders angegeben wurde  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel verwendet. Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben und bezieht sich auf das angegebene Lösungsmittel bzw. den internen Standard ( $\delta = 0$ ) Tetramethylsilan (TMS). Die Abkürzungen für die Signalaufspaltungen bedeuten: s (Singulett), sbr (breites Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multiplet), dd (Dublett von Dublett), dt (Dublett von Triplet). Die entsprechenden Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hertz (Hz) angegeben. Zur Ausbeutenbestimmung mittels NMR Spektroskopie wurde in der Regel Mesitylen ( $^1\text{H}$  NMR) bzw. 4,4'-Difluorbenzophenon ( $^{19}\text{F}$  NMR) als interner Standard eingesetzt.

### 8.3.2 IR Spektroskopie

Die Aufnahme der Infrarot-Spektren erfolgte mit einem *Vector 22 FT-IR* Spektrometer mit *MK II Golden Gate Single Reflection Diamant ATR-System* der Firma *Bruker*. Die Messwerte der Signale sind hierbei in reziproken Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Die Abkürzungen bezüglich der Bandenbreite und Intensität lauten wie folgt: br (breit), s (stark), m (mittel), w (schwach)

*In-situ* IR Spektren wurde mit dem *ReactIR 15* mit *SiComp* (Silizium) Sensor der Firma *Mettler Toledo* aufgenommen. Die Auswertung wurde mit der *iC IR 4.3* Software der Firma *Mettler Toledo* durchgeführt.

### 8.3.3 Massenspektrometrie

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an den Geräten *Mat 95* der Firma *Finnigan* (EI), sowie *micro-TOF-Q* (ESI) der Firma *Bruker*.

### 8.3.4 Einkristallröntgendiffraktometrie

Die angegebenen Kristallstrukturen wurden von *Dr. Wolfgang Frey* mit Hilfe des *Kappa APEXII Duo* Spektrometers der Firma *Bruker* aufgenommen.

### 8.3.5 Photoreaktor

Für die unter UV-Bestrahlung durchgeführten Reaktionen wurden eine *180W Hg-Lampe* der Firma *Heraeus* eingesetzt.

## 8.4 Chromatographie

### 8.4.1 Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Trennung erfolgte mittels Kieselgel 60M (0.040–0.063 mm) der Firma *Macherey-Nagel*.

### 8.4.2 Dünnschichtchromatographie

Die analytische Dünnschichtchromatographie wurde unter Einsatz von DC-Alufolien (Kieselgel 60, F<sub>254</sub>) der Firma *Macherey-Nagel* durchgeführt. Die entsprechenden Chromatogramme wurden nach Betrachtung unter UV-Licht durch Anfärben mit Kaliumpermanganatlösung, Cer(IV)sulfat-Reagenz bzw. Phosphormolybdänsäure der folgenden Zusammensetzung unter Erwärmen entwickelt.

***Kaliumpermanganatlösung:***

2%-ige Lösung von Kaliumpermanganat in 0.2 M Schwefelsäure

***Cer(IV)sulfat-Reagenz:***

25 g Molybdänsäure

10 g Cer(IV)sulfat

940 mL demineralisiertes H<sub>2</sub>O

601 mL konzentrierte Schwefelsäure

***Phosphormolybdänsäure:***

10%-ige Lösung von Phosphormolybdänsäure in Ethanol

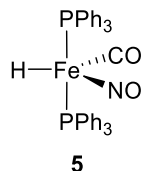
### 8.4.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) erfolgte unter Einsatz einer *K-501* Pumpe und einem RI-Detektor *K-2400* der Firma *Knauer*. Bei der verwendeten Säule handelte es sich um den Typ *VP 250/21 NUCLEODUR 100-5* der Firma *Macherey-Nagel*.

## 9 Synthese von Eisen-Komplexen

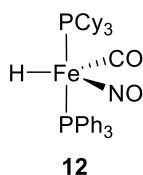
### 9.1 Synthese von Eisen-Hydrid-Komplexen

#### 9.1.1 $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **5**<sup>[21]</sup>



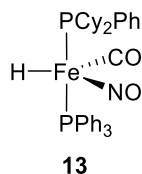
NaOMe (4.70 g, 87.00 mmol, 2.34 Äq.),  $\text{NaNO}_2$  (2.60 g, 37.70 mmol, 1.01 Äq.) und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (5.00 mL, 37.20 mmol, 1.00 Äq.) wurden in entgastem, nicht trockenem MeOH (200 mL) gelöst und 4 h bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Der gelbliche Feststoff wurde in entgastem, nicht trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (500 mL) gelöst und mit Hilfe einer Schutzgasfritte gefiltert. Diese Lösung wurde bei Raumtemperatur mit  $\text{PPh}_3$  (39.00 g, 148.80 mmol, 4.00 Äq.) und unter Kühlung auf 0 °C tropfenweise mit Trifluoressigsäure (4.30 mL, 55.80 mmol, 1.50 Äq.) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung 17 h von 0 °C bis Raumtemperatur gerührt, der entstandene Feststoff mittels Schutzgasfritte isoliert und mit entgastem  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 mL) gewaschen. Der über Nacht im Hochvakuum getrocknete Rückstand wurde daraufhin mit entgastem Benzol (200 mL) gewaschen und das erhaltene Filtrat eingengt. Komplex **5** wurde nach Trocknen im Hochvakuum als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 13.20 g (20.60 mmol, 55%) erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7.84 – 7.69 (m, 12H), 7.07 – 6.97 (m, 18H), -4.62 (t,  $J = 78.1$  Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  221.7 (t,  $J = 20.8$  Hz), 137.7 (t,  $J = 47.8$  Hz), 133.2 (t,  $J = 5.6$  Hz), 129.7, 128.1 (t,  $J = 4.4$  Hz) ppm  $^{31}\text{P NMR}$  (Avance 162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  77.8 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3056 (w), 2925 (w), 1906 (s), 1678 (s), 1587 (w), 1572 (w), 1480 (m), 1434 (m), 1376 (w), 1308 (w), 1184 (w), 1158 (w), 1093 (m), 1027 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{FeNO}_2\text{P}_2\text{Na}^+$ : 662.1072, gef.: 662.1057.

**9.1.2 FeH(CO)(NO)(PCy<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>) 12**


FeH(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **5** (1.92 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) und PCy<sub>3</sub> (1.26 g, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) wurden in Benzol (13 mL) gelöst und drei Tage bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde mittels Etherbrücke unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet und mit gekühltem Et<sub>2</sub>O (20 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig gekühltem Et<sub>2</sub>O gewaschen, bis die überstehende Lösung annähernd farblos war und über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Komplex **12** wurde dabei als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 1.08 g (1.64 mmol, 55%) erhalten.

R<sub>f</sub> 0.34 (Petrolether/EtOAc - 40:1). <sup>1</sup>H NMR (Avance 500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 – 7.49 (m, 6H), 7.37 – 7.20 (m, 9H), 1.94 – 1.80 (m, 6H), 1.80 – 1.73 (m, 3H), 1.72 – 1.63 (m, 6H), 1.62 – 1.54 (m, 3H), 1.22 – 1.11 (m, 12H), 1.08 – 0.99 (m, 3H), -5.60 – -6.39 (m, 1H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 223.6 (t, *J* = 20.6 Hz), 138.4 (d, *J* = 46.2 Hz), 133.2 (d, *J* = 11.1 Hz), 129.4 (d, *J* = 1.6 Hz), 128.0 (d, *J* = 10.0 Hz), 38.5 (d, *J* = 22.6 Hz), 29.8 (d, *J* = 12.1 Hz), 27.8 – 27.5 (m), 26.4 ppm. <sup>31</sup>P NMR (Avance 202 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 91.4 – 90.6 (m), 79.0 – 78.2 (m). IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2925 (m), 2849 (m), 1890 (s), 1663 (s), 1480 (w), 1445 (w), 1434 (m), 1263 (w), 1173 (w), 1092 (m), 1043 (w), 1001 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>37</sub>H<sub>49</sub>FeNO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>K<sup>+</sup>: 696.2220, gef.: 696.2221.

**9.1.3 FeH(CO)(NO)(PCy<sub>2</sub>Ph)(PPh<sub>3</sub>) 13**


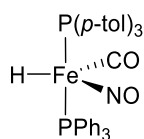
FeH(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **5** (456.6 mg, 0.71 mmol, 1.00 Äq.) und PCy<sub>2</sub>Ph (293.9 mg, 1.07 mmol, 1.50 Äq.) wurden in Benzol (3.1 mL) gelöst und 28 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum bei 35 °C eingengt bis der Feststoff gerade noch im Benzol gelöst war. Daraufhin wurde *n*-Pentan zugegeben bis eine Trübung eintrat (ca. 6 mL) und das gewünschte Produkt durch Zugabe von Et<sub>2</sub>O (2 mL) ausgefällt. Der orangene Feststoff wurde mit *n*-Pentan



gewaschen, bis keine Färbung der Pentanlösung mehr erkennbar war. Komplex **13** wurde dabei als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 349.6 mg (0.54 mmol, 75%) erhalten.

$R_f$  0.27 (Petrolether/EtOAc - 40:1).  $^1\text{H NMR}$  (Avance 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.76 – 7.48 (m, 8H), 7.41 – 7.20 (m, 12H), 2.36 – 0.76 (m, 22H), -5.69 (t,  $J = 77.9$  Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  223.4 (t,  $J = 20.6$  Hz), 138.2 (d,  $J = 46.9$  Hz), 133.9 – 133.6 (m), 133.2 (d,  $J = 11.1$  Hz), 129.8 – 129.4 (m), 128.1 (d,  $J = 9.6$  Hz), 127.8 (d,  $J = 8.6$  Hz), 39.9 – 39.4 (m), 28.4, 28.0 (d,  $J = 19.2$  Hz), 27.2 – 26.9 (m), 26.0 ppm. 5 Kohlenstoff-Signale wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet.  $^{31}\text{P NMR}$  (Avance 202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  88.1 (d,  $J = 90.2$  Hz), 78.2 (d,  $J = 90.8$  Hz) ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3054 (w), 2928 (m), 2851 (w), 1900 (s), 1672 (s), 1481 (w), 1434 (m), 1093 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{FeNO}_2\text{P}_2\text{Na}^+$ : 674.2011, gef.: 674.1975.

#### 9.1.4 FeH(CO)(NO)(P(*p*-tol)<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>) **55**



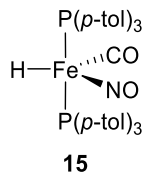
**55**

FeH(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **5** (383.7 mg, 0.60 mmol, 1.00 Äq.) und P(*p*-tol)<sub>3</sub> (0.55 g, 1.80 mmol, 3.00 Äq.) wurden in Benzol (2.6 mL) gelöst und 28 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 35 °C unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Et<sub>2</sub>O (2 mL) versetzt und 3 Tage im Gefrierfach gekühlt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand mehrmals mit wenig Et<sub>2</sub>O (je 1 mL) gewaschen, bis die überstehende Lösung annähernd farblos war. Der zurückbleibende Feststoff wurde unter Vakuum getrocknet, wobei Komplex **55** als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 129.9 mg (0.19 mmol, 32%) erhalten wurde.

$^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 – 7.46 (m, 6H), 7.46 – 7.23 (m, 15H), 7.22 – 6.98 (m, 6H), 2.35 (s, 9H), -4.97 (t,  $J = 77.4$  Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  221.9 (t,  $J = 20.5$  Hz), 139.6, 137.8 (d,  $J = 47.1$  Hz), 134.7 (d,  $J = 49.7$  Hz), 133.1 (t,  $J = 13.2$  Hz), 129.5, 128.8 (d,  $J = 9.9$  Hz), 128.0 (d,  $J = 9.7$  Hz), 21.3 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet.  $^{31}\text{P NMR}$  (Avance 162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  77.2 (d,  $J = 92.5$  Hz), 74.0 (d,  $J = 92.1$  Hz) ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3053 (w), 3018 (w), 2919 (w), 2863 (w), 1902 (s), 1673 (s), 1597 (m), 1497 (m), 1480 (m), 1434 (m), 1396 (m), 1308 (w),

1187 (m), 1092 (s), 1019 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{FeNO}_2\text{P}_2\text{Na}^+$ : 704.1541, gef.: 704.1548.

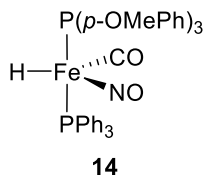
### 9.1.5 $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{P}(p\text{-tol})_3)_2$ **15**



$\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5** (383.7 mg, 0.60 mmol, 1.00 Äq.) und  $\text{P}(p\text{-tol})_3$  (0.55 g, 1.80 mmol, 3.00 Äq.) wurden in Benzol (2.6 mL) gelöst und 28 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 35 °C unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 mL) versetzt und drei Tage im Gefrierfach gekühlt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und verworfen. Der Rückstand wurde mehrmals mit wenig  $\text{Et}_2\text{O}$  (je 1 mL) gewaschen, bis die überstehende Lösung annähernd farblos war. Die Lösung wurde in einem weiteren Schlenkrohr eingeeengt, wobei Komplex **15** als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 115.0 mg (0.16 mmol, 26%) erhalten wurde.

$R_f$  0.24 (Petrolether/EtOAc - 40:1).  $^1\text{H NMR}$  (Avance 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.45 – 7.37 (m, 12H), 7.17 – 7.03 (m, 12H), 2.35 (s, 18H), -4.96 (t,  $J = 77.5$  Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  222.2 (t,  $J = 22.0$  Hz), 139.5, 134.9 (t,  $J = 24.7$  Hz), 133.1 (t,  $J = 5.9$  Hz), 128.9 (t,  $J = 5.2$  Hz), 21.3 ppm.  $^{31}\text{P NMR}$  (Avance 121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  74.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3018 (w), 2919 (w), 2861 (w), 1903 (s), 1883 (s), 1672 (s), 1597 (m), 1561 (w), 1497 (m), 1480 (w), 1434 (m), 1396 (m), 1308 (w), 1187 (m), 1118 (w), 1092 (s), 1019 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{FeNO}_2\text{P}_2\text{Na}^+$ : 746.2011, gef.: 746.1941.

### 9.1.6 $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{P}(p\text{-OMePh})_3)(\text{PPh}_3)$ **14**

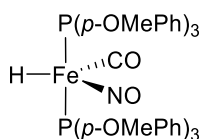


$\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  **5** (639.4 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und  $\text{P}(p\text{-OMePh})_3$  (1.16 g, 3.30 mmol, 3.30 Äq.) wurden in Benzol (4.36 mL) gelöst und 28 h bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 35 °C unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand 1 h im Hochvakuum getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc -

7:1 → 2:1) wurde Komplex **14** als gold-brauner Schaum in einer Ausbeute von 182 mg (0.25 mmol, 25 %) erhalten.

**R<sub>f</sub>** 0.54 (Petrolether/EtOAc - 2:1). **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.59 – 7.51 (m, 6H), 7.47 – 7.39 (m, 6H), 7.39 – 7.27 (m, 9H), 6.89 – 6.75 (m, 6H), 3.83 – 3.78 (s, 9H), -4.62 – -5.26 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 222.0 (t, *J* = 22.5 Hz), 160.6, 137.8 (d, *J* = 47.0 Hz), 134.6 (d, *J* = 12.7 Hz), 133.2 (d, *J* = 11.3 Hz), 129.6 (d, *J* = 52.5 Hz), 129.6, 128.1 (d, *J* = 10.1 Hz), 113.6 (d, *J* = 11.2 Hz), 55.2 ppm. **<sup>31</sup>P NMR** (Avance 121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 77.1 (d, *J* = 92.2 Hz), 71.5 (d, *J* = 91.4 Hz) ppm. **IR** (fest) ν 2943 (w), 2835 (w), 1899 (s), 1670 (s), 1592 (s), 1567 (m), 1497 (s), 1459 (m), 1434 (m), 1403 (w), 1285 (m), 1249 (s), 1177 (s), 1119 (m), 1094 (s), 1026 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>40</sub>H<sub>37</sub>FeNO<sub>5</sub>P<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>: 752.1389, gef.: 752.1394.

### 9.1.7 FeH(CO)(NO)(P(*p*-OMePh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **56**

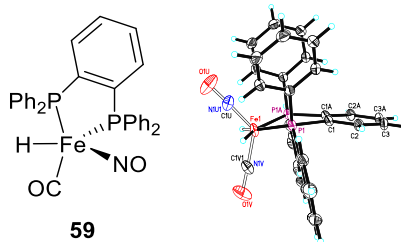


**56**

FeH(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **5** (639.4 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und P(*p*-OMePh)<sub>3</sub> (1.16 g, 3.30 mmol, 3.30 Äq.) wurden in Benzol (4.4 mL) gelöst und 28 h bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 35 °C unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand 1 h im Hochvakuum getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 7:1 → 2:1) wurde Komplex **56** als gold-brauner Schaum in einer Ausbeute von 472.4 mg (0.58 mmol, 58%) erhalten.

**R<sub>f</sub>** 0.37 (Petrolether/EtOAc - 2:1). **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.57 – 7.34 (m, 12H), 6.94 – 6.74 (m, 12H), 3.87 – 3.78 (s, 18H), -4.88 (t, *J* = 77.6 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 160.6, 134.6, 129.8 (t, *J* = 26.0 Hz), 113.5, 55.2 ppm. Das Carbonylkohlenstoff-Signal konnte nicht beobachtet werden. **<sup>31</sup>P NMR** (Avance 121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 71.6 ppm. **IR** (fest) ν 2930 (w), 2835 (w), 1894 (m), 1661 (m), 1590 (s), 1566 (m), 1496 (s), 1457 (m), 1439 (m), 1403 (w), 1284 (m), 1246 (s), 1175 (s), 1119 (m), 1093 (s), 1023 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>43</sub>H<sub>43</sub>FeNO<sub>8</sub>P<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>: 842.1706, gef.: 842.1695.

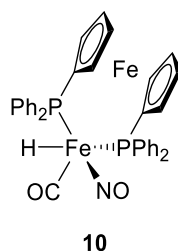
### 9.1.8 FeH(CO)(NO)(dppbz) **59**



FeH(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **5** (127.9 mg, 0.20 mmol, 1.00 Äq.), 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol (107.2 mg, 0.24 mmol, 1.20 Äq.) und Diphenylphosphin (4 µL, 0.02 mmol, 10 mol%) wurden in Benzol (0.9 mL) gelöst und 1.5 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand mit Et<sub>2</sub>O (5 mL) versetzt. Die rote Lösung wurde abdekantiert und der ausgefallene Feststoff mit Et<sub>2</sub>O (5x 2 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurde Komplex **59** in einer Ausbeute von 158.3 mg (0.18 mmol, 89 %) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (Avance 500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.61 – 7.43 (m, 8H), 7.42 – 7.28 (m, 16H), -3.77 (t, *J* = 26.9 Hz, 1H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 218.6, 145.5 (t, *J* = 42.9 Hz), 137.2 (d, *J* = 47.7 Hz), 136.1 (d, *J* = 42.2 Hz), 132.6 (d, *J* = 12.2 Hz), 132.3 (d, *J* = 16.9 Hz), 131.9 (d, *J* = 10.9 Hz), 130.5, 129.9, 129.6, 128.4 (d, *J* = 9.9 Hz), 128.4 (d, *J* = 9.9 Hz) ppm. <sup>31</sup>P NMR (Avance 121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 89.9 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3056 (w), 1929 (s), 1847 (w), 1697 (s), 1586 (w), 1481 (w), 1434 (m), 1184 (w), 1159 (w), 1109 (w), 1095 (m), 1027 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>FeNO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>: 584.0602, gef.: 584.0618.

### 9.1.9 FeH(CO)(NO)(dppf) **10**<sup>[23,25]</sup>



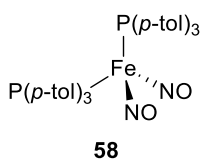
NaNO<sub>2</sub> (426 mg, 6.18 mmol, 1.58 Äq.), NaOMe (758 mg, 14.04 mmol, 3.60 Äq.) und Fe(CO)<sub>5</sub> (810 µL, 6.00 mmol, 1.54 Äq.) wurden in entgastem, nicht trockenem MeOH (35 mL) gelöst und 3 h bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Der gelbe Rückstand wurde in entgastem, nicht trockenem Et<sub>2</sub>O (80 mL) aufgenommen und über eine Schutzgasfritte

filtriert. Zur hierbei erhaltenen Lösung wurde dppf (2.16 g, 3.90 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung auf 0 °C gekühlt. Nach tropfenweiser Zugabe von Trifluoressigsäure (0.69 mL, 9.00 mmol, 2.31 Äq.) wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der korrespondierende Fe-H-Komplex **10** wurde mit Hilfe einer Schutzgasfritte isoliert, mit nicht trockenem, entgastem Et<sub>2</sub>O (4x 5 mL) gewaschen und über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Der resultierende Feststoff wurde in nicht trockenem, entgastem Toluol gelöst, in einem Zweihalskolben aufgefangen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach erneutem Trocknen im Hochvakuum wurde Komplex **10** als gelber bis orangener Feststoff in einer Ausbeute von 1.19 g (1.67 mmol, 43%) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.82 – 7.67 (m, 4H), 7.63 – 7.52 (m, 4H), 7.49 – 7.33 (m, 12H), 4.39 – 4.20 (m, 6H), 4.12 – 3.89 (m, 2H), -3.72 (t, *J* = 32.3 Hz, 1H) ppm. <sup>31</sup>P NMR (Avance 121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 56.9 ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 220.7, 133.5, 133.1, 129.8, 128.2, 75.2, 71.8 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3055 (w), 1983 (m), 1914 (s), 1880 (m), 1792 (w), 1758 (w), 1697 (s), 1661 (s), 1586 (w), 1572 (w), 1479 (m), 1434 (s), 1385 (w), 1308 (w), 1183 (w), 1162 (m), 1121 (w), 1092 (m), 1071 (w), 1028 (m) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>Fe<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>H<sup>+</sup>: 670.0446, gef.: 670.0437. Die spektroskopischen Daten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.<sup>[23]</sup>

## 9.2 Synthese von Dinitrosyl-Komplexen

### 9.2.1 Fe(NO)<sub>2</sub>(P(*p*-tol)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **58**

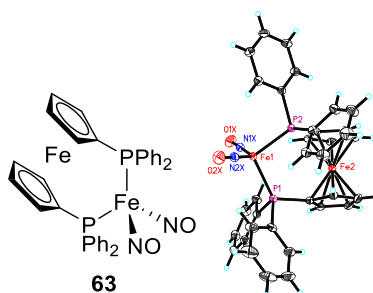


NaOMe (126.0 mg, 2.33 mmol, 2.31 Äq.), NaNO<sub>2</sub> (70.0 mg, 1.01 mmol, 1.00 Äq.) und Fe(CO)<sub>5</sub> (0.13 mL, 1.00 mmol, 0.99 Äq.) wurden in entgastem, nicht trockenem MeOH (5.35 mL) gelöst und 4 h bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Der kristalline Feststoff wurde in entgastem, nicht trockenem Et<sub>2</sub>O (14.75 mL) gelöst und mit Hilfe einer Schutzgasfritte gefiltert. Diese Lösung wurde bei Raumtemperatur mit P(*p*-tol)<sub>3</sub> (1.21 g, 3.99 mmol, 3.95 Äq.) und unter Kühlung auf 0 °C tropfenweise mit Trifluoressigsäure

(0.12 mL, 1.49 mmol, 1.48 Äq.) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung 2 h von 0 °C bis Raumtemperatur gerührt, der entstandene Feststoff mittels Schutzgasfritte isoliert und mit entgastem Et<sub>2</sub>O (1.3 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan (15 mL) gewaschen, eingengt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt **58** wurde in Spuren, als gelblicher Feststoff isoliert.

<sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.63 – 6.76 (m, 24H), 3.08 – 1.70 (m, 18H) ppm. <sup>31</sup>P NMR (Avance 162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 58.4 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3067 (w), 3014 (w), 2972 (w), 2946 (w), 2919 (w), 2864 (w), 2004 (w), 1909 (w), 1884 (w), 1781 (w), 1757 (w), 1712 (m), 1668 (m), 1598 (w), 1496 (m), 1447 (w), 1396 (w), 1307 (w), 1273 (w), 1205 (w), 1185 (m), 1157 (w), 1119 (w), 1092 (m) cm<sup>-1</sup>. HRMS (EI, 70 eV, m/z) ber. für C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub><sup>+</sup>: 724.2, gef.: 724.2.

### 9.2.2 Fe(NO)<sub>2</sub>(dppf) **63**



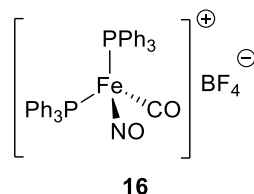
FeH(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **5** (63.9 mg, 0.1 mmol, 1.00 Äq.), dppf (66.5 mg, 0.12 mmol, 1.20 Äq.) und Diphenylphosphin (2 µL, 0.01 mmol, 10 mol%) wurden in Benzol (0.45 mL) gelöst und 8 h bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand mit trockenem Et<sub>2</sub>O (5 mL) versetzt. Die rote Lösung wurde abdekantiert und der ausgefallene Feststoff mit trockenem Et<sub>2</sub>O (5x 2 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde erneut abdekantiert und das Produkt eingengt, um Komplex **63** in Spuren, als rot-braunen Feststoff zu isolieren.

<sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.56 – 7.43 (m, 8H), 7.32 – 7.22 (m, 12H), 4.40 – 4.09 (m, 8H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 136.2 (d, *J* = 39.3 Hz), 133.6 – 133.2 (m), 129.7, 128.3 – 128.1 (m), 74.6 – 74.4 (m), 71.4 – 71.2 (m) ppm. <sup>31</sup>P NMR (Avance 162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 57.5 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3054 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1708 (s), 1658 (s), 1586 (w), 1572 (w), 1479 (m), 1434 (m), 1385 (w), 1309 (w), 1195 (w), 1182 (w), 1163 (m),

1093 (m), 1071 (w), 1029 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Na}^+$ : 693.0218, gef.: 693.0220.

### 9.3 Synthese von kationischen Komplexen

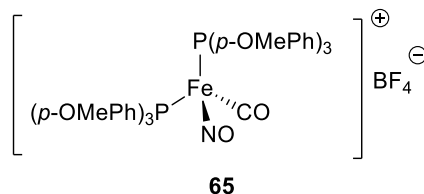
#### 9.3.1 $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ **16**<sup>[21]</sup>



Zu einer Lösung des Eisen-Hydrid-Komplexes **5** (2.37 g, 3.70 mmol, 1.00 Äq.) in THF (45 mL) wurde bei 0 °C langsam  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  (1.51 mL, 11.12 mmol, 3.00 Äq.) getropft und die Reaktion 3 h bei 0 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde mittels Schutzgasfritte isoliert, mit THF (5x 10 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Komplex **16** wurde dabei als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 1.53 g (2.11 mmol, 57%) isoliert.

<sup>31</sup>P **NMR** (Avance 162 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  59.0 ppm. **IR** (ATR,  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2048 (m), 1985 (s), 1782 (s), 1482 (w), 1436 (m), 1094 (s), 1057 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

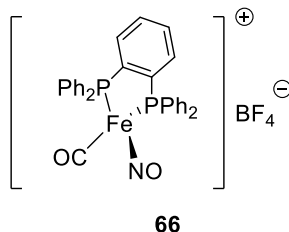
#### 9.3.2 $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})((p\text{-OMePh})_3\text{P})_2]\text{BF}_4$ **65**



Eine Lösung des Eisen-Hydrid-Komplexes **56** (82.0 mg, 0.10 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  (1:1) (1.3 mL) wurde bei 0 °C tropfenweise mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  (0.04 mL, 0.30 mmol, 3.00 Äq.) versetzt und 3 h bei 0 °C gerührt. Das Produkt wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (0.65 mL) ausgefällt, mehrmals mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (je 1 mL) gewaschen, bis die überstehende Lösung annähernd farblos ist und eingengt. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet, um Komplex **65** als orange-brauner Feststoff in einer Ausbeute von 61.2 mg (0.07 mmol, 67%) zu isolieren.

$^{31}\text{P}$  NMR (Avance 162 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  54.9 ppm. IR (ATR, fest)  $\nu$  2945 (w), 2845 (w), 2043 (w), 1985 (m), 1782 (m), 1593 (s), 1567 (m), 1502 (m), 1461 (w), 1443 (w), 1411 (w), 1294 (m), 1262 (s), 1185 (m), 1121 (s), 1100 (s), 1060 (m), 1021 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

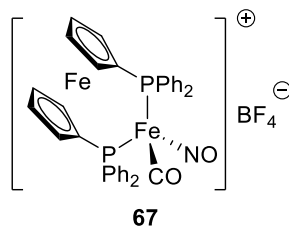
### 9.3.3 $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppbz})]\text{BF}_4$ **66**



Eine Lösung des Eisen-Hydrid-Komplexes **59** (182.0 mg, 0.33 mmol, 1.00 Äq.) in THF (4 mL) wurde bei 0 °C mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  (133  $\mu\text{L}$ , 0.98 mmol, 3.00 Äq.) versetzt und 3 h bei 0 °C gerührt. Das Gemisch wurde eingengt und über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wurde mit THF (4 mL) versetzt und der übrige Niederschlag mit THF (1x 2 mL, 1x 1 mL, 3x 0.5 mL) gewaschen. Die THF-Lösung wurde in einen weiteren Schlenk Kolben überführt und eingengt. Nach Trocknen im Vakuum wurde Komplex **66** als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 97.8 mg (0.15 mmol, 47%) isoliert.

$^{31}\text{P}$  NMR (Avance 162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  80.7 ppm. IR (ATR, in THF- $d_8$ )  $\nu$  3059 (w), 2940 (w), 2859 (w), 2239 (w), 2066 (w), 2010 (w), 1800 (w), 1705 (m), 1666 (m), 1482 (w), 1436 (m), 1371 (w), 1093 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 9.3.4 $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppf})]\text{BF}_4$ **67**



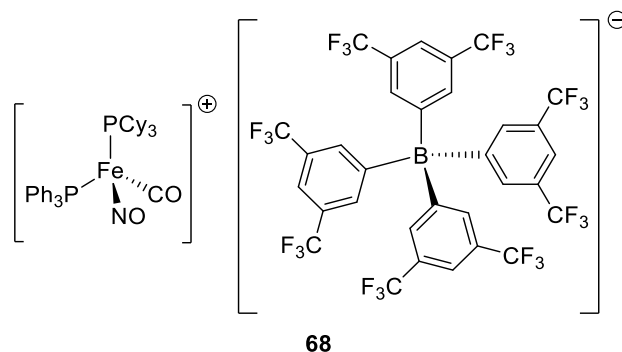
Zu einer Lösung des Eisen-Hydrid-Komplexes **10** (200.0 mg, 0.30 mmol, 1.00 Äq.) in THF (3.7 mL) wurde bei 0 °C  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  (122.5  $\mu\text{L}$ , 0.90 mmol, 3.00 Äq.) langsam zugegeben und 3 h bei 0 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde eingengt und der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) gelöst. Durch Zugabe von *n*-Pentan (2.5 mL) wurde ein Feststoff ausgefällt, welcher mehrmals mit *n*-Pentan (je 2 mL) gewaschen wurde, bis die Lösung annähernd farblos war.



Das übrige Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, um Komplex **67** als roter Feststoff in einer Ausbeute von 227.0 mg (0.30 mmol, 100%) zu isolieren.

$^{31}\text{P}$  NMR (Avance 162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  53.0 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3534 (w), 2939 (m), 2856 (m), 2796 (w), 2071 (w), 1996 (w), 1799 (m), 1760 (w), 1711 (w), 1666 (w), 1482 (w), 1438 (m), 1368 (w), 1188 (w), 1098 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

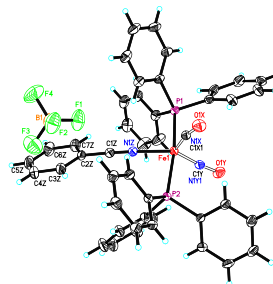
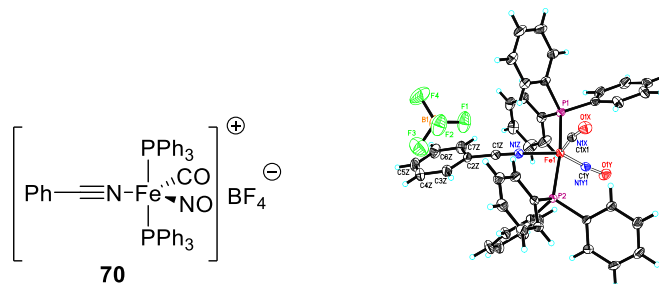
### 9.3.5 $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)]\text{BAr}^{\text{F}}_4$ **68**



$\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)$  **12** (65.8 mg, 0.10 mmol, 1.00 Äq.) in THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  (1:1) (2.1 mL) wurde bei 0 °C mit  $\text{HBAr}^{\text{F}}_4$  (*Brookhart's Säure*) (101.2 mg, 0.10 mmol, 1.00 Äq.) versetzt und 45 min bei 0 °C gerührt. *n*-Pentan (10 mL) wurde zugegeben und es wurde weitere 15 min gerührt, wobei ein hellgelber bis farbloser Feststoff ausfiel. Der Rückstand wurde eingeeengt, mit *n*-Pentan gewaschen, bis die Lösung annähernd farblos war und im Vakuum getrocknet. Komplex **68** wurde als hellgelber bis farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 89.4 mg (0.06 mmol, 59%) isoliert.

$^{31}\text{P}$  NMR (Avance 162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  79.5 (d,  $J = 32.0$  Hz), 59.4 (d,  $J = 32.8$  Hz) ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2942 (w), 2862 (w), 2041 (w), 1983 (w), 1780 (w), 1608 (w), 1513 (w), 1450 (w), 1439 (w), 1354 (m), 1276 (s), 1161 (m), 1123 (s), 1001 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

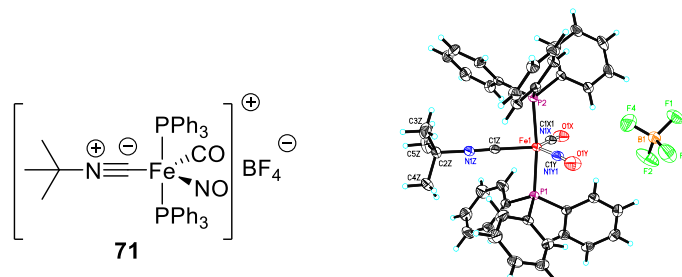
### 9.3.6 $[\text{Fe}(\text{PhCN})(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ **70**



Zu einer Lösung des Eisen-Hydrid-Komplexes **5** (319.7 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) in THF (6.4 mL) wurde Benzonitril (0.16 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq.) gegeben. Unter Kühlung auf 0 °C wurde langsam  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  (0.20 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq.) zugetropft und die Reaktion 3 h bei 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3.2 mL) gelöst, unter starkem Rühren mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (ca. 16 mL) versetzt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (5x 3.2 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde Komplex **70** als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 0.40 g (0.48 mmol, 95%) isoliert.

$^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.90 – 7.34 (m, 35H) ppm.  $^{31}\text{P NMR}$  (Avance 162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  60.2 ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  212.6 (t,  $J = 34.3$  Hz), 137.1, 135.2, 133.3, 132.2, 132.1, 129.7, 129.4 (t,  $J = 24.6$  Hz), 129.4, 108.4 ppm. IR (ATR, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$  3061 (w), 2941 (w), 2857 (w), 2244 (w), 1948 (s), 1734 (s), 1594 (w), 1572 (w), 1482 (m), 1436 (s), 1333 (w), 1312 (w), 1284 (w), 1269 (w), 1184 (w), 1163 (w), 1095 (s), 1055 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 9.3.7 $[\text{Fe}((\text{CH}_3)_3\text{CNC})(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ **71**

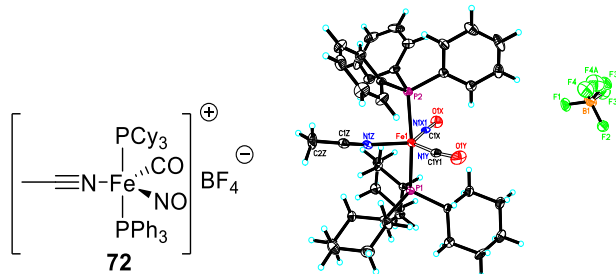


Zu einer Lösung des Eisen-Hydrid-Komplexes **5** (319.7 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) in THF (6.4 mL) wurde *tert*-Butylisocyanid (0.16 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq.) gegeben. Bei 0 °C wurde langsam  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  (0.20 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq.) zugetropft und die Reaktion 3 h bei 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ca 3.2 mL) gelöst, unter starkem Rühren mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (ca 16 mL) versetzt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (5x 3.2 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde Komplex **71** als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 0.40 g (0.49 mmol, 99%) isoliert.

$^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.65 – 7.55 (m, 18H), 7.50 – 7.37 (m, 12H), 0.70 (s, 9H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  211.8 (t,  $J = 28.7$  Hz), 133.2, 132.3, 130.6 (t,  $J = 25.4$  Hz), 129.6 (t,  $J = 4.5$  Hz), 70.6, 28.9, 26.4 ppm.  $^{31}\text{P NMR}$  (Avance 162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  64.1 ppm. IR (ATR, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$  3061 (w), 2985 (w), 2166 (m), 1966 (s), 1840 (w), 1750 (s),

1482 (w), 1436 (m), 1402 (w), 1374 (w), 1311 (w), 1234 (w), 1189 (w), 1165 (w), 1095 (s), 1057 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

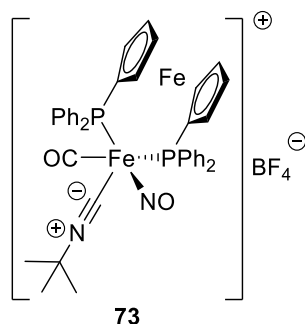
### 9.3.8 $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})(\text{NO})(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ **72**



Zu einer Lösung des Eisen-Hydrid-Komplexes **12** (328.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) in THF (6.4 mL) wurde MeCN (0.08 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq.) gegeben. Unter Kühlung auf 0 °C wurde langsam  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  (0.20 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq.) zugetropft und die Reaktion 3 h bei 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3.2 mL) gelöst, unter starkem Rühren mit *n*-Pentan (16 mL) versetzt und mit *n*-Pentan (5x 3.2 mL) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (3x 4 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde Komplex **72** als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 0.38 g (0.48 mmol, 97%) isoliert.

$^{31}\text{P}$  NMR (Avance 162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  70.1 (d,  $J = 79.9$  Hz), 60.5 (d,  $J = 85.7$  Hz) ppm. IR (ATR, fest)  $\nu$  3516 (w), 2931 (m), 2857 (m), 1975 (w), 1925 (s), 1821 (w), 1770 (w), 1706 (s), 1631 (w), 1482 (w), 1437 (m), 1372 (w), 1272 (w), 1093 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 9.3.9 $[\text{Fe}((\text{CH}_3)_3\text{CNC})(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppf})]\text{BF}_4$ **73**

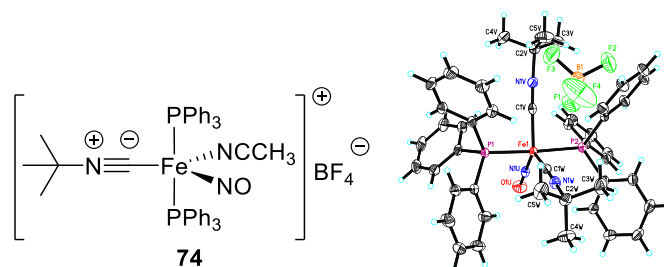


Zu einer Lösung des kationischen Komplexes **67** (26.5 mg, 0.035 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.5 mL) wurde *tert*-Butylisocyanid (6  $\mu\text{L}$ , 0.05 mmol, 1.50 Äq.) gegeben und das Gemisch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt

und der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O (1.5 mL) und Dichlormethan (1.5 mL) versetzt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der ausgebildete Niederschlag mit *n*-Pentan (5x 1.5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde Komplex **73** als gelb-brauner Feststoff in einer Ausbeute von 22.7 mg (0.03 mmol, 77%) isoliert.

<sup>31</sup>P NMR (Avance 162 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 48.1 ppm. HRMS (ESI, m/z) ber. für [M<sup>+</sup>-CO]: C<sub>39</sub>H<sub>37</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>: 723.1076, gef.: 723.1074.

### 9.3.10 [Fe((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CNC)(CH<sub>3</sub>CN)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> **74**



Der kationische Komplex **71** (105 mg, 0.13 mmol) wurde in Acetonitril (1.3 mL) gelöst und 3 h bei 0 °C im Photoreaktor gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) gelöst und mit *n*-Pentan (2 mL) versetzt. Der Feststoff wurde mit *n*-Pentan (3x 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **74** wurde als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 101.0 mg (0.12 mmol, 90%) isoliert. Nach Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Pentan (1:1) wurde der Komplex [Fe((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CNC)<sub>2</sub>(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> **75** nachgewiesen.

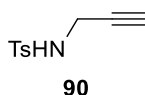
<sup>31</sup>P NMR (Avance 202 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 69.4 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3061 (w), 2982 (w), 2186 (w), 2147 (w), 2111 (m), 1813 (w), 1715 (m), 1482 (w), 1437 (m), 1372 (w), 1189 (m), 1119 (m), 1094 (m), 1057 (s) cm<sup>-1</sup>.

## 10 Eisen-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern

### 10.1 Cycloisomerisierung von Eninestern mit terminalem Olefin

#### 10.1.1 Darstellung der Enine

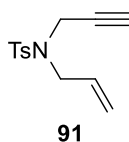
##### 4-Methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **90**<sup>[85]</sup>



*N*-Propargylamin **89** (7.69 mL, 120 mmol, 1.05 Äq.) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (285 mL) gelöst. Unter Kühlung auf 0 °C wurde NEt<sub>3</sub> (40 mL, 285 mmol, 2.50 Äq.) und anschließend Tosylchlorid (21.8 g, 114.3 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und das Gemisch 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Et<sub>2</sub>O (1.15 L) versetzt, mit HCl (1M, 500 mL), gesättigter, wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (500 mL) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. **90** wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 23.06 g, (110.21 mmol, 96%) isoliert.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.15. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.83 – 7.76 (m, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 4.64 (t, *J* = 5.4 Hz, 1H), 3.85 (dd, *J* = 6.1 Hz, 2.5 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.12 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.9, 136.5, 129.7, 127.4, 77.9, 73.0, 32.9, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3278 (m, br), 2924 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1427 (m, br), 1323 (s), 1186 (w), 1155 (s), 1121 (w), 1092 (m), 1070 (m), 1019 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>SN<sup>+</sup>: 232.0403, gef.: 232.0395.

##### *N*-Allyl-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **91**<sup>[86]</sup>

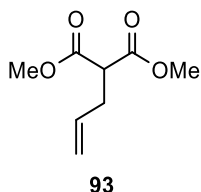


*N*-(Prop-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **90** (16.0 g, 76.5 mmol, 1.00 Äq.) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (42.3 g, 306 mmol, 4.00 Äq.) wurden in Acetonitril (765 mL) suspendiert, mit Allylbromid (13.2 mL, 153 mmol, 2.00 Äq.) versetzt und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt, mit gesättigter, wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (750 mL) versetzt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1125 mL) extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst, über Kieselgel filtriert und unter vermindertem Druck eingengt. **91** wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 18.91 g (75.86 mmol, 99%) isoliert.

$^1\text{H NMR}$  (Avance 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.78 – 7.70 (m, 2H), 7.34 – 7.25 (m, 2H), 5.84 – 5.63 (m, 1H), 5.37 – 5.18 (m, 2H), 4.15 – 4.06 (m, 2H), 3.83 (dd,  $J = 7.2$  Hz, 5.6 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.02 (t,  $J = 2.5$  Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.6, 136.0, 131.8, 129.5, 127.7, 120.0, 76.5, 73.8, 49.0, 35.8, 21.5 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3275 (w, br), 2982 (w), 2923 (w), 2119 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1431 (w), 1345 (s), 1328 (s), 1259 (w), 1156 (s), 1120 (m), 1091 (s), 1061 (m), 1018 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 272.0716, gef.: 272.0714.

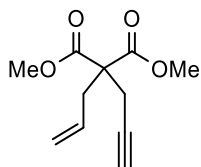
### Dimethyl-2-allylmalonat **93**<sup>[87]</sup>



Zu einer Suspension aus Kaliumcarbonat (4.15 g, 30.00 mmol, 3.00 Äq.) in Aceton (50 mL) wurde Dimethylmalonat (1.72 mL, 15.00 mmol, 1.50 Äq.) und Allylbromid **92** (0.86 mL, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) gegeben. Die Reaktion wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und mit gesättigter wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (15 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert (3x 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/ $\text{EtOAc}$  - 20:1). Das gewünschte Produkt **93** wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.23 g (7.12 mmol, 71%) isoliert.

$R_f$  (Petrolether/ $\text{EtOAc}$  - 20:1) 0.20.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.83 – 5.66 (m, 1H), 5.15 – 4.99 (m, 2H), 3.71 (s, 6H), 3.44 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 2.67 – 2.58 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.2, 133.9, 117.6, 52.5, 51.4, 32.8 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2956 (w), 2847 (w), 1732 (s), 1644 (w), 1436 (m), 1340 (m), 1272 (m), 1236 (s), 1195 (s), 1153 (s), 1060 (w), 1025 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Na}^+$ : 195.0628, gef.: 195.0610.

**Dimethyl-2-allyl-2-(prop-2-yn-1-yl)malonat **94****<sup>[88]</sup>



**94**

NaH (60% in Mineralöl, 260 mg, 6.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde in THF (13 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dimethylallylmalonat **93** (1.12 g, 6.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde zugetropft und das Gemisch weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Propargylbromid (80% in Toluol, 0.72 mL, 6.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde zugegeben und die Reaktion wurde 14 h gerührt. Nach erfolgter Zugabe von demineralisiertem H<sub>2</sub>O (65 mL) wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **94** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 20:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.10 g (5.24 mmol, 81%) isoliert.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 4:1) 0.40. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.70 – 5.54 (m, 1H), 5.23 – 5.11 (m, 2H), 3.74 (s, 6H), 2.84 – 2.82 (m, 1H), 2.82 – 2.78 (m, 3H), 2.05 – 2.00 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 170.1, 131.6, 119.9, 78.7, 71.5, 56.9, 52.8, 36.5, 22.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3288 (w, br), 2955 (w), 1732 (s), 1642 (w), 1437 (m), 1326 (w), 1291 (m), 1250 (w), 1200 (s), 1146 (m), 1116 (w), 1071 (w), 1033 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>: 233.0784, gef.: 233.0770.

### 10.1.2 Darstellung der Eninester

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV-1)<sup>[89]</sup>

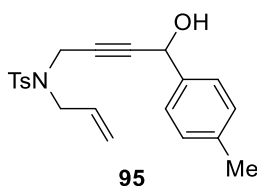
Zu einer Lösung des Alkins (1.00 Äq.) in THF (0.1 M) wurde *n*-BuLi (1.6 M bzw. 2.5 M in *n*-Hexan, 1.10 Äq.) bei -78 °C langsam zugetropft und 1 h bei -78 °C gerührt. Nach der Zugabe der Carbonylverbindung wurde 1 h bei -78 °C und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter, wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (4 mL/1 mmol Alkin) versetzt und mit Et<sub>2</sub>O (3x 4 mL/1 mmol Alkin) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen

wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingengt und säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt, um den entsprechenden Propargylalkohol zu erhalten.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV-2)<sup>[90]</sup>**

Zu einer Lösung des Alkohols (1.00 Äq.) in nicht trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 M) wurde DMAP (0.05 Äq.) gegeben und auf 0 °C gekühlt. Nach erfolgter Zugabe von Essigsäureanhydrid (1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (1.50 Äq.) wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter, wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (5 mL/1 mmol Alkohol) versetzt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x 5 mL/1 mmol Alkohol) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt, um das entsprechende Acetat zu erhalten.

***N*-Allyl-*N*-(4-hydroxy-4-(*p*-tolyl)but-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **95****

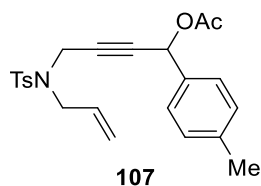


Entsprechend **AAV-1** wurde **91** (1.25 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 3.44 mL, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Tolualdehyd (0.71 mL, 6.00 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **95** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 3:1 → 2:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.61 g (4.36 mmol, 87%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 2:1) 0.23. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.78 – 7.67 (m, 2H), 7.22 – 7.11 (m, 6H), 5.80 – 5.68 (m, 1H), 5.28 – 5.18 (m, 2H), 5.13 (s, 1H), 4.24 – 4.12 (m, 2H), 3.87 – 3.76 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.81 (sbr, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.6, 138.3, 137.3, 136.1, 132.0, 129.5, 129.2, 127.9, 126.4, 120.0, 85.6, 79.3, 64.2, 49.2, 36.2, 21.5, 21.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3492 (w, br), 2091 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1512 (w), 1495 (w), 1419 (w), 1345 (m), 1328 (m), 1306 (w), 1257 (w), 1158 (s), 1109 (m), 1091 (m), 1058 (w), 1017 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>SN<sup>+</sup>: 392.1219, gef.: 392.1316.



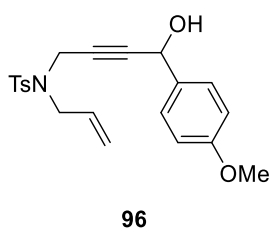
**4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(*p*-tolyl)but-2-in-1-ylacetat **107****



Nach **AAV-2** wurde **95** (1.11 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (14 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.43 mL, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.63 mL, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **107** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 7:1 → 2:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.05 g (2.55 mmol, 85%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 7:1) 0.20. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.72 – 7.70 (m, 2H), 7.20 – 7.12 (m, 6H), 6.13 (s, 1H), 5.78 – 5.67 (m, 1H), 5.28 – 5.18 (m, 2H), 4.25 – 4.13 (m, 2H), 3.85 – 3.72 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.04 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.5, 143.5, 139.0, 135.9, 133.6, 131.9, 129.5, 129.3, 127.7, 127.6, 120.0, 82.5, 79.9, 65.2, 49.2, 36.2, 21.5, 21.2, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2922 (w), 1740 (s), 1644 (w), 1598 (w), 1514 (w), 1495 (w), 1421 (w), 1369 (w), 1349 (m), 1306 (w), 1225 (s), 1183 (w), 1161 (s), 1136 (w), 1092 (m), 1058 (w), 1016 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 434.1396, gef.: 434.1370.

***N*-Allyl-*N*-(4-hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)but-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **96****

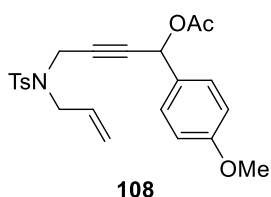


Entsprechend **AAV-1** wurde **91** (1.25 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 3.44 mL, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) und 4-Anisaldehyd (0.73 mL, 6.00 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **96** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 2:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.63 g (4.54 mmol, 91%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 2:1) 0.26. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.76 – 7.69 (m, 2H), 7.25 – 7.18 (m, 4H), 6.88 – 6.83 (m, 2H), 5.80 – 5.67 (m, 1H), 5.29 – 5.20 (m, 2H), 5.13 (s, 1H),

4.24 – 4.12 (m, 2H), 3.86 – 3.79 (m, 5H), 2.36 (s, 3H), 1.71 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.8, 143.6, 136.2, 132.4, 132.0, 129.5, 127.9, 127.9, 120.0, 113.9, 85.6, 79.3, 63.9, 55.4, 49.2, 36.2, 21.5 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3501 (w, br), 2916 (w), 2838 (w), 1643 (w), 1610 (w), 1598 (w), 1511 (m), 1443 (w), 1422 (w), 1345 (m), 1329 (m), 1305 (w), 1249 (m), 1159 (s), 1107 (w), 1092 (m), 1032 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 408.1240, gef.: 408.1276.

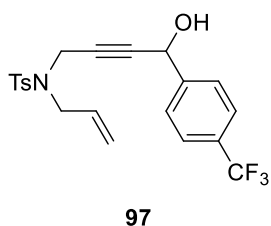
**4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-methoxyphenyl)but-2-in-1-ylacetat **108****



Nach **AAV-2** wurde **96** (1.16 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (14 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.43 mL, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.63 mL, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **108** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 2:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.20 g (2.79 mmol, 93%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 2:1) 0.38.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.73 – 7.66 (m, 2H), 7.24 – 7.15 (m, 4H), 6.88 – 6.82 (m, 2H), 6.12 (s, 1H), 5.79 – 5.66 (m, 1H), 5.28 – 5.19 (m, 2H), 4.26 – 4.12 (m, 2H), 3.86 – 3.78 (m 5H), 2.35 (s, 3H), 2.02 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.6, 160.1, 143.5, 135.9, 131.9, 129.5, 129.2, 128.7, 127.7, 120.0, 113.9, 82.5, 79.8, 65.0, 55.4, 49.2, 36.2, 21.5, 21.0 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2933 (w), 2839 (w), 1738 (m), 1611 (w), 1513 (m), 1443 (w), 1369 (w), 1348 (m), 1306 (w), 1282 (w), 1251 (m), 1226 (s), 1162 (s), 1110 (w), 1092 (w), 1031 (w), 1017 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{SNa}^+$ : 450.1346, gef.: 450.1327.

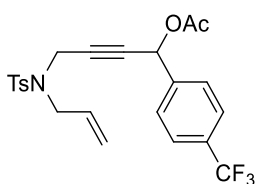
***N*-Allyl-*N*-(4-hydroxy-4-(4-(trifluormethyl)phenyl)but-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **97****



Entsprechend **AAV-1** wurde **91** (1.25 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 3.44 mL, 5.5 mmol, 1.10 Äq.) und 4-Trifluormethylbenzaldehyd (0.79 mL, 5.75 mmol, 1.15 Äq.) versetzt, um **97** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 2:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.79 g (4.22 mmol, 84%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 2:1) 0.23.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 – 7.69 (m, 2H), 7.62 – 7.57 (m, 2H), 7.46 – 7.39 (m, 2H), 7.26 – 7.17 (m, 2H), 5.80 – 5.66 (m, 1H), 5.30 – 5.17 (m, 3H), 4.18 (s, 2H), 3.82 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.96 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.8, 143.7, 136.1, 131.9, 131.1 – 130.0 (m), 129.5, 127.9, 126.7, 125.4 (q,  $J = 3.8$  Hz), 125.3, 120.0, 84.6, 80.4, 63.6, 49.4, 36.1, 21.4 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -62.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3477 (w), 2924 (w), 1645 (w), 1619 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1418 (w), 1323 (s), 1259 (w), 1157 (s), 1122 (s), 1107 (s), 1092 (m), 1066 (s), 1016 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 446.1008, gef.: 446.0989.

**4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-(trifluormethyl)phenyl)but-2-in-1-ylacetat**  
**109**



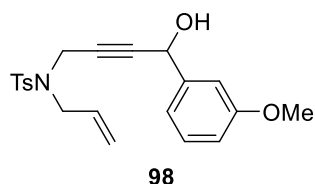
**109**

Nach **AAV-2** wurde **97** (1.27 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (14 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.43 mL, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.63 mL, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **109** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 7:1 → 4:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.19 g (2.56 mmol, 85%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 7:1) 0.23.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.74 – 7.67 (m, 2H), 7.63 – 7.57 (m, 2H), 7.42 – 7.37 (m, 2H), 7.23 – 7.16 (m, 2H), 6.23 (s, 1H), 5.78 – 5.66 (m, 1H), 5.26 – 5.22 (m, 1H), 5.22 – 5.18 (m, 1H), 4.26 – 4.13 (m, 2H), 3.85 – 3.73 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.08 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.3, 143.6, 140.3, 136.0, 131.8, 131.5 – 130.6 (m), 129.5, 127.8, 127.7, 125.6 (q,  $J = 3.7$  Hz), 125.2, 120.0, 81.4, 81.1, 64.5, 49.3, 36.1, 21.5, 20.9 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -62.8 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )

v 2920 (w), 1745 (m), 1645 (w), 1621 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1421 (w), 1371 (w), 1350 (m), 1326 (s), 1244 (m), 1163 (s), 1127 (m), 1110 (m), 1093 (w), 1067 (m), 1017 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 488.1114, gef.: 488.1076.

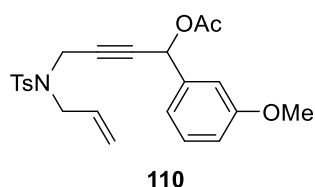
***N*-Allyl-*N*-(4-hydroxy-4-(3-methoxyphenyl)but-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **98****



Entsprechend **AAV-1** wurde **91** (1.25 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 3.44 mL, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) und *m*-Anisaldehyd (0.70 mL, 5.75 mmol, 1.15 Äq.) versetzt, um **98** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 3:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.79 g (5.00 mmol, 100%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 3:1) 0.21. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.77 – 7.67 (m, 2H), 7.27 – 7.22 (m, 1H), 7.23 – 7.18 (m, 2H), 6.91 – 6.83 (m, 3H), 5.80 – 5.68 (m, 1H), 5.29 – 5.19 (m, 2H), 5.15 (s, 1H), 4.20 – 4.15 (m, 2H), 3.84 – 3.79 (m, 5H), 2.35 (s, 3H), 1.77 (sbr, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.8, 143.6, 141.6, 136.1, 131.9, 129.6, 129.5, 127.9, 120.0, 118.6, 113.9, 112.1, 85.3, 79.5, 64.2, 55.3, 49.3, 36.2, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ) v 3484 (w, br), 2922 (w), 2837 (w), 1644 (w), 1599 (m), 1488 (w), 1454 (w), 1436 (w), 1345 (m), 1327 (m), 1259 (m), 1158 (s), 1120 (w), 1091 (m), 1042 (w), 1018 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 408.1240, gef.: 408.1202.

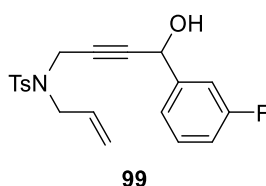
**4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(3-methoxyphenyl)but-2-in-1-ylacetat **110****



Nach **AAV-2** wurde **98** (1.16 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (14 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.43 mL, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.63 mL, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **110** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1 → 3:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.23 g (2.88 mmol, 96%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.30.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.73 – 7.66 (m, 2H), 7.28 – 7.23 (m, 1H), 7.20 – 7.15 (m, 2H), 6.93 – 6.83 (m, 3H), 6.14 (s, 1H), 5.78 – 5.66 (m, 1H), 5.28 – 5.18 (m, 2H), 4.21 – 4.16 (m, 2H), 3.83 – 3.77 (m, 5H), 2.35 (s, 3H), 2.06 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.5, 159.7, 143.5, 137.9, 135.9, 131.9, 129.7, 129.5, 127.7, 120.0, 119.8, 114.3, 113.4, 82.2, 80.1, 65.1, 55.3, 49.2, 36.2, 21.5, 21.0 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2943 (w), 1741 (m), 1601 (w), 1491 (w), 1455 (w), 1437 (w), 1369 (w), 1349 (m), 1287 (w), 1227 (s), 1163 (s), 1133 (w), 1093 (w), 1048 (w), 1018 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{SNa}^+$ : 450.1346, gef.: 450.1313.

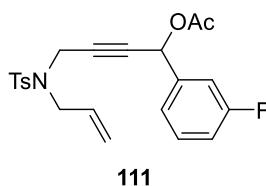
***N*-Allyl-*N*-(4-(3-fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **99****



Entsprechend **AAV-1** wurde **91** (1.25 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 2.20 mL, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) und *m*-Fluorbenzaldehyd (0.64 mL, 6.00 mmol, 1.15 Äq.) versetzt, um **99** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1 → 3:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.59 g (4.25 mmol, 85%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.12.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 – 7.68 (m, 2H), 7.33 – 7.26 (m, 1H), 7.25 – 7.20 (m, 2H), 7.11 – 7.05 (m, 1H), 7.05 – 6.95 (m, 2H), 5.79 – 5.67 (m, 1H), 5.27 – 5.16 (m, 3H), 4.17 (s, 2H), 3.87 – 3.75 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.98 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  162.8 (d,  $J = 246.5$  Hz), 143.8, 142.6 (d,  $J = 6.8$  Hz), 136.0, 131.9, 130.1 (d,  $J = 8.1$  Hz), 129.5, 127.8, 122.0 (d,  $J = 2.9$  Hz), 120.1, 115.3 (d,  $J = 21.2$  Hz), 113.4 (d,  $J = 22.6$  Hz), 84.9, 79.8, 63.5 (d,  $J = 1.9$  Hz), 49.3, 36.1, 21.5 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -112.4 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3485 (w, br), 3070 (w), 2980 (w), 2921 (w), 2866 (w), 1644 (w), 1614 (w), 1593 (m), 1486 (m), 1447 (m), 1403 (w), 1344 (m), 1327 (m), 1307 (m), 1290 (w), 1246 (m), 1185 (w), 1156 (s), 1118 (m), 1091 (m), 1059 (m), 1017 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{FNO}_3\text{SH}^+$ : 374.1221, gef.: 374.1199.

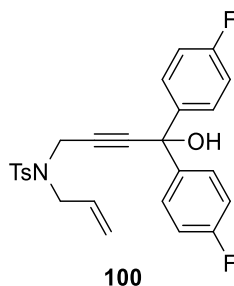
**4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(3-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat **111****



Nach **AAV-2** wurde **99** (1.53 g, 4.10 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (19 mL) gelöst, mit DMAP (25.0 mg, 0.21 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.58 mL, 6.15 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.86 mL, 6.15 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **111** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 7:1 → 3:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.53 g (3.68 mmol, 90%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.35. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.72 – 7.67 (m, 2H), 7.35 – 7.27 (m, 1H), 7.23 – 7.18 (m, 2H), 7.08 – 7.02 (m, 2H), 6.98 – 6.92 (m, 1H), 6.15 (s, 1H), 5.79 – 5.66 (m, 1H), 5.27 – 5.19 (m, 2H), 4.25 – 4.13 (m, 2H), 3.85 – 3.72 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.07 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 162.6 (d, *J* = 247.1 Hz), 143.6, 138.8 (d, *J* = 7.3 Hz), 135.8, 131.8, 130.2 (d, *J* = 130.2 Hz), 129.5, 127.7, 123.1 (d, *J* = 3.2 Hz), 120.1, 116.0 (d, *J* = 21.1 Hz), 114.5 (d, *J* = 22.7 Hz), 81.7, 80.5, 64.4 (d, *J* = 1.7 Hz), 49.3, 36.1, 21.5, 20.9 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -112.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3070 (w), 2982 (w), 2923 (w), 2862 (w), 1740 (s), 1644 (w), 1615 (w), 1594 (m), 1488 (m), 1450 (m), 1370 (m), 1348 (s), 1330 (m), 1306 (m), 1291 (w), 1267 (w), 1220 (s), 1185 (w), 1159 (s), 1120 (m), 1092 (m), 1058 (w), 1017 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>FNO<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>: 438.1146, gef.: 438.1131.

***N*-Allyl-*N*-(4,4-bis(4-fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **100****

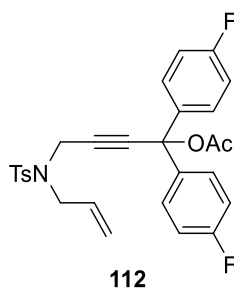


Entsprechend **AAV-1** wurde **91** (1.25 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 3.44 mL, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) und 4,4'-Difluorbenzophenon (1.31 g, 6.00 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **100** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an

Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1 → 3:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 2.28 g (4.89 mmol, 98%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 4:1) 0.38.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.76 – 7.67 (m, 2H), 7.34 – 7.27 (m, 4H), 7.22 – 7.11 (m, 2H), 7.04 – 6.89 (m, 4H), 5.80 – 5.66 (m, 1H), 5.26 – 5.12 (m, 2H), 4.24 (s, 2H), 3.81 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.60 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  162.3 (d,  $J = 247.4$  Hz), 143.7, 140.1 (d,  $J = 3.1$  Hz), 136.2, 131.9, 129.6, 127.7 (d,  $J = 17.8$  Hz), 127.7, 120.0, 115.1 (d,  $J = 21.8$  Hz), 87.9, 80.7, 73.2, 49.4, 36.2, 21.5 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -114.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3477 (w, br), 3074 (w), 2921 (w), 1644 (w), 1601 (m), 1504 (s), 1413 (w), 1347 (m), 1329 (m), 1306 (w), 1223 (s), 1156 (s), 1093 (m), 1060 (w), 1014 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 490.1259, gef.: 490.1256.

#### 4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1,1-bis(4-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat **112**

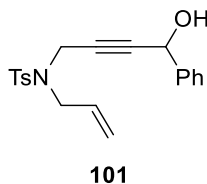


Nach **AAV-2** wurde **100** (1.40 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (14 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.43 mL, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.63 mL, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **112** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 2:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 1.50 g (2.94 mmol, 98%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 2:1) 0.31.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 – 7.68 (m, 2H), 7.25 – 7.17 (m, 6H), 6.99 – 6.91 (m, 4H), 5.76 – 5.63 (m, 1H), 5.25 – 5.16 (m, 2H), 4.28 (s, 2H), 3.79 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.08 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.7, 162.3 (d,  $J = 247.9$  Hz), 143.4, 137.8 (d,  $J = 3.2$  Hz), 136.4, 131.9, 129.6, 128.1, 127.8 (d,  $J = 36.7$  Hz), 120.1, 115.1 (d,  $J = 21.7$  Hz), 84.1, 83.5, 77.8, 49.0, 36.3, 21.7, 21.5 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -113.8 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3074 (w), 1756 (m), 1603 (m), 1506 (m), 1415 (w), 1349 (m), 1305 (w), 1223 (s), 1160 (s), 1131 (m), 1094 (m),

1060 (w), 1015 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{F}_2\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 532.1365, gef.: 532.1329.

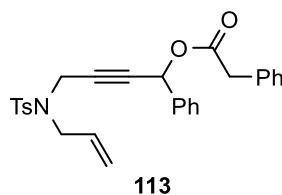
***N*-Allyl-*N*-(4-hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **101****



Entsprechend **AAV-1** wurde **91** (3.74 g, 15.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (150 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 10.30 mL, 16.50 mmol, 1.10 Äq.) und Benzaldehyd (1.75 mL, 17.25 mmol, 1.15 Äq.) versetzt, um **101** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 4:1 → 2:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 4.79 g (13.46 mmol, 90%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 4:1) 0.18. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.37 – 7.27 (m, 5H), 7.22 – 7.18 (m, 2H), 5.79 – 5.68 (m, 1H), 5.27 – 5.20 (m, 2H), 5.20 – 5.15 (m, 1H), 4.24 – 4.13 (m, 2H), 3.88 – 3.75 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.79 (d,  $J = 6.2$  Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.6, 140.1, 136.1, 131.9, 129.5, 128.6, 128.5, 127.9, 126.4, 120.0, 85.4, 79.5, 64.3, 49.3, 36.1, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3495 (w, br), 3063 (w), 3031 (w), 2918 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1451 (w), 1419 (w), 1402 (w), 1344 (m), 1327 (m), 1307 (w), 1257 (w), 1156 (s), 1120 (m), 1091 (m), 1058 (w), 1017 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 378.1134, gef.: 378.1139.

**4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-yl-2-phenylacetat **113**<sup>[91]</sup>**

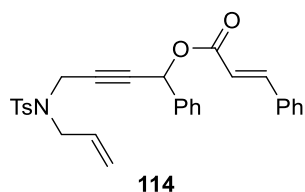


Nach **AAV-2** wurde **101** (1.07 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) gelöst, mit DMAP (36.7 mg, 0.30 mmol, 0.10 Äq.), Phenylacetylchlorid (0.48 g, 3.60 mmol, 1.20 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (1.25 mL, 9.00 mmol, 3.00 Äq.) versetzt, um **113** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 10:1 → 3:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc – 5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0.29 g (0.60 mmol, 20%) zu isolieren.



**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.39. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.69 – 7.62 (m, 2H), 7.37 – 7.26 (m, 6H), 7.25 – 7.20 (m, 4H), 7.14 – 7.09 (m, 2H), 6.17 (s, 1H), 5.75 – 5.63 (m, 1H), 5.21 – 5.18 (m, 1H), 5.18 – 5.14 (m, 1H), 4.23 – 4.09 (m, 2H), 3.80 – 3.66 (m, 2H), 3.61 (s, 2H), 2.30 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 170.1, 143.6, 136.3, 135.9, 133.4, 131.8, 129.5, 129.2, 129.0, 128.7, 128.6, 127.7, 127.5, 127.3, 120.1, 82.2, 80.3, 65.7, 49.2, 41.2, 36.2, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3065 (w), 3032 (w), 2922 (w), 1737 (m), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1420 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1241 (m), 1214 (w), 1159 (s), 1122 (s), 1091 (m), 1075 (w), 1059 (w), 1031 (w), 1018 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 496.1553, gef.: 496.1508.

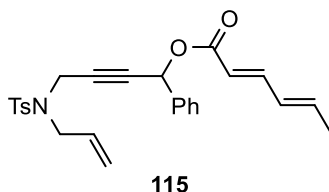
**4-((N-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylcinnamat 114**



Nach **AAV-2** wurde **101** (0.66 g, 1.85 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (18.5 mL) gelöst, mit DMAP (22.6 mg, 0.19 mmol, 0.10 Äq.), Zimtsäurechlorid (0.46 g, 2.78 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.77 mL, 5.55 mmol, 3.00 Äq.) versetzt, um **114** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1 → 3:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0.90 g (1.85 mmol, 100%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.25. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.74 – 7.67 (m, 3H), 7.54 – 7.48 (m, 2H), 7.41 – 7.31 (m, 8H), 7.16 – 7.14 (m, 2H), 6.41 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 6.31 (s, 1H), 5.80 – 5.68 (m, 1H), 5.29 – 5.19 (m, 2H), 4.28 – 4.16 (m, 2H), 3.87 – 3.75 (m, 2H), 2.32 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.5, 146.0, 143.5, 136.6, 135.9, 134.1, 131.9, 130.6, 129.5, 129.0, 129.0, 128.6, 128.2, 127.7, 127.6, 120.1, 117.2, 82.4, 80.2, 65.3, 49.2, 36.2, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3063 (w), 3031 (w), 2922 (w), 1710 (m), 1634 (m), 1598 (w), 1578 (w), 1495 (w), 1450 (w), 1347 (m), 1331 (m), 1305 (w), 1263 (w), 1244 (w), 1201 (w), 1154 (s), 1133 (m), 1092 (m), 1059 (w), 1018 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 508.1553, gef.: 508.1554.

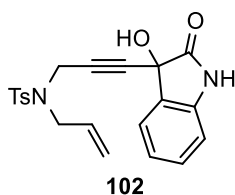
**4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-yl-(2*E*,4*E*)-hexa-2,4-dienoat  
115**



Nach **AAV-2** wurde **101** (1.07 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) gelöst, mit DMAP (36.7 mg, 0.30 mmol, 0.10 Äq.), Sorbinsäurechlorid (0.59 g, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (1.25 mL, 9.00 mmol, 3.00 Äq.) versetzt, um **115** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.11 g (2.48 mmol, 83%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.26. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.39 – 7.27 (m, 6H), 7.19 – 7.14 (m, 2H), 6.24 (s, 1H), 6.22 – 6.11 (m, 2H), 5.80 – 5.66 (m, 2H), 5.27 – 5.18 (m, 2H), 4.26 – 4.14 (m, 2H), 3.84 - 3.73 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 1.86 (d, *J* = 5.0 Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.8, 146.3, 143.5, 140.5, 136.7, 135.9, 131.9, 129.7, 129.5, 128.9, 128.6, 127.7, 127.5, 120.1, 118.0, 82.6, 80.0, 65.0, 49.2, 36.2, 21.5, 18.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3032 (w), 2916 (w), 1712 (m), 1643 (m), 1616 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1347 (m), 1333 (m), 1306 (w), 1239 (m), 1216 (w), 1184 (w), 1161 (s), 1091 (m), 1059 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>: 472.1553, gef.: 472.1506.

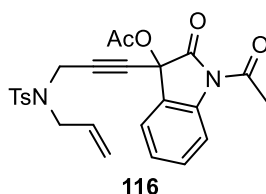
***N*-Allyl-*N*-(3-(3-hydroxy-2-oxoindolin-3-yl)prop-2-yn-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 102**



Entsprechend **AAV-1** wurde **91** (1.25 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 3.44 mL, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) und Isatin (0.85 g, 5.75 mmol, 1.15 Äq.) versetzt, um **102** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 2:1 → 1:1) als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 402.0 mg (1.01 mmol, 20%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 1:1) 0.26.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.23 (s, 1H), 7.73 – 7.65 (m, 2H), 7.33 – 7.27 (m, 1H), 7.25 – 7.20 (m, 2H), 7.12 – 7.05 (m, 1H), 6.92 – 6.85 (m, 1H), 5.72 – 5.60 (m, 1H), 5.24 – 5.12 (m, 2H), 4.21 – 4.03 (m, 2H), 3.84 – 3.67 (m, 2H), 3.65 (s, 1H), 2.39 (s, 3H), 1.75 (s, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174.9, 143.7, 139.9, 135.9, 131.7, 130.7, 129.6, 128.7, 127.8, 124.9, 123.7, 120.2, 110.5, 82.1, 80.1, 68.9, 49.3, 36.1, 21.6 ppm. IR (ATR, fest)  $\nu$  3311 (m), 1717 (s), 1618 (m), 1486 (w), 1473 (m), 1421 (w), 1440 (w), 1320 (m), 1259 (w), 1233 (w), 1187 (w), 1148 (s), 1097 (m), 1056 (m), 1017 (w), 1002 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{SNa}^+$ : 419.1036, gef.: 419.1033.

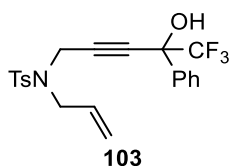
**1-Acetyl-3-(3-((*N*-allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)prop-1-yn-1-yl)-2-oxoindolin-3-yl-acetat **116****



Nach **AAV-2** wurde **102** (0.32 g, 0.80 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3.7 mL) gelöst, mit DMAP (4.9 mg, 0.04 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.11 mL, 1.20 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.17 mL, 1.20 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **116** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 0.19 g (0.44 mmol, 55%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.19.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.25 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 7.68 – 7.60 (m, 2H), 7.50 – 7.38 (m, 1H), 7.24 – 7.19 (m, 2H), 7.19 – 7.13 (m, 2H), 5.75 – 5.58 (m, 1H), 5.24 – 5.15 (m, 2H), 4.31 – 4.09 (m, 2H), 3.83 – 3.72 (m, 1H), 3.72 – 3.58 (m, 1H), 2.65 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 2.07 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.3, 170.2, 168.6, 143.6, 139.9, 135.9, 131.6, 131.1, 129.5, 127.6, 125.8, 125.5, 123.1, 120.2, 117.0, 83.2, 78.5, 72.7, 49.3, 36.2, 26.4, 21.6, 20.4 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2922 (w), 1777 (m), 1748 (m), 1717 (m), 1644 (w), 1599 (w), 1466 (w), 1420 (w), 1370 (m), 1349 (m), 1332 (m), 1305 (m), 1273 (m), 1229 (m), 1202 (w), 1158 (s), 1093 (m), 1033 (m), 1016 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{SNa}^+$ : 503.1247, gef.: 503.1235.

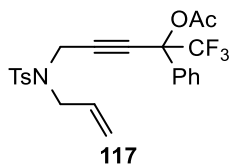
***N*-Allyl-4-methyl-*N*-(5,5,5-trifluor-4-hydroxy-4-phenylpent-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid **103****



Entsprechend **AAV-1** wurde **91** (1.25 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 3.44 mL, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) und Trifluoracetophenon (0.81 mL, 5.75 mmol, 1.15 Äq.) versetzt, um **103** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 2.12 g (5.00 mmol, 100%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 4:1) 0.44. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.75 – 7.69 (m, 2H), 7.51 – 7.44 (m, 2H), 7.43 – 7.32 (m, 3H), 7.25 – 7.21 (m, 2H), 5.83 – 5.70 (m, 1H), 5.33 – 5.24 (m, 2H), 4.33 – 4.15 (m, 2H), 3.95 – 3.76 (m, 2H), 2.52 (s, 1H), 2.37 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 144.0, 135.9, 135.6, 131.7, 129.7, 129.6, 128.1, 127.8, 126.9, 123.0 (d, *J* = 285.5 Hz) 120.4, 81.5, 72.7, 72.4, 49.4, 35.8, 21.5 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) -80.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3446 (w, br), 1598 (w), 1494 (w), 1452 (w), 1346 (m), 1328 (m), 1261 (w), 1158 (s), 1092 (m), 1054 (m), 1030 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>3</sub>SF<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>: 446.1008, gef.: 446.1014.

**5-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1,1,1-trifluor-2-phenylpent-3-yn-2-ylacetat **117****

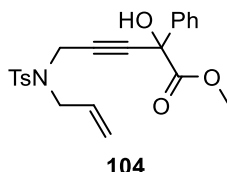


Nach **AAV-2** wurde **103** (1.87 g, 4.42 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) gelöst, mit DMAP (27 mg, 0.22 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.63 mL, 6.63 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.92 mL, 6.63 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **117** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1 → 3:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 2.06 g (4.42 mmol, 100%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 3:1) 0.51. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.80 – 7.74 (m, 2H), 7.41 – 7.40 (m, 1H), 7.40 – 7.26 (m, 6H), 5.81 – 5.67 (m, 1H), 5.38 – 5.20 (m, 2H), 4.34 (s, 2H), 3.95 – 3.79 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.12 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 166.4, 143.6, 136.1, 132.4, 131.7, 129.8, 129.7, 128.3, 127.5, 126.7, 122.1 (d, *J* = 284.4 Hz), 200

120.5, 83.8, 49.1, 36.0, 21.5, 21.2 ppm. 2 Kohlenstoff-Signale wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet.  $^{19}\text{F}$  NMR (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -78.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2923 (w), 1771 (m), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1452 (w), 1426 (w), 1349 (m), 1331 (w), 1306 (w), 1270 (m), 1214 (m), 1181 (s), 1157 (s), 1092 (m), 1023 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 488.1114, gef.: 488.1117.

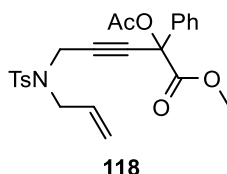
**Methyl-5-((*N*-allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-2-hydroxy-2-phenylpent-3-ynoat 104**



Entsprechend **AAV-1** wurde **91** (1.25 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 3.44 mL, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) und Methylbenzoylformat (0.82 mL, 5.75 mmol, 1.15 Äq.) versetzt, um **104** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 3:1 → 2:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.66 g (4.02 mmol, 80%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 3:1) 0.33.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 – 7.69 (m, 2H), 7.45 – 7.39 (m, 2H), 7.36 – 7.28 (m, 3H), 7.23 – 7.16 (m, 2H), 5.81 – 5.69 (m, 1H), 5.33 – 5.21 (m, 2H), 4.32 – 4.18 (m, 2H), 3.90 – 3.75 (m, 3H), 3.71 (s, 3H), 2.35 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  171.8, 143.7, 138.7, 135.9, 131.9, 129.6, 128.8, 128.3, 127.7, 126.0, 120.1, 83.8, 79.4, 72.5, 54.1, 49.3, 36.2, 21.5 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3470 (w, br), 2955 (w), 1742 (m), 1644 (w), 1598 (w), 1493 (w), 1450 (w), 1435 (w), 1347 (m), 1254 (m), 1161 (s), 1092 (m), 1064 (m), 1018 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{SNa}^+$ : 436.1189, gef.: 436.1181.

**Methyl-2-acetoxy-5-((*N*-allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-2-phenylpent-3-ynoat 118**

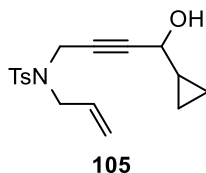


Nach **AAV-2** wurde **104** (1.47 g, 3.56 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (16 mL) gelöst, mit DMAP (21.7 mg, 0.18 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.50 mL, 5.34 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.74 mL, 5.34 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **118** nach säulenchromatographischer

Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1 → 3:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 1.62 g (3.56 mmol, 100%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.27.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 – 7.68 (m, 2H), 7.59 – 7.44 (m, 2H), 7.44 – 7.31 (m, 3H), 7.19 – 7.11 (m, 2H), 5.82 – 5.60 (m, 1H), 5.40 – 5.17 (m, 2H), 4.44 – 4.15 (m, 2H), 3.97 (m, 2H), 3.67 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.15 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168.8, 167.5, 143.3, 136.1, 135.4, 131.7, 129.6, 129.4, 128.5, 127.6, 126.1, 120.3, 81.6, 81.2, 76.2, 53.5, 49.0, 36.3, 21.5, 20.9 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2955 (w), 1750 (s), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1450 (w), 1434 (w), 1349 (m), 1306 (w), 1256 (m), 1230 (m), 1162 (s), 1093 (w), 1041 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{SNa}^+$ : 478.1295, gef.: 478.1266.

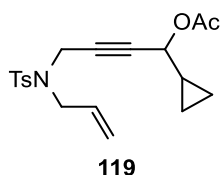
***N*-Allyl-*N*-(4-cyclopropyl-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **105****



Entsprechend **AAV-1** wurde **91** (1.25 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 3.44 mL, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) und Cyclopropancarbaldehyd (0.43 mL, 5.75 mmol, 1.15 Äq.) versetzt, um **105** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.29 g (4.05 mmol, 81%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.29.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.77 – 7.71 (m, 2H), 7.35 – 7.29 (m, 2H), 5.80 – 5.68 (m, 1H), 5.32 – 5.21 (m, 2H), 4.11 (d,  $J = 1.2$  Hz, 2H), 3.93 (d,  $J = 6.4$  Hz, 1H), 3.85 – 3.79 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.50 (sbr, 1H), 1.08 – 0.97 (m, 1H), 0.52 – 0.37 (m, 2H), 0.27 – 0.13 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.7, 136.3, 132.0, 129.6, 127.9, 120.0, 84.6, 77.8, 65.4, 49.2, 36.1, 21.6, 16.9, 3.1, 1.4 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3484 (w, br), 3083 (w), 3008 (w), 2921 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1421 (w), 1346 (m), 1328 (m), 1307 (w), 1258 (w), 1159 (s), 1128 (w), 1092 (m), 1028 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 342.1134, gef.: 342.1122.

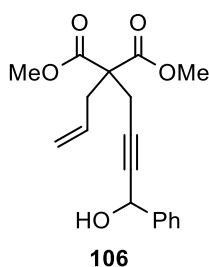
**4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-cyclopropylbut-2-in-1-ylacetat **119****



Nach **AAV-2** wurde **105** (0.96 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (14 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.43 mL, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.63 mL, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **119** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 7:1 → 5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.01 g (2.79 mmol, 93%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 7:1) 0.28. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.76 – 7.69 (m, 2H), 7.34 – 7.27 (m, 2H), 5.79 – 5.67 (m, 1H), 5.32 – 5.20 (m, 2H), 4.93 (dt, *J* = 7.0 Hz, 1.6 Hz, 1H), 4.12 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 3.79 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.13 – 1.00 (m, 1H), 0.51 – 0.43 (m, 2H), 0.28 – 0.21 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.8, 143.5, 136.1, 131.9, 129.6, 127.7, 120.0, 81.4, 78.2, 67.2, 49.1, 36.0, 21.5, 21.0, 14.2, 3.4, 2.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3011 (w), 2925 (w), 1736 (s), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1430 (w), 1348 (s), 1307 (w), 1230 (s), 1159 (s), 1092 (m), 1056 (w), 1027 (m), 1016 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 384.1240, gef.: 384.1224.

**Dimethyl-2-allyl-2-(4-hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)malonat **106****

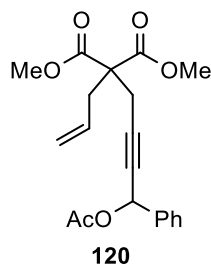


Entsprechend **AAV-1** wurde **94** (1.05 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 3.44 mL, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) und Benzaldehyd (0.61 mL, 6.00 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **106** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 4:1 → 2:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.30 g (4.11 mmol, 82%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 4:1) 0.19. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.54 – 7.45 (m, 2H), 7.41 – 7.27 (m, 3H), 5.70 – 5.53 (m, 1H), 5.41 (s, 1H), 5.19 – 5.08 (m, 2H), 3.71 (s, 3H), 3.70 (s,

3H), 2.88 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2H), 2.79 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 2.45 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.3, 140.8, 131.6, 128.5, 128.3, 126.6, 120.0, 83.4, 81.7, 64.6, 57.1, 52.8, 36.8, 23.2 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3472 (w, br), 2954 (w), 1732 (s), 1642 (w), 1494 (w), 1437 (m), 1327 (w), 1292 (m), 1218 (s), 1131 (m), 1069 (w), 1031 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5^+$ : 316.1311, gef.: 316.1306.

### Dimethyl-2-(4-acetoxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-2-allylmalonat **120**



Nach **AAV-2** wurde **106** (0.63 g, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9.2 mL) gelöst, mit DMAP (12.2 mg, 0.10 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.28 mL, 3.00 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.42 mL, 3.00 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **120** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0.64 g (1.77 mmol, 89%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 4:1) 0.21.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.53 – 7.43 (m, 2H), 7.43 – 7.30 (m, 3H), 6.39 (t,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 5.70 – 5.52 (m, 1H), 5.18 – 5.07 (m, 2H), 3.71 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 2.88 (d,  $J = 2.1$  Hz, 2H), 2.78 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 2.09 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.1, 169.8, 137.1, 131.7, 128.9, 128.6, 127.7, 120.0, 82.5, 80.1, 65.7, 57.0, 52.8, 36.8, 23.1, 21.1 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2954 (w), 1738 (s), 1437 (w), 1371 (w), 1327 (w), 1291 (w), 1222 (s), 1137 (w), 1069 (w), 1018 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6^+$ : 358.1416, gef.: 358.1414.

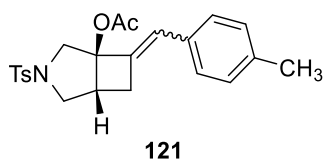
### 10.1.3 Katalyseprodukte

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV-3)

In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde das Enin (0.50 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) gelöst und mit  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$  (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 50 °C gerührt und säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.



**7-(4-Methylbenzyliden)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat **121****



Entsprechend **AAV-3** wurden **107** (205.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 mL) umgesetzt, um **121** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1) als Isomergemisch in einer Ausbeute von 111.6 mg (0.27 mmol, 54%, (Z)/(E) 1.6:1.0) zu erhalten. Das Gemisch konnte mittels HPLC (Petrolether/EtOAc - 5:1) aufgetrennt werden.

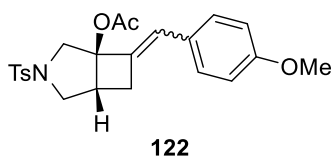
**(Z)-Isomer (farbloses Öl)**

R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.28. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.16 – 7.13 (m, 2H), 7.13 – 7.08 (m, 2H), 6.14 (s, 1H), 3.97 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 3.52 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 3.31 – 3.23 (m, 1H), 3.15 – 3.04 (m, 2H), 3.02 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.39 – 2.32 (m, 4H), 1.89 (s, 3H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 168.7, 143.8, 137.0, 136.5, 132.3, 132.3, 129.7, 129.2, 128.0, 128.0, 126.5, 88.1, 55.1, 53.2, 40.3, 30.7, 21.6, 21.2, 21.0 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2920 (w), 2857 (w), 2256 (w), 1746 (m), 1597 (w), 1513 (w), 1494 (w), 1469 (w), 1454 (w), 1416 (w), 1347 (s), 1305 (w), 1291 (w), 1228 (s), 1213 (m), 1185 (m), 1164 (s), 1123 (m), 1090 (m), 1066 (m), 1037 (m), 1023 (m), 1013 (m) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, m/z) ber. für C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 434.1396, gef.: 434.1395.

**(E)-Isomer (farbloses Öl)**

R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.28. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.29 – 7.25 (m, 2H), 7.14 – 7.08 (m, 4H), 6.53 – 6.49 (m, 1H), 4.11 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 3.54 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 3.24 – 3.04 (m, 3H), 2.97 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 2.56 – 2.50 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.02 (s, 3H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.9, 143.7, 138.4, 137.2, 133.6, 132.7, 129.7, 129.2, 128.1, 127.9, 125.4, 88.7, 57.1, 52.7, 42.0, 31.9, 21.5, 21.3, 21.2 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2920 (w), 2858 (w), 2253 (w), 1739 (m), 1598 (w), 1512 (w), 1494 (w), 1452 (w), 1347 (s), 1305 (w), 1291 (w), 1227 (m), 1184 (m), 1164 (s), 1126 (w), 1091 (m), 1064 (m), 1024 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, m/z) ber. für C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 434.1396, gef.: 434.1379.

**7-(4-Methoxybenzyliden)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat **122****

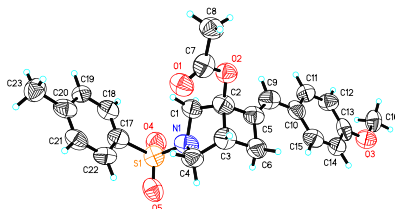


Entsprechend **AAV-3** wurden **108** (213.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 mL) umgesetzt, um **122** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1 → 3:1) als Isomergemisch in einer Ausbeute von 43.4 mg (0.10 mmol, 20%, (Z)/(E) 1.0:1.6) zu erhalten. Das Gemisch konnte mittels HPLC (Petrolether/EtOAc - 3:1) aufgetrennt werden.

**(Z)-Isomer (fabloses Öl)**

R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.11. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.77 – 7.66 (m, 2H), 7.38 – 7.30 (m, 2H), 7.23 – 7.14 (m, 2H), 6.90 – 6.78 (m, 2H), 6.11 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H), 3.97 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.52 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 3.35 – 3.21 (m, 1H), 3.13 – 3.03 (m, 2H), 3.02 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.39 – 2.31 (m, 1H), 1.90 (s, 3H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 168.7, 158.8, 143.8, 135.0, 132.2, 129.7, 129.4, 128.0, 126.1, 113.9, 88.1, 55.3, 55.0, 53.2, 40.3, 30.6, 21.6, 21.1 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2916 (w), 2838 (w), 2259 (w), 2038 (w), 1744 (m), 1607 (m), 1575 (w), 1512 (s), 1467 (w), 1442 (w), 1418 (w), 1368 (w), 1346 (m), 1301 (w), 1251 (s), 1228 (s), 1166 (s), 1122 (m), 1090 (m), 1066 (m), 1033 (m), 1013 (m) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>: 450.1346, gef.: 450.1332.

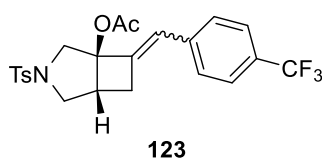
**(E)-Isomer (farbloser Feststoff)**



R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.11. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 7.16 – 7.12 (m, 2H), 6.88 – 6.83 (m, 2H), 6.51 – 6.47 (m, 1H), 4.11 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.55 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 3.24 – 3.05 (m, 3H), 2.96 (d, *J* = 9.9 Hz,

1H), 2.58 – 2.47 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.01 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.9, 158.9, 143.7, 136.9, 132.6, 129.7, 129.4, 129.2, 127.9, 125.0, 114.0, 88.8, 57.1, 55.3, 52.7, 42.0, 31.8, 21.6, 21.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2934 (w), 2840 (w), 1737 (m), 1606 (m), 1574 (w), 1512 (s), 1466 (w), 1421 (w), 1369 (w), 1346 (m), 1302 (w), 1251 (s), 1230 (m), 1165 (s), 1127 (m), 1091 (m), 1064 (m), 1031 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{SNa}^+$ : 450.1346, gef.: 450.1323.

### 3-Tosyl-7-(4-(trifluormethyl)benzyliden)-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat **123**

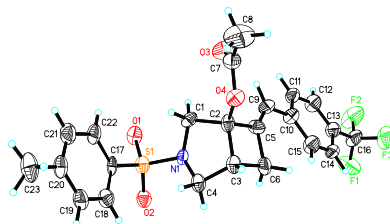


Entsprechend **AAV-3** wurden **109** (232.7 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$  (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **123** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1  $\rightarrow$  3:1) als Isomerengemisch in einer Ausbeute von 39.7 mg (0.09 mmol, 17%, (Z)/(E) 1.6:1.0) zu erhalten. Das Gemisch konnte mittels HPLC (Petrolether/EtOAc – 5:1) aufgetrennt werden.

#### (Z)-Isomer (fabloses Öl)

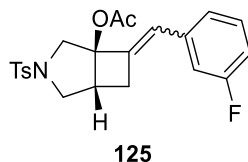
$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.17.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.73 – 7.66 (m, 2H), 7.59 – 7.52 (m, 2H), 7.40 – 7.31 (m, 4H), 6.23 (s, 1H), 3.95 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H), 3.55 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H), 3.35 – 3.27 (m, 1H), 3.22 – 3.10 (m, 1H), 3.07 – 2.97 (m, 2H), 2.50 – 2.40 (m, 4H), 1.89 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168.6, 144.0, 141.4, 138.5, 132.0, 129.7, 128.9 (d,  $J = 32.4$  Hz), 128.1, 128.0, 125.4 (q,  $J = 3.3$  Hz), 125.1, 122.8, 87.8, 55.2, 53.1, 40.4, 30.8, 21.6, 20.9 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -62.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2923 (w), 2857 (w), 1748 (m), 1615 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1469 (w), 1414 (w), 1347 (m), 1324 (s), 1228 (m), 1215 (m), 1186 (m), 1165 (s), 1115 (s), 1090 (m), 1068 (s), 1038 (w), 1014 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 488.1114, gef.: 488.1092.

**(E)-Isomer (farbloser Feststoff)**



$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.17.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.73 – 7.66 (m, 2H), 7.60 – 7.54 (m, 2H), 7.35 – 7.27 (m, 4H), 6.61 – 6.53 (m, 1H), 4.12 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1H), 3.58 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1H), 3.29 – 3.16 (m, 2H), 3.13 – 3.05 (m, 1H), 2.96 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1H), 2.69 – 2.53 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.03 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.8, 143.9, 143.0, 139.7, 132.5, 129.7, 128.9, 128.2, 127.9, 125.4 (q,  $J = 3.9$  Hz), 124.1, 122.8, 88.4, 57.0, 52.7, 42.0, 31.9, 21.5, 21.2 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -62.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2922 (w), 2853 (w), 1740 (m), 1616 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1470 (w), 1417 (w), 1370 (w), 1346 (m), 1323 (s), 1226 (m), 1184 (m), 1164 (s), 1122 (s), 1090 (m), 1067 (s), 1042 (w), 1014 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 488.1114, gef.: 488.1082.

**7-(3-Fluorbenzyliden)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat 125**



Entsprechend **AAV-3** wurden **111** (205.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$  (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **125** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 7:1) als Isomergemisch in einer Ausbeute von 115.9 mg (0.28 mmol, 56%, (*Z*)/(*E*) 2.0:1.0) zu erhalten. Das Gemisch konnte mittels HPLC (Petrolether/EtOAc – 6:1 → 5:1) aufgetrennt werden.

**(Z)-Isomer (farbloses Öl)**

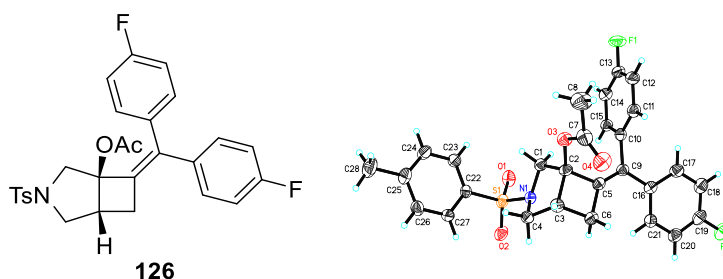
$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 7:1) 0.16.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.74 – 7.64 (m, 2H), 7.38 – 7.32 (m, 2H), 7.30 – 7.27 (m, 1H), 7.05 – 6.97 (m, 2H), 6.97 – 6.85 (m, 1H), 6.16 (s, 1H), 3.95 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H), 3.53 (m,  $J = 9.7$  Hz, 1H), 3.33 – 3.34 (m, 1H), 3.19 – 3.09 (m, 1H), 3.07

– 2.95 (m, 2H), 2.46 – 2.37 (m, 4H), 1.92 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168.7, 162.9 (d,  $J = 244.8$  Hz), 143.9, 139.8, 137.2 (d,  $J = 7.9$  Hz), 131.9, 129.9 (d,  $J = 8.3$  Hz), 129.7, 128.0, 125.4 (d,  $J = 2.6$  Hz), 124.1 (d,  $J = 2.8$  Hz), 114.4 (d,  $J = 22.2$  Hz), 114.0 (d,  $J = 21.3$  Hz), 87.8, 55.1, 53.1, 40.3, 30.7, 21.6, 20.9 ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -113.3 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2920 (w), 2853 (w), 2257 (w), 1744 (m), 1609 (w), 1598 (w), 1582 (w), 1491 (w), 1470 (w), 1446 (w), 1416 (w), 1346 (m), 1305 (w), 1290 (w), 1276 (w), 1224 (s), 1211 (m), 1186 (m), 1165 (s), 1123 (m), 1089 (m), 1066 (s), 1037 (w), 1023 (w), 1013 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{FNO}_4\text{SH}^+$ : 416.1326, gef.: 416.1297.

**(E)-Isomer (farbloses Öl)**

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 7:1) 0.16.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.72 – 7.66 (m, 2H), 7.31 – 7.24 (m, 3H), 7.00 – 6.96 (m, 1H), 6.96 – 6.84 (m, 2H), 6.51 (s, 1H), 4.11 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1H), 3.56 (d,  $J = 9.9$  Hz, 1H), 3.25 – 3.14 (m, 2H), 3.14 – 3.06 (m, 1H), 2.97 (d,  $J = 10.1$  Hz, 1H), 2.59 – 2.47 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.02 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.9, 162.8 (d,  $J = 245.4$  Hz), 143.9, 141.5, 138.4 (d,  $J = 7.6$  Hz), 132.4, 129.9 (d,  $J = 8.4$  Hz), 129.7, 127.9, 124.4 (d,  $J = 2.6$  Hz), 124.0 (d,  $J = 2.8$  Hz), 114.5 (d,  $J = 21.9$  Hz), 114.2 (d,  $J = 21.4$  Hz), 88.4, 57.1, 52.7, 42.0, 31.8, 21.6, 21.2 ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -113.2 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2919 (w), 2853 (w), 2257 (w), 1738 (m), 1611 (w), 1598 (w), 1582 (w), 1487 (w), 1469 (W), 1445 (w), 1369 (w), 1344 (m), 1305 (w), 1289 (w), 1219 (s), 1184 (m), 1163 (s), 1127 (m), 1089 (m), 1064 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 438.1146, gef.: 438.1138.

**7-(Bis(4-fluorphenyl)methylen)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat 126**



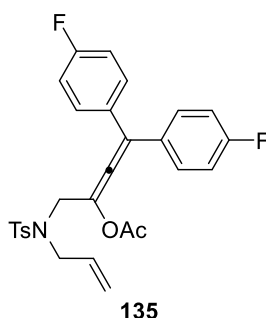
Entsprechend **AAV-3** wurden **112** (254.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$  (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **126** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an

Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 7:1 → 5:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 192.7 mg (0.38 mmol, 76%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.11.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.71 – 7.64 (m, 2H), 7.33 – 7.28 (m, 2H), 7.16 – 7.08 (m, 4H), 7.08 – 6.94 (m, 4H), 3.75 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H), 3.53 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H), 3.31 – 3.21 (m, 2H), 3.01 – 2.93 (m, 1H), 2.75 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H), 2.62 – 2.52 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 1.78 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168.9, 163.2 (d,  $J = 24.3$  Hz), 160.7 (d,  $J = 25.0$  Hz), 143.9, 136.7, 135.3 (d,  $J = 3.2$  Hz), 135.2, 134.8 (d,  $J = 3.4$  Hz), 132.1, 130.8 (d,  $J = 8.0$  Hz), 129.9 (d,  $J = 8.0$  Hz), 129.7, 127.9, 115.3, 115.1, 88.2, 56.5, 53.1, 40.7, 31.7, 21.6, 21.2 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -114.5, -114.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2920 (w), 2856 (w), 2258 (w), 1741 (m), 1599 (m), 1506 (s), 1470 (w), 1413 (w), 1369 (w), 1345 (m), 1305 (w), 1220 (s), 1186 (m), 1163 (s), 1127 (m), 1090 (m), 1071 (m), 1037 (m), 1012 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{F}_2\text{NO}_4\text{S}^+$ : 509.1472, gef.: 509.1471.

**1-((N-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-4,4-bis(4-fluorphenyl)buta-2,3-dien-2-ylacetat**

**135**

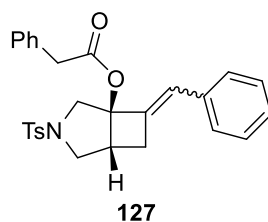


Entsprechend **AAV-3** wurden **112** (254.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$  (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **135** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 7:1 → 5:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc - 7:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 14.9 mg (0.03 mmol, 6%) zu erhalten.

$R_f$  (PE/EA: 7:1) 0.21.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.76 – 7.64 (m, 2H), 7.44 – 7.34 (m, 4H), 7.34 – 7.22 (m, 2H), 7.12 – 7.00 (m, 4H), 5.45 – 5.32 (m, 1H), 4.89 (dd,  $J = 10.1$  Hz, 1.1 Hz, 1H), 4.73 (dd,  $J = 17.1$  Hz, 1.3 Hz, 1H), 4.13 (s, 2H), 3.76 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.11 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  197.0, 168.6, 162.8 (d,  $J = 248.5$  Hz), 143.4, 137.6, 131.8, 131.6 (d,  $J = 3.2$  Hz), 130.7 (d,  $J = 8.1$  Hz), 129.7, 127.2, 119.7, 119.5, 210

118.3, 115.5 (d,  $J = 21.7$  Hz), 49.6, 47.4, 21.5, 20.9 ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -112.9 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3073 (w), 2925 (w), 1953 (w), 1759 (m), 1645 (w), 1601 (m), 1506 (s), 1437 (w), 1405 (w), 1346 (m), 1305 (w), 1285 (w), 1208 (s), 1158 (s), 1092 (m), 1059 (w), 1014 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{F}_2\text{NO}_4\text{S}^+$ : 509.1472, gef.: 509.1462.

### 7-Benzyliden-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-yl-2-phenylacetat **127**



Entsprechend **AAV-3** wurden **113** (236.6 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$  (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **127** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als Isomerengemisch in einer Ausbeute von 81.8 mg (0.17 mmol, 35%, (Z)/(E) 2.1:1.0) zu erhalten. Das Gemisch konnte mittels HPLC (Petrolether/EtOAc - 7:1) aufgetrennt werden.

#### (Z)-Isomer (farbloser Feststoff)

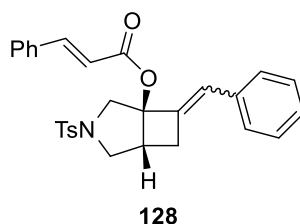
$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.20.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 – 7.65 (m, 2H), 7.32 – 7.25 (m, 7H), 7.24 – 7.19 (m, 3H), 7.18 – 7.13 (m, 2H), 6.43 (s, 1H), 4.08 (d,  $J = 10.1$  Hz, 1H), 3.58 (s, 2H), 3.55 (d,  $J = 9.9$  Hz, 1H), 3.21 – 3.17 (m, 2H), 3.11 – 3.08 (m, 1H), 2.96 (d,  $J = 10.1$  Hz, 1H), 2.56 – 2.50 (m, 1H), 2.40 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.4, 143.7, 139.5, 136.2, 133.4, 132.6, 129.7, 129.2, 128.7, 128.5, 128.1, 127.8, 127.3, 127.3, 125.2, 89.0, 57.1, 52.7, 42.1, 41.3, 31.9, 21.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3029 (w), 2917 (w), 2849 (w), 1738 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1468 (w), 1451 (w), 1414 (w), 1347 (m), 1304 (w), 1255 (w), 1222 (w), 1184 (w), 1165 (s), 1127 (m), 1090 (m), 1077 (w), 1060 (m), 1024 (w), 1005 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 496.1553, gef.: 496.1535.

#### (E)-Isomer (farbloser Feststoff)

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.20.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 – 7.65 (m, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.25 – 7.17 (m, 8H), 7.05 – 6.99 (m, 2H), 6.17 (t,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 3.97 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H), 3.51 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H), 3.42 (q,  $J = 21.7$  Hz, 2H), 3.29 – 3.25 (m, 1H), 3.11 –

3.08 (m, 2H), 3.02 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.39 – 2.35 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.5, 143.8, 137.4, 135.0, 133.1, 132.2, 129.7, 129.2, 128.6, 128.5, 128.1, 127.9, 127.2, 126.8, 88.4, 55.2, 53.2, 41.1, 40.5, 30.7, 21.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3029 (w), 2919 (w), 2852 (w), 1741 (s), 1598 (w), 1496 (m), 1468 (w), 1454 (w), 1415 (w), 1347 (s), 1305 (w), 1253 (w), 1232 (w), 1215 (w), 1185 (m), 1166 (s), 1124 (s), 1089 (m), 1062 (m), 1030 (m), 1008 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 496.1553, gef.: 496.1545.

### 7-Benzyliden-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylcinnamat **128**



Entsprechend **AAV-3** wurden **114** (242.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$  (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **128** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als Isomerengemisch in einer Ausbeute von 127.7 mg (0.26 mmol, 53%, (Z)/(E) 1.5:1.0) zu erhalten. Das (Z)-Isomer konnte mittels HPLC (Petrolether/EtOAc - 7:1) rein erhalten werden.

#### (Z)-Isomer (farbloser Feststoff)

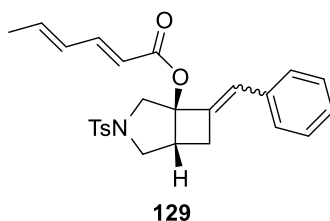
$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.13.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 – 7.68 (m, 2H), 7.46 – 7.42 (m, 1H), 7.42 – 7.39 (m, 2H), 7.39 – 7.33 (m, 5H), 7.33 – 7.27 (m, 4H), 7.23 – 7.17 (m, 1H), 6.31 – 6.20 (m, 2H), 4.05 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H), 3.58 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H), 3.36 – 3.30 (m, 1H), 3.20 – 3.14 (m, 3H), 2.48 – 2.43 (m, 4H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164.7, 145.9, 143.8, 137.8, 135.2, 134.0, 132.3, 130.6, 129.7, 128.9, 128.5, 128.2, 128.1, 128.0, 127.2, 126.8, 117.3, 88.2, 55.0, 53.3, 40.7, 30.9, 21.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3060 (w), 3027 (w), 2919 (w), 2852 (w), 2258 (w), 1713 (m), 1634 (m), 1598 (w), 1577 (w), 1495 (w), 1467 (w), 1450 (w), 1416 (w), 1347 (m), 1310 (m), 1258 (m), 1233 (m), 1203 (m), 1164 (s), 1124 (m), 1089 (m), 1065 (m), 1023 (m), 1009 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 508.1553, gef.: 508.1544.



**HPLC-Fraktion 2: (E)/(Z) = 1.0:2.3 (farbloser Feststoff)**

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.13. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.75 – 7.68 (m, 6.6H), 7.66 – 7.61 (m, 2.3H), 7.51 – 7.49 (m, 4.6H), 7.46 – 7.43 (m, 1H), 7.41 – 7.38 (m, 8.9H), 7.37 – 7.34 (m, 5H), 7.34 – 7.28 (m, 13.2H), 7.24 – 7.21 (m, 6.9H), 7.21 – 7.19 (m, 1H), 2.61 (s, 2.3H), 6.38 (d, *J* = 16.0 Hz, 2.3H), 6.28 – 6.21 (m, 2H), 4.20 (d, *J* = 10 Hz, 2.3H), 4.05 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 3.60 (d, *J* = 9.9 Hz, 2.3H), 3.58 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 3.36 – 3.31 (m, 1H), 3.29 – 3.24 (m, 4.6H), 3.20 – 3.13 (m, 5.3H), 3.06 (d, *J* = 10.0 Hz, 2.3H), 2.64 – 2.58 (m, 2.3H), 2.47 – 2.59 (m, 4H), 2.40 (s, 6.9H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.7, 164.7, 145.9, 145.9, 143.8, 139.7, 137.8, 136.4, 135.2, 134.1, 134.0, 132.5, 132.3, 130.6, 130.6, 129.7, 129.0, 128.9, 128.5, 128.2, 128.2, 128.2, 128.0, 127.9, 127.3, 127.2, 126.8, 125.5, 117.4, 117.3, 88.8, 88.2, 57.2, 55.0, 53.3, 52.8, 42.2, 40.7, 31.9, 30.9, 21.6, 21.6 ppm. 4 Kohlenstoff-Signale wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3060 (w), 3027 (w), 2921 (w), 2853 (w), 1713 (m), 1634 (w), 1598 (w), 1578 (w), 1495 (w), 1467 (w), 1449 (w), 1417 (w), 1348 (m), 1312 (w), 1281 (w), 1233 (w), 1203 (w), 1165 (s), 1127 (w), 1090 (w), 1064 (w), 1024 (w), 1007 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 508.1553, gef.: 508.1530.

**7-Benzyliden-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-yl-(2E,4E)-hexa-2,4-dienoat 129**

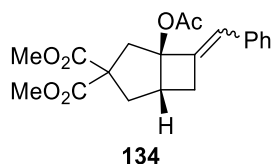


Entsprechend **AAV-3** wurden **115** (224.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 mL) umgesetzt, um **129** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1) als nicht-trennbares Isomerengemisch in Form eines farblosen Öls, in einer Ausbeute von 67.4 mg (0.15 mmol, 30%, (Z)/(E) 1.5:1.0) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 7:1) 0.19. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.69 (d, *J* = 8.2 Hz, 5H), 7.35 – 7.30 (m, 5H), 7.29 – 7.26 (m, 7.5H), 7.23 – 7.16 (m, 6H), 7.06 – 6.98 (m, 1.5H), 6.56 (s, 1H), 6.20 (t, *J* = 2.1 Hz, 1.5H), 6.18 – 5.98 (m, 5H), 5.70 (d, *J* = 15.2 Hz, 1H), 5.60 (d, *J* = 15.4 Hz, 1.5H), 4.15 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 3.99 (d, *J* = 9.4 Hz, 1.5H), 3.59 – 3.52 (m, 2.5H),

3.31 – 3.07 (m, 9H), 3.02 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1H), 2.62 – 2.51 (m, 1H), 2.45 – 2.41 (m, 6H), 2.39 (s, 3H), 1.87 – 1.77 (m, 7.5H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164.9, 163.9, 145.1, 142.7, 142.7, 139.4, 139.3, 138.9, 137.0, 135.4, 134.2, 131.6, 131.3, 128.6, 128.6, 128.5, 127.4, 127.4, 127.2, 127.1, 126.9, 126.8, 126.2, 126.0, 125.7, 124.3, 117.1, 116.9, 87.5, 86.9, 56.1, 53.9, 52.2, 51.7, 41.1, 39.5, 30.9, 29.8, 20.5, 20.5, 17.6, 17.6 ppm. 2 Kohlenstoff-Signale wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3027 (w), 2917 (w), 2850 (w), 2256 (w), 1711 (m), 1642 (m), 1615 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1468 (w), 1449 (w), 1416 (w), 1378 (w), 1345 (m), 1305 (w), 1234 (m), 1183 (m), 1164 (s), 1125 (s), 1087 (s), 1063 (m), 1023 (m), 1002 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 472.1553, gef.: 472.1543.

### Dimethyl-1-acetoxy-7-benzylidenbicyclo[3.2.0]heptan-3,3-dicarboxylat **134**



Entsprechend **AAV-3** wurden **120** (179.2 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$  (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **134** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1) als Isomeregemisch in einer Ausbeute von 65.1 mg (0.18 mmol, 36%, (Z)/(E) 1.6:1.0) zu erhalten. Das Z-Isomer konnte mittels HPLC (Petrolether/EtOAc - 7:1) rein erhalten werden.

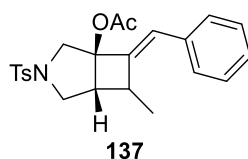
#### (Z) Isomer (farbloses Öl)

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.32.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.33 – 7.28 (m, 4H), 7.23 – 7.17 (m, 1H), 6.14 (t,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 3.37 – 3.28 (m, 1H), 3.24 – 3.13 (m, 1H), 3.00 (d,  $J = 13.8$  Hz, 1H), 2.76 (d,  $J = 13.8$  Hz, 1H), 2.60 – 2.47 (m, 2H), 2.30 – 2.21 (m, 1H), 1.98 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  171.7, 171.5, 169.1, 139.8, 135.6, 128.3, 128.1, 126.9, 126.7, 91.1, 61.1, 53.0, 52.7, 41.9, 41.0, 38.8, 31.8, 21.3 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2953 (w), 1732 (s), 1600 (w), 1496 (w), 1449 (w), 1433 (m), 1369 (w), 1329 (w), 1257 (m), 1230 (s), 1152 (w), 1132 (m), 1100 (m), 1061 (w), 1044 (m), 1009 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6^+$ : 358.1416, gef.: 358.1414.

**HPLC-Fraction 2: ((E)/(Z) = 1.0:1.8) (farbloses Öl)**

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.32. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.34 – 7.26 (m, 9.4H), 7.23 – 7.17 (m, 4.6H), 6.60 (s, 1H), 6.14 (t, *J* = 2.2 Hz, 1.8H), 3.74 – 3.70 (m, 8.4H), 3.60 (s, 5.4H), 3.52 (s, 3H), 3.36 – 3.11 (m, 6.6H), 3.00 (d, *J* = 13.8 Hz, 1.8H), 2.79 – 2.70 (m, 2.8H), 2.61 – 2.45 (m, 6.6H), 2.30 – 2.21 (m, 1.8H), 2.06 (s, 3H), 1.98 (s, 5.4H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 171.8, 171.6, 171.5, 170.1, 169.1, 141.0, 139.8, 136.8, 135.5, 128.4, 128.3, 128.1, 128.0, 127.1, 126.9, 126.8, 126.7, 91.9, 91.1, 61.3, 61.1, 53.0, 53.0, 52.8, 52.7, 43.9, 42.6, 41.9, 41.0, 38.8, 38.2, 33.0, 31.8, 21.6, 21.3 ppm. 1 Carbonylkohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2953 (w), 1731 (s), 1599 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1433 (m), 1369 (w), 1329 (w), 1229 (s), 1154 (w), 1133 (m), 1101 (m), 1044 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup>: 381.1309, gef.: 381.1309.

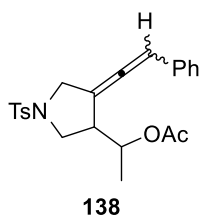
**(E)-7-Benzyliden-6-methyl-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat 137**



Entsprechend **AAV-3** wurden **136** (205.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 mL) umgesetzt, um **137** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc - 5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 10.3 mg (0.03 mmol, 5%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (PE/EA: 5:1) 0.24. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.75 – 7.68 (m, 2H), 7.37 – 7.32 (m, 2H), 7.31 – 7.24 (m, 4H), 7.23 – 7.18 (m, 1H), 6.19 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 4.02 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H), 3.55 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 3.15 – 3.06 (m, 2H), 2.93 (t, *J* = 5.3 Hz, 1H), 2.68 – 2.58 (m, 1H), 2.45 (s, 3H), 1.77 (s, 3H), 1.34 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 168.6, 143.8, 143.6, 135.0, 132.4, 129.7, 128.3, 128.2, 127.9, 127.1, 124.3, 86.5, 55.5, 52.7, 48.8, 37.4, 21.6, 20.9, 18.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3026 (w), 2958 (w), 2925 (w), 2868 (w), 1747 (s), 1598 (w), 1494 (w), 1468 (w), 1449 (w), 1399 (w), 1348 (s), 1290 (w), 1228 (s), 1187 (m), 1167 (s), 1125 (m), 1090 (m), 1051 (m), 1024 (m), 1013 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 434.1396, gef.: 434.1373.

**Phenyl(4-(2-phenylvinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)methylacetat **138****

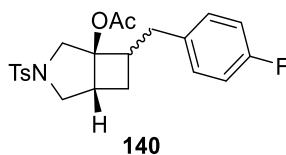


Entsprechend **AAV-3** wurden **136** (205.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 mL) umgesetzt, um **138** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc - 5:1) in Spuren, in Form eines farblosen Öls zu erhalten.

R<sub>f</sub> (PE/EA: 5:1) 0.19. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.41 – 7.35 (m, 2H), 7.33 – 7.26 (m, 2H), 7.24 – 7.15 (m, 3H), 6.32 – 6.27 (m, 1H), 4.96 – 4.83 (m, 1H), 3.97 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 3.54 – 3.48 (m, 1H), 3.29 – 3.22 (m, 1H), 3.10 – 3.03 (m, 1H), 2.47 (s, 3H), 1.82 (s, 3H), 1.24 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 198.1, 170.1, 143.9, 133.4, 132.8, 129.8, 128.7, 127.9, 127.7, 127.1, 102.6, 99.5, 70.9, 50.1, 50.0, 46.8, 21.6, 21.0, 17.9 ppm.

**10.1.4 Folgetransformation**

**7-(4-Fluorbenzyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat **140****



**87** (83.1 mg, 0.20 mmol, 1.00 Äq.) wurde in EtOAc (1 mL) gelöst und mit Pd/C (21.0 mg, 0.02 mmol, 10 wt%, 0.01 Äq.) versetzt. Mit Hilfe eines H<sub>2</sub>-Ballons wurde H<sub>2</sub> drei Mal durch die Lösung geleitet und das Gemisch unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert (Eluent: EtOAc) und unter Vakuum eingeeengt, um **140** nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1) als Isomerengemisch in einer Ausbeute von 83.1 mg (0.2 mmol, 100%, (S)/(R) 5.7:1.0) zu isolieren. Das Gemisch konnte mittels HPLC (Petrolether/EtOAc - 7:1) aufgetrennt werden.

**(S)-Isomer (farbloses Öl)**

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.22.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.77 – 7.69 (m, 2H), 7.39 – 7.33 (m, 2H), 7.12 – 7.05 (m, 2H), 6.98 – 6.90 (m, 2H), 4.22 (d,  $J = 10.7$  Hz, 1H), 3.39 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H), 3.11 (dd,  $J = 12.9$  Hz, 3.6 Hz, 1H), 2.95 – 2.89 (m, 1H), 2.82 – 2.62 (m, 3H), 2.60 (d,  $J = 10.8$  Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.21 – 2.11 (m, 1H), 1.97 (s, 3H), 1.41 – 1.32 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.9, 161.4 (d,  $J = 243.6$  Hz), 143.8, 135.2 (d,  $J = 3.1$  Hz), 132.3, 129.9 (d,  $J = 7.7$  Hz), 129.7, 127.9, 115.1 (d,  $J = 20.9$  Hz), 86.7, 52.5, 52.1, 42.7, 39.9, 35.3, 25.1, 21.6, 21.1 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -117.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3041 (w), 2983 (w), 2937 (w), 2858 (w), 1736 (s), 1599 (w), 1509 (s), 1472 (w), 1441 (w), 1400 (w), 1369 (m), 1347 (s), 1305 (w), 1290 (w), 1260 (m), 1233 (s), 1220 (s), 1182 (m), 1165 (s), 1118 (w), 1091 (m), 1072 (m), 1045 (m), 1024 (m), 1012 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{FNO}_4\text{SH}^+$ : 418.1483, gef.: 418.1472.

**(R)-Isomer (farbloses Öl)**

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.22.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.78 – 7.66 (m, 2H), 7.36 – 7.30 (m, 2H), 7.09 – 7.05 (m, 2H), 6.98 – 6.93 (m, 2H), 4.03 (d,  $J = 10.6$  Hz, 1H), 3.40 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H), 3.04 – 2.97 (m, 1H), 2.97 – 2.80 (m, 4H), 2.56 – 2.46 (m, 1H), 2.43 (m, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.80 – 1.72 (m, 1H), 1.69 – 1.61 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.1, 161.5 (d,  $J = 244.1$  Hz), 143.7, 134.4 (d,  $J = 3.2$  Hz), 132.4, 130.2 (d,  $J = 7.8$  Hz), 129.7, 127.9, 115.2 (d,  $J = 21.1$  Hz), 85.5, 58.4, 52.7, 42.6, 40.6, 35.5, 24.6, 21.6, 20.8 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -117.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3036 (w), 2933 (w), 2860 (w), 1737 (s), 1599 (w), 1509 (s), 1469 (w), 1440 (w), 1370 (w), 1346 (s), 1305 (w), 1219 (s), 1185 (m), 1165 (s), 1125 (w), 1091 (m), 1026 (m), 1014 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{FNO}_4\text{SH}^+$ : 418.1483, gef.: 418.1451.

## 10.2 Cycloisomerisierung von Cyclopropyleninestern

### Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV-4)<sup>[94]</sup>

NaH (60% in Mineralöl, 2.20 Äq.) wurde in DMSO (1 mL/1 mmol Nitril) suspendiert und mittels Wasserbad auf eine Temperatur zwischen 20 °C und 35 °C gekühlt. Dazu wurde eine Lösung aus dem Nitril (1.00 Äq.) und dem entsprechenden Dibromalkan (1.10 Äq.) in Et<sub>2</sub>O (0.27 mL/1 mmol Nitril) getropft und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Bei 0 °C wurde tropfenweise 2-Propanol (0.05 mL/1 mmol Nitril) und demineralisiertes H<sub>2</sub>O (0.59 mL/1 mmol Nitril) zugesetzt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (4x 0.4 mL/1 mmol Nitril) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt, um das entsprechende cyclische Carbonitril zu erhalten.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV-5)<sup>[102]</sup>

Eine Lösung des Carbonitrils (1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.6 M) wurde bei -78 °C mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 2.50 Äq.) versetzt und 2 h bei -78 °C gerührt. Nach Zugabe einer gesättigten Kalium-Natrium-Tartrat-Lösung (1 mL/1 mmol Carbonitril) wurde weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.6 mL/1 mmol Carbonitril) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt, um den entsprechenden Aldehyd zu erhalten.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift 6 (AAV-6)<sup>[98]</sup>

Zu einer Suspension aus NaH (60% in Mineralöl, 1.09 Äq.) in THF (0.5 M) wurde bei 0 °C Triethylphosphonacetat (1.19 Äq.) gegeben und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde der Aldehyd (1.00 Äq.) zugesetzt und es wurde 4 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit demineralisiertem H<sub>2</sub>O (1.67 mL/1 mmol Aldehyd) versetzt, mit Ethylacetat (3x 1.17 mL/1 mmol Aldehyd) extrahiert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, wurde der entsprechende Ester erhalten und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift 7 (AAV-7)<sup>[99]</sup>**

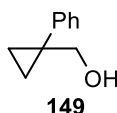
Zu einer Lösung des Esters (1.00 Äq.) in THF (0.4 M) wurde bei 0 °C DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 2.50 Äq.) zugegeben, 1 h bei 0 °C und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde bei 0 °C mit demineralisiertem H<sub>2</sub>O (0.1 mL/1 mmol Ester), 15%iger NaOH-Lösung (0.1 mL/1 mmol Ester) und erneut demineralisiertem H<sub>2</sub>O (0.28 mL/1 mmol Ester) versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von MgSO<sub>4</sub> wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entsprechende Alkohol konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel isoliert werden.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift 8 (AAV-8)<sup>[100]</sup>**

4-Methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **90** (1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (1.35 Äq.) und der Alkohol (1.00 Äq.) wurden in THF (0.25 M) gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit DIAD (1.05 Äq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde eingeeengt und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt, um das entsprechende Enin zu erhalten.

**10.2.1 Darstellung der Eninester**

**(1-Phenylcyclopropyl)methanol **149**<sup>[96]</sup>**

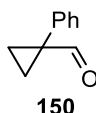


LiAlH<sub>4</sub> (1.46 g, 38.50 mmol, 1.25 Äq.) wurde in THF (125 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und die Säure **148** (5.00 g, 30.80 mmol, 1.00 Äq.) portionsweise zugegeben. Es wurde 20 min bei 0 °C und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde bei 0 °C mit Et<sub>2</sub>O (40 mL) verdünnt und mit demineralisiertem H<sub>2</sub>O (1.42 mL), dann 15%iger NaOH-Lösung (1.42 mL) und demineralisiertem H<sub>2</sub>O (4.2 mL) versetzt. Es wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt mit MgSO<sub>4</sub> versetzt und erneut 15 min gerührt. Daraufhin wurde über Celite filtriert. Das Produkt **149** wurde als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4.46 g (30.09 mmol, 98%) isoliert.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.14. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.42 – 7.27 (m, 4H), 7.27 – 7.19 (m, 1H), 3.67 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H), 1.45 (sbr, 1H), 0.91 – 0.82 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 142.7, 129.0, 128.4, 126.6, 70.8, 28.1, 11.4 ppm. **IR** (ATR, in

CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3333 (m, br), 3080 (w), 3058 (w), 3025 (w), 3002 (w), 2920 (w), 2869 (w), 1602 (w), 1579 (w), 1495 (w), 1445 (w), 1428 (w), 1218 (w), 1159 (w), 1109 (w), 1078 (w), 1027 (s) cm<sup>-1</sup>. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sup>+</sup> 148.1 (59), 133.1 (21), 130.1 (37), 120.1 (25), 117.1 (100), 115.1 (63), 105.1 (19), 91.0 (74), 77.0 (15), 69.0 (2), 65.0 (11), 55.0 (5), 51.0 (12), 39.0 (10), 27.0 (3).

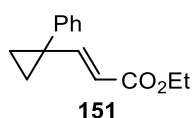
**1-Phenylcyclopropane-1-carbaldehyd 150**<sup>[97]</sup>



Oxalylchlorid (5.15 mL, 60.00 mmol, 2.00 Äq.) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt, mit DMSO (5.30 mL, 75.00 mmol, 2.50 Äq.) versetzt und 10 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus dem Alkohol **149** (4.45 g, 30.00 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 mL) über einen Zeitraum von 5 min zugetropft und weitere 5 min gerührt. Daraufhin wurde NEt<sub>3</sub> (27.20 mL, 195.00 mmol, 6.50 Äq.) zugegeben und weitere 15 min bei -78 °C gerührt. Das Gemisch wurde mit demineralisiertem H<sub>2</sub>O (150 mL) versetzt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x 50 mL) extrahiert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde mittels Etherbrücke entfernt und als Rohprodukt in der nächsten Stufe eingesetzt. Das Produkt **150** wurde als schwach gelbliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4.39 g (30.00 mmol, 100%) isoliert.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.55. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  9.30 (s, 1H), 7.45 – 7.28 (m, 5H), 1.61 – 1.55 (m, 2H), 1.43 – 1.38 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  201.0, 137.6, 130.1, 128.6, 127.7, 30.9, 16.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3087 (w), 3059 (w), 3028 (w), 3006 (w), 2824 (w), 2750 (w), 2708 (w), 1705 (s), 1603 (w), 1581 (w), 1499 (w), 1446 (w), 1428 (w), 1416 (w), 1396 (w), 1346 (w), 1319 (w), 1287 (w), 1248 (w), 1157 (w), 1116 (w), 1102 (w), 1066 (w), 1029 (w), 1001 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, 70 eV, m/z) ber. für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sup>+</sup>: 146.0732, gef.: 146.0731.

**Ethyl-(E)-3-(1-phenylcyclopropyl)acrylat 151**

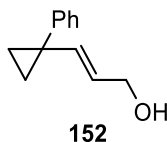




Entsprechend **AAV-6** wurde NaH (60% in Mineralöl, 1.31 g, 32.70 mmol, 1.09 Äq.) in THF (63 mL) mit Triethylphosphonacetat (7.10 mL, 35.70 mmol, 1.19 Äq.) und **150** (4.40 g, 30.00 mmol, 1.00 Äq.) versetzt, um **151** als farblose Flüssigkeit zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.42. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.40 – 7.22 (m, 5H), 6.70 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 5.29 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 4.12 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.36 – 1.19 (m, 7H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 166.9, 156.9, 141.0, 130.3, 128.5, 127.1, 118.9, 60.1, 29.1, 16.3, 14.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3085 (w), 3060 (w), 3027 (w), 2981 (w), 2928 (w), 2871 (w), 1712 (s), 1639 (m), 1603 (w), 1581 (w), 1497 (w), 1446 (w), 1426 (w), 1392 (w), 1367 (w), 1313 (m), 1262 (m), 1224 (s), 1163 (s), 1114 (w), 1096 (w), 1027 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>: 239.1043, gef.: 239.1042.

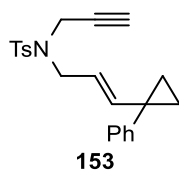
**(E)-3-(1-Phenylcyclopropyl)prop-2-en-1-ol 152**



Nach **AAV-7** wurde **151** (6.49 g, 30.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (75 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 75 mL, 75.00 mmol, 2.50 Äq.) versetzt, um **152** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Pentan/Et<sub>2</sub>O - 3:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4.27 g, (24.53 mmol, 82%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Pentan/Et<sub>2</sub>O - 3:1) 0.23. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.33 – 7.27 (m, 4H), 7.25 – 7.19 (m, 1H), 5.65 – 5.56 (m, 1H), 5.22 (dt, *J* = 15.3 Hz, 6.0 Hz, 1H), 4.06 (dd, *J* = 5.9 Hz, 0.6 Hz, 2H), 1.18 (sbr, 1H), 1.13 – 1.08 (m, 2H), 1.00 – 0.94 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.2, 140.1, 129.8, 128.3, 127.0, 126.5, 63.6, 27.7, 14.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3308 (m, br), 3081 (w), 3059 (w), 3025 (w), 3002 (w), 2919 (w), 2861 (w), 1661 (w), 1602 (w), 1496 (w), 1445 (w), 1424 (w), 1261 (w), 1090 (m), 1052 (w), 1022 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ONa<sup>+</sup>: 197.0937, gef.: 197.0937.

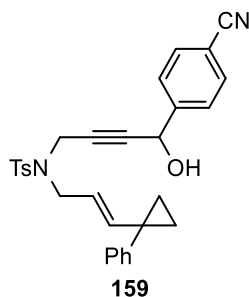
**(E)-4-Methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)-N-(prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid 153**



Analog zu **AAV-8** wurde **90** (2.09 g, 10.00 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (3.54 g, 13.50 mmol, 1.35 Äq.) und der Alkohol **152** (1.74 g, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (40 mL) mit DIAD (2.07 mL, 10.50 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 20:1 → 4:1) wurde das Enin **153** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 2.83 g (7.75 mmol, 78%) isoliert.

R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.22. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.72 – 7.63 (m, 2H), 7.32 – 7.17 (m, 7H), 5.57 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 4.90 (dt, *J* = 15.2 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.02 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.75 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 1.97 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 1.12 – 1.05 (m, 2H), 0.96 – 0.91 (m, 2H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.7, 143.4, 142.8, 136.2, 129.6, 129.4, 128.3, 127.7, 126.5, 121.2, 76.8, 73.5, 48.2, 35.6, 27.7, 21.5, 14.9 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3284 (w), 3027 (w), 2923 (w), 1658 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1445 (w), 1427 (w), 1346 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1261 (w), 1159 (s), 1118 (w), 1093 (m), 1056 (w), 1025 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 388.1342, gef.: 388.1343.

**(*E*)-*N*-(4-(4-Cyanophenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)-allyl)benzolsulfonamid **159****

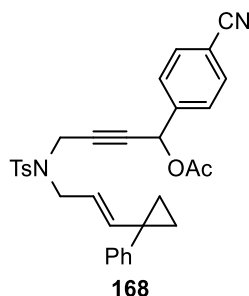


Entsprechend **AAV-1** wurde **153** (0.84 g, 2.30 mmol, 1.00 Äq) in THF (23 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.01 mL, 2.53 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Formylbenzonnitril (0.32 mL, 2.76 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **159** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 3:1) als orangenes Öl in einer Ausbeute von 0.97 g (1.95 mmol, 85%) zu isolieren.

R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 3:1) 0.26. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.70 – 7.65 (m, 2H), 7.63 – 7.57 (m, 2H), 7.44 – 7.38 (m, 2H), 7.30 – 7.24 (m, 2H), 7.24 – 7.18 (m, 5H), 5.49 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 5.22 (s, 1H), 4.90 (dt, *J* = 15.2 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.09 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 3.80 – 3.65 (m, 2H), 2.38 (s, 3H), 1.94 (sbr, 1H), 1.11 – 1.05 (m, 2H), 0.90 – 0.86 (m, 2H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145.0, 143.8, 143.6, 142.7, 136.3, 132.3, 129.6, 129.4,

128.4, 127.9, 126.9, 126.6, 120.9, 118.4, 112.2, 84.1, 81.0, 63.4, 48.6, 35.9, 27.7, 21.5, 14.9 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3472 (w, br), 3027 (w), 2924 (w), 2229 (m), 1657 (w), 1599 (w), 1496 (w), 1445 (w), 1408 (w), 1346 (m), 1330 (m), 1306 (w), 1158 (s), 1093 (m), 1018 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, m/z) ber. für C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>: 519.1713, gef.: 519.1713.

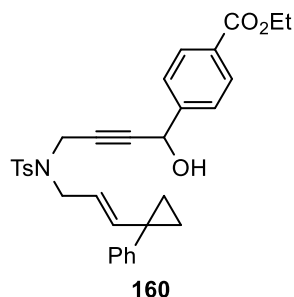
**(E)-1-(4-Cyanophenyl)-4-((4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-but-2-in-1-ylacetat 168**



Nach **AAV-2** wurde **159** (0.94 g, 1.90 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8.7 mL) gelöst, mit DMAP (11.6 mg, 0.10 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.27 mL, 2.85 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.40 mL, 2.85 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **168** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1 → 4:1 → 3:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc - 4:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0.43 g (0.80 mmol, 42%) zu isolieren.

R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.26. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.67 – 7.63 (m, 2H), 7.63 – 7.58 (m, 2H), 7.39 – 7.34 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 2H), 7.25 – 7.15 (m, 5H), 6.19 (s, 1H), 5.49 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 4.96 – 4.80 (m, 1H), 4.22 – 4.02 (m, 2H), 3.80 – 3.62 (m, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.10 – 1.04 (m, 2H), 0.90 – 0.86 (m, 2H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  169.2, 143.9, 143.4, 142.6, 141.4, 136.0, 132.4, 129.5, 129.5, 128.3, 128.1, 127.7, 126.6, 120.7, 118.2, 112.9, 81.6, 80.8, 64.3, 48.4, 35.8, 27.7, 21.6, 20.8, 15.0, 15.0 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  2925 (w), 2857 (w), 2230 (w), 1742 (m), 1658 (w), 1599 (w), 1496 (w), 1445 (w), 1426 (w), 1369 (w), 1348 (m), 1306 (w), 1221 (s), 1185 (w), 1160 (s), 1120 (w), 1093 (m), 1056 (w), 1018 (m) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, m/z) ber. für C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>: 561.1818, gef.: 561.1818.

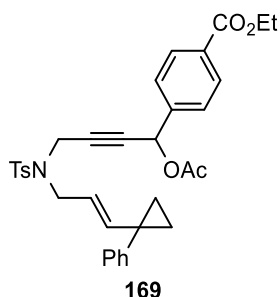
**Ethyl-(*E*)-4-(1-hydroxy-4-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-but-2-in-1-yl)benzoat **160****



Entsprechend **AAV-1** wurde **153** (0.84 g, 2.30 mmol, 1.00 Äq) in THF (23 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.01 mL, 2.53 mmol, 1.10 Äq.) und Ethoxycarbonylbenzaldehyd (0.44 g, 2.76 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **160** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1 → 3:1 → 2:1) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 0.88 g (1.62 mmol, 70%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 3:1) 0.26. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.02 – 7.97 (m, 2H), 7.69 – 7.65 (m, 2H), 7.35 – 7.31 (m, 2H), 7.29 – 7.24 (m, 2H), 7.22 – 7.16 (m, 5H), 5.47 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 5.20 (s, 1H), 4.90 (dt, *J* = 15.1 Hz, 7.0 Hz, 1H), 4.40 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.11 (s, 2H), 3.76 – 3.68 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.83 (sbr, 1H), 1.45 – 1.36 (m, 3H), 1.09 – 1.04 (m, 2H), 0.90 – 0.86 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 166.1, 144.7, 143.8, 143.5, 142.7, 136.2, 129.7, 129.6, 129.4, 128.3, 127.8, 126.6, 126.2, 121.0, 84.7, 80.3, 63.8, 61.1, 48.5, 35.9, 27.7, 21.5, 14.9, 14.3 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3470 (w, br), 2980 (w), 2926 (w), 1715 (s), 1657 (w), 1611 (w), 1599 (w), 1579 (w), 1496 (w), 1446 (w), 1412 (w), 1367 (w), 1347 (m), 1308 (w), 1275 (s), 1159 (s), 1101 (s), 1019 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>5</sub>SN<sup>+</sup>: 566.1972, gef.: 566.1975.

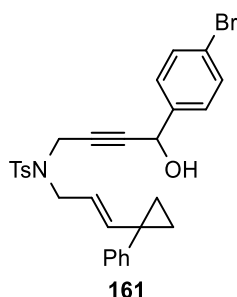
**Ethyl-(*E*)-4-(1-acetoxy-4-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-but-2-in-1-yl)benzoat **169****



Nach **AAV-2** wurde **160** (0.87 g, 1.60 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7.4 mL) gelöst, mit DMAP (9.8 mg, 0.08 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.23 mL, 2.40 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.34 mL, 2.40 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **169** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc - 8:1) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 0.71 g (1.22 mmol, 76%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.22. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.02 – 7.96 (m, 2H), 7.67 – 7.61 (m, 2H), 7.32 – 7.24 (m, 4H), 7.23 – 7.18 (m, 3H), 7.18 – 7.13 (m, 2H), 6.19 (s, 1H), 5.48 (d, *J* = 15.2 Hz, 1H), 4.88 (dt, *J* = 15.1 Hz, 7.0 Hz, 1H), 4.40 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.19 – 4.06 (m, 2H), 3.75 – 3.63 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.41 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.09 – 1.04 (m, 2H), 0.91 – 0.86 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 166.0, 144.0, 143.4, 142.6, 141.1, 135.9, 131.0, 129.9, 129.6, 129.5, 128.3, 127.7, 127.3, 126.6, 120.9, 81.6, 80.9, 64.7, 61.2, 48.3, 35.9, 27.7, 21.5, 20.9, 14.9, 14.9, 14.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  2981 (w), 1744 (m), 1718 (s), 1599 (w), 1496 (w), 1446 (w), 1419 (w), 1368 (w), 1350 (m), 1308 (w), 1276 (s), 1223 (s), 1162 (s), 1102 (m), 1020 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>34</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>6</sub>SN<sup>+</sup>: 608.2077, gef.: 608.2078.

**(*E*)-*N*-(4-(4-Bromphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid **161****

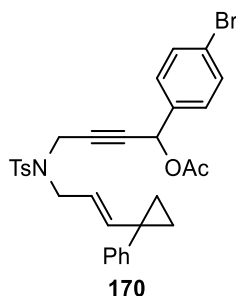


Entsprechend **AAV-1** wurde **153** (0.91 g, 2.50 mmol, 1.00 Äq) in THF (25 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.10 mL, 2.75 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Brombenzaldehyd (0.56 g, 3.00 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **161** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1 → 5:1 → 4:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.13 g (2.38 mmol, 95%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.13. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.63 – 7.56 (m, 2H), 7.39 – 7.33 (m, 2H), 7.24 – 7.17 (m, 2H), 7.16 – 7.10 (m, 5H), 7.09 – 7.05 (m, 2H), 5.42 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 5.04 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 4.83 (dt, *J* = 15.1 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.03 (s, 2H), 3.70 – 3.59 (m, 2H), 2.29 (s, 3H), 1.71 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 1.03 – 0.96 (m, 2H), 0.84 – 0.78 (m, 2H)

ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.8, 143.5, 142.7, 139.1, 136.2, 131.7, 129.6, 129.4, 128.3, 128.0, 127.8, 126.6, 122.4, 121.0, 84.8, 80.1, 63.6, 48.5, 35.9, 27.7, 21.5, 14.9 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3480 (w, br), 3059 (w), 3026 (w), 2922 (w), 2860 (w), 1657 (w), 1597 (w), 1485 (w), 1445 (w), 1425 (w), 1400 (w), 1345 (m), 1328 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1185 (w), 1157 (s), 1119 (w), 1092 (m), 1070 (w), 1055 (w), 1009 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{BrNO}_3\text{SNa}^+$ : 572.0865, gef.: 572.0864.

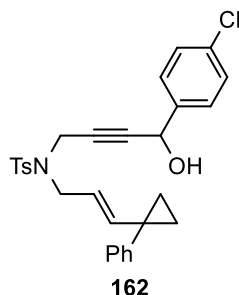
**(E)-1-(4-Bromphenyl)-4-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-but-2-in-1-ylacetat **170****



Nach **AAV-2** wurde **161** (1.31 g, 2.38 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (11 mL) gelöst, mit DMAP (14.5 mg, 0.12 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.34 mL, 3.57 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.5 mL, 3.57 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **170** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 10:1  $\rightarrow$  8:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc – 10:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0.91 g (1.53 mmol, 64%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc – 8:1) 0.37.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.67 – 7.60 (m, 2H), 7.48 – 7.40 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 2H), 7.25 – 7.18 (m, 3H), 7.18 – 7.14 (m, 2H), 7.14 – 7.09 (m, 2H), 6.11 (s, 1H), 5.49 (d,  $J = 15.2$  Hz, 1H), 4.88 (dt,  $J = 15.1$  Hz, 7.0 Hz, 1H), 4.19 – 4.04 (m, 2H), 3.77 – 3.62 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.11 – 1.04 (m, 2H), 0.92 – 0.85 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.4, 144.0, 143.4, 142.7, 135.9, 135.6, 131.8, 129.6, 129.5, 129.2, 128.4, 127.7, 126.6, 123.2, 120.9, 81.6, 80.7, 64.6, 48.4, 35.9, 27.7, 21.6, 20.9, 15.0, 14.9 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3027 (w), 2924 (w), 2858 (w), 1741 (s), 1658 (w), 1597 (w), 1487 (w), 1445 (w), 1426 (w), 1407 (w), 1368 (w), 1348 (s), 1306 (w), 1290 (w), 1221 (s), 1160 (s), 1093 (m), 1071 (w), 1012 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{NSBrNa}^+$ : 614.0971, gef.: 614.0974.

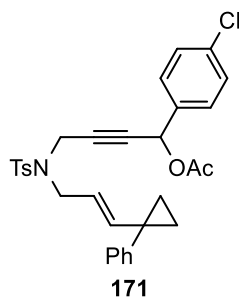
**(E)-N-(4-(4-Chlorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid 162**



Entsprechend **AAV-1** wurde **153** (0.91 g, 2.50 mmol, 1.00 Äq) in THF (25 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.10 mL, 2.75 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Chlorbenzaldehyd (0.42 g, 3.00 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **162** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1 → 5:1 → 4:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 0.72 g (1.43 mmol, 62%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.15. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.63 – 7.55 (m, 2H), 7.21 – 7.17 (m, 4H), 7.16 – 7.10 (m, 7H), 5.42 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 5.06 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 4.83 (dt, *J* = 15.2 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.03 (s, 2H), 3.71 – 3.58 (m, 2H), 2.29 (s, 3H), 1.74 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 1.03 – 0.98 (m, 2H), 0.84 – 0.79 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.8, 143.5, 142.7, 138.6, 136.2, 134.3, 129.6, 129.4, 128.7, 128.3, 127.8, 127.7, 126.6, 121.0, 84.9, 80.1, 63.5, 48.5, 35.9, 27.7, 21.5, 14.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3482 (w, br), 3057 (w), 3026 (w), 2921 (w), 2859 (w), 1657 (w), 1597 (w), 1534 (w), 1490 (m), 1445 (w), 1426 (w), 1405 (w), 1345 (m), 1329 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1260 (w), 1185 (w), 1157 (s), 1119 (w), 1090 (s), 1054 (w), 1014 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>ClNO<sub>3</sub>SN<sup>+</sup>: 528.1371, gef.: 528.1372.

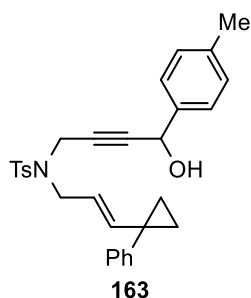
**(E)-1-(4-Chlorphenyl)-4-((4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-but-2-in-1-ylacetat 171**



Nach **AAV-2** wurde **162** (0.72 g, 1.40 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6.6 mL) gelöst, mit DMAP (8.7 mg, 0.07 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.20 mL, 2.15 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.3 mL, 2.15 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **171** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc - 7:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0.52 g (0.95 mmol, 66%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.31. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 – 7.59 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 4H), 7.24 – 7.12 (m, 7H), 6.12 (s, 1H), 5.50 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 4.88 (dt, *J* = 15.1 Hz, 7.0 Hz, 1H), 4.18 – 4.05 (m, 2H), 3.76 – 3.62 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.12 – 1.02 (m, 2H), 0.93 – 0.84 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 143.9, 143.4, 142.7, 136.0, 135.1, 135.0, 129.6, 129.4, 128.9, 128.8, 128.3, 127.7, 126.6, 120.9, 81.7, 80.7, 64.5, 48.4, 35.9, 27.7, 21.5, 20.9, 15.0, 14.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3027 (w), 2923 (w), 2860 (w), 1740 (s), 1658 (w), 1598 (w), 1492 (m), 1445 (w), 1426 (w), 1412 (w), 1368 (m), 1348 (s), 1332 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1221 (s), 1159 (s), 1091 (s), 1055 (s), 1014 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>ClNO<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>: 517.1476, gef.: 517.1478.

**(E)-N-(4-Hydroxy-4-(*p*-tolyl)but-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid **163****



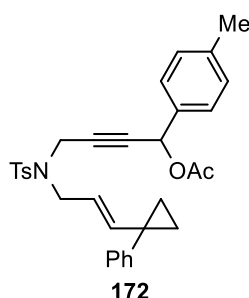
Entsprechend **AAV-1** wurde **153** (0.84 g, 2.30 mmol, 1.00 Äq) in THF (23 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.01 mL, 2.53 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Tolualdehyd (0.33 mL, 2.76 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **163** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1 → 3:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 0.80 g (1.65 mmol, 72%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.30. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.70 – 7.65 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 2H), 7.24 – 7.13 (m, 9H), 5.48 (d, *J* = 15.2 Hz, 1H), 5.10 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H), 4.90 (dt, *J* = 15.0 Hz, 7.0 Hz, 1H), 4.15 – 4.06 (m, 2H), 3.79 – 3.67 (m, 2H), 2.37 – 2.34 (m, 6H), 1.65 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H), 1.09 – 1.04 (m, 2H), 0.90 – 0.86 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 126 MHz,



CDCl<sub>3</sub>) δ 143.8, 143.5, 142.7, 138.3, 137.3, 136.1, 129.7, 129.4, 129.3, 128.3, 127.9, 126.6, 126.3, 121.1, 85.5, 79.4, 64.1, 48.4, 36.0, 27.8, 21.5, 21.2, 14.9 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3490 (w, br), 3025 (w), 2921 (w), 2859 (w), 1730 (w), 1657 (w), 1599 (w), 1512 (w), 1495 (w), 1445 (w), 1426 (w), 1345 (m), 1329 (m), 1306 (w), 1158 (s), 1092 (m), 1054 (w), 1024 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, m/z) ber. für C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>: 508.1917, gef.: 508.1917.

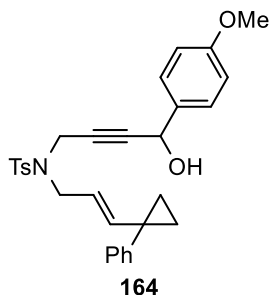
**(E)-4-((4-Methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-1-(p-tolyl)but-2-in-1-ylacetat 172**



Nach **AAV-2** wurde **163** (0.80 g, 1.65 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7.6 mL) gelöst, mit DMAP (10.1 mg, 0.08 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.23 mL, 2.48 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.35 mL, 2.48 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **172** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1 → 5:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc - 7:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0.58 g (1.10 mmol, 66%) zu isolieren.

R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.32. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.67 – 7.61 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 2H), 7.24 – 7.18 (m, 3H), 7.18 – 7.10 (m, 6H), 6.11 (s, 1H), 5.48 (d, J = 15.2 Hz, 1H), 4.94 – 4.82 (m, 1H), 4.20 – 4.04 (m, 2H), 3.77 – 3.61 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.09 – 1.03 (m, 2H), 0.91 – 0.85 (m, 2H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.5, 144.0, 143.4, 142.7, 139.0, 135.8, 133.7, 129.6, 129.5, 129.3, 128.3, 127.7, 127.5, 126.6, 120.9, 82.4, 80.0, 65.2, 48.3, 35.9, 27.7, 21.5, 21.3, 21.0, 14.9, 14.9 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3028 (w), 2924 (w), 1741 (s), 1658 (w), 1599 (w), 1514 (w), 1496 (w), 1446 (w), 1427 (w), 1368 (m), 1349 (s), 1306 (w), 1226 (s), 1183 (w), 1161 (s), 1119 (w), 1093 (m), 1055 (w), 1017 (m) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, m/z) ber. für C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>: 550.2023, gef.: 550.2024.

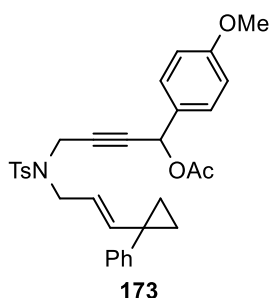
**(E)-N-(4-Hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)but-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid 164**



Entsprechend **AAV-1** wurde **153** (0.84 g, 2.30 mmol, 1.00 Äq) in THF (23 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.01 mL, 2.53 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Anisaldehyd (0.34 mL, 2.76 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **164** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1 → 3:1 → 2:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 0.96 g (1.92 mmol, 83%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.13. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.70 – 7.64 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 2H), 7.23 – 7.17 (m, 7H), 6.88 – 6.81 (m, 2H), 5.50 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 5.09 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 4.91 (dt, *J* = 15.2 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.16 – 4.08 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.78 – 3.67 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.63 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H), 1.10 – 1.02 (m, 2H), 0.92 – 0.85 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.7, 143.8, 143.5, 142.7, 136.1, 132.4, 129.7, 129.4, 128.3, 127.9, 127.8, 126.6, 121.1, 113.9, 85.5, 79.4, 63.9, 55.4, 48.4, 36.0, 27.8, 21.5, 14.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3490 (w, br), 3003 (w), 2926 (w), 2837 (w), 1733 (w), 1657 (w), 1610 (w), 1510 (m), 1497 (w), 1444 (w), 1425 (w), 1399 (w), 1345 (m), 1330 (m), 1304 (m), 1248 (s), 1158 (s), 1092 (m), 1029 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 524.1866 gef.: 524.1864.

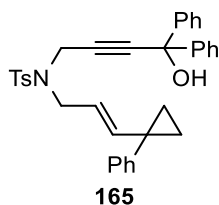
**(E)-1-(4-Methoxyphenyl)-4-((4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat 173**



Nach **AAV-2** wurde **164** (0.95 g, 1.90 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8.7 mL) gelöst, mit DMAP (11.6 mg, 0.10 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.27 mL, 2.85 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.40 mL, 2.85 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **173** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1 → 4:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc – 5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute 0.76 g (1.40 mmol, 74%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.31. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.68 – 7.61 (m, 2H), 7.31 – 7.25 (m, 2H), 7.23 – 7.12 (m, 7H), 6.88 – 6.80 (m, 2H), 6.10 (s, 1H), 5.50 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 4.88 (dt, *J* = 15.1 Hz, 7.0 Hz, 1H), 4.21 – 4.06 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.77 – 3.62 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.10 – 1.03 (m, 2H), 0.92 – 0.86 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.6, 160.1, 143.9, 143.4, 142.7, 135.9, 129.6, 129.4, 129.1, 128.8, 128.3, 127.7, 126.5, 121.0, 113.9, 82.5, 80.0, 65.0, 55.4, 48.3, 35.9, 27.7, 21.5, 21.0, 14.9, 14.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3002 (w), 2934 (w), 2838 (w), 1737 (m), 1658 (w), 1611 (w), 1513 (m), 1496 (w), 1445 (w), 1426 (w), 1368 (w), 1347 (m), 1305 (w), 1281 (w), 1250 (m), 1223 (s), 1175 (w), 1159 (s), 1109 (w), 1093 (m), 1055 (w), 1017 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>5</sub>SN<sup>+</sup>: 566.1972, gef.: 566.1976.

**(*E*)-*N*-(4-Hydroxy-4,4-diphenylbut-2-in-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)-benzolsulfonamid **165****

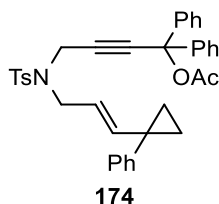


Entsprechend **AAV-1** wurde **153** (0.91 g, 2.50 mmol, 1.00 Äq) in THF (25 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.10 mL, 2.53 mmol, 1.10 Äq.) und Benzophenon (0.47 g, 3.00 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **165** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 10:1 → 4:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.21 g (2.21 mmol, 88%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.17. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.73 – 7.60 (m, 2H), 7.34 – 7.29 (m, 4H), 7.28 – 7.24 (m, 8H), 7.23 – 7.18 (m, 3H), 7.13 – 7.04 (m, 2H), 5.40 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 4.97 – 4.83 (m, 1H), 4.19 (s, 2H), 3.72 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.28 (s, 3H), 2.15 (sbr, 1H), 1.06 – 1.03 (m, 2H), 0.86 – 0.79 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 144.3, 144.1, 143.5, 142.6, 136.0, 129.7, 129.5, 128.3, 128.2, 127.8, 127.8, 126.6, 125.9,

120.9, 88.5, 80.1, 74.1, 48.4, 35.9, 27.8, 21.5, 14.8 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3477 (w, br), 3059 (w), 3027 (w), 2923 (w), 1658 (w), 1598 (w), 1492 (w), 1449 (m), 1426 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1160 (s), 1093 (m), 1055 (w), 1017 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 570.2073 gef.: 570.2073.

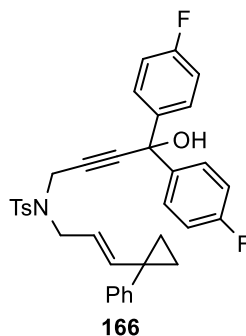
**(E)-4-((4-Methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-1,1-diphenylbut-2-in-1-ylacetat 174**



Nach **AAV-2** wurde **165** (1.21 g, 2.20 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) gelöst, mit DMAP (13.4 mg, 0.11 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.31 mL, 3.30 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.46 mL, 3.30 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **174** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1  $\rightarrow$  5:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc – 7:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute 0.84 g (1.43 mmol, 65%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc – 8:1) 0.22.  **$^1\text{H NMR}$**  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.71 – 7.60 (m, 2H), 7.29 – 7.19 (m, 15H), 7.17 – 7.11 (m, 2H), 5.47 (d,  $J = 15.3$  Hz, 1H), 4.91 – 4.77 (m, 1H), 4.24 (s, 2H), 3.70 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.08 – 1.02 (m, 2H), 0.89 – 0.83 (m, 2H) ppm.  **$^{13}\text{C NMR}$**  (Avance 176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.7, 144.3, 143.2, 142.8, 142.1, 136.2, 129.7, 129.6, 128.3, 128.2, 127.9, 127.6, 126.5, 126.0, 120.8, 84.7, 82.9, 78.9, 47.9, 35.9, 27.8, 21.7, 21.6, 14.8 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3060 (w), 3027 (w), 2923 (w), 2256 (w), 1751 (s), 1658 (w), 1598 (w), 1493 (w), 1450 (m), 1427 (w), 1366 (m), 1348 (s), 1306 (w), 1224 (s), 1200 (m), 1184 (w), 1161 (s), 1134 (m), 1094 (m), 1056 (w), 1016 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 612.2179, gef.: 612.2179.

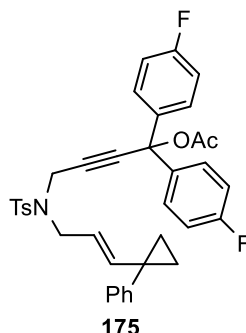
**(E)-N-(4,4-Bis(4-fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid 166**



Entsprechend **AAV-1** wurde **153** (0.91 g, 2.50 mmol, 1.00 Äq) in THF (25 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.10 mL, 2.75 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Fluorbenzophenon (0.65 g, 3.00 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **166** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1 → 5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.24 g (2.12 mmol, 85%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.29. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.69 – 7.62 (m, 2H), 7.29 – 7.16 (m, 9H), 7.16 – 7.09 (m, 2H), 6.99 – 6.91 (m, 4H), 5.41 (d, *J* = 15.2 Hz, 1H), 4.95 – 4.83 (m, 1H), 4.17 (s, 2H), 3.71 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.23 (sbr, 1H), 1.09 – 1.03 (m, 2H), 0.87 – 0.80 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 162.3 (d, *J* = 247.6 Hz), 144.1, 143.6, 142.6, 140.1 (d, *J* = 3.0 Hz), 136.1, 129.6, 129.5, 128.4, 127.8, 127.7 (d, *J* = 8.1 Hz), 126.7, 120.8, 115.1 (d, *J* = 21.3 Hz), 87.9, 80.7, 73.2, 48.5, 35.9, 27.8, 21.5, 14.9 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -114.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3474 (w, br), 3060 (w), 1657 (w), 1601 (m), 1505 (s), 1446 (w), 1412 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1224 (m), 1157 (s), 1094 (m), 1056 (w), 1015 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>35</sub>H<sub>31</sub>F<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>SN<sup>+</sup>: 606.1885 gef.: 606.1885.

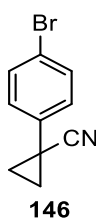
**(E)-1,1-Bis(4-fluorphenyl)-4-((4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat **175****



Nach **AAV-2** wurde **166** (1.23 g, 2.10 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9.7 mL) gelöst, mit DMAP (912.8 mg, 0.11 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.30 mL, 3.15 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.44 mL, 3.15 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **175** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 7:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc - 7:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0.69 g (1.10 mmol, 52%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.38. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.68 – 7.63 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 2H), 7.23 – 7.13 (m, 9H), 6.96 – 6.91 (m, 4H), 5.50 (d, *J* = 15.2 Hz, 1H), 4.90 – 4.78 (m, 1H), 4.22 (s, 2H), 3.71 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.09 – 1.03 (m, 2H), 0.89 – 0.85 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 167.6, 162.2 (d, *J* = 248.0 Hz), 144.2, 143.3, 142.8, 137.8 (d, *J* = 3.2 Hz), 136.3, 129.6, 128.3, 128.0 (d, *J* = 8.4 Hz), 127.6, 126.5, 120.7, 115.2 (d, *J* = 21.8 Hz), 84.1, 83.5, 78.0, 48.0, 35.9, 27.7, 21.7, 21.6, 14.9 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -113.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3062 (w), 1756 (m), 1658 (w), 1602 (w), 1506 (s), 1446 (w), 1427 (w), 1349 (m), 1305 (w), 1224 (s), 1160 (s), 1096 (m), 1016 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>37</sub>H<sub>33</sub>F<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 648.1991, gef.: 648.1991.

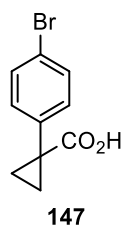
**1-(4-Bromphenyl)cyclopropan-1-carbonitril **146****



Entsprechende **AAV-4** wurde NaH (60% in Mineralöl, 4.40 g, 110.00 mmol, 2.20 Äq.) in DMSO (50 mL) mit *p*-Bromphenylacetonitril **145** (9.80 g, 50.00 mmol, 1.00 Äq.) und 1,2-Dibromethan (4.74 mL, 55.00 mmol, 1.10 Äq.) in Et<sub>2</sub>O (13.65 mL) versetzt, um **146** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1 → 4:1) als farblosen kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 8.96 g (40.35 mmol, 81%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.40. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.50 – 7.44 (m, 2H), 7.19 – 7.13 (m, 2H), 1.77 – 1.71 (m, 2H), 1.41 – 1.35 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 135.2, 132.1, 127.5, 122.0, 121.6, 18.3, 13.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3098 (w), 3019 (w), 2235 (m), 1897 (w), 1592 (w), 1490 (s), 1454 (w), 1429 (w), 1398 (m), 1310 (w), 1284 (w), 1239 (w), 1191 (w), 1122 (w), 1100 (s), 1072 (m), 1040 (w), 1009 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, 70 eV, m/z) ber. für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>BrN<sup>+</sup>: 220.9840, gef.: 220.9839.

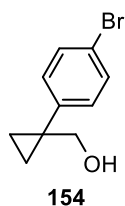
#### 1-(4-Bromphenyl)cyclopropan-1-carbonsäure **147**<sup>[95]</sup>



**146** (8.88 g, 40.00 mmol, 1.00 Äq.) und KOH (6.73 g, 120.00 mmol, 3.00 Äq.) wurden in Diethylenglycol (106 mL) für 4 h refluxiert. Das Gemisch wurde mit demineralisiertem H<sub>2</sub>O (65 mL) versetzt und mit Et<sub>2</sub>O (2x 25 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit HCl angesäuert und mit Et<sub>2</sub>O (3x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dabei wurde das gewünschte Produkt **147** als rot-brauner Feststoff in einer Ausbeute von 9.11 g (37.80 mmol, 95%) isoliert.

**<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.46 – 7.40 (m, 2H), 7.23 – 7.18 (m, 2H), 1.70 – 1.64 (m, 2H), 1.26 – 1.19 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 180.5, 137.7, 132.2, 131.4, 121.5, 28.3, 17.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2995 (w), 2874 (w), 2694 (w), 2581 (w), 1683 (s), 1593 (w), 1487 (m), 1428 (s), 1395 (w), 1301 (s), 1205 (s), 1178 (w), 1097 (m), 1069 (m), 1036 (m), 1010 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>BrO<sub>2</sub><sup>-</sup>: 238.9713, gef.: 238.9723.

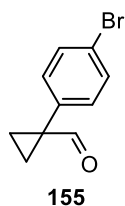
**(1-(4-Bromphenyl)cyclopropyl)methanol **154****



LiAlH<sub>4</sub> (1.79 g, 47.25 mmol, 1.25 Äq.) wurde in THF (150 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und portionsweise mit **147** (9.11 g, 37.80 mmol, 1.00 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min bei 0 °C und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei 0 °C wurde der Rückstand in Et<sub>2</sub>O (50 mL) gelöst und mit demineralisiertem H<sub>2</sub>O (1.74 mL), dann 15%iger NaOH (1.74 mL) und wieder demineralisiertem H<sub>2</sub>O (5.15 mL) versetzt. Es wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt, mit MgSO<sub>4</sub> versetzt und 15 min gerührt. Daraufhin wurde über Celite filtriert. Das Produkt wurde als farbloser kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 7.73 g (34.05 mmol, 90%) isoliert.

R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.08. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.45 – 7.38 (m, 2H), 7.24 – 7.19 (m, 2H), 3.60 (s, 2H), 1.89 (sbr, 1H), 0.83 (s, 4H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 142.0, 131.4, 130.7, 120.3, 70.4, 27.5, 11.5 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3337 (m, br), 3078 (w), 3002 (w), 2923 (w), 2869 (w), 1489 (m), 1427 (w), 1393 (w), 1221 (w), 1105 (w), 1070 (w), 1031 (s), 1008 (s) cm<sup>-1</sup>. HRMS (EI, 70 eV, m/z) ber. für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>BrO<sup>+</sup>: 225.9993, gef.: 225.9992.

**1-(4-Bromphenyl)cyclopropan-1-carbaldehyd **155****



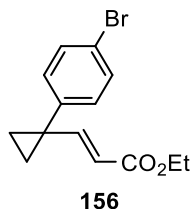
Oxalylchlorid (5.83 mL, 68.00 mmol, 2.00 Äq.) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt, mit DMSO (6.00 mL, 85.00 mmol, 2.50 Äq.) versetzt und 10 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung des Alkohols **154** (7.65 g, 34.00 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90 mL) in einem Zeitraum von 5 min zugetropft und weitere 5 min gerührt. Daraufhin wurde NEt<sub>3</sub> (30.80 mL, 221.00 mmol, 6.50 Äq.) zugegeben und weitere 15 min bei -78 °C gerührt. Das Gemisch wurde mit demineralisiertem H<sub>2</sub>O (170 mL) versetzt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x 60 mL)



extrahiert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde mittels Etherbrücke entfernt und das erhaltene Rohprodukt **155** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 7.70 g (34.00 mmol, 100%) isoliert.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.39. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.21 – 9.10 (m, 1H), 7.52 – 7.45 (m, 2H), 7.22 – 7.09 (m, 2H), 1.61 – 1.55 (m, 2H), 1.42 – 1.37 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 200.1, 136.4, 131.8, 131.8, 131.7, 37.0, 15.8 ppm. (in guter Übereinstimmung mit der Literatur<sup>[129]</sup>) **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3390 (w, br), 2985 (w) 2825 (w), 2708 (w), 2490 (w), 1706 (s), 1491 (m), 1394 (w), 1349 (w), 1291 (w), 1246 (w), 1136 (w), 1114 (w), 1070 (w), 1037 (w), 1011 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, 70 eV, m/z) ber. für C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>BrO<sup>+</sup>: 223.9837, gef.: 223.9835.

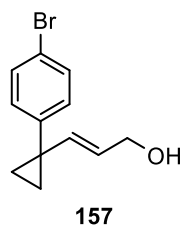
### Ethyl-(*E*)-3-(1-(4-bromphenyl)cyclopropyl)acrylat **156**



Entsprechend **AAV-6** wurde NaH (60% in Mineralöl, 1.48 g, 37.06 mmol, 1.09 Äq.) in THF (72 mL) mit Triethylphosphonacetat (8.03 mL, 40.46 mmol, 1.19 Äq) und **155** (7.65 g, 34.00 mmol, 1.00 Äq.) versetzt, um **156** als rote Flüssigkeit in einer Ausbeute von 9.93 g (33.6 mmol, 99%) zu erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.51 – 7.38 (m, 2H), 7.20 – 7.10 (m, 2H), 6.65 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 5.27 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 4.26 – 4.08 (m, 2H), 1.41 – 1.13 (m, 7H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 166.7, 156.1, 140.0, 132.0, 131.7, 131.7, 119.1 60.1, 28.5, 16.3, 14.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2981 (w), 2928 (w), 1711 (s), 1639 (m), 1489 (w), 1446 (w), 1427 (w), 1393 (w), 1367 (w), 1313 (m), 1262 (m), 1226 (m), 1164 (s), 1110 (m), 1027 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, 70 eV, m/z) ber. für C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>2</sub><sup>+</sup>: 294.0255, gef.: 294.0252.

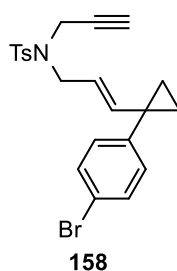
### (*E*)-3-(1-(4-Bromphenyl)cyclopropyl)prop-2-en-1-ol **157**



Nach **AAV-7** wurde **156** (5.90 g, 20.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 50 mL, 50.00 mmol, 2.50 Äq.) versetzt, um **157** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Pentan/Et<sub>2</sub>O - 4:1 → 3:1 → Et<sub>2</sub>O) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 2.04 g (8.07 mmol, 40%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Pentan/Et<sub>2</sub>O - 4:1) 0.25. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.45 – 7.39 (m, 2H), 7.20 – 7.15 (m, 2H), 5.55 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.19 (dt, *J* = 15.4 Hz, 5.9 Hz, 1H), 4.05 (dd, *J* = 5.9 Hz, 1.3 Hz, 2H), 1.40 (sbr, 1H), 1.08 – 1.04 (m, 2H), 1.00 – 0.96 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 142.2, 139.3, 131.6, 131.4, 127.4, 120.3, 63.4, 27.2, 14.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3311 (w, br), 3081 (w), 3004 (w), 2923 (w), 2862 (w), 1730 (w), 1660 (w), 1592 (w), 1489 (m), 1456 (w), 1424 (w), 1393 (w), 1371 (w), 1302 (w), 1215 (w), 1090 (m), 1069 (w), 1054 (w), 1010 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>BrONa<sup>+</sup>: 275.0042, gef.: 275.0043.

**(*E*)-*N*-(3-(1-(4-Bromphenyl)cyclopropyl)allyl)-4-methyl-*N*-(prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid**  
**158**

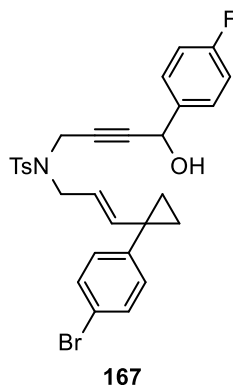


Analog zu **AAV-8** wurde **90** (1.05 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (1.77 g, 6.75 mmol, 1.35 Äq.) und der Alkohol **157** (1.27 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) mit DIAD (1.04 mL, 5.25 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 20:1 → 5:1) wurde das Enin **158** als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 2.16 g (4.85 mmol, 97%) isoliert.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.39. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 – 7.63 (m, 2H), 7.43 – 7.37 (m, 2H), 7.27 – 7.23 (m, 2H), 7.12 – 7.06 (m, 2H), 5.53 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 4.88 (dt, *J* = 15.2 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.01 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.75 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.99 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 1.06 – 1.02 (m, 2H), 0.96 – 0.92 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.5, 142.9, 141.8, 136.2, 131.4, 131.4, 129.4, 127.7, 121.6, 120.4, 76.8, 73.6, 48.2, 35.7, 27.3, 21.6, 14.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3294 (w), 2982 (w), 2923 (w), 1733 (w), 1658 (w), 1597 (w), 1490 (w), 1445 (w), 1426 (w), 1394 (w), 1346 (m), 1306 (w), 1290 (w),

1226 (w), 1158 (s), 1093 (m), 1068 (w), 1010 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BrNO}_2\text{SNa}^+$ : 466.0447, gef.: 466.0447.

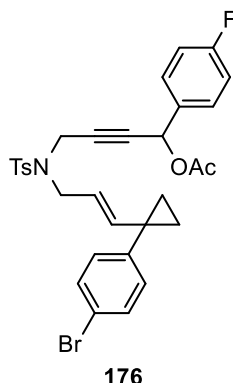
**(E)-N-(3-(1-(4-Bromphenyl)cyclopropyl)allyl)-N-(4-(4-fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 167**



Entsprechend **AAV-1** wurde **158** (1.33 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq) in THF (30 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.32 mL, 3.30 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Fluorbenzaldehyd (0.39 mL, 3.60 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **167** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1 → 3:1) als Produktgemisch mit dem entsprechenden debromierten Produkt, in Form eines farblosen Öls, in einer Ausbeute von 1.25 g (2.20 mmol, 73% (bezogen auf das bromierte Produkt)) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 3:1) 0.40.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 – 7.63 (m, 2H), 7.42 – 7.37 (m, 1H), 7.28 – 7.24 (m, 3H), 7.23 – 7.17 (m, 3H), 7.10 – 7.06 (m, 1H), 7.03 – 6.97 (m, 2H), 5.48 (dd,  $J = 19.1$  Hz, 15.3 Hz, 1H), 5.14 (s, 1H), 4.98 – 4.82 (m, 1H), 4.13 – 4.03 (m, 2H), 3.82 – 3.65 (m, 2H), 2.36 (d,  $J = 3.0$  Hz, 3H), 1.79 (sbr, 1H), 1.09 – 1.01 (m, 2H), 0.92 – 0.86 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  162.6 (d,  $J = 247.2$  Hz), 143.6, 143.1, 141.7, 136.1, 136.0 (d,  $J = 3.1$  Hz), 131.4, 131.4, 129.4, 128.2 (d,  $J = 8.3$  Hz), 127.8, 121.4, 120.4, 115.4 (d,  $J = 21.9$  Hz), 85.1, 79.9, 63.5, 48.4, 35.9, 27.3, 21.5, 14.9 ppm. Gemisch aus Br- und H-Produkt  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -113.4 – -113.5 (m) ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3487 (w, br), 3029 (w), 3003 (w), 2923 (w), 2861 (w), 1658 (w), 1602 (w), 1507 (m), 1493 (w), 1445 (w), 1425 (w), 1394 (w), 1345 (m), 1329 (m), 1306 (w), 1223 (m), 1185 (w), 1157 (s), 1118 (w), 1093 (m), 1056 (w), 1011 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{BrFNO}_3\text{SNa}^+$ : 590.0771, gef.: 590.0776.

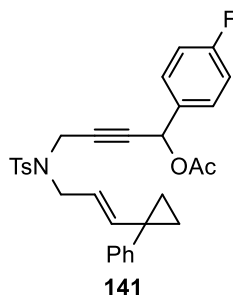
**(E)-4-((N-(3-(1-(4-Bromphenyl)cyclopropyl)allyl)but-2-yn-1-yl)acetat 176**



Nach **AAV-2** wurde **167** (1.23 g, 2.16 mmol, 1.00 Äq.) (bezogen auf den bromierten Alkohol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) gelöst, mit DMAP (13.2 mg, 0.11 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.31 mL, 3.24 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.45 mL, 3.24 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **176** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 7:1 → 5:1 → 3:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc - 7:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0.63 g (1.04 mmol, 48%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 7:1) 0.27. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.68 – 7.60 (m, 2H), 7.42 – 7.36 (m, 2H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 7.18 – 7.14 (m, 2H), 7.10 – 7.04 (m, 2H), 7.04 – 7.97 (m, 2H), 6.14 (s, 1H), 5.46 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 4.86 (dt, *J* = 15.2 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.19 – 4.04 (m, 2H), 3.77 – 3.63 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.07 – 1.00 (m, 2H), 0.92 – 0.87 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 163.0 (d, *J* = 248.6 Hz), 143.5, 143.2, 141.7, 136.0, 132.6 (d, *J* = 3.1 Hz), 131.4, 131.4, 129.5 (d, *J* = 8.5 Hz), 129.4, 127.7, 121.3, 120.4, 115.6 (d, *J* = 21.9 Hz), 82.0, 80.5, 64.6, 48.3, 36.0, 27.2, 21.5, 20.9, 15.0 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -112.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3006 (w), 2924 (w), 2861 (w), 1740 (m), 1658 (w), 1605 (w), 1509 (m), 1491 (w), 1425 (w), 1394 (w), 1368 (w), 1348 (m), 1306 (w), 1221 (s), 1185 (w), 1159 (s), 1120 (w), 1094 (m), 1069 (w), 1011 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>BrFNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 632.0877, gef.: 632.0871.

**(E)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-but-2-in-1-ylacetat **141****



Nach **AAV-2** wurde **167** (1.23 g, 2.16 mmol, 1.00 Äq.) (bezogen auf den bromierten Alkohol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) gelöst, mit DMAP (13.2 mg, 0.11 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.31 mL, 3.24 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.45 mL, 3.24 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **141** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 7:1 → 5:1 → 3:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc - 7:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0.45 g (0.85 mmol, 39%) zu isolieren.

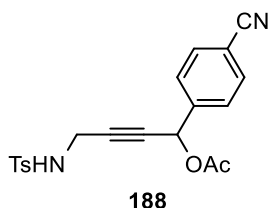
R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 7:1) 0.27. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.67 – 7.60 (m, 2H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 7.25 – 7.18 (m, 5H), 7.18 – 7.12 (m, 2H), 7.03 – 6.95 (m, 2H), 6.14 (s, 1H), 5.50 (d, *J* = 15.2 Hz, 1H), 4.97 – 4.81 (m, 1H), 4.20 – 4.03 (m, 2H), 3.81 - 3.60 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.09 – 1.04 (m, 2H), 0.92 – 0.87 (m, 2H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 162.9 (d, *J* = 248.6 Hz), 143.9, 143.4, 142.7, 136.0, 132.6 (d, *J* = 3.4 Hz), 129.6, 129.5, 129.5 (d, *J* = 8.5 Hz), 128.3, 127.7, 126.6, 120.9, 115.6 (d, *J* = 21.6 Hz), 81.9, 80.5, 64.6, 48.3, 35.9, 27.7, 21.5, 20.9, 14.9, 14.9 ppm. <sup>19</sup>F NMR (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -112.2 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3027 (w), 2925 (w), 1741 (m), 1658 (w), 1604 (w), 1509 (m), 1446 (w), 1425 (w), 1369 (w), 1349 (m), 1306 (w), 1222 (s), 1160 (s), 1094 (m), 1055 (w), 1016 (m) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, m/z) ber. für C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>FNO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 554.1772, gef.: 554.1786.

### 10.2.2 Katalyseprodukte

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 9 (AAV-9)

In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde das Enin (0.50 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 mL) gelöst und mit [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 22 h bei 50 °C gerührt und säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt, um das entsprechende annelierte Cyclobutan zu erhalten.

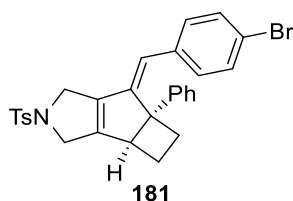
**1-(4-Cyanophenyl)-4-((4-methylphenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat 188**



Entsprechend **AAV-9** wurde **168** (269.3 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **188** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 3:1  $\rightarrow$  EtOAc) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 27.0 mg (0.07 mmol, 14%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 3:1) 0.08.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.77 – 7.73 (m, 2H), 7.66 – 7.61 (m, 2H), 7.47 – 7.42 (m, 2H), 7.29 – 7.23 (m, 2H), 6.27 (s, 1H), 4.80 (t,  $J = 6.0$  Hz, 1H), 3.92 (dd,  $J = 6.1$  Hz, 1.8 Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.09 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.3, 143.9, 141.3, 136.6, 132.5, 129.7, 128.2, 127.4, 118.2, 113.0, 82.6, 80.1, 64.3, 33.1, 21.6, 20.8 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3271 (w, br), 3064 (w), 2925 (w), 2230 (w), 1739 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1436 (w), 1370 (w), 1329 (m), 1221 (s), 1157 (s), 1120 (w), 1093 (m), 1063 (w), 1017 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{SNa}^+$ : 405.0879, gef.: 405.0883.

**(E)-6-(4-Brombenzyliden)-5a-phenyl-2-tosyl-1,2,3,3b,4,5,5a,6-octahydrocyclobuta[3,4]-cyclopenta[1,2-c]pyrrol 181**

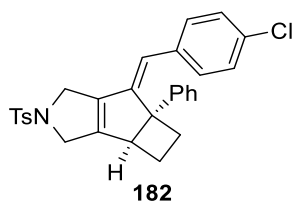


Entsprechend **AAV-9** wurde **170** (118.3 mg, 0.20 mmol, 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (14.5 mg, 0.02 mmol, 10 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) umgesetzt, um **181** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 63.6 mg (0.12 mmol, 60%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.24.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.82 – 7.76 (m, 2H), 7.37 – 7.33 (m, 2H), 7.28 – 7.24 (m, 2H), 7.21 – 7.15 (m, 2H), 7.14 – 7.06 (m, 3H), 6.80 – 6.72 (m, 2H), 6.05 (s, 1H), 4.41 – 4.26 (m, 2H), 4.26 – 4.16 (m, 1H), 4.16 – 4.04 (m, 1H), 3.17 – 3.07

(m, 1H), 3.07 – 2.97 (m, 1H), 2.52 – 2.41 (m, 5H), 1.92 – 1.77 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149.5, 147.5, 146.9, 143.6, 142.5, 134.7, 134.6, 130.9, 129.9, 129.9, 128.5, 127.4, 126.3, 125.3, 120.3, 119.2, 60.6, 51.6, 51.5, 49.9, 30.1, 22.0, 21.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3057 (w), 3024 (w), 2980 (w), 2941 (w), 2857 (w), 2257 (w), 1703 (w), 1618 (w), 1598 (w), 1487 (m), 1446 (w), 1400 (w), 1343 (m), 1305 (w), 1291 (w), 1212 (w), 1160 (s), 1099 (m), 1071 (m), 1051 (m), 1009 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{BrNO}_2\text{SH}^+$ : 532.0940, gef.: 532.0905.

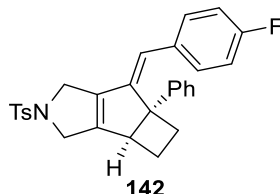
**(E)-6-(4-Chlorbenzyliden)-5a-phenyl-2-tosyl-1,2,3,3b,4,5,5a,6-octahydrocyclobuta[3,4]-cyclopenta[1,2-c]pyrrol 182**



Entsprechend **AAV-9** wurde **171** (274.0 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **182** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 168.1 mg (0.34 mmol, 69%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.25.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.84 – 7.74 (m, 2H), 7.37 – 7.33 (m, 2H), 7.28 – 7.25 (m, 2H), 7.20 – 7.15 (m, 1H), 7.12 – 7.08 (m, 2H), 6.98 – 6.93 (m, 2H), 6.85 – 6.79 (m, 2H), 6.07 (s, 1H), 4.39 – 4.17 (m, 3H), 4.17 – 4.05 (m, 1H), 3.20 – 3.07 (m, 1H), 3.07 – 2.97 (m, 1H), 2.51 – 2.41 (m, 5H), 1.93 – 1.80 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149.4, 147.4, 146.8, 143.6, 142.6, 134.7, 134.2, 132.1, 129.9, 129.5, 128.5, 127.9, 127.4, 126.3, 125.3, 119.2, 60.6, 51.5, 51.5, 49.9, 30.1, 22.1, 21.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3058 (w), 3025 (w), 2981 (w), 2941 (w), 2857 (w), 2255 (w), 1618 (w), 1598 (w), 1563 (w), 1490 (m), 1447 (w), 1404 (w), 1344 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1212 (w), 1162 (s), 1099 (m), 1052 (w), 1035 (w), 1013 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{ClNO}_2\text{SNa}^+$ : 510.1265, gef.: 510.1248.

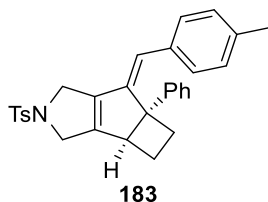
**(E)-6-(4-Fluorbenzyliden)-5a-phenyl-2-tosyl-1,2,3,3b,4,5,5a,6-octahydrocyclobuta[3,4]-cyclopenta[1,2-c]pyrrol 142**



Entsprechend **AAV-9** wurde **141** (304.8 mg, 0.57 mmol, 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 8.7 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **142** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 136.0 mg (0.40 mmol, 72%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.28.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.83 – 7.75 (m, 2H), 7.39 – 7.30 (m, 2H), 7.30 – 7.23 (m, 2H), 7.20 – 7.12 (m, 2H), 7.12 – 7.04 (m, 1H), 6.90 – 6.81 (m, 2H), 6.72 – 6.64 (m, 2H), 6.09 (s, 1H), 4.40 – 4.17 (m, 3H), 4.17 – 4.03 (m, 1H), 3.19 – 3.07 (m, 1H), 3.07 – 2.98 (m, 1H), 2.54 – 2.45 (m, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.93 – 1.80 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.3 (d,  $J = 246.8$  Hz), 148.7, 146.8, 146.4 (d,  $J = 2.1$  Hz), 143.6, 142.7, 134.8, 131.9 (d,  $J = 3.5$  Hz), 129.9 (d,  $J = 7.8$  Hz), 129.9, 128.4, 127.4, 126.2, 125.3, 119.2, 114.7 (d,  $J = 21.4$  Hz), 60.5, 51.5, 51.5, 49.9, 30.2, 22.2, 21.6 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -115.2 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3058 (w), 3026 (w), 2981 (w), 2940 (w), 2857 (w), 1621 (w), 1598 (w), 1505 (m), 1446 (w), 1343 (m), 1305 (w), 1290 (w), 1226 (m), 1157 (s), 1098 (s), 1065 (w), 1034 (w), 1017 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{FNO}_2\text{SNa}^+$ : 494.1560, gef.: 494.1561.

**(E)-6-(4-Methylbenzyliden)-5a-phenyl-2-tosyl-1,2,3,3b,4,5,5a,6-octahydrocyclobuta[3,4]-cyclopenta[1,2-c]pyrrol 183**

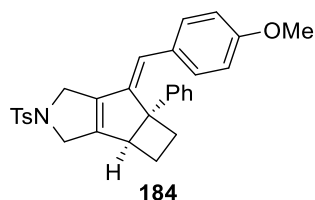


Entsprechend **AAV-9** wurde **172** (263.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **183** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 170.0 mg (0.36 mmol, 73%) zu erhalten.



**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.26. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.84 – 7.73 (m, 2H), 7.36 – 7.30 (m, 4H), 7.22 – 7.15 (m, 2H), 7.11 – 7.05 (m, 1H), 6.85 – 6.78 (m, 4H), 6.11 (s, 1H), 4.39 – 4.26 (m, 2H), 4.26 – 4.16 (m, 1H), 4.13 – 4.04 (m, 1H), 3.18 – 3.07 (m, 1H), 3.06 – 2.99 (m, 1H), 2.54 – 2.44 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 1.91 – 1.80 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 148.1, 147.2, 145.4, 143.5, 143.2, 136.3, 134.8, 132.8, 129.9, 128.6, 128.4, 127.4, 126.0, 125.4, 120.5, 60.6, 51.6, 51.6, 50.0, 30.3, 22.2, 21.6, 21.1 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3023 (w), 2939 (w), 2856 (w), 2256 (w), 1598 (w), 1510 (w), 1493 (w), 1446 (w), 1401 (w), 1343 (m), 1304 (w), 1290 (w), 1272 (w), 1159 (s), 1098 (m), 1051 (m), 1017 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 490.1811, gef.: 490.1817.

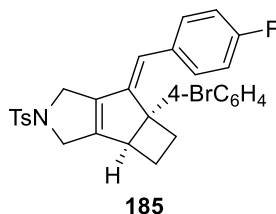
**(E)-6-(4-Methoxybenzyliden)-5a-phenyl-2-tosyl-1,2,3,3b,4,5,5a,6-octahydrocyclobuta[3,4]-cyclopenta[1,2-c]pyrrol 184**



Entsprechend **AAV-9** wurde **173** (271.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 mL) umgesetzt, um **184** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1 → 3:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 188.8 mg (0.39 mmol, 78%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.22. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.82 – 7.76 (m, 2H), 7.36 – 7.30 (m, 4H), 7.21 – 7.16 (m, 2H), 7.11 – 7.05 (m, 1H), 6.88 – 6.82 (m, 2H), 6.58 – 6.52 (m, 2H), 6.09 (s, 1H), 4.39 – 4.26 (m, 2H), 4.26 – 4.18 (m, 1H), 4.12 – 4.03 (m, 1H), 3.67 (s, 3H), 3.17 – 3.07 (m, 1H), 3.06 – 2.99 (m, 1H), 2.55 – 2.44 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.92 – 1.81 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158.2, 147.4, 147.1, 144.2, 143.5, 143.2, 134.8, 129.9, 129.7, 128.5, 128.4, 127.4, 126.1, 125.4, 120.1, 113.3, 60.5, 55.1, 51.6, 51.5, 50.0, 30.3, 22.2, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3055 (w), 3024 (w), 2937 (w), 2837 (w), 2254 (w), 1601 (w), 1573 (w), 1509 (m), 1493 (w), 1462 (w), 1445 (w), 1400 (w), 1342 (m), 1304 (w), 1292 (w), 1248 (m), 1213 (w), 1159 (s), 1098 (m), 1065 (w), 1052 (m), 1031 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 506.1760, gef.: 506.1769.

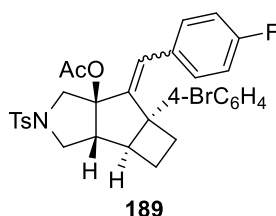
**(E)-5a-(4-Bromphenyl)-6-(4-fluorbenzyliden)-2-tosyl-1,2,3,3b,4,5,5a,6-octahydrocyclobuta-[3,4]cyclopenta[1,2-c]pyrrol 185**



Entsprechend **AAV-9** wurde **176** (304.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **185** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 138.5 mg (0.25 mmol, 50%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.25.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.83 – 7.75 (m, 2H), 7.37 – 7.33 (m, 2H), 7.30 – 7.24 (m, 2H), 7.14 – 7.10 (m, 2H), 6.87 – 6.81 (m, 2H), 6.76 – 6.67 (m, 2H), 6.10 (s, 1H), 4.41 – 4.18 (m, 3H), 4.14 – 4.04 (m, 1H), 3.1 – 2.93 (m, 2H), 2.54 – 2.42 (m, 5H), 1.90 – 1.81 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.5 (d,  $J = 247.3$  Hz), 148.6, 146.7, 145.9 (d,  $J = 2.1$  Hz), 143.6, 141.8, 134.7, 131.7 (d,  $J = 3.2$  Hz), 131.4, 129.9, 129.8, 127.4, 127.2, 120.0, 119.5, 114.9 (d,  $J = 21.5$  Hz), 60.0, 51.4, 51.4, 49.9, 30.3, 22.2, 21.6 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -114.7 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2941 (w), 2858 (w), 2252 (w), 1621 (w), 1598 (w), 1506 (m), 1488 (m), 1458 (w), 1395 (w), 1342 (m), 1305 (w), 1272 (w), 1227 (m), 1157 (s), 1098 (m), 1074 (m), 1051 (m), 1009 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{BrFNO}_2\text{SNa}^+$ : 572.0666, gef.: 572.0674.

**6a-(4-Bromphenyl)-7-(4-fluorbenzyliden)-2-tosyldecahydro-7aH-pentaleno[1,2-c]pyrrol-7a-ylacetat 189**



Entsprechend **AAV-9** wurde **176** (304.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **189** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc -

10:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 109.8 mg (0.18 mmol, 36%, (E)/(Z) 3:1) zu erhalten. Die Produkte wurden mittels HPLC (Petrolether/EtOAc - 10:1) getrennt.

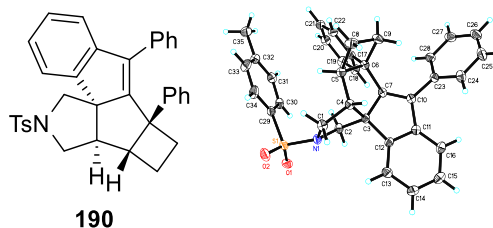
**(E)-Isomer**

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.08. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.57 – 7.51 (m, 2H), 7.28 – 7.23 (m, 2H), 7.22 – 7.16 (m, 2H), 7.02 – 6.96 (m, 2H), 6.85 – 6.70 (m, 4H), 6.54 (s, 1H), 3.71 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.54 (dd, *J* = 10.2 Hz, 7.7 Hz, 1H), 3.40 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.30 – 3.21 (m, 1H), 2.90 – 2.81 (m, 1H), 2.77 – 2.65 (m, 2H), 2.43 – 2.32 (m, 4H), 2.14 – 1.98 (m, 5H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.6, 161.8 (d, *J* = 248.7 Hz), 145.0 (d, *J* = 2.2 Hz), 143.7, 142.8, 132.3, 131.4, 131.1 (d, *J* = 8.1 Hz), 130.7 (d, *J* = 3.2 Hz), 129.5, 127.7, 127.5, 125.4, 120.0, 114.9 (d, *J* = 21.4 Hz), 98.1, 57.9, 54.3, 53.0, 52.2, 52.1, 32.8, 22.7, 22.1, 21.5 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -113.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2944 (w), 2869 (w), 2254 (w), 1740 (m), 1600 (w), 1508 (m), 1489 (w), 1455 (w), 1396 (w), 1367 (w), 1347 (m), 1305 (w), 1290 (w), 1227 (s), 1161 (s), 1092 (m), 1077 (w), 1039 (m), 1008 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>BrFNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 632.0877, gef.: 632.0875.

**(Z)-Isomer**

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.08. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.66 – 7.62 (m, 2H), 7.34 – 7.30 (m, 4H), 7.11 – 7.96 (m, 6H), 6.29 (s, 1H), 3.73 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 3.62 – 3.53 (m, 1H), 3.41 – 3.36 (m, 1H), 3.22 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 3.15 (dd, *J* = 10.0 Hz, 2.9 Hz, 1H), 2.87 – 2.78 (m, 1H), 2.55 – 2.44 (m, 4H), 2.44 – 2.36 (m, 1H), 2.25 – 2.09 (m, 2H), 1.29 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 168.8, 162.0 (d, *J* = 247.6 Hz), 146.9, 145.5, 144.0, 132.3, 131.5, 131.4 (d, *J* = 3.3 Hz), 130.5 (d, *J* = 7.9 Hz), 129.7, 127.8, 127.6, 125.8, 120.0, 114.8 (d, *J* = 21.4 Hz), 95.6, 58.9, 57.1, 53.5, 52.5, 48.1, 35.4, 22.9, 21.6, 20.5 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -114.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2947 (w), 2862 (w), 2256 (w), 1742 (m), 1600 (w), 1507 (m), 1489 (w), 1455 (w), 1394 (w), 1347 (m), 1305 (w), 1290 (w), 1229 (s), 1165 (s), 1090 (m), 1056 (m), 1008 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>BrFNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 632.0877, gef.: 632.0877.

**8,8b-Diphenyl-2-tosyl-1,2,3,8b,9,10,10a,10b-octahydrobenzo[5,6]-cyclobuta[2,3]-pentaleno[1,6a-c]pyrrol **190****



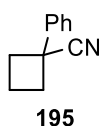
Entsprechend **AAV-9** wurde **174** (294.9 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **190** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 133.8 mg (0.25 mmol, 51%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.22.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.51 – 7.39 (m, 5H), 7.38 – 7.26 (m, 9H), 7.19 – 7.16 (m, 2H), 7.15 – 7.11 (m, 2H), 3.76 – 3.61 (m, 1H), 3.42 – 3.28 (m, 2H), 3.23 (dd,  $J = 10.1$  Hz, 1.4 Hz, 1H), 2.64 – 2.51 (m, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.31 – 2.17 (m, 2H), 2.04 – 1.84 (m, 2H), 1.54 – 1.45 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  155.8, 149.3, 146.9, 145.2, 143.2, 139.5, 134.3, 132.1, 129.5, 128.4, 128.4, 128.4, 127.9, 127.6, 127.5, 126.6, 126.1, 126.1, 122.3, 120.9, 71.5, 61.1, 54.6, 54.2, 52.0, 51.9, 32.8, 25.0, 21.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3057 (w), 3023 (w), 2939 (w), 2859 (w), 2256 (w), 1598 (w), 1492 (w), 1476 (w), 1457 (w), 1445 (w), 1399 (w), 1346 (s), 1304 (w), 1290 (w), 1221 (w), 1163 (s), 1095 (m), 1028 (w), 1005 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 552.1968, gef.: 552.1965.

### 10.3 Cycloisomerisierung von Cyclobutylenestern

#### 10.3.1 Darstellung der Eninacetate

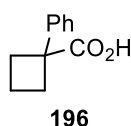
##### 1-Phenylcyclobutan-1-carbonitril **195**



Entsprechend **AAV-4** wurde NaH (60% in Mineralöl, 4.40 g, 110.00 mmol, 2.20 Äq.) in DMSO (50 mL) mit Phenylacetonitril **194** (5.75 mL, 50.00 mmol, 1.00 Äq.) und 1,3-Dibrompropan (5.61 mL, 55.00 mmol, 1.10 Äq.) in Et<sub>2</sub>O (13.65 mL) versetzt, um **195** in einer Ausbeute von 5.89 g (37.47 mmol, 75%) zu erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.46 – 7.27 (m, 5H), 2.89 – 2.77 (m, 2H), 2.70 – 2.56 (m, 2H), 2.52 – 2.35 (m, 1H), 2.15 – 2.00 (m, 1H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 139.8, 128.9, 127.8, 125.6, 124.4, 40.2, 34.7, 17.1 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2995 (w), 2951 (w), 2858 (w), 2230 (w), 1601 (w), 1495 (w), 1447 (w), 1276 (w), 1246 (w), 1179 (w), 1132 (w), 1081 (w), 1022 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (EI, 70 eV, m/z) ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sup>+</sup>: 157.0891, gef.: 157.0890.

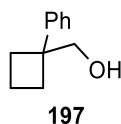
### 1-Phenylcyclobutan-1-carbonsäure **196**<sup>[95]</sup>



Das Nitril **195** (5.82 g, 37.00 mmol, 1.00 Äq.) und KOH (6.23 g, 111.00 mmol, 3 Äq.) wurden bei 120 °C 4 h in Diethylenglycol (100 mL) gerührt. Das Gemisch wurde mit demineralisiertem H<sub>2</sub>O (65 mL) versetzt und mit Et<sub>2</sub>O (2x 25 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit HCl angesäuert und mit Et<sub>2</sub>O (3x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gewünschte Produkt **196** wurde als schwach gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 4.44 g (25.21 mmol, 68%) isoliert.

<sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 11.72 (sbr, 1H), 7.36 – 7.27 (m, 4H), 7.26 – 7.20 (m, 1H), 2.91 – 2.79 (m, 2H), 2.60 – 2.47 (q, J = 9.9 Hz, 2H), 2.15 – 2.00 (m, 1H), 1.93 – 1.80 (m, 1H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 182.2, 143.1, 128.3, 126.8, 126.4, 52.2, 32.3, 16.6 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3055 (w), 3026 (w), 2989 (w), 2975 (w), 2948 (w), 2872 (w), 2655 (w), 2545 (w), 1684 (s), 1598 (w), 1495 (w), 1446 (w), 1402 (w), 1280 (m), 1240 (w), 1207 (w), 1157 (w), 1137 (w), 1083 (w), 1055 (w), 1025 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, m/z) ber. für C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>: 199.0730, gef.: 199.0730.

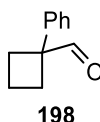
### (1-Phenylcyclobutyl)methanol **197**<sup>[96]</sup>



Eine Suspension von  $\text{LiAlH}_4$  (1.19 g, 25.00 mmol, 1.25 Äq.) in THF (100 mL) wurde bei 0 °C mit der Säure **196** (4.40 g, 25.00 mmol, 1.00 Äq.) versetzt, 20 min bei 0 °C und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde bei 0 °C mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (33 mL) verdünnt und mit demineralisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  (1.18 mL), dann 15%iger NaOH (1.18 mL) und wieder demineralisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  (3.5 mL) versetzt. Es wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt, mit  $\text{MgSO}_4$  versetzt und weitere 15 min gerührt. Daraufhin wurde über Celite (Eluent:  $\text{Et}_2\text{O}$  200 mL) filtriert. Das gewünschte Produkt **197** wurde als farbloser kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 3.74 g (23.06 mmol, 92%) erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.38 – 7.28 (m, 2H), 7.25 – 7.09 (m, 3H), 3.74 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 2.41 – 2.18 (m, 4H), 2.18 – 1.99 (m, 1H), 1.99 – 1.79 (m, 1H), 1.21 (t,  $J = 6.7$  Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.6, 128.3, 126.0, 126.0, 70.8, 47.9, 29.6, 16.0 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3371 (w, br), 3058 (w), 3023 (w), 2977 (w), 2929 (m), 2858 (w), 1601 (w), 1579 (w), 1495 (w), 1445 (w), 1380 (w), 1317 (w), 1242 (w), 1180 (w), 1158 (w), 1059 (m), 1019 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}^+$ : 162.1045, gef.: 162.1043.

### 1-Phenylcyclobutan-1-carbaldehyd **198**



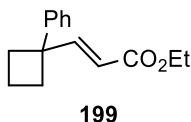
1. Eine Lösung von Oxalylchlorid (3.94 mL, 46.00 mmol, 2.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (61 mL) wurde auf -78 °C gekühlt, mit DMSO (4.05 mL, 57.50 mmol, 2.50 Äq.) versetzt und 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung des Alkohols **197** (3.73 g, 23.00 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (61 mL) für 5 min zugetropft und weitere 5 min gerührt. Nach erfolgter Zugabe von  $\text{NEt}_3$  (20.80 mL, 149.50 mmol, 6.50 Äq.) wurde weitere 15 min bei -78 °C gerührt. Das Gemisch wurde mit demineralisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  (115 mL) versetzt, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x 40 mL) extrahiert und über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde mittels Etherbrücke entfernt, um **198** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 3.70 g (23.00 mmol, 100%) zu erhalten. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.<sup>[97]</sup>

2. Nach **AAV-5** wurde **195** (4.68 g, 29.80 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (51 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 74.5 mL, 74.50 mmol, 2.50 Äq.) versetzt, um **198** nach Flash-

Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1) als schwach gelbliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4.34 g (27.33 mmol, 91%) zu isolieren.<sup>[102]</sup>

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.38.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.54 (s, 1H), 7.44 – 7.33 (m, 2H), 7.30 – 7.24 (m, 1H), 7.20 – 7.12 (m, 2H), 2.75 – 2.67 (m, 2H), 2.46 – 2.36 (m, 2H), 2.08 – 1.87 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.5, 141.0, 128.8, 127.0, 126.4, 57.6, 28.4, 15.8 ppm. ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur<sup>[130]</sup>) **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3417 (w, br), 3059 (w), 3026 (w), 2984 (m), 2944 (m), 2859 (w), 2796 (w), 2704 (w), 2498 (w), 1712 (s), 1600 (w), 1491 (w), 1446 (w), 1397 (w), 1382 (w), 1245 (w), 1161 (w), 1087 (w), 1065 (w), 1025 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}^+$ : 160.0888, gef.: 160.0880.

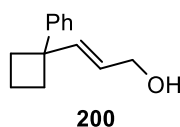
### Ethyl-(*E*)-3-(1-phenylcyclobutyl)acrylat **199**



Entsprechend **AAV-6** wurde NaH (60% in Mineralöl, 1.18 g, 29.43 mmol, 1.09 Äq) in THF (57 mL) mit Triethylphosphonacetat (6.37 mL, 32.13 mmol, 1.19 Äq) und **198** (4.33 g, 27.00 mmol, 1.00 Äq.) versetzt, um **199** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 5.11 g (22.20 mmol, 82%) zu erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.37 – 7.27 (m, 3H), 7.24 – 7.18 (m, 1H), 7.18 – 7.11 (m, 2H), 5.58 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H), 4.16 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.62 – 2.52 (m, 2H), 2.45 – 2.37 (m, 2H), 2.19 – 2.13 (m, 1H), 1.96 – 1.85 (m, 1H), 1.26 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.2, 155.4, 146.5, 128.4, 126.2, 126.0, 118.0, 60.3, 49.1, 32.9, 16.1, 14.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3058 (w), 3025 (w), 2980 (m), 2933 (m), 2857 (w), 1716 (s), 1645 (m), 1600 (w), 1494 (w), 1464 (w), 1446 (m), 1391 (w), 1367 (m), 1308 (s), 1267 (s), 1213 (m), 1174 (s), 1163 (s), 1096 (w), 1030 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Na}^+$ : 253.1199, gef.: 253.1195.

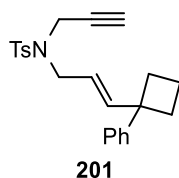
### (*E*)-3-(1-Phenylcyclobutyl)prop-2-en-1-ol **200**



Nach **AAV-7** wurde **199** (5.11 g, 22.20 mmol, 1.00 Äq.) in THF (55.5 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 55.5 mL, 55.50 mmol, 2.50 Äq.) versetzt, um **200** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4.18 g (22.20 mmol, 100%) zu isolieren.

$^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.33 – 7.28 (m, 2H), 7.20 – 7.13 (m, 3H), 6.04 (dt,  $J = 15.4$  Hz, 1.2 Hz, 1H), 5.49 (dt,  $J = 15.4$  Hz, 5.9 Hz, 1H), 4.12 (dd,  $J = 5.8$  Hz, 1.4 Hz, 2H), 2.53 – 2.43 (m, 2H), 2.39 – 2.29 (m, 2H), 2.14 – 2.03 (m, 1H), 1.89 – 1.78 (m, 1H), 1.55 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.6, 140.5, 128.2, 125.9, 125.6, 125.4, 63.7, 48.6, 33.2, 16.1 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3322 (m, br), 3082 (w), 3057 (w), 3024 (w), 2977 (m), 2932 (s), 2857 (m), 1738 (w), 1664 (w), 1600 (w), 1493 (m), 1445 (m), 1369 (w), 1242 (w), 1171 (w), 1100 (m), 1079 (w), 1019 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Na}^+$ : 211.1093, gef.: 211.1093.

**(E)-4-Methyl-N-(3-(1-phenylcyclobutyl)allyl)-N-(prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid 201**

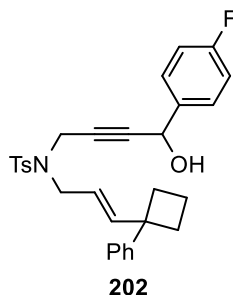


Analog zu **AAV-8** wurde **90** (2.09 g, 10.00 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{PPh}_3$  (3.54 g, 13.50 mmol, 1.35 Äq.) und der Alkohol **200** (1.88 g, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (40 mL) mit DIAD (2.07 mL, 10.50 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1  $\rightarrow$  8:1) wurde das Enin **201** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 3.28 g (8.64 mmol, 86%) isoliert.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.26.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 – 7.67 (m, 2H), 7.35 – 7.24 (m, 4H), 7.20 – 7.14 (m, 1H), 7.12 – 7.04 (m, 2H), 6.02 (d,  $J = 15.4$  Hz, 1H), 5.21 (dt,  $J = 15.3$  Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.02 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 3.80 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 2.50 – 2.39 (m, 5H), 2.32 – 2.22 (m, 2H), 2.05 – 1.95 (m, 2H), 1.89 – 1.77 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.1, 144.4, 143.4, 136.1, 129.4, 128.2, 127.7, 125.7, 125.7, 119.8, 73.6, 48.7, 48.5, 35.7, 33.1, 21.5, 16.2 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3282 (w), 3026 (w), 2978 (w), 2864 (w), 1733 (w), 1660 (w), 1598 (w), 1493 (w), 1445 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1240 (w), 1159 (s), 1091 (m), 1066 (w), 1024 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{SNa}^+$ : 402.1498, gef.: 402.1498.



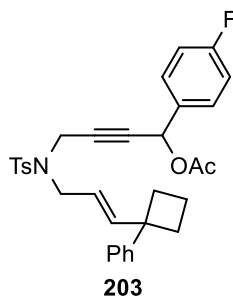
**(E)-N-(4-(4-Fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclobutyl)-allyl)benzolsulfonamid 202**



Entsprechend **AAV-1** wurde **201** (1.02 g, 2.70 mmol, 1.00 Äq.) in THF (27 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.20 mL, 2.97 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Fluorbenzaldehyd (0.35 mL, 3.24 mmol, 1.20 Äq) versetzt, um **202** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8:1 → 4:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.16 g (2.31 mmol, 85%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.27. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 – 7.66 (m, 2H), 7.31 – 7.13 (m, 7H), 7.09 – 7.04 (m, 2H), 7.02 – 6.95 (m, 2H), 5.94 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.23 (dt, *J* = 15.3 Hz, 6.9 Hz, 1H), 5.11 (s, 1H), 4.10 (s, 2H), 3.86 – 3.70 (m, 2H), 2.49 – 2.39 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.28 – 2.19 (m, 2H), 2.03 – 1.91 (m, 1H), 1.88 – 1.77 (m, 1H), 1.66 (sbr, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 162.6 (d, *J* = 247.7 Hz), 148.1, 144.6, 143.6, 136.1, 135.9 (d, *J* = 3.2 Hz), 129.4, 128.3, 128.2 (d, *J* = 8.1 Hz), 127.9, 125.8, 125.7, 119.6, 115.4 (d, *J* = 21.9 Hz), 85.1, 79.8, 63.6, 48.7, 48.7, 35.9, 33.0 (d, *J* = 1.6 Hz), 21.5, 16.2 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -113.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3486 (w, br), 3025 (w), 2936 (w), 2865 (w), 1660 (w), 1601 (m), 1507 (m), 1445 (w), 1345 (m), 1329 (m), 1306 (w), 1222 (m), 1155 (s), 1119 (w), 1091 (m), 1060 (w), 1017 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>FNO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>: 526.1823, gef.: 526.1822.

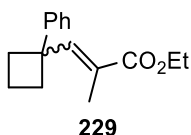
**(E)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclobutyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-but-2-in-1-ylacetat 203**



Nach **AAV-2** wurde **202** (1.16 g, 2.30 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10.6 mL) gelöst, mit DMAP (14.0 mg, 0.115 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.33 mL, 3.45 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.48 mL, 3.45 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **203** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1 → 5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.20 g (2.20 mmol, 95%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.31. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.70 – 7.64 (m, 2H), 7.32 – 7.26 (m, 2H), 7.25 – 7.20 (m, 2H), 7.19 – 7.14 (m, 3H), 7.11 – 7.04 (m, 2H), 7.02 – 6.96 (m, 2H), 6.13 (s, 1H), 5.94 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.20 (dt, *J* = 15.3 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.18 – 4.06 (m, 2H), 3.82 – 3.68 (m, 2H), 2.49 – 2.38 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.28 – 2.18 (m, 2H), 2.03 (s, 3H), 2.00 – 1.91 (m, 1H), 1.87 – 1.77 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 162.9 (d, *J* = 248.5 Hz), 148.0, 144.6, 143.5, 135.9, 132.5 (d, *J* = 3.2 Hz), 129.5 (d, *J* = 8.5 Hz), 129.5, 128.3, 127.7, 125.8, 125.7, 119.6, 115.6 (d, *J* = 21.8 Hz), 81.9, 80.4, 64.5, 48.7, 48.6, 35.9, 33.0, 21.5, 20.9, 16.1 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -112.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3026 (w), 2935 (w), 2863 (w), 1742 (m), 1604 (w), 1509 (m), 1493 (w), 1445 (w), 1368 (w), 1349 (m), 1306 (w), 1222 (s), 1185 (w), 1160 (s), 1093 (m), 1016 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>FNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 568.1928, gef.: 568.1928.

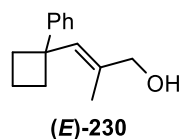
#### Ethyl-(*E*)-2-methyl-3-(1-phenylcyclobutyl)acrylat **229**



Entsprechend **AAV-6** wurde NaH (60% in Mineralöl, 1.18 g, 29.43 mmol, 1.09 Äq) in THF (57 mL) mit Triethyl-2-phosphonopropionat (6.90 mL, 32.13 mmol, 1.19 Äq) und **198** (4.33 g, 27.00 mmol, 1.00 Äq.) versetzt, um **229** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4.57 g (18.70 mmol, 69%) erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 100:1) 0.16. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.47 – 7.41 (m, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 2H), 7.20 – 7.14 (m, 1H), 6.17 – 6.06 (m, 1H), 4.02 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.55 – 2.47 (m, 2H), 2.41 – 2.31 (m, 2H), 1.92 – 1.82 (m, 5H), 1.22 – 1.13 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 168.6, 147.2, 146.3, 128.0, 126.4, 126.3, 125.6, 60.3, 48.4, 35.8, 21.3, 16.2, 14.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3057 (w), 2977 (m), 2948 (m), 1715 (s), 1641 (w), 1600 (w), 1580 (w), 1492 (w), 1445 (m), 1376 (m), 1351 (w), 1227 (s), 1179 (m), 1128 (s), 1028 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>: 245.1536, gef.: 245.1536.

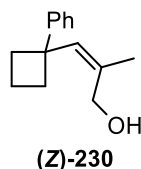
**(E)-2-Methyl-3-(1-phenylcyclobutyl)prop-2-en-1-ol (E)-230**



Nach **AAV-7** wurde **229** (4.57 g, 18.70 mmol, 1.00 Äq.) in THF (46.75 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 46.75 mL, 46.75 mmol, 2.50 Äq.) versetzt, um **(E)-230** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8:1 → 5:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 2.95 g (14.59 mmol, 78%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.29. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.37 – 7.27 (m, 4H), 7.19 – 7.13 (m, 1H), 5.90 (s, 1H), 3.83 (s, 2H), 2.58 – 2.48 (m, 2H), 2.40 – 2.30 (m, 2H), 2.06 – 1.96 (m, 1H), 1.96 – 1.85 (m, 1H), 1.78 (d, *J* = 1.3 Hz, 3H), 1.11 (sbr, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 149.6, 138.7, 134.9, 128.4, 125.8, 125.5, 61.9, 47.0, 36.9, 21.4, 16.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3325 (w, br), 3056 (w), 3023 (w), 2939 (m), 2863 (w), 1599 (w), 1579 (w), 1491 (w), 1444 (m), 1377 (w), 1243 (w), 1157 (w), 1010 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>ONa<sup>+</sup>: 225.1250, gef.: 225.1250.

**(Z)-2-Methyl-3-(1-phenylcyclobutyl)prop-2-en-1-ol (Z)-230**

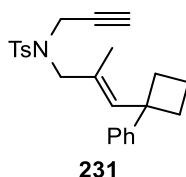


Nach **AAV-7** wurde **229** (4.57 g, 18.70 mmol, 1.00 Äq.) in THF (46.75 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 46.75 mL, 46.75 mmol, 2.50 Äq.) versetzt, um **(Z)-230** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8:1 → 5:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 0.24 g (1.20 mmol, 6%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.24. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.37 – 7.28 (m 4H), 7.22 – 7.12 (m, 1H), 5.93 (s, 1H), 3.97 (s, 2H), 2.58 – 2.49 (m, 2H), 2.46 – 2.36 (m, 2H), 2.01 – 1.83 (m, 2H), 1.45 (s, 3H), 1.39 (sbr, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 148.7, 135.6, 135.2, 128.2, 126.0, 125.3, 69.2, 46.9, 36.1, 16.7, 14.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3308 (w, br), 3081 (w), 3056 (w), 3022 (w), 2976 (m), 2936 (m), 2861 (w), 1599 (w), 1579 (w), 1491 (w), 1444 (m), 1381 (w), 1242 (w), 1069 (w), 1014 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>ONa<sup>+</sup>: 225.1250, gef.: 225.1250.

**(E)-4-Methyl-N-(2-methyl-3-(1-phenylcyclobutyl)allyl)-N-(prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid**

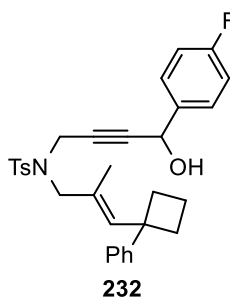
**231**



Analog zu **AAV-8** wurde **90** (3.03 g, 14.50 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (5.13 g, 19.58 mmol, 1.35 Äq.) und der Alkohol (**E**)-**230** (2.93 g, 14.50 mmol, 1.00 Äq.) in THF (58 mL) mit DIAD (3.00 mL, 15.23 mmol 1.05 Äq.) versetzt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1 → 10:1) wurde das Enin **231** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 5.71 g (14.50 mmol, 100%) isoliert.

R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.32. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.60 – 7.54 (m, 2H), 7.27 – 7.22 (m, 6H), 7.18 – 7.11 (m, 1H), 6.07 – 5.99 (m, 1H), 3.63 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.50 (s, 2H), 2.49 – 2.40 (m, 5H), 2.37 – 2.28 (m, 2H), 1.98 – 1.81 (m, 3H), 1.71 (d, *J* = 0.8 Hz, 3H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 148.8, 143.3, 140.9, 136.1, 129.9, 129.3, 128.3, 127.8, 125.9, 125.4, 73.3, 47.7, 46.9, 36.6, 35.9, 21.6, 21.3, 16.6 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3282 (w), 3026 (w), 2975 (w), 2941 (w), 2866 (w), 1598 (w), 1493 (w), 1445 (w), 1381 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1266 (w), 1161 (s), 1099 (m), 1027 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, m/z) ber. für C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>SN<sup>+</sup>: 416.1655, gef.: 416.1656.

**(E)-N-(4-(4-Fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(2-methyl-3-(1-phenylcyclobutyl)allyl)benzolsulfonamid 232**

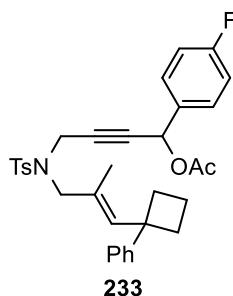


Entsprechend **AAV-1** wurde **231** (0.98 g, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) in THF (25 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.10 mL, 2.75 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Fluorbenzaldehyd (0.32 mL, 3.00 mmol, 1.20 Äq) versetzt, um **232** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an

Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1 → 3:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.02 g (1.97 mmol, 79%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.31.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.59 – 7.53 (m, 2H), 7.24 – 7.15 (m, 8H), 7.15 – 7.10 (m, 1H), 7.05 – 6.95 (m, 2H), 6.08 – 5.95 (m, 1H), 5.09 (s, 1H), 3.76 (s, 2H), 3.50 (s, 2H), 2.41 – 2.22 (m, 7H), 1.96 – 1.77 (m, 2H), 1.75 – 1.70 (m, 3H), 1.66 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  162.6 (d,  $J = 247.1$  Hz), 148.9, 143.4, 140.9, 136.5, 135.9 (d,  $J = 3.4$  Hz), 130.0, 129.3, 128.3, 128.3 (d,  $J = 8.7$  Hz), 127.9, 125.8, 125.5, 115.3 (d,  $J = 21.5$  Hz), 84.6, 80.4, 63.5, 47.8, 46.7, 36.7, 36.7, 36.2, 21.5, 21.2, 16.5 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -113.7 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3485 (w, br), 3024 (w), 2974 (w), 2938 (w), 2868 (w), 1717 (w), 1601 (w), 1508 (m), 1493 (w), 1444 (w), 1381 (w), 1344 (m), 1306 (w), 1223 (m), 1185 (w), 1157 (s), 1097 (m), 1017 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{FNO}_3\text{SNa}^+$ : 540.1979, gef.: 540.1978.

**(E)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-N-(2-methyl-3-(1-phenylcyclobutyl)allyl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat 233**

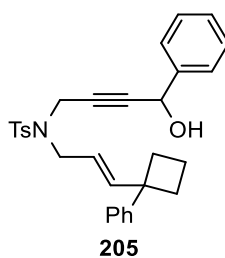


Nach **AAV-2** wurde **232** (1.01 g, 1.95 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9 mL) gelöst, mit DMAP (11.9 mg, 0.10 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.28 mL, 2.93 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.41 mL, 2.93 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **233** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1 → 5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.00 g (1.78 mmol, 91%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.28.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.60 – 7.49 (m, 2H), 7.24 – 7.17 (m, 4H), 7.17 – 7.10 (m, 5H), 7.06 – 6.94 (m, 2H), 6.15 (s, 1H), 6.00 (d,  $J = 1.0$  Hz, 1H), 3.90 – 3.65 (m, 2H), 3.52 – 3.39 (m, 2H), 2.37 – 2.33 (m, 4H), 2.33 – 2.21 (m, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.93 – 1.85 (m, 1H), 1.85 – 1.74 (m, 1H), 1.70 (d,  $J = 0.9$  Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.4, 162.9 (d,  $J = 248.4$  Hz), 148.8, 143.3, 141.0, 136.2, 132.6 (d,  $J = 3.1$  Hz), 129.9, 129.6 (d,  $J = 8.4$  Hz), 129.3, 128.3, 127.7, 125.8, 125.5, 115.5 (d,

$J = 21.6$  Hz), 81.5, 81.2, 64.5, 47.7, 46.7, 36.6, 36.5, 36.3, 21.5, 21.2, 20.9, 16.6 ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -112.3 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3026 (w), 2974 (w), 2938 (w), 2867 (w), 1742 (m), 1604 (w), 1510 (m), 1493 (w), 1445 (w), 1369 (w), 1348 (m), 1306 (w), 1267 (w), 1222 (s), 1185 (w), 1160 (s), 1121 (w), 1097 (m), 1016 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 582.2085, gef.: 582.2086.

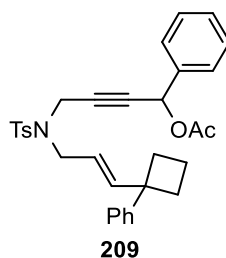
**(E)-N-(4-Hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclobutyl)allyl)benzolsulfonamid 205**



Entsprechend **AAV-1** wurde **201** (0.76 g, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 0.88 mL, 2.20 mmol, 1.10 Äq.) und Benzaldehyd (0.24 mL, 2.40 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **205** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8:1 → 3:1) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 0.76 g (1.57 mmol, 79%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.08.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.71 – 7.66 (m, 2H), 7.36 – 7.29 (m, 3H), 7.29 – 7.23 (m, 4H), 7.20 – 7.15 (m, 3H), 7.10 – 7.05 (m, 2H), 5.95 (d,  $J = 15.4$  Hz, 1H), 5.22 (dt,  $J = 15.2$  Hz, 6.9 Hz, 1H), 5.12 (s, 1H), 4.17 – 4.03 (m, 2H), 3.86 – 3.72 (m, 2H), 2.50 – 2.37 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.29 – 2.17 (m, 2H), 2.03 – 1.90 (m, 1H), 1.90 – 1.75 (m, 1H), 1.67 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H, br) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.1, 144.6, 143.5, 140.1, 136.1, 129.4, 128.6, 128.4, 128.3, 127.9, 126.4, 125.7, 125.7, 119.7, 85.3, 79.6, 64.3, 48.7, 48.6, 36.0, 33.0, 21.5, 16.2 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3496 (w, br), 3060 (w), 3027 (w), 2977 (w), 2934 (w), 2864 (w), 1598 (w), 1493 (w), 1447 (w), 1399 (w), 1346 (m), 1306 (w), 1241 (w), 1159 (s), 1119 (w), 1091 (m), 1018 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 508.1917, gef.: 508.1915.

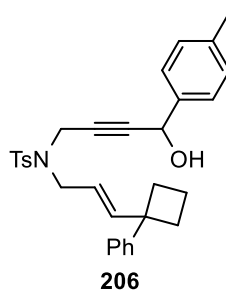
**(E)-4-((4-Methyl-N-(3-(1-phenylcyclobutyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat 209**



Nach **AAV-2** wurde **205** (0.76 g, 1.57 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7.2 mL) gelöst, mit DMAP (9.6 mg, 0.08 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.22 mL, 2.36 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.33 mL, 2.36 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **209** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 0.64 g (1.22 mmol, 78%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.42. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.68 – 7.64 (m, 2H), 7.36 – 7.26 (m, 5H), 7.26 – 7.22 (m, 2H), 7.19 – 7.13 (m, 3H), 7.10 – 7.04 (m, 2H), 6.14 (s, 1H), 5.95 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.19 (dt, *J* = 15.2 Hz, 7.0 Hz, 1H), 4.19 – 4.04 (m, 2H), 3.82 – 3.67 (m, 2H), 2.48 – 2.38 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.27 – 2.20 (m, 2H), 2.03 (s, 3H), 2.01 – 1.93 (m, 1H), 1.87 – 7.77 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 148.1, 144.7, 143.4, 136.6, 135.9, 129.5, 129.4, 129.0, 128.6, 128.3, 127.7, 127.5, 125.7, 119.7, 82.2, 80.2, 65.2, 48.7, 48.5, 36.0, 33.1, 21.5, 21.0, 16.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3030 (w), 2936 (w), 1739 (m), 1598 (w), 1493 (w), 1446 (w), 1368 (w), 1348 (m), 1306 (w), 1223 (s), 1160 (s), 1091 (m), 1017 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>: 550.2023, gef.: 550.2026.

**(E)-N-(4-hydroxy-4-(p-tolyl)but-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclobutyl)allyl)benzol-sulfonamid 206**

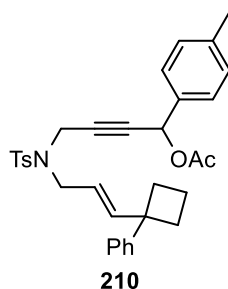


Entsprechend **AAV-1** wurde **201** (0.76 g, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 0.88 mL, 2.20 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Tolualdehyd (0.28 mL, 2.40 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **206** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an

Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1 → 3:1) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 0.76 g (1.51 mmol, 76%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.20.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.71 – 7.65 (m, 2H), 7.31 – 7.23 (m, 2H), 7.22 – 7.09 (m, 7H), 7.09 – 7.04 (m, 2H), 5.94 (d,  $J = 15.4$  Hz, 1H), 5.22 (dt,  $J = 15.1$  Hz, 7.0 Hz, 1H), 5.08 (s, 1H), 4.16 – 4.04 (m, 2H), 3.84 – 3.71 (m, 2H), 2.47 – 2.38 (m, 2H), 2.35 (s, 6H), 2.28 – 2.19 (m, 2H), 2.04 – 1.90 (m, 1H), 1.87 – 1.75 (m, 1H), 1.67 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.2, 144.6, 143.5, 138.2, 137.3, 136.1, 129.4, 129.2, 128.3, 127.9, 126.3, 125.7, 119.7, 85.5, 79.3, 64.1, 48.7, 48.6, 36.0, 33.1, 21.5, 21.2, 16.2 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3503 (w, br), 3025 (w), 2977 (w), 2935 (w), 2863 (w), 1598 (w), 1512 (w), 1493 (w), 1445 (w), 1346 (m), 1306 (w), 1240 (w), 1158 (s), 1091 (m), 1018 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 522.2073, gef.: 522.2073.

**(E)-4-((4-Methyl-N-(3-(1-phenylcyclobutyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-1-(p-tolyl)but-2-en-1-ylacetat 210**



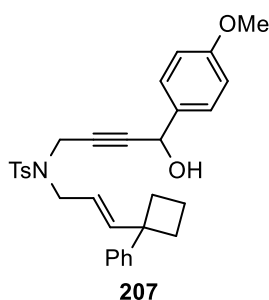
Nach **AAV-2** wurde **206** (0.75 g, 1.51 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (7 mL) gelöst, mit DMAP (9.2 mg, 0.08 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.21 mL, 2.27 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.32 mL, 2.27 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **210** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 0.59 g (1.09 mmol, 72%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.32.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 – 7.63 (m, 2H), 7.31 – 7.26 (m, 2H), 7.19 – 7.10 (m, 7H), 7.10 – 7.04 (m, 2H), 6.11 (s, 1H), 5.94 (d,  $J = 15.4$  Hz, 1H), 5.19 (dt,  $J = 15.2$  Hz, 7.0 Hz, 1H), 4.20 – 4.04 (m, 2H), 3.84 – 3.67 (m, 2H), 2.48 – 2.38 (m, 2H), 2.37 – 2.32 (m, 6H), 2.27 – 2.19 (m, 2H), 2.01 (s, 3H), 2.00 – 1.90 (m, 1H), 1.87 – 1.76 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.5, 148.1, 144.6, 143.4, 139.0, 135.9, 133.7, 129.5, 129.3, 128.3, 127.7, 127.6, 125.7, 119.7, 82.4, 79.9, 65.2, 48.7, 48.5, 36.0, 33.1,



21.5, 21.2, 21.0, 16.2 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3055 (w), 3026 (w), 2977 (w), 2934 (w), 2864 (w), 1740 (m), 1659 (w), 1598 (w), 1514 (w), 1493 (w), 1445 (w), 1367 (m), 1349 (m), 1306 (w), 1224 (s), 1182 (w), 1160 (s), 1120 (w), 1109 (w), 1091 (m), 1016 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 564.2179, gef.: 564.2178.

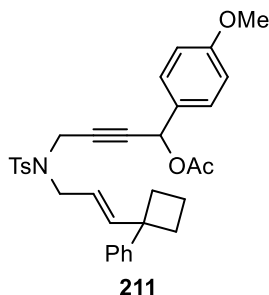
**(E)-N-(4-Hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)but-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclobutyl)-allyl)benzolsulfonamid **207****



Entsprechend **AAV-1** wurde **201** (0.76 g, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 0.88 mL, 2.20 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Methoxybenzaldehyd (0.29 mL, 2.40 mmol, 1.20 Äq) versetzt, um **207** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1  $\rightarrow$  3:1) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.03 g (2.00 mmol, 100%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.14. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.73 – 7.65 (m, 2H), 7.32 – 7.24 (m, 2H), 7.23 – 7.12 (m, 5H), 7.12 – 7.04 (m, 2H), 6.83 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 5.96 (d,  $J = 15.4$  Hz, 1H), 5.28 – 5.16 (m, 1H), 5.07 (s, 1H), 4.17 – 4.02 (m, 2H), 3.85 – 3.72 (m, 5H), 2.49 – 2.38 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.31 – 2.19 (m, 2H), 2.04 – 1.91 (m, 1H), 1.87 – 1.75 (m, 1H), 1.64 (sbr, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.7, 148.2, 144.5, 143.5, 136.1, 132.4, 129.4, 128.3, 127.9, 127.8, 125.7, 119.7, 113.9, 85.5, 79.3, 63.9, 55.3, 48.7, 48.6, 36.0, 33.1, 21.5, 16.2 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3504 (w, br), 3056 (w), 3024 (w), 2977 (w), 2936 (w), 2863 (w), 2838 (w), 1610 (w), 1598 (w), 1511 (m), 1493 (w), 1445 (w), 1346 (m), 1330 (m), 1305 (w), 1249 (m), 1160 (s), 1091 (w), 1032 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 538.2023, gef.: 538.2024.

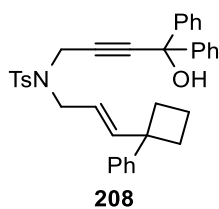
**(E)-1-(4-Methoxyphenyl)-4-((4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclobutyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-but-2-in-1-ylacetat 211**



Nach **AAV-2** wurde **207** (1.03 g, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9.2 mL) gelöst, mit DMAP (12.2 mg, 0.10 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.28 mL, 3.00 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.42 mL, 3.00 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **211** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 0.97 g (1.74 mmol, 87%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.27. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.70 – 7.62 (m, 2H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 7.20 – 7.13 (m, 5H), 7.09 – 7.03 (m, 2H), 6.86 – 6.80 (m, 2H), 6.10 (s, 1H), 5.96 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.24 – 5.13 (m, 1H), 4.21 – 4.03 (m, 2H), 3.83 – 3.70 (m, 5H), 2.48 – 2.39 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.29 – 2.19 (m, 2H), 2.05 – 1.93 (m, 4H), 1.86 – 1.76 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.5, 160.1, 148.1, 144.6, 143.4, 135.9, 129.5, 129.1, 128.8, 128.3, 127.7, 125.7, 125.7, 119.7, 113.9, 82.5, 79.9, 65.0, 55.3, 48.7, 48.5, 36.0, 33.1, 21.5, 21.0, 16.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3056 (w), 3025 (w), 2935 (w), 2863 (w), 2838 (w), 1737 (m), 1660 (w), 1611 (w), 1513 (m), 1493 (w), 1444 (w), 1367 (w), 1347 (m), 1305 (w), 1281 (w), 1249 (m), 1223 (s), 1174 (m), 1159 (s), 1109 (w), 1091 (m), 1016 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>: 580.2128, gef.: 580.2128.

**(E)-N-(4-Hydroxy-4,4-diphenylbut-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclobutyl)allyl)-benzolsulfonamid 208**

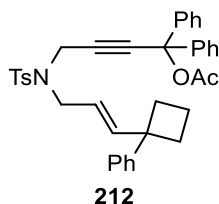


Entsprechend **AAV-1** wurde **201** (1.10 g, 2.90 mmol, 1.00 Äq.) in THF (29 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.28 mL, 3.19 mmol, 1.10 Äq.) und Benzophenon (0.63 g, 3.48 mmol,

1.20 Äq) versetzt, um **208** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8:1 → 5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.09 g (1.98 mmol, 68%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.18. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.69 – 7.65 (m, 2H), 7.30 – 7.23 (m, 12H), 7.18 – 7.12 (m, 1H), 7.10 – 7.03 (m, 4H), 5.87 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 5.27 – 5.17 (m, 1H), 4.17 (s, 2H), 3.77 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.46 – 2.37 (m, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.25 – 2.17 (m, 2H), 2.13 (sbr, 1H), 1.99 – 1.90 (m, 1H), 1.85 – 1.72 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 148.1, 144.8, 144.4, 143.6, 136.0, 129.5, 128.3, 128.2, 127.8, 127.8, 125.9, 125.8, 125.7, 119.5, 88.5, 80.0, 74.1, 48.7, 48.6, 36.0, 33.0, 21.5, 16.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3486 (w, br), 3028 (w), 2980 (w), 2253 (w), 1598 (w), 1491 (w), 1448 (w), 1346 (w), 1160 (m), 1091 (w), 1015 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>36</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 584.2230, gef.: 584.2209.

**(*E*)-4-((4-Methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclobutyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-1,1-diphenylbut-2-yn-1-ylacetat **212****

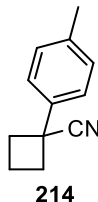


Nach **AAV-2** wurde **208** (1.05 g, 1.87 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8.6 mL) gelöst, mit DMAP (11.4 mg, 0.09 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.53 mL, 5.60 mmol, 3.00 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.39 mL, 2.81 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **212** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1 → 5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.05 g (1.74 mmol, 93%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.18. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.72 – 7.64 (m, 2H), 7.29 – 7.13 (m, 15H), 7.10 – 7.03 (m, 2H), 5.95 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.24 – 5.09 (m, 1H), 4.23 (s, 2H), 3.75 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.48 – 2.36 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.27 – 2.18 (m, 2H), 2.05 (s, 3H), 2.03 – 1.92 (m, 1H), 1.86 – 1.73 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 167.7, 148.2, 144.8, 143.2, 142.1, 136.2, 129.6, 128.2, 128.1, 127.9, 127.6, 126.0, 125.7, 125.7, 119.7, 84.7, 82.8, 78.9, 48.7, 48.1, 35.9, 33.1, 21.7, 21.6, 16.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3060 (w), 3025 (w), 2934 (w), 2862 (w), 1752 (m), 1598 (w), 1492 (w), 1449 (w), 1349 (m),

1306 (w), 1224 (m), 1200 (w), 1184 (w), 1161 (s), 1134 (w), 1092 (w), 1061 (w), 1016 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 626.2336, gef.: 626.2339.

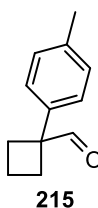
**1-(*p*-Tolyl)cyclobutan-1-carbonitril 214**



Entsprechend **AAV-4** wurde NaH (60% in Mineralöl, 2.64 g, 66.00 mmol, 2.20 Äq.) in DMSO (30 mL) mit 4-Methylbenzylcyanid **213** (3.97 mL, 30.00 mmol, 1.00 Äq.) und 1,3-Dibrompropan (3.36 mL, 33.00 mmol, 1.10 Äq.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (8.2 mL) versetzt, um **214** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1  $\rightarrow$  10:1) als gelbliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 3.43 g (20.00 mmol, 67%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.47.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.35 – 7.27 (m, 2H), 7.22 – 7.18 (m, 2H), 2.85 – 2.76 (m, 2H), 2.65 – 2.55 (m, 2H), 2.47 – 2.37 (m, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.12 – 1.99 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  137.6, 136.9, 129.6, 125.5, 124.6, 40.0, 34.7, 21.0, 17.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2995 (w), 2950 (w), 2923 (w), 2863 (w), 2230 (w), 1514 (m), 1446 (w), 1432 (w), 1379 (w), 1292 (w), 1245 (w), 1189 (w), 1115 (w), 1040 (w), 1018 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NNa}^+$ : 194.0940, gef.: 194.0941.

**1-(*p*-Tolyl)cyclobutan-1-carbaldehyd 215**

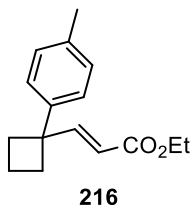


Nach **AAV-5** wurde **214** (3.42 g, 20.00 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (32 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 50 mL, 50.00 mmol, 2.50 Äq.) versetzt, um **215** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1) als schwach gelbliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 2.69 g (15.43 mmol, 77%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.44.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.51 (s, 1H), 7.22 – 7.15 (m, 2H), 7.08 – 7.02 (m, 2H), 2.76 – 2.67 (m, 2H), 2.42 – 2.32 (m, 5H), 2.06 – 1.86 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.6, 137.9, 136.7, 129.5, 126.4, 57.2, 28.3,

21.0, 15.8 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  2985 (w), 2946 (m), 2862 (w), 2797 (w), 2704 (w), 1714 (s), 1512 (m), 1435 (w), 1380 (w), 1244 (w), 1184 (w), 1161 (w), 1115 (w), 1073 (w), 1019 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, m/z) ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ONa<sup>+</sup>: 197.0937, gef.: 197.0944.

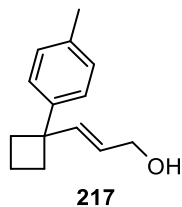
**Ethyl-(E)-3-(1-(p-tolyl)cyclobutyl)acrylat 216**



Entsprechend **AAV-6** wurde NaH (60% in Mineralöl, 0.67 g, 16.79 mmol, 1.09 Äq.) in THF (32 mL) mit Triethylphosphonacetat (3.64 mL, 18.33 mmol, 1.19 Äq.) und **215** (2.68 g, 15.40 mmol, 1.00 Äq.) versetzt, um **216** als schwach gelbliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 3.76 g (15.40 mmol, 100%) zu erhalten.

R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.58. <sup>1</sup>H NMR (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.30 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H), 7.18 – 7.10 (m, 2H), 7.07 – 7.00 (m, 2H), 5.58 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 4.15 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.62 – 2.46 (m, 2H), 2.44 – 2.26 (m, 5H), 2.19 – 2.01 (m, 1H), 1.97 – 1.81 (m, 1H), 1.26 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  167.2, 155.6, 143.5, 135.7, 129.1, 125.9, 117.8, 60.2, 48.8, 33.0, 21.0, 16.1, 14.3 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  2979 (m), 2936 (m), 2868 (w), 1714 (s), 1644 (m), 1513 (m), 1445 (w), 1391 (w), 1366 (m), 1306 (m), 1267 (m), 1217 (w), 1161 (s), 1114 (w), 1096 (w), 1036 (m) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, m/z) ber. für C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>: 267.1356, gef.: 267.1355.

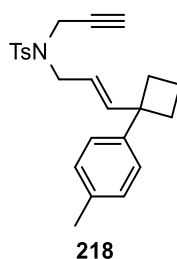
**(E)-3-(1-(p-Tolyl)cyclobutyl)prop-2-en-1-ol 217**



Nach **AAV-7** wurde **216** (3.76 g, 15.40 mmol, 1.00 Äq.) in THF (38.5 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 38.5 mL, 38.50 mmol, 2.50 Äq.) versetzt, um **217** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8:1 → 5:1 → 3:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 1.98 g (9.77 mmol, 63%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.19. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.15 – 7.09 (m, 2H), 7.08 – 7.01 (m, 2H), 6.02 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.48 (dt, *J* = 15.4 Hz, 5.9 Hz, 1H), 4.14 – 4.07 (m, 2H), 2.51 – 2.39 (m, 2H), 2.38 – 2.26 (m, 5H), 2.11 – 1.99 (m, 1H), 1.90 – 1.77 (m, 1H), 1.35 – 1.24 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145.7, 140.7, 135.1, 128.9, 125.8, 125.2, 63.8, 48.3, 33.2, 21.0, 16.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3301 (m, br), 3020 (w), 2976 (m), 2934 (m), 2865 (m), 1661 (w), 1512 (m), 1435 (m), 1377 (w), 1310 (w), 1242 (w), 1184 (w), 1100 (m), 1044 (m), 1016 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>ONa<sup>+</sup>: 225.1250, gef.: 225.1253.

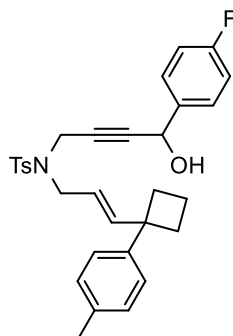
**(*E*)-4-Methyl-*N*-(prop-2-yn-1-yl)-*N*-(3-(1-(*p*-tolyl)cyclobutyl)allyl)benzolsulfonamid **218****



Analog zu **AAV-8** wurde **90** (1.05 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (1.77 g, 6.75 mmol, 1.35 Äq.) und der Alkohol **217** (1.01 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) mit DIAD (1.04 mL, 5.25 mmol 1.05 Äq.) versetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1 → 20:1 → 10:1) wurde das Enin **218** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.84 g (4.67 mmol, 93%) isoliert.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.32. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.74 – 7.66 (m, 2H), 7.31 – 7.22 (m, 2H), 7.14 – 7.06 (m, 2H), 7.04 – 6.95 (m, 2H), 6.00 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.21 (dt, *J* = 15.3 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.03 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.79 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.46 – 2.37 (m, 5H), 2.32 (s, 3H), 2.29 – 2.20 (m, 2H), 2.06 – 1.90 (m, 2H), 1.89 – 1.75 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145.1, 144.6, 143.4, 136.2, 135.2, 129.4, 128.9, 127.7, 125.7, 119.6, 76.7, 73.5, 48.5, 48.4, 35.6, 33.2, 21.5, 21.0, 16.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3295 (w), 2938 (w), 2865 (w), 1597 (w), 1491 (m), 1444 (w), 1399 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1240 (w), 1158 (s), 1091 (w), 1063 (w), 1013 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>SN<sup>+</sup>: 416.1655, gef.: 416.1655.

**(E)-N-(4-(4-Fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-(*p*-tolyl)cyclobutyl)-allyl)benzolsulfonamid **219****

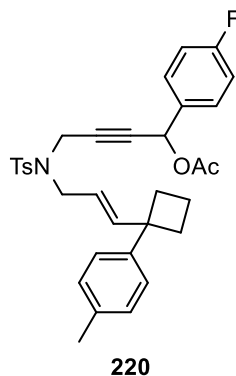


**219**

Entsprechend **AAV-1** wurde **218** (1.18 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (30 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.32 mL, 3.30 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Fluorbenzaldehyd (0.39 mL, 3.60 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **219** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1 → 3:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.55 g (3.00 mmol, 100%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 3:1) 0.32. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.73 – 7.67 (m, 2H), 7.26 – 7.17 (m, 4H), 7.12 – 7.07 (m, 2H), 7.02 – 6.93 (m, 4H), 5.92 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.23 (dt, *J* = 15.2 Hz, 6.9 Hz, 1H), 5.11 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 4.16 – 4.05 (m, 2H), 3.84 – 3.71 (m, 2H), 2.45 – 2.37 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.26 – 2.17 (m, 2H), 2.01 – 1.89 (m, 1H), 1.87 – 1.75 (m, 1H), 1.71 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 162.6 (d, *J* = 247.1 Hz), 145.1, 144.8, 143.6, 136.1, 136.0 (d, *J* = 3.0 Hz), 135.3, 129.4, 129.0, 128.2 (d, *J* = 8.2 Hz), 127.9, 125.6, 119.4, 115.4 (d, *J* = 21.8 Hz), 85.1, 79.9, 63.5, 48.7, 48.4, 35.9, 33.0, 21.5, 21.0, 16.2 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -113.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3493 (w, br), 2935 (w), 2866 (w), 1603 (w), 1508 (m), 1445 (w), 1346 (m), 1329 (m), 1306 (w), 1222 (m), 1156 (s), 1116 (m), 1091 (m), 1060 (w), 1017 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>FNO<sub>3</sub>SN<sup>+</sup>: 540.1979, gef.: 540.1978.

**(E)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-N-(3-(1-(*p*-tolyl)cyclobutyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-but-2-in-1-ylacetat **220****

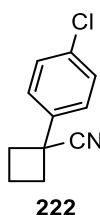


Nach **AAV-2** wurde **219** (1.55 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (13.8 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.43 mL, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.63 mL, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **220** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 10:1 → 8:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.48 g (2.64 mmol, 88%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.21. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.70 – 7.64 (m, 2H), 7.25 – 7.19 (m, 2H), 7.19 – 7.15 (m, 2H), 7.12 – 7.07 (m, 2H), 7.02 – 6.94 (m, 4H), 6.13 (s, 1H), 5.93 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.20 (dt, *J* = 15.2 Hz, 7.0 Hz, 1H), 4.18 – 4.05 (m, 2H), 3.80 – 3.67 (m, 2H), 2.46 – 2.36 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.25 – 2.17 (m, 2H), 2.03 (s, 3H), 1.99 – 1.90 (m, 1H), 1.87 – 1.75 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 162.9 (d, *J* = 248.6 Hz), 145.0, 144.8, 143.4, 136.0, 135.2, 132.6 (d, *J* = 3.1 Hz), 129.5 (d, *J* = 8.4 Hz), 129.4, 129.0, 127.7, 125.6, 119.4, 115.5 (d, *J* = 21.7 Hz), 81.9, 80.5, 64.5, 48.6, 48.4, 35.9, 33.1, 21.5, 21.0, 20.9, 16.1 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -112.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  2978 (w), 2934 (w), 2865 (w), 1741 (m), 1660 (w), 1605 (w), 1510 (m), 1445 (w), 1368 (m), 1349 (m), 1306 (w), 1220 (s), 1159 (s), 1119 (m), 1092 (m), 1043 (w), 1016 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>FNO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 582.2085, gef.: 582.2082.



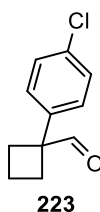
**1-(4-Chlorphenyl)cyclobutan-1-carbonitril **222****



Entsprechend **AAV-4** wurde NaH (60% in Mineralöl, 2.64 g, 66.00 mmol, 2.20 Äq.) in DMSO (30 mL) mit 4-Chlorbenzylcyanid **221** (3.82 mL, 30.00 mmol, 1.00 Äq.) und 1,3-Dibrompropan (3.36 mL, 33.00 mmol, 1.10 Äq.) in Et<sub>2</sub>O (8.2 mL) versetzt, um **222** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1 → 10:1) als gelbliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 2.95 g (15.38 mmol, 51%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.73. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.42 – 7.29 (m, 4H), 2.88 – 2.74 (m, 2H), 2.64 – 2.51 (m, 2H), 2.50 – 2.34 (m, 1H), 2.14 – 2.00 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 138.4, 133.8, 129.1, 127.1, 124.0, 39.8, 34.7, 17.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2995 (w), 2952 (w), 2878 (w), 2231 (w), 1597 (w), 1490 (s), 1446 (w), 1431 (w), 1400 (w), 1288 (w), 1246 (w), 1148 (w), 1093 (s), 1012 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ClNNa<sup>+</sup>: 214.0394, gef.: 214.0393.

**1-(4-Chlorphenyl)cyclobutan-1-carbaldehyd **223****



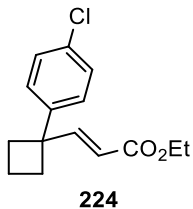
Nach **AAV-5** wurde **222** (2.87 g, 15.00 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25.7 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 37.5 mL, 37.50 mmol, 2.50 Äq) versetzt, um **223** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1) als schwach gelbliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 2.60 g (13.34 mmol, 89%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.31. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.53 (s, 1H), 7.39 – 7.30 (m, 2H), 7.12 – 7.04 (m, 2H), 2.78 – 2.69 (m, 2H), 2.43 – 2.32 (m, 2H), 2.07 – 1.87 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 198.9, 139.5, 133.0, 129.0, 127.9, 57.1, 28.4, 15.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2987 (w), 2945 (w), 2859 (w), 2803 (w), 2706 (w), 1716 (s),

1491 (s), 1433 (w), 1400 (w), 1244 (w), 1180 (w), 1161 (w), 1093 (s), 1072 (w), 1013 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{Na}^+$ : 217.0391, gef.: 217.0395.

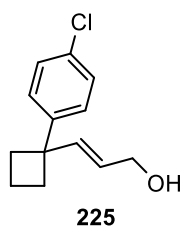
**Ethyl-(E)-3-(1-(4-chlorphenyl)cyclobutyl)acrylat **224****



Entsprechend **AAV-6** wurde NaH (60% in Mineralöl, 0.58 g, 14.50 mmol, 1.09 Äq.) in THF (28 mL) mit Triethylphosphonacetat (3.14 mL, 15.83 mmol, 1.19 Äq.) und **223** (2.59 g, 13.30 mmol, 1.00 Äq.) versetzt, um **224** als schwach gelbliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 3.43 g (12.97 mmol, 98%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.55.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.33 – 7.23 (m, 3H), 7.11 – 7.01 (m, 2H), 5.54 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H), 4.16 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.58 – 2.45 (m, 2H), 2.45 – 2.34 (m, 2H), 2.24 – 2.02 (m, 1H), 1.97 – 1.80 (m, 1H), 1.26 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.0, 154.7, 145.0, 132.0, 128.6, 127.5, 118.4, 60.4, 48.6, 33.0, 16.0, 14.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2981 (m), 2937 (m), 2870 (w), 1714 (s), 1644 (m), 1596 (w), 1491 (m), 1465 (w), 1445 (w), 1396 (w), 1366 (m), 1308 (s), 1270 (m), 1214 (w), 1162 (s), 1092 (s), 1037 (m), 1013 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ClO}_2\text{Na}^+$ : 287.0809, gef.: 287.0807.

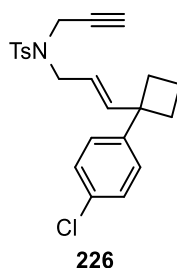
**(E)-3-(1-(4-Chlorphenyl)cyclobutyl)prop-2-en-1-ol **225****



Nach **AAV-7** wurde **224** (3.43 g, 12.97 mmol, 1.00 Äq.) in THF (32.4 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 32.4 mL, 32.40 mmol, 2.50 Äq.) versetzt, um **225** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8:1 → 5:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 1.91 g (8.58 mmol, 66%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.18. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.29 – 7.24 (m, 2H), 7.10 – 7.04 (m, 2H), 6.01 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 5.44 (dt, *J* = 15.4 Hz, 5.8 Hz, 1H), 4.11 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H), 2.48 – 2.38 (m, 2H), 2.38 – 2.27 (m, 2H), 2.13 – 2.00 (m, 1H), 1.90 – 1.78 (m, 1H), 1.35 (sbr, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 147.1, 139.8, 131.4, 128.3, 127.4, 125.8, 63.6, 48.2, 33.2, 16.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3305 (m, br), 3027 (w), 2978 (m), 2936 (m), 2864 (m), 1662 (w), 1490 (s), 1434 (w), 1398 (w), 1241 (w), 1175 (w), 1091 (s), 1046 (w), 1012 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClONa<sup>+</sup>: 245.0704, gef.: 245.0704.

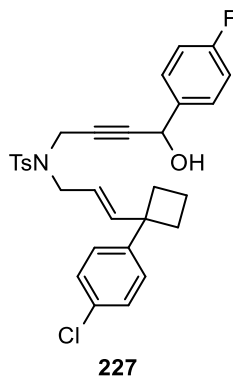
**(*E*)-*N*-(3-(1-(4-Chlorphenyl)cyclobutyl)allyl)-4-methyl-*N*-(prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid**  
**226**



Analog zu **AAV-8** wurde **90** (1.05 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (1.77 g, 6.75 mmol, 1.35 Äq.) und der Alkohol **225** (1.11 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) mit DIAD (1.04 mL, 5.25 mmol 1.05 Äq.) versetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1 → 20:1 → 10:1) wurde das Enin **226** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 2.04 g (4.93 mmol, 99%) isoliert.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.39. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.73 – 7.66 (m, 2H), 7.28 – 7.23 (m, 4H), 7.06 – 6.98 (m, 2H), 6.00 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.19 (dt, *J* = 15.3 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.01 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.80 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.46 – 2.35 (m, 5H), 2.31 – 2.22 (m, 2H), 2.07 – 1.94 (m, 2H), 1.88 – 1.77 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 146.6, 143.8, 143.5, 136.1, 131.5, 129.4, 128.3, 127.7, 127.3, 120.3, 73.6, 48.4, 48.3, 35.7, 33.2, 21.5, 16.1 ppm. 1 Signal befindet sich unter dem CDCl<sub>3</sub> Signal. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3275 (w), 2936 (w), 2865 (w), 1598 (w), 1513 (w), 1494 (w), 1444 (w), 1348 (m), 1306 (w), 1262 (w), 1184 (w), 1159 (s), 1117 (w), 1091 (m), 1063 (w), 1043 (w), 1019 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>ClNO<sub>2</sub>SN<sup>+</sup>: 436.1108, gef.: 436.1109.

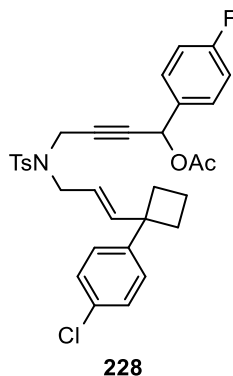
**(E)-N-(3-(1-(4-Chlorphenyl)cyclobutyl)allyl)-N-(4-(4-fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **227****



Entsprechend **AAV-1** wurde **226** (1.24 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (30 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.32 mL, 3.30 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Fluorbenzaldehyd (0.39 mL, 3.60 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **227** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1 → 3:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.56 g (2.89 mmol, 96%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 3:1) 0.31. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.74 – 7.66 (m, 2H), 7.27 – 7.17 (m, 6H), 7.04 – 6.95 (m, 4H), 5.91 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.20 (dt, *J* = 15.3 Hz, 6.8 Hz, 1H), 5.13 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 4.15 – 4.03 (m, 2H), 3.84 – 3.72 (m, 2H), 2.44 – 2.32 (m, 5H), 2.26 – 2.18 (m, 2H), 2.04 – 1.91 (m, 1H), 1.87 – 1.76 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 162.6 (d, *J* = 247.3 Hz), 146.5, 143.9, 143.6, 136.1, 136.0 (d, *J* = 3.3 Hz), 131.5, 129.5, 128.4, 128.2 (d, *J* = 8.2 Hz), 127.8, 127.2, 120.1, 115.4 (d, *J* = 21.7 Hz), 85.1, 79.8, 63.6, 48.6, 48.3, 36.0, 33.1, 21.5, 16.1 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -113.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3481 (w, br), 2979 (w), 2866 (w), 1603 (w), 1507 (m), 1492 (m), 1445 (w), 1399 (w), 1346 (m), 1306 (w), 1223 (m), 1185 (w), 1157 (s), 1091 (m), 1060 (w), 1013 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>FClNO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 560.1433, gef.: 560.1436.

**(E)-4-((N-(3-(1-(4-Chlorphenyl)cyclobutyl)allyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat **228****



Nach **AAV-2** wurde **227** (1.55 g, 2.88 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (13.2 mL) gelöst, mit DMAP (17.6 mg, 0.14 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.41 mL, 4.32 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.60 mL, 4.32 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **228** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 10:1 → 8:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.46 g (2.52 mmol, 88%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.16. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.69 – 7.63 (m, 2H), 7.27– 7.21 (m, 4H), 7.20 – 7.15 (m, 2H), 7.04 – 6.96 (m, 4H), 6.13 (s, 1H), 5.92 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.18 (dt, *J* = 15.2 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.18 – 4.04 (m, 2H), 3.82 – 3.69 (m, 2H), 2.44 – 2.32 (m, 5H), 2.27 – 2.18 (m, 2H), 2.03 (s, 3H), 2.02 – 1.92 (m, 1H), 1.87 – 1.76 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 162.9 (d, *J* = 248.6 Hz), 146.5, 144.0, 143.5, 135.9, 132.5 (d, *J* = 3.2 Hz), 131.5, 129.5 (d, *J* = 8.4 Hz), 129.5, 128.4, 127.7, 127.2, 120.1, 115.6 (d, *J* = 21.9 Hz), 82.0, 80.4, 64.5, 48.5, 48.3, 36.0, 33.1, 21.5, 20.9, 16.1 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -112.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3030 (w), 2979 (w), 2940 (w), 2865 (w), 1742 (m), 1660 (w), 1605 (w), 1510 (m), 1492 (m), 1431 (w), 1399 (w), 1368 (m), 1349 (m), 1306 (w), 1222 (s), 1160 (s), 1092 (m), 1013 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>FCINO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 602.1539, gef.: 602.1538.

### 10.3.2 Reaktionsoptimierung

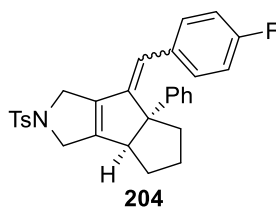
In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde das Eninacetat (0.20 mmol, 1.00 Äq.) in dem angegebenen Lösungsmittel gelöst, mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** versetzt und für die angegebene Zeit bei gegebener Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend über Kieselgel filtriert (Eluent:  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), konzentriert und mit  $\text{CDCl}_3$  (2 mL) und Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.10 mmol, 0.50 Äq.) als internem Standard versetzt. Die jeweilige Ausbeute wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie bestimmt.

### 10.3.3 Katalyseprodukte

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 10 (AAV-10)

In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde das Enin (0.50 mmol) in  $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) gelöst und mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 60 °C gerührt und säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt, um das entsprechende annelierte Cyclopentan zu erhalten.

#### 7-(4-Fluorbenzyliden)-6a-phenyl-2-tosyl-2,3,3b,4,5,6,6a,7-octahydro-1H-pentaleno[1,2-c]pyrrol **204**



Entsprechend **AAV-10** wurde **203** (272.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **204** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 184.8 mg (0.38 mmol, 76%, (*E*)/(*Z*) 6.9:1.0) zu erhalten. Das Gemisch konnte mittels HPLC (Petrolether/EtOAc - 10:1) getrennt werden.

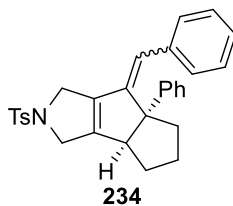
**(E)-Isomer**

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.36. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.83 – 7.73 (m, 2H), 7.36 – 7.32 (m, 2H), 7.26 – 7.22 (m, 4H), 7.19 – 7.13 (m, 1H), 6.93 – 6.87 (m, 2H), 6.77 – 6.67 (m, 2H), 6.09 (s, 1H), 4.35 – 4.21 (m, 2H), 4.17 – 4.04 (m, 2H), 2.94 – 2.84 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.36 – 2.25 (m, 1H), 2.16 – 2.05 (m, 1H), 1.90 – 1.78 (m, 2H), 1.60 – 1.46 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 161.5 (d, *J* = 247.4 Hz), 147.9, 146.7, 146.6 (d, *J* = 1.9 Hz), 144.3, 143.6, 143.8, 131.7 (d, *J* = 3.2 Hz), 130.7 (d, *J* = 7.7 Hz), 129.9, 128.7, 127.4, 126.1, 125.6, 120.2, 114.8 (d, *J* = 21.4 Hz), 67.4, 60.1, 52.1, 49.9, 36.7, 30.8, 27.3, 21.6 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -115.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3029 (w), 2948 (w), 2866 (w), 2254 (w), 1598 (w), 1506 (m), 1465 (w), 1447 (w), 1400 (w), 1342 (m), 1305 (w), 1289 (w), 1273 (w), 1223 (m), 1158 (s), 1099 (m), 1066 (m), 1033 (w), 1016 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>FNO<sub>2</sub>SH: 486.1898, gef.: 486.1899.

**(Z)-Isomer**

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.36. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.72 – 7.64 (m, 2H), 7.35 – 7.31 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 2H), 7.23 – 7.17 (m, 3H), 6.98 – 6.92 (m, 4H), 5.95 (s, 1H), 4.11 (s, 2H), 3.91 – 3.75 (m, 2H), 3.10 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.20 – 2.08 (m, 2H), 1.80 – 1.70 (m, 2H), 1.57 – 1.51 (m, 1H), 1.49 – 1.39 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 161.8 (d, *J* = 246.4 Hz), 153.0, 149.2, 148.1, 143.5, 140.1, 134.7, 133.7 (d, *J* = 3.4 Hz), 129.8 (d, *J* = 8.0 Hz), 129.8, 128.4, 127.3, 126.1, 125.9, 120.4, 114.9 (d, *J* = 21.4 Hz), 68.5, 54.8, 51.8, 51.2, 40.2, 29.6, 25.2, 21.6 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -115.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2950 (w), 2866 (w), 1599 (w), 1506 (m), 1446 (w), 1346 (m), 1223 (m), 1163 (s), 1099 (m), 1067 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>FNO<sub>2</sub>SNa: 508.1717, gef.: 508.1705.

**7-Benzyliden-6a-phenyl-2-tosyl-2,3,3b,4,5,6,6a,7-octahydro-1H-pentaleno[1,2-c]pyrrol 234**



Entsprechend **AAV-10** wurde **209** (263.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 mL) umgesetzt,

um **234** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1 → 8:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 144.8 mg (0.31 mmol, 62%, (*E*)/(*Z*) 4.1:1.0) zu erhalten. Das Gemisch konnte mittels HPLC (Petrolether/EtOAc - 10:1) partiell getrennt werden.

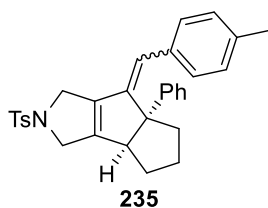
**(*E*)-Isomer**

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.37. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.82 – 7.73 (m, 2H), 7.36 – 7.32 (m, 2H), 7.27 – 7.24 (m, 4H), 7.19 – 7.13 (m, 1H), 7.07 – 7.02 (m, 3H), 6.97 – 6.92 (m, 2H), 6.14 (s, 1H), 4.36 – 4.21 (m, 2H), 4.17 – 4.04 (m, 2H), 2.95 – 2.84 (m, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.36 – 2.28 (m, 1H), 2.20 – 2.13 (m, 1H), 1.86 – 1.77 (m, 2H), 1.58 – 1.45 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 147.8, 146.9, 146.7, 144.5, 143.5, 135.5, 134.8, 129.9, 129.2, 128.7, 127.9, 127.4, 126.6, 126.0, 125.7, 121.6, 67.6, 60.2, 52.1, 50.0, 36.8, 30.8, 27.3, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2946 (w), 2864 (w), 1596 (w), 1492 (m), 1446 (m), 1343 (m), 1304 (m), 1290 (w), 1273 (w), 1161 (s), 1100 (m), 1068 (m), 1032 (m), 1017 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 490.1811, gef.: 490.1812.

**(*Z*)-Isomer**

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.37. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.69 – 7.63 (m, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.29 – 7.20 (m, 8H), 7.00 – 6.93 (m, 2H), 6.02 (s, 1H), 4.17 – 4.05 (m, 2H), 3.91 – 3.83 (m, 2H), 3.13 – 3.06 (m, 1H), 2.46 – 2.42 (m, 3H), 2.22 – 2.12 (m, 2H), 1.88 – 1.70 (m, 2H), 1.58 – 1.43 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 152.7, 148.9, 148.2, 143.5, 140.4, 137.7, 134.7, 129.8, 128.3, 128.3, 128.0, 127.3, 126.9, 126.0, 126.0, 121.7, 68.6, 54.8, 52.0, 51.2, 40.3, 29.6, 25.2, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2929 (w), 2864 (w), 1598 (w), 1493 (w), 1445 (w), 1345 (m), 1305 (w), 1291 (w), 1162 (s), 1100 (m), 1069 (w), 1033 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 490.1811, gef.: 490.1812.

**(7-(4-Methylbenzyliden)-6a-phenyl-2-tosyl-2,3,3b,4,5,6,6a,7-octahydro-1H-pentaleno[1,2-c]pyrrol 235**





Entsprechend **AAV-10** wurde **210** (270.9 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **235** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 193.3 mg (0.40 mmol, 80%, (E)/(Z) 5.9:1.0) zu erhalten. Das Gemisch konnte mittels HPLC (Petrolether/EtOAc - 10:1) partiell getrennt werden.

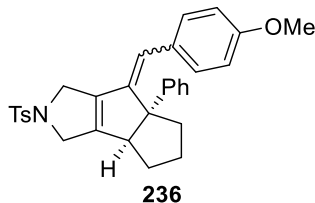
#### (E)-Isomer

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.32.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.80 – 7.73 (m, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 7.25 – 7.22 (m, 2H), 7.17 – 7.11 (m, 1H), 6.87 – 6.85 (m, 4H), 6.11 (s, 1H), 4.37 – 4.20 (m, 2H), 4.16 – 4.03 (m, 2H), 2.88 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.33 – 2.25 (m, 1H), 2.22 – 2.15 (m, 4H), 1.87 – 1.77 (m, 2H), 1.57 – 1.47 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.1, 146.9, 145.6, 144.6, 143.5, 136.5, 134.8, 132.6, 129.9, 129.2, 128.7, 128.7, 127.4, 126.0, 125.7, 121.5, 67.6, 60.2, 52.2, 50.0, 36.9, 30.9, 27.3, 21.6, 21.1 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3022 (w), 2945 (w), 2864 (w), 2255 (w), 1598 (w), 1510 (w), 1493 (w), 1446 (m), 1343 (s), 1304 (m), 1160 (s), 1099 (s), 1067 (m), 1017 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{SH}^+$ : 482.2148, gef.: 482.2146.

#### (Z)-Isomer

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.32.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 – 7.65 (m, 2H), 7.34 – 7.31 (m, 2H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 7.25 – 7.24 (m, 1H), 7.24 – 7.20 (m, 2H), 7.08 – 7.05 (m, 2H), 6.89 – 6.86 (m, 2H), 5.98 (s, 1H), 4.11 – 4.06 (m, 2H), 3.97 – 3.83 (m, 2H), 3.08 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.31 – 2.26 (m, 1H), 2.16 – 2.12 (m, 1H), 1.79 – 1.66 (m, 2H), 1.58 – 1.49 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.2, 148.3, 148.2, 143.4, 140.5, 136.6, 134.8, 134.7, 129.8, 128.7, 128.3, 128.1, 127.3, 126.0, 121.7, 68.6, 54.8, 52.1, 51.2, 40.3, 29.6, 25.2, 21.6, 21.2 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2949 (w), 2864 (w), 2252 (w), 1598 (w), 1510 (w), 1493 (w), 1446 (w), 1344 (m), 1305 (w), 1259 (w), 1160 (s), 1098 (m), 1067 (m), 1034 (m), 1017 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 504.1968, gef.: 504.1965.

**7-(4-Methoxybenzyliden)-6a-phenyl-2-tosyl-2,3,3b,4,5,6,6a,7-octahydro-1H-pentaleno[1,2-c]pyrrol 236**



Entsprechend **AAV-10** wurde **211** (278.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **236** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8:1  $\rightarrow$  5:1) als untrennbares Gemisch in Form eines farblosen Feststoffs, in einer Ausbeute von 184.0 mg (0.37 mmol, 74%, (*E*)/(*Z*) 7.0:1.0) zu erhalten.

**(*E*)-Isomer**

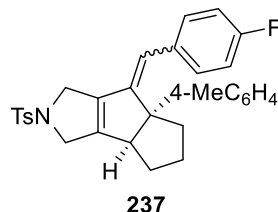
$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.38.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.80 – 7.74 (m, 2H), 7.37 – 7.31 (m, 2H), 7.30 – 7.24 (m, 4H), 7.18 – 7.13 (m, 1H), 6.90 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 6.59 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 6.09 (s, 1H), 4.34 – 4.20 (m, 2H), 4.15 (m, 2H), 3.70 (s, 3H), 2.88 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.35 – 2.25 (m, 1H), 2.23 – 2.15 (m, 1H), 1.88 – 1.77 (m, 2H), 1.60 – 1.47 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.3, 146.9, 146.4, 144.6, 144.3, 143.5, 134.8, 130.5, 129.9, 128.7, 128.2, 127.3, 126.0, 125.8, 121.1, 113.4, 67.5, 60.2, 55.1, 52.1, 50.0, 37.0, 30.9, 27.3, 21.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2949 (w), 2865 (w), 2256 (w), 1601 (w), 1573 (w), 1509 (m), 1493 (w), 1463 (w), 1445 (w), 1343 (m), 1304 (w), 1292 (w), 1250 (m), 1160 (s), 1100 (m), 1067 (w), 1032 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{SH}^+$ : 498.2097, gef.: 498.2096.

**(*Z*)-Isomer**

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.38.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 – 7.65 (m, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.31 – 7.24 (m, 4H), 7.18 – 7.13 (m, 1H), 6.93 – 6.87 (m, 2H), 6.83 – 6.77 (m, 2H), 5.95 (s, 1H), 4.15 – 4.02 (m, 2H), 3.95 – 3.86 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.08 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.23 – 2.11 (m, 2H), 1.77 – 1.67 (m, 2H), 1.57 – 1.47 (m, 1H), 1.47 – 1.39 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.6, 151.9, 148.3, 147.9, 143.5, 140.5, 134.7, 130.2, 129.8, 129.4, 128.3, 127.3, 126.0, 125.8, 121.3, 113.4, 68.6, 55.3, 54.8, 52.1, 51.2, 40.3, 29.7, 25.3, 21.5 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2947 (w), 2864 (w), 2256 (w), 1602 (w),

1573 (w), 1509 (m), 1493 (w), 1463 (w), 1445 (w), 1343 (m), 1304 (w), 1292 (w), 1250 (m), 1160 (s), 1100 (m), 1067 (w), 1032 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 520.1917, gef.: 520.1911.

**7-(4-Fluorbenzyliden)-6a-(*p*-tolyl)-2-tosyl-2,3,3b,4,5,6,6a,7-octahydro-1H-pentaleno[1,2-*c*]pyrrol **237****



Entsprechend **AAV-10** wurde **220** (279.9 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) 6 h umgesetzt, um **237** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 178.0 mg (0.36 mmol, 71%, (*E*)/(*Z*) 6.3:1.0) zu erhalten. Das Gemisch konnte mittels HPLC (Petrolether/EtOAc - 10:1) getrennt werden.

**(*E*)-Isomer**

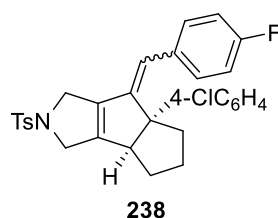
$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.28.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.86 – 7.70 (m, 2H), 7.37 – 7.28 (m, 2H), 7.17 – 7.10 (m, 2H), 7.08 – 7.01 (m, 2H), 6.98 – 6.89 (m, 2H), 6.78 – 6.68 (m, 2H), 6.09 (s, 1H), 4.37 – 4.20 (m, 2H), 4.18 – 4.01 (m, 2H), 2.85 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.33 – 2.19 (m, 4H), 2.15 – 2.04 (m, 1H), 1.87 – 1.73 (m, 2H), 1.60 – 1.42 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.4 (d,  $J = 247.3$  Hz), 147.9, 146.6 (d,  $J = 2.2$  Hz), 144.3, 143.7, 143.6, 135.6, 134.7, 131.8 (d,  $J = 3.3$  Hz), 130.8 (d,  $J = 7.8$  Hz), 129.9, 129.4, 127.4, 125.5, 120.2, 114.8 (d,  $J = 21.3$  Hz), 67.2, 60.2, 52.2, 50.0, 36.7, 30.8, 27.3, 21.6, 20.9 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -115.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2946 (m), 2865 (w), 2258 (w), 1619 (w), 1598 (m), 1507 (s), 1449 (w), 1402 (w), 1343 (s), 1305 (m), 1290 (w), 1272 (w), 1225 (m), 1159 (s), 1100 (s), 1067 (m), 1018 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{FNO}_2\text{SH}^+$ : 500.2054, gef.: 500.2040.

**(*Z*)-Isomer**

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.28.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 – 7.62 (m, 2H), 7.36 – 7.28 (m, 2H), 7.12 – 7.05 (m, 4H), 6.98 – 6.91 (m, 4H), 5.94 (s, 1H), 4.13 – 4.06 (m, 2H),

3.86 – 3.79 (m, 2H), 3.07 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.18 – 2.06 (m, 2H), 1.79 – 1.64 (m, 2H), 1.52 – 1.36 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.8 (d,  $J = 246.1$  Hz), 153.0, 149.4, 145.1, 143.5, 140.0, 135.6, 134.7, 133.8 (d,  $J = 3.4$  Hz), 129.8 (d,  $J = 7.2$  Hz), 129.8, 129.0, 127.3, 125.8, 120.2, 114.9 (d,  $J = 21.4$  Hz), 68.3, 54.8, 51.8, 51.2, 40.2, 29.5, 25.3, 21.6, 20.9 ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -115.3 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3023 (w), 2948 (w), 2865 (w), 2255 (w), 1635 (w), 1598 (m), 1505 (s), 1450 (w), 1404 (w), 1344 (m), 1305 (w), 1293 (w), 1222 (m), 1160 (s), 1097 (m), 1067 (m), 1039 (m), 1017 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{FNO}_2\text{SH}^+$ : 500.2054, gef.: 500.2057.

**6a-(4-Chlorphenyl)-7-(4-fluorbenzyliden)-2-tosyl-2,3,3b,4,5,6,6a,7-octahydro-1H-pentaleno[1,2-c]pyrrol 238**



Entsprechend **AAV-10** wurde **228** (290.1 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) 6 h umgesetzt, um **238** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 186.7 mg (0.36 mmol, 72%, (*E*)/(*Z*) 6.0:1) zu erhalten. Das Gemisch konnte mittels HPLC (Petrolether/EtOAc - 10:1) getrennt werden.

**(*E*)-Isomer**

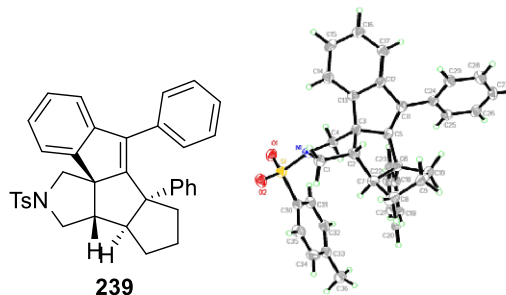
$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.21.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.82 – 7.73 (m, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.22 – 7.14 (m, 4H), 6.93 – 6.85 (m, 2H), 6.81 – 6.70 (m, 2H), 6.09 (s, 1H), 4.34 – 4.21 (m, 2H), 4.16 – 4.05 (m, 2H), 2.89 – 2.79 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.28 – 2.19 (m, 1H), 2.16 – 2.07 (m, 1H), 1.86 – 1.76 (m, 2H), 1.60 – 1.46 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.5 (d,  $J = 247.9$  Hz), 147.7, 146.0 (d,  $J = 2.0$  Hz), 145.3, 144.3, 143.6, 134.8, 131.9, 131.5 (d,  $J = 3.5$  Hz), 130.6 (d,  $J = 7.9$  Hz), 129.9, 128.8, 127.4, 127.1, 120.5, 114.9 (d,  $J = 21.5$  Hz), 67.0, 60.2, 52.1, 49.9, 36.9, 30.7, 27.3, 21.6 ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -114.7 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2949 (w), 2866 (w), 1599 (w), 1506 (m), 1492 (m), 1465 (w), 1450 (w), 1399 (w), 1343 (m), 1305 (w), 1224 (m), 1159 (s), 1096 (m),

1066 (m), 1013 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{FCINO}_2\text{SH}^+$ : 520.1508, gef.: 520.1495.

**(Z)-Isomer**

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.21. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.71 – 7.64 (m, 2H), 7.35 – 7.31 (m, 2H), 7.25 – 7.21 (m, 2H), 7.16 – 7.11 (m, 2H), 6.99 – 6.91 (m, 4H), 5.91 (s, 1H), 4.14 – 4.08 (m, 2H), 3.88 – 3.77 (m, 2H), 3.09 – 3.02 (m, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.15 – 2.07 (m, 2H), 1.79 – 1.66 (m, 2H), 1.57 – 1.51 (m, 1H), 1.49 – 1.39 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.9 (d,  $J = 246.7$  Hz), 152.9, 149.0, 146.6, 143.6, 140.1, 134.7, 133.5 (d,  $J = 3.4$  Hz), 131.9, 129.8 (d,  $J = 7.7$  Hz), 129.8, 128.4, 127.3, 127.3, 120.6, 115.0 (d,  $J = 21.4$  Hz), 68.1, 54.8, 51.7, 51.1, 40.1, 29.6, 25.2, 21.6 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -115.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2950 (w), 2866 (w), 1599 (w), 1506 (m), 1492 (m), 1451 (w), 1399 (w), 1346 (m), 1305 (w), 1223 (m), 1163 (s), 1094 (m), 1057 (w), 1014 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{FCINO}_2\text{SH}^+$ : 520.1508, gef.: 520.1494.

**8,8b-Diphenyl-2-tosyl-2,3,8b,9,10,11,11a,11b-octahydro-1H-indeno-[1',2':2,3]pentaleno-[1,2-c]pyrrol 239**

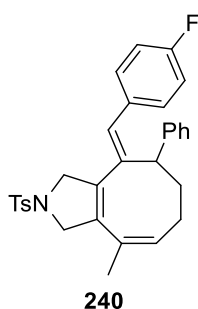


Entsprechend **AAV-10** wurde **212** (301.9 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) 6 h umgesetzt, um **239** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1  $\rightarrow$  8:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 173.2 mg (0.32 mmol, 64%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (PE/EA: 8:1) 0.27. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.52 – 7.46 (m, 2H), 7.46 – 7.40 (m, 2H), 7.36 – 7.28 (m, 5H), 7.27 – 7.20 (m, 5H), 7.16 – 7.07 (m, 3H), 7.04 – 6.98 (m, 1H), 3.78 – 3.71 (m, 1H), 3.53 – 3.39 (m, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.32 – 2.25 (m, 1H), 2.06 – 1.94 (m, 1H), 1.78 – 1.65 (m, 2H), 1.59 – 1.51 (m, 2H), 1.29 – 1.20 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  154.3, 150.7, 148.7, 146.1, 143.0, 137.8, 134.9, 133.0, 129.7, 128.7, 128.5, 128.4,

127.8, 127.5, 127.3, 126.6, 125.8, 125.8, 121.9, 120.7, 69.4, 68.1, 58.1, 53.4, 53.3, 51.6, 41.2, 33.9, 26.0, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3060 (w), 3023 (w), 2939 (w), 2863 (w), 2255 (w), 1598 (w), 1491 (m), 1457 (w), 1445 (m), 1345 (m), 1304 (w), 1290 (w), 1211 (w), 1162 (s), 1120 (m), 1095 (m), 1026 (m), 1015 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>36</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>SH<sup>+</sup>: 544.2305, gef.: 544.2293.

**7-(4-Fluorbenzyliden)-3a-methyl-6a-phenyl-2-tosyl-2,3,3a,5,6,6a,7,7a-octahydro-1H-pentaleno[1,2-c]pyrrol 240**



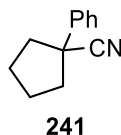
Entsprechend **AAV-10** wurde **233** (111.9 mg, 0.20 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (14.5 mg, 0.02 mmol, 10 mol%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mL) bei 50 °C 22 h umgesetzt, um **240** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 21.8 mg (0.04 mmol, 22%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.26. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.77 – 7.70 (m, 2H), 7.42 – 7.35 (m, 2H), 7.25 – 7.20 (m, 4H), 7.19 – 7.13 (m, 1H), 6.85 – 6.78 (m, 2H), 6.71 – 6.64 (m, 2H), 6.31 (s, 1H), 6.22 – 6.17 (m, 1H), 4.30 – 4.21 (m, 1H), 4.19 – 4.10 (m, 1H), 3.96 – 3.87 (m, 1H), 3.87 – 3.78 (m, 2H), 2.49 (s, 3H), 2.47 – 2.42 (m, 2H), 2.34 – 2.22 (m, 1H), 1.82 – 1.72 (m, 1H), 0.92 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  161.2 (d, *J* = 246.6 Hz), 143.7, 143.6, 136.7 (d, *J* = 1.3 Hz), 136.0, 133.6, 133.4 (d, *J* = 3.3 Hz), 130.2, 129.8, 129.4, 129.4, 129.3 (d, *J* = 7.8 Hz), 128.3, 128.2, 127.7, 127.0, 126.0, 114.9 (d, *J* = 21.4 Hz), 58.6, 57.3, 52.5, 31.5, 31.2, 21.5, 12.1 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -115.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3052 (w), 2928 (w), 2849 (w), 1599 (w), 1505 (m), 1444 (w), 1345 (m), 1305 (w), 1290 (w), 1224 (m), 1160 (s), 1097 (m), 1069 (m), 1016 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>FNO<sub>2</sub>SH<sup>+</sup>: 500.2054, gef.: 500.2053.

## 10.4 Cycloisomerisierung von Cyclopentylenestern

### 10.4.1 Darstellung der Eninester

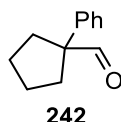
#### 1-Phenylcyclopentan-1-carbonitril **241**



Entsprechend **AAV-4** wurde NaH (60% in Mineralöl, 4.40 g, 110.00 mmol, 2.20 Äq.) in DMSO (50 mL) mit Benzylcyanid **194** (5.75 mL, 50.00 mmol, 1.00 Äq.) und 1,4-Dibrombutan (6.49 mL, 55.00 mmol, 1.10 Äq.) in Et<sub>2</sub>O (13.65 mL) versetzt, um **241** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 6.02 g (35.14 mmol, 70%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.54. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.49 – 7.42 (m, 2H), 7.42 – 7.34 (m, 2H), 7.34 – 7.27 (m, 1H), 2.52 – 2.43 (m, 2H), 2.13 – 1.88 (m, 6H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 139.9, 128.9, 127.8, 126.0, 124.4, 47.8, 40.5, 24.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3061 (w), 3030 (w), 2964 (m, br), 2876 (w), 2232 (w), 1600 (w), 1494 (m), 1448 (m), 1317 (w), 1236 (w), 1071 (w), 1032 (w), 1001 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NNa<sup>+</sup>: 194.0940, gef.: 194.0942.

#### 1-Phenylcyclopentan-1-carbaldehyd **242**

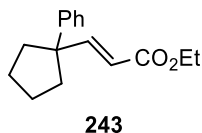


Nach **AAV-5** wurde **241** (2.57 g, 15.00 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25.7 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 37.5 mL, 37.50 mmol, 2.50 Äq) versetzt, um **242** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 2.40 g (13.80 mmol, 92%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.42. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.41 (s, 1H), 7.39 – 7.32 (m, 2H), 7.29 – 7.24 (m, 3H), 2.56 – 2.48 (m, 2H), 1.93 – 1.84 (m, 2H), 1.82 – 1.59 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 200.7, 140.4, 128.8, 127.7, 127.2, 63.7, 32.4, 24.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2952 (m, br), 2871 (w), 2797 (w), 2714 (w), 1719 (s), 1599 (w),

1492 (m), 1447 (m), 1384 (w), 1075 (w), 1021 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI, 70 eV, m/z) ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}^+$ : 174.1045, gef.: 174.1043.

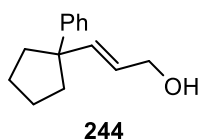
**Ethyl-(E)-3-(1-phenylcyclopentyl)acrylat 243**



Entsprechend **AAV-6** wurde NaH (60% in Mineralöl, 0.74 g, 18.53 mmol, 1.09 Äq.) in THF (36 mL) mit Triethylphosphonacetat (4.01 mL, 20.23 mmol, 1.19 Äq.) und **242** (2.96 g, 17.00 mmol, 1.00 Äq.) versetzt, um **243** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 20:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 3.06 g, (12.51 mmol, 74%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.40.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.35 – 7.17 (m, 5H), 7.07 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H), 5.61 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H), 4.15 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.17 – 1.97 (m, 4H), 1.82 – 1.67 (m, 4H), 1.26 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.1, 156.0, 145.4, 128.4, 127.1, 126.4, 118.4, 60.3, 53.8, 37.2, 23.1, 14.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2958 (m), 2874 (w), 1713 (s), 1644 (m), 1494 (w), 1446 (w), 1366 (w), 1308 (m), 1269 (m), 1174 (s), 1095 (w), 1036 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Na}^+$ : 267.1356, gef.: 267.1354.

**(E)-3-(1-Phenylcyclopentyl)prop-2-en-1-ol 244**



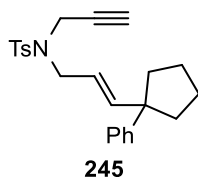
Nach **AAV-7** wurde **243** (3.05 g, 12.50 mmol, 1.00 Äq.) in THF (31 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 31 mL, 31.00 mmol, 2.50 Äq.) versetzt, um **244** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  - 5:1  $\rightarrow$   $\text{Et}_2\text{O}$ ) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 2.53 g (12.50 mmol, 100%) zu isolieren.

$R_f$  (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  - 5:1) 0.21.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.34 – 7.26 (m, 4H), 7.22 – 7.13 (m, 1H), 5.81 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H), 5.48 (dt,  $J = 15.6$  Hz, 5.9 Hz, 1H), 4.08 (dd,  $J = 5.8$  Hz, 0.9 Hz, 2H), 2.09 – 1.91 (m, 4H), 1.79 – 1.65 (m, 4H), 1.35 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.4, 140.7, 128.1, 126.9, 125.9, 125.8, 63.9, 53.1, 37.4, 23.1 ppm. **IR**



(ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3299 (w, br), 3056 (w), 3023 (w), 2952 (m), 2871 (m), 1663 (w), 1598 (w), 1493 (m), 1446 (m), 1332 (w), 1229 (w), 1084 (m), 1067 (m), 1003 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>ONa<sup>+</sup>: 225.1250, gef.: 225.1250.

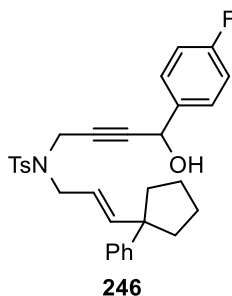
**(E)-4-Methyl-N-(3-(1-phenylcyclopentyl)allyl)-N-(prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid 245**



Analog zu **AAV-8** wurde **90** (2.09 g, 10.00 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (3.54 g, 13.50 mmol, 1.35 Äq.) und der Alkohol **244** (1.74 g, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (40 mL) mit DIAD (2.07 mL, 10.50 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1 → 20:1) wurde das Enin **245** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 3.68 g (9.36 mmol, 94%) isoliert.

R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.38. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.72 – 7.70 (m, 2H), 7.30 – 7.20 (m, 6H), 7.20 – 7.14 (m, 1H), 5.80 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H), 5.21 (dt, *J* = 15.5 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.00 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.77 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.03 – 1.87 (m, 5H), 1.74 – 1.63 (m, 4H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  147.0, 144.7, 143.5, 136.1, 129.4, 128.2, 127.7, 126.8, 125.9, 120.3, 76.6, 73.6, 53.4, 48.6, 37.4, 35.6, 23.1, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3279 (w), 2956 (w), 2872 (w), 1598 (w), 1493 (w), 1446 (w), 1348 (m), 1306 (w), 1184 (w), 1160 (s), 1119 (w), 1093 (m), 1067 (w), 1034 (w), 1019 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 416.1655, gef.: 416.1656.

**(E)-N-(4-(4-Fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopentyl)allyl)benzolsulfonamid 246**

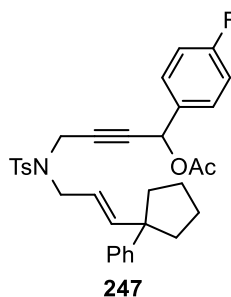


Entsprechend **AAV-1** wurde **245** (0.98 g, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) in THF (25 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.10 mL, 2.75 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Fluorbenzaldehyd (0.32 mL,

3.00 mmol, 1.20 Äq) versetzt, um **246** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1 → 3:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.21 g (2.34 mmol, 94%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.29. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.75 – 7.64 (m, 2H), 7.29 – 7.14 (m, 9H), 7.03 – 6.93 (m, 2H), 5.70 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 5.22 (dt, *J* = 15.4 Hz, 6.9 Hz, 1H), 5.10 (s, 1H), 4.09 (s, 2H), 3.83 – 3.66 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.01 (m, 4H), 1.72 – 1.58 (m, 5H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 162.6 (d, *J* = 247.2 Hz), 147.0, 144.9, 143.6, 136.1, 135.9 (d, *J* = 3.1 Hz), 129.4, 128.2 (d, *J* = 8.0 Hz), 128.2, 127.9, 126.7, 126.0, 120.0, 115.4 (d, *J* = 21.8 Hz), 85.1, 79.8, 63.5, 53.4, 48.9, 37.2 (d, *J* = 2.9 Hz), 35.9, 23.1, 21.5 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) -113.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3491 (w, br), 3031 (w), 2956 (w), 2872 (w), 1602 (w), 1507 (m), 1446 (w), 1346 (m), 1329 (m), 1306 (w), 1223 (m), 1186 (w), 1157 (s), 1119 (w), 1093 (m), 1065 (w), 1017 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>FNO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 540.1979, gef.: 540.1979.

**(*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopentyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-but-2-in-1-ylacetat **247****

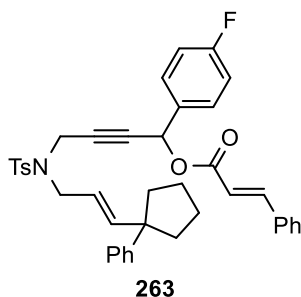


Nach **AAV-2** wurde **246** (1.19 g, 2.30 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10.6 mL) gelöst, mit DMAP (14.0 mg, 0.115 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.33 mL, 3.45 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.48 mL, 3.45 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **247** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1 → 5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.15 g (2.05 mmol, 89%) und zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.28. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.70 – 7.62 (m, 2H), 7.30 – 7.14 (m, 9H), 7.03 – 6.93 (m, 2H), 6.11 (s, 1H), 5.70 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 5.20 (dt, *J* = 15.4 Hz, 7.0 Hz, 1H), 4.20 – 4.00 (m, 2H), 3.82 – 3.64 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.01 (s, 3H), 1.98 – 1.82 (m, 4H), 1.72 – 1.58 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 162.9 (d, *J* = 248.4 Hz), 146.9, 144.9, 143.5, 135.8, 132.6 (d, *J* = 3.2 Hz), 129.5 (d, *J* = 7.3 Hz), 129.5,

128.2, 127.7, 126.7, 126.0, 120.1, 115.5 (d,  $J = 21.8$  Hz), 82.0, 80.3, 64.5, 53.3, 48.8, 37.3 (d,  $J = 0.8$  Hz), 35.9, 23.1, 21.5, 20.9 ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -112.2 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2958 (w), 2873 (w), 2253 (w), 1740 (m), 1605 (w), 1510 (m), 1494 (w), 1446 (w), 1424 (w), 1368 (w), 1348 (m), 1306 (w), 1221 (s), 1159 (s), 1093 (m), 1065 (w), 1015 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 582.2085, gef.: 582.2084.

**1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-((*E*)-3-(1-phenylcyclopentyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-but-2-in-1-ylcinnamat **263**<sup>[91]</sup>**

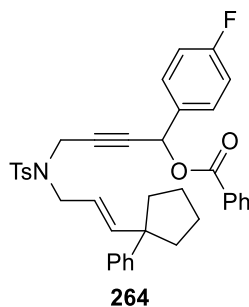


Eine Lösung des Alkohols **246** (0.90 g, 1.73 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (17.3 mL) wurde mit DMAP (21.1 mg, 0.17 mmol, 0.10 Äq.) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zimtsäurechlorid (0.43 g, 2.60 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.72 mL, 5.20 mmol, 3.00 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von demineralisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  (6 mL) wurde die organische Phase abgetrennt, mit wässriger NaCl-Lösung (6 mL) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1 → 5:1) wurde das gewünschte Produkt **263** als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.07 g (1.66 mmol, 96%) isoliert.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.41.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.71 – 7.64 (m, 3H), 7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.41 – 7.37 (m, 3H), 7.31 – 7.26 (m, 2H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 7.21 – 7.12 (m, 5H), 7.04 – 6.97 (m, 2H), 6.37 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 6.25 (s, 1H), 5.73 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H), 5.21 (dt,  $J = 15.3$  Hz, 7.0 Hz, 1H), 4.19 – 4.06 (m, 2H), 3.82 – 3.69 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 1.99 – 1.84 (m, 4H), 1.71 – 1.58 (m, 4H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.4, 162.9 (d,  $J = 248.2$  Hz), 146.9, 146.1, 145.0, 143.5, 135.8, 134.1, 132.6 (d,  $J = 3.2$  Hz), 130.7, 129.5 (d,  $J = 8.2$  Hz), 129.5, 129.0, 128.2, 128.2, 127.7, 126.7, 125.9, 120.1, 117.1, 115.6 (d,  $J = 21.6$  Hz), 82.1, 80.5, 64.6, 53.3, 48.8, 37.3, 37.3, 36.0, 23.1, 21.5 ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -112.3 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3060 (w), 3029 (w), 2957 (w), 2872 (w),

1712 (m), 1635 (m), 1604 (w), 1578 (w), 1509 (m), 1495 (w), 1449 (w), 1422 (w), 1348 (m), 1333 (m), 1305 (w), 1280 (w), 1228 (m), 1201 (w), 1155 (s), 1093 (m), 1070 (w), 1017 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 670.2398, gef.: 670.2397.

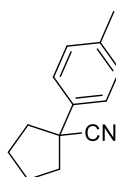
**(E)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopentyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-but-2-in-1-ylbenzoat 264**



Nach **AAV-2** wurde **246** (0.90 g, 1.73 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.73 mL) gelöst, mit DMAP (10.6 mg, 0.09 mmol, 0.05 Äq.), Benzoessäureanhydrid (0.59 g, 2.60 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.36 mL, 2.60 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **264** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc 8:1  $\rightarrow$  5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.02 g (1.64 mmol, 95%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.40.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.03 – 7.94 (m, 2H), 7.69 – 7.62 (m, 2H), 7.62 – 7.55 (m, 1H), 7.46 – 7.40 (m, 2H), 7.32 – 7.26 (m, 2H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 7.18 – 7.10 (m, 5H), 7.04 – 6.97 (m, 2H), 6.35 (s, 1H), 5.71 (d,  $J = 15.5$  Hz, 1H), 5.20 (dt,  $J = 15.3$  Hz, 7.0 Hz, 1H), 4.19 – 4.06 (m, 2H), 3.81 – 3.68 (m, 2H), 2.27 (s, 3H), 1.95 – 1.81 (m, 4H), 1.68 – 1.56 (m, 4H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.1, 163.0 (d,  $J = 248.6$  Hz), 146.9, 145.1, 143.5, 135.8, 133.5, 132.6 (d,  $J = 3.1$  Hz), 129.8, 129.5 (d,  $J = 8.3$  Hz), 129.5, 128.5, 128.2, 127.7, 126.7, 125.9, 120.1, 115.6 (d,  $J = 21.8$  Hz), 82.1, 80.6, 65.1, 53.3, 48.8, 37.3, 37.3, 35.9, 23.0, 21.4 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -112.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3061 (w), 3032 (w), 2956 (w), 2871 (w), 1720 (s), 1654 (w), 1601 (m), 1509 (m), 1493 (w), 1450 (w), 1422 (w), 1348 (m), 1329 (m), 1317 (m), 1250 (s), 1228 (m), 1158 (s), 1091 (s), 1068 (m), 1025 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 644.2241, gef.: 644.2230.

**1-(*p*-Tolyl)cyclopentan-1-carbonitril 249**

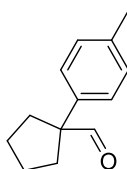


**249**

Entsprechend **AAV-4** wurde NaH (60% in Mineralöl, 2.64 g, 66.00 mmol, 2.20 Äq.) in DMSO (30 mL) mit 4-Methylbenzylcyanid **213** (3.97 mL, 30.00 mmol, 1.00 Äq.) und 1,4-Dibrombutan (3.64 mL, 33.00 mmol, 1.10 Äq.) in Et<sub>2</sub>O (8.2 mL) versetzt, um **249** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1 → 10:1) als gelbliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4.70 g (25.39 mmol, 85%) zu erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.37 – 7.29 (m, 2H), 7.20 – 7.15 (m, 2H), 2.51 – 2.39 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.10 – 1.98 (m, 4H), 1.98 – 1.86 (m, 2H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 137.5, 136.9, 129.5, 125.9, 124.6, 47.4, 40.5, 24.2, 21.0 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3027 (w), 2962 (m), 2875 (m), 2231 (w), 1513 (m), 1452 (m), 1378 (w), 1314 (w), 1261 (w), 1235 (w), 1193 (w), 1120 (w), 1040 (w), 1021 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, m/z) ber. für C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NNa<sup>+</sup>: 208.1097, gef.: 208.1097.

**1-(*p*-Tolyl)cyclopentan-1-carbaldehyd 250**



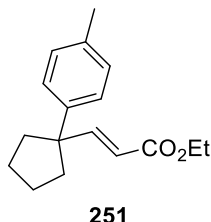
**250**

Nach **AAV-5** wurde **249** (3.71 g, 20.00 mmol, 1.00 Äq) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (34 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 50 mL, 50.00 mmol, 2.50 Äq) versetzt, um **250** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 3.13 g (16.60 mmol, 83%) zu isolieren.

R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.46. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.38 (s, 1H), 7.19 – 7.12 (m, 4H), 2.56 – 2.45 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.92 – 1.82 (m, 2H), 1.82 – 1.69 (m, 2H), 1.69 – 1.58 (m, 2H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 200.8, 137.3, 136.9, 129.5, 127.6, 63.3, 32.4, 24.2, 21.0 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3024 (w), 2949 (m), 2871 (w), 2796 (w),

2713 (w), 1720 (s), 1511 (m), 1452 (w), 1381 (w), 1261 (w), 1191 (w), 1133 (w), 1109 (w), 1043 (w), 1020 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ONa}^+$ : 211.1093, gef.: 211.1093.

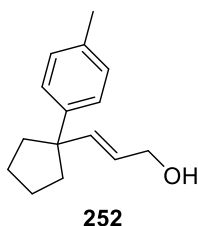
**Ethyl-(*E*)-3-(1-(*p*-tolyl)cyclopentyl)acrylat 251**



Entsprechend **AAV-6** wurde NaH (60% in Mineralöl, 0.72 g, 17.99 mmol, 1.09 Äq.) in THF (35 mL) mit Triethylphosphonacetat (3.90 mL, 19.64 mmol, 1.19 Äq.) und **250** (3.11 g, 16.50 mmol, 1.00 Äq.) versetzt, um **251** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4.26 g (16.50 mmol, 100%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.36. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.19 – 7.09 (m, 4H), 7.06 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H), 5.60 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H), 4.14 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.12 – 1.97 (m, 4H), 1.79 – 1.68 (m, 4H), 1.25 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.1, 156.2, 142.3, 135.9, 129.1, 127.0, 118.3, 60.2, 53.5, 37.2, 23.1, 20.9, 14.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2956 (m), 2873 (w), 1714 (s), 1644 (m), 1513 (w), 1454 (w), 1391 (w), 1366 (w), 1307 (m), 1268 (m), 1172 (s), 1119 (w), 1097 (w), 1037 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Na}^+$ : 281.1512, gef.: 281.1516.

**(*E*)-3-(1-(*p*-Tolyl)cyclopentyl)prop-2-en-1-ol 252**

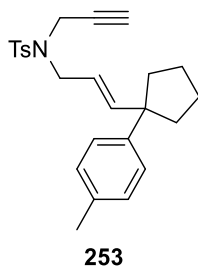


Nach **AAV-7** wurde **251** (3.98 g, 15.40 mmol, 1.00 Äq.) in THF (38.5 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 38.5 mL, 38.50 mmol, 2.50 Äq.) versetzt, um **252** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8:1  $\rightarrow$  5:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 2.09 g (9.67 mmol, 63%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.18. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.21 – 7.14 (m, 2H), 7.13 – 7.07 (m, 2H), 5.79 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H), 5.47 (dt,  $J = 15.6$  Hz, 5.9 Hz, 1H), 4.06 (d,

$J = 5.9$  Hz, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.08 – 1.88 (m, 4H), 1.78 – 1.63 (m, 4H), 1.37 – 1.30 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.4, 140.9, 135.3, 128.8, 126.8, 125.7, 63.9, 52.8, 37.5, 23.1, 20.9 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3305 (m, br), 3022 (w), 2952 (s), 2870 (m), 1662 (w), 1512 (m), 1453 (m), 1377 (w), 1190 (w), 1102 (w), 1074 (m), 1004 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ONa}^+$ : 239.1406, gef.: 239.1401.

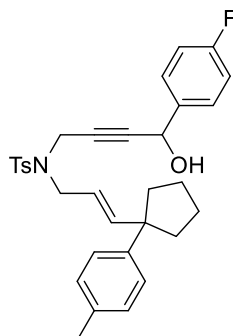
**(E)-4-Methyl-N-(prop-2-yn-1-yl)-N-(3-(1-(p-tolyl)cyclopentyl)allyl)benzolsulfonamid 253**



Analog zu **AAV-8** wurde **90** (1.05 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{PPh}_3$  (1.77 g, 6.75 mmol, 1.35 Äq.) und der Alkohol **252** (1.08 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) mit DIAD (1.03 mL, 5.25 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1  $\rightarrow$  20:1  $\rightarrow$  10:1) wurde das Enin **253** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.85 g (4.53 mmol, 91%) isoliert.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.10.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.73 – 7.66 (m, 2H), 7.30 – 7.23 (m, 2H), 7.15 – 7.04 (m, 4H), 5.78 (d,  $J = 15.5$  Hz, 1H), 5.20 (dt,  $J = 15.5$  Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.01 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 3.76 (d,  $J = 6.7$  Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.02 – 1.82 (m, 5H), 1.72 – 1.60 (m, 4H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.9, 144.0, 143.5, 136.1, 135.4, 129.4, 128.9, 127.7, 126.6, 120.1, 76.6, 73.5, 53.0, 48.6, 37.4, 35.6, 23.1, 21.5, 20.9 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3277 (w), 3023 (w), 2954 (m), 2871 (w), 1659 (w), 1598 (w), 1512 (w), 1494 (w), 1451 (w), 1401 (w), 1348 (s), 1306 (w), 1242 (w), 1185 (w), 1159 (s), 1120 (m), 1092 (m), 1070 (w), 1019 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 430.1811, gef.: 430.1811.

**(*E*)-*N*-(4-(4-Fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-(1-(*p*-tolyl)cyclopentyl)-allyl)benzolsulfonamid **254****



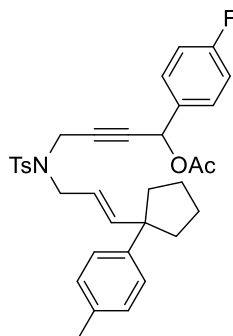
**254**

Entsprechend **AAV-1** wurde **253** (1.83 g, 4.50 mmol, 1.00 Äq.) in THF (45 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.98 mL, 4.95 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Fluorbenzaldehyd (0.58 mL, 5.40 mmol, 1.20 Äq) versetzt, um **254** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 2.34 g (4.40 mmol, 98%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.24. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 – 7.65 (m, 2H), 7.24 – 7.17 (m, 4H), 7.12 – 7.04 (m, 4H), 7.01 – 6.94 (m, 2H), 5.69 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 5.21 (dt, *J* = 15.3 Hz, 7.0 Hz, 1H), 5.10 (s, 1H), 4.14 – 4.03 (m, 2H), 3.80 – 3.69 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 1.96 – 1.84 (m, 4H), 1.77 (sbr, 1H), 1.69 – 1.59 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 162.6 (d, *J* = 247.2 Hz), 145.1, 143.9, 143.6, 136.1, 136.0 (d, *J* = 3.3 Hz), 135.5, 129.4, 128.9, 128.2 (d, *J* = 8.5 Hz), 127.9, 126.6, 119.9, 115.4 (d, *J* = 21.8 Hz), 85.1, 79.8, 63.5, 53.0, 48.9, 37.3, 37.3, 35.9, 23.1, 21.5, 20.9 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -113.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3499 (w, br), 2953 (w), 2871 (w), 1602 (w), 1507 (m), 1450 (w), 1425 (w), 1345 (m), 1327 (m), 1306 (m), 1222 (m), 1186 (w), 1155 (s), 1118 (m), 1091 (m), 1017 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>FNO<sub>3</sub>SN<sup>+</sup>: 554.2136, gef.: 554.2124.



**(E)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-N-(3-(1-(p-tolyl)cyclopentyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-but-2-in-1-ylacetat 255**

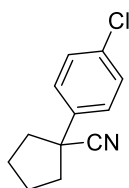


**255**

Nach **AAV-2** wurde **254** (2.34 g, 4.40 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20.24 mL) gelöst, mit DMAP (26.9 mg, 0.22 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.62 mL, 6.60 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.92 mL, 6.60 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **255** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 2.03 g (3.54 mmol, 81%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.27. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.69 – 7.64 (m, 2H), 7.24 – 7.15 (m, 4H), 7.11 – 7.06 (m, 4H), 7.01 – 6.94 (m, 2H), 6.12 (s, 1H), 5.69 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H), 5.25 – 5.12 (m, 1H), 4.17 – 4.05 (m, 2H), 3.77 – 3.65 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.95 – 1.85 (m, 4H), 1.71 – 1.59 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 162.9 (d, *J* = 248.5 Hz), 145.1, 143.9, 143.4, 135.9, 135.4, 132.6 (d, *J* = 3.0 Hz), 129.5 (d, *J* = 8.6 Hz), 129.4, 128.9, 127.7, 126.6, 119.9, 115.5 (d, *J* = 21.7 Hz), 82.0, 80.4, 64.5, 53.0, 48.8, 37.3, 37.3, 35.9, 23.1, 21.5, 20.9 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -112.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2953 (w), 2872 (w), 1741 (m), 1605 (w), 1510 (m), 1451 (w), 1423 (w), 1368 (m), 1349 (m), 1306 (w), 1220 (s), 1159 (s), 1120 (m), 1093 (m), 1015 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>FNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 596.2241, gef.: 596.2243.

**1-(4-Chlorphenyl)cyclopentan-1-carbonitril 256**

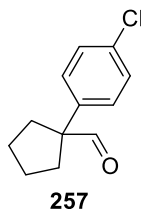


**256**

Entsprechend **AAV-4** wurde NaH (60% in Mineralöl, 2.64 g, 66.00 mmol, 2.20 Äq.) in DMSO (30 mL) mit 4-Chlorbenzylcyanid **221** (3.82 mL, 30.00 mmol, 1.00 Äq.) und 1,4-Dibrombutan (3.64 mL, 33.00 mmol, 1.10 Äq.) in Et<sub>2</sub>O (8.2 mL) versetzt, um **256** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1 → 10:1) als gelbliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 3.73 g (18.12 mmol, 60%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.52. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.42 – 7.31 (m, 4H), 2.54 – 2.41 (m, 2H), 2.09 – 1.98 (m, 4H), 1.98 – 1.88 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 138.4, 133.7, 129.0, 127.5, 124.0, 47.3, 40.5, 24.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2971 (w), 2878 (w), 2253 (w), 2234 (w), 1493 (m), 1453 (w), 1403 (w), 1097 (m), 1014 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClNNa<sup>+</sup>: 228.0550, gef.: 228.0542.

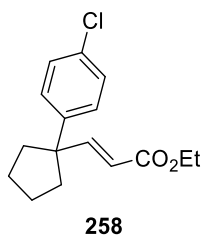
#### 1-(4-Chlorphenyl)cyclopentan-1-carbaldehyd **257**



Nach **AAV-5** wurde **256** (3.45 g, 18.00 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (29 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 42 mL, 42.00 mmol, 2.50 Äq) versetzt, um **257** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 3.23 g (15.47 mmol, 92%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.35. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.38 (s, 1H), 7.37 – 7.29 (m, 2H), 7.22 – 7.14 (m, 2H), 2.58 – 2.44 (m, 2H), 1.91 – 1.79 (m, 2H), 1.79 – 1.72 (m, 2H), 1.72 – 1.60 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 200.2, 138.8, 133.2, 129.0, 128.9, 63.3, 32.5, 24.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2956 (m), 2872 (w), 2800 (w), 2714 (w), 1722 (s), 1594 (w), 1492 (w), 1453 (w), 1401 (w), 1308 (w), 1232 (w), 1094 (m), 1052 (w), 1013 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClONa<sup>+</sup>: 231.0547, gef.: 231.0546.

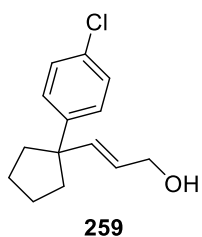
**Ethyl-(*E*)-3-(1-(4-chlorphenyl)cyclopentyl)acrylat **258****



Entsprechend **AAV-6** wurde NaH (60% in Mineralöl, 0.67 g, 16.79 mmol, 1.09 Äq.) in THF (32 mL) mit Triethylphosphonacetat (3.64 mL, 18.33 mmol, 1.19 Äq.) und **257** (3.21 g, 15.40 mmol, 1.00 Äq.) versetzt, um **258** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4.12 g (14.78 mmol, 96%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.55.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.30 – 7.25 (m, 2H), 7.23 – 7.18 (m, 2H), 7.03 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H), 5.58 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H), 4.15 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.12 – 1.96 (m, 4H), 1.80 – 1.69 (m, 4H), 1.26 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.9, 155.4, 143.8, 132.2, 128.5, 128.5, 118.8, 60.4, 53.4, 37.3, 23.1, 14.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2957 (m), 2874 (w), 1714 (s), 1645 (m), 1594 (w), 1492 (m), 1456 (w), 1399 (w), 1366 (w), 1308 (m), 1268 (m), 1174 (s), 1115 (w), 1093 (m), 1037 (m), 1013 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ClO}_2\text{Na}^+$ : 301.0966, gef.: 301.0961.

**(*E*)-3-(1-(4-Chlorphenyl)cyclopentyl)prop-2-en-1-ol **259****

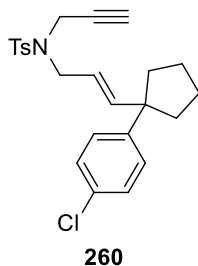


Nach **AAV-7** wurde **258** (4.12 g, 14.78 mmol, 1.00 Äq.) in THF (37 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 37 mL, 37.00 mmol, 2.50 Äq.) versetzt, um **259** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8:1 → 5:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 2.52 g (10.66 mmol, 72%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.19.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.28 – 7.18 (m, 4H), 5.78 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H), 5.45 (dt,  $J = 15.6$  Hz, 5.8 Hz, 1H), 4.09 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2H), 2.06 – 1.97 (m, 2H), 1.97 – 1.87 (m, 2H), 1.79 – 1.63 (m, 4H), 1.27 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  145.9, 140.1, 131.6, 128.4, 128.2, 126.3, 63.7, 52.8, 37.5, 23.0 ppm. **IR**

(ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3317 (m, br), 3029 (w), 2955 (s), 2872 (m), 1660 (w), 1492 (s), 1455 (m), 1400 (m), 1226 (w), 1093 (s), 1013 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClONa}^+$ : 259.0860, gef.: 259.0855.

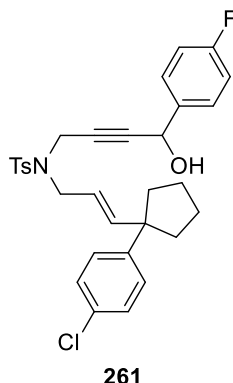
**(E)-N-(3-(1-(4-Chlorphenyl)cyclopentyl)allyl)-4-methyl-N-(prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid**  
**260**



Analog zu **AAV-8** wurde **90** (1.05 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{PPh}_3$  (1.77 g, 6.75 mmol, 1.35 Äq.) und der Alkohol **259** (1.18 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) mit DIAD (1.03 mL, 5.25 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1  $\rightarrow$  20:1  $\rightarrow$  10:1) wurde das Enin **260** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 2.08 g (4.87 mmol, 97%) isoliert.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.17.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.73 – 7.65 (m, 2H), 7.29 – 7.20 (m, 4H), 7.19 – 7.10 (m, 2H), 5.76 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H), 5.19 (dt,  $J = 15.5$  Hz, 6.9 Hz, 1H), 3.99 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 3.77 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.01 – 1.79 (m, 5H), 1.73 – 1.60 (m, 4H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  145.5, 144.1, 143.6, 136.0, 131.6, 129.5, 128.2, 128.2, 127.7, 120.8, 76.6, 73.7, 53.0, 48.5, 37.5, 35.7, 23.0, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3296 (w), 3032 (w), 2955 (m), 2872 (w), 1597 (w), 1492 (m), 1451 (w), 1399 (w), 1346 (s), 1306 (m), 1185 (w), 1158 (s), 1119 (m), 1091 (s), 1013 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{ClNO}_2\text{SNa}^+$ : 450.1265, gef.: 450.1265.

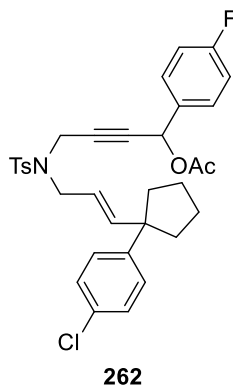
**(E)-N-(3-(1-(4-Chlorphenyl)cyclopentyl)allyl)-N-(4-(4-fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 261**



Entsprechend **AAV-1** wurde **260** (2.08 g, 4.87 mmol, 1.00 Äq) in THF (49 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 2.14 mL, 5.34 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Fluorbenzaldehyd (0.63 g, 5.84 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **261** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 2.53 g (4.59 mmol, 94%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.25. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.72 – 7.65 (m, 2H), 7.25 – 7.17 (m, 6H), 7.15 – 7.09 (m, 2H), 7.02 – 6.94 (m, 2H), 5.67 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H), 5.20 (dt, *J* = 15.4 Hz, 6.9 Hz, 1H), 5.12 (s, 1H), 4.14 – 4.01 (m, 2H), 3.81 – 3.69 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.95 – 1.82 (m, 4H), 1.78 (sbr, 1H), 1.69 - 1.61 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 162.6 (d, *J* = 247.2 Hz), 145.4, 144.2, 143.7, 136.0, 136.0 (d, *J* = 3.4 Hz), 131.7, 129.5, 128.3, 128.2 (d, *J* = 8.2 Hz), 128.2, 127.9, 120.6, 115.4 (d, *J* = 21.8 Hz), 85.2, 79.7, 63.6, 53.0, 48.8, 37.4, 37.3, 36.0, 23.0, 21.5 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -113.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3485 (w, br), 2956 (w), 2873 (w), 1603 (w), 1507 (m), 1492 (m), 1452 (w), 1425 (w), 1399 (w), 1345 (m), 1328 (m), 1306 (w), 1223 (m), 1186 (w), 1157 (s), 1118 (m), 1092 (s), 1013 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>ClFNO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 574.1589, gef.: 574.1588.

**(E)-4-((N-(3-(1-(4-Chlorphenyl)cyclopentyl)allyl)but-2-yn-1-yl)acetat 262**



Nach **AAV-2** wurde **261** (2.53 g, 4.59 mmol, 1.00 Äq) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (21.1 mL) gelöst, mit DMAP (28.0 mg, 0.23 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.65 mL, 6.89 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.96 mL, 6.89 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **262** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 2.58 g (4.34 mmol, 95%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.21. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.69 – 7.63 (m, 2H), 7.25 – 7.15 (m, 6H), 7.15 – 7.09 (m, 2H), 7.03 – 6.95 (m, 2H), 6.12 (s, 1H), 5.67 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 5.24 – 5.12 (m, 1H), 4.17 – 4.03 (m, 2H), 3.79 – 3.65 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.96 – 1.81 (m, 4H), 1.71 – 1.60 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 162.9 (d, *J* = 248.6 Hz), 145.4, 144.3, 143.5, 135.9, 132.5 (d, *J* = 3.1 Hz), 131.7, 129.5 (d, *J* = 8.2 Hz), 129.5, 128.3, 128.2, 127.7, 120.6, 115.6 (d, *J* = 21.7 Hz), 82.0, 80.3, 64.5, 53.0, 48.7, 37.4, 37.4, 36.0, 23.0, 21.5, 20.9 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -112.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2956 (w), 2873 (w), 1741 (m), 1605 (w), 1509 (m), 1492 (m), 1452 (w), 1424 (w), 1400 (w), 1368 (m), 1349 (m), 1306 (w), 1221 (s), 1159 (s), 1093 (m), 1013 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>ClFNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 616.1695, gef.: 616.1695.

### 10.4.2 Reaktionsoptimierung

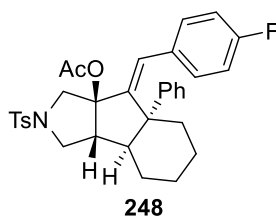
In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde das Eninacetat (0.20 mmol, 1.00 Äq.) in dem angegebenen Lösungsmittel gelöst, mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** versetzt und für die angegebene Zeit bei gegebener Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend über Kieselgel filtriert (Eluent:  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), konzentriert und mit  $\text{CDCl}_3$  (2 mL) und Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.10 mmol, 0.50 Äq.) als internem Standard versetzt. Die jeweilige Ausbeute wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie bestimmt.

### 10.4.3 Katalyseprodukte

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 11 (AAV-11)

In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde das Enin (0.50 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) gelöst und mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 8 h bei 50 °C gerührt und säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt, um das entsprechende annelierte Cyclohexan zu erhalten.

#### (*E*)-8-(4-Fluorbenzyliden)-7a-phenyl-2-tosyldecahydroindeno[1,2-*c*]pyrrol-8a(1H)-ylacetat **248**

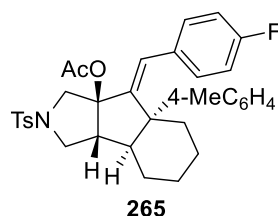


Entsprechend **AAV-11** wurde **247** (279.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **248** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/ $\text{EtOAc}$  - 10:1  $\rightarrow$  8:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 161.7 mg (0.29 mmol, 58%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/ $\text{EtOAc}$  - 10:1) 0.17.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.59 – 7.49 (m, 2H), 7.46 – 7.38 (m, 2H), 7.34 – 7.25 (m, 4H), 7.24 – 7.17 (m, 2H), 7.14 – 7.06 (m, 1H), 7.05 – 6.94 (m, 2H), 6.61 (s, 1H), 3.61 – 3.46 (m, 2H), 3.4 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 1H), 3.15 (dd,  $J$  = 12.9 Hz, 6.3 Hz,

1H), 3.03 (d,  $J = 10.6$  Hz, 1H), 2.47 – 2.34 (m, 4H), 2.23 – 2.05 (m, 1H), 1.89 – 1.66 (m, 2H), 1.67 – 1.34 (m, 6H), 1.34 – 1.16 (m, 1H), 1.16 – 0.94 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.6, 162.3 (d,  $J = 247.9$  Hz), 151.8, 143.4, 143.0, 133.6, 132.3 (d,  $J = 2.3$  Hz), 130.7 (d,  $J = 8.0$  Hz), 129.6, 129.4, 127.6, 127.5, 125.5, 122.8, 115.5 (d,  $J = 21.5$  Hz), 93.0, 54.0, 53.6, 51.9, 50.3, 50.2, 39.8, 26.4, 24.1, 21.6, 21.6, 21.4 ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -113.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3057 (w), 2930 (w), 2858 (w), 2256 (w), 1736 (m), 1600 (w), 1506 (m), 1472 (w), 1449 (w), 1369 (w), 1345 (m), 1304 (w), 1288 (w), 1239 (m), 1222 (s), 1159 (s), 1125 (w), 1091 (m), 1029 (m), 1015 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{FNO}_4\text{SNa}$ : 582.2085, gef.: 582.2082.

**(E)-8-(4-Fluorbenzyliden)-7a-(p-tolyl)-2-tosyldecahydroindeno[1,2-c]pyrrol-8a(1H)-ylacetat**  
**265**



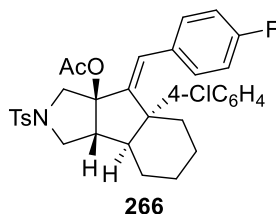
Entsprechend **AAV-11** wurde **255** (286.9 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **265** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 145.3 mg (0.25 mmol, 51%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.12.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.59 – 7.49 (m, 2H), 7.32 – 7.25 (m, 6H), 7.04 – 6.98 (m, 4H), 6.58 (s, 1H), 3.57 – 3.48 (m, 2H), 3.40 (d,  $J = 9.1$  Hz, 1H), 3.14 (dd,  $J = 12.9$  Hz, 6.3 Hz, 1H), 3.03 (d,  $J = 10.7$  Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.39 – 2.33 (m, 1H), 2.26 (s, 3H), 2.18 – 2.05 (m, 1H), 1.87 – 1.79 (m, 1H), 1.79 – 1.70 (m, 1H), 1.58 – 1.50 (m, 1H), 1.48 (s, 3H), 1.47 – 1.35 (m, 2H), 1.28 – 1.17 (m, 1H), 1.13 – 1.00 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.6, 162.3 (d,  $J = 247.6$  Hz), 151.9, 143.4, 139.5, 134.9, 133.6, 132.4 (d,  $J = 3.4$  Hz), 130.7 (d,  $J = 8.0$  Hz), 129.6, 129.3, 128.3, 127.5, 122.6, 115.5 (d,  $J = 21.4$  Hz), 93.1, 53.7, 52.0, 50.4, 50.3, 39.7, 26.4, 24.0, 21.6, 21.6, 21.4, 20.7 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet.  $^{19}\text{F}$  NMR (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -113.8 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2928 (w), 2859 (w), 2256 (w), 1736 (m), 1600 (w), 1507 (m), 1471 (w), 1449 (w), 1367 (w), 1346 (m), 1305 (w), 1289 (w),



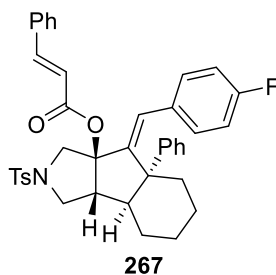
1222 (s), 1159 (s), 1091 (m), 1026 (s), 1015 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 596.2241, gef.: 596.2247.

**(E)-7a-(4-Chlorphenyl)-8-(4-Fluorbenzyliden)-2-tosyldecahydroindeno[1,2-c]pyrrol-8a(1H)-ylacetat 266**



Entsprechend **AAV-11** wurde **262** (279.1 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) für 22 h umgesetzt, um **266** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 167.0 mg (0.28 mmol, 56%) zu erhalten.

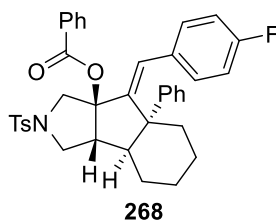
$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 7:1) 0.24.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.58 – 7.49 (m, 2H), 7.38 – 7.33 (m, 2H), 7.32 – 7.26 (m, 4H), 7.22 – 7.17 (m, 2H), 7.05 – 6.99 (m, 2H), 6.60 (s, 1H), 3.56 – 3.47 (m, 2H), 3.44 – 3.37 (m, 1H), 3.11 – 2.98 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.37 – 2.29 (m, 1H), 2.11 – 1.99 (m, 1H), 1.89 – 1.81 (m, 1H), 1.81 – 1.74 (m, 1H), 1.61 – 1.41 (m, 6H), 1.29 – 1.23 (m, 1H), 1.10 – 0.97 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.5, 162.4 (d,  $J = 248.1$  Hz), 151.3, 143.5, 141.4, 133.4, 132.0 (d,  $J = 3.5$  Hz), 131.3, 130.8, 130.7 (d,  $J = 8.0$  Hz), 129.6, 127.7, 127.5, 123.2, 115.6 (d,  $J = 21.4$  Hz), 93.0, 53.7, 53.5, 52.0, 50.1, 50.1, 39.7, 26.2, 24.0, 21.6, 21.5, 21.5 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -113.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2931 (w), 2860 (w), 2256 (w), 1737 (m), 1600 (w), 1507 (m), 1492 (m), 1471 (w), 1451 (w), 1399 (w), 1346 (m), 1305 (w), 1288 (w), 1223 (s), 1160 (s), 1093 (m), 1026 (m), 1012 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{ClFNO}_4\text{SNa}^+$ : 616.1695, gef.: 616.1682.

**8-((E)-4-Fluorbenzyliden)-7a-phenyl-2-tosyldecahydroindeno[1,2-c]pyrrol-8a(1H)-yl-cinnamat 267**


Entsprechend **AAV-11** wurde **263** (323.9 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **267** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1  $\rightarrow$  8:1) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 198.9 mg (0.31 mmol, 56%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.14.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.60 – 7.54 (m, 2H), 7.48 – 7.43 (m, 2H), 7.37 – 7.28 (m, 7H), 7.27 – 7.23 (m, 2H), 7.22 – 7.16 (m, 2H), 7.04 – 6.95 (m, 3H), 6.68 (s, 1H), 6.57 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 5.85 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 3.69 – 3.61 (m, 1H), 3.58 (d,  $J = 10.7$  Hz, 1H), 3.46 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 3.26 (d,  $J = 10.7$  Hz, 1H), 3.18 (dd,  $J = 12.9$  Hz, 6.3 Hz, 1H), 2.49 – 2.39 (m, 4H), 2.22 – 2.08 (m, 1H), 1.89 – 1.73 (m, 2H), 1.61 – 1.42 (m, 3H), 1.31 – 1.22 (m, 1H), 1.12 – 0.98 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.3, 162.3 (d,  $J = 248.0$  Hz), 152.0, 144.7, 143.4, 142.8, 134.1, 133.7, 132.3 (d,  $J = 3.3$  Hz), 130.8 (d,  $J = 8.0$  Hz), 130.4, 129.6, 129.5, 128.8, 128.1, 127.8, 127.6, 125.5, 122.9, 118.1, 115.6 (d,  $J = 21.5$  Hz), 93.3, 54.1, 53.6, 52.5, 50.5, 50.4, 40.0, 26.4, 24.1, 21.7, 21.6 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -113.5 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2930 (w), 2859 (w), 2258 (w), 1702 (m), 1634 (w), 1600 (w), 1507 (m), 1495 (w), 1470 (w), 1449 (w), 1345 (m), 1270 (m), 1245 (m), 1227 (w), 1204 (m), 1158 (s), 1091 (m), 1028 (m), 1013 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{FNO}_4\text{SH}^+$ : 648.2578, gef.: 648.2577.

**8-((E)-4-Fluorbenzyliden)-7a-phenyl-2-tosyldecahydroindeno[1,2-c]pyrrol-8a(1H)-ylbenzoat  
268**



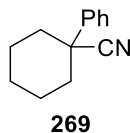
Entsprechend **AAV-11** wurde **264** (310.9 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **268** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1  $\rightarrow$  8:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 165.6 mg (0.27 mmol, 53%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.18.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.61 – 7.55 (m, 2H), 7.47 – 7.38 (m, 3H), 7.36 – 7.28 (m, 4H), 7.20 – 7.06 (m, 6H), 7.02 – 6.90 (m, 3H), 6.71 (s, 1H), 3.79 – 3.70 (m, 1H), 3.62 (d,  $J = 10.8$  Hz, 1H), 3.50 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H), 3.34 (d,  $J = 10.8$  Hz, 1H), 3.28 – 3.18 (m, 1H), 2.49 – 2.37 (m, 4H), 2.22 – 2.08 (m, 1H), 1.89 – 1.73 (m, 2H), 1.60 – 1.41 (m, 3H), 1.31 – 1.19 (m, 1H), 1.11 – 0.97 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.2, 162.3 (d,  $J = 248.1$  Hz), 151.9, 143.4, 142.8, 133.9, 133.0, 132.3 (d,  $J = 3.3$  Hz), 130.7 (d,  $J = 8.0$  Hz), 130.0, 129.6, 129.4, 129.3, 128.0, 127.9, 127.5, 125.5, 123.1, 115.6 (d,  $J = 21.4$  Hz), 93.6, 54.1, 53.7, 52.6, 50.4, 40.1, 26.4, 24.0, 21.7, 21.6 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -113.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  2930 (w), 2859 (w), 2257 (w), 1715 (m), 1600 (m), 1508 (m), 1494 (w), 1470 (w), 1450 (m), 1346 (m), 1316 (m), 1273 (m), 1248 (m), 1227 (m), 1159 (s), 1093 (s), 1070 (m), 1026 (m), 1014 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{FNO}_4\text{SH}^+$ : 622.2422, gef.: 622.2422.

## 10.5 Cycloisomerisierung von Cyclohexyleninestern

### 10.5.1 Darstellung des Eninacetats

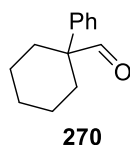
#### 1-Phenylcyclohexan-1-carbonitril **269**



Entsprechend **AAV-4** wurde NaH (60% in Mineralöl, 4.40 g, 110.00 mmol, 2.20 Äq.) in DMSO (50 mL) mit Benzylcyanid **194** (5.75 mL, 50.00 mmol, 1.00 Äq.) und 1,5-Dibrompentan (7.44 mL, 55.00 mmol, 1.10 Äq.) in Et<sub>2</sub>O (13.65 mL) versetzt, um **269** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4.36 g (23.50 mmol, 47%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.72. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.55 – 7.45 (m, 2H), 7.42 – 7.35 (m, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 1H), 2.16 (d, *J* = 11.8 Hz, 2H), 1.90 – 1.81 (m, 5H), 1.81 – 1.72 (m, 2H), 1.35 – 1.21 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 141.5, 128.9, 127.8, 125.6, 122.7, 44.4, 37.4, 25.0, 23.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3061 (w), 2934 (s), 2859 (m), 2232 (w), 1601 (w), 1496 (m), 1448 (s), 1355 (w), 1263 (w), 1186 (w), 1151 (w), 1083 (w), 1035 (w), 1012 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NNa<sup>+</sup>: 208.1097, gef.: 208.1093.

#### 1-Phenylcyclohexan-1-carbaldehyd **270**

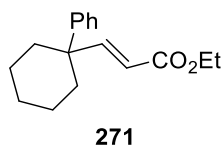


Nach **AAV-5** wurde **269** (4.35 g, 23.50 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 58.75 mL, 58.75 mmol, 2.50 Äq.) versetzt, um **270** nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 3.98 g (21.13 mmol, 90%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.46. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.37 (s, 1H), 7.41 – 7.26 (m, 5H), 2.37 – 2.24 (m, 2H), 1.90 – 1.80 (m, 2H), 1.70 – 1.63 (m, 2H), 1.63 – 1.55 (m, 1H), 1.53 – 1.43 (m, 2H), 1.36 – 1.29 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 202.4, 139.8, 128.9, 127.2, 127.1, 54.4, 31.3, 25.6, 22.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3435 (w), 304

3058 (w), 3024 (w), 2931 (m), 2855 (m), 2700 (w), 1720 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1446 (m), 1349 (w), 1259 (w), 1205 (w), 1141 (w), 1070 (w), 1016 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ONa}^+$ : 211.1092, gef.: 211.1099.

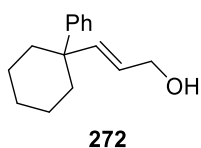
**Ethyl-(E)-3-(1-phenylcyclohexyl)acrylat 271**



Entsprechend **AAV-6** wurde NaH (60% in Mineralöl, 0.92 g, 22.89 mmol, 1.09 Äq.) in THF (44 mL) mit Triethylphosphonacetat (4.96 mL, 24.99 mmol, 1.19 Äq) und **270** (3.91 g, 21.00 mmol, 1.00 Äq.) versetzt, um **271** als gelbliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 5.43 g (21.00 mmol, 100%) zu erhalten.

**$^1\text{H}$  NMR** (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.37 – 7.29 (m, 4H), 7.23 – 7.15 (m, 1H), 6.98 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 5.63 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 4.15 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.12 – 2.02 (m, 2H), 1.97 – 1.86 (m, 2H), 1.61 – 1.39 (m, 6H), 1.26 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H) ppm.  **$^{13}\text{C}$  NMR** (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.1, 157.1, 144.7, 128.5, 126.9, 126.2, 119.3, 60.2, 44.6, 35.5, 26.1, 22.4, 14.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3057 (w), 2930 (m), 2857 (m), 1714 (s), 1643 (m), 1599 (w), 1495 (w), 1447 (m), 1391 (w), 1366 (w), 1305 (m), 1263 (s), 1202 (m), 1165 (s), 1132 (w), 1109 (w), 1096 (w), 1034 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Na}^+$ : 281.1512, gef.: 281.1512.

**(E)-3-(1-Phenylcyclohexyl)prop-2-en-1-ol 272**

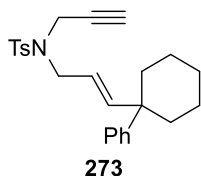


Nach **AAV-7** wurde **271** (5.43 g, 21.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (52.5 mL) mit DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan, 52.5 mL, 52.50 mmol, 2.50 Äq.) versetzt, um **272** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8:1  $\rightarrow$  5:1  $\rightarrow$  3:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 3.11 g (14.39 mmol, 69%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.14.  **$^1\text{H}$  NMR** (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.37 – 7.26 (m, 4H), 7.20 – 7.13 (m, 1H), 5.70 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H), 5.44 (dt,  $J = 15.8$  Hz, 5.9 Hz, 1H), 4.07 (d,  $J = 5.8$  Hz, 2H), 2.08 – 2.00 (m, 2H), 1.86 – 1.77 (m, 2H), 1.62 – 1.53 (m, 2H), 1.52 – 1.39 (m,

4H), 1.33 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  146.8, 142.1, 128.3, 126.8, 126.8, 125.7, 64.0, 43.8, 36.1, 26.3, 22.5 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3315 (w, br), 3086 (w), 3056 (w), 3030 (w), 2929 (s), 2855 (m), 1661 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1447 (m), 1221 (w), 1189 (w), 1096 (w), 1059 (w), 1013 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ONa}^+$ : 239.1406, gef.: 239.1406.

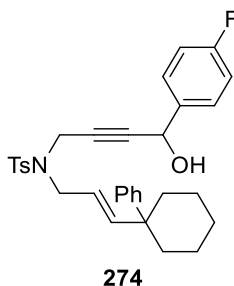
**(E)-4-Methyl-N-(3-(1-phenylcyclohexyl)allyl)-N-(prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid 273**



Analog zu **AAV-8** wurde **90** (2.09 g, 10.00 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{PPh}_3$  (3.54 g, 13.50 mmol, 1.35 Äq.) und der Alkohol **272** (2.16 g, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (40 mL) mit DIAD (2.07 mL, 10.50 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 20:1  $\rightarrow$  8:1) wurde das Enin **273** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 4.03 g (9.89 mmol, 99%) isoliert.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.24.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 – 7.66 (m, 2H), 7.30 – 7.24 (m, 6H), 7.22 – 7.12 (m, 1H), 5.70 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H), 5.19 (dt,  $J = 15.7$  Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.01 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 3.78 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.00 – 1.90 (m, 3H), 1.86 – 1.76 (m, 2H), 1.54 – 1.44 (m, 5H), 1.41 – 1.32 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  146.8, 145.9, 143.4, 136.1, 129.4, 128.3, 127.7, 126.6, 125.8, 121.5, 73.6, 48.8, 44.1, 36.1, 35.7, 26.2, 22.6, 21.5 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3280 (w), 2929 (m), 2855 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1446 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1158 (s), 1092 (m), 1063 (w), 1035 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 430.1811, gef.: 430.1811.

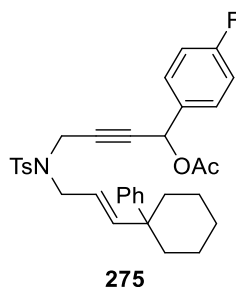
**(E)-N-(4-(4-Fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclohexyl)allyl)-benzolsulfonamid 274**



Entsprechend **AAV-1** wurde **273** (2.04 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 2.20 mL, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) und *p*-Fluorbenzaldehyd (0.64 mL, 6.00 mmol, 1.20 Äq) versetzt, um **274** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1 → 3:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 2.66 g (5.00 mmol, 100%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.18.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 – 7.66 (m, 2H), 7.31 – 7.14 (m, 9H), 7.02 – 6.94 (m, 2H), 5.60 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H), 5.19 (dt,  $J = 15.7$  Hz, 6.9 Hz, 1H), 5.10 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H), 4.09 (s, 2H), 3.81 – 3.69 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.99 – 1.86 (m, 2H), 1.82 – 1.69 (m, 3H), 1.52 – 1.42 (m, 5H), 1.42 – 1.32 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  162.6 (d,  $J = 247.2$  Hz), 146.7, 146.1, 143.6, 136.1, 136.0 (d,  $J = 3.3$  Hz), 129.4, 128.3, 128.2 (d,  $J = 8.5$  Hz), 127.9, 126.6, 125.8, 121.2, 115.4 (d,  $J = 21.5$  Hz), 85.1, 79.8, 63.5, 49.1, 44.1, 36.0, 35.9, 26.2, 22.6, 21.5 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -113.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3488 (w, br), 3059 (w), 2930 (m), 2856 (w), 1602 (w), 1507 (m), 1447 (w), 1345 (m), 1306 (w), 1222 (m), 1186 (w), 1156 (s), 1119 (w), 1092 (m), 1062 (w), 1015 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{FNO}_3\text{SNa}^+$ : 554.2136, gef.: 554.2133.

**(*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclohexyl)allyl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat **275****



Nach **AAV-2** wurde **274** (2.66 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (23 mL) gelöst, mit DMAP (30.5 mg, 0.25 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.71 mL, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (1.05 mL, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **275** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 2.80 g (4.88 mmol, 98%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.29.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 – 7.62 (m, 2H), 7.31 – 7.15 (m, 9H), 7.05 – 6.94 (m, 2H), 6.12 (s, 1H), 5.61 (d,  $J = 15.7$  Hz, 1H), 5.17 (dt,  $J = 15.6$  Hz, 7.0 Hz, 1H), 4.18 – 4.04 (m, 2H), 3.79 – 3.67 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.02 (s, 3H),

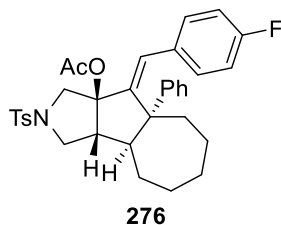
1.97 – 1.87 (m, 2H), 1.81 – 1.72 (m, 2H), 1.52 – 1.44 (m, 5H), 1.40 – 1.32 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.4, 162.9 (d,  $J = 248.3$  Hz), 146.8, 146.1, 143.4, 135.9, 132.6 (d,  $J = 3.4$  Hz), 129.5 (d,  $J = 8.4$  Hz), 129.5, 128.3, 127.7, 126.5, 125.8, 121.3, 115.5 (d,  $J = 21.8$  Hz), 82.0, 80.4, 64.5, 49.0, 44.0, 36.1, 35.9, 26.2, 22.6, 21.5, 20.9 ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -112.2 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3055 (w), 2930 (m), 2856 (w), 1741 (w), 1604 (w), 1509 (m), 1495 (w), 1447 (w), 1368 (w), 1349 (m), 1306 (w), 1261 (w), 1221 (s), 1159 (s), 1119 (w), 1093 (m), 1015 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 596.2241, gef.: 596.2243.

### 10.5.2 Reaktionsoptimierung

In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde das Eninacetat (0.20 mmol, 1.00 Äq.) in dem angegebenen Lösungsmittel gelöst, mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** versetzt und für die angegebene Zeit bei gegebener Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend über Kieselgel filtriert (Eluent:  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), konzentriert und mit  $\text{CDCl}_3$  (2 mL) und Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.10 mmol, 0.50 Äq.) als internem Standard versetzt. Die jeweilige Ausbeute wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie bestimmt.

### 10.5.3 Katalyseprodukt

**(E)-9-(4-Fluorbenzyliden)-8a-phenyl-2-tosyl-dodecahydro-9aH-azuleno[1,2-c]pyrrol-9a-ylacetat 276**



In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde das Enin **275** (286.9 mg, 0.50 mmol, 1 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) gelöst und mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 50 °C gerührt und säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/ $\text{EtOAc}$  – 10:1) aufgereinigt, um das



entsprechende annelierte Cycloheptan **276** in einer Ausbeute von 27% (76.7 mg, 0.13 mmol) zu erhalten.

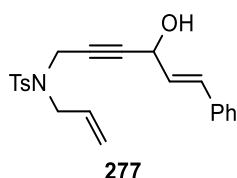
**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.19. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.65 – 7.58 (m, 2H), 7.33 – 7.29 (m, 2H), 7.28 – 7.24 (m, 3H), 7.20 – 7.16 (m, 2H), 7.07 – 7.00 (m, 4H), 6.78 (s, 1H), 3.71 – 3.58 (m, 2H), 3.53 (dd, *J* = 12.4 Hz, 5.9 Hz, 1H), 3.34 (dd, *J* = 10.0 Hz, 6.0 Hz, 1H), 3.07 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.30 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 1.81 – 1.74 (m, 1H), 1.70 – 1.62 (m, 1H), 1.62 – 1.56 (m, 1H), 1.52 (s, 3H), 1.50 – 1.36 (m, 5H), 1.13 – 1.93 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 168.9, 161.9 (d, *J* = 246.8 Hz), 150.2, 143.5, 137.5, 133.8, 133.0 (d, *J* = 3.4 Hz), 130.5, 130.1 (d, *J* = 7.9 Hz), 129.6, 128.0, 127.6, 127.2, 126.0, 115.0 (d, *J* = 21.4 Hz), 91.9, 58.7, 58.6, 50.8, 50.4, 49.3, 37.8, 32.1, 25.3, 22.7, 21.5, 21.3, 20.9 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -114.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3032 (w), 2931 (w), 2857 (w), 2256 (w), 1738 (m), 1600 (w), 1506 (m), 1452 (m), 1347 (m), 1305 (w), 1222 (s), 1158 (s), 1091 (m), 1063 (m), 1032 (m), 1015 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>FNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 596.2241, gef.: 596.2241.

## 11 Eisen-katalysierte Umlagerungsreaktionen

### 11.1 Allylische Umlagerung

#### 11.1.1 Darstellung des Eninacetats

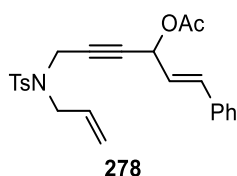
##### (*E*)-*N*-Allyl-*N*-(4-hydroxy-6-phenylhex-5-en-2-yn-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **277**



Entsprechend **AAV-1** wurde **91** (1.25 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 3.44 mL, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) und Zimtaldehyd (0.72 mL, 5.75 mmol, 1.15 Äq.) versetzt, um **277** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1 → 3:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.62 g (4.20 mmol, 85%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.11.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.81 – 7.69 (m, 2H), 7.38 – 7.31 (m, 4H), 7.31 – 7.22 (m, 3H), 6.61 – 6.52 (m, 1H), 6.06 (dd,  $J = 15.8$  Hz, 5.9 Hz, 1H), 5.84 – 5.68 (m, 1H), 5.37 – 5.17 (m, 2H), 4.85 – 4.73 (m, 1H), 4.18 (d,  $J = 1.6$  Hz, 2H), 3.84 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.69 (s,br, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.7, 136.2, 135.9, 132.0, 129.5, 128.7, 128.3, 127.9, 127.4, 126.7, 120.0, 84.6, 79.4, 62.6, 49.3, 36.1, 21.4 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3483 (w, br), 3028 (w), 2919 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1448 (w), 1345 (m), 1329 (m), 1259 (w), 1159 (s), 1091 (m), 1066 (w), 1018 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{SNa}$ : 404.1291, gef.: 404.1256.

##### (*E*)-6-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylhex-1-en-4-yn-3-ylacetat **278**



Nach **AAV-2** wurde **277** (1.56 g, 4.10 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (19 mL) gelöst, mit DMAP (25.0 mg, 0.21 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.58 mL, 6.15 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.86 mL, 6.15 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **278** nach säulenchromatographischer

Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 7:1 → 5:1) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.61 g (3.79 mmol, 93%) zu isolieren.

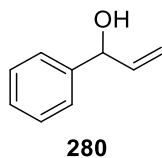
$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.32.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.37 – 7.27 (m, 5H), 7.25 – 7.21 (m, 2H), 6.61 (dd,  $J = 15.8$  Hz, 1.0 Hz, 1H), 6.00 (dd,  $J = 15.7$  Hz, 6.5 Hz, 1H), 5.81 – 5.69 (m, 2H), 5.34 – 5.22 (m, 2H), 4.20 (s, 2H), 3.89 – 3.76 (m, 2H), 2.29 (s, 3H), 2.07 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.5, 143.6, 136.0, 135.5, 134.6, 131.9, 129.6, 128.7, 128.6, 127.8, 126.9, 123.3, 120.0, 81.4, 80.1, 63.9, 49.2, 36.2, 21.4, 21.0 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3028 (w), 2921 (w), 1738 (m), 1645 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1369 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1223 (s), 1160 (s), 1120 (w), 1092 (m), 1060 (w), 1015 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{SNa}$ : 446.1396, gef.: 446.1345.

### 11.1.2 Darstellung von Allylacetaten

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 12 (AAV-12)<sup>[103]</sup>

Der entsprechende Aldehyd (1.00 Äq.) in THF (0.2 M) wurde bei 0 °C tropfenweise mit Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 1.00 Äq.) versetzt, 30 min bei 0 °C und weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (5 mL/1 mmol Aldehyd) versetzt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3x 5 mL/1 mmol Aldehyd) extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Alkohol wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

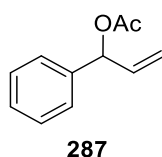
#### 1-Phenylprop-2-en-1-ol **280**



Nach **AAV-12** wurde Benzaldehyd (0.52 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (25 mL) mit Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 5.00 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) umgesetzt und säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8:1 → 5:1) aufgereinigt, wobei der Alkohol **280** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 530.0 mg (3.95 mmol, 79%) isoliert wurde.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.24.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.39 – 7.34 (m, 4H), 7.31 – 7.25 (m, 1H), 6.14 – 5.98 (m, 1H), 5.35 (d,  $J = 17.0$  Hz, 1H), 5.25 – 5.15 (m, 2H), 1.96 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  142.6, 140.3, 128.6, 127.8, 126.3, 115.1, 75.4 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3355 (m, br), 3063 (w), 3029 (w), 2981 (w), 2920 (w), 2854 (w), 1671 (w), 1643 (w), 1601 (w), 1493 (w), 1452 (m), 1408 (w), 1250 (w), 1195 (w), 1115 (w), 1074 (w), 1024 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}^+$ : 134.0732, gef.: 134.0727.

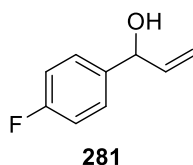
### 1-Phenylallylacetat **287**



Nach **AAV-2** wurde **280** (0.63 g, 4.70 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (18.8 mL) gelöst, mit DMAP (28.7 mg, 0.24 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.67 mL, 7.05 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.98 mL, 7.05 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **287** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 40:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 641.6 mg (3.64 mmol, 77%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.32.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.37 – 7.34 (m, 4H), 7.33 – 7.27 (m, 1H), 6.26 (d,  $J = 5.9$  Hz, 1H), 6.08 – 5.94 (m, 1H), 5.36 – 5.20 (m, 2H), 2.11 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.0, 138.9, 136.3, 128.6, 128.2, 127.2, 116.9, 76.2, 21.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3066 (w), 3033 (w), 1737 (s), 1644 (w), 1494 (w), 1455 (w), 1410 (w), 1370 (m), 1228 (s), 1098 (w), 1076 (w), 1020 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2^+$ : 176.0837, gef.: 176.0838.

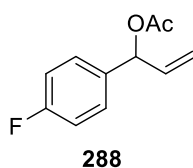
### 1-(4-Fluorphenyl)prop-2-en-1-ol **281**



Nach **AAV-12** wurde *p*-Fluorbenzaldehyd (0.54 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (25 mL) mit Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 5.00 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) umgesetzt und säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1 → 5:1) aufgereinigt, wobei der Alkohol **281** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 640.7 mg (4.21 mmol, 84%) isoliert wurde.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.14. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.38 – 7.29 (m, 2H), 7.06 – 7.00 (m, 2H), 6.10 – 5.95 (m, 1H), 5.38 – 5.29 (m, 1H), 5.27 – 5.15 (m, 2H), 1.94 (sbr, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 162.3 (d, *J* = 246.0 Hz), 140.1, 138.3 (d, *J* = 3.1 Hz), 128.0 (d, *J* = 8.1 Hz), 115.4 (d, *J* = 21.4 Hz), 115.4, 74.7 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -114.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3348 (m, br), 3082 (w), 2983 (w), 2879 (w), 1677 (w), 1641 (w), 1603 (m), 1508 (s), 1414 (w), 1370 (w), 1297 (w), 1222 (s), 1157 (m), 1115 (w), 1095 (w), 1034 (w), 1014 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, 70 eV, *m/z*) ber. für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>FO<sup>+</sup>: 152.0637, gef.: 152.0631.

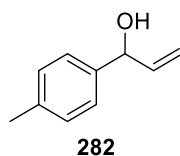
### 1-(4-Fluorphenyl)allylacetat **288**



Nach **AAV-2** wurde **281** (631.5 mg, 4.15 mmol, 1.00 Äq) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (16.6 mL) gelöst, mit DMAP (25.4 mg, 0.21 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.59 mL, 6.23 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.86 mL, 6.23 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **288** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 40:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 622.0 mg (3.20 mmol, 77%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.31. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.37 – 7.29 (m, 2H), 7.11 – 6.97 (m, 2H), 6.24 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 6.04 – 5.92 (m, 1H), 5.31 – 5.23 (m, 2H), 2.10 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.9, 162.5 (d, *J* = 246.8 Hz), 136.1, 134.8 (d, *J* = 3.1 Hz), 129.0 (d, *J* = 8.1 Hz), 117.0, 115.4 (d, *J* = 21.6 Hz), 75.4, 21.2 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -113.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 1738 (s), 1644 (w), 1605 (w), 1510 (s), 1420 (w), 1371 (m), 1298 (w), 1220 (s), 1159 (m), 1096 (w), 1016 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, 70 eV, *m/z*) ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>FO<sub>2</sub><sup>+</sup>: 194.0743, gef.: 194.0743.

### 1-(*p*-Tolyl)prop-2-en-1-ol **282**

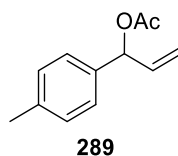


Nach **AAV-12** wurde *p*-Tolualdehyd (0.59 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (25 mL) mit Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 5.00 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) umgesetzt, wobei der

Alkohol **282** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 741.0 mg (5.00 mmol, 100%) isoliert wurde.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 4:1) 0.48.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.28 – 7.24 (m, 2H), 7.19 – 7.14 (m, 2H), 6.10 – 5.99 (m, 1H), 5.39 – 5.30 (m, 1H), 5.22 – 5.14 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.85 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  140.4, 139.7, 137.5, 129.3, 126.3, 114.9, 75.2, 21.1 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3353 (m, br), 3020 (w), 2981 (w), 2922 (w), 2866 (w), 1640 (w), 1613 (w), 1513 (m), 1412 (m), 1301 (w), 1278 (w), 1196 (w), 1179 (w), 1107 (m), 1035 (m), 1019 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}^+$ : 148.0888, gef.: 148.0888.

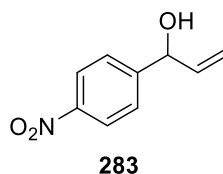
### 1-(*p*-Tolyl)allylacetat **289**



Nach **AAV-2** wurde **282** (741.0 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) gelöst, mit DMAP (30.5 mg, 0.25 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.71 mL, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (1.04 mL, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **289** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 40:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 746.1 mg (3.92 mmol, 78%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.27.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.27 – 7.22 (m, 2H), 7.20 – 7.13 (m, 2H), 6.23 (d,  $J = 5.8$  Hz, 1H), 6.05 – 5.94 (m, 1H), 5.31 – 5.19 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.09 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.0, 138.0, 136.4, 136.0, 129.2, 127.2, 116.6, 76.1, 21.3, 21.2 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3024 (w), 2925 (w), 1737 (s), 1644 (w), 1615 (w), 1515 (w), 1421 (w), 1369 (m), 1227 (s), 1182 (w), 1095 (w), 1018 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2^+$ : 190.0994, gef.: 190.0996.

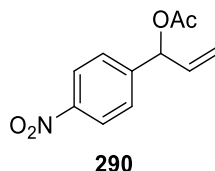
### 1-(4-Nitrophenyl)prop-2-en-1-ol **283**



Nach **AAV-12** wurde 4-Nitrobenzaldehyd (0.76 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (25 mL) mit Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 5.00 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) umgesetzt, wobei der Alkohol **283** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 896.0 mg (5.00 mmol, 100%) isoliert wurde.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.24.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.24 – 8.20 (m, 2H), 7.60 – 7.54 (m, 2H), 6.07 – 5.93 (m, 1H), 5.44 – 5.24 (m, 3H), 2.10 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149.5 (w), 139.2 (w), 127.0, 127.0, 123.8, 116.9, 74.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3376 (w, br), 3082 (w), 2860 (w), 1601 (w), 1516 (s), 1417 (w), 1345 (s), 1196 (w), 1108 (w), 1046 (w), 1014 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI, 70 eV, m/z) ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3^+$ : 179.0582, gef.: 179.0581.

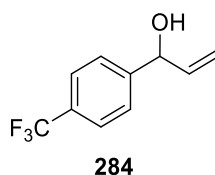
### 1-(4-Nitrophenyl)allylacetat **290**



Nach **AAV-2** wurde **283** (895.9 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) gelöst, mit DMAP (30.5 mg, 0.25 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.71 mL, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (1.04 mL, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **290** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1  $\rightarrow$  5:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 345.1 mg (1.56 mmol, 31%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.47.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.26 – 8.17 (m, 2H), 7.56 – 7.48 (m, 2H), 6.31 (d,  $J = 6.1$  Hz, 1H), 6.03 – 5.90 (m, 1H), 5.39 – 5.28 (m, 2H), 2.15 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.7, 147.7, 146.1, 135.1, 127.8, 123.8, 118.5, 75.2, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3085 (w), 2931 (w), 2857 (w), 1738 (s), 1643 (w), 1607 (w), 1519 (s), 1494 (w), 1422 (w), 1370 (m), 1344 (s), 1315 (w), 1222 (s), 1108 (w), 1024 (m), 1015 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI, 70 eV, m/z) ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_4^+$ : 221.0688, gef.: 221.0687.

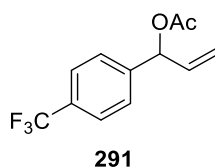
**1-(4-(Trifluormethyl)phenyl)prop-2-en-1-ol 284**



Nach **AAV-12** wurde 4-(Trifluormethyl)benzaldehyd (0.68 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (25 mL) mit Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 5.00 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) umgesetzt und säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1 → 8:1) aufgereinigt, wobei der Alkohol **284** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 740.8 mg (3.67 mmol, 73%) isoliert wurde.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.22.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.64 – 7.60 (m, 2H), 7.53 – 7.47 (m, 2H), 6.09 – 5.97 (m 1H), 5.42 – 5.32 (m, 1H), 5.30 – 5.21 (m, 2H), 2.02 (sbr, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  146.3, 139.7, 129.9 (q,  $J = 32.6$  Hz), 126.5, 125.5 (q,  $J = 3.8$  Hz), 116.2, 74.8 ppm. 1 Kohlenstoff konnte aufgrund zu starker Aufspaltung nicht eindeutig zugeordnet werden.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -62.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3348 (w, br), 1620 (w), 1416 (w), 1322 (s), 1163 (m), 1119 (s), 1067 (s), 1016 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}^+$ : 202.0605, gef.: 202.0608.

**1-(4-(Trifluormethyl)phenyl)allylacetat 291**



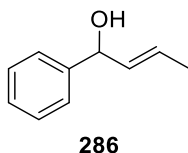
Nach **AAV-2** wurde **284** (0.74 mg, 3.65 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (14.6 mL) gelöst, mit DMAP (22.3 mg, 0.18 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.52 mL, 5.48 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.76 mL, 5.48 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **291** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1 → 5:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 631.9 mg (2.59 mmol, 71%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.68.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.67 – 7.57 (m, 2H), 7.51 – 7.43 (m, 2H), 6.29 (d,  $J = 6.0$  Hz, 1H), 6.06 – 5.90 (m, 1H), 5.38 – 5.23 (m, 2H), 2.13 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.8, 142.9, 135.6, 130.3 (q,  $J = 32.5$  Hz), 127.4, 125.6 (q,  $J = 3.8$  Hz), 124.0 (q,  $J = 272.1$  Hz), 117.8, 75.5, 21.1 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance



376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) -62.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  2939 (w), 1742 (s), 1645 (w), 1621 (w), 1419 (w), 1372 (m), 1324 (s), 1226 (s), 1164 (s), 1123 (s), 1067 (s), 1017 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>: 267.0603, gef.: 267.0602.

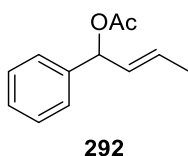
**(E)-1-Phenylbut-2-en-1-ol 286**<sup>[104]</sup>



Crotonaldehyd (0.41 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (14.3 mL) wurde bei -78 °C tropfenweise mit Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et<sub>2</sub>O, 2.60 mL, 8.00 mmol, 1.60 Äq.) versetzt, auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (20 mL) versetzt und mit EtOAc (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Alkohol wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 8/1) aufgereinigt, wobei der Alkohol **286** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 100% (741.0 mg, 5.00 mmol) isoliert wurde.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.31. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.41 – 7.32 (m, 5H), 5.83 – 5.66 (m, 2H), 5.16 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H), 1.84 (sbr, 1H), 1.72 (d, *J* = 5.8 Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  143.4, 133.6, 128.5, 127.5, 127.5, 126.1, 75.2, 17.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3367 (w, br), 3061 (w), 3028 (w), 2970 (w), 2916 (w), 2855 (w), 1669 (w), 1601 (w), 1492 (w), 1450 (m), 1377 (w), 1300 (w), 1227 (w), 1194 (w), 1144 (w), 1068 (m), 1005 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, 70 eV, m/z) ber. für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sup>+</sup>: 148.0888, gef.: 148.0891.

**(E)-1-Phenylbut-2-en-1-ylacetat 292**



Nach **AAV-2** wurde **286** (741.0 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) gelöst, mit DMAP (30.5 mg, 0.25 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.71 mL, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (1.04 mL, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **292** nach säulenchromatographischer

Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 40:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 889.2 mg (4.67 mmol, 93%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.28.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.36 – 7.26 (m, 5H), 6.29 – 6.18 (m, 1H), 5.88 – 5.58 (m, 2H), 2.09 (s, 3H), 1.76 – 1.68 (m, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.1, 139.8, 129.6, 128.5, 127.9, 126.8, 76.3, 21.4, 17.8 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3033 (w), 2919 (w), 2856 (w), 1732 (s), 1672 (w), 1603 (w), 1494 (w), 1451 (w), 1370 (m), 1227 (s), 1106 (w), 1071 (w), 1017 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2^+$ : 190.0994, gef.: 190.0992.

### 11.1.3 Reaktionsoptimierung

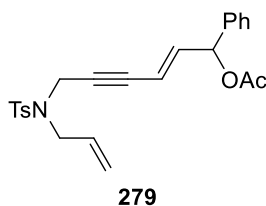
In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde das Alken (0.20 mmol, 1.00 Äq.) in dem angegebenen Lösungsmittel gelöst, mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** versetzt und für die angegebene Zeit bei gegebener Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend über Kieselgel filtriert (Eluent:  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), konzentriert und mit  $\text{CDCl}_3$  (2 mL) und Mesitylen (28  $\mu\text{L}$ , 0.20 mmol, 1.00 Äq.) als internem Standard versetzt. Die jeweilige Ausbeute wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie bestimmt.

### 11.1.4 Katalyseprodukte

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 13 (AAV-13)

In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde das Alken (0.50 mmol) in Toluol (5 mL) gelöst und mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (7.3 mg, 0.01 mmol, 2 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 50 °C gerührt, über Kieselgel (Eluent:  $\text{Et}_2\text{O}$ ) filtriert und die Ausbeute mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie mit Mesitylen (69  $\mu\text{L}$ , 0.50 mmol, 1.00 Äq.) als internem Standard bestimmt. Das Rohgemisch wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

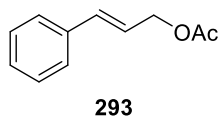
**6-((N-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylhex-2-en-4-in-1-ylacetat 279**



Entsprechend **AAV-3** wurden **278** (211.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$  (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) umgesetzt, um **279** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 7:1  $\rightarrow$  5:1  $\rightarrow$  3:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc - 7:1) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 22.6 mg (0.05 mmol, 11%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.45.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 – 7.69 (m, 2H), 7.40 – 7.31 (m, 3H) 7.31 – 7.27 (m, 2H), 7.25 – 7.19 (m, 2H), 6.51 (d,  $J = 6.2$  Hz, 1H), 5.90 (dd,  $J = 15.9$  Hz, 6.2 Hz, 1H), 5.80 – 5.67 (m, 1H), 5.48 – 5.40 (m, 1H), 5.30 – 5.18 (m, 2H), 4.21 – 4.15 (m, 2H), 3.78 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.10 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.7, 143.4, 140.8, 138.0, 136.0, 132.0, 129.4, 128.8, 128.6, 127.9, 127.1, 119.9, 111.3, 83.9, 82.9, 75.0, 49.2, 36.6, 21.4, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3032 (w), 2923 (w), 1737 (s), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1370 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1225 (s), 1159 (s), 1119 (w), 1091 (m), 1060 (m), 1018 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 466.1396, gef.: 446.1353.

**Cinnamylacetat 293**

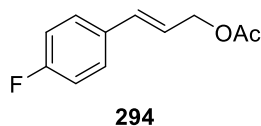


Entsprechend **AAV-13** wurde **287** (88.1 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (7.3 mg, 0.01 mmol, 2 mol%) in Toluol (5 mL) 1 h bei 50 °C umgesetzt, um **293** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 44.8 mg (0.25 mmol, 51%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.27.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.41 – 7.36 (m, 2H), 7.35 – 7.29 (m, 2H), 7.29 – 7.23 (m, 1H), 6.65 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H), 6.34 – 6.23 (m, 1H), 4.73 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 2.10 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.8, 136.2, 134.2,

128.6, 128.1, 126.6, 123.2, 65.1, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3028 (w), 2943 (w), 1733 (s), 1599 (w), 1578 (w), 1494 (w), 1449 (w), 1380 (w), 1362 (w), 1296 (w), 1222 (s), 1112 (w), 1069 (w), 1024 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, 70 eV, m/z) ber. für C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 176.0837, gef.: 176.0836.

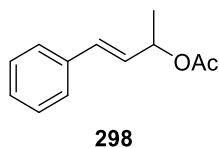
### 3-(4-Fluorphenyl)allylacetat **294**



Entsprechend **AAV-13** wurden **288** (97.1 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (7.3 mg, 0.01 mmol, 2 mol%) in Toluol (5 mL) 1 h bei 50 °C umgesetzt, um **294** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1 → 20:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 33.2 mg (0.17 mmol, 34%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.32. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.42 – 7.31 (m, 2H), 7.04 – 6.97 (m, 2H), 6.61 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 6.20 (dt, *J* = 15.9 Hz, 6.5 Hz, 1H), 4.77 – 4.68 (m, 2H), 2.10 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  170.8, 162.6 (d, *J* = 247.4 Hz), 133.1, 132.4 (d, *J* = 3.5 Hz), 128.2 (d, *J* = 8.1 Hz), 123.0 (d, *J* = 2.2 Hz), 115.6 (d, *J* = 21.8 Hz), 65.0, 21.0 ppm. **<sup>19</sup>F NMR** (Avance 376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) -113.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  2939 (w), 1735 (s), 1659 (w), 1601 (w), 1508 (s), 1445 (w), 1415 (w), 1379 (w), 1363 (w), 1298 (w), 1221 (s), 1158 (m), 1111 (w), 1093 (w), 1074 (w), 1024 (m) cm<sup>-1</sup>. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>FO<sub>2</sub><sup>+</sup> 194.1 (60), 165.1 (<1), 152.1 (68), 133.0 (100), 123.1 (26), 115.1 (13), 109.0 (24), 103.1 (12), 89.0 (1), 83.0 (6), 75.0 (6), 57.0 (3), 43.0 (94), 28.0 (1).

### 4-Phenylbut-3-en-2-ylacetat **298**



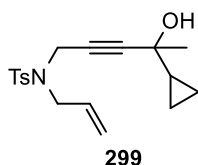
Entsprechend **AAV-13** wurde **292** (95.1 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (7.3 mg, 0.01 mmol, 2 mol%) in Toluol (5 mL) 1 h bei 50 °C umgesetzt, um **298** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 80.3 mg (0.42 mmol, 84%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.46. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.41 – 7.34 (m, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 2H), 7.26 – 7.22 (m, 1H), 6.59 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 6.18 (dd, *J* = 15.9 Hz, 6.7 Hz, 1H), 5.59 – 5.42 (m, 1H), 2.06 (s, 3H), 1.40 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 170.3, 136.4, 131.6, 128.9, 128.6, 127.9, 126.6, 71.0, 21.4, 20.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3027 (w), 2980 (w), 2932 (w), 1732 (s), 1599 (w), 1579 (w), 1494 (w), 1449 (w), 1370 (m), 1232 (s), 1148 (w), 1040 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, 70 eV, *m/z*) ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 190.0994, gef.: 190.0993.

## 11.2 Cyclopropanöffnung

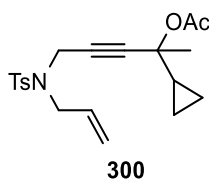
### 11.2.1 Darstellung der Cyclopropane

#### ***N*-Allyl-*N*-(4-cyclopropyl-4-hydroxypent-2-yn-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 299**



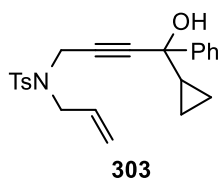
Entsprechend **AAV-1** wurde **91** (1.25 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 3.44 mL, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) und Acetylcyclopropan (0.57 mL, 5.75 mmol, 1.15 Äq.) versetzt, um **299** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1 → 4:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.45 g (4.30 mmol, 87%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.16. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.77 – 7.71 (m, 2H), 7.35 – 7.29 (m, 2H), 5.80 – 5.68 (m, 1H), 5.32 – 5.21 (m, 2H), 4.10 (s, 2H), 3.81 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.61 (s, 1H), 1.32 (s, 3H), 1.01 – 0.91 (m, 1H), 0.43 – 0.30 (m, 2H), 0.30 – 0.22 (m, 1H), 0.17 – 0.09 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.6, 136.3, 132.0, 129.6, 127.8, 119.9, 86.8, 76.4, 69.7, 49.0, 35.9, 29.5, 21.6, 21.5, 2.3, 1.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3508 (w, br), 3084 (w), 2981 (w), 2927 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1445 (w), 1346 (m), 1328 (m), 1254 (w), 1158 (s), 1121 (m), 1091 (w), 1065 (m), 1019 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>Na: 356.1291, gef.: 356.1293.

**5-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-2-cyclopropylpent-3-yn-2-ylacetat 300**


Nach **AAV-2** wurde **299** (1.37 g, 4.10 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (19 mL) gelöst, mit DMAP (25.0 mg, 0.21 mmol, 0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (0.58 mL, 6.15 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.86 mL, 6.15 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **300** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 5:1 → 3:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 0.78 g (2.08 mmol, 51%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.56. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.33 – 7.28 (m, 2H), 5.79 – 5.67 (m, 1H), 5.36 – 5.21 (m, 2H), 4.13 (s, 2H), 3.84 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.22 – 1.13 (m, 1H), 0.49 – 0.34 (m, 3H), 0.22 – 0.14 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.0, 143.3, 136.4, 132.0, 129.6, 127.6, 120.0, 83.2, 78.5, 48.8, 36.0, 26.8, 21.9, 21.5, 19.8, 3.0, 1.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3086 (w), 3013 (w), 2924 (w), 1739 (m), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1430 (w), 1349 (m), 1306 (w), 1241 (m), 1162 (s), 1093 (m), 1074 (m), 1016 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>SNa: 398.1396, gef.: 398.1355.

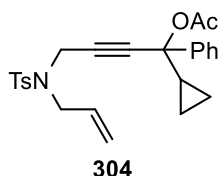
***N*-Allyl-*N*-(4-cyclopropyl-4-hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 303**


Entsprechend **AAV-1** wurde **91** (1.00 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (40 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.76 mL, 4.40 mmol, 1.10 Äq.) und Cyclopropylphenylketon (0.66 mL, 4.80 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **303** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.50 g (3.80 mmol, 95%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.37. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.76 – 7.64 (m, 2H), 7.50 – 7.40 (m, 2H), 7.36 (m, 3H), 7.21 – 7.15 (m, 2H), 5.88 – 5.66 (m, 1H), 5.31 – 5.14 (m, 2H), 4.29 – 4.10 (m, 2H), 3.94 – 3.68 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.99 (s, 1H), 1.27 – 1.09 (m, 1H),

0.52 – 0.37 (m, 3H), 0.37 – 0.21 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.3, 143.7, 136.2, 132.0, 129.7, 128.1, 127.8, 125.3, 120.1, 86.1, 78.7, 74.0, 49.2, 36.0, 23.3, 21.6, 3.0, 2.2 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3490 (w, br), 3083 (w), 3010 (w), 2920 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1491 (w), 1448 (w), 1420 (w), 1345 (m), 1327 (m), 1257 (w), 1223 (w), 1156 (s), 1091 (m), 1055 (w), 1031 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{SNa}$ : 418.1447, gef.: 418.1431.

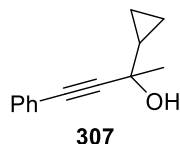
**4-((N-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-cyclopropyl-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat **304****<sup>[108]</sup>



**303** (395.5 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in nicht trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) gelöst und mit Essigsäure (86  $\mu\text{l}$ , 1.50 mmol, 1.50 Äq.), sowie DMAP (12.2 mg, 0.10 mmol, 0.10 Äq.) versetzt. Anschließend wurde auf 0 °C gekühlt und eine Lösung aus DCC (309.5 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.) in nicht trockenem DCM (2.5 mL) langsam zugtropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 h bei 0 °C gerührt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol gelöst, über Watte filtriert und eingengt, wobei **304** als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 291.6 mg (0.67 mmol, 67%) isoliert wurde.

$^1\text{H}$  NMR (Avance 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.78 – 7.70 (m, 2H), 7.26 – 7.22 (m, 5H), 7.20 – 7.15 (m, 2H), 5.85 – 5.62 (m, 1H), 5.41 – 5.17 (m, 2H), 4.26 (s, 2H), 3.86 (d,  $J = 5.7$  Hz, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.47 – 1.30 (m, 1H), 0.62 – 0.44 (m, 2H), 0.44 – 0.33 (m, 1H), 0.33 – 0.18 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168.3, 143.5, 141.5, 138.0, 136.5, 132.1, 129.8, 129.2, 128.3, 128.2, 127.9, 127.7, 125.4, 125.2, 120.2, 82.0, 81.3, 80.6, 49.0, 36.2, 22.1, 21.8, 21.7, 3.5, 2.4 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3011 (w), 2929 (w), 2857 (w), 1746 (m), 1699 (w), 1645 (w), 1599 (w), 1523 (w), 1492 (w), 1448 (w), 1348 (m), 1330 (m), 1228 (s), 1159 (s), 1092 (m), 1056 (w), 1028 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SNa}$ : 460.1553, gef.: 460.1536.

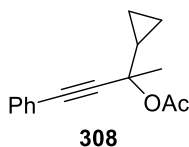
**2-Cyclopropyl-4-phenylbut-3-in-2-ol **307****



Entsprechend **AAV-1** wurde Phenylacetylen **306** (0.44 mL, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (40 mL) gelöst, mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.76 mL, 4.40 mmol, 1.10 Äq.) und Acetylcyclopropan (0.48 mL, 4.80 mmol, 1.20 Äq.) versetzt, um **307** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 8:1) als schwach violette Flüssigkeit in einer Ausbeute von 611.4 mg (3.28 mmol, 82%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 8:1) 0.30.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.42 – 7.36 (m, 2H), 7.33 – 7.26 (m, 3H), 2.10 (sbr, 1H), 1.66 (s, 3H), 1.26 – 1.18 (m, 1H), 0.72 – 0.64 (m, 1H), 0.61 – 0.46 (m, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  131.9, 128.5, 128.4, 122.8, 90.1, 84.0, 70.7, 30.0, 22.3, 2.8, 1.9 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3382 (w, br), 3083 (w), 3006 (w), 2982 (w), 1676 (w), 1598 (w), 1573 (w), 1489 (m), 1444 (w), 1367 (w), 1276 (w), 1208 (w), 1183 (w), 1118 (m), 1071 (m), 1049 (m), 1022 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}^+$ : 186.1045, gef.: 186.1041.

### 2-Cyclopropyl-4-phenylbut-3-in-2-ylacetat **308**



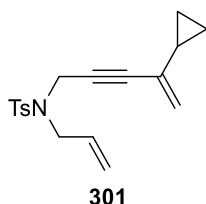
Nach **AAV-2** wurde **307** (0.50 mg, 2.70 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (12.4 mL) gelöst, mit DMAP (16.5 mg, 0.14 mmol, 0.05 Äq.) Essigsäureanhydrid (0.38 mL, 4.05 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.56 mL, 4.05 mmol, 1.50 Äq.) versetzt, um **308** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 20:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 142.0 mg (0.62 mmol, 23%) zu isolieren.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.36.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.47 – 7.36 (m, 2H), 7.32 – 7.22 (m, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.84 (s, 3H), 1.51 – 1.41 (m, 1H), 0.87 – 0.79 (m, 1H), 0.65 – 0.48 (m, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.5, 132.0, 128.6, 128.3, 122.6, 86.6, 85.6, 78.5, 27.4, 22.3, 20.2, 3.3, 2.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3085 (w), 3012 (w), 2936 (w), 1737 (s), 1599 (w), 1574 (w), 1490 (w), 1443 (w), 1366 (m), 1298 (w), 1234 (s), 1214 (m), 1174 (w), 1130 (m), 1072 (m), 1051 (m), 1011 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI, 70 eV,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2^+$ : 228.1150, gef.: 228.1136.



### 11.2.2 Katalyseprodukte

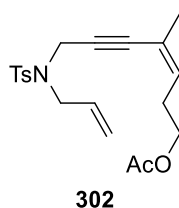
#### *N*-Allyl-*N*-(4-cyclopropylpent-4-en-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **301**



Entsprechend **AAV-3** wurden **300** (187.7 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 mL) umgesetzt, um **301** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 47.6 mg (0.13 mmol, 25%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.38. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.77 – 7.69 (m, 2H), 7.32 – 7.24 (m, 2H), 5.84 – 5.66 (m, 1H), 5.33 – 5.21 (m, 3H), 4.97 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 4.19 (s, 2H), 3.80 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 1.43 – 1.32 (m, 1H), 0.61 – 0.46 (m, 2H), 0.42 – 0.31 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.5, 136.0, 133.0, 132.1, 129.6, 127.7, 119.8, 119.3, 83.0, 81.8, 49.1, 36.4, 21.5, 16.0, 5.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3084 (w), 3007 (w), 2921 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1422 (w), 1346 (m), 1305 (w), 1255 (w), 1158 (s), 1120 (w), 1091 (m), 1059 (w), 1038 (w), 1019 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>SN<sup>+</sup>: 338.1185, gef.: 338.1131.

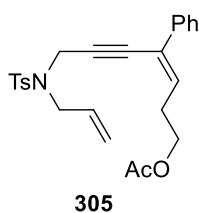
#### 7-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-4-methylhept-3-en-5-in-1-ylacetat **302**



Entsprechend **AAV-3** wurden **300** (187.7 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 mL) umgesetzt, um **302** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 90.6 mg (0.24 mmol, 48%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.13. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.78 – 7.69 (m, 2H), 7.31 – 7.24 (m, 2H), 5.86 – 5.70 (m, 1H), 5.61 – 5.49 (m, 1H), 5.33 – 5.20 (m, 2H), 4.26 (s, 2H), 3.98 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 3.83 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.35 – 2.26 (m, 2H), 2.04 (s, 3H), 1.62 (d, *J* = 1.1 Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 170.9, 143.4, 136.2, 132.6, 132.1, 129.5, 127.7, 119.9, 119.8, 86.1, 84.4, 63.2, 49.1, 36.7, 30.0, 22.8, 21.5, 20.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2955 (w), 2921 (w), 1736 (s), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1433 (w), 1347 (s), 1306 (w), 1233 (s), 1185 (w), 1160 (s), 1120 (w), 1092 (m), 1039 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 398.1396, gef.: 398.1366.

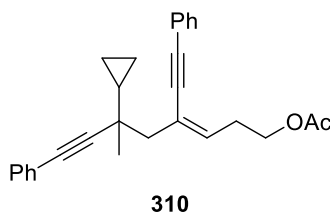
**7-((N-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-4-phenylhept-3-en-5-in-1-ylacetat 305**



Entsprechend **AAV-3** wurden **304** (218.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> (26.6 mg, 0.03 mmol, 6 mol%) und [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (18.1 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 mL) umgesetzt, um **305** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 7:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc - 7:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 15.5 mg (0.04 mmol, 7%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 7:1) 0.18. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.67 – 7.62 (m, 2H), 7.27 – 7.17 (m, 5H), 7.09 – 7.03 (m, 2H), 6.19 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 5.78 – 5.66 (m, 1H), 5.27 – 5.15 (m, 2H), 4.32 (s, 2H), 4.04 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 3.81 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.49 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.19 (s, 3H), 1.98 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 170.9, 143.5, 137.4, 136.1, 133.2, 132.2, 129.5, 128.3, 127.9, 127.6, 125.9, 125.2, 119.9, 88.6, 82.5, 63.0, 49.3, 36.8, 30.6, 21.4, 20.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3061 (w), 3031 (w), 2958 (w), 2923 (w), 1735 (s), 1644 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1448 (w), 1384 (w), 1347 (s), 1306 (w), 1236 (s), 1159 (s), 1120 (w), 1092 (m), 1038 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>SH<sup>+</sup>: 438.1734, gef.: 438.1718.

**6-Cyclopropyl-6-methyl-8-phenyl-4-(phenylethynyl)oct-3-en-7-in-1-ylacetat **310****



Entsprechend **AAV-3** wurden **308** (45.7 mg, 0.20 mmol, 1.00 Äq.), NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> (10.6 mg, 0.01 mmol, 6 mol%) und [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (7.3 mg, 0.01 mmol, 5 mol%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mL) umgesetzt, um **310** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1) als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 17.2 mg (0.08 mmol, 38%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.23. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.40 – 7.34 (m, 2H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 7.29 – 7.24 (m, 3H), 7.24 – 7.17 (m, 3H), 5.91 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 4.16 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.80 – 2.68 (m, 2H), 2.64 – 2.49 (m, 2H), 1.99 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 0.97 – 0.87 (m, 1H), 0.64 – 0.49 (m, 2H), 0.49 – 0.33 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 171.2, 136.7, 131.7, 131.5, 128.4, 128.2, 128.1, 127.6, 123.9, 123.8, 122.1, 94.3, 92.4, 89.4, 83.1, 63.6, 49.4, 38.6, 30.5, 27.5, 21.1, 20.1, 2.7, 1.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3080 (w), 2966 (w), 2926 (w), 1737 (s), 1645 (w), 1597 (w), 1572 (w), 1490 (m), 1442 (w), 1363 (w), 1234 (s), 1176 (w), 1137 (w), 1031 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, 70 eV, *m/z*) ber. für C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 396.2089, gef.: 396.2090.

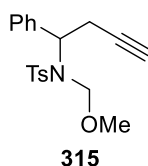
### 11.3 Aza-Cope-Umlagerung

#### 11.3.1 Substratsynthese

##### Aktivierung des Zinkpulvers<sup>[114]</sup>

Das Zinkpulver (2.00 g) wurde in demineralisiertem H<sub>2</sub>O (16 mL) suspendiert, mit konz. HCl (0.2 mL) versetzt und 1 min gerührt. Das demineralisierte H<sub>2</sub>O wurde abdekantiert und das Zn mit demineralisiertem H<sub>2</sub>O (3x 6 mL), Aceton (3x 4 mL) und Et<sub>2</sub>O (2x 2 mL) gewaschen und im Hochvakuum bei 300 °C getrocknet.

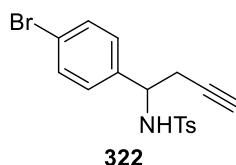
***N*-(Methoxymethyl)-4-methyl-*N*-(1-phenylbut-3-in-1-yl)benzolsulfonamid 315<sup>[111]</sup>**



Eine Suspension von NaH (775.6 mg, 19.39 mmol, 2.77 Äq.) in DMF (28 mL) wurde bei -15 °C mit 4-Methyl-*N*-(1-phenylbut-3-yn-1-yl)benzolsulfonamid (2.10 g, 7.00 mmol, 1.00 Äq.) versetzt und 1 h bei -15 °C gerührt. Nach Zugabe von (Chlormethyl)methylether (1.36 mL, 17.92 mmol, 2.56 Äq.) wurde weitere 30 min bei -15 °C und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit demineralisiertem H<sub>2</sub>O (25 mL) versetzt und mit Et<sub>2</sub>O (4x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1 → 5:1) aufgereinigt, wobei **315** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 2.22 g (6.46 mmol, 92%) erhalten wurde.

*R<sub>f</sub>* (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.32. <sup>1</sup>H NMR (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.78 – 7.70 (m, 2H), 7.35 – 7.22 (m, 5H), 7.17 – 7.06 (m, 2H), 5.11 – 5.00 (m, 1H), 4.85 – 4.77 (m, 1H), 4.27 (d, *J* = 11.1 Hz, 1H), 3.28 (s, 3H), 3.18 – 2.99 (m, 1H), 2.95 – 2.84 (m, 1H), 2.45 (s, 3H), 1.84 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.6, 137.9, 136.0, 129.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.5, 80.9, 70.8, 59.5, 55.4, 23.2, 21.6 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3296 (w), 2949 (w), 1598 (w), 1496 (w), 1453 (w), 1400 (w), 1341 (m), 1167 (s), 1060 (m) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>: 366.1134, gef.: 366.1133.

***N*-(1-(4-Bromphenyl)but-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 322<sup>[115]</sup>**



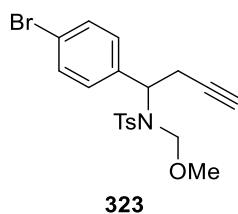
Eine Lösung von *N*-(4-Brombenzyliden)-4-methylbenzolsulfonamid (2.33g, 6.90 mmol, 1.00 Äq.) in THF (6.9 mL) wurde bei 0 °C mit aktiviertem Zn (0.54 g, 8.28 mmol, 1.20 Äq.) versetzt. Daraufhin wurde Propargylbromid (80% in Toluol, 1.15 mL, 10.35 mmol, 1.50 Äq.) so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 25 °C stieg und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (15 mL) gequenchet, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x

328

20 mL) extrahiert, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeeignet, wobei **322** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 2.57 g (6.80 mmol, 99%) erhalten wurde.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.50.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.63 – 7.56 (m, 2H), 7.38 – 7.28 (m, 2H), 7.24 – 7.14 (m, 2H), 7.07 – 6.98 (m, 2H), 5.14 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H), 4.55 – 4.40 (m, 1H), 2.68 – 2.50 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.00 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.7, 138.2, 137.1, 131.5, 129.5, 128.4, 127.2, 121.9, 78.6, 72.6, 55.1, 27.1, 21.5 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3290 (m), 1597 (w), 1489 (w), 1433 (w), 1331 (m), 1185 (w), 1159 (s), 1093 (w), 1073 (m), 1010 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrNO}_2\text{SNa}^+$ : 399.9977, gef.: 399.9985.

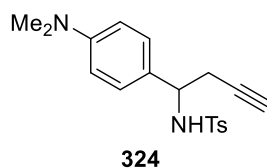
***N*-(1-(4-Bromphenyl)but-3-in-1-yl)-*N*-(methoxymethyl)-4-methylbenzolsulfonamid **323****<sup>[111]</sup>



Eine Suspension von NaH (698.0 mg, 17.45 mmol, 2.77 Äq.) in DMF (25.2 mL) wurde bei  $-15$  °C mit **322** (2.38 g, 6.30 mmol, 1.00 Äq.) versetzt und 1 h bei  $-15$  °C gerührt. Nach Zugabe von Chlormethylmethylether (1.23 mL, 16.13 mmol, 2.56 Äq.) wurde weitere 30 min bei  $-15$  °C und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit demineralisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  (25 mL) versetzt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (4x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) aufgereinigt, wobei **323** als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 2.46 g (5.83 mmol, 93%) erhalten wurde.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.33.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.43 – 7.34 (m, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 2H), 7.04 – 6.96 (m, 2H), 5.06 – 4.95 (m, 1H), 4.82 (d,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 4.28 (d,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 3.27 (s, 3H), 3.09 – 2.96 (m, 1H), 2.91 – 2.80 (m, 1H), 2.45 (s, 3H), 1.85 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.8, 137.7, 135.1, 131.6, 130.2, 129.7, 127.4, 122.4, 80.5, 77.1, 71.2, 58.9, 55.5, 23.1, 21.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3295 (w), 2927 (w), 1596 (w), 1490 (m), 1439 (w), 1401 (w), 1378 (w), 1340 (m), 1305 (w), 1290 (w), 1215 (w), 1163 (s), 1089 (w), 1073 (m), 1037 (w), 1011 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BrNO}_3\text{SNa}^+$ : 444.0239, gef.: 444.0233.

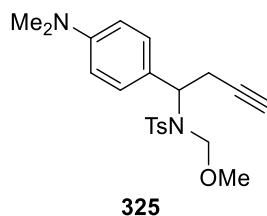
***N*-(1-(4-(Dimethylamino)phenyl)but-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **324****<sup>[111]</sup>



Eine Lösung von *N*-(4-(Dimethylamino)benzyliden)-4-methylbenzolsulfonamid (2.18 g, 7.22 mmol, 1.00 Äq.) in THF (7.2 mL) wurde bei 0 °C mit aktiviertem Zn (0.57 g, 8.67 mmol, 1.20 Äq.) versetzt. Daraufhin wurde Propargylbromid (80% in Toluol, 1.21 mL, 10.83 mmol, 1.50 Äq.) so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 25 °C stieg und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (15 mL) gequenchet, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x 20 mL) extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 3:1 → 2:1 → 1:1) aufgereinigt, wobei **324** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 1.28 g (3.73 mmol, 52%) erhalten wurde.

*R<sub>f</sub>* (Petrolether/EtOAc - 2:1) 0.38. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.68 – 7.60 (m, 2H), 7.24 – 7.14 (m, 2H), 7.04 – 6.94 (m, 2H), 6.61 – 6.49 (m, 2H), 5.12 – 5.00 (m, 1H), 4.38 (q, *J* = 6.4 Hz, 1H), 2.90 (s, 6H), 2.71 – 2.57 (m, 2H), 2.38 (s, 3H), 1.95 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 150.2, 143.1, 137.5, 129.4, 127.5, 127.2, 126.8, 112.3, 79.8, 71.7, 55.5, 40.5, 27.1, 21.5 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3278 (w), 2922 (w), 2854 (w), 2802 (w), 1614 (m), 1567 (w), 1523 (m), 1480 (w), 1443 (w), 1323 (m), 1225 (w), 1185 (w), 1154 (s), 1093 (m), 1059 (m), 1020 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SH<sup>+</sup>: 343.1475, gef.: 343.1497.

***N*-(1-(4-(Dimethylamino)phenyl)but-3-in-1-yl)-*N*-(methoxymethyl)-4-methylbenzolsulfonamid **325****<sup>[111]</sup>

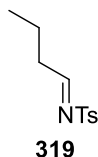


Eine Suspension von NaH (387.8 mg, 9.70 mmol, 2.77 Äq.) in DMF (14 mL) wurde bei -15 °C mit **324** (1.20 g, 3.50 mmol, 1.00 Äq.) versetzt und 1 h bei -15 °C gerührt. Nach Zugabe von Chlormethylmethylether (0.68 mL, 8.96 mmol, 2.56 Äq.) wurde weitere 30 min bei -15 °C

und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit demineralisiertem H<sub>2</sub>O (15 mL) versetzt und mit Et<sub>2</sub>O (4x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1) aufgereinigt, wobei **325** als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 1.21 g (3.13 mmol, 90%) erhalten wurde.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.33. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.75 – 7.69 (m, 2H), 7.33 – 7.27 (m, 2H), 6.97 – 6.88 (m, 2H), 6.69 – 6.46 (m, 2H), 5.02 – 4.91 (m, 1H), 4.77 (d, *J* = 11.1 Hz, 1H), 4.28 (d, *J* = 11.1 Hz, 1H), 3.29 (s, 3H), 3.11 – 3.00 (m, 1H), 3.00 – 2.84 (m, 7H), 2.45 (s, 3H), 1.85 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 150.2, 143.4, 138.1, 129.6, 129.4, 127.4, 122.8, 111.9, 81.3, 70.4, 59.2, 55.4, 40.4, 23.6, 21.6 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3281 (w), 2927 (w), 1614 (m), 1565 (w), 1524 (m), 1446 (w), 1399 (w), 1339 (m), 1305 (w), 1213 (w), 1163 (s), 1141 (m), 1089 (w), 1059 (m), 1019 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SH<sup>+</sup>: 387.1737, gef.: 387.1737.

***N*-Butyriden-4-methylbenzolsulfonamid **319****<sup>[113]</sup>

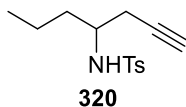


Butanal (2.70 mL, 30.00 mmol, 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonamid (2.57 g, 15.00 mmol, 0.50 Äq.) und Natrium-*p*-Toluolsulfinat Monohydrat (2.94 g, 15.00 mmol, 0.50 Äq.) wurden in Ameisensäure (22.5 mL) und H<sub>2</sub>O (22.5 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O (3x 15 mL) und *n*-Pentan (30 mL) gewaschen und in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL) gelöst. Die Lösung wurde 45 s mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (65 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde abdekantiert und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (65 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden schnell über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt, wobei das Produkt **319** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 1.89 g (8.41 mmol, 56%) isoliert werden konnte.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.50. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.60 (t, *J* = 4.6 Hz, 1H), 7.90 – 7.77 (m, 2H), 7.38 – 7.29 (m, 2H), 2.54 – 2.46 (m, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.74 – 1.61 (m, 2H),

0.95 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  178.3, 144.7, 134.8, 129.8, 128.1, 37.8, 21.6, 18.2, 13.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3355 (w), 3263 (w), 2964 (w), 2875 (w), 1627 (w), 1598 (w), 1568 (w), 1496 (w), 1456 (w), 1401 (w), 1323 (m), 1185 (w), 1159 (s), 1120 (w), 1092 (m), 1019 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{SH}^+$ : 226.0896, gef.: 226.0889.

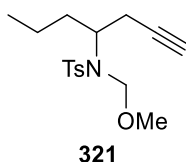
***N*-(Hept-1-in-4-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 320**<sup>[115]</sup>



Eine Lösung des Imins **319** (1.80 g, 8.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (8 mL) wurde bei 0 °C mit aktiviertem Zn (0.63 g, 9.60 mmol, 1.20 Äq.) versetzt. Daraufhin wurde Propargylbromid (80% in Toluol, 1.33 mL, 12.00 mmol, 1.50 Äq.) so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 25 °C stieg und 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (15 mL) gequenchet, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3x 20 mL) extrahiert, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeeengt, wobei **320** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 2.12 g (8.00 mmol, 100%) erhalten wurde.

$^1\text{H}$  NMR (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.84 – 7.72 (m, 2H), 7.32 – 7.27 (m, 2H), 4.60 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 3.42 – 3.32 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.30 – 2.23 (m, 2H), 1.97 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 1.54 – 1.46 (m, 2H), 1.37 – 1.12 (m, 2H), 0.82 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.4, 138.1, 129.7, 127.1, 79.4, 71.5, 51.4, 36.2, 24.8, 21.5, 18.8, 13.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3283 (m), 2960 (w), 2934 (w), 2873 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1428 (w), 1324 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1185 (w), 1160 (s), 1094 (m), 1033 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 288.1029, gef.: 288.1022.

***N*-(Hept-1-in-4-yl)-*N*-(methoxymethyl)-4-methylbenzolsulfonamid 321**<sup>[111]</sup>



Eine Suspension von NaH (886.4 mg, 22.16 mmol, 2.77 Äq.) in DMF (32 mL) wurde bei -15 °C mit **320** (2.12 g, 8.00 mmol, 1.00 Äq.) versetzt und 1 h bei -15 °C gerührt. Nach Zugabe von Chlormethylmethylether (1.56 mL, 20.48 mmol, 2.56 Äq.) wurde weitere 30 min bei -15 °C und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit

332



demineralisiertem H<sub>2</sub>O (30 mL) versetzt und mit Et<sub>2</sub>O (4x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 5:1) aufgereinigt, wobei **321** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 2.21 g (7.14 mmol, 89%) erhalten wurde.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.35. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.78 – 7.71 (m, 2H), 7.31 – 7.25 (m, 2H), 4.90 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.68 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.84 – 3.72 (m, 1H), 3.34 (s, 3H), 2.46 – 2.31 (m, 5H), 1.93 – 1.85 (m, 1H), 1.81 – 1.65 (m, 1H), 1.59 – 1.45 (m, 1H), 1.22 – 0.98 (m, 2H), 0.79 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.3, 138.0, 129.5, 127.5, 81.2, 76.2, 70.3, 56.3, 55.5, 34.1, 24.5, 21.5, 19.4, 13.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>)  $\nu$  3282 (w), 2959 (w), 2933 (w), 2874 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1458 (w), 1402 (w), 1340 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1254 (w), 1215 (w), 1167 (s), 1090 (m), 1072 (m), 1036 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 332.1291, gef.: 332.1285.

### 11.3.2 Reaktionsoptimierung

In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde das Alkin (0.20 mmol, 1.00 Äq.) in dem angegebenen Lösungsmittel gelöst, mit dem Komplex [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** versetzt und für die angegebene Zeit bei gegebener Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend über Kieselgel filtriert (Eluent: Et<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), konzentriert und mit CDCl<sub>3</sub> (2 mL) und Mesitylen (28  $\mu$ L, 0.20 mmol, 1.00 Äq.) als internem Standard versetzt. Die jeweilige Ausbeute wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie bestimmt.

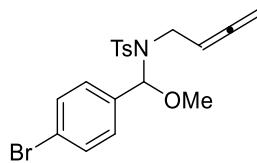
### 11.3.3 Katalyseprodukte

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 14 (AAV-14)

In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde das Alkin (0.50 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gelöst und mit [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 22 h bei 50 °C gerührt, über Kieselgel filtriert (Eluent: Et<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und mit Mesitylen als internem Standard versetzt. Das Rohgemisch wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

***N*-((4-Bromphenyl)(methoxy)methyl)-*N*-(buta-2,3-dien-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid**

**326**

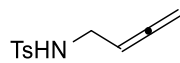


**326**

Entsprechend **AAV-14** wurde **323** (211.2 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) 22 h bei 50 °C umgesetzt, um **326** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1 → 20:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 86.7 mg (0.21 mmol, 41%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.18.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.84 – 7.77 (m, 2H), 7.47 – 7.40 (m, 2H), 7.37 – 7.29 (m, 2H), 7.24 – 7.18 (m, 2H), 6.09 (s, 1H), 4.82 – 4.71 (m, 1H), 4.60 – 4.52 (m, 1H), 4.52 – 4.44 (m, 1H), 3.82 – 3.71 (m, 1H), 3.60 – 3.50 (m, 1H), 3.35 (s, 3H), 2.45 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  208.6, 143.7, 137.9, 136.7, 131.4, 129.6, 128.5, 127.5, 122.4, 88.5, 87.7, 75.8, 56.2, 41.8, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3278 (w), 2924 (w), 2848 (w), 1957 (w), 1698 (m), 1666 (w), 1588 (m), 1573 (w), 1483 (w), 1413 (w), 1383 (w), 1327 (m), 1306 (w), 1204 (w), 1185 (w), 1156 (s), 1120 (w), 1093 (m), 1065 (m), 1011 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BrNO}_3\text{SNa}^+$ : 444.0239, gef.: 444.0232.

***N*-(Buta-2,3-dien-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **317****



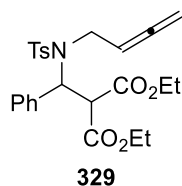
**317**

Entsprechend **AAV-14** wurde **320** (154.7 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) 22 h bei 50 °C umgesetzt, um **317** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1 → 10:1 → 5:1) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 87.6 mg (0.39 mmol, 78%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 5:1) 0.31.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.82 – 7.70 (m, 2H), 7.35 – 7.29 (m, 2H), 5.11 – 4.99 (m, 1H), 4.82 – 4.69 (m, 2H), 4.60 – 4.43 (m, 1H), 3.65 – 3.54

(m, 2H), 2.43 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  208.0, 143.6, 137.0, 129.7, 127.2, 87.2, 78.1, 41.4, 21.6 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3277 (m, br), 2923 (w), 1957 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1424 (m), 1325 (m), 1306 (m), 1227 (w), 1185 (w), 1156 (s), 1093 (m), 1064 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 246.0559, gef.: 246.0558.

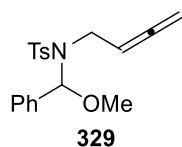
**Diethyl-2-(((N-(buta-2,3-dien-1-yl)-4-methylphenyl)sulfonamido)(phenyl)methyl)malonat**  
**329**



Abgewandelt von **AAV-14** wurden **315** (171.7 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), Diethylmalonat (80  $\mu\text{L}$ , 0.50 mmol, 2.00 Äq.) und  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) 22 h bei 50 °C umgesetzt, um **329** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) und HPLC (Petrolether/EtOAc - 5:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 20.6 mg (0.04 mmol, 9%) zu erhalten

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.23.  $^1\text{H}$  NMR (Avance 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.54 – 7.47 (m, 2H), 7.26 – 7.22 (m, 5H), 7.19 – 7.14 (m, 2H), 5.71 (d,  $J = 12.0$  Hz, 1H), 4.94 – 4.86 (m, 1H), 4.82 – 4.75 (m, 1H), 4.74 – 4.66 (m, 1H), 4.62 (d,  $J = 12.0$  Hz, 1H), 4.29 – 4.17 (m, 2H), 4.06 – 3.86 (m, 3H), 3.75 – 3.65 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 1.32 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 0.98 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (Avance 126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  208.9, 167.1, 166.5, 143.2, 137.8, 135.8, 129.3, 128.6, 128.5, 128.5, 127.6, 87.8, 76.3, 62.2, 61.6, 60.5, 55.2, 45.6, 21.5, 14.0, 13.7 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3064 (w), 3032 (w), 2982 (w), 2937 (w), 1955 (w), 1731 (s), 1598 (w), 1496 (w), 1452 (w), 1391 (w), 1368 (w), 1337 (m), 1318 (m), 1305 (m), 1258 (m), 1205 (m), 1155 (s), 1090 (s), 1067 (w), 1031 (m), 1017 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_6\text{SNa}^+$ : 494.1608, gef.: 494.1590.

**N-(Buta-2,3-dien-1-yl)-N-(methoxy(phenyl)methyl)-4-methylbenzolsulfonamid 329**



Abgewandelt von **AAV-14** wurden **315** (171.7 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), Diethylmalonat (80  $\mu\text{L}$ , 0.50 mmol, 2.00 Äq.) und  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  **16** (36.3 mg, 0.05 mmol, 10 mol%)

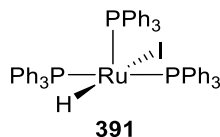
in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) 22 h bei 50 °C umgesetzt, um **329** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 17.9 mg (0.04 mmol, 8%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.47.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.85 – 7.78 (m, 2H), 7.37 – 7.27 (m, 7H), 6.16 (s, 1H), 4.80 – 4.69 (m, 1H), 4.60 – 4.43 (m, 2H), 3.84 – 3.75 (m, 1H), 3.61 – 3.53 (m, 1H), 3.38 (s, 3H), 2.44 (s, 3H) ppm.

## 12 Ruthenium katalysierte C-H-Aktivierung

### 12.1 Ruthenium-Komplexe

#### RuH(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **391**

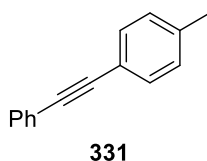


Alle Lösungsmittel wurden zuvor nicht getrocknet, mit Argon entgast und die gesamte Reaktion unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1.92 g, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), Zn (10.47 g, 160 mmol, 320 Äq.) und CuI (1.52 g, 8.00 mmol, 4.00 Äq.) wurden in 1,4-Dioxan (160 mL) gelöst. Demineralisiertes H<sub>2</sub>O (12.8 mL, 640 mmol, 320 Äq.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 h bei 80 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde mittels Schutzgasfritte isoliert, mit 1,4-Dioxan (50 mL) und demineralisiertem H<sub>2</sub>O (30 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde 2 h im Vakuum getrocknet, mit *n*-Pentan (35 mL) gewaschen und in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (110 mL) gelöst. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der violette Feststoff 1 h im Hochvakuum getrocknet, um **391** in einer Ausbeute von 1.77 g (1.74 mmol, 87%) zu isolieren.

<sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.16 – 7.08 (m, 27H), 6.90 (t, *J* = 7.6 Hz, 18H), -15.38 (q, *J* = 25.1 Hz, 1H) ppm. <sup>31</sup>P NMR (Avance 162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 56.8 (br) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 176 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 135.8 (d, *J* = 41.7 Hz), 134.9 (d, *J* = 9.8 Hz), 129.4, 127.7 (d, *J* = 8.4 Hz) ppm. IR (ATR, in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν 3538 (m), 3052 (w), 1586 (w), 1571 (w), 1480 (m), 1433 (s), 1311 (w), 1194 (m), 1158 (w), 1118 (m), 1088 (m), 1027 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>54</sub>H<sub>46</sub>RuP<sub>3</sub>-I: 889.1865, gef.: 889.1850. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[124]</sup>

## 12.2 Substratsynthese

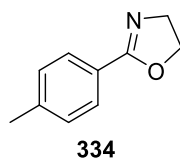
### 4-(Phenylethynyl)toluol **331**<sup>[76]</sup>



4-Tolyliodid (2.18 g, 10.00 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70.2 mg, 0.10 mmol, 1 mol%), CuI (76.2 mg, 0.40 mmol, 4 mol%) und Phenylacetylen (1.10 mL, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) wurden in THF (10 mL) und NEt<sub>3</sub> (10 mL) gelöst. Nachdem über Nacht bei 60 °C gerührt wurde, erfolgte die Zugabe von demineralisiertem H<sub>2</sub>O (25 mL) und Extraktion mit Et<sub>2</sub>O (4x 25 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – PE → 40:1) aufgereinigt, um **331** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 1.66 g (8.63 mmol, 86%) zu isolieren.

R<sub>f</sub> (Petrolether) 0.50. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.55 – 7.49 (m, 2H), 7.45 – 7.40 (m, 2H), 7.37 – 7.30 (m, 3H), 7.18 – 7.12 (m, 2H), 2.37 (s, 3H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 138.4, 131.6, 131.5, 129.1, 128.3, 128.1, 123.5, 120.2, 89.6, 88.7, 21.5 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3080 (w), 3051 (w), 3030 (w), 2919 (w), 2861 (w), 2735 (w), 2216 (w), 1594 (m), 1509 (s), 1485 (m), 1440 (m), 1181 (w), 1106 (w), 1070 (w), 1018 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (EI, 70 eV, m/z) ber. für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>: 192.0939, gef.: 192.0937.

### 2-(4-Methylphenyl)-4,5-dihydro-1,3-oxazol **334**<sup>[117]</sup>

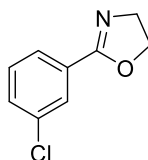


4-Methylbenzoesäure **332** (2.72 g, 20.00 mmol, 1.00 Äq.) und Thionylchlorid (4.37 mL, 60 mmol, 3.00 Äq.) wurden 24 h bei Raumtemperatur gerührt und das überschüssige Thionylchlorid mittels Wasserstrahlpumpe entfernt. Das Rohgemisch wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8.3 mL) gelöst, bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung aus Ethanolamin (2.42 mL, 40.00 mmol, 2.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gegeben und 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und das Filtrat evaporiert. Der Rückstand wurde gerührt während Thionylchlorid (3.00 mL, 40 mmol, 2.00 Äq.) langsam zugegeben wurde. Durch Zugabe von **338**

Et<sub>2</sub>O (20 mL) wurde das Oxazolinhydrochlorid ausgefällt und isoliert. Daraufhin wurde das Produkt mittels 20%iger NaOH-Lösung neutralisiert, mit Et<sub>2</sub>O (4x 40 mL) extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, um **334** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 2.85 g (17.69 mmol, 88%) zu erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.90 – 7.80 (m, 2H), 7.24 – 7.16 (m, 2H), 4.41 (t, *J* = 9.4 Hz, 2H), 4.04 (t, *J* = 9.5 Hz, 2H), 2.39 (s, 3H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 164.7, 141.6, 129.0, 128.1, 125.0, 67.5, 54.9, 21.5 ppm. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3035 (w), 2973 (w), 2935 (w), 2904 (w), 2878 (w), 1647 (s), 1611 (m), 1571 (w), 1543 (w), 1514 (m), 1479 (w), 1448 (w), 1409 (w), 1357 (m), 1327 (w), 1311 (w), 1256 (m), 1195 (w), 1183 (w), 1116 (w), 1066 (s), 1020 (m) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI, m/z) ber. für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NOH<sup>+</sup>: 162.0913, gef.: 162.0927.

**2-(3-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-1,3-oxazol 337**<sup>[117]</sup>



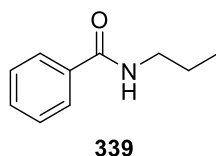
337

3-Chlorbenzoesäure **335** (1.05 g, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) und Thionylchlorid (2.18 mL, 30 mmol, 3.00 Äq.) wurden 24 h bei Raumtemperatur gerührt und das überschüssige Thionylchlorid mittels Wasserstrahlpumpe entfernt. Das Rohgemisch wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4.15 mL) gelöst, bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung aus Ethanolamin (1.21 mL, 20.00 mmol, 2.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 mL) gegeben und 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und das Filtrat evaporiert. Der Rückstand wurde gerührt während Thionylchlorid (1.50 mL, 20 mmol, 2.00 Äq.) langsam zugegeben wurden. Durch Zugabe von Et<sub>2</sub>O (10 mL) wurde das Oxazolinhydrochlorid ausgefällt und isoliert. Daraufhin wurde das Produkt mittels 20%iger NaOH-Lösung neutralisiert, mit Et<sub>2</sub>O (4x 20 mL) extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 3:1 → 1:1) aufgereinigt, um **337** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 0.61 g (3.36 mmol, 34%) zu erhalten.

R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 3:1) 0.22. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.99 – 7.90 (m, 1H), 7.87 – 7.79 (m, 1H), 7.48 – 7.40 (m, 1H), 7.38 – 7.30 (m, 1H), 4.44 (t, *J* = 9.5 Hz, 2H), 4.07 (t, *J* = 9.6 Hz, 2H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 163.5, 134.4, 131.3, 129.6, 129.5,

128.3, 126.3, 67.8, 55.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3069 (w), 2975 (w), 2935 (w), 2904 (w), 2878 (w), 1649 (s), 1599 (w), 1573 (m), 1480 (m), 1432 (m), 1356 (m), 1328 (m), 1297 (w), 1272 (w), 1253 (s), 1195 (w), 1162 (w), 1103 (m), 1078 (m), 1062 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClNOH}^+$ : 182.0367, gef.: 182.0366.

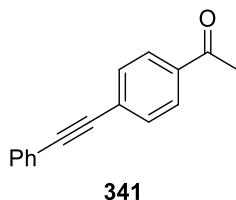
***N*-(*n*-Propyl)benzamid **339****<sup>[118]</sup>



*n*-Propylamin (0.62 mL, 7.50 mmol, 1.50 Äq.), Benzoylchlorid (0.58 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (1.40 mL, 10.00 mmol, 2.00 Äq.) wurden in  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (4x 15 mL) extrahiert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/ $\text{EtOAc}$  – 5:1  $\rightarrow$  2:1) wurde **339** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 0.76 g (4.68 mmol, 94%) erhalten.

$R_f$  (Petrolether/ $\text{EtOAc}$  - 5:1) 0.20.  **$^1\text{H NMR}$**  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.86 – 7.70 (m, 2H), 7.55 – 7.31 (m, 3H), 6.45 - 6.04 (m, 1H), 3.52 – 3.27 (m, 2H), 1.73 – 1.54 (m, 2H), 1.04 – 0.90 (m, 3H) ppm.  **$^{13}\text{C NMR}$**  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.6, 134.9, 131.3, 128.5, 126.8, 41.8, 22.9, 11.4 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3302 (m), 3084 (w), 2965 (w), 2933 (w), 2872 (w), 1632 (s), 1603 (w), 1577 (m), 1547 (s), 1493 (m), 1465 (w), 1449 (w), 1433 (w), 1374 (w), 1327 (m), 1315 (m), 1291 (m), 1246 (w), 1151 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI)  $m/z$  (%): für  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NONa}^+$  186.1 (87), 164.1 (100), 105.0 (14).

**4-(Phenylethynyl)acetophenon **341****<sup>[76]</sup>



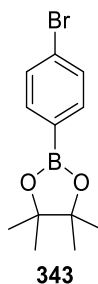
4-Iodoacetophenon (1.72 g, 7.00 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (49.1 mg, 0.07 mmol, 1 mol%),  $\text{CuI}$  (53.3 mg, 0.28 mmol, 4 mol%) und Phenylacetylen (0.77 mL, 7.00 mmol, 1.00 Äq.) wurden in THF (7 mL) und  $\text{NEt}_3$  (7 mL) gelöst. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte die Zugabe von demineralisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  (17.5 mL)



zugegeben und die Reaktionsmischung mit Et<sub>2</sub>O (4x 17.5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 10:1) aufgereinigt, um **341** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 1.24 g (5.61 mmol, 80%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.26. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.99 – 7.90 (m, 2H), 7.65 – 7.58 (m, 2H), 7.58 – 7.50 (m, 2H), 7.43 – 7.34 (m, 3H), 2.62 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 197.3, 136.2, 131.8, 131.7, 128.8, 128.5, 128.3, 128.2, 122.7, 92.7, 88.6, 26.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3063 (w), 3000 (m), 2218 (m), 1676 (s), 1601 (m), 1553 (m), 1485 (m), 1442 (m), 1433 (m), 1423 (m), 1404 (m), 1359 (m), 1304 (w), 1285 (w), 1262 (m), 1180 (m), 1158 (w), 1142 (m), 1108 (m), 1071 (w), 1014 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, 70 eV, m/z) ber. für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sup>+</sup>: 220.0888, gef.: 220.0890.

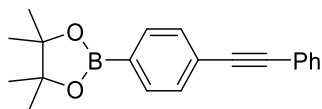
#### **p-Bromphenylboronsäurepinakolester 343**



4-Bromphenylboronsäure **342** (2.01 g, 10.00 mmol, 1.00 Äq.), Pinakol (1.77 g, 15.00 mmol, 1.50 Äq.) und MgSO<sub>4</sub> (4.21 g, 35.00 mmol, 3.50 Äq.) in THF (20 mL) wurden 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohgemisch wurde filtriert und mittels Flashsäule an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 40:1 → 20:1) aufgereinigt, wobei **343** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 2.58 g (9.13 mmol, 91%) erhalten wurde.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.58. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 – 7.62 (m, 2H), 7.55 – 7.46 (m, 2H), 1.34 (s, 12H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 136.3, 131.0, 126.2, 84.0, 24.9 ppm. Der an das Bor-Atom gebundene Kohlenstoff wurde nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2978 (m), 2931 (w), 1588 (s), 1558 (w), 1467 (w), 1389 (m), 1355 (s), 1324 (m), 1271 (w), 1257 (w), 1213 (w), 1166 (w), 1142 (s), 1087 (s), 1012 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, 70 eV, m/z) ber. für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>BBrO<sub>2</sub><sup>+</sup>: 282.0429, gef.: 282.0427.

**4,4,5,5-Tetramethyl-2-[4-(2-phenylethynyl)phenyl]-1,3,2-dioxaborolan-*p*-bromphenylboronsäure **344****<sup>[119]</sup>

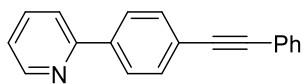


**344**

4-Bromphenylboronsäurepinakolester **343** (2.52 g, 8.92 mmol, 1.00 Äq.), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (125.2 mg, 0.18 mmol, 2 mol%) und CuI (101.9 mg, 0.54 mmol, 6 mol%) wurden in NEt<sub>3</sub> (26.8 mL) gelöst. Nachdem 5 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte die Zugabe von Phenylacetylen (1.18 mL, 10.70 mmol, 1.20 Äq.) und es wurde 22 h bei 80 °C gerührt. Das Rohgemisch wurde über Celite filtriert (Eluent: EtOAc), mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (50 mL) versetzt und mit EtOAc (3x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde Flash-säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether → EtOAc) aufgereinigt, um **344** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 2.67 g (8.77 mmol, 98%) zu isolieren.

R<sub>f</sub> (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.22. <sup>1</sup>H NMR (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.81 – 7.76 (m, 2H), 7.55 – 7.51 (m, 4H), 7.37 – 7.32 (m, 3H), 1.35 (s, 12H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 134.6, 131.7, 130.8, 128.4, 126.0, 123.2, 90.7, 89.6, 84.0, 24.9 ppm. Der an das Bor-Atom gebundene Kohlenstoff wurde nicht beobachtet. 1 weiteres Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 2978 (w), 1607 (m), 1488 (w), 1443 (w), 1397 (m), 1359 (s), 1323 (m), 1261 (w), 1213 (w), 1141 (m); 1087 (m), 1019 (w) cm<sup>-1</sup>. HRMS (EI, 70 eV, m/z) ber. für C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>BO<sub>2</sub><sup>+</sup>: 304.1638, gef.: 304.1638.

**2-(4-(2-Phenylethynyl)phenyl)pyridin **345****<sup>[120]</sup>



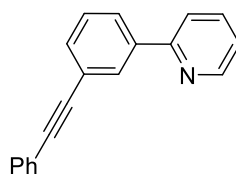
**345**

**344** (0.91 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.), 2-Brompyridin (0.53 g, 3.33 mmol, 1.11 Äq.) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.35 g, 9.75 mmol, 3.25 Äq.) wurden in Dimethoxyethan (27 mL) und H<sub>2</sub>O (10 mL) gelöst. Nachdem 30 min mit N<sub>2</sub> entgast wurde, erfolgte die Zugabe von Pd(OAc)<sub>2</sub> (33.7 mg, 0.15 mmol, 5 mol%) und PPh<sub>3</sub> (157.4 mg, 0.60 mmol, 20 mol%). Das Gemisch wurde 15 h bei 90 °C gerührt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) versetzt. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Daraufhin wurde der Rückstand über Kieselgel filtriert (Eluent:

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und aus heißem EtOH (55 mL) umkristallisiert, um **345** als schwach gelblichen Feststoff in einer Ausbeute von 0.39 g (1.52 mmol, 51%) zu erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 40:1) 0.15. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.65 – 8.55 (m, 1H), 7.99 – 7.92 (m, 2H), 7.73 – 7.67 (m, 2H), 7.58 – 7.53 (m, 2H), 7.50 – 7.45 (m, 2H), 7.33 – 7.25 (m, 3H), 7.20 – 7.13 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 156.2, 149.8, 139.1, 136.8, 131.9, 131.6, 128.4, 126.7, 123.7, 123.1, 122.4, 120.3, 90.5, 89.1 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν 3077 (w), 3051 (w), 3005 (w), 1605 (w), 1585 (s), 1571 (m), 1552 (w), 1513 (w), 1486 (m), 1462 (s), 1434 (s), 1403 (w), 1391 (w), 1311 (w), 1293 (w), 1262 (w), 1237 (w), 1187 (w), 1177 (w), 1154 (m), 1107 (w), 1096 (w), 1070 (w), 1059 (w), 1028 (w), 1014 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N: 255.1048, gef.: 255.1053.

**2-(3-(Phenylethynyl)phenyl)pyridin **347****<sup>[119]</sup>



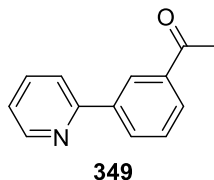
**347**

2-(3-Bromphenyl)pyridin **346** (1.17 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70.2 mg, 0.10 mmol, 2 mol%) und CuI (57.1 mg, 0.30 mmol, 6 mol%) wurden 5 min in NEt<sub>3</sub> (15 mL) bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von Phenylacetylen (0.70 mL, 6.36 mmol, 1.27 Äq) wurde das Gemisch über Nacht bei 95 °C refluxiert. Eine gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (15 mL) wurde zugegeben und das Gemisch mit Et<sub>2</sub>O (4x 20 mL) extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säule an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 40:1 → 10:1 → 5:1) aufgereinigt, um **347** als rot-braunes Öl in einer Ausbeute von 1.25 g (4.89 mmol, 98%) zu isolieren.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 10:1) 0.31. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.77 – 8.67 (m, 1H), 8.19 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.98 (dt, *J* = 7.8 Hz, 2.9 Hz, 1H), 7.81- 7.72 (m, 2H), 7.62 – 7.50 (m, 3H), 7.46 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.40 – 7.30 (m, 3H), 7.29 – 7.22 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 156.6, 149.8, 139.6, 136.9, 132.0, 131.7, 130.2, 128.8, 128.4, 128.3, 126.8, 123.9, 123.3, 122.5, 120.6, 89.6, 89.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>) ν 3056 (w), 1601 (w), 1585 (m), 1565 (w), 1493 (w), 1470 (w), 1461 (m), 1443 (w), 1433 (w), 1405 (w), 1324 (w), 1295 (w),

1271 (w), 1153 (w), 1069 (w), 1026 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NH}^+$ : 256.1121, gef.: 256.1122.

**1-(3-(Pyridin-2-yl)phenyl)ethan-1-on 349**<sup>[120]</sup>



3-Acetylphenylboronsäure (0.98 g, 6.00 mmol, 1.32 Äq.), 2-Brompyridin (0.44 mL, 4.50 mmol, 1.00 Äq.) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.80 g, 13 mmol, 2.90 Äq.) wurden in Dimethoxyethan (36 mL) und  $\text{H}_2\text{O}$  (13 mL) gelöst. Nachdem 30 min mit  $\text{N}_2$  entgast wurde, erfolgte die Zugabe von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (44.9 mg, 0.2 mmol, 4 mol%) und  $\text{PPh}_3$  (209.8 mg, 0.80 mmol, 18 mol%). Das Gemisch wurde 15 h bei 90 °C refluxiert und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) versetzt. Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Daraufhin wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/EtOAc – 3:1 → 2:1) aufgereinigt, um **349** als rot-braunes Öl in einer Ausbeute von 0.89 g (4.49 mmol, 99%) zu erhalten.

$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 2:1) 0.24.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.77 – 8.68 (m, 1H), 8.64 – 8.55 (m, 1H), 8.27 – 8.17 (m, 1H), 8.06 – 7.97 (m, 1H), 7.84 – 7.74 (m, 2H), 7.63 – 7.53 (m, 1H), 7.33 – 7.24 (m, 1H), 2.68 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  198.0, 156.4, 149.8, 139.9, 137.7, 136.9, 131.5, 129.1, 128.7, 126.8, 122.6, 120.7, 26.8 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ )  $\nu$  3064 (w), 3005 (w), 1680 (s), 1584 (m), 1566 (m), 1488 (w), 1462 (m), 1433 (m), 1414 (m), 1356 (m), 1297 (m), 1270 (w), 1231 (s), 1175 (w), 1154 (w), 1083 (w), 1066 (w), 1041 (w), 1020 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NOH}^+$ : 198.0913, gef.: 198.0913.

### 12.3 Katalyseprotokolle

#### CuI-Protokoll

In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurden  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (2.5 mol%), CuI (10 mol%) und Zn (2.00 Äq.) in 1,4-Dioxan (0.5 M) suspendiert. Das Substrat (0.50 mmol), sowie  $\text{D}_2\text{O}$  bzw. demineralisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  (8.00 Äq.) wurden zugegeben und das Gemisch entsprechend der angegebenen Reaktionszeit bei 80 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (Eluent: EtOAc) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die entsprechenden  $^1\text{H-NMR}$  Rohspektren wurden mit Mesitylen (0.50 mmol) als internem Standard vermessen.

#### KOD/Zn-Protokoll

In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurden  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (2.5 mol%) und Zn (2.00 Äq.) in 1,4-Dioxan (0.5 M) suspendiert. Das Substrat (0.50 mmol), sowie KOD in  $\text{D}_2\text{O}$  (25 mol%, 40 wt% in  $\text{D}_2\text{O}$ , 98 atom % D) und  $\text{D}_2\text{O}$  bzw. demineralisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  (8.00 Äq.) wurden zugegeben und das Gemisch entsprechend der angegebenen Reaktionszeit bei 80 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (Eluent: EtOAc) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die entsprechenden  $^1\text{H-NMR}$  Rohspektren wurden mit Mesitylen (0.50 mmol) als internem Standard vermessen.

#### KOD-Protokoll

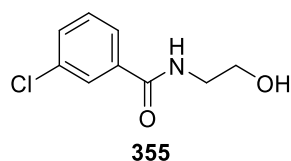
In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (2.5 mol%) in 1,4-Dioxan (0.5 M) gelöst. Das Substrat (0.50 mmol), sowie KOD in  $\text{D}_2\text{O}$  (25 mol%, 40 wt% in  $\text{D}_2\text{O}$ , 98 atom % D) und  $\text{D}_2\text{O}$  bzw. demineralisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  (8.00 Äq.) wurden zugegeben und das Gemisch entsprechend der angegebenen Reaktionszeit bei 80 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (Eluent: EtOAc) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die entsprechenden  $^1\text{H-NMR}$  Rohspektren wurden mit Mesitylen (0.50 mmol) als internem Standard vermessen.

## 12.4 Synthese der Referenzverbindungen

### Allgemeine Arbeitsvorschrift 15 (AAV-15)

In einem ausgeheizten 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurden  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (2.5 mol%), CuI (10 mol%) und Zn (2.00 Äq.) in 1,4-Dioxan (0.5 M) gelöst. Das Substrat (0.50 mmol), sowie demineralisiertes  $\text{H}_2\text{O}$  (8.00 Äq.) wurden zugegeben und das Gemisch entsprechend der angegebenen Reaktionszeit bei 80 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (Eluent: EtOAc) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

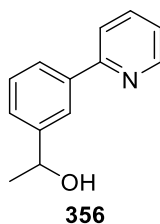
### 2-(3-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-1,3-oxazol 355



Nach **AAV-15** wurden **337** (90.8 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (12.0 mg, 0.01 mmol, 2.5 mol%), Zn (65.4 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq.), CuI (9.5 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) und  $\text{H}_2\text{O}$  (80  $\mu\text{L}$ , 4.00 mmol, 8.00 Äq.) in 1,4-Dioxan (1 mL) gelöst und 16 h bei 80 °C gerührt. Das Produkt **355** kristallisierte als farbloser Feststoff aus Chloroform.

$^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  8.55 (t,  $J = 4.9$  Hz, 1H), 7.90 (t,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.81 (dt,  $J = 7.8$  Hz, 1.2 Hz, 1H), 7.62 – 7.56 (m, 1H), 7.54 – 7.46 (m, 1H), 4.72 (t,  $J = 5.4$  Hz, 1H), 3.56 – 3.47 (m, 2H), 3.36 – 3.29 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  164.8, 136.5, 133.1, 130.9, 130.2, 127.0, 125.9, 59.6, 42.2 ppm. **IR** (ATR, fest)  $\nu$  3376 (m), 3309 (m), 3086 (w), 3063 (w), 2940 (m), 2876 (w), 2713 (w), 1629 (s), 1599 (m), 1547 (s), 1473 (m), 1459 (m), 1433 (m), 1398 (w), 1376 (m), 1363 (m), 1322 (m), 1218 (m), 1166 (w), 1094 (m), 1063 (s), 1045 (m), 1000 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClNO}_2\text{Na}^+$ : 222.0292, gef.: 222.0295.

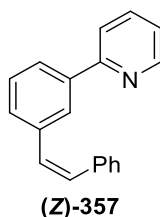
### 1-[3-(2-Pyridyl)phenyl]ethanol 356



Nach **AAV-15** wurden **349** (98.6 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (12.0 mg, 0.01 mmol, 2.5 mol%), Zn (65.4 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq.), CuI (9.5 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) und H<sub>2</sub>O (80 µL, 4.00 mmol, 8.00 Äq.) in 1,4-Dioxan (1 mL) gelöst und 16 h bei 80 °C gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 3:1) wurde **356** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 45.1 mg (0.23 mmol, 45%) erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 3:1) 0.14. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.52 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H), 7.90 (s, 1H), 7.78 – 7.71 (m, 1H), 7.68 – 7.57 (m, 2H), 7.35 – 7.26 (m, 2H), 7.16 – 7.06 (m, 1H), 4.53 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H), 2.79 (s, 1H), 1.38 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 157.6, 149.9, 147.3, 139.8, 137.2, 129.1, 126.4, 126.1, 124.4, 122.6, 120.9, 70.4, 25.6 ppm. **IR** (ATR, in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν 3301 (m, br), 3058 (w), 2969 (w), 2925 (w), 2867 (w), 1584 (m), 1565 (m), 1462 (m), 1434 (m), 1416 (m), 1367 (w), 1292 (w), 1188 (m), 1153 (w), 1108 (w), 1070 (m), 1012 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NOH<sup>+</sup>: 200.1070, gef.: 200.1068.

#### (**Z**)-2-(3-Styrylphenyl)pyridin (**Z**)-357

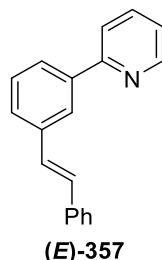


Nach **AAV-15** wurden **347** (127.7 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (12.0 mg, 0.01 mmol, 2.5 mol%), Zn (65.4 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq.), CuI (9.5 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) und H<sub>2</sub>O (80 µL, 4.00 mmol, 8.00 Äq.) in 1,4-Dioxan (1 mL) gelöst und 16 h bei 80 °C gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 20:1 → 10:1) wurde (**Z**)-**357** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 30.2 mg (0.12 mmol, 23%) erhalten.

**R<sub>f</sub>** (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.22. **<sup>1</sup>H NMR** (Avance 400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.68 – 8.58 (m, 1H), 7.90 – 7.86 (m, 2H), 7.72 – 7.66 (m, 1H), 7.56 – 7.53 (m, 1H), 7.35 – 7.26 (m, 4H), 7.26 – 7.17 (m, 4H), 6.74 – 6.65 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 176 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 156.9, 149.6, 139.4, 137.7, 137.3, 136.6, 130.6, 130.1, 129.3, 128.9, 128.6, 128.3, 127.4, 127.2, 125.6, 122.2, 120.2 ppm. **IR** (ATR, in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν 3052 (w), 3007 (w), 1953 (w), 1888 (w), 1698 (w), 1583 (m), 1563 (m), 1491 (w), 1471 (w), 1461 (m), 1432 (m), 1390 (w), 1297 (w), 1240 (w), 1195 (w),

1179 (w), 1152 (w), 1073 (w), 1043 (w), 1028 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NH}^+$ : 258.1277, gef.: 258.1274.

**(E)-2-(3-Styrylphenyl)pyridin (E)-357**



Nach **AAV-15** wurden **347** (127.7 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (12.0 mg, 0.01 mmol, 2.5 mol%), Zn (65.4 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq.), CuI (9.5 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) und  $\text{H}_2\text{O}$  (80  $\mu\text{L}$ , 4.00 mmol, 8.00 Äq.) in 1,4-Dioxan (1 mL) gelöst und 16 h bei 80 °C gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/EtOAc - 20:1  $\rightarrow$  10:1) wurde **(E)-357** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 36.2 mg (0.14 mmol, 28%) erhalten.

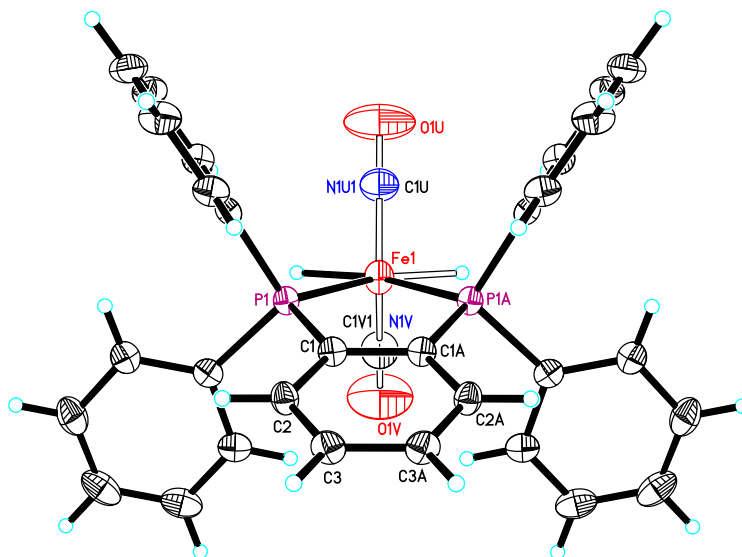
$R_f$  (Petrolether/EtOAc - 20:1) 0.17.  $^1\text{H NMR}$  (Avance 400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.73 – 8.67 (m, 1H), 8.23 (t,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 7.91 (dt,  $J = 7.8$  Hz, 1.16 Hz, 1H), 7.82 – 7.74 (m, 2H), 7.62 – 7.54 (m, 3H), 7.50 – 7.45 (m, 1H), 7.41 – 7.35 (m, 2H), 7.32 – 7.22 (m, 4H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (Avance 126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  157.3, 150.0, 140.2, 138.2, 137.7, 137.1, 129.4, 129.4, 129.1, 128.8, 128.1, 127.3, 126.9, 126.5, 125.4, 122.7, 120.8 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$  3056 (w), 3024 (w), 1949 (w), 1878 (w), 1806 (w), 1584 (m), 1565 (w), 1493 (w), 1461 (m), 1446 (w), 1433 (w), 1413 (w), 1300 (w), 1274 (w), 1247 (w), 1214 (w), 1180 (w), 1153 (w), 1073 (w), 1044 (w), 1028 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NH}^+$ : 258.1277, gef.: 258.1274.



## 13 Kristallstrukturen

Weitere Informationen zu den nachfolgenden Kristallstrukturen können unter Angabe der entsprechenden Identifikationsnummer bei *Prof. Dr. Bernd Plietker* erhalten werden.

### 13.1 Kristallstruktur von 59

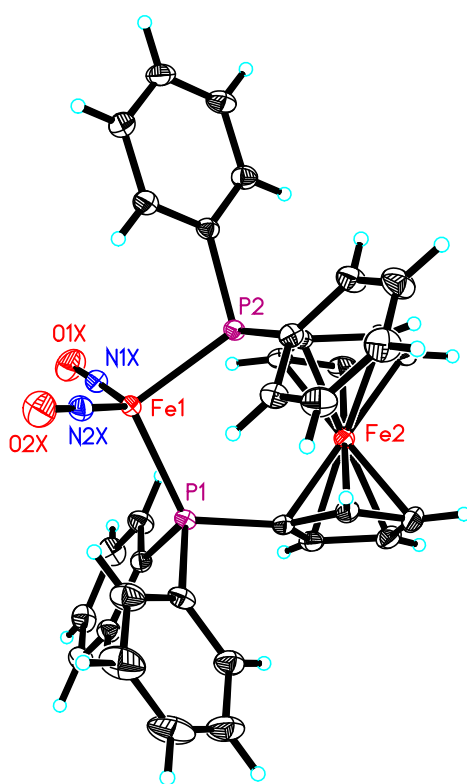


**FeH(CO)(NO)(dppbz) 59**

Identifikationsnummer	s2365Im
Empirische Formel	C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> FeNO <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formelgewicht	561.31
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2(1)/m
Gitterkonstanten	a = 9.8213(5) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 14.8767(9) Å, $\beta = 105.838(3)^\circ$ c = 10.7569(7) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1512.01(16) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	2, 1.233 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.631 mm <sup>-1</sup>
F (000)	580
Kristallgröße	0.278 · 0.234 · 0.168 mm
$\vartheta$ -Bereich für Datensammlung	1.968° bis 28.356°
Bereich für Indizes	-13 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 19, -14 ≤ l ≤ 14
Gesammelte/unabhängige Reflexe	28287 / 3903 [R(int) = 0.0460]
Vollständigkeit für $\vartheta = 25.24$	99.9%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents

Max. und min. Transmission	0.7457 und 0.7020
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Einschränkung/Parameter	3903 / 1 / 178
Anpassungsgüte an $F^2$	1.020
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0877
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0539, wR2 = 0.0941
Extinktionskoeffizient	n/a
Restelektronendichte	0.822 und -0.514 e.Å <sup>-3</sup>

### 13.2 Kristallstruktur von 63



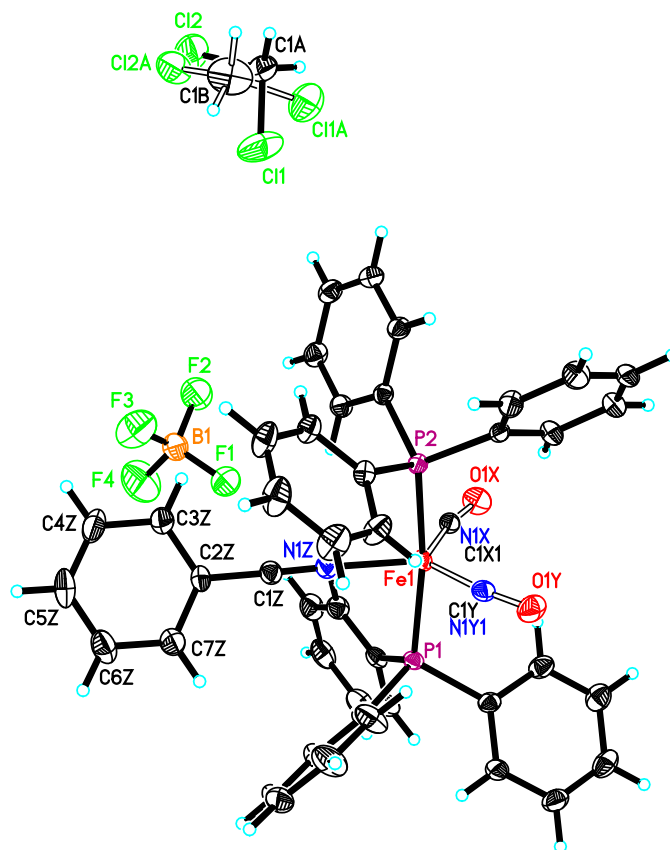
#### Fe(NO)<sub>2</sub>(dppf) 63

Identifikationsnummer	s2469Im
Empirische Formel	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formelgewicht	670.22
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C 2/c
Gitterkonstanten	a = 33.897(2) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 9.0786(7) Å, $\beta = 105.193(4)^\circ$ c = 19.9649(15) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	5929.2(8) Å <sup>3</sup>

## Experimenteller Teil

Z, berechnete Dichte	8, 1.502 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.122 mm <sup>-1</sup>
F (000)	2752
Kristallgröße	0.20 · 0.18 · 0.09 mm
ϑ-Bereich für Datensammlung	2.11° bis 28.42°
Bereich für Indizes	-45 ≤ h ≤ 45, -12 ≤ k ≤ 12, -26 ≤ l ≤ 26
Gesammelte/unabhängige Reflexe	63338 / 7427 [R(int) = 0.0291]
Vollständigkeit für ϑ = 28.42	99.5%
Korrektur der Absorption	Numerical
Max. und min. Transmission	0.9336 und 0.8318
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkung/Parameter	7427 / 0 / 379
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.048
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0235, wR2 = 0.0601
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0627
Restelektronendichte	0.418 und -0.253 e.Å <sup>-3</sup>

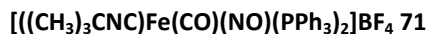
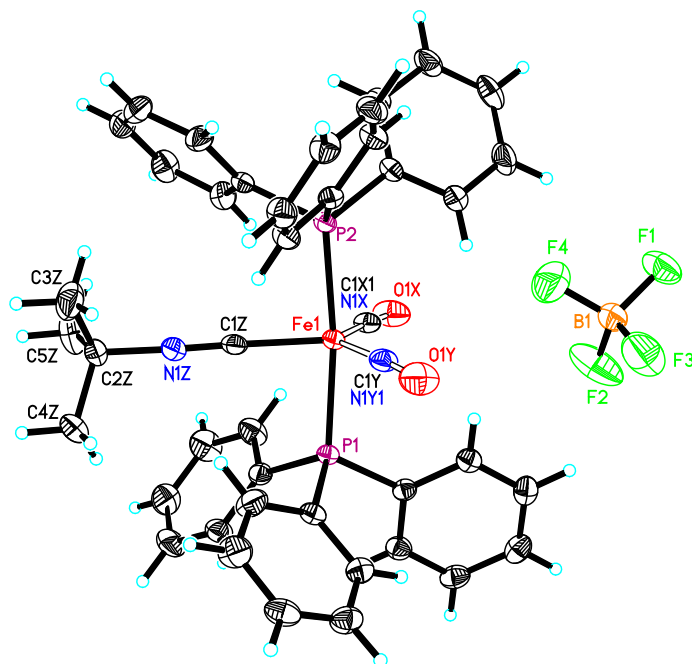
### 13.3 Kristallstruktur von 70



## Experimenteller Teil

<b>[(PhCN)Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 70</b>	
Identifikationsnummer	s2355lm
Empirische Formel	C <sub>45</sub> H <sub>37</sub> BCl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formelgewicht	913.27
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P -1
Gitterkonstanten	a = 12.1524(8) Å, $\alpha$ = 71.658(4)° b = 12.4925(8) Å, $\beta$ = 77.030(3)° c = 14.9773(10) Å, $\gamma$ = 87.327(3)°
Volumen	2102.5(2) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	2, 1.443 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.621 mm <sup>-1</sup>
F (000)	936
Kristallgröße	0.77 · 0.51 0.16 mm
$\vartheta$ -Bereich für Datensammlung	1.72° bis 30.56°
Bereich für Indizes	-14 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21
Gesammelte/unabhängige Reflexe	46542 / 12790 [R(int) = 0.0300]
Vollständigkeit für $\vartheta$ = 30.56	99.1%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7461 und 0.6754
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkung/Parameter	12790 / 0 / 561
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.046
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0963
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0577, wR2 = 0.1038
Restelektronendichte	0.645 und -0.664 e·Å <sup>-3</sup>

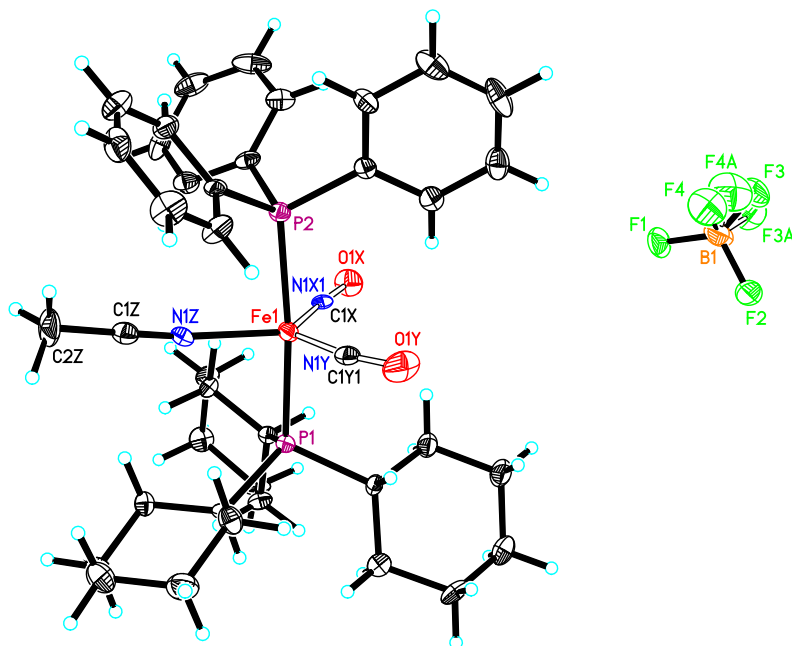
## 13.4 Kristallstruktur von 71



Identifikationsnummer	s2354lm
Empirische Formel	$\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{FeN}_2\text{O}_2\text{P}_2$
Formelgewicht	808.35
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/n
Gitterkonstanten	$a = 12.8701(10)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.7742(10)$ Å, $\beta = 101.375(2)^\circ$ $c = 22.3174(15)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3878.6(5)$ Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1.384 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$0.529 \text{ mm}^{-1}$
F (000)	1672
Kristallgröße	0.45 · 0.39 · 0.10 mm
$\vartheta$ -Bereich für Datensammlung	1.70° bis 28.25°
Bereich für Indizes	$-17 \leq h \leq 17$ , $-18 \leq k \leq 18$ , $-29 \leq l \leq 25$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	37930 / 9572 [R(int) = 0.0285]
Vollständigkeit für $\vartheta = 28.25$	99.7%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7457 und 0.6820
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkung/Parameter	9572 / 0 / 491

Anpassungsgüte an $F^2$	1.045
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0377$ , $wR2 = 0.0996$
R Indizes (alle Daten)	$R1 = 0.0497$ , $wR2 = 0.1045$
Restelektronendichte	0.587 und $-0.514 \text{ e.Å}^{-3}$

### 13.5 Kristallstruktur von 72



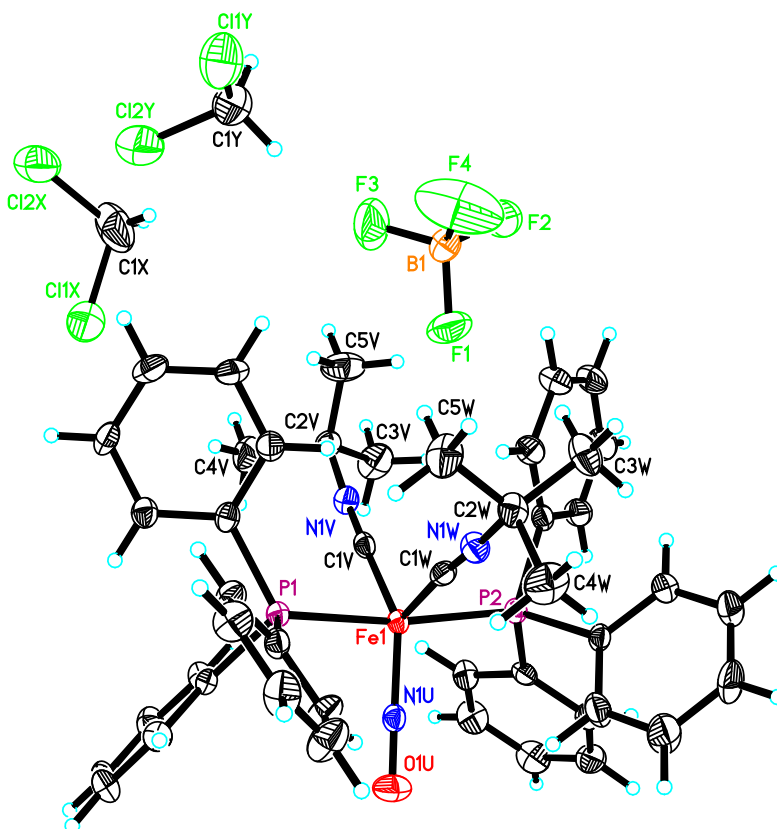
**$[(\text{CH}_3)\text{CN}]\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{PCy}_3)]\text{BF}_4$  72**

Identifikationsnummer	s2351lm1
Empirische Formel	$\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{BF}_4\text{FeN}_2\text{O}_2\text{P}_2$
Formelgewicht	784.42
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C c
Gitterkonstanten	$a = 13.1487(11) \text{ Å}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 30.889(3) \text{ Å}$ , $\beta = 120.853(5)^\circ$ $c = 11.0130(11) \text{ Å}$ , $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3840.0(6) \text{ Å}^3$
Z, berechnete Dichte	4, 1.357 $\text{Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$0.532 \text{ mm}^{-1}$
F (000)	1648
Kristallgröße	$0.22 \cdot 0.10 \cdot 0.04 \text{ mm}$
$\vartheta$ -Bereich für Datensammlung	$1.92^\circ$ bis $26.38^\circ$
Bereich für Indizes	$-16 \leq h \leq 16$ , $-38 \leq k \leq 38$ , $-13 \leq l \leq 13$

## Experimenteller Teil

Gesammelte/unabhängige Reflexe	27422 / 6826 [R(int) = 0.0867]
Vollständigkeit für $\vartheta = 26.38$	99.4%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7301 und 0.6804
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkung/Parameter	6826 / 26 / 482
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.000
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0471, wR2 = 0.0498
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0871, wR2 = 0.0550
Absoluter Strukturparameter	-0.003(12)
Extinktionskoeffizient	0.00044(7)
Restelektronendichte	0.330 und -0.321 e.A <sup>-3</sup>

### 13.6 Kristallstruktur von 75

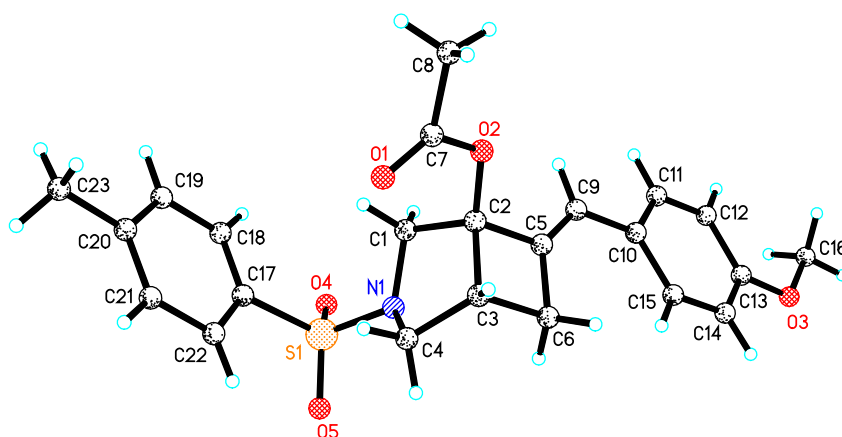


Identifikationsnummer	s2361c
Empirische Formel	C <sub>48</sub> H <sub>52</sub> BCl <sub>4</sub> F <sub>4</sub> FeN <sub>3</sub> OP <sub>2</sub>
Formelgewicht	1033.33
Temperatur	130(2) K

## Experimenteller Teil

Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/n
Gitterkonstanten	$a = 20.5567(12)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.2602(6)$ Å, $\beta = 101.888(3)^\circ$ $c = 24.2519(11)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	5005.4(5) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1.371 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	5.428 mm <sup>-1</sup>
F (000)	2136
Kristallgröße	0.16 · 0.06 · 0.04 mm
$\vartheta$ -Bereich für Datensammlung	2.57° bis 65.59°
Bereich für Indizes	$-22 \leq h \leq 24$ , $-11 \leq k \leq 11$ , $-28 \leq l \leq 19$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	63452 / 8482 [R(int) = 0.0887]
Vollständigkeit für $\vartheta = 65.59$	98.1%
Korrektur der Absorption	Numerical
Max. und min. Transmission	0.9962 und 0.7921
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkung/Parameter	8482 / 0 / 583
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.038
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0563, wR2 = 0.1319
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0794, wR2 = 0.1401
Restelektronendichte	0.996 nd -0.610 e.Å <sup>-3</sup>

### 13.7 Kristallstruktur von (E)-122



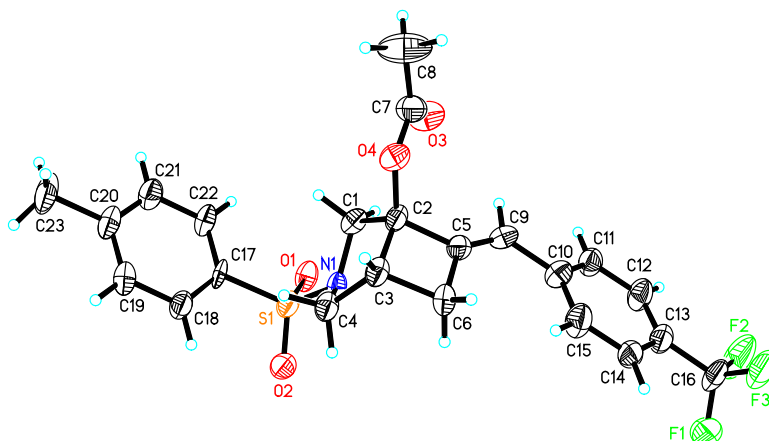


## Experimenteller Teil

---

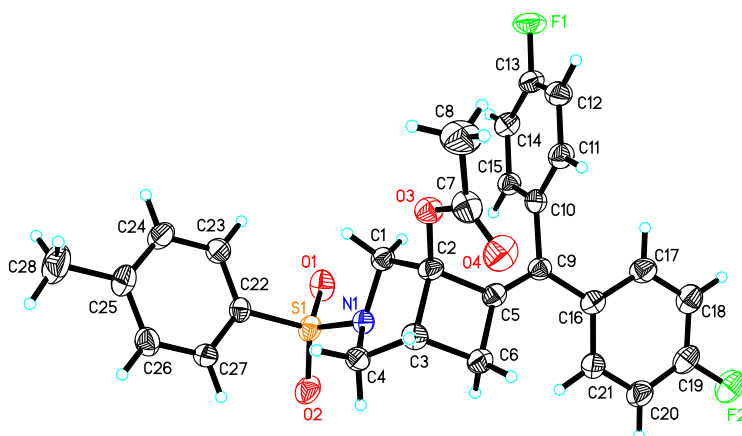
### (E)-122

Identifikationsnummer	s2548lc
Empirische Formel	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> S
Formelgewicht	427.50
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P 21 21 21
Gitterkonstanten	a = 6.1462(6) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 9.1152(9) Å, $\beta = 90^\circ$ c = 37.922(4) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2124.5(4) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1.337 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.647 mm <sup>-1</sup>
F (000)	904
Kristallgröße	0.10 · 0.07 · 0.02 mm
$\vartheta$ -Bereich für Datensammlung	2.33° bis 65.57°
Bereich für Indizes	-6 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 10, -43 ≤ l ≤ 44
Gesammelte/unabhängige Reflexe	15478 / 3569 [R(int) = 0.1629]
Vollständigkeit für $\vartheta = 65.57$	98.4%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7223 und 0.5889
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkung/Parameter	3569 / 0 / 274
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.030
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1380, wR2 = 0.2772
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1750, wR2 = 0.2911
Absoluter Strukturparameter	-0.04(9)
Restelektronendichte	0.398 und -0.570 e.Å <sup>-3</sup>

13.8 Kristallstruktur von (*E*)-123

 (*E*)-123

Identifikationsnummer	s2569lc
Empirische Formel	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S
Formelgewicht	465.48
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/c
Gitterkonstanten	a = 5.516(2) (6) Å, α = 90° b = 23.649(11) Å, β = 96.22(3)° c = 16.469(6) Å, γ = 90°
Volumen	2135.9(15) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1.448 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.861 mm <sup>-1</sup>
F (000)	968
Kristallgröße	0.23 · 0.03 · 0.02 mm
ϑ-Bereich für Datensammlung	4.61° bis 63.98°
Bereich für Indizes	-6 ≤ h ≤ 6, -27 ≤ k ≤ 25, -19 ≤ l ≤ 14
Gesammelte/unabhängige Reflexe	14191 / 3486 [R(int) = 0.3813]
Vollständigkeit für ϑ = 63.98	98.0%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7528 und 0.4818
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkung/Parameter	3486 / 0 / 292
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	0.814
Abschließende R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0872, wR2 = 0.1660
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.2199, wR2 = 0.2065
Extinktionskoeffizient	0.0016(3)
Restelektronendichte	0.311 und -0.413 e.Å <sup>-3</sup>

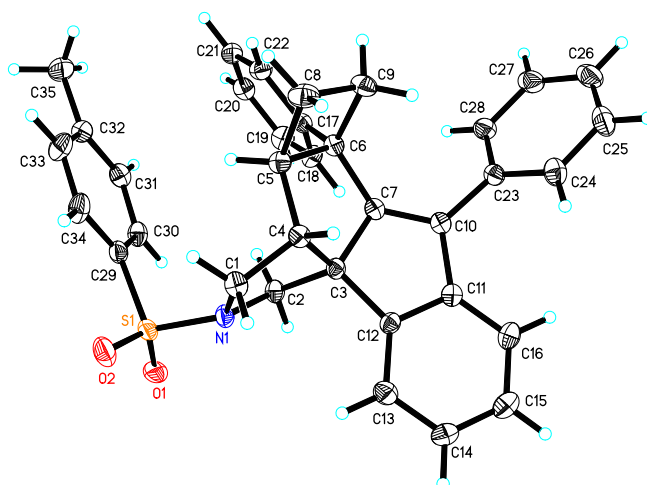
## 13.9 Kristallstruktur von 126



## 126

Identifikationsnummer	s2506lc1
Empirische Formel	$C_{28}H_{25}F_2NO_4S$
Formelgewicht	509.55
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C 2/c
Gitterkonstanten	$a = 26.436(2) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.4243(8) \text{ \AA}$ , $\beta = 98.216(6)^\circ$ $c = 22.7425(16) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$5012.8(7) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	8, $1.350 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$1.578 \text{ mm}^{-1}$
F (000)	2128
Kristallgröße	$0.23 \cdot 0.05 \cdot 0.03 \text{ mm}$
$\vartheta$ -Bereich für Datensammlung	$3.38^\circ$ bis $65.99^\circ$
Bereich für Indizes	$-30 \leq h \leq 30$ , $-9 \leq k \leq 9$ , $-26 \leq l \leq 9$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	28215 / 4293 [R(int) = 0.0848]
Vollständigkeit für $\vartheta = 65.99$	98.1%
Korrektur der Absorption	Numerical
Max. und min. Transmission	0.9987 und 0.8002
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Einschränkung/Parameter	4293 / 6 / 328
Anpassungsgüte an $F^2$	1.043
Abschließende R Indizes [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0487$ , $wR2 = 0.1122$
R Indizes (alle Daten)	$R1 = 0.0850$ , $wR2 = 0.1241$
Extinktionskoeffizient	$0.00019(4)$
Restelektronendichte	$0.350$ und $-0.409 \text{ e.\AA}^{-3}$

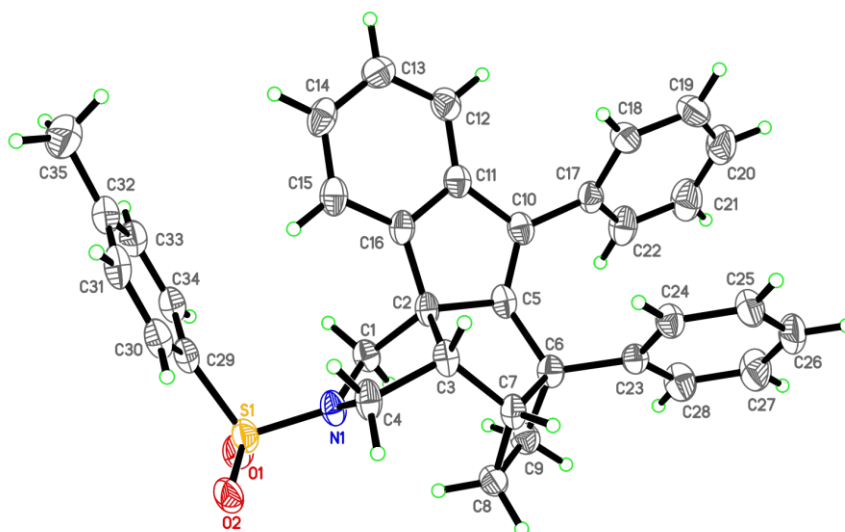
## 13.10 Kristallstruktur von 190



## 190

Identifikationsnummer	s2687Im
Empirische Formel	$C_{35}H_{31}NO_{2.06}S$
Formelgewicht	530.67
Temperatur	135(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/n
Gitterkonstanten	$a = 9.8736(6) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.0505(7) \text{ \AA}$ , $\beta = 96.915(3)^\circ$ $c = 23.3026(12) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2752.4(3) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	4, 1.281 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$0.151 \text{ mm}^{-1}$
F (000)	1122
Kristallgröße	0.44 · 0.21 · 0.15 mm
$\vartheta$ -Bereich für Datensammlung	1.69° bis 28.36°
Bereich für Indizes	$-13 \leq h \leq 13$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-31 \leq l \leq 31$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	55336 / 6907 [R(int) = 0.0423]
Vollständigkeit für $\vartheta = 28.36$	99.3%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.8594 und 0.7834
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkung/Parameter	6907 / 6 / 363
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.039
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0820, wR2 = 0.2184
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0921, wR2 = 0.2249
Restelektronendichte	0.639 und $-0.379 \text{ e \AA}^{-3}$

13.11 Kristallstruktur von 191



191

Identifikationsnummer	s2699lc
Empirische Formel	$C_{35}H_{31}NO_{2.14}S$
Formelgewicht	531.91
Temperatur	135(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pbca
Gitterkonstanten	$a = 19.5488(9) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.2736(6) \text{ \AA}$ , $\beta = 90^\circ$ $c = 29.7652(16) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$5396.1(5) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	8, 1.309 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$1.328 \text{ mm}^{-1}$
F (000)	2249
Kristallgröße	0.374 · 0.147 · 0.036 mm
$\vartheta$ -Bereich für Datensammlung	2.969° bis 66.442°
Bereich für Indizes	$-23 \leq h \leq 17$ , $-10 \leq k \leq 10$ , $-33 \leq l \leq 34$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	37125 / 4619 [R(int) = 0.0740]
Vollständigkeit für $\vartheta = 66.442$	97.4%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7528 und 0.5207
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkung/Parameter	4619 / 0 / 363
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.038
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0618, wR2 = 0.1475

## Experimenteller Teil

R Indizes (alle Daten)

R1 = 0.0772, wR2 = 0.1535

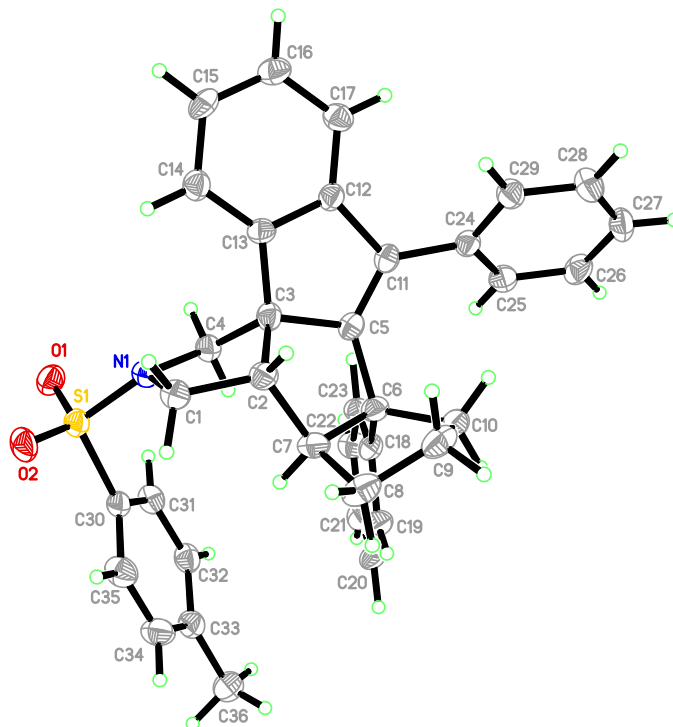
Extinktionskoeffizient

n/a

Restelektronendichte

0.288 und -0.378 e.Å<sup>-3</sup>

### 13.12 Kristallstruktur von 239

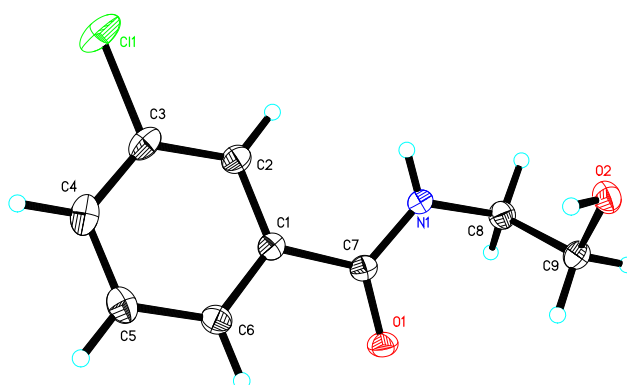


#### 239

Identifikationsnummer	s2746lc
Empirische Formel	C <sub>36</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub> S
Formelgewicht	543.69
Temperatur	135(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P2(1)2(1)2(1)
Gitterkonstanten	a = 9.8230(6) Å, α = 90° b = 12.1955(6) Å, β = 90° c = 23.4453(13) Å, γ = 90°
Volumen	2808.7(3) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1.286 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.283 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1152
Kristallgröße	0.148 · 0.060 · 0.026 mm
ϑ-Bereich für Datensammlung	3.771° bis 65.988°

Bereich für Indizes	-11≤h≤11, -10≤k≤14, -27≤l≤27
Gesammelte/unabhängige Reflexe	21204 / 4813 [R(int) = 0.0638]
Vollständigkeit für $\vartheta = 65.988$	98.1%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7528 und 0.6063
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkung/Parameter	4813 / 0 / 363
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.012
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0827
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0558, wR2 = 0.0879
Absoluter Strukturparameter	0.031(13)
Extinktionskoeffizient	0.00068(16)
Restelektronendichte	0.193 und -0.273 e.A. <sup>-3</sup>

### 13.13 Kristallstruktur von 355



#### 355

Identifikationsnummer	s2651lm
Empirische Formel	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub>
Formelgewicht	199.63
Temperatur	135(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/c
Gitterkonstanten	a = 10.8099(7) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 11.3951(8) Å, $\beta = 96.494(4)^\circ$ c = 7.5663(5) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	926.04(11) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1.432 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.377 mm <sup>-1</sup>
F (000)	416

## Experimenteller Teil

---

Kristallgröße	0.47 · 0.32 · 0.13 mm
$\vartheta$ -Bereich für Datensammlung	1.90° bis 30.53°
Bereich für Indizes	$-15 \leq h \leq 15$ , $-16 \leq k \leq 9$ , $-10 \leq l \leq 10$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	15360 / 2822 [R(int) = 0.0281]
Vollständigkeit für $\vartheta = 30.53$	99.7%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7461 und 0.7039
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkung/Parameter	2822 / 0 / 126
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.039
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0845
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0481, wR2 = 0.0897
Restelektronendichte	0.310 und -0.294 e.A <sup>-3</sup>



**14 Literaturverzeichnis**

- [1] a) S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3317-3321. b) A. Dieskau, B. Plietker, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 775-787.
- [2] a) S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794-13807. b) C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5816-5817.
- [3] A. Fürstner, A. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 609-612.
- [4] C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217-6254.
- [5] S. K. Russell, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8858-8861.
- [6] W. Hieber, K. Beutner, *Z. Naturforsch. B* **1960**, *15*, 323-324.
- [7] J.-L. Roustan, J.-Y. Merour, F. Houlihan, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3721-3724.
- [8] Y. Xu, B. Zhou, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 974-977.
- [9] B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1469-1473.
- [10] B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6053-6056.
- [11] a) S. Magens, B. Plietker, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3715-3721. b) S. Magens, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8807-8809.
- [12] M. Jegelka, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10417-10430.
- [13] A. P. Dieskau, J.-M. Begouin, B. Plietker, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5291-5296.
- [14] M. S. Holzwarth, I. T. Alt, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5351-5354. b) A. Röske, I. T. Alt, B. Plietker, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5260-5263. c) M.-I. Picher, B. Plietker, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 340-344.
- [15] D.-H. Zhang, J. Knelles, B. Plietker, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2469-2479.
- [16] a) I. T. Alt, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1519-1522. b) I. T. Alt, C. Guttroff, B. Plietker, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10718-10722. c) A. Baykal, D. Zhang, J. Knelles, I. T. Alt, B. Plietker, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 3003-3010. d) A. Baykal, B. Plietker, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 1145-1147.
- [17] a) J. E. M. N. Klein, B. Miehlich, M. S. Holzwarth, M. Bauer, M. Milek, M. M. Khusniyarov, G. Knizia, H.-J. Werner, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*,

- 1790-1794. b) J. E. M. N. Klein, G. Knizia, B. Miehlich, J. Kästner, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7254-7257.
- [18] W. Hieber, H. Beutner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *320*, 101-111.
- [19] a) J.-L. A. Roustan, A. Forgues, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, C13-C16. b) M. Cygler, F. R. Ahmed, A. Forgues, J.-L. A. Roustan, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1026-1030.
- [20] C. Belger, B. Plietker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5419-5421.
- [21] J. Teske, B. Plietker, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7148-7151.
- [22] L. Hettmanczyk, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart **2012**.
- [23] S. Rommel, *Dissertation*, Universität Stuttgart **2015**.
- [24] S. Rommel, C. Belger, J.-M. Begouin, B. Plietker, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1292-1301.
- [25] S. Rommel, L. Hettmanczyk, J. E. M. N. Klein, B. Plietker, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2140-2147.
- [26] F. Rami, F. Bächtle, B. Plietker, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 1492-1497.
- [27] R. Klenk, *Forschungspraktikumsbericht*, Universität Stuttgart **2016**.
- [28] F. Ullwer, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart **2016**.
- [29] a) J.-L. Roustan, J.-Y. Merour, A. Forgues, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, C23-C26. b) J.-L. A. Roustan, A. Forgues, J.-Y. Merour, N. D. Venayak, B. A. Morrow, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1339-1346.
- [30] J. Teske, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart **2014**.
- [31] A. Marinetti, H. Jullien, A. Voituriez, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4884-4908.
- [32] B. M. Trost, M. J. Krische, *Synlett* **1998**, *1*, 1-16.
- [33] a) K. C. Nicolaou, A. Li, S. P. Ellery, D. J. Edmonds, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6293-6295. b) A. Fürstner, E. K. Heilmann, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4760-4763. c) H. Teller, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7764-7767.
- [34] a) Y. Hu, M. Bai, Y. Yang, Q. Zhou, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 2256-2275. b) A. Simonneau, *Gold-Catalyzed Cycloisomerization Reactions Through Activation of Alkynes*, Springer These, **2014**, 1.

- [35] C. Aubert, O. Buisine, M. Malacria, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 813-834.
- [36] B. M. Trost, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1781-1783.
- [37] P. A. Wender, H. Takahashi, B. Witulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4720-4721.
- [38] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 2402-2406.
- [39] V. Mamane, T. Gress, H. Krause, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8654-8655.
- [40] M. R. Luzung, J. P. Markham, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10858-10859.
- [41] M. Albayer, R. Corbo, A. F. Hill, J. L. Dutton, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1321-1324.
- [42] E. Jiménez-Núñez, C. K. Claverie, C. Nieto-Oberhuber, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5452-5455.
- [43] A. Fürstner, R. Martin, K. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12236-12237.
- [44] A. Fürstner, K. Majima, R. Martin, H. Krause, E. Kattnig, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1992-2004.
- [45] E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326-3350.
- [46] G. C. Lloyd-Jones, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 215-236.
- [47] J. Teske, *Dissertation*, Universität Stuttgart **2018**.
- [48] N. Marion, R. Gealageas, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2653-2656.
- [49] C.-H. Lin, D. Pursley, J. E. M. N. Klein, J. Teske, J. A. Allen, F. Rami, A. Köhn, B. Plietker, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7034-7043.
- [50] J. Teske, B. Plietker, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2257-2260.
- [51] S. Wang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1442-1443.
- [52] J. Zhao, C. O. Hughes, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7436-7437.
- [53] a) B. Gockel, N. Krause, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4485-4488. b) N. Morita, N. Krause, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1897-1899. c) Z. Zhang, C. Liu, R. E. Kinder, X. Han, H. Qian, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9066-9073.
- [54] A. K. Buzas, F. M. Istrate, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 985-988.
- [55] V. Snieckus, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 1215-1218.

- [56] a) R. Jana, T. P. Pathak, M. S. Sigman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1417-1492. b) G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151-5169.
- [57] P. B. Arockiam, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879-5918.
- [58] S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* **1993**, *366*, 529-531.
- [59] a) M. Schinkel, I. Marek, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3977-3980. b) S. Nakanowatari, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16246-16251. c) V. Lanke, K. R. Prabhu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2818-2821. d) M. Shang, S.-H. Zeng, S.-Z. Sun, H.-X. Dai, J.-Q. Yu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5286-5289.
- [60] <http://www.platinum.matthey.com>
- [61] S. Oi, S. Fukita, N. Hirata, N. Watanuki, S. Miyano, Y. Inoue, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2579-2581.
- [62] I. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, C. Gourlaouen, F. Maseras, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1156-1157.
- [63] S. Oi, E. Aizawa, Y. Ogino, Y. Inoue, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3113-3119.
- [64] A. Prades, M. Poyatos, E. Peris, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1155-1162.
- [65] a) L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2619-2622. b) F. Požgan, P. H. Dixneuf, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1737-1743.
- [66] a) X. Chen, X.-S. Hao, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6790-6791. b) Y.-H. Zhang, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14654-14655. c) R. Giri, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14082-14083. d) C.-G. Feng, M. Ye, K.-J. Xiao, S. Li, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9322-9325. e) X. Wang, L. Truesdale, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3648-3649.
- [67] a) H. Sajiki, F. Aoki, H. Esaki, T. Maegawa, K. Hirota, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1485-1487. b) J. Atzrodt, V. Derdau, W. J. Kerr, M. Reid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1758-1784.
- [68] a) D. J. Kushner, A. Baker, T. G. Dunstall, *Can. J. Physiol. Pharmacol.* **1999**, *77*, 79-88. b) I. W. Taylor, C. Ioannides, P. Sacra, J. C. Turner, D. V. Parke, *Biochemical Pharmacology* **1983**, *32*, 641-647. c) R. H. Howland, *J. Psychosoc. Nurs.* **2015**, *53*, 13-16.

- [69] J. Atzrodt, V. Derdau, T. Fey, J. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7744-7765.
- [70] J. L. Garnett, R. J. Hodges, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4546-4547.
- [71] J. L. Garnett, R. J. Hodges, *Chem. Commun. (London)* **1967**, 1001b-1003.
- [72] a) D. Hesk, P. R. Das, B. Evans, *J. Labelled Compd. Radiopharm* **1995**, *36*, 497-502. b) J. Atzrodt, V. Derdau, W. J. Kerr, M. Reid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3022-3047.
- [73] L. Piola, J. A. Fernández-Salas, S. Manzini, S. P. Nolan, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 8683-8688.
- [74] a) K. Jess, V. Derdau, R. Weck, J. Atzrodt, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 629-638. b) W. J. Kerr, R. J. Mudd, M. Reid, J. Atzrodt, V. Derdau, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10895-10900.
- [75] a) W. Lockley, D. Hesk, *J. Label Compd. Radiopharm.* **2010**, *53*, 704-715. b) L. Neubert, D. Michalik, S. Bähn, S. Imm, H. Neumann, J. Atzrodt, V. Derdau, W. Holla, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12239-1224. c) L. V. A. Hale, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13489-13492.
- [76] T. Schabel, C. Belger, B. Plietker, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2858-2861.
- [77] F. Ullwer, *Bachelorarbeit*, Universität Stuttgart **2014**.
- [78] S. Scholz, *Dissertation*, Universität Stuttgart **2017**.
- [79] B. A. Baker, Ž. V. Boškovi, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 289-292.
- [80] T. K. Han, et al. **2010**, *Ethylene tetramerization catalyst systems and method for preparing 1-octene using the same*. Publication Date 2010/6/3. Patent US 2010137669, A1.
- [81] N. I. Rinehart, A. J. Kendall, D. R. Tyler, *Organometallics* **2018**, *37*, 182-190.
- [82] S. Magens, *Dissertation*, Universität Stuttgart **2012**.
- [83] a) W. Yao, H. Fang, Q. He, D. Peng, G. Liu, Z. Huang, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 6084-6093. b) L. González-Sebastián, M. Flores-Alamo, J. J. García, *Organometallics* **2013**, *32*, 7186-7194.

- [84] B. W. Gung, L. N. Bailey, D. T. Craft, C. L. Barnes, K. Kirschbaum, *Organometallics* **2010**, *29*, 3450-3456.
- [85] T. Achard, A. Lepronier, Y. Gimbert, H. Clavier, L. Giordano, A. Tenaglia, G. Buono, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 3552-3556.
- [86] K. T. Sylvester, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8772-8774.
- [87] C. Kammerer, G. Prestat, T. Gaillard, D. Madec, G. Poli, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 405-408.
- [88] S. Zhu, R. Liang, H. Jiang, W. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10861-10865.
- [89] M. Pawliczek, P. G. Jones, D. B. Werz, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 6278-6288.
- [90] Z. Zhang, M. Shi, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2610-2614.
- [91] H. Zheng, X. Huo, C. Zhao, P. Jing, J. Yang, B. Fang, X. She, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6448-6451.
- [92] F. Kramm, J. Teske, F. Ullwer, W. Frey, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13335-13338.
- [93] F. Kramm, F. Ullwer, M. Zheng, *Manuskript in Bearbeitung*.
- [94] D. E. Butler, J. C. Pollatz, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1308-1309.
- [95] R. E. Lyle, G. G. Lyle, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4059-4062.
- [96] H. Hori, S. Arai, A. Nishida, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1170-1176.
- [97] T. Ritter, L. Kvaerno, M. Werder, H. Hauser, E. M. Carreira, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3514-3523.
- [98] M. M. Alhamadsheh, N. Palaniappan, S. DasChouduri, K. A. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1910-1911.
- [99] S. Dufour, P. Castets, J. A. Pickett, A. M. Hooper, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5102-5108.
- [100] a) H. Teller, M. Corbet, L. Mantilli, G. Gopakumar, R. Goddard, W. Thiel, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15331-15342. b) A. G. Lohse, R. P. Hsung, M. D. Leider, S. K. Ghosh, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3246-3257.
- [101] J. Bieniek, *Zulassungsarbeit*, Universität Stuttgart, **2020**.

- [102] A. Wolkerstorfer, et al. **2014**. *Pyrimidone derivatives and their use in the treatment, amelioration or prevention of a viral disease*. Publication Date 2014/7/10. US. Patent US 20140194431, A1, Paragraph 1023-1025.
- [103] S. Jautze, R. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9284-9288.
- [104] S. Akai, R. Hanada, N. Fujiwara, Y. Kila, M. Egi, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4900-4903.
- [105] P. Mauleón, J. L. Krinsky, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4513-4520.
- [106] E. Doni, S. O'Sullivan, J. A. Murphy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2239-2242.
- [107] I. Dhimitruka, J. SantaLucia, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 47-50.
- [108] R. Shen, B. Luo, J. Yang, L. Zhang, L.-B. Han, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6451-6454.
- [109] a) A. Fürstner, H. Szillat, F. Stelzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6785-6786. b) A. Fürstner, F. Stelzer, H. Szillat, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11863-11869. c) S. Cacchi, G. Fabrizi, L. Moro, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5101-5104.
- [110] P. Dubé, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12062-12063.
- [111] C. Kim, H. J. Bae, J. H. Lee, W. Jeong, H. Kim, V. Sampath, Y. H. Rhee, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14660-14661.
- [112] F. Kramm, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Stuttgart.
- [113] Z. Cui, H.-J. Yu, R.-F. Yang, W.-Y. Gao, C.-G. Feng, G.-Q. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12394-12397.
- [114] J.-X. Wang, X. Jia, T. Meng, L. Xin, *Synthesis* **2005**, *17*, 2838-2844.
- [115] J. M. French, S. T. Diver, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5569-5585.
- [116] F. Ullwer, P. Eisele, S. Scholz, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 16550-16554.
- [117] A. I. Meyers, R. Gabel, E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1372-1379.
- [118] C. W. Cheung, M. L. Ploeger, X. Hu, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7092-7096.
- [119] D. Nishikawa, K. Hirano, M. Miura, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15620-15623.
- [120] R. M. Edkins, A. Wriglesworth, K. Fucke, S. L. Bettington and A. Beeby, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9672-9678.

- [121] B. N. Chaudret, D. J. Cole-Hamilton, R. S. Nohr, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1546-1577.
- [122] R. O. Harris, N. K. Hota, L. Sadavoy, J. Yuen, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, 259-264.
- [123] Y. Lin, Y. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 135-138.
- [124] F. M. Miloserdov, D. McKay, B. K. Muñoz, H. Samouei, S. A. Macgregor, V. V. Grushin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8466-8470.
- [125] H. Samouei, F. M. Miloserdov, E. C. Escudero-Adán, V. V. Grushin, *Organometallics* **2014**, *33*, 7279-7283.
- [126] a) L. Xu, G. Ou, Y. Yuan, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3000-3006. b) D. E. Linn, J. Halpern, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 155-159.
- [127] a) P. Hallmann, D. Evans, J. Osborn, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1967**, *7*, 305-306. b) P. S. Hallman, B. R. McGarvey, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3143-3150.
- [128] a) G.-Q. Chen, W. Fang, Y. Wei, X.-Y. Tang, M. Shi, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10799-10802. b) D. J. Gorin, N. R. Davis, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11260-11261.
- [129] A. N. Baumann, F. Schüppel, M. Eisold, A. Kreppel, R. de Vivie-Riedle, D. Didier, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4905-4921.
- [130] A. Gutiérrez-Bonet, A. Flores-Gaspar, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12576-12579.