

Nucleophile Eisen-Komplexe als Katalysatoren in Sulfonierungsreaktionen

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

vorgelegt von

Markus Jegelka

aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. B. Plietker

Mitberichter: Prof. Dr. S. Laschat

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2012

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

2012

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Bernd Plietker in der Zeit von Dezember 2008 bis April 2012 an der Universität Stuttgart.

*„Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig:
Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft,
etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat,
wieder wegzuwerfen.“*

Albert Einstein

Meinen Eltern und Steffi

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn *Prof. Dr. Bernd Plietker* für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die interessante und herausfordernde Themenstellung, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen und für sein Vertrauen und seine stete Unterstützung in meiner Doktorarbeit bedanken. Die zahlreichen ausgiebigen Diskussionen und Denkanstöße und die Motivation seinerseits in schwierigeren Phasen der Promotion haben im Wesentlichen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Frau *Prof. Dr. Sabine Laschat*, Universität Stuttgart, danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Vielen Dank allen Kollegen des Arbeitskreises für das tolle Arbeitsklima, die vielen schönen Unternehmungen und die schöne Zeit in den vergangenen 3 ½ Jahren. Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Laborkollegen *Silja Magens* und *Shih-Fan Hsu*, mit denen ich einen Abzug teilen durfte, für die hervorragende Zusammenarbeit, die interessanten Gespräche und Diskussionen und den Spaß, den wir in „unserem“ Labor hatten. *Johannes Klein* und *Katharina Lindermayr* danke ich für die sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit. *Matthias Neisius* möchte ich für sein immer offenes Ohr zu allen chemischen Problemen zu Beginn der Doktorarbeit danken.

Weiterhin möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Mitarbeitern der Analytikabteilungen der Universität Stuttgart bedanken. Insbesondere bin ich den Mitarbeitern der NMR-Abteilung und der Massenspektrometrischen Abteilung für die Aufnahme zahlreicher NMR- und Massenspektren zu Dank verpflichtet. Besonderer Dank gebührt auch *Dr. Wolfgang Frey* für die Messung zahlreicher Röntgenstrukturen.

Dr. Alexander Schätz, ETH Zürich, danke ich für die Bereitstellung der Co/C-Nanopartikel.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danke ich für die finanzielle Unterstützung in Form eines Promotionsstipendiums.

Bei *Sebastian Schmidt* und *Heike Vogel* möchte ich mich bedanken für die schöne Zeit in der Marienau, die leider viel zu früh zu Ende gegangen ist. *Heiko, Fabian, Marcel, Martin, Tobi K., Tobi H., Sebastian* und *Natja* danke ich für die tolle Zeit während des Studiums.

Bei meiner Freundin *Stefanie Probst* möchte ich mich für ihre Liebe, moralische Unterstützung und ihr Verständnis für meine Arbeit bedanken. Zuletzt danke ich meinen *Eltern* und meiner *Schwester* für die immerwährende Unterstützung während meines gesamten Studiums und der Promotion.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	21
I Theoretischer Teil	25
1 Einleitung	27
1.1 Sulfone in der Chemie.....	28
1.1.1 Allylsulfone.....	29
1.1.2 Vinylsulfone.....	31
1.2 Die Eisenkatalyse als Beitrag zu einer nachhaltigeren Entwicklung.....	33
1.2.1 Eisen-katalysierte allylische Substitutionen.....	34
1.2.2 (Allyl)dicarbonylnitrosyl-Eisen-Komplexe.....	37
1.3 Allylische Sulfonierungen.....	40
2 Problemstellung	43
3 Die salzhaltige, Eisen-katalysierte, allylische Sulfonierung	47
3.1 Stand der Forschung und Vorarbeiten.....	47
3.2 Darstellung der Substrate.....	49
3.2.1 Allylcarbonate.....	49
3.2.2 Natriumsulfinate.....	50
3.3 Reaktionsoptimierung.....	50
3.3.1 Lösungsmittelscreening.....	51
3.3.2 Optimierung von Lösungsmittel- und Nucleophilmengen.....	53
3.3.3 Ligandenscreening.....	54
3.4 Anwendungsbreite der salzhaltigen, allylischen Sulfonierung.....	56
3.5 Studien zu Regioselektivität und stereochemischem Verlauf.....	60
3.6 Umlagerung von Sulfinsäureestern.....	62
3.7 Zusammenfassung.....	63
4 Die salzfreie, Eisen-katalysierte allylische Sulfonierung	65
4.1 Darstellung der Sulfinatdonoren.....	66
4.2 β -Sulfonylbutanone als Sulfinatdonoren.....	68
4.2.1 Studien zur Isomerisierung von Allylsulfonen.....	70
4.2.2 Erste Reaktionsoptimierung.....	71
4.2.3 Anwendungsbreite.....	74
4.2.4 Zweite Reaktionsoptimierung.....	75
4.3 α -Sulfonylsuccinimide als Sulfinatdonoren.....	80
4.3.1 Reaktionsoptimierung.....	80
4.3.2 Anwendungsbreite.....	83

4.3.3	Studien zur Rückgewinnung des Maleimid-Trägermoleküls	87
4.3.3.1	Magnetische Nanopartikel	87
4.3.3.2	Isolierung des Maleimids aus der Reaktionsmischung	89
4.4	Die Eisen-katalysierte Aldolkondensation	91
4.4.1	Reaktionsoptimierung	92
4.5	Zusammenfassung	94
5	Vinylsulfone durch Tandem-allylische Sulfonierung-Isomerisierung	96
5.1	Studien zur Isomerisierung von Allylsulfonen	96
5.2	Reaktionsoptimierung	98
5.3	Anwendungsbreite der allylischen Sulfonierung-Isomerisierung	101
5.4	Zusammenfassung	107
6	Versuche zur Eisen-katalysierten Synthese von Sulfoximinen	109
6.1	Einleitung	109
6.2	Synthese der Sulfinamide	110
6.3	Versuche zur allylischen Sulfoximinierung	111
6.4	Zusammenfassung	115
7	Substituierte Allyl-Eisen-Komplexe und ihre Anwendung als Katalysatoren in der allylischen Sulfonierung	116
7.1	Synthese chiraler Allyl-Eisen-Komplexe	116
7.2	Einsatz chiraler Allyl-Eisen-Komplexe in der asymmetrischen allylischen Sulfonierung	118
7.3	Synthese verschiedener substituierter Allyl-Eisen-Komplexe	120
7.4	Vergleich der Komplexe in der allylischen Sulfonierung	126
7.5	Zusammenfassung	129
8	Zusammenfassung	130
9	Summary	136
II Experimenteller Teil		139
10	Allgemeine Angaben	141
10.1	Analytik	141
10.2	Chromatographie	142
10.3	Reagenzien und Lösungsmittel	142
11	Darstellung von Allylcarbonaten	143
11.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	143
11.2	Darstellung von 2-Methyl-3-buten-2-yl- <i>iso</i> -butylcarbonat 50	144
11.3	Darstellung von <i>iso</i> -Butyl-(3-methylhexa-1,5-dien-3-yl)carbonat 160	144
11.4	Darstellung von (<i>R</i>)-3,7-Dimethylocta-1,6-dien-3-yl- <i>iso</i> -butylcarbonat (<i>R</i>)- 161 ..	145

11.5	Darstellung von 5-(4-((Benzyloxy)methoxy)phenyl)-3-methylpent-1-en-3-yl- <i>iso</i> -butylcarbonat 162	146
11.5.1	4-(4-Benzyloxymethoxyphenyl)-butan-2-on 364	146
11.5.2	5-(4-((Benzyloxy)methoxy)phenyl)-3-methylpent-1-en-3-yl- <i>iso</i> -butylcarbonat 162	147
11.6	Darstellung von <i>tert</i> -Butyl-(1-(4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)-2-methylbut-3-en-2-yl)carbonat 163	147
11.7	Darstellung von 1-Vinyl-cyclohexyl- <i>iso</i> -butylcarbonat 166	148
11.8	Darstellung von 2,3-Dimethylbut-3-en-2-yl- <i>iso</i> -butylcarbonat 167	149
11.9	Darstellung von (<i>E</i>)-4-((<i>tert</i> -Butoxycarbonyl)oxy)-4-methylpent-2-ensäuremethylester 168	150
11.9.1	(<i>E</i>)-4-Hydroxy-4-methylpent-2-ensäuremethylester 365	150
11.9.2	(<i>E</i>)-4-((<i>tert</i> -Butoxycarbonyl)oxy)-4-methylpent-2-ensäuremethylester 168	151
11.10	Darstellung von But-3-en-2-yl- <i>iso</i> -butylcarbonat 178	151
11.11	Darstellung von (<i>E</i>)-Pent-3-en-2-yl- <i>iso</i> -butylcarbonat 223	152
11.12	Darstellung von Hept-1-en-3-yl- <i>iso</i> -butylcarbonat 258	152
11.13	Darstellung von 1-Phenylallyl- <i>iso</i> -butylcarbonat 259	153
11.14	Darstellung von 1-(Methoxycarbonyl)allyl- <i>iso</i> -butylcarbonat 260	154
11.15	Darstellung von 4-Methylpent-1-en-3-yl- <i>iso</i> -butylcarbonat 261	155
11.16	Darstellung von 1-Benzyloxymethyl-allyl- <i>iso</i> -butylcarbonat 262	155
11.16.1	1-Benzyloxy-but-3-en-2-ol 366	155
11.16.2	1-(Benzyloxy)but-3-en-2-yl- <i>iso</i> -butylcarbonat 262	156
11.17	Darstellung von (<i>E</i>)-4-Phenylbut-3-en-2-yl- <i>iso</i> -butylcarbonat 263	157
11.18	Darstellung von (<i>E</i>)-1-Phenylbut-2-enyl- <i>iso</i> -butylcarbonat 264	158
11.19	Darstellung von Cinnamyl- <i>iso</i> -butylcarbonat 77	159
11.20	Darstellung von 2-(<i>tert</i> -Butoxycarbonyl)-1-phenylallyl- <i>iso</i> -butylcarbonat 265	159
11.20.1	2-(<i>tert</i> -Butoxycarbonyl)-1-phenylallylalkohol 367	159
11.20.2	2-(<i>tert</i> -Butoxycarbonyl)-1-phenylallyl- <i>iso</i> -butylcarbonat 265	160
11.21	Darstellung von <i>tert</i> -Butyl-(2-methylbut-3-en-2-yl)carbonat 282	161
11.22	Darstellung von 2-Methyl-3-buten-2-yl-methylcarbonat 57	161
11.23	Darstellung von 2-Methylbut-3-en-2-yl-phenylcarbonat 283	162
11.24	Darstellung von Hexa-1,5-dien-3-yl- <i>iso</i> -butylcarbonat 368	163
11.25	Darstellung von <i>iso</i> -Butyl-(5-phenylpent-1-en-3-yl)carbonat 369	163
11.26	Darstellung von <i>iso</i> -Butyl-(5-(phenylthio)pent-1-en-3-yl)carbonat 371	164
11.26.1	3-(Phenylthio)propanal 370	164
11.26.2	<i>iso</i> -Butyl-(5-(phenylthio)pent-1-en-3-yl)carbonat 371	165
11.27	Darstellung von <i>iso</i> -Butylallyl-(3-((<i>iso</i> -butoxycarbonyl)oxy)pent-4-en-1-yl)-carbamat 372	165

11.28	Darstellung von <i>iso</i> -Butyl-(5-(phenylsulfonyl)pent-1-en-3-yl)carbonat 373	166
11.29	Darstellung von <i>iso</i> -Butyl-(1-(1-tosyl-1 <i>H</i> -indol-3-yl)allyl)carbonat 376	167
11.29.1	<i>N</i> -Tosylindol-3-carbaldehyd 374	167
11.29.2	1-(1-Tosyl-1 <i>H</i> -indol-3-yl)prop-2-en-1-ol 375	168
11.29.3	<i>iso</i> -Butyl-(1-(1-tosyl-1 <i>H</i> -indol-3-yl)allyl)carbonat 376	169
11.30	Darstellung von 3-((<i>iso</i> -Butoxycarbonyl)oxy)-2-methylpent-4-ensäureethylester 378	170
11.30.1	3-Hydroxy-2-methylpent-4-ensäureethylester 377	170
11.30.2	3-((<i>iso</i> -Butoxycarbonyl)oxy)-2-methylpent-4-ensäureethylester 378	171
11.31	Darstellung von <i>tert</i> -Butyl-(3-((<i>iso</i> -butoxycarbonyl)oxy)-1-phenylpent-4-en-2-yl)- carbamat 381	172
11.31.1	<i>rac-tert</i> -Butyl-(1-(methoxy(methyl)amino)-1-oxo-3-phenylpropan-2-yl)carbamat 379	172
11.31.2	<i>tert</i> -Butyl-(3-hydroxy-1-phenylpent-4-en-2-yl)carbamat 380	173
11.31.3	<i>tert</i> -Butyl-(3-((<i>iso</i> -butoxycarbonyl)oxy)-1-phenylpent-4-en-2-yl)carbamat 381	174
12	Darstellung von Natriumsulfinaten.....	175
12.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV).....	175
12.2	Darstellung von 4-Fluorbenzolsulfinsäurenatriumsalz 128	175
12.3	Darstellung von 4-Chlorbenzolsulfinsäurenatriumsalz 129	176
12.4	Darstellung von 4-Acetamidobenzolsulfinsäurenatriumsalz 130	176
12.5	Darstellung von 4-Methoxybenzolsulfinsäurenatriumsalz 131	177
12.6	Darstellung von 2,5-Dichlorbenzolsulfinsäurenatriumsalz 132	177
12.7	Darstellung von 4-Acetylbenzolsulfinsäurenatriumsalz 133	178
12.8	Darstellung von 2-Brombenzolsulfinsäurenatriumsalz 134	178
12.9	Darstellung von 3-Methylbenzolsulfinsäurenatriumsalz 135	179
12.10	Darstellung von Pyridin-2-sulfinsäurenatriumsalz 137	179
13	Darstellung von Sulfinatdonoren.....	181
13.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV).....	181
13.1.1	Darstellung von Thioethern via Thia-Michael-Addition ausgehend von Alkylhalogeniden (AAV4)	181
13.1.2	Darstellung von Thioethern via Thia-Michael-Addition ausgehend von Thiolen (AAV5).....	181
13.1.3	Oxidation von Thioethern zu Sulfonen mit Wasserstoffperoxid (AAV6)	181
13.1.4	Oxidation von Thioethern zu Sulfonen mit <i>m</i> CPBA (AAV7).....	182
13.1.5	Oxidation von Thioethern zu Sulfonen mit Oxone [®] (AAV8)	182
13.2	Darstellung von 4-(Phenylsulfonyl)butan-2-on 192	182
13.2.1	4-(Phenylthio)butan-2-on 191	182

13.2.2	4-(Phenylsulfonyl)butan-2-on 192	183
13.3	Darstellung von Thiosaccharin-Natriumsalz 199	183
13.4	Darstellung von 4-((Naphthalin-1-ylmethyl)sulfonyl)butan-2-on 204	184
13.4.1	4-((Naphthalin-1-ylmethyl)thio)butan-2-on 201	184
13.4.2	4-((Naphthalin-1-ylmethyl)sulfonyl)butan-2-on 204	185
13.5	Darstellung von 4-((Cyclopropylmethyl)sulfonyl)butan-2-on 205	186
13.5.1	4-((Cyclopropylmethyl)thio)butan-2-on 202	186
13.5.2	4-((Cyclopropylmethyl)sulfonyl)butan-2-on 205	186
13.6	Darstellung von 4-(But-3-en-1-ylsulfonyl)butan-2-on 206	187
13.6.1	4-(But-3-en-1-ylthio)butan-2-on 203	187
13.6.2	4-(But-3-en-1-ylsulfonyl)butan-2-on 206	188
13.7	Darstellung von 4-(Benzylsulfonyl)butan-2-on 235	188
13.7.1	4-(Benzylsulfanyl)butan-2-on 382	188
13.7.2	4-(Benzylsulfonyl)butan-2-on 235	189
13.8	Darstellung von 4-(Hexadecylsulfonyl)butan-2-on 236	190
13.9	Di- <i>iso</i> -butyl-2-(phenylsulfonyl)succinat 195	190
13.9.1	Maleinsäuredi- <i>iso</i> -butylester 193	190
13.9.2	Di- <i>iso</i> -butyl-2-(phenylthio)succinat 194	191
13.9.3	Di- <i>iso</i> -butyl-2-(phenylsulfonyl)succinat 195	192
13.10	Darstellung von 1-Phenyl-3-(phenylsulfonyl)pyrrolidin-2,5-dion 198	193
13.10.1	1-Phenyl-3-(phenylthio)pyrrolidin-2,5-dion 197	193
13.10.2	1-Phenyl-3-(phenylsulfonyl)pyrrolidin-2,5-dion 198	193
13.11	Darstellung von 3-((Naphthalin-1-ylmethyl)sulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 214	194
13.11.1	3-((Naphthalin-1-ylmethyl)thio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 207	194
13.11.2	3-((Naphthalin-1-ylmethyl)sulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 214	195
13.12	Darstellung von 3-(Cyclohexylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 215	196
13.12.1	3-(Cyclohexylthio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 208	196
13.12.2	3-(Cyclohexylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 215	196
13.13	Darstellung von 3-(Hex-5-en-1-ylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 216	197
13.13.1	3-(Hex-5-en-1-ylthio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 209	197
13.13.2	3-(Hex-5-en-1-ylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 216	198
13.14	Darstellung von 3-(Cinnamylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 217	199
13.14.1	3-(Cinnamylthio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 210	199
13.14.2	3-(Cinnamylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 217	200
13.15	Darstellung von 3-((Cyclopropylmethyl)sulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 218	200

13.15.1	3-((Cyclopropylmethyl)thio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 211	200
13.15.2	3-((Cyclopropylmethyl)sulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 218	201
13.16	Darstellung von <i>tert</i> -Butyl-2-((2,5-dioxo-1-phenylpyrrolidin-3-yl)sulfonyl)acetat 219	202
13.16.1	<i>tert</i> -Butyl-2-((2,5-dioxo-1-phenylpyrrolidin-3-yl)thio)acetat 212	202
13.16.2	<i>tert</i> -Butyl-2-((2,5-dioxo-1-phenylpyrrolidin-3-yl)sulfonyl)acetat 219	203
13.17	Darstellung von 3-(((Benzyloxy)methyl)sulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 220	203
13.17.1	3-(((Benzyloxy)methyl)thio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 213	203
13.17.2	3-(((Benzyloxy)methyl)sulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 220	204
13.18	Darstellung von 3-(Benzylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 250	205
13.18.1	3-(Benzylthio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 383	205
13.18.2	3-(Benzylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 250	206
13.19	Darstellung von 3-(Hexadecylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 251	206
13.19.1	3-(Hexadecylthio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 384	206
13.19.2	3-(Hexadecylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 251	207
13.20	Darstellung von 1-Phenyl-3-(pyridin-2-ylsulfonyl)pyrrolidin-2,5-dion 257	208
13.20.1	1-Phenyl-3-(pyridin-2-ylthio)pyrrolidin-2,5-dion 385	208
13.20.2	1-Phenyl-3-(pyridin-2-ylsulfonyl)pyrrolidin-2,5-dion 257	208
13.21	Darstellung von 1-Benzyl-3-(benzylsulfonyl)pyrrolidin-2,5-dion 284	209
13.21.1	1-Benzyl-3-(benzylthio)pyrrolidin-2,5-dion 386	209
13.21.2	1-Benzyl-3-(benzylsulfonyl)pyrrolidin-2,5-dion 284	210
13.22	Darstellung von 3-(Benzylsulfonyl)-1-ethylpyrrolidin-2,5-dion 285	211
13.22.1	3-(Benzylthio)-1-ethylpyrrolidin-2,5-dion 387	211
13.22.2	3-(Benzylsulfonyl)-1-ethylpyrrolidin-2,5-dion 285	211
14	Darstellung der Sulfone	213
14.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften	213
14.1.1	Protokoll zur salzhaltigen, Eisen-katalysierten allylischen Sulfonierung (AAV9)..	213
14.1.2	Protokoll zur salzfreien, Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung mit 2,2'- Bipyridin 233 (AAV10).....	213
14.1.3	Protokoll zur salzfreien, Eisen-katalysierten allylischen Sulfonierung mit SIMes·CCl ₃ 249 (AAV11)	213
14.1.4	Protokoll zur Darstellung von Vinylsulfonen durch Tandem-Allylische Sulfonierung-Isomerisierung (AAV12).....	214
14.2	Darstellung von Sulfon 138	214
14.2.1	(2-Methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol 138a	214
14.2.2	(3-Methyl-but-2-en-1-sulfonyl)benzol 138b	215

14.3	Darstellung von Sulfon 82	215
14.3.1	1-Methyl-4-(2-methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol 82a	216
14.4	Darstellung von Sulfon 151	216
14.4.1	1-Methyl-3-(2-methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol 151a	216
14.5	Darstellung von Sulfon 152	217
14.5.1	1-Methoxy-4-(2-methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol 152a	217
14.6	Darstellung von Sulfon 153	218
14.6.1	1-Chlor-4-(2-methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol 153a	218
14.7	Darstellung von Sulfon 154	218
14.7.1	1-Fluor-4-(2-methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol 154a	219
14.8	Darstellung von Sulfon 155	219
14.8.1	<i>N</i> -(4-(2-Methyl-but-3-en-2-sulfonyl)phenyl)acetamid 155a	219
14.9	Darstellung von Sulfon 156	220
14.9.1	1-(4-(2-Methyl-but-3-en-2-sulfonyl)phenyl)ethanon 156a	220
14.10	Darstellung von Sulfon 157	221
14.10.1	1-Brom-2-(2-methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol 157a und 1-Brom-2-(3-methyl-but-2-en-1-sulfonyl)benzol 157b	221
14.11	Darstellung von Sulfon 158	222
14.11.1	1,4-Dichlor-2-(2-methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol 158a	222
14.11.2	1,4-Dichlor-2-(3-methyl-but-2-en-1-sulfonyl)benzol 158b	222
14.12	Darstellung von Sulfon 159	223
14.12.1	2-((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)pyridin 159a	223
14.12.2	2-((3-Methylbut-2-en-1-yl)sulfonyl)pyridin 159b	224
14.13	Darstellung von Sulfon 169	224
14.13.1	(3-Methyl-hexa-1,5-dien-3-sulfonyl)benzol 169a	225
14.14	Darstellung von Sulfon 170	225
14.14.1	(<i>R</i>)-(3,7-Dimethyl-octa-1,6-dien-3-sulfonyl)benzol 170a	226
14.14.2	(<i>E</i>)-(3,7-Dimethyl-octa-2,6-dien-1-sulfonyl)benzol (E)- 170b	226
14.14.3	(<i>Z</i>)-(3,7-Dimethyl-octa-2,6-dien-1-sulfonyl)benzol (Z)- 170b	227
14.15	Darstellung von Sulfon 171	227
14.15.1	1-(Benzyloxymethoxy)-4-(3-methyl-3-(phenylsulfonyl)pent-4-enyl)benzol 171a	228
14.15.2	(<i>E</i>)-1-(Benzyloxymethoxy)-4-(3-methyl-5-(phenylsulfonyl)pent-3-enyl)benzol (E)- 171b	228
14.16	Darstellung von Sulfon 172	229
14.16.1	4,4-Dimethyl-2-(2-methyl-2-(phenylsulfonyl)but-3-enyl)-4,5-dihydrooxazol 172a	229

14.17	Darstellung von Sulfon 173	230
14.17.1	(5-Methoxy-3-methyl-pent-1-en-3-sulfonyl)benzol 173a	230
14.17.2	(<i>E</i>)-(5-Methoxy-3-methyl-pent-2-en-1-sulfonyl)benzol (<i>E</i> -173b).....	231
14.17.3	(<i>Z</i>)-(5-Methoxy-3-methyl-pent-2-en-1-sulfonyl)benzol (<i>Z</i> -173b).....	231
14.18	Darstellung von Sulfon 174	232
14.18.1	(3-Methyl-3-(phenylsulfonyl)pent-4-enyl)(phenyl)sulfan 174a	232
14.18.2	(<i>E</i>)-(3-Methyl-5-(phenylsulfonyl)pent-3-enyl)(phenyl)sulfan (<i>E</i> -174b).....	232
14.18.3	(<i>Z</i>)-(3-Methyl-5-(phenylsulfonyl)pent-3-enyl)(phenyl)sulfan (<i>Z</i> -174b).....	233
14.19	Darstellung von Sulfon 175	234
14.19.1	(1-Vinylcyclohexansulfonyl)benzol 175a	234
14.19.2	(2-Cyclohexylidenethansulfonyl)benzol 175b	234
14.20	Darstellung von Sulfon 176	235
14.20.1	(2,3-Dimethyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol 176a	235
14.21	Darstellung von Sulfon 177	236
14.21.1	4-Phenylsulfonyl-4-methyl-pent-2-ensäuremethylester 177a	236
14.22	Darstellung von Sulfon 104	236
14.22.1	1-(But-3-en-2-ylsulfonyl)-4-methylbenzol 104a	237
14.22.2	(<i>E</i>)-1-(But-2-enylsulfonyl)-4-methylbenzol (<i>E</i> -104b).....	237
14.23	Darstellung von Sulfon 102	238
14.23.1	1-(But-3-en-2-ylsulfonyl)benzol 102a	238
14.23.2	1-((<i>E</i>)-But-2-enylsulfonyl)benzol (<i>E</i> -102b).....	238
14.23.3	1-((<i>Z</i>)-But-2-enylsulfonyl)benzol (<i>Z</i> -102b).....	239
14.24	Darstellung von (<i>E</i>)-((4,8-Dimethylnona-3,7-dien-2-yl)sulfonyl)benzol 221	239
14.25	Darstellung von (<i>E</i>)-(Pent-3-en-2-ylsulfonyl)benzol 222a	240
14.26	Darstellung von Sulfon 237	241
14.26.1	((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)methylbenzol 237a	241
14.27	Darstellung von Sulfon 238	241
14.27.1	1-((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)hexadecan 238a	242
14.28	Darstellung von Sulfon 239	242
14.28.1	1-(((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)methyl)naphthalin 239a	243
14.29	Darstellung von Sulfon 240	243
14.29.1	((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)methyl)cyclopropan 240a	243
14.30	Darstellung von Sulfon 241	244
14.30.1	1-((Benzyloxy)methoxy)-4-(3-(but-3-en-1-ylsulfonyl)-3-methylpent-4-en-1-yl)-benzol 241a	244
14.31	Darstellung von Sulfon 252	245
14.31.1	((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)cyclohexan 252a	245

14.32	Darstellung von Sulfon 253	246
14.32.1	6-((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)hex-1-en 253a	246
14.33	Darstellung von Sulfon 254	246
14.33.1	(<i>E</i>)-(3-((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)prop-1-en-1-yl)benzol 254a	247
14.33.2	(<i>E</i>)-(3-((3-Methylbut-2-en-1-yl)sulfonyl)prop-1-en-1-yl)benzol 254b	247
14.34	Darstellung von Sulfon 255	248
14.34.1	<i>tert</i> -Butyl-2-((2-methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)acetat 255a	248
14.35	Darstellung von Sulfon 256	248
14.35.1	(((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)methoxy)methyl)benzol 256a	249
14.36	Darstellung von Sulfon 114	249
14.36.1	2-(But-3-en-2-ylsulfonyl)pyridin 114a	249
14.36.2	(<i>E</i>)-2-(But-2-enylsulfonyl)pyridin (<i>E</i> - 114b)	250
14.37	Darstellung von Sulfon 266	250
14.37.1	((But-3-en-2-ylsulfonyl)methyl)benzol 266a	251
14.37.2	(<i>E</i>)-((But-2-en-1-ylsulfonyl)methyl)benzol (<i>E</i> - 266b).....	251
14.38	Darstellung von Sulfon 267	252
14.38.1	((Hept-1-en-3-ylsulfonyl)methyl)benzol 267a	252
14.38.2	(<i>E</i>)-((Hept-2-en-1-ylsulfonyl)methyl)benzol (<i>E</i> - 267b)	252
14.39	Darstellung von Sulfon 268	253
14.39.1	(1-(Benzylsulfonyl)allyl)benzol 268a	253
14.39.2	(<i>E</i>)-(3-(Benzylsulfonyl)prop-1-en-1-yl)benzol (<i>E</i> - 268b)	254
14.40	Darstellung von Sulfon 269	254
14.40.1	(<i>E</i>)-4-(Benzylsulfonyl)but-2-ensäuremethylester (<i>E</i> - 269b)	255
14.41	Darstellung von Sulfon 270	255
14.41.1	(((4-Methylpent-1-en-3-yl)sulfonyl)methyl)benzol 270a	255
14.41.2	(<i>E</i>)-(((4-Methylpent-2-en-1-yl)sulfonyl)methyl)benzol (<i>E</i> - 270b).....	256
14.42	Darstellung von Sulfon 271	256
14.42.1	(((1-(Benzyloxy)but-3-en-2-yl)sulfonyl)methyl)benzol 271a	257
14.42.2	(<i>E</i>)-(((4-(Benzyloxy)but-2-en-1-yl)sulfonyl)methyl)benzol (<i>E</i> - 271b).....	257
14.43	Darstellung von Sulfon 272	258
14.43.1	(<i>E</i>)-(3-(Benzylsulfonyl)but-1-en-1-yl)benzol 272a	258
14.43.2	(<i>E</i>)-(1-(Benzylsulfonyl)but-2-en-1-yl)benzol (<i>E</i> - 272b).....	259
14.44	Darstellung von Sulfon 273	259
14.44.1	(<i>Z</i>)-2-((Benzylsulfonyl)methyl)-3-phenylacrylsäure- <i>tert</i> -butylester (<i>Z</i> - 273b) ..	260
14.45	Darstellung von (<i>E</i>)-((Pent-3-en-2-ylsulfonyl)methyl)benzol 274	260
14.46	Darstellung von Sulfon 102c	261

14.46.1	(<i>E</i>)-(But-2-en-2-ylsulfonyl)benzol 102c	261
14.47	Darstellung von Sulfon 296	261
14.47.1	(<i>E</i>)-(Hexa-2,5-dien-3-ylsulfonyl)benzol 296c	262
14.47.2	(<i>E</i>)-(Hexa-2,5-dien-1-ylsulfonyl)benzol (<i>E</i> - 296b).....	262
14.48	Darstellung von Sulfon 6	263
14.48.1	(<i>E</i> -((1-Phenylprop-1-en-1-yl)sulfonyl)benzol 6c	263
14.48.2	1-(<i>E</i>)-(Cinnamylsulfonyl)benzol (<i>E</i> - 6b).....	263
14.49	Darstellung von Sulfon 297	264
14.49.1	(<i>E</i> -((5-Phenylpent-2-en-3-yl)sulfonyl)benzol 297c	264
14.49.2	(<i>E</i> -((5-Phenylpent-2-en-1-yl)sulfonyl)benzol (<i>E</i> - 297b).....	265
14.50	Darstellung von Sulfon 110	265
14.50.1	(<i>E</i>)-(Hept-2-en-3-ylsulfonyl)benzol 110c	265
14.50.2	((<i>E</i>)-Hept-2-enylsulfonyl)benzol (<i>E</i> - 110b).....	266
14.51	Darstellung von Sulfon 298	266
14.51.1	(<i>E</i> -Phenyl-(3-(phenylsulfonyl)pent-3-en-1-yl)sulfan 298c	266
14.51.2	(<i>E</i> -Phenyl-(5-(phenylsulfonyl)pent-3-en-1-yl)sulfan (<i>E</i> - 298b).....	267
14.52	Darstellung von Sulfon 299	267
14.52.1	(<i>E</i> - <i>iso</i> -Butylallyl-(3-(phenylsulfonyl)pent-3-en-1-yl)carbamate 299c	268
14.52.2	(<i>E</i> - <i>iso</i> -Butylallyl-(5-(phenylsulfonyl)pent-3-en-1-yl)carbamate (<i>E</i> - 299b).....	268
14.53	Darstellung von Sulfon 300	269
14.53.1	(<i>E</i>)-(Pent-3-en-1,3-diyldisulfonyl)dibenzol 300c	269
14.53.2	(<i>E</i>)-(Pent-2-en-1,5-diyldisulfonyl)dibenzol (<i>E</i> - 300b)	270
14.54	Darstellung von Sulfon 301	270
14.54.1	(<i>E</i> -3-(1-(Phenylsulfonyl)prop-1-en-1-yl)-1-tosyl-1 <i>H</i> -indol 301c	270
14.54.2	(<i>E</i> -3-(3-(Phenylsulfonyl)prop-1-en-1-yl)-1-tosyl-1 <i>H</i> -indol (<i>E</i> - 301b).....	271
14.55	Darstellung von Sulfon 302	271
14.55.1	<i>rac</i> -(<i>E</i>)-2-Methyl-3-(phenylsulfonyl)pent-3-ensäureethylester 302c	272
14.55.2	(<i>E</i>)-2-Methyl-5-(phenylsulfonyl)pent-2-ensäureethylester (<i>E</i> - 302b).....	272
14.56	Darstellung von Sulfon 303	273
14.56.1	<i>rac</i> -(<i>E</i>)- <i>tert</i> -Butyl-(1-phenyl-3-(phenylsulfonyl)pent-3-en-2-yl)carbamate 303c	273
14.56.2	(<i>E</i>)- <i>tert</i> -Butyl-(1-phenyl-5-(phenylsulfonyl)pent-3-en-2-yl)carbamate (<i>E</i> - 303b).....	274
14.57	Darstellung von Sulfon 222	274
14.57.1	(<i>E</i>)-(Pent-2-en-2-ylsulfonyl)benzol 222b	274
14.58	Darstellung von Sulfon 266c	275
14.58.1	(<i>E</i> -((But-2-en-2-ylsulfonyl)methyl)benzol 266c	275
14.59	Darstellung von Sulfon 304	276

14.59.1	(<i>E</i>)-1-((But-2-en-2-ylsulfonyl)methyl)naphthalin 304c	276
14.60	Darstellung von Sulfon 305	276
14.60.1	(<i>E</i>)-1-(But-2-en-2-ylsulfonyl)hexadecan 305c	277
14.60.2	(<i>E</i>)-1-(But-2-en-1-ylsulfonyl)hexadecan (E)- 305b	277
14.61	Darstellung von Sulfon 306	278
14.61.1	(<i>E</i>)-(But-2-en-2-ylsulfonyl)cyclohexan 306c	278
14.61.2	(<i>E</i>)-(But-2-en-1-ylsulfonyl)cyclohexan (E)- 306b	278
14.62	Darstellung von Sulfon 307	279
14.62.1	(<i>E</i>)-6-(But-2-en-2-ylsulfonyl)hex-1-en 307c	279
14.63	Darstellung von Sulfon 308	279
14.63.1	((<i>E</i>)-3-((<i>E</i>)-But-2-en-2-ylsulfonyl)prop-1-en-1-yl)benzol 308c	280
14.63.2	((<i>E</i>)-3-((<i>E</i>)-But-2-en-1-ylsulfonyl)prop-1-en-1-yl)benzol (E)- 308b	280
14.64	Darstellung von Sulfon 309	281
14.64.1	(<i>E</i>)-((But-2-en-2-ylsulfonyl)methyl)cyclopropan 309c	281
14.64.2	(<i>E</i>)-((But-2-en-1-ylsulfonyl)methyl)cyclopropan (E)- 309b	281
14.65	Darstellung von Sulfon 310	282
14.65.1	(<i>E</i>)-2-(But-2-en-2-ylsulfonyl)essigsäure- <i>tert</i> -butylester 310c	282
14.65.2	(<i>E</i>)-2-(But-2-en-1-ylsulfonyl)essigsäure- <i>tert</i> -butylester (E)- 310b	283
14.65.3	(<i>E</i>)-But-2-en-2-sulfonsäure- <i>iso</i> -butylester 312	283
14.66	Darstellung von Sulfon 114c	283
14.66.1	(<i>E</i>)-2-(But-2-en-2-ylsulfonyl)pyridin 114c	284
14.67	Darstellung von Phenyl-(3-(phenylsulfonyl)butan-2-yl)sulfan 313	284
15	Darstellung von Eisen-Komplexen	286
15.1	Darstellung von TBAFe 52	286
15.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV).....	286
15.2.1	Synthese von π -Allyl-Eisen-Komplexen (AAV13).....	286
15.2.2	CO-Phosphin-Austausch von π -Allyl-Eisen-Komplexen (AAV14).....	287
15.3	Darstellung von Allyl-Eisen-Komplex 340	287
15.3.1	(4 <i>S,E</i>)-4-Benzyl-3-(but-2-enoyl)oxazolidin-2-on 337	287
15.3.2	(4 <i>S,E</i>)-4-Benzyl-3-(4-brom-but-2-enoyl)oxazolidin-2-on 338	288
15.3.3	Allyl-Eisen-Komplex 339	289
15.3.4	Allyl-Eisen-Komplex 340	290
15.4	Darstellung von (π -Allyl)dicarbonylnitrosyleisen 345	292
15.5	Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)dicarbonylnitrosyleisen 78	293
15.6	Darstellung von (π -Allyl)carbonylnitrosyltriphenylphosphineisen 348	293
15.7	Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)carbonylnitrosyltriphenylphosphineisen 349	294

15.8	Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)carbonylnitrosyl(cyclohexyldiphenylphosphin)-eisen 350	295
15.9	Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)carbonylnitrosyl(dicyclohexylphenylphosphin)-eisen 351	296
15.10	Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)carbonylnitrosyl(tricyclohexylphosphin)eisen 352	297
15.11	Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)carbonylnitrosyl(tris(<i>p</i> -tolyl)phosphin)eisen 353	297
15.12	Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)carbonylnitrosyl(tris(<i>p</i> -fluorphenyl)phosphin)-eisen 354	298
15.13	Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)carbonylnitrosyl(tris(<i>p</i> -methoxyphenyl)-phosphin)eisen 355	299
16	Sonstiges	301
16.1	Darstellung von But-3-en-2-yl-4-methylbenzolsulfinat 182	301
16.2	Darstellung von (<i>E</i>)-1-Phenylpenta-1,4-dien-3-on 287	302
16.3	Darstellung von Chalkon 289	302
16.4	Darstellung von 293	303
16.4.1	(<i>E</i>)-2-Butylidencyclohexanon 293a	303
16.4.2	(<i>2E,6E</i>)-2,6-Dibutylidencyclohexanon 293b	304
16.5	Darstellung von SIMes·CCl ₃ 249	304
16.5.1	<i>N,N'</i> -Dimesitylethylendiimin 227	304
16.5.2	<i>N,N'</i> -Dimesitylethylendiamin 388	305
16.5.3	1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (SIMes·Cl) 389	306
16.5.4	1,3-Dimesityl-2-(trichlormethyl)imidazolidin (SIMes·CCl ₃) 249	306
16.6	Darstellung von 1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-4,5-dihydro-3 <i>H</i> -imidazol-1-ium-hexafluorophosphat (SIMes·PF ₆) 54	307
16.7	<i>N</i> -Benzyl-4-methylphenylsulfonamid 326	308
16.8	Darstellung von <i>N</i> -(<i>tert</i> -Butyl)-4-methylphenylsulfonamid 328	308
16.9	Darstellung von <i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)-4-methylphenylsulfonamid 329	309
16.10	Darstellung von <i>N</i> -Benzyl-allyl-4-methylphenylsulfoximin 331	310
III	Anhang	313
17	Röntgenstrukturdaten	315
18	Literaturverzeichnis	316

Abkürzungsverzeichnis

18C6	18-Krone-6, 1,4,7,10,13,16-Hexaoxocyclooctadecan
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
AIBN	Azobisisobutyronitril
Alk	Alkylrest
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation
Äq.	Äquivalent(e)
Ar	Aryl
ATR	attenuated total reflection
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
BOM	Benzyloxymethyl
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
CI	Chemical Ionisation
Cy	Cyclohexyl
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
<i>de</i>	diastereomeric excess, Diastereomerenüberschuss
demin.	demineralisiert
DIPEA	Di- <i>iso</i> -propylethylamin
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	2,2'-Bis(diphenylphosphinoethan)
<i>d.r.</i>	diastereomeric ratio, Diastereomerenverhältnis
<i>e.r.</i>	enantiomeric ratio, Enantiomerenverhältnis
<i>ee</i>	enantiomeric excess, Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronen-Ionisation
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
EWG	elektronenziehende Gruppe

GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
ges.	gesättigt
Gew.-%	Gewichts-%
h	Stunden
HPLC	High-performance liquid chromatography, Hochleistungsflüssig- chromatographie
HRMS	high resolution mass spectrometry, hochaufgelöste Massenspektrometrie
HWE	Horner-Wadsworth-Emmons
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>iso</i>
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kat.	katalytisch
LHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid
M	molar
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperoxybenzoesäure
Me	Methyl
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
MW	Mikrowelle
N	normal
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	nuclear magnetic resonance, Kern-Spin-Resonanz
Nu	Nucleophil
n. b.	nicht bestimmt
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
R	Rest
<i>rac</i>	racemisch
<i>R_f</i>	Retentionsfaktor (Dünnschichtchromatographie)
RT	Raumtemperatur
SIMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden
t	Zeit

T	Temperatur
<i>t</i> Am	<i>tert</i> -Amylat
TBA	Tetrabutylammonium
TBAFe	Tetrabutylammonium Triscarbonylnitrosylferrat [Bu ₄ N][Fe(CO) ₃ (NO)]
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Tol	Toluyl
<i>t</i> _R	Retentionszeit
Ts	Tosyl

Teile der vorliegenden Dissertation wurden in folgenden Publikationen vorab veröffentlicht:

Kapitel 3.3 - 3.5 enthalten Inhalte von „Selective C-S Bond Formation via Fe-Catalyzed Allylic Substitution“, M. Jegelka, B. Plietker, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3462-3465. Verwendet mit Genehmigung der American Chemical Society. Copyright 2009 American Chemical Society.

Kapitel 1.1 und 4.1 - 4.3 enthalten Inhalte von „ α -Sulfonyl Succinimides – Versatile Sulfinate Donors in Fe-catalyzed Salt-free, Neutral, Allylic Substitutions“, M. Jegelka, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10417-10430. Copyright 2011 Wiley. Verwendet mit Genehmigung von Wiley.

Kapitel 5 enthält Inhalte von „Dual Catalysis: Vinyl Sulfones through Tandem Iron-catalyzed Allylic Sulfonation Amine-catalyzed Isomerization“, M. Jegelka, B. Plietker, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 329-332. Copyright 2012 Wiley. Verwendet mit Genehmigung von Wiley.

I Theoretischer Teil

1 Einleitung

Im Gegensatz zu C-C-Bindungen, die für die Struktur und den Gerüstaufbau von organischen Verbindungen maßgeblich sind, sind Heteroatome häufig für Polarität, Löslichkeit, Bindungseigenschaften und einer damit einhergehenden pharmakologischen Wirkung oder anderen wichtigen Eigenschaften wie Stabilität oder Leitfähigkeit verantwortlich. Im Gegensatz zu Alkoholen, Aminen oder Thiolen, die eine wichtige Bedeutung für physiologische Vorgänge besitzen, spielen Sulfone in der Natur nur eine untergeordnete Rolle. Dies bedeutet jedoch nicht, dass diese polaren Moleküle für unser Alltagsleben unbedeutend wären.

Das wohl prominenteste Beispiel der Nutzung eines Sulfons und eine der faszinierendsten Geschichten der Medikamentenentwicklung stellt der Wirkstoff *Dapson 2* dar (Abb. 1.1).^[1] Entwickelt Anfang des 20. Jahrhunderts als organischer Farbstoff an der Universität Freiburg wurde es in den 30er Jahren aufgrund seiner Ähnlichkeit zu Sulfonamiden erfolgreich auf seine antibakteriellen Eigenschaften getestet. Das weniger toxische Derivat *Promin* wurde 1938 auf seine Wirkung gegen Tuberkulose getestet, ebenfalls mit durchschlagendem Erfolg. Aufgrund der Verwandtschaft der Erreger von Tuberkulose und Lepra wurde *Dapson 2* in den 40er Jahren auch in der Therapie von Lepra eingesetzt und erwies sich als potentestes Lepraheilmittel seinerzeit. 1956 wurde durch einen Zufall bei der Behandlung von Leprakranken mit *Dapson 2* in Neuguinea entdeckt, dass diese frei von Malariaerkrankungen blieben. Aufgrund der Problematik *Chloroquin*-resistenter Malariasträmme im Vietnamkrieg wurde diese Wirksamkeit gegen Malaria von der US-Armee wiederentdeckt und in breit angelegten Studien bestätigt. Ein letztes Comeback feierte das Medikament Ende der 80er Jahre als verzweifelt nach einem Wirkstoff gegen PCP gesucht wurde, einer Lungenentzündung, die in Verbindung mit AIDS gewöhnlich zum Tod führte. Bei dem Versuch existierende Medikamente auf ihre Wirksamkeit gegen diese Infektion zu testen, stellte sich *Dapson 2* als einzig wirksame Substanz heraus. Diese Geschichte verdeutlicht nicht nur die Nützlichkeit eines Sulfons für die Menschheit, es zeigt auch einen alternativen Weg der Medikamentenentwicklung durch „Wiedererfindung“ alter Medikamente mit neuer Wirkung.

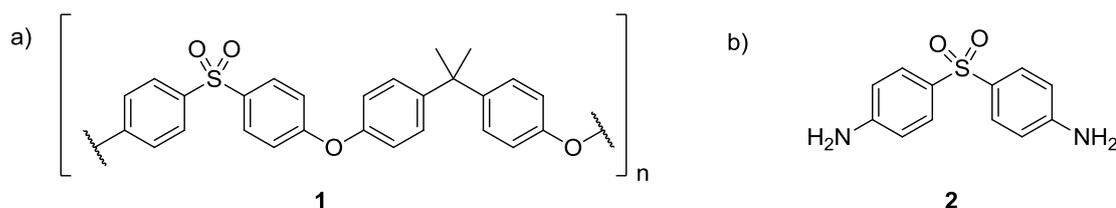


Abb. 1.1 Sulfone im Alltag a) Struktur des Polymers Polysulfon; b) Struktur von Dapson

Weitere Anwendung finden Sulfone heutzutage vor allem als thermoplastische Kunststoffe. Sulfonpolymere gliedern sich in die drei Gruppen der Polysulfone (PSO) **1**, Polyethersulfone (PES) und Polyphenylsulfone (PPSO).^[2] Vorteile bieten diese Polymere aufgrund ihrer Hydrolysestabilität, hoher Transparenz und ihrer Eignung für den Kontakt mit Lebensmitteln. Daher eignen sie sich besonders für Medizin- oder Lebensmittelanwendungen, wo sie wiederholter Dampfsterilisation standhalten müssen. Zusätzlich besitzen Sulfonpolymere exzellente elektrische Eigenschaften, sind schlecht brennbar und strahlungsunempfindlich, was ihren Einsatz in vielen elektrischen und elektronischen Anwendungen ermöglicht. Ihre hohe Zähigkeit und Dauerfestigkeit sind weitere Eigenschaften, die sie für industrielle Anwendungen interessant machen.

1.1 Sulfone in der Chemie

Auch in der Chemie stellen Sulfone eine wichtige Klasse heteroatomsubstituierter organischer Verbindungen dar. Sie können als schwefelanaloge Carbonylverbindungen angesehen werden und haben vergleichbare Eigenschaften.^[3] Ihren Wert für die Anwendung in organischen Synthesen beziehen sie vor allem aus ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften. Die Sulfonylgruppe verleiht dem benachbarten Kohlenstoffatom sowohl einen nucleophilen als auch einen elektrophilen Charakter. Daher wurden Sulfone auch schon als „chemische Chamäleons“ bezeichnet (Abb. 1.2).^[4] Durch den elektronenziehenden Charakter stabilisiert die Sulfonylgruppe Carbanionen, sodass Sulfone nucleophile Additionen eingehen können. Gleichzeitig ist die Sulfonylgruppe aber eine gute Abgangsgruppe, wodurch Sulfone ebenso als Elektrophile wirken können (Abb. 1.2). Eine weitere Funktionalisierung über ihre Doppelbindung erlauben zudem α,β - (Vinylsulfone) und β,γ -ungesättigte Sulfone (Allylsulfone).

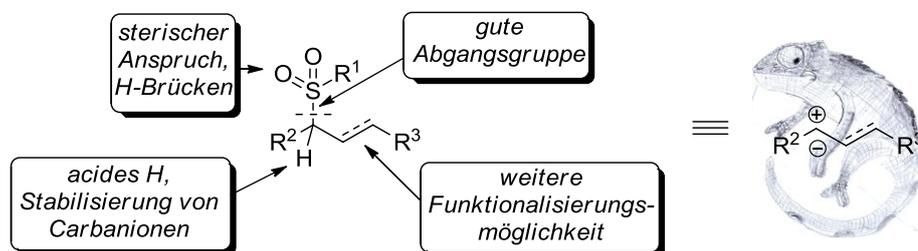


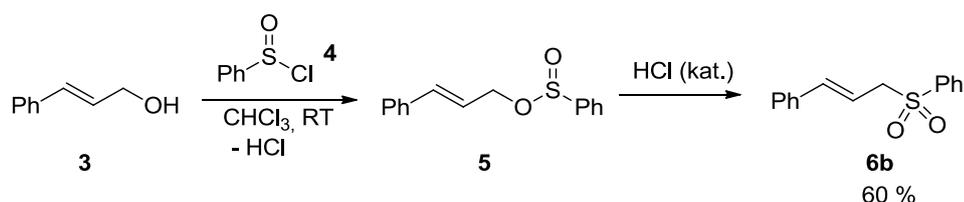
Abb. 1.2 Sulfone als „chemische Chamäleons“

1.1.1 Allylsulfone

Allylsulfone sind eine besonders wertvolle Untergruppe der Sulfone. Neben der aktivierenden Sulfonylgruppe bietet die Anwesenheit einer Doppelbindung in direkter Nachbarschaft eine weitere Möglichkeit der Funktionalisierung.

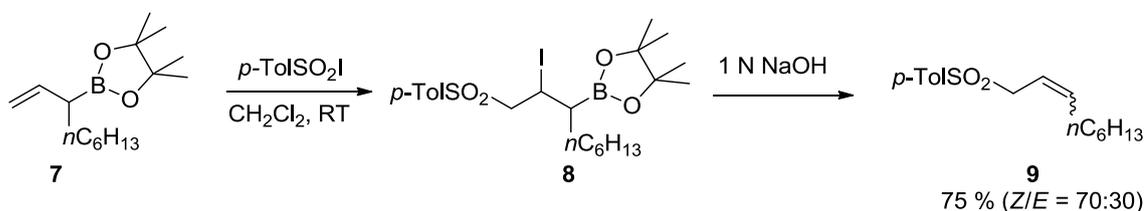
Standardmethoden für die Darstellung von Allylsulfonen stellen die Oxidation der entsprechenden Allylthioether oder die nucleophile Substitution einer Abgangsgruppe durch ein Sulfinat-Nucleophil dar. Zur Oxidation können dabei eine Reihe von Metallkatalysatoren, z.B. Perruthenate^[5] aber auch stöchiometrische nichtmetallische Reagenzien wie *m*CPBA genutzt werden. Für die nucleophile Substitution kommen vor allem Allylhalogenide oder aktivierte Allylalkohole zum Einsatz (siehe Kap. 1.3).

Als weitere Darstellungsmethoden sind metallvermittelte reduktive Kupplungen von Sulfonylchloriden und Allylhalogeniden z.B. unter Verwendung von Bismut, Cadmium oder Zink^[6,7] oder eine säurekatalysierte Umlagerung von Allylsulfinsäureestern **5** bekannt (Schema 1.1).^[8] Diese findet bereits bei der Umsetzung von Allylalkoholen **3** mit Sulfonylchloriden **4** statt.



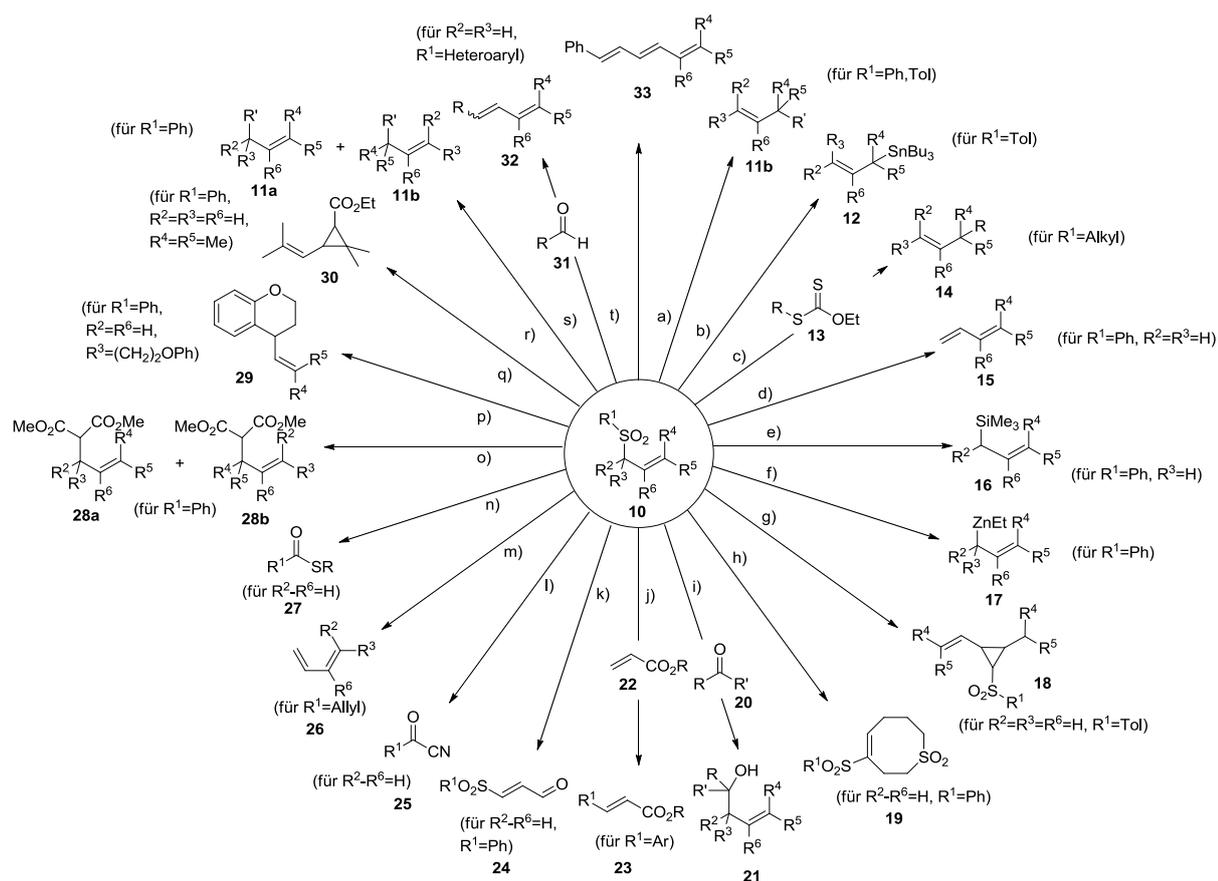
Schema 1.1 Darstellung von Allylsulfonen durch Umlagerung von Allylsulfinsäureestern

Exotischere Varianten zur Darstellung von Allylsulfonen sind dagegen die Palladium-katalysierte Hydrosulfinierung von Allenen,^[9] eine Sequenz aus Allylsulfonat-Bildung/Umlagerung/Oxidation^[10] oder eine Iododesulfonierung von Allylboronaten **7** (Schema 1.2).^[11]



Schema 1.2 Darstellung von Allylsulfonen aus Allylboronaten

Aufgrund der Ambivalenz der Sulfonylgruppe und einer weiteren Funktionalisierungsmöglichkeit über die Doppelbindung gehen Allylsulfone eine Vielzahl an Reaktionen ein (Schema 1.3).



Schema 1.3 Verwendung von Allylsulfonen als wertvolle Synthesebausteine^[12]

So kann die Fähigkeit der Sulfonylgruppe, als Abgangsgruppe zu fungieren, für eine Reihe metallkatalysierter Substitutionen unter Transformation der C-S- in eine C-C oder C-Metall-Bindung genutzt werden (Schema 1.3, Einträge a, f, o, p, r).^[13–17] Weiterhin können entweder der Allylrest oder der Substituent des Sulfonylrestes R^1 in einer Radikalreaktion übertragen werden. Hierbei lassen sich z.B. Organozinnverbindungen **12** oder Thioester **27** darstellen (Schema 1.3, Einträge b, c, l, n).^[18–21] Die Sulfonylgruppe kann zudem reaktiv entfernt werden. Dies wird in der Synthese von Allylsilanen **16**^[22] und Homoallylalkoholen **21**^[23] genutzt (Schema 1.3, Einträge e, i).

Eine wichtige Bedeutung haben Allylsulfone **10** in der Olefinierungsschemie. Durch Deprotonierung der Sulfone und Addition an Carbonyl- (Julia-Kocienski-Olefinierung)^[24] oder Alkylzinnverbindungen^[25] und anschließender Eliminierung lassen sich 1,3-Diene erhalten. Weitere Methoden zur Darstellung von Dienen und Trienen bieten die cheletrope Eliminierung von SO_2 aus cyclischen Allylsulfonen^[26] oder die Ramberg-Bäcklund-Reaktion^[27] (Schema 1.3, Einträge d, m, s, t).

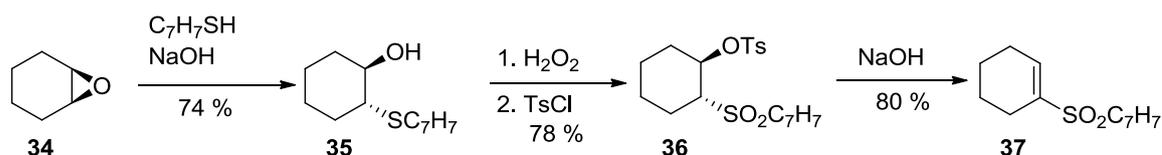
Durch den elektronenziehenden Effekt der Sulfonylgruppe können Allylsulfone leicht deprotoniert werden und als Nucleophile Michael-Additionen mit z.B. Vinylsulfonen^[28,29] oder Acrylsäureestern unter Erhalt von Cyclopropanen^[30] eingehen (Schema 1.3, Einträge g, h, q).

Weitere Beispiele für Reaktionen mit Allylsulfonen stellen eine desulfonierende Heck-Reaktion^[31] oder eine Oxidation zu Sulfonyl-substituierten Acroleinderivaten **24**^[32] dar (Schema 1.3, Einträge j, k).

1.1.2 Vinylsulfone

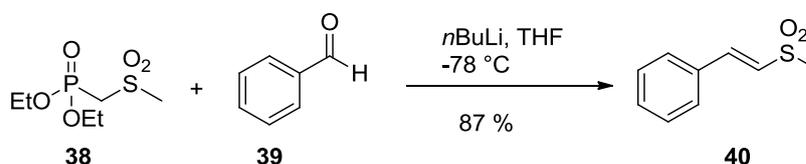
Ähnlich wie Allylsulfone stellen auch Vinylsulfone eine synthetisch wertvolle Untergruppe der Sulfone dar. Ihre Darstellung erfolgt typischerweise durch Additions-Eliminierungssequenzen, Olefinierungsreaktionen, Umwandlung von acetylenischen Sulfonen oder durch metallorganische Transformationen.^[33]

Als Beispiele für Additions-Eliminierungssequenzen seien hier die kupferkatalysierte radikalische Addition von Sulfonyliodiden an Styrol und eine anschließende Eliminierung von Iodwasserstoff^[34] oder ausgehend von Epoxiden **34** eine Thiol-Epoxidöffnungs-Oxidations-Eliminierungssequenz^[35] genannt (Schema 1.4).



Schema 1.4 Darstellung von Vinylsulfonen ausgehend von Epoxiden

Olefinierungsreaktionen wie die Aldolkondensation, Wittig-, Horner-Wadsworth-Emmons- oder Peterson-Olefinierung basieren auf der 1,2-Addition von α -sulfonyl-stabilisierten Carbanionen. Eine anschließende Eliminierung erfolgt in einem zweiten Schritt (Aldol) oder bereits in situ (Wittig, HWE, Peterson) unter Bildung eines Vinylsulfons (Schema 1.5).^[33]



Schema 1.5 Darstellung von Vinylsulfonen durch Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion

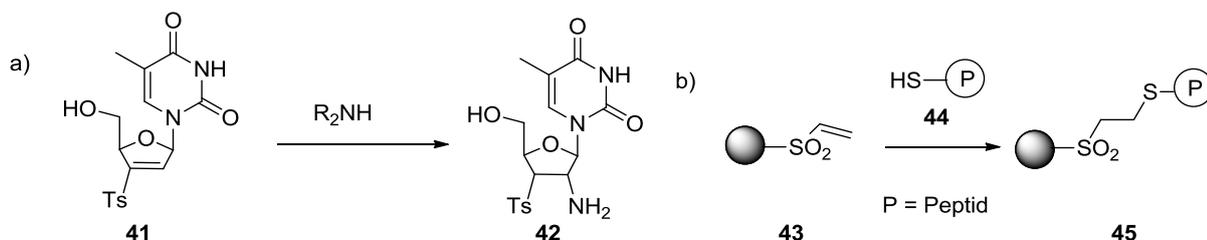
Eine Möglichkeit der Darstellung von Vinylsulfonen aus acetylenischen Sulfonen besteht in der nucleophilen Addition an die Dreifachbindung, beispielsweise durch eine Cuprataddition. Diese erfolgt dabei ausschließlich *E*-selektiv.^[36]

Beispiele für die Darstellung von Vinylsulfonen mittels organometallischer Reagenzien sind die Hydrozirkonierung von acetylenischen Sulfonen mit anschließender wässriger Aufarbeitung,^[37] die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Arylsulfinaten mit

Vinyltriflaten^[38] oder die Tandem-Iridium-katalysierte allylische Sulfonierung-Isomerisierung von Sulfin säureestern.^[39]

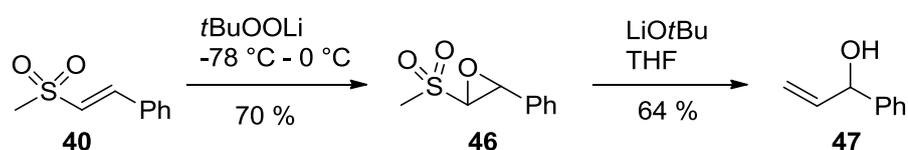
Weiterhin können Vinylsulfone durch Oxidation von α -Sulfonyl-Carbanionen durch Kupfersalze erhalten werden.^[40]

Anwendung finden Vinylsulfone als wertvolle Synthesebausteine. Sie können als Vorläufer für Olefine angesehen werden, da der Sulfonylrest leicht abgespalten werden kann.^[41] Hierbei können Vinylsulfone in Kreuzkupplungen mit Grignard-Verbindungen eingesetzt werden.^[42] Aufgrund ihrer elektronenarmen Doppelbindung gehen sie eine Reihe von [2+2]-,^[43] [3+2]-^[44] oder [4+2]-Cycloadditionen^[45] ein. Aus demselben Grund und der Konjugation der Doppelbindung mit dem Sulfonylrest sind sie auch exzellente Michael-Akzeptoren.^[41] Dies wird z.B. zur Immobilisierung von Peptiden **44**^[46] oder der Funktionalisierung von Zuckern oder Nucleosiden **41**^[47] ausgenutzt (Schema 1.6).



Schema 1.6 Michael-Addition an Vinylsulfone zur Modifizierung von Nucleosiden **41** (a) und Immobilisierung von Peptiden **44** (b)

Weiterhin können Vinylsulfone durch asymmetrische Dihydroxylierung zur Synthese von enantiomerenangereicherten α -Hydroxyaldehyden^[48] oder durch eine Epoxy-Ramberg-Bäcklund-Reaktion zur Synthese von Allylalkoholen **47**^[49] genutzt werden (Schema 1.7).



Schema 1.7 Epoxy-Ramberg-Bäcklund-Reaktion von Vinylsulfonen

Aufgrund dieser vielseitigen Reaktivität und der Möglichkeit Sulfonylgruppen leicht abzuspalten oder in andere funktionelle Gruppen zu überführen, haben Vinylsulfone auch eine weite Anwendung in asymmetrischen Synthesen erfahren.^[50]

Neben dieser Fülle an synthetischen Anwendungen von Vinylsulfonen haben diese das Interesse der Medizinalchemie geweckt. Da sie als Michael-Akzeptoren fungieren können, stellen sie potente Inhibitoren von Cysteinproteasen dar. Durch eine reversible Michael-

Addition des Cystein-Thiolrestes wird das aktive Zentrum der Protease blockiert.^[33,51] In Abb. 1.3 ist ein Inhibitor von Cruzain, einer wichtigen Cystein-Protease des Erregers der Schlafkrankheit abgebildet.

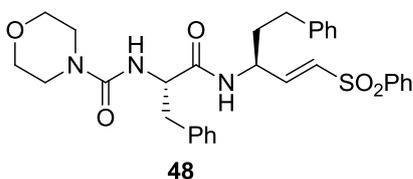


Abb. 1.3 Inhibitor einer Cysteinprotease des Erregers der Schlafkrankheit

1.2 Die Eisenkatalyse als Beitrag zu einer nachhaltigeren Entwicklung

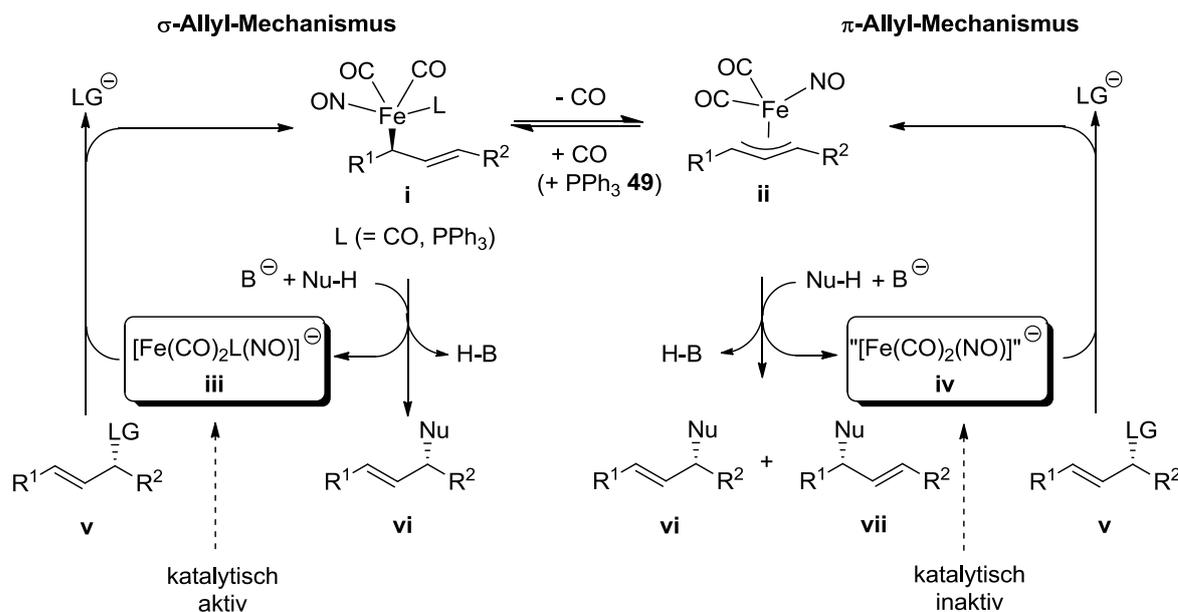
In Zeiten von immer knapper werdenden fossilen Energieträgern wie Öl, Gas und Kohle und einer zunehmenden Verknappung und Verteuerung von Rohstoffen bei gleichzeitig steigendem Umweltbewusstsein unserer Gesellschaft, stellt sich zunehmend die Frage, wie wir in Zukunft die Probleme unserer Welt lösen können. Vor diesem Hintergrund überrascht es nicht, dass auch dieses Jahr wieder „Nachhaltige Entwicklung und Klimawandel“, „Versorgung mit sauberem Wasser“ und „Bevölkerungswachstum und Ressourcen“ auf den ersten drei Plätzen der jährlich von Wissenschaftlern des Millennium Project veröffentlichten Liste der 15 wichtigsten Herausforderungen der Menschheit genannt werden.^[52] Das Konzept der nachhaltigen Entwicklung wurde schon 1987 durch die „Brundtland-Kommission“ definiert.^[53] Nachhaltig bedeutet in diesem Sinne ein verantwortungsbewusster Umgang mit Ressourcen im Hinblick auf kommende Generationen. Welchen Beitrag die Chemie zu dieser gesellschaftlichen Entwicklung leisten kann und sollte, zeigte *Anatas* in seinen zwölf Grundprinzipien der „Green Chemistry“.^[54] Dazu gehören u.a. die Vermeidung von Umweltverschmutzungen, eine intensivere Nutzung von Rohstoffen, der Einsatz von Katalysatoren, Vermeidung von Zwischenstufen in chemischen Prozessen, Maximierung von Atom- und Energieeffizienz und eine Verwendung ungiftiger und abbaubarer Chemikalien. Insbesondere die Katalyse kann zur Lösung einiger dieser Probleme beitragen. So können durch selektivere, energieeffizientere, katalytische Prozesse Abfälle vermieden, Energie eingespart und Ressourcen geschont werden. Neben der Organo-^[55] und Biokatalyse^[56] leistet vor allem die Metall-, insbesondere die Übergangsmetallkatalyse,^[57] einen wichtigen Beitrag. Ein Nachteil der Übergangsmetallkatalyse ist dabei, dass zwar die Reaktionen an sich als nachhaltig angesehen werden können, jedoch die verwendeten Katalysatoren häufig aus seltenen, teuren und giftigen Metallen wie Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium, Platin oder Palladium bestehen. Vor allem im Hinblick auf die Verfügbarkeit und steigende Rohstoffpreise ergibt sich hier ein Widerspruch zur Nachhaltigkeit. Für eine nachhaltige

Katalyse rücken daher besser verfügbare und ungiftige Metalle wie z.B. Calcium, Magnesium, Mangan oder Eisen in den Vordergrund. Insbesondere Eisen ist als häufigstes Metall der Erdkruste gut verfügbar, günstig und zudem ungiftig. Es ist u.a. an wichtigen Prozessen in Organismen wie Sauerstofftransport oder Redoxreaktionen beteiligt.^[58] Es eignet sich daher besonders für eine „nachhaltige Katalyse“. Aus diesem Grund erlebt die Eisenkatalyse in den letzten Jahren einen Aufschwung.^[59] Neben dem Einsatz von simplen Eisensalzen wie FeCl_3 hat dabei auch die Verwendung niedervalenter Eisen-Komplexe an Bedeutung gewonnen. Als Beispiele Ferrat-katalysierter Reaktionen seien hier Kreuzkupplungen,^[60] Cycloadditionen,^[61] Hydrosilylierungen^[62] oder auch Umesterungen^[63–65] genannt. Im Folgenden soll nun das Gebiet der Eisen-katalysierten allylischen Substitutionen genauer vorgestellt werden.

1.2.1 Eisen-katalysierte allylische Substitutionen

Das niedervalente Triscarbonylnitrosylferrat oder Hieber-Anion, welches vor etwa 50 Jahren von Hieber und Beutner berichtet wurde,^[66,67] enthält Eisen in seiner niedrigst-möglichen formalen Oxidationsstufe von $-II$. Durch seinen Elektronenreichtum besitzt es nucleophile Eigenschaften. Da es dieselbe Elektronenkonfiguration wie $\text{Pd}(0)$ besitzt, welches als Katalysator für allylische Substitutionsreaktionen bekannt ist,^[68] konnte angenommen werden, dass auch das Hieber-Anion zu solch einer Reaktion fähig ist. Erste Arbeiten zu einer katalytischen Verwendung des Hieber-Anions gehen zurück bis 1979, als es *Roustan* gelang das Natrium-Salz des Triscarbonylnitrosylferrats als Katalysator für die allylische Alkylierung einzusetzen.^[69,70] *Xu* berichtete ein modifiziertes Protokoll, welches das stabilere Tetrabutylammoniumsalz des Hieber-Anions (TBAFe) **52** als Katalysator verwendete. Für den Erhalt einer katalytischen Aktivität war allerdings eine CO-Atmosphäre notwendig.^[71,72] In beiden Protokollen konnten die Produkte mit einer *ipso*-Selektivität erhalten werden, d.h. die C-Nu-Bindungsbildung erfolgt am Kohlenstoffatom, an welchem die Abgangsgruppe gebunden war.

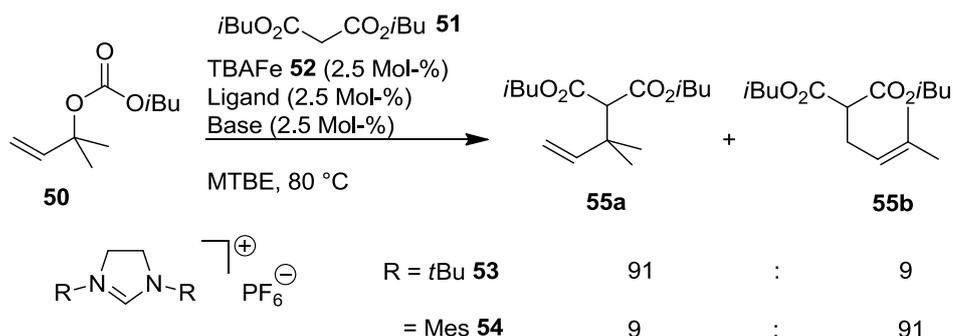
Nachdem diese Reaktion in Vergessenheit geraten war, gelang es *Plietker* unter Verwendung von TBAFe **52**, Triphenylphosphin **49** als σ -Donorligand und eines koordinierenden Lösungsmittels ein verbessertes System für die allylische Alkylierung zu entwickeln, in welchem auf den Einsatz einer CO-Gas-Atmosphäre verzichtet werden konnte.^[73] Die Ausbildung eines katalytisch inaktiven π -Allyl-Eisen-Komplexes **ii**, der durch CO-Extrusion entstehen würde, sollte so durch einen CO-Phosphin-Austausch unter Bildung eines stabileren isoelektronischen Phosphino-Ferrats **i** unterbunden werden (Schema 1.8). Auch bei diesem Protokoll wurden exzellente *ipso*-Selektivitäten erhalten, was für den Reaktionsverlauf nach einem σ -Allyl-Mechanismus spricht.



Schema 1.8 σ - vs. π -Allyl Mechanismus in der Eisen-katalysierten allylischen Substitution^[59]

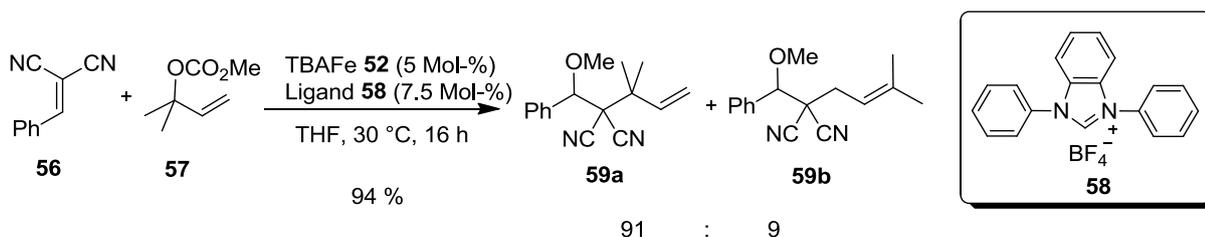
Ebenfalls hohe *ipso*-Selektivitäten konnten in der TBAFe **52**-katalysierten allylischen Aminierung erreicht werden. Im Gegensatz zur Alkylierung machte die inhärente Basizität der Substitutionsprodukte die Verwendung von Piperidinhydrochlorid als Puffer notwendig.^[74] Eine Erweiterung der Reaktion auf O-Nucleophile wurde von *Tunge* berichtet, der eine decarboxylierende allylische Veretherung ausgehend von einem Katalysatorsystem aus TBAFe **52** und PPh_3 **49** entwickelte.^[75] Eine TBAFe **52**-katalysierte Allylierung von Thiolen wurde zudem kürzlich in einer milden Entschützung von Alkoholen genutzt.^[76]

Die allylische Alkylierung konnte schließlich durch einen Einsatz von *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC) als stärkeren σ -Donorliganden weiter verbessert werden.^[77] Abhängig von den Substituenten der Liganden ist es dabei möglich, den Verlauf der Reaktion über einen σ -Allyl- oder π -Allyl-Mechanismus und damit die Regioselectivität der Reaktion zu steuern. So wird durch den Einsatz des sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-substituierten Liganden **53** eine hohe *ipso*-Selektivität erreicht, während der Mesityl-substituierte Ligand **54** vorwiegend die Bildung des regioisomeren Produkts **55b** bewirkt (Schema 1.9). Zusätzlich konnte ein stereoretentiver Verlauf der Reaktion nachgewiesen werden.



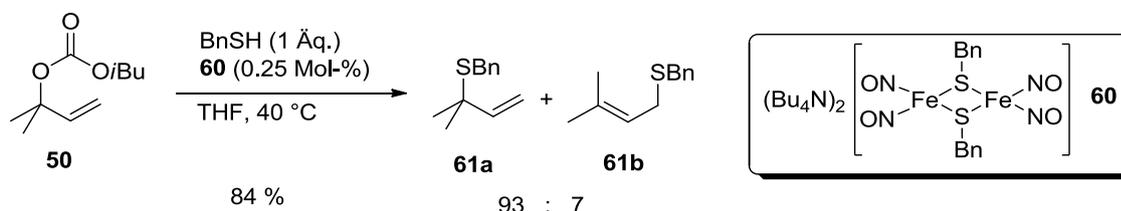
Schema 1.9 Steuerung der Regioselektivität durch Wahl des NHC-Liganden

Eine Weiterentwicklung der allylischen Alkylierung stellt die regioselective Alkoxyallylierung von aktivierten Olefinen dar (Schema 1.10).^[78] Dabei wird die allylische Substitution „unterbrochen“. Das aus der Abgangsgruppe freigesetzte Alkoholat reagiert mit dem aktivierten Olefin **56** in einer Michael-Addition unter Ausbildung eines stabilisierten Carbanions, welches schließlich durch den aus dem Allylcarbonat **57** gebildeten Allyl-Eisen-Komplex allyliert wird.



Schema 1.10 Alkoxyallylierung aktivierter Olefine

Ein System aus NHC-Ligand und TBAFe **52** lässt sich auch zu einer Allylierung von Thiolen einsetzen.^[79] Dabei ist aber weniger TBAFe **52** die aktive Spezies, sondern vielmehr ein binuclearer Eisen-Schwefel-Komplex **60**, welcher sich in situ aus TBAFe **52** und Thiolen bildet. Dieser binucleare Komplex kann die Allylierung von Thiolen schon in Mengen von 0.25 Mol-% unter salzfreien, ligandenfreien und milden Bedingungen von 40 °C katalysieren und zeigt ein breit anwendbares Substratspektrum (Schema 1.11).



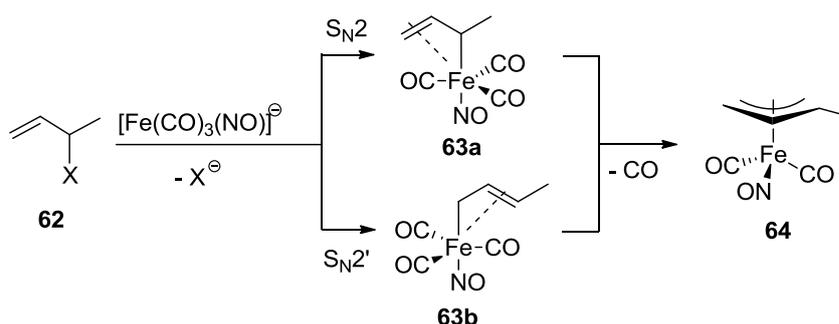
Schema 1.11 Allylische Sulfonylierung katalysiert durch einen binuclearen Eisen-Komplex

Weitere Katalysatorsysteme für die allylische Substitution basieren auf Dieisennonacarbonyl. *Nicholas* entwickelte eine Fe₂(CO)₉-katalysierte Allylierung von Dimethylmalonaten.^[80,81] Als katalytisch aktive Spezies wurde eine durch Malonat-kordinierte Eisencarbonyl-Spezies

postuliert. Cook setzte ein System aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und PPh_3 **49** zur Allylierung von Zinkenolaten ein.^[82]

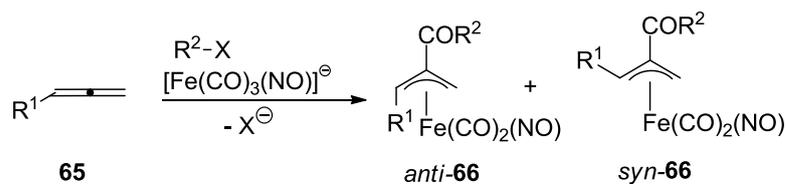
1.2.2 (Allyl)dicarbonylnitrosyl-Eisen-Komplexe

(Allyl)dicarbonylnitrosyl-Eisen-Komplexe sind luftempfindliche, aber doch isolierbare und sogar chromatographierbare Organometallverbindungen. Betrachtet man den Nitrosylliganden als kationisch und den Allylliganden als anionisch, so ergibt sich für das Eisenzentrum formal eine Oxidationsstufe von 0 oder eine Elektronenkonfiguration von $4s^03d^8$. Die einfachste Darstellungsmöglichkeit zum Erhalt von $(\eta^3\text{-Allyl})\text{dicarbonylnitrosyl-Eisen-Komplexen}$ geht von den entsprechenden allylisch aktivierten Substraten und dem nucleophilen Triscarbonylnitrosylferrat aus. Die Abgangsgruppe wird dabei in einer nucleophilen Substitution in $\text{S}_{\text{N}}2$ - oder $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Manier durch das Eisenzentrum unter Ausbildung eines σ -Allyl-Eisen-Komplexes **63** substituiert. Eine Decarbonylierung des gebildeten σ -Komplexes führt dann zur Ausbildung eines π -Allyl-Eisen-Komplexes **64** (Schema 1.12).^[83]



Schema 1.12 Bildung von π -Allyl-Eisen-Komplexen

Als Abgangsgruppen werden dabei klassischerweise Halogenide, Tosylate, Phosphonate oder Trifluoracetate genutzt.^[84] Alternativ sind auch Synthesen aus Vinylepoxiden^[85] oder durch Transmetallierung aus π -Allyl-Pd-Komplexen^[86] mit Triscarbonylnitrosylferrat bekannt. Zusätzlich wurde eine Darstellung durch eine Acylmetallierung von Allenen **65** berichtet (Schema 1.13).^[87]

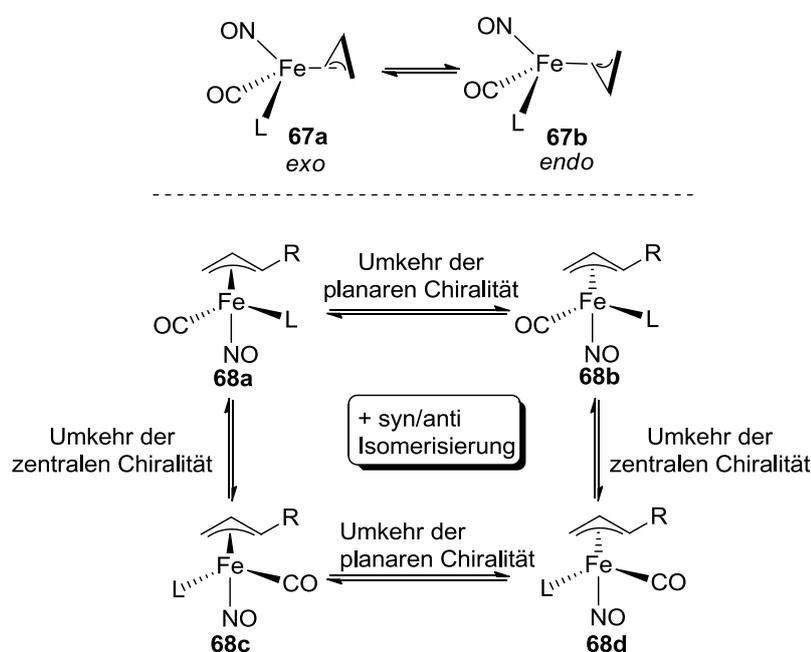


Schema 1.13 π -Allyl-Eisen-Komplexe durch Acylmetallierung von Allenen

Nach Bildung eines (Allyl)dicarbonylnitrosyleisen-Komplexes kann schließlich noch ein CO-Ligand durch einen Phosphin-Ligand ausgetauscht werden. Abhängig von den Substituenten

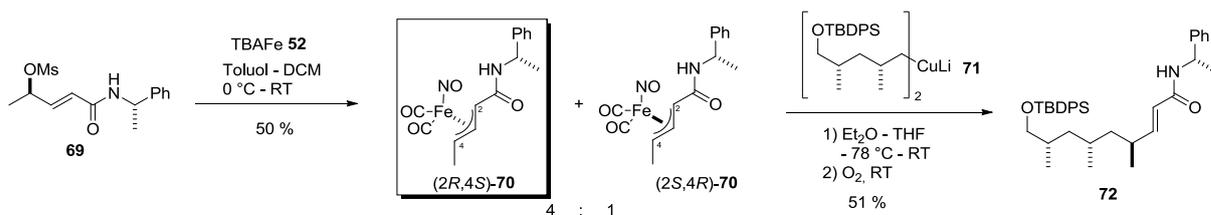
am Allylligand werden dabei entweder $(\pi\text{-Allyl})(\text{CO})(\text{NO})(\text{PR}_3)\text{Fe}$ -Komplexe (im Falle von 1-H, 1-Me, 1-Ph oder 2-Me-Substituenten am Allylrest) oder $(\sigma\text{-Allyl})(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PR}_3)\text{Fe}$ -Komplexe ohne CO-Extrusion (für 1-Cl, 2-Cl, 3-Cl, 2-Br oder 2-CN-Substituenten) erhalten.^[88]

π -Allyl-Eisen-Komplexe besitzen eine hohe strukturelle Stabilität. So konnte gezeigt werden, dass *syn*- und *anti*-Konformere isomerisationsstabil sind^[89] und planar chirale Komplexe ihre Konfiguration in einem Rahmen von -60 bis + 80 °C erhalten.^[84] Phosphin-substituierte Allyl-Eisen-Komplexe besitzen zudem eine zentrale Chiralität (Schema 1.14). Die Konfiguration am Eisenzentrum ist dabei bis zu einer Temperatur von 120 °C stabil.^[90] Im Festkörper nehmen $(\pi\text{-Allyl})$ -Eisen-Komplexe eine *endo*-Konformation ein, d.h. der NO-Ligand zeigt weg vom Allylligand.^[84]



Schema 1.14 Chiralität in $(\pi\text{-Allyl})\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}$ -Komplexen^[84]

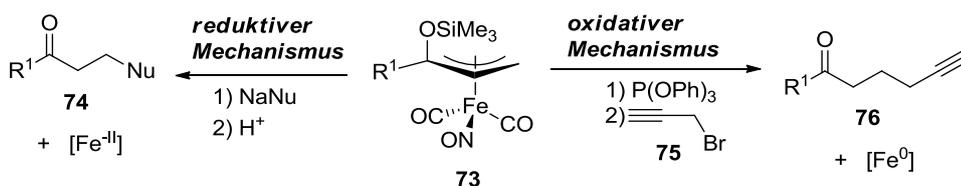
Eine weitere charakteristische Eigenschaft dieser Komplexe ist die Reaktivität des Allylliganden. Dieser kann entweder als elektrophiler Ligand durch Angriff eines Nucleophils abgespalten werden, wodurch eine Fe(-II)-Spezies zurückbleibt. Andererseits besitzt er aber auch nucleophile Eigenschaften und kann selbst an einem Elektrophil angreifen. Hierbei bliebe eine Fe(0)-Spezies zurück. Es sind einige stöchiometrische Anwendungen von $(\pi\text{-Allyl})$ -Eisen-Komplexen bekannt, die diese Eigenschaften ausnutzen. Enantiomerenreine chirale Allyl-Eisen-Komplexe wurden in einer hoch diastereoselektiven Aminierung zur Darstellung γ -Amino- α,β -ungesättigter Carbonsäurederivate eingesetzt.^[91,92] Komplex **70** fand in der Synthese des C1-C16-Fragments von Ionomycin Verwendung (Schema 1.15).^[93]



Schema 1.15 Eisen-Allyl-Komplexe in der Naturstoffsynthese

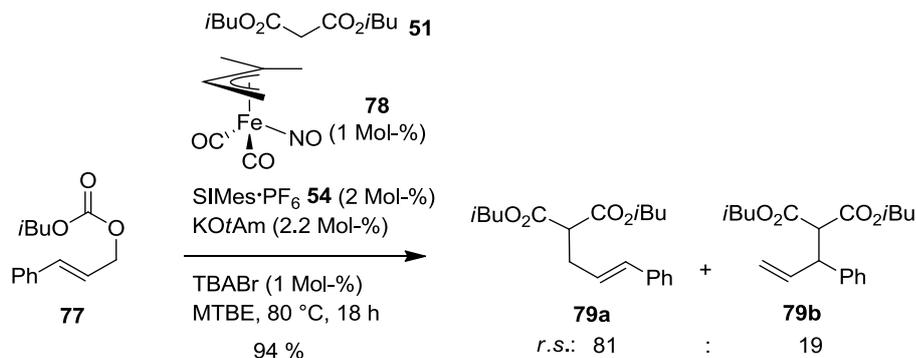
Stereoisomerenangereichertes Mesylat **69** wurde unter Bildung der diastereomeren Komplexe **70** substituiert. Nach Trennung der Isomere durch Kristallisation erfolgte eine Cuprataddition unter Ausbildung von Amid **72**. Die Konfiguration des Stereozentrums an C4 wurde dabei invertiert, was netto eine Retention der Konfiguration ausgehend vom Mesylat **69** zur Folge hatte.

Die Eigenschaft der Reaktionsmöglichkeit der Allyl-Eisen-Komplexe mit Elektrophilen und Nucleophilen wurde auch von *Nakanishi* genutzt, der (π -Silyloxy)eisen-Komplex **73** als β -Acyl-Carbanionen-Äquivalent mit Propargylbromid **75** als Elektrophil^[94] sowie als β -Acyl-Carbokationen-Äquivalent mit Nucleophilen^[95] zur Reaktion brachte (Schema 1.16).



Schema 1.16 (π -Silyloxy)eisen-Komplexe als Carbanionen- oder Carbokationen-Äquivalente

Die einzige bisher bekannte katalytische Anwendung von (π -Allyl)-Eisen-Komplexen wurde von *Plietker* berichtet (Schema 1.17).^[96] Er konnte zeigen, dass diese Komplexe in Anwesenheit eines *N*-heterocyclischen Carbens potente Katalysatoren für die allylische Alkylierung darstellen. Zusätzlich konnte eine Reaktivierung eines katalytisch inaktiven Phosphin-substituierten Allyl-Eisen-Komplexes für die Katalyse durch einen NHC-Liganden gezeigt werden.



Schema 1.17 Allylische Alkylierung katalysiert durch π -Allyl-Eisen-Komplex **78**

1.3 Allylische Sulfonierungen

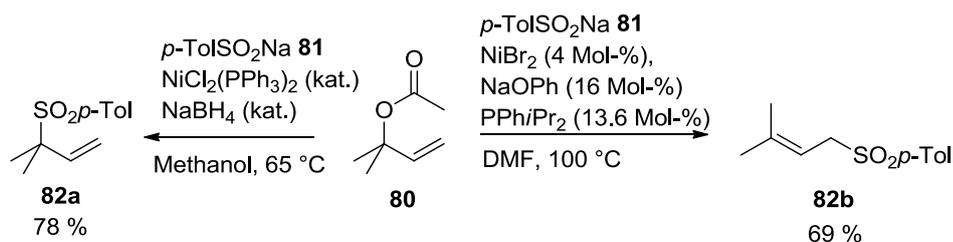
Allylsulfone können generell aus Allylhalogeniden durch nucleophile Substitution mit Sulfinaten erhalten werden.^[97] Eine regioselektive Reaktionsführung für unsymmetrische Substrate ist dabei aber schwierig. Lediglich 3,3'-disubstituierte Allylhalogenide reagieren selektiv zu den linearen 3,3'-disubstituierten Allylsulfonen. Verzweigte Sulfone können in diesem Fall nicht erhalten werden. Eine weitere metallfreie Methode zur Synthese wurde von *Tian* berichtet, der Sulfinensäuren mit *N*-(2-Acetyl)allylsulfonamiden unter Abspaltung der Sulfonamid-Gruppe selektiv zu *Z*-konfigurierten Allylsulfonen umsetzte.^[98] Zusätzlich wurde eine Substitution von Allylalkoholen mit Natriumsulfinaten durch Aktivierung mit PPh₃ **49**/ *N*-Bromsuccinimid berichtet.^[99]

Eine regio- und stereoselektive Reaktionsführung kann hingegen unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren erreicht werden. Zum Einsatz kommen späte Übergangsmetalle wie Cobalt, Iridium, Nickel, Palladium und Kupfer. Trotz dieser Breite an metallkatalysierten allylischen Sulfonierungen war bis zum Beginn dieser Arbeit jedoch keine Eisen-katalysierte Variante berichtet worden.

Zu einer Co-katalysierten Reaktion ist nur ein Beispiel von *Julia* bekannt. Unter Verwendung von in situ mit NaBH₄ reduziertem CoCl₂dppf wurden mit Natriumtoluolsulfinat selektiv *ipso*-Substitutionsprodukte erhalten.^[17,100]

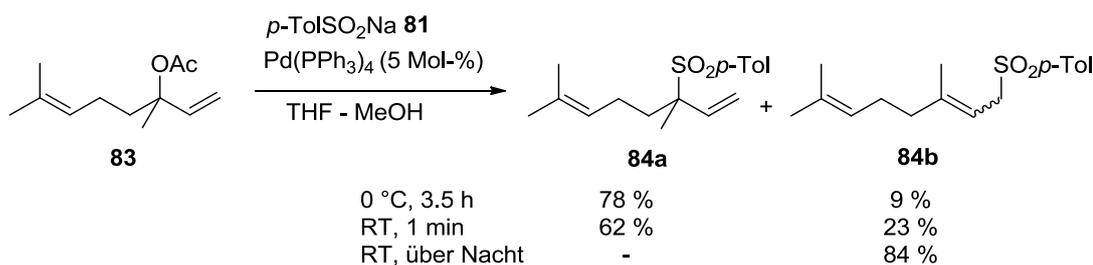
Kürzlich berichtete *Hartwig* über eine regio- und enantioselektive allylische Sulfonierung.^[101] Aromatische und simple aliphatische Natriumsulfinat wurden dabei durch einen chiralen Iridiumkatalysator mit hohen Enantioselektivitäten und exzellenten Regioselektivitäten allyliert. Der Angriff des Nucleophils erfolgt dabei am höher substituierten Ende des Allylrestes. Es werden vorwiegend verzweigte Substitutionsprodukte gebildet. Eine Tandem-Reaktion aus Iridium-katalysierter allylischer Sulfonierung und anschließender Isomerisierung zur Darstellung von Vinylsulfonen berichtete *You*.^[39] Dabei konnte er Vinylsulfone entweder ausgehend von Allylsulfinat durch Umlagerung oder von Allylcarbonaten durch Substitution mit aromatischen Sulfinaten und anschließender Isomerisierung zugänglich machen. Auch hier wurde eine ausschließliche Bildung von verzweigten Substitutionsprodukten beobachtet.

Nickel-katalysierte allylische Sulfonierungen wurden von *Julia* entwickelt.^[17,100] Der regioselektive Verlauf der Reaktion hängt dabei vom Katalysator und den Reaktionsbedingungen ab (Schema 1.18). Ni(0)-Komplexe liefern *ipso*-Substitutionsprodukte **82a**, während Ni(II)-Komplexe das lineare Sulfon **82b** liefern.



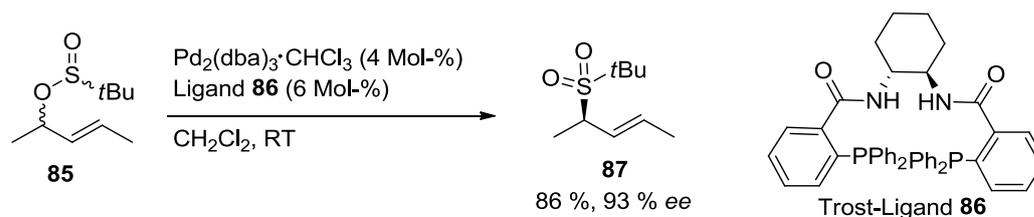
Schema 1.18 Steuerung der Regioselektivität über die Wahl des Ni-Katalysators

Das am weitesten verbreitete Metall für allylische Sulfonierungen ist mit Abstand das Palladium. Die Reaktionen verlaufen dabei über einen π -Allyl-Palladium-Komplex als Zwischenstufe. Je nach Reaktionsführung kann die Reaktion zu *ipso*-Produkten oder deren Regioisomeren führen (Schema 1.19). Bei der Sulfonierung von Acetat **83** bei 0 °C wird hauptsächlich das kinetische Produkt **84a** gebildet. Bei Raumtemperatur kommt es vermehrt zur Bildung des thermodynamischen Produktes **84b**. Palladium-Komplexe sind zudem in der Lage Allylsulfone zu isomerisieren. Das Sulfinat fungiert dabei wieder als Abgangsgruppe unter Bildung eines Allyl-Pd-Komplexes. Nach Reaktion über Nacht kann man daher nur noch **84b** isolieren.^[102]



Schema 1.19 Abhängigkeit der Regioselektivität bei der Pd-katalysierten, allylischen Sulfonierung

Diese Isomerisierung lässt sich aber z.B. durch die Wahl des Katalysators^[103] oder die Abgangsgruppe steuern. Bei Verwendung von allylischen Nitroverbindungen oder Zusatz von Natriumnitrit wird die *ipso*-Selektivität deutlich verbessert.^[104,105] Neben den Untersuchungen zur Regiochemie sind bis heute viele Varianten einer asymmetrischen allylischen Sulfonierung publiziert worden. Unter Verwendung von chiralen Phosphor-Liganden konnten exzellente Enantioselektivitäten erzielt werden.^[106–110] Der prominenteste dieser Liganden ist dabei wohl der Trost-Ligand **86**. Eine alternative zur asymmetrischen Sulfonierung ist die enantioselektive 1,3-Umlagerung von racemischen Allylsulfinäureestern **85** (Schema 1.20).^[111]



Schema 1.20 Enantioselektive 1,3-Umlagerung von Allylsulfinsäureestern

Weiterhin wurden einige Varianten der Pd-katalysierten allylischen Sulfonierung entwickelt, wie eine direkte Boran-vermittelte Sulfonierung von Allylalkoholen,^[112] eine Mikrowellenbeschleunigte Sulfonierung in ionischer Flüssigkeit^[113] und Sulfonierungen mit immobilisierten Palladium-Katalysatoren auf Polymerharzen^[114,115] oder anorganischen Trägern.^[116,117]

Kupfer-katalysierte allylische Sulfonierungen sind kaum bekannt. Es existiert nur ein Beispiel mit einem CuBr-Katalysator bei dem fluorierte Sulfinate mit Allylhalogeniden in mäßiger bis guter Selektivität zugunsten linearer Produkte umgesetzt wurden.^[118]

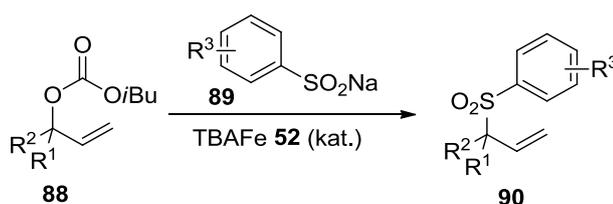
2 Problemstellung

Primäres Ziel dieser Arbeit ist es, die in der Diplomarbeit^[19] ausgearbeitete Eisen-katalysierte allylische Sulfonierung weiterzuentwickeln und eine breitere Anwendbarkeit dieser Methode zu erreichen. Gängige Sulfonierungsmethoden beschränken sich auf den Einsatz von präformierten Nucleophilen, meist Natriumsulfinaten, mit aromatischen oder unfunktionalisierten aliphatischen Resten. Bei der Weiterentwicklung der Eisen-katalysierten allylischen Sulfonierung gilt es daher, auch funktionalisierte Sulfinat übertragbar zu machen, um damit eine größere Vielfalt an komplexeren Sulfonen zugänglich zu machen.

Mit Blick auf diese Ziele gilt es daher folgende Probleme zu adressieren:

- i. Die Sulfonierung soll regioselektiv ablaufen und möglichst *ipso*-Substitutionsprodukte liefern.
- ii. Für eine verbesserte Reaktivität muss die Löslichkeitsproblematik der in den meisten organischen Lösungsmitteln nur schwerlöslichen Natriumsulfinate gelöst werden.
- iii. Eine Darstellung sekundärer Allylsulfone soll ohne eine Isomerisierung zu den entsprechenden Vinylsulfonen möglich sein.
- iv. Für eine Erweiterung des Nucleophilspektrums müssen funktionalisierte Sulfinat, auch aliphatische und heteroaromatische, zugänglich gemacht werden.
- v. Neben einer selektiven Bildung von Allylsulfonen soll die Sulfonierung ebenfalls für einen selektiven Zugang zu synthetisch wertvollen Vinylsulfonen genutzt werden können.
- vi. Die zu entwickelnde Methode soll auch auf andere Nucleophile, wie Sulfinamide, angewendet werden.

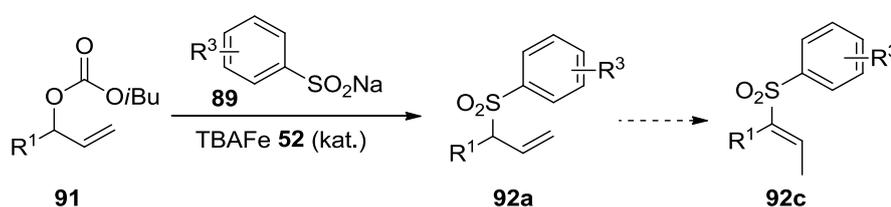
Im ersten Teil dieser Arbeit soll daher der Fokus auf die Entwicklung einer regioselektiven, breit anwendbaren allylischen Sulfonierung ausgehend von den gut verfügbaren Allylcarbonaten gelegt werden. Als Nucleophile sollen dabei Natriumsulfinate **89** eingesetzt werden. Um die Problematik einer möglichen Isomerisierung vorerst auszublenden, sollen in einem ersten Schritt ausschließlich tertiäre Allylcarbonate **88** sulfoniert werden (Schema 2.1).



Schema 2.1 Entwicklung einer salzhaltigen, Eisen-katalysierten allylischen Sulfonierung

Für eine Optimierung der Regioselektivität des Systems muss dabei nach einem geeigneten Liganden gesucht werden. Um eine verbesserte Reaktivität zu erreichen, muss ein optimales Lösungsmittelsystem für die schwerlöslichen Natriumsulfinate und bei der Substitution entstehendes Carbonatsalz gefunden werden. Nach einer erfolgreichen Ausarbeitung eines solchen Systems soll anschließend der stereochemische Verlauf der Eisen-katalysierten allylischen Sulfonierung untersucht werden. Es wäre interessant zu sehen, ob diese unter einer Retention der Konfiguration am neugebildeten Stereozentrum verläuft.

Das entwickelte Sulfonierungsprotokoll soll dann ebenfalls auf sekundäre Allylcarbonate **91** angewendet und auf eine eventuelle Isomerisierung der Reaktionsprodukte **92a** zu Vinylsulfonen **92c** untersucht werden (Schema 2.2).

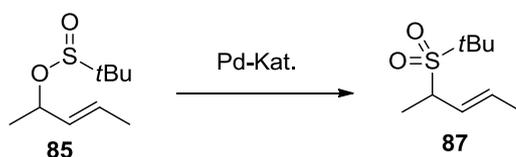


Schema 2.2 Sulfonierung sekundärer Allylcarbonate unter salzhaltigen Bedingungen

Im Falle einer auftretenden Isomerisierungsreaktion muss diese genauer untersucht werden. Es sollten Ursachen für diese Nebenreaktion gefunden und weiterhin untersucht werden, inwieweit eine solche Reaktion vom Substitutionsmuster des sekundären Allylsulfons abhängt.

Als mögliche Lösungsansätze um eine solche Isomerisierung zu unterbinden, bieten sich zwei Reaktionsvarianten an. Wichtig sollte dabei vor allem eine salzfreie, also neutrale, Reaktionsführung sein, um Isomerisierungen durch basische Salze auszuschließen.

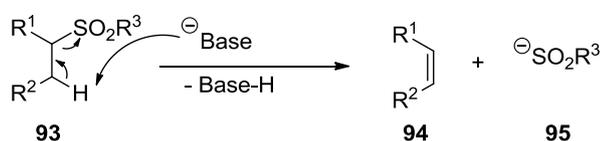
Zum einen soll die Möglichkeit einer Eisen-katalysierten Sulfinsäureester-Sulfon-Umlagerung untersucht werden, die bereits in der Palladium-Chemie Verwendung findet (Schema 2.3).^[111]



Schema 2.3 Sulfinsäureester-Sulfon-Umlagerung

Zum anderen soll untersucht werden, ob auch im Fall der allylischen Sulfonierung ein salzfreies Protokoll analog der salzfreien, allylischen Alkylierung ausgearbeitet werden kann.^[73] Dabei soll geprüft werden, ob die Sulfinatnucleophile **95** in situ mit Hilfe der basischen Carbonat- bzw. Alkoholat-Abgangsgruppe erzeugt werden können. Ein

kontinuierlicher Verbrauch der Base würde so eine quasi-neutrale Reaktionsführung gewährleisten. Da Sulfonylgruppen aufgrund der hohen Stabilität der Sulfinate **95** als gute Abgangsgruppen in Eliminierungen angesehen werden können, würde sich als Konzept anbieten, die Sulfinate **95** aus einem Donormolekül **93** über eine Eliminierung zu erzeugen (Schema 2.4).

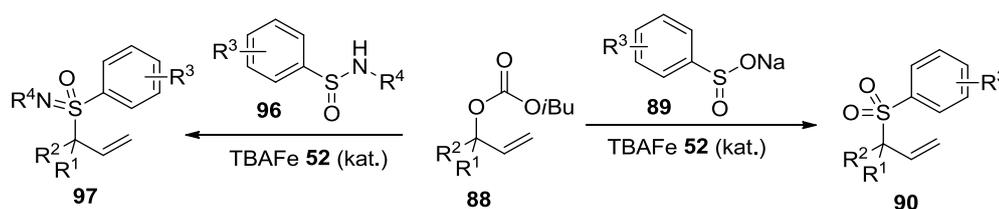


Schema 2.4 Konzept einer Sulfonierung unter quasi-neutralen Bedingungen

Die Anwendbarkeit dieses Konzeptes soll geprüft und im Erfolgsfalle ein potenter Sulfinatdonor **93** entwickelt werden. Neben einer Unterbindung einer baseninduzierten Isomerisierung könnte diese Methode auch den Vorteil bieten funktionalisierte Sulfinate zu übertragen, da mögliche Sulfinatdonoren **93** leichter darstellbar sein könnten als die Sulfinate **95** an sich. Mit der Entwicklung einer salzfreien Sulfonierung soll zudem eine Verwendung von *N*-heterocyclischen Carbenen als Liganden untersucht werden. Diese haben sich bereits in der allylischen Alkylierung bewährt.^[77,96]

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll anschließend geprüft werden, ob die bis dato unerwünschte Isomerisierungs-Nebenreaktion dazu genutzt werden kann, Vinylsulfone selektiv durch eine optimierte Sulfonierungs-Isomerisierungssequenz aus Allylcarbonaten zu erhalten. Dabei gilt es festzustellen, ob sich der Sulfonierungskatalysator TBAFe **52** eignet, in einer möglichen dualen Katalyse mit einem Isomerisierungskatalysator verwendet zu werden. Duale Katalysen ersparen aufwendige Isolierungs- und Aufreinigungsschritte und stellen daher einen Schritt hin zu einer ressourcenschonenderen und ökonomischeren Reaktionsführung dar.

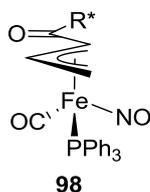
Mit dem aus den Studien der Sulfonierung gewonnenen Wissen soll anschließend der Einsatz von Sulfinamiden **96** als Nucleophilen untersucht werden. Hierbei ist zunächst die Chemoselektivität von Interesse, d.h. ob eine Allylierung am N- oder S-Atom des Sulfinamids **96** stattfindet. Bei einer S-Allylierung analog zu den Sulfiniten **89** wären so synthetisch wertvolle Allylsulfoximine **97** zugänglich (Schema 2.5).



Schema 2.5 Allylische Sulfonierung vs. Allylische Sulfoximinierung

Im letzten Teil der Arbeit sollen abschließend einige Studien zur Verwendung von Allyl-Eisen-Komplexen in der allylischen Sulfonierung angestellt werden. Allyl-Eisen-Komplexe haben sich bereits als Katalysatoren für die allylische Alkylierung erwiesen^[96] und werden als katalytisch aktive Spezies der Eisen-katalysierten allylischen Alkylierung angenommen.

Zunächst soll dabei ein Phosphin-substituierter Allyl-Eisen-Komplex **98** synthetisiert werden, welcher sowohl planare Chiralität durch den verwendeten Allylliganden als auch zentrale Chiralität am Eisenzentrum besitzen soll (Abb. 2.1). Anschließend soll untersucht werden, ob solch ein Komplex Auswirkungen auf den stereochemischen Verlauf der Reaktion haben kann.



R* = chirales Auxiliär

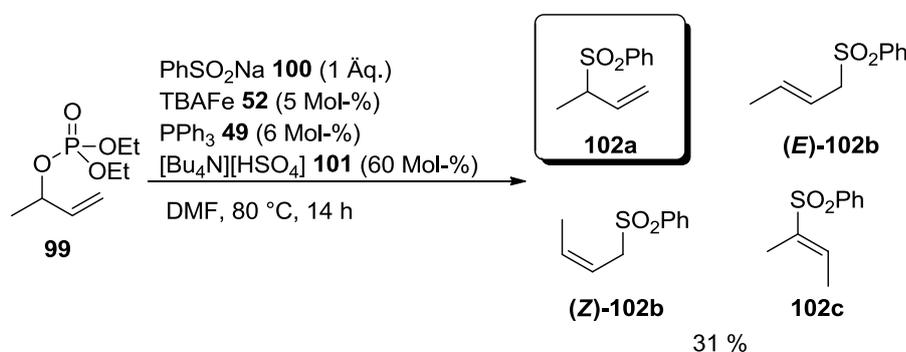
Abb. 2.1 Allyl-Eisen-Komplex mit planarer und zentraler Chiralität

Weiterhin sollen Allyl-Eisen-Komplexe mit verschiedenen Phosphinen synthetisiert, strukturell charakterisiert und auf ihre Anwendbarkeit in der allylischen Sulfonierung untersucht werden.

3 Die salzhaltige, Eisen-katalysierte, allylische Sulfonierung

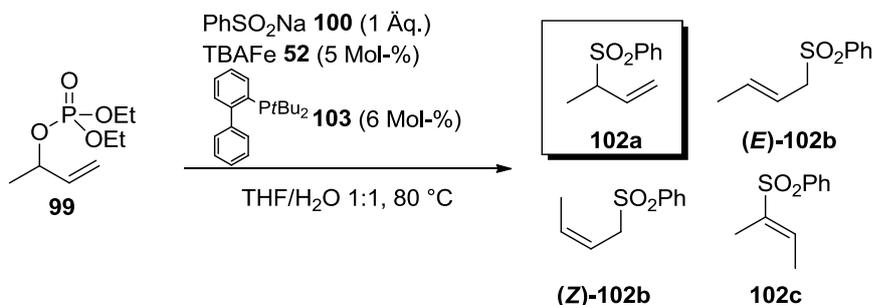
3.1 Stand der Forschung und Vorarbeiten

Aufbauend auf den Arbeiten zur Eisen-katalysierten allylischen Alkylierung^[73] und Aminierung^[74] unseres Arbeitskreises wurde von *Schäfer* ein erstes Protokoll zur allylischen Sulfonierung^[120] erarbeitet (Schema 3.1). Bei diesem Protokoll konnten Allylphosphate **99** mittels Sulfinsäuresalzen in mäßigen Ausbeuten in die entsprechenden Allylsulfone überführt werden. Ein Nachteil dieses Protokolls war in der hohen Menge an Salzen zu sehen, da 60 Mol-% an Phasentransfer-Katalysator $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{HSO}_4]$ **101** benötigt wurden, sowie in der beschränkten Anwendungsbreite und der ungelösten Problematik einer teilweise auftretenden baseninduzierten Isomerisierung sekundärer Allylsulfone **102a** zu den entsprechenden Vinylsulfonen **102c**.



Schema 3.1 Schäfers Protokoll zur Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung^[120]

In meiner Diplomarbeit sollte daher das bestehende Protokoll verbessert werden, sodass die Anwendungsbreite der Reaktion erhöht und eine Isomerisierung der Reaktionsprodukte zu Vinylsulfonen unterbunden werden könnte. Durch einen Wechsel des Lösungsmittels vom aprotischen DMF hin zu einem THF/Wasser-Gemisch und unter Verwendung eines elektronenreicheren Phosphin-Liganden **103** ließen sich eine Reaktivitätssteigerung und eine komplette Unterbindung der Isomerisierungsreaktion erreichen (Schema 3.2).



Schema 3.2 Verbessertes Protokoll der allylischen Sulfonierung aus der Diplomarbeit^[119]

Dieses Protokoll erwies sich als breiter anwendbar und es konnte eine Reihe von aromatischen Sulfin säuresalzen und unterschiedlich substituierten Allylphosphaten umgesetzt werden (Abb. 3.1). Bei höher substituierten Allylphosphaten ergab sich allerdings weiterhin die Problematik einer verbesserungswürdigen Regioselektivität und geringerer Ausbeuten.

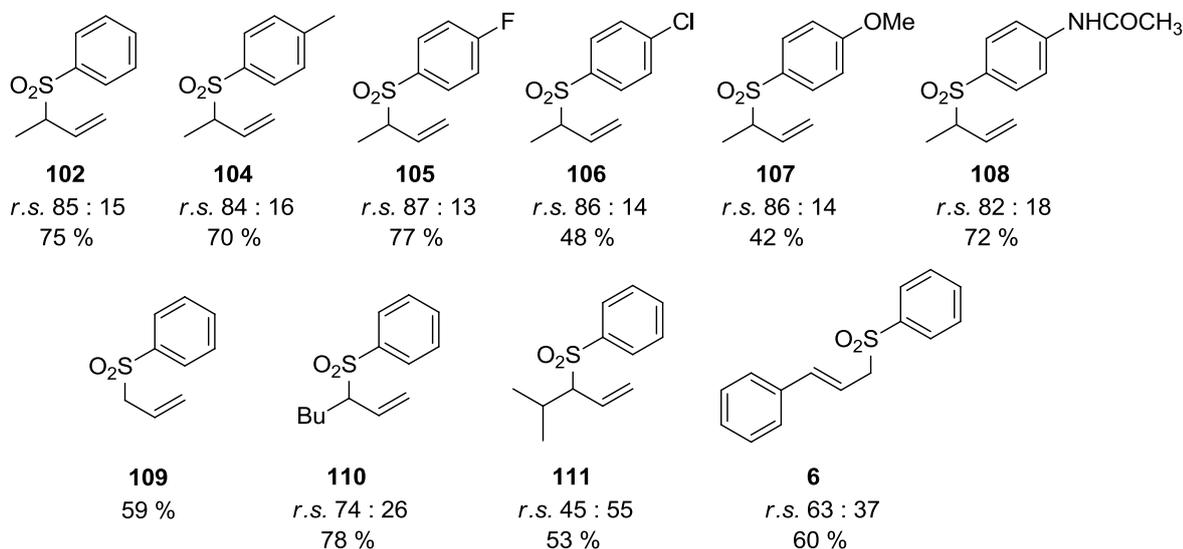


Abb. 3.1 Anwendungsbreite des Protokolls der allylischen Sulfonierung aus der Diplomarbeit^[119]

Zusätzlich konnten mit diesem Protokoll erstmals mit geringen Ausbeuten aliphatische und auch heteroaromatische Sulfin säuresalze umgesetzt werden (Abb. 3.2). Bei den heteroaromatischen Sulfinaten trat trotz der erforderlichen Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure als Additiv allerdings erneute eine baseninduzierte Isomerisierungsreaktion auf.

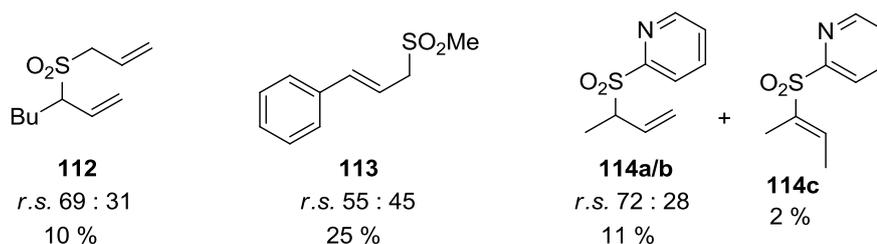


Abb. 3.2 Erste Umsetzung aliphatischer und heteroaromatischer Sulfinaten in der Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung^[119]

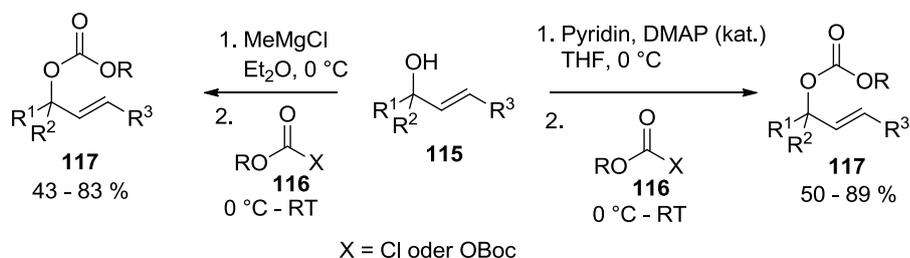
Bei Untersuchungen zum Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Solvenzien für die Eisen-Katalyse wurde zudem festgestellt, dass eine Verwendung von Tetrabutylammoniumacetat als Lösungsmittel die Reaktion hin zu den Isomerisierungsprodukten, den Vinylsulfonen, verschiebt.

3.2 Darstellung der Substrate

In diesem Kapitel soll die Synthese der in der gesamten Arbeit verwendeten Allylcarbonate sowie der in Kapitel 3 verwendeten Sulfinsäuresalze vorgestellt werden.

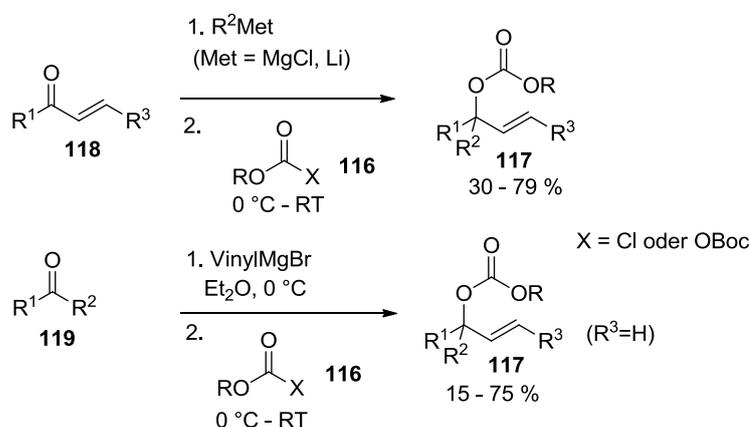
3.2.1 Allylcarbonate

Die verwendeten Allylcarbonate **117** wurden hauptsächlich über zwei verschiedene Synthesewege dargestellt. Syntheseweg 1 besteht aus der Deprotonierung des entsprechenden Allylalkohols **115** mittels Methylmagnesiumchlorid und anschließendem Abfangen des Alkoholats mit dem entsprechenden Chloroformiat oder Anhydrid **116** (zumeist *iso*-Butylchloroformiat, Schema 3.3). Alternativ können die Allylalkohole **115** auch mittels Pyridin/DMAP und dem entsprechenden Chloroformiat oder Anhydrid **116** in die Allylcarbonate **117** überführt werden.



Schema 3.3 Synthese der Allylcarbonate aus den entsprechenden Allylalkoholen

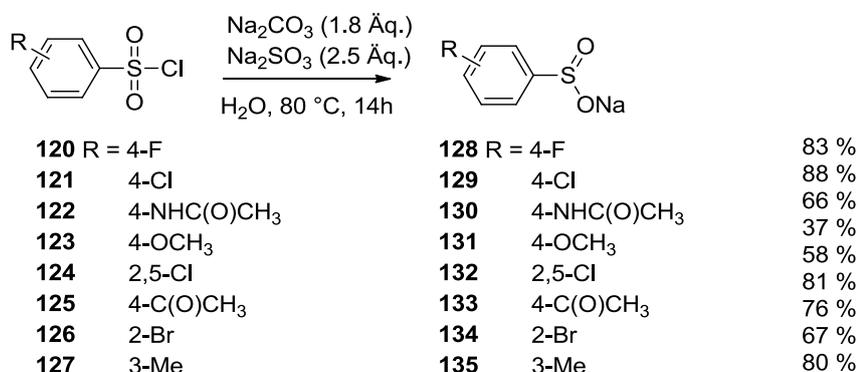
Syntheseweg 2 geht von den entsprechenden Aldehyden (für sekundäre Allylcarbonate) bzw. Ketonen (für tertiäre Allylcarbonate) aus. Durch 1,2-Addition von Organolithium- oder Grignard-Verbindungen und anschließendem Abfangen mit dem entsprechenden Chloroformiat oder Anhydrid **116** erhält man ebenso Allylcarbonate **117** (Schema 3.4). Die Doppelbindung des Allylrestes kann dabei entweder aus der Carbonyl- oder der Organometallverbindung stammen.



Schema 3.4 Synthese der Allylcarbonate ausgehend von Aldehyden (R¹ = H) oder Ketonen (R¹ = Alk, Aryl)

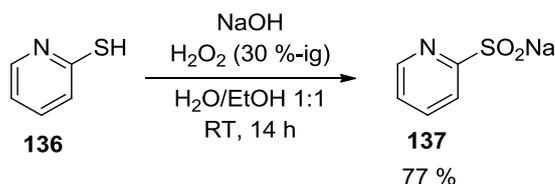
3.2.2 Natriumsulfinate

Aromatische Sulfinsäuresalze wurden ausgehend von den entsprechenden Sulfonylchloriden durch Reduktion mit Natriumsulfit^[120] in überwiegend guten Ausbeuten erhalten (Schema 3.5).



Schema 3.5 Darstellung der aromatischen Natriumsulfinate **128 - 135**

Das heteroaromatische 2-Pyridinsulfinat **137** wurde ausgehend von 2-Pyridinthiol **136** durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid dargestellt (Schema 3.6).



Schema 3.6 Darstellung von 2-Pyridinsulfinat **137**

3.3 Reaktionsoptimierung^[121]

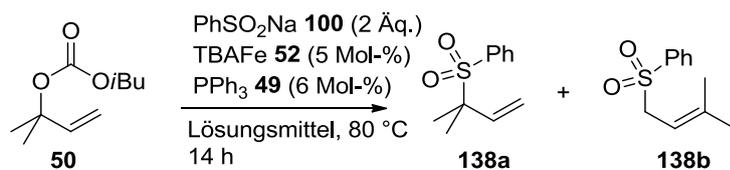
Zunächst sollte das bestehende Protokoll der Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung ausgehend von Natriumsulfinate als Nucleophilen im Hinblick auf Regioselektivität und Anwendungsbreite weiter verbessert werden. Dazu sollte die Problematik der basen-induzierten Isomerisierungsreaktion von Allyl- zu Vinylsulfonen ausgeblendet werden, weshalb zunächst nur tertiäre Allylendonoren verwendet werden sollten. Da tertiäre Allylphosphate im Gegensatz zu sekundären nur schwer zugänglich sind, wurden Allylcarbonate als Ausgangsverbindungen gewählt. Diese sind leicht zugänglich und haben sich auch in den verwandten Reaktionen der Eisen-katalysierten Alkylierung^[73] und Aminierung^[74] bewährt.

3.3.1 Lösungsmittelscreening

Die Verwendung von Allylcarbonaten bringt im Falle der allylischen Sulfonierung unter Verwendung von präformierten Nucleophilen (Natriumsulfinaten) eine Löslichkeitsproblematik mit sich. Natriumsulfinate sind Salze und daher nur in sehr polaren bzw. vor allem polar protischen Lösungsmitteln gut löslich. Im Verlauf der Sulfonierung sinkt zwar der Anteil an Nucleophil-Salzen, da diese bei fortschreitendem Umsatz kontinuierlich verbraucht werden. Allerdings steigt im selben Maße die Menge an Carbonat- bzw. Alkoholatsalzen an, da diese aus der Abgangsgruppe des Allylcarbonats entstehen. Dies führt dazu, dass ständig große Mengen an Salz in der Reaktionsmischung vorliegen und etwa bei Verwendung von DMF als Lösungsmittel häufig eine Verfestigung des Lösungsmittelgemisches im Verlauf der Reaktion zu beobachten war, da Carbonat- bzw. Alkoholat-Salze auskristallisierten. Weitere Folgen einer zunehmenden Basizität stellen eine eventuell auftretende Isomerisierungsreaktion und eine mögliche Katalysatorzersetzung durch eine Hieber-Basen-Reaktion^[122,123] dar.

Aus diesem Grund richteten sich erste Optimierungsschritte auf die Optimierung des Lösungsmittels und der Nucleophilmenge. Die Sulfonierung wurde in verschiedenen polaren Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen getestet (Tabelle 3.1).

Es zeigte sich, dass die Reaktion vor allem im polar-aprotischen DMF (Tabelle 3.1, Eintrag 1), sowie in protischen Lösungsmitteln wie Alkoholen und Wasser (Tabelle 3.1, Einträge 5-7) gut abläuft. Dies ist eindeutig auf die bessere Löslichkeit des Natriumsulfinats zurückzuführen. Erstaunlich ist hier erneut die Tatsache, dass eine Reaktion mit einem niedervalenten Eisenkatalysator in Wasser durchgeführt werden kann. Der nur geringe Umsatz bei Verwendung von Wasser oder wässrigen Gemischen ist nicht auf die etwaige Instabilität des Ferrats in Gegenwart von Wasser zurückzuführen, sondern ist allein in der Hydrolyselabilität des Allylcarbonats begründet (Tabelle 3.1, Einträge 7-11). Dieses wird unter den Reaktionsbedingungen wieder in den Allylalkohol gespalten. Eine Kombination der besten Lösungsmittel DMF und 2-Methoxyethanol im Verhältnis 3:1 erwies sich letztendlich als das optimale System (Tabelle 3.1, Eintrag 13). Dadurch lassen sich die sehr guten Löslichkeitseigenschaften des 2-Methoxyethanols, die für eine schnelle Reaktion notwendig sind, mit der besseren Regioselektivität des DMF kombinieren. So ergibt sich eine sehr gute *ipso*-Selektivität bei exzellentem Umsatz.

Tabelle 3.1 Lösungsmiteleinflüsse in der Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung

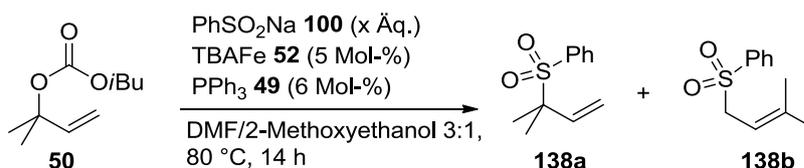
Eintrag ^a	Lösungsmittel	138a : 138b ^b	Ausbeute / % ^b
1	DMF	97 : 3	77
2	DMSO	90 : 10	15
3	CH ₃ CN	92 : 8	14
4	THF	99 : 1	12
5	2-Methoxyethanol	93 : 7	85
6	<i>tert</i> -Butanol	89 : 11	29
7	H ₂ O	24 : 76	23 ^d
8	DMF/H ₂ O	29 : 71	27 ^{c,d}
9	DMSO/H ₂ O	24 : 76	18 ^{c,d}
10	CH ₃ CN/H ₂ O	25 : 75	29 ^{c,d}
11	<i>t</i> BuOH/H ₂ O	28 : 72	23 ^{c,d}
12	DMF/ <i>t</i> BuOH	95 : 5	38 ^c
13	DMF/2-Methoxyethanol	97 : 3	92 ^e
14	DMSO/ <i>t</i> BuOH	92 : 8	26 ^c
15	CH ₃ CN/ <i>t</i> BuOH	89 : 11	40 ^c
16	THF/ <i>t</i> BuOH	87 : 13	27 ^c

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 1 mmol-Maßstab in Gegenwart von Natriumbenzolsulfonat **100** (2.0 mmol), TBAFe **52** (5 Mol-%) und PPh₃ **49** (6 Mol-%) unter einer Stickstoffatmosphäre im angegebenen Lösungsmittel (1 ml) durchgeführt. ^b Bestimmt durch GC-Integration mit Dodecan als internem Standard. ^c Beide Lösungsmittel wurden im gleichen Verhältnis (je 0.5 ml) eingesetzt. ^d Hydrolyse des Carbonats beobachtet. ^e Die Lösungsmittel wurden in einem Verhältnis DMF/2-Methoxyethanol 3:1 verwendet.

3.3.2 Optimierung von Lösungsmittel- und Nucleophilmengen

Um eine weitere Löslichkeitsverbesserung und eine damit einhergehende Reaktionsbeschleunigung zu erreichen, wurde nun versucht die Menge an Nucleophil zu reduzieren und den Einfluss der Lösungsmittelmenge, also der Reaktionskonzentration, zu untersuchen (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2 Einflüsse von Nucleophilmenge und Konzentration



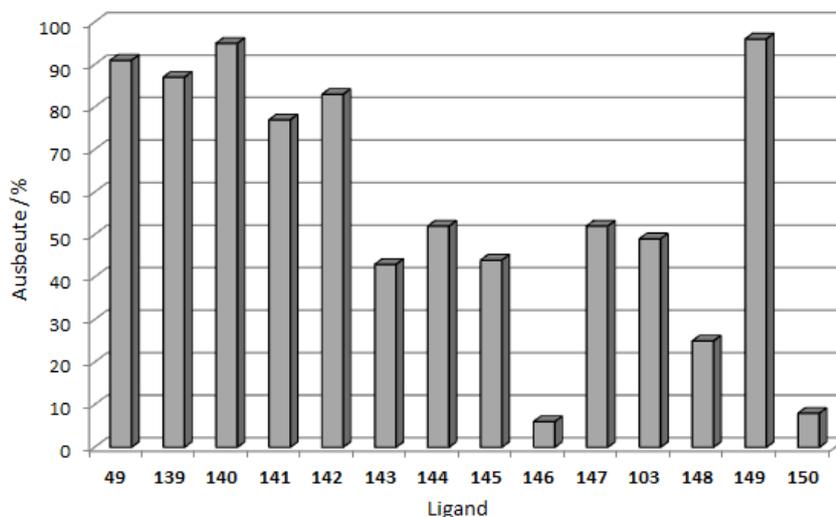
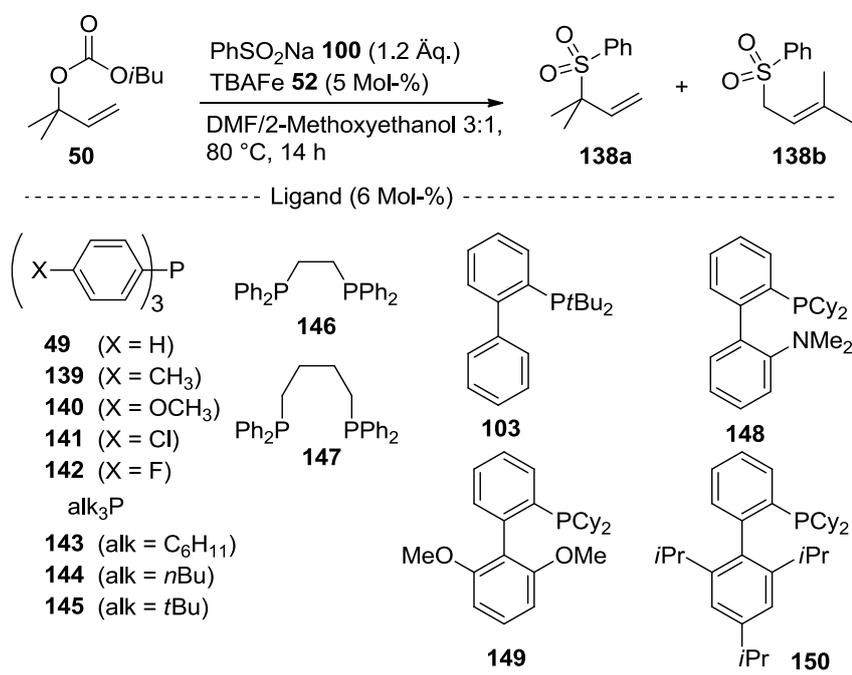
Eintrag ^a	Äq. PhSO ₂ Na 100	Lösungsmittel / ml	138a : 138b ^b	Ausbeute / % ^b
1	2	1	97 : 3	92
2	2	2	97 : 3	66
3	1.5	2	97 : 3	88
4	1.2	2	97 : 3	90

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 1 mmol-Maßstab in Gegenwart von Natriumbenzolsulfonat **100** (x mmol), TBAFe **52** (5 Mol-%) und PPh₃ **49** (6 Mol-%) unter einer Stickstoffatmosphäre in DMF/2-Methoxyethanol 3:1 (x ml) durchgeführt. ^b Bestimmt durch GC-Integration mit Dodecan als internem Standard.

Eine Verdoppelung der Lösungsmittelmenge bzw. Halbierung der Konzentration machte sich in einer deutlichen Abnahme des Umsatzes bemerkbar, während die Selektivität unverändert blieb (Tabelle 3.2, Eintrag 2). Die verlangsamte Reaktion ist auf die niedrigere Stoßwahrscheinlichkeit der Reaktionspartner zurückzuführen. Bei Beibehaltung der niedrigeren Konzentration und gleichzeitiger Reduktion der Menge an Nucleophil bis auf 1.2 Äquivalente zeigte sich hingegen eine erneute Steigerung der Reaktivität bis hin zum Ausgangswert dieser Optimierung (Tabelle 3.2, Eintrag 4).

3.3.3 Ligandenscreening

Als weiterer Parameter wurde der Einfluss des Phosphor-Liganden untersucht (Schema 3.7).



Schema 3.7 Ligandeneinfluss in der Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung

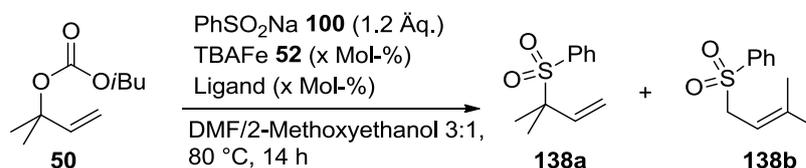
Triarylphosphine bewirkten durchweg gute Ausbeuten in der allylischen Sulfonierung. Das beste Resultat lieferte hierbei der Methoxy-substituierte Ligand **140**. Trialkyl-substituierte Phosphine **143-145** hingegen zeigten nur eine mäßige, bidentate Phosphinliganden **146** und **147** entweder eine sehr schlechte oder mäßige Reaktivität. Des Weiteren wurden auch vier verschiedene Biphenyl-substituierte Phosphin-Liganden **103**, **148-150** getestet, welche bis auf SPhos **149** nur mäßige Reaktivität aufwiesen. SPhos **149** erreicht sogar eine noch etwas höhere Ausbeute als Triarylphosphin **140**. Auffallend ist allerdings, dass die beiden besten

Liganden Methoxy-Substituenten aufweisen. Eine Reaktionsbeschleunigung könnte daher in verbesserten Lösungseigenschaften dieser Liganden bzw. der ligandsubstituierten Reaktionsintermediate in dem ebenfalls Methoxy-substituierten Lösungsmittel 2-Methoxyethanol liegen. Zudem lässt sich die Reaktionsbeschleunigung durch die höhere Elektronendichte dieser Liganden erklären, da sie Donorsubstituenten besitzen. Dadurch kann vermehrt Elektronendichte an das Eisenzentrum abgegeben werden, welches wiederum dessen Nucleophilie erhöht.

Die Regioselektivität zeigte sich unbeeinflusst durch die Variation an Liganden und lag stets bei einem Verhältnis von 97:3 zugunsten des *ipso*-Substitutionsprodukts **138a**.

Zuletzt wurde versucht die Menge an Katalysator und Ligand zu reduzieren (Tabelle 3.3). Es zeigte sich, dass eine Halbierung der Katalysatormenge sich ebenso in etwa einer Halbierung der Reaktionsausbeute auswirkte. Um die Reaktionsprodukte in einem vernünftigen Zeitrahmen zu erhalten, wurde daher für die folgende Untersuchung der Anwendungsbreite eine Katalysatorkonzentration von 5 Mol-% beibehalten. Als Ligand wurde zudem **140** gewählt, da dieser kostengünstiger ist als SPhos **149** und eine vergleichbare Reaktionsbeschleunigung bewirkt.

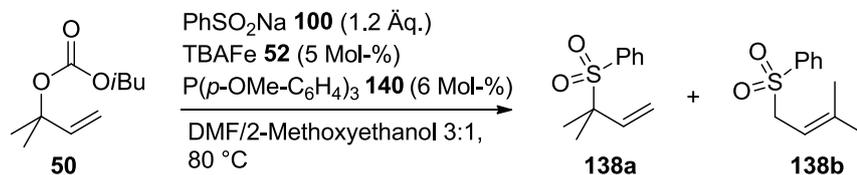
Tabelle 3.3 Variation der Katalysatormenge



Eintrag ^a	Ligand	TBAFe 52 / Mol-%	Ligand / Mol-%	Ausbeute / % ^b
1	140	5	6	96
2	140	2.5	3	46
3	140	1	1.5	23
4	149	5	6	99
5	149	2.5	3	59
6	149	1	1.5	32

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 1 mmol-Maßstab in Gegenwart von Natriumbenzolsulfonat **100** (1.2 mmol), TBAFe **52** (x Mol-%) und Ligand (x Mol-%) unter einer Stickstoffatmosphäre in DMF/2-Methoxyethanol 3:1 (2 ml) durchgeführt. ^b Bestimmt durch GC-Integration mit Dodecan als internem Standard.

Als optimierte Reaktionsbedingungen ergaben sich damit eine Katalysator-Ladung von 5 Mol-% und eine Ligandenmenge **140** von 6 Mol-% bei Verwendung von 1.2 Äquivalenten Sulfinat in einem Lösungsmittelgemisch von DMF/2-Methoxyethanol 3:1 (2 ml pro mmol Allylcarbonat) bei 80 °C (Schema 3.8).

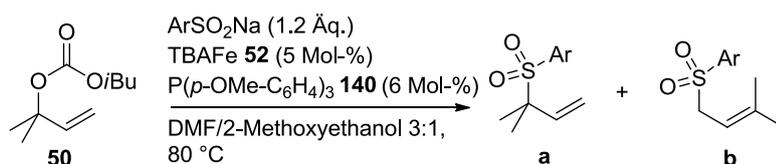


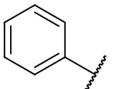
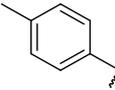
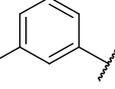
Schema 3.8 Optimierte Reaktionsbedingungen der Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung

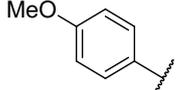
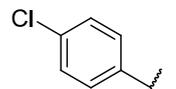
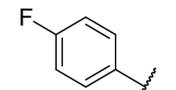
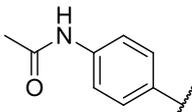
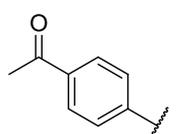
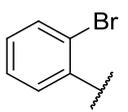
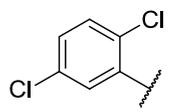
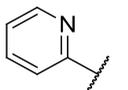
3.4 Anwendungsbreite der salzhaltigen, allylischen Sulfonierung^[121]

Zuerst wurde die Anwendungsbreite der Eisen-katalysierten, salzhaltigen allylischen Sulfonierung bezüglich verschiedener aromatischer Sulfinats untersucht (Tabelle 3.4). Eine große Anzahl unterschiedlich substituierter Arylsulfinats konnte in guten bis sehr guten Ausbeuten allyliert werden. Zumeist wird bei der Produktbildung das *ipso*-Substitutionprodukt bevorzugt, sodass exzellente Regioselektivitäten beobachtet werden. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Ergebnissen der TBAFe **52**/PPh₃ **49**-katalysierten allylischen Alkylierung^[73] und Aminierung^[74].

Tabelle 3.4 Anwendungsbreite der allylischen Sulfonierung – Sulfinatspektrum



Eintrag ^a	Ar	Produkt	a : b ^b	Ausbeute / % ^c
1	 100	138	97 : 3	83
2	 81	82	96 : 4	70
3	 135	151	98 : 2	78

4		131	152	97 : 3	86
5		129	153	97 : 3	84
6		128	154	96 : 4	75
7		130	155	96 : 4	86
8		133	156	96 : 4	73
9		134	157	55 : 45	46
10		132	158	75 : 25	54
11 ^d		137	159	94 : 6	34

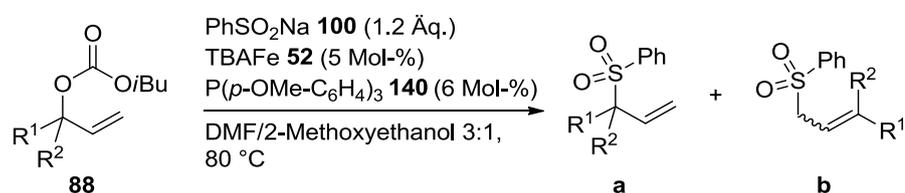
^a Alle Reaktionen wurden auf einem 1 mmol-Maßstab mit Natriumarylsulfinat (1.2 mmol), TBAFe **52** (5 Mol-%) und Ligand **140** (6 Mol-%) unter einer Stickstoffatmosphäre in DMF/2-Methoxyethanol 3:1 (2 ml) bei 80 °C durchgeführt. ^b Bestimmt durch GC-Integration. ^c Isolierte Ausbeute. ^d Durchgeführt im 0.5 mmol-Maßstab in MeOH (1 ml) und mit PPh₃ **49** als Ligand.

Wie auch schon bei der TBAFe **52**-katalysierten, allylischen Aminierung mittels substituierter Anilinderivate beobachtet wurde, inhibiert auch in diesem Fall ein *ortho*-Substituent die Reaktion (Tabelle 3.4, Einträge 9,10). Bei diesen *ortho*-substituierten Nucleophilen nimmt zudem die Regioselektivität drastisch ab und es kommt vermehrt zur Bildung des linearen regioisomeren Sulfons **157b/158b**. Ein Grund könnte die sterische Hinderung durch den *ortho*-Substituenten sein. Durch die Abstoßung der beiden Methylgruppen des intermediären Allyl-Eisen-Komplexes würde eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit und durch die daraus ermöglichte Isomerisierung des Allyl-Eisen-Komplexes eine verminderte Regioselektivität resultieren. Bei *meta*- und *para*-substituierten Sulfonaten tritt dieser Effekt nicht auf und es

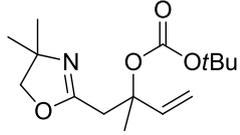
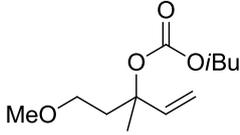
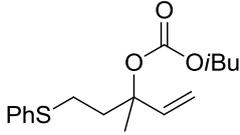
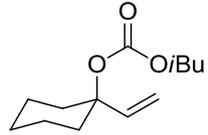
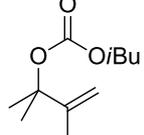
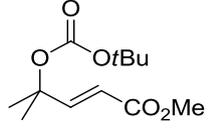
werden exzellente Regioselektivitäten erzielt. Zudem konnte gezeigt werden, dass eine Reihe von funktionellen Gruppen wie Halogene, Ether, Amide oder auch enolisierbare Ketone unter den Reaktionsbedingungen toleriert werden (Tabelle 3.4, Einträge 4-8). Ebenfalls umgesetzt werden konnte ein heteroaromatisches Sulfinat (Tabelle 3.4, Eintrag 11). Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit und dadurch bedingter schlechter Umsätze des Nucleophils wurde dieses in Methanol umgesetzt. Allylcarbonate können unter diesen Reaktionsbedingungen allerdings der Alkohololyse unterliegen, wodurch die nur sehr mäßige Ausbeute in diesem Fall begründet liegt.

Mit diesen ermutigenden Ergebnissen in Händen wurde anschließend die Anwendungsbreite bezüglich der Allylcarbonate untersucht (Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5 Anwendungsbreite der allylischen Sulfonierung – Carbonatspektrum



Eintrag ^a	Carbonat	Produkt	Ausbeute / % ^c (a : b) ^b
1		138	83 (97 : 3)
2		169	70 (94 : 6)
3		170	83 (88 : 12)
4		171	71 (88 : 12) ^f

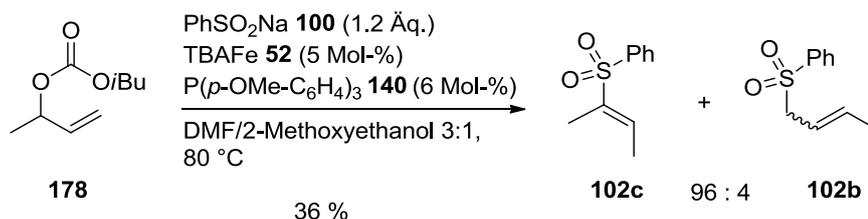
5	 163	172	62 (97 : 3) ^{d,f}
6	 164	173	63 (86 : 14)
7	 165	174	54 (87 : 13) ^f
8	 166	175	31 (70 : 30)
9	 167	176	78 (97 : 3)
10	 168	177	77 (100 : 0) ^{d,e}

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 1 mmol-Maßstab mit Natriumphenylsulfonat **100** (1.2 mmol), TBAFe **52** (5 Mol-%) und Ligand **140** (6 Mol-%) unter einer Stickstoffatmosphäre in DMF/2-Methoxyethanol 3:1 (2 ml) bei 80 °C durchgeführt. ^b Bestimmt durch GC-Integration. ^c Isolierte Ausbeuten. ^d In *tert*-Butanol mit Boc-geschütztem Alkohol durchgeführt. ^e Im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt. ^f Bestimmt mittels HPLC.

Erfreulicherweise erwies sich die Reaktion ebenfalls breit anwendbar bezüglich verschieden substituierter Allylcarbonate. Es wurden überwiegend gute bis sehr gute Ausbeuten und auch Regioselektivitäten erzielt. Eine Reihe an funktionellen Gruppen wie Doppelbindungen, Ether, Acetale, Oxazoline, Thioether oder Ester werden unter den Reaktionsbedingungen toleriert. Abhängig vom sterischen Anspruch der Substituenten am quartären C-Atom des Allylcarbonats wurden mäßige bis exzellente Regioselektivitäten bezüglich des *ipso*-

Substitutionsproduktes erzielt. Eine ausschließliche Bildung des *ipso*-Substitutionsprodukts erfolgt bei Carbonat **168** (Tabelle 3.5, Eintrag 10). Dies ist auf die bevorzugte Konjugation der Doppelbindung mit der Ester-Carbonylgruppe zurückzuführen. Sehr gute Selektivitäten ergeben sich bei kleine Resten wie Methyl oder Allyl (Tabelle 3.5, Einträge 1, 2, 9), flexible große Reste führen zu einem leichten Einbruch der Selektivität (Tabelle 3.5, Einträge 3, 4, 6, 7), während große starre Reste nur mäßige Regioselektivitäten bedingen (Tabelle 3.5, Eintrag 8). Carbonate **163** und **168** wurden zudem in einem leicht veränderten Protokoll umgesetzt, bei dem als Lösungsmittel *tert*-Butanol gewählt wurde, um eine TBAFe **52**-katalysierte Umesterung^[63,64] bzw. Oxazolinöffnung während der Reaktion zu unterbinden.

Trotz der großen Anwendungsbreite bezüglich funktioneller Gruppen ist diese Methode der allylischen Sulfonierung limitiert. Zum einen beschränkt sie sich auf aromatische Sulfinat, dies ist allerdings in der eingeschränkten Verfügbarkeit aliphatischer Sulfinat begründet. Zum anderen beschränkt sie sich auf die Substitution tertiärer Allylcarbonate. Beim Versuch das sekundäre Allylcarbonat **178** zu sulfonieren, zeigte sich neben einer verminderten Reaktivität ebenso eine, vermutlich baseninduzierte, Isomerisierung des entstandenen *ipso*-Allylsulfons **102a** zum entsprechenden Vinylsulfon **102c** (Schema 3.9).



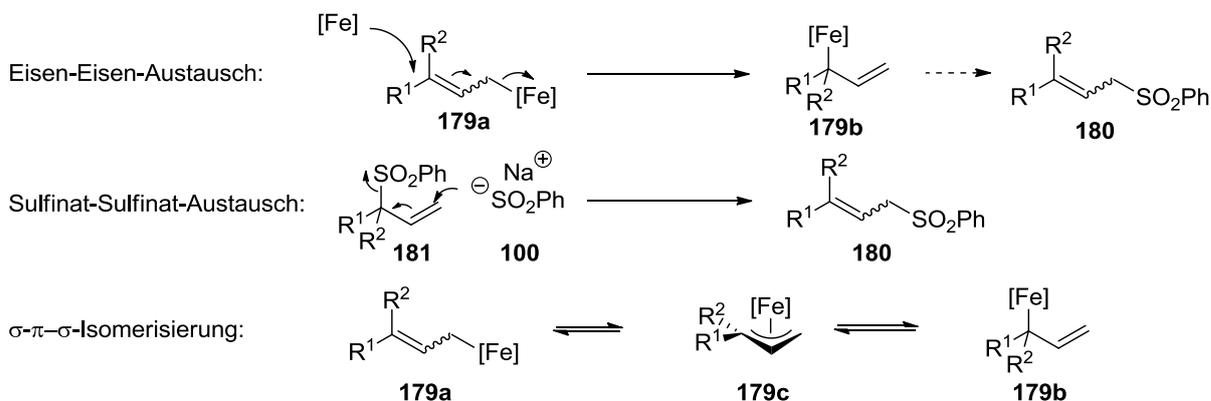
Schema 3.9 Isomerisierung bei Sulfonierung sekundärer Allylcarbonate

Weitere Studien zur Erweiterung des Substratspektrums und Verhinderung einer Doppelbindungsisomerisierung waren also vonnöten.

3.5 Studien zu Regioselektivität und stereochemischem Verlauf^[121]

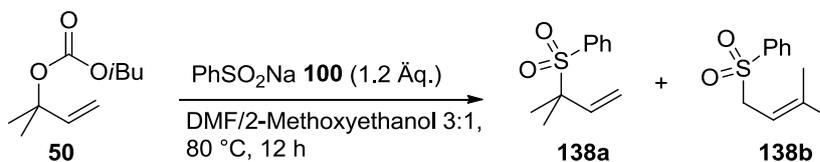
Da einige der getesteten Substrate von Tabelle 3.5 entgegen dem Trend einer exzellenten *ipso*-Selektivität nur eine geringere Selektivität aufwiesen, wurden im Folgenden Untersuchungen zur Ursache dieses Phänomens unternommen. Mehrere Szenarien für eine Verminderung der Regioselektivität sind denkbar (Schema 3.10). Eine Möglichkeit wäre ein Eisen-Eisen-Austausch auf der Stufe eines σ -Allyl-Eisen-Komplexes **179a**, welcher zum regioisomeren Komplex **179b** und damit zum regioisomeren Produkt **180** führen würde. Solche Metall-Metall-Austausche sind von Rh-katalysierten Reaktionen bekannt.^[124] Eine weitere Möglichkeit wäre eine erneute Substitution der Sulfongruppe durch ein zweites

Sulfinatmolekül. Dritte Möglichkeit wäre eine σ - π - σ -Isomerisierung des intermediären Allyl-Eisen-Komplexes **179a** zum regioisomeren Komplex **179b** (Schema 3.10).



Schema 3.10 Möglichkeiten für die Verringerung der Regioselektivität

Um die Möglichkeit eines Metall-Metall-Austausches zu untersuchen, wurde die Sulfonierung mit verschiedenen Mengen an Katalysator durchgeführt (Schema 3.11). Da sich die Regioselektivität aber als unabhängig von der Katalysatorkonzentration erwies, erscheint ein Eisen-Eisen-Austausch als unwahrscheinlich.

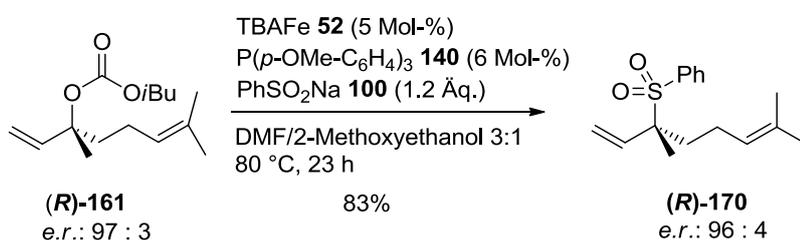


Bedingungen	Ausbeute	Regioselektivität
TBAFe 52 (5 Mol-%) P(<i>p</i> -OMe-C ₆ H ₄) ₃ 140 (6 Mol-%)	83%	97 : 3 (1)
TBAFe 52 (30 Mol-%) P(<i>p</i> -OMe-C ₆ H ₄) ₃ 140 (36 Mol-%)	92%	97 : 3 (2)

Schema 3.11 Untersuchungen zum Eisen-Eisen-Austausch

Eine Umsetzung von Phenylsulfon **138a** unter den Sulfonierungsbedingungen mit Toluolsulfinat **81** führte ebenfalls nicht zu einem Einbau einer Toluylgruppe bzw. einer Absenkung der Regioselektivität. Das Eduktsulfon **138a** wurde unverändert wieder zurückgewonnen. Dadurch lässt sich auch ein Sulfinat-Sulfinat-Austausch ausschließen und als einzige Möglichkeit bleibt eine σ - π - σ -Isomerisierung des gebildeten Allyl-Eisen-Komplexes übrig. Wie bereits oben beschrieben führt eine sterische Hinderung der Substituenten am Carbonat zu einer verlangsamten Reaktion, wodurch vermehrt Zeit für eine Isomerisierung des Allylkomplexes bleibt und somit die Selektivität sinkt.

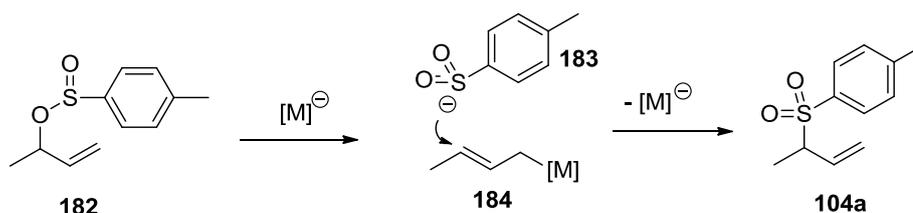
Als weiterer Punkt sollte der stereochemische Verlauf der Reaktion untersucht werden, da bei einem stereoretentiven Verlauf der Reaktion ein definiertes quartäres Stereozentrum aufgebaut werden würde. Hierzu wurde das stereoisomerenangereicherte (*R*)-Linalylcarbonat (**R**)-**161** unter den Reaktionsbedingungen sulfoniert und es zeigte sich, dass das Reaktionsprodukt (**R**)-**170a** in einem nahezu identischen Enantiomerenverhältnis wie das Edukt erhalten wurde (Schema 3.12). Dies deutet auf einen stereoretentiven Verlauf der Reaktion hin und steht im Einklang mit Ergebnissen der allylischen Alkylierung.^[71] Sowohl der Angriff des nucleophilen Eisenkatalysators als auch des Sulfinatnucleophils erfolgen S_N2' -anti an der Doppelbindung, was insgesamt zu einer Retention der Stereoinformation führt.



Schema 3.12 Stereochemischer Verlauf der allylischen Sulfonierung

3.6 Umlagerung von Sulfin säureestern

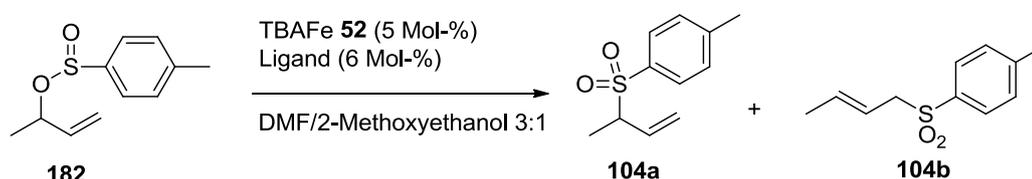
Um die Problematik der baseninduzierten Isomerisierung von sekundären Allylsulfonen zu lösen, wurde versucht die Reaktion unter neutralen Bedingungen durchzuführen. Dies erfordert, dass während der Reaktion keine Base freigesetzt wird. Wenn das Nucleophil nicht als Salz zugesetzt wird, sondern bereits im Edukt eingebaut ist, lässt sich dies verwirklichen. Aus der Palladium-Chemie sind Umlagerungen von Allylsulfinsäureestern **182** zu den entsprechenden Allylsulfonen **104a** bekannt.^[111] Der Sulfin säureester **182** reagiert dabei mit dem Metallkatalysator unter Ausbildung eines Allyl-Metall-Komplexes **184** und eines Sulfinates **183** als Abgangsgruppe. Dieses Kontaktionenpaar kann anschließend weiterreagieren, indem das Sulfinat **183** nucleophil mit dem S-Atom angreift und ein Sulfon **104a** gebildet wird (Schema 3.13).



Schema 3.13 Metallkatalysierte Sulfin säureester-Sulfon-Umlagerung

Diese Reaktionsmöglichkeit wurde auch für die Eisenkatalyse untersucht (Tabelle 3.6). Der sekundäre Sulfin säureester **182** wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen in Gegenwart von TBAFe **52** umgesetzt.

Tabelle 3.6 Studien zur Sulfin säureester-Sulfon-Umlagerung



Eintrag ^a	TBAFe 52 / Mol-%	Ligand	T / °C	104a : 104b ^b
1	5	140	80	29 : 71
2	-	140	80	0 : 100
3	5	140	RT	n.b. (kein Umsatz)

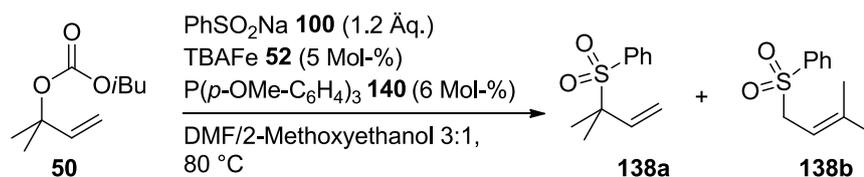
^aAlle Reaktionen wurden auf einem 1 mmol-Maßstab mit TBAFe **52** (5 Mol-%) und Ligand **140** (6 Mol-%) unter einer Stickstoffatmosphäre in DMF/2-Methoxyethanol 3:1 (2 ml) durchgeführt.

^bBestimmt durch NMR-Integration.

Die Reaktion in Gegenwart von TBAFe **52** lieferte das gewünschte Allylsulfon **104a**, allerdings wird bei dieser Reaktion das lineare Allylsulfon **104b** bevorzugt (Tabelle 3.6, Eintrag 1). Eine Isomerisierung zum Vinylsulfon findet nicht statt. Ein Kontrollversuch zur thermischen Stabilität des Sulfin säureesters **182** zeigt, dass sich dieser bei 80 °C ausschließlich in das lineare Sulfon **104b** umlagert (Tabelle 3.6, Eintrag 2). Die Regioselektivität von Eintrag 1 resultiert daher wahrscheinlich aus TBAFe **52**-katalysierter Umlagerung zum verzweigten Produkt **104a** und thermischer Nebenreaktion zum Produkt **104b**. Um eine akzeptable Regioselektivität zugunsten des verzweigten Sulfons zu erhalten, muss die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden, um die thermische Umlagerung zu unterbinden. Bei dieser Temperatur konnte allerdings kein Umsatz mit TBAFe **52** beobachtet werden, sodass weitere Studien an diesem Punkt eingestellt wurden.

3.7 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde die Ausarbeitung einer regioselektiven, Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung ausgehend von Allylcarbonaten und Natriumsulfonaten beschrieben (Schema 3.14). Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen bezüglich Lösungsmittel, Ligand, Nucleophil-, Katalysatormenge und Konzentration wurde die Anwendungsbreite dieser Reaktion untersucht.



Schema 3.14 Optimierte Reaktionsbedingungen der Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung

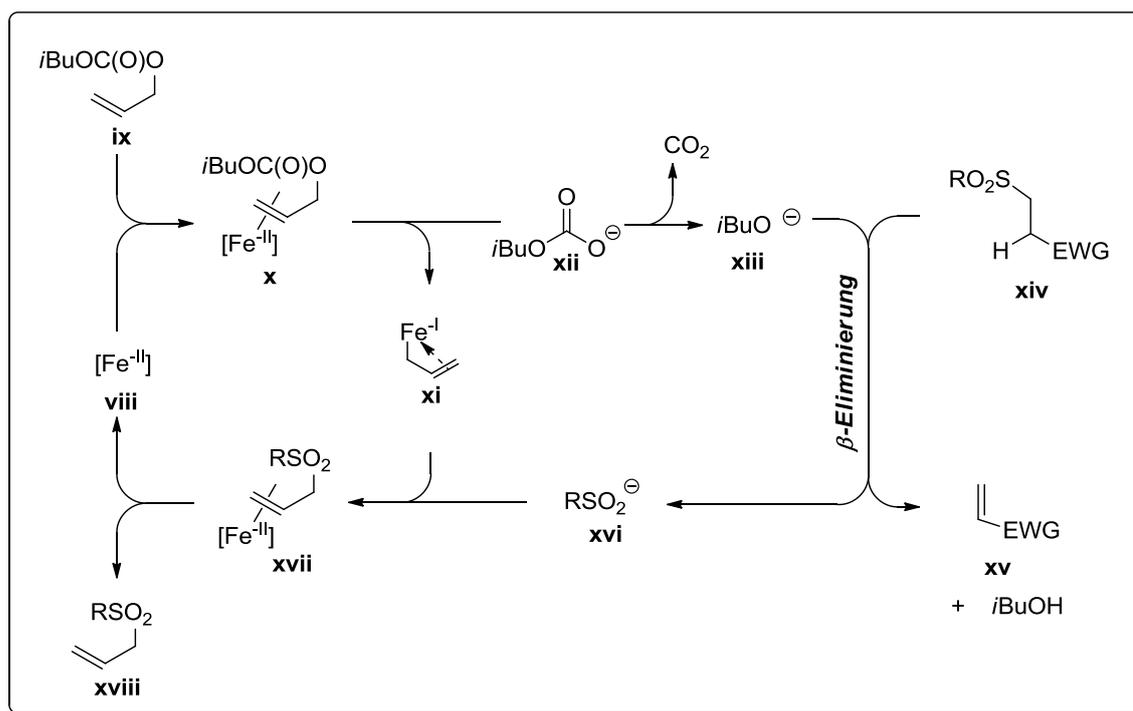
Es konnte eine Reihe aromatischer Sulfinsäuresalze allyliert werden wobei mit Ausnahme *ortho*-substituierter aromatischer Sulfinatse sehr gute Regioselektivitäten zugunsten des *ipso*-Substitutionsproduktes sowie sehr gute Ausbeuten erzielt werden konnten. Zusätzlich konnte auch ein heteroaromatisches Sulfinat in mäßiger Ausbeute umgesetzt werden.

Weiterhin erwies sich die Reaktion breit anwendbar auf unterschiedlich substituierte tertiäre Allylcarbonate und zeigte eine große funktionelle Gruppentoleranz. Die Regioselektivität ist abhängig von der Größe der Substituenten des Allylcarbonats, wobei große Substituenten die Reaktion verlangsamen und eine Isomerisierung des intermediären Allyl-Eisen-Komplexes zulassen, was die Selektivität der Produktbildung herabsetzt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Eisen-katalysierte, allylische Sulfonierung unter Retention der Konfiguration am neugebildeten Stereozentrum verläuft.

Sekundäre Allylcarbonate zeigten sich nur mäßig reaktiv unter den Reaktionsbedingungen, zudem unterliegen die gebildeten sekundären Allylsulfone einer baseninduzierten Isomerisierung zum entsprechenden Vinylsulfon. Der Versuch, sekundäre Allylsulfone durch eine Eisen-katalysierte Umlagerung von Sulfinsäureestern zu erhalten, gelang aufgrund einer thermischen Hintergrundreaktion, welche die Selektivität stark vermindert, nicht.

4 Die salzfreie, Eisen-katalysierte allylische Sulfonierung

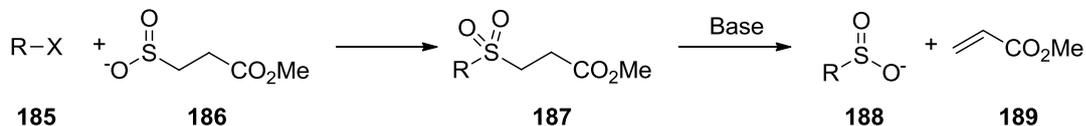
Die in Kapitel 3 beschriebene Methode zur Sulfonierung von Allylcarbonaten besitzt zwei wesentliche Nachteile. Zum einen ist sie beschränkt auf die Verwendung von tertiären Allylcarbonaten, da sekundäre Allylcarbonate nach der Sulfonierung einer baseninduzierten Isomerisierung zum Vinylsulfon unterliegen. Zum anderen beschränkt sich die Methode auf aromatische Sulfinat-Nucleophile. Zwei Gründe können für diese Beschränkungen ausgemacht werden. Durch die Verwendung von präformierten Nucleophilen (Natriumsulfinat) entsteht pro Katalysezyklus ein Molekül Base aus der Abgangsgruppe, welches die Isomerisierung zum Vinylsulfon stark begünstigt. Zudem ist die Darstellung funktionalisierter oder aliphatischer Sulfinat-Nucleophile schwierig oder nur wenig ausgearbeitet. Daher stehen bisher hauptsächlich aromatische Sulfinat-Nucleophile für Sulfonierungen zur Verfügung. Um beide Probleme zu lösen, erschien der Ansatz einer salzfreien Sulfonierung, bei der das Sulfinat-Nucleophil *in situ* durch eine baseninduzierte β -Eliminierung freigesetzt werden würde, als zielführend (Schema 4.1).



Schema 4.1 Konzept der neutralen allylischen Sulfonierung mittels *in situ* erzeugter Sulfinat^[12]

Die aus der Abgangsgruppe erzeugte Base **xiii** würde bei diesem Ansatz kontinuierlich durch Deprotonierung des Sulfinatdonors **xiv** verbraucht und stünde daher nicht mehr für eine Isomerisierungsreaktion zur Verfügung. Zudem bieten Sulfinatdonoren **xiv** eine leichtere Zugänglichkeit, sodass durch dieses Konzept auch ein Zugang für funktionalisierte und aliphatische Sulfinat-Nucleophile eröffnet werden würde, da diese nur *in situ* erzeugt und nicht isoliert werden müssten.

Ein ähnliches Konzept zur Darstellung von aromatischen, benzylichen und homobenzylichen Sulfinaten wurde bereits von *Wang* verwendet, der die Sulfinatdonoren durch Eliminierung aus den formalen Michael-Addukten von Sulfinaten **188** und Methylvinylketon **190** bzw. Acrylsäuremethylester **189** darstellte und isolierte (Schema 4.2).^[125]



Schema 4.2 Darstellung von Sulfinaten nach *Wang*

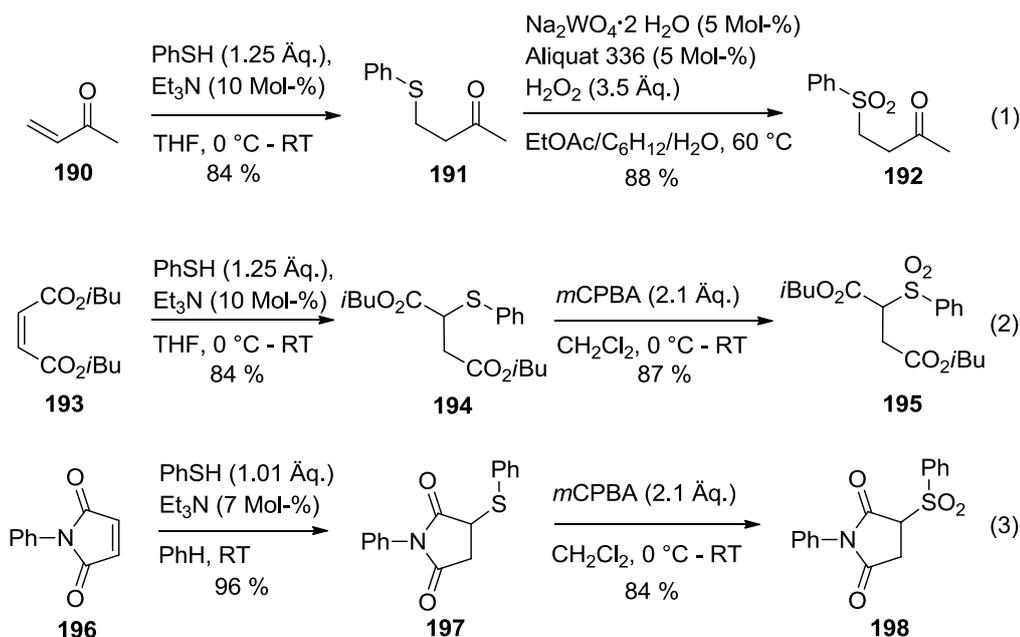
Erste Studien zur salzfreien allylischen Sulfonierung bezogen sich daher auf β -Sulfonylbutanone als Sulfinatdonoren.

4.1 Darstellung der Sulfinatdonoren

In diesem Kapitel soll zunächst die Darstellung der in Kapitel 4 und 5 verwendeten Sulfinatdonoren vorgestellt werden.

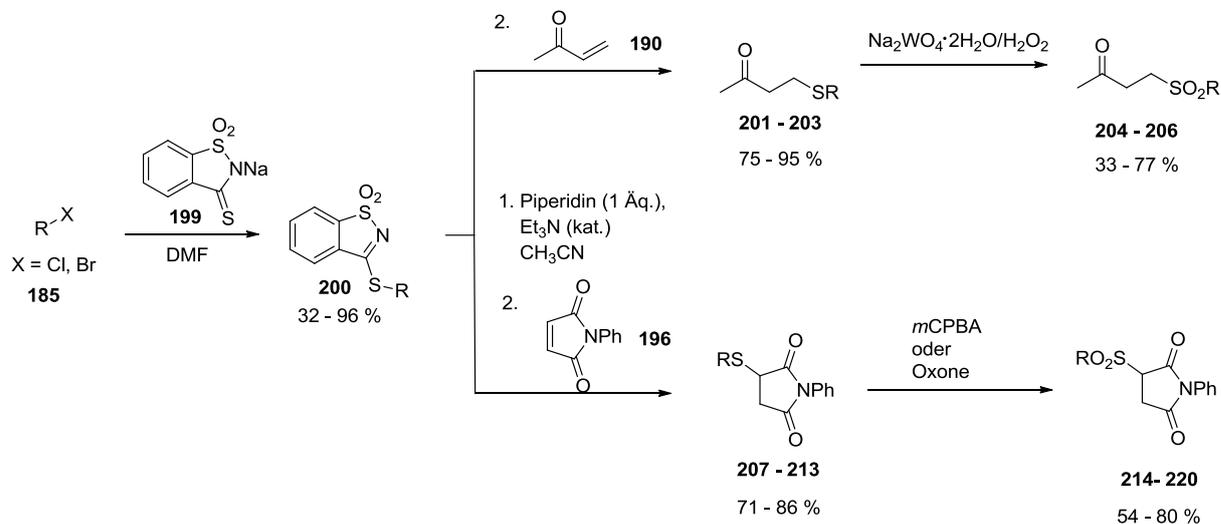
Neben der Verwendung von Sulfinatdonoren, die sich von Methylvinylketon **190** ableiten, wurden auch Addukte an Maleinsäuredi-*iso*-butylester **193** bzw. *N*-Phenylmaleimid **196** als potentielle Sulfinatdonoren in Betracht gezogen, da diese eine Immobilisierung und daher eine Rückgewinnung des Trägermoleküls ermöglichen könnten.

Alle Sulfinatdonoren wurden in einer zweistufigen Reaktion aus Amin-katalysierter Thia-Michael-Addition von Mercaptanen und anschließender Oxidation der Thioether zum Sulfon mittels *m*CPBA, Natriumwolframat/H₂O₂ oder Oxone[®] dargestellt (Schema 4.3).



Schema 4.3 Darstellung der Sulfinatdonoren am Beispiel Phenylsulfonyl-substituierter Donoren^[12]

Im Falle nicht kommerziell erhältlicher Thiole wurde eine Prozedur von *Kotake* verwendet, welche die entsprechenden Thioether ausgehend von Alkylhalogeniden liefert (Schema 4.4).^[126]



Schema 4.4 Darstellung der Sulfinatdonoren ausgehend von Alkylhalogeniden

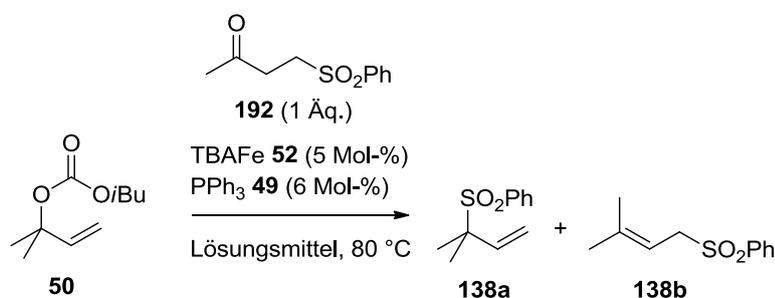
Der Rest R des in der Katalyse freigesetzten Sulfinats stammt hierbei aus einem Alkylhalogenid. Dieses wird in einem ersten Schritt als Alkylierungsmittel für Thioacetophenonnatriumsalz **199** verwendet, wobei die entsprechenden Thioether **200** gebildet werden. In einer Eintopfsynthese werden aus diesen dann durch Piperidin die entsprechenden Thiole in situ freigesetzt, welche dann mit dem Michael-Akzeptor **190** oder **196** in einer Thia-Michael-Reaktion abreagieren. Die so gebildeten Thioether **201-203** und

207-213 werden dann im letzten Schritt wie bereits oben beschrieben zu den Sulfinatdonoren **204-206** und **214-220** oxidiert. Mit dieser Methodik lässt sich eine Fülle an funktionellen Gruppen an die Sulfinatdonoren anbringen, wodurch die Limitierung auf aromatische Sulfinat behoben werden kann.

4.2 β -Sulfonylbutanone als Sulfinatdonoren^[12]

Um das Prinzip der in situ Sulfinat-Freisetzung-allylischen Sulfonierung zu testen, wurde zuerst versucht, ausgehend von Sulfinatdonor **192** in verschiedenen Lösungsmitteln mittels TBAFe **52** eine Sulfonierung eines tertiären Allylcarbonats **50** zu erreichen (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1 Die salzfreie, Eisen-katalysierte, allylische Sulfonierung tertiärer Allylcarbonate

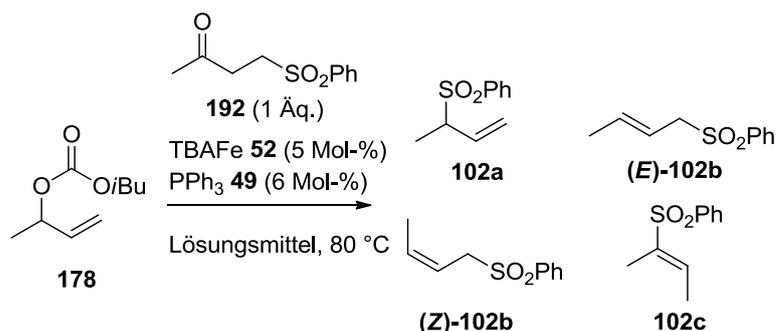


Eintrag ^a	Lösungsmittel	138a : 138b ^b	Umsatz / % ^c
1	DMF/2-Methoxyethanol 3:1	91 : 9	29
2	THF	96 : 4	29
3	MTBE	97 : 3	96
4	DMF	94 : 6	50
5	Acetonitril	95 : 5	39
6	Butanon	96 : 4	15
7	<i>n</i> -Hexan	97 : 3	27

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab unter einer Stickstoffatmosphäre mit Sulfinatdonor **192** (1 Äq.), TBAFe **52** (5 Mol-%) und PPh₃ **49** (6 Mol-%) im angegebenen Lösungsmittel (0.5 ml) bei 80 °C durchgeführt und nach 24 h gestoppt. ^b Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs. ^c Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs mit Dodecan als internem Standard.

Erfreulicherweise waren schon die ersten Experimente erfolgreich und zeigten eine Sulfonierung mit guten Regioselektivitäten zugunsten des *ipso*-Substitutionsproduktes **138a**. In MTBE als Lösungsmittel konnte sogar ein fast vollständiger Umsatz nach 24 Stunden erreicht werden. Nachdem die Durchführbarkeit dieses neuen Konzeptes bewiesen war, sollte es auf sekundäre Allylcarbonate übertragen werden, um zu sehen ob eine Isomerisierung der gebildeten Sulfone nun unterbunden werden könnte (Tabelle 4.2). Auch bei Carbonat **178** konnte ein guter Reaktionsumsatz erzielt werden, allerdings entstanden auch hier trotz der neutralen Reaktionsbedingungen signifikante Mengen an Vinylsulfon **102c** (Tabelle 4.2, Eintrag 1). Diese Isomerisierung ließ sich zwar durch einen Zusatz von Wasser als Kosolvenz reduzieren, jedoch nicht komplett unterdrücken (Tabelle 4.2, Eintrag 2). Auch die Verwendung von Alkoholen als Lösungsmittel verringerte die Menge an Vinylsulfon **102c**. Die Menge an gebildetem Vinylsulfon **102c** steigt jedoch mit fortschreitender Reaktionszeit stetig an, wodurch sich auch diese Lösungsmittel nicht besonders für die Reaktion eignen.

Tabelle 4.2 Die salzfreie, Eisen-katalysierte, allylische Sulfonierung sekundärer Allylcarbonate



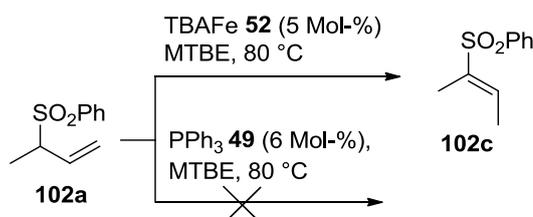
Eintrag ^a	Lösungsmittel	Umsatz / % ^b (Zeit)	102a : (E)-102b : (Z)-102b : 102c ^c
1	MTBE (500 µL)	80 (3 d)	36 : 12 : 1 : 50
2	MTBE (500 µL) + H ₂ O (10 µL)	54 (2 d)	75 : 7 : 1 : 18
3	<i>i</i> BuOH (250 µL)	94 (17 h)	69 : 18 : 3 : 10
4	<i>t</i> BuOH (250 µL)	53 (17 h)	84 : 15 : 1 : 0
		93 (3d)	50 : 18 : 1 : 31

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab unter einer Stickstoffatmosphäre mit Sulfinatdonor **192** (1 Äq.), TBAFe **52** (5 Mol-%) und PPh₃ **49** (6 Mol-%) im angegebenen Lösungsmittel bei 80 °C durchgeführt.

^b Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs mit Dodecan als internem Standard. ^c Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs.

4.2.1 Studien zur Isomerisierung von Allylsulfonen

Da unter den nun neutralen Reaktionsbedingungen trotz kontinuierlichem Verbrauch der Alkoholatbase weiterhin eine Isomerisierung des sekundären Allylsulfons beobachtet wurde, wurde an dieser Stelle untersucht, ob nicht ein anderer Reaktionsteilnehmer für die Isomerisierungsreaktion verantwortlich sein könnte. Prinzipiell kommen dafür nur der Phosphinligand oder der nucleophile und möglicherweise basische Eisenkatalysator infrage.

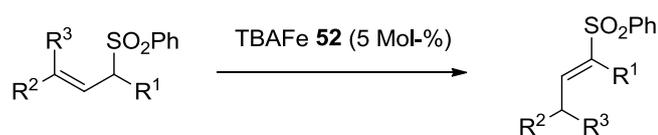


Schema 4.5 TBAFe **52**-katalysierte Isomerisierung von Allylsulfonen

Das sekundäre Allylsulfon **102a** wird tatsächlich in Anwesenheit katalytischer Mengen an TBAFe **52** unter den Reaktionsbedingungen der Sulfonierung in das Vinylsulfon **102c** überführt, durch Triphenylphosphin **49** kann die Isomerisierung nicht erreicht werden (Schema 4.5). Aufgrund seines Elektronenreichtums besitzt TBAFe **52** offenbar auch basische Eigenschaften und kann dadurch zur Isomerisierung beitragen. Es ist bekannt, dass Ruthenium-Hydridkomplexe solche Reaktionen katalysieren können,^[127] eine intermediäre Bildung einer Eisen-Hydrid-Spezies könnte daher diskutiert werden.

Nachdem eine weitere Ursache für die Isomerisierung des sekundären Allylsulfons **102a** identifiziert wurde, sollte vor einer weiteren Reaktionsoptimierung untersucht werden, inwieweit unterschiedlich substituierte Allylsulfone dieser Isomerisierung unterliegen (Tabelle 4.3).

Es zeigte sich, dass nur Allylsulfone mit monosubstituierter Doppelbindung dieser Isomerisierung unterliegen. **102a** wird schon bei 80 °C vollständig in das entsprechende Vinylsulfon **102c** überführt (Tabelle 4.3, Eintrag 1). Allylsulfone mit trisubstituierter Doppelbindung wie (*E*)-**170b** oder **221** unterliegen selbst bei Temperaturen von 120 °C keiner Isomerisierung, offenbar liegt hier das Gleichgewicht vollständig auf Seiten der Allylsulfone (Tabelle 4.3, Einträge 2-5). Allylsulfone mit disubstituierter Doppelbindung werden erst bei höheren Temperaturen ab 100 °C in geringen Mengen isomerisiert, bei der für die allylische Substitution notwendigen Temperatur von 80 °C findet hingegen keine Isomerisierung statt (Tabelle 4.3, Einträge 6-8). Dies unterstreicht ebenfalls die Tatsache, dass in der allylischen Sulfonierung sekundärer Allylcarbonate stets nur die *ipso*-Substitutionsprodukte isomerisiert werden, nicht aber die Regioisomere, welche eine disubstituierte Doppelbindung besitzen.

Tabelle 4.3 Versuche zur Isomerisierung von Allylsulfonen

Eintrag ^a	Substrat	Lösungsmittel	T / °C	Umsatz / % ^b
1	102a	MTBE	80	100
2	(E)-170b	MTBE	80	0
3	"	DMF	120	0
4	221	MTBE	80	0
5	"	1,4-Dioxan	120	0
6	222a	THF	80	0
7	"	THF	100	6
8	"	THF	120	16

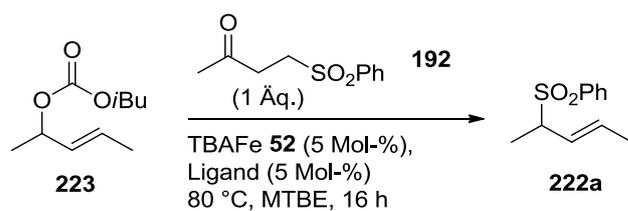
^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab unter einer Stickstoffatmosphäre im angegebenen Lösungsmittel (0.5 ml) durchgeführt. ^b Bestimmt durch GC-Integration nach 24 h.

4.2.2 Erste Reaktionsoptimierung

Um die Problematik der Isomerisierung zunächst auszublenden und ein optimiertes Protokoll zur Verwendung der Sulfinatdonoren zu entwickeln, wurde zunächst Carbonat **223** als Substrat für die Optimierung gewählt, da die Reaktionsprodukte nicht der Isomerisierung unterliegen.

Zunächst wurden verschiedene Liganden in der Reaktion getestet (Tabelle 4.4). Neben einem *N*-heterocyclischen Carben **54** wurden verschiedene Bisoxazoline **224-226**, (Di)imin-**227-231** und Pyridinliganden **233-234** getestet. Wie erwartet trat in keinem Fall eine Isomerisierung des Reaktionsproduktes **222a** auf. Die Ausbeuten bei Verwendung der Bisoxazolin- und Diimin-Liganden waren alle vergleichbar, eine deutliche Steigerung der Ausbeute konnte jedoch durch die Verwendung von 2,2'-Bipyridin **233** erreicht werden (Tabelle 4.4, Eintrag 11). Pyridin **234** bewirkte diese Steigerung nicht, ein bidentater Ligand schien hierbei Vorteile gegenüber einem monodentaten zu haben.

Tabelle 4.4 Optimierung des Liganden



Eintrag ^a	Ligand	Ausbeute / % ^b
1 ^c	54	31
2	224	38
3	225	33
4	226	24
5	227	29
6	228	23
7	229	23
8	230	26
9	231	22
10	232	37
11	233	47

12



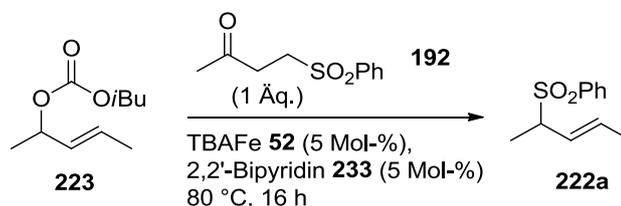
234

17

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab unter einer Stickstoffatmosphäre mit Sulfinatdonor **192** (1 Äq.), TBAFe **52** (5 Mol-%) und Ligand (5 Mol-%) in MTBE (0.5 ml) bei 80 °C durchgeführt. ^b Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs mit Dodecan als internem Standard. ^c Carben wurde durch KO^tAm bei 80 °C aus dem Salz freigesetzt.

Aufgrund dieses Ergebnisses wurde eine Optimierung des Lösungsmittels mit Bipyridin **233** als Ligand durchgeführt (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5 Optimierung des Lösungsmittels



Eintrag ^a	Lösungsmittel	Ausbeute / % ^b
1	MTBE	47
2	THF	22
3	DME	71
4	1,4-Dioxan	50
5	Toluol	36
6	DMF	4
7	CH ₃ CN	34
8	2-Methoxyethanol	51
9	<i>tert</i> -Butanol	83

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab unter einer Stickstoffatmosphäre mit Sulfinatdonor **192** (1 Äq.), TBAFe **52** (5 Mol-%) und 2,2'-Bipyridin **233** (5 Mol-%) im angegebenen Lösungsmittel (0.5 ml) bei 80 °C durchgeführt. ^b Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs mit Dodecan als internem Standard.

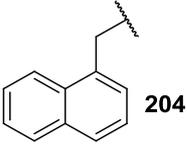
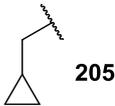
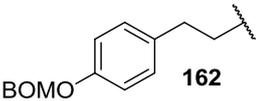
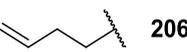
Durch die Verwendung von *tert*-Butanol als Lösungsmittel konnte die Ausbeute im Vergleich zum vorher verwendeten MTBE fast verdoppelt werden (Tabelle 4.5, Einträge 1, 9). Als optimierte Reaktionsbedingungen ergaben sich also 5 Mol-% 2,2'-Bipyridin **233** als Ligand und *tert*-Butanol als Lösungsmittel.

4.2.3 Anwendungsbreite

Mit diesem isomerisierungsfreien System wurde nun die Anwendungsbreite bezüglich funktionalisierter Sulfinatdonoren untersucht. Diese wurden mit tertiären Allylcarbonaten unter den optimierten Reaktionsbedingungen umgesetzt (Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6 Anwendungsbreite des TBAFe **52**/2,2'-Bipyridin **233**-Protokolls



Eintrag ^a	Carbonat R'	Sulfinatdonor R	Produkt (a : b) ^b	Ausbeute / % ^c
1	Me 50	CH ₂ Ph 235	237 (93 : 7)	24
2	Me 50	<i>n</i> C ₁₆ H ₃₃ 236	238 (92 : 8)	81
3	Me 50	 204	239 (94 : 6)	35
4	Me 50	 205	240 (96 : 4)	18
5	 162	 206	241 (93 : 7)	6

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab unter einer Stickstoffatmosphäre mit Sulfinatdonor (1 Äq.), TBAFe **52** (5 Mol-%) und 2,2'-Bipyridin **233** (5 Mol-%) in *tert*-Butanol (0.5 ml) bei 80 °C durchgeführt.

^b Bestimmt durch ¹H NMR-Integration des Rohgemischs. ^c Isolierte Ausbeuten.

Schon bei einem Wechsel von einem Phenylrest des Sulfinatdonors **192**, welcher gute Ausbeuten lieferte, zu einem Benzylrest im Donor **235** machte sich eine deutliche Abnahme der Ausbeute bemerkbar (Tabelle 4.6, Eintrag 1). Lange aliphatische Reste hingegen können

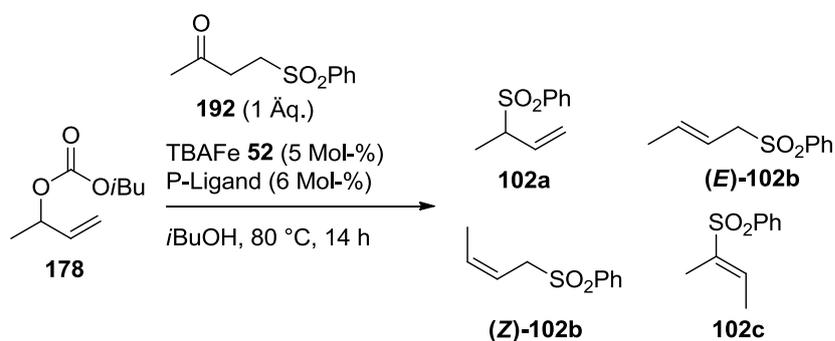
sehr gut übertragen werden (Tabelle 4.6, Eintrag 2). Jedoch trat auch bei weiteren funktionalisierten Resten eine Abnahme der Ausbeuten auf (Tabelle 4.6, Einträge 3-5). Das Prinzip der Übertragung funktionalisierter Reste mittels Sulfinatdonoren konnte zwar bestätigt werden, allerdings erschien das erarbeitete Protokoll hierfür nicht sonderlich praktikabel. Eine erneute Optimierung des Systems war daher unumgänglich.

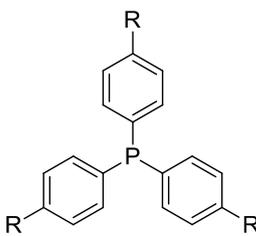
4.2.4 Zweite Reaktionsoptimierung^[12]

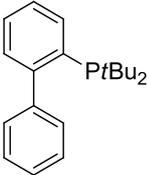
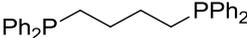
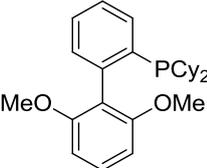
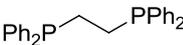
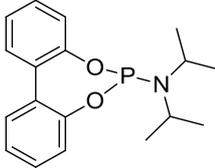
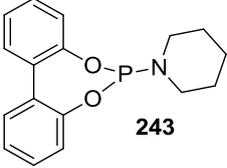
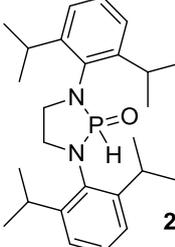
Für die zweite Reaktionsoptimierung wurde nun weniger die Übertragbarkeit funktionalisierter Sulfonylreste, sondern die Suche nach einem System bei dem sich die Allyl-Vinyl-Isomerisierung unterbinden lässt, in den Fokus gerückt. Als Startbedingungen wurden daher die Bedingungen aus Kap. 4.2 gewählt, d.h. ein Phosphin-Ligand und *iso*-Butanol als Lösungsmittel, da sich hiermit die Isomerisierung teilweise reduzieren ließ.

Zu Beginn dieser Optimierung wurde ein ausführliches Ligandenscreening durchgeführt (Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7 Ligandenscreening: P-Liganden



Eintrag ^a	P-Ligand	102a : (E)-102b : (Z)-102b : 102c ^b	Ausbeute / % ^c
1	 49 (R = H)	69 : 18 : 3 : 10	77
2	139 (R = CH ₃)	69 : 16 : 3 : 12	80
3	140 (R = OCH ₃)	54 : 17 : 4 : 24	88

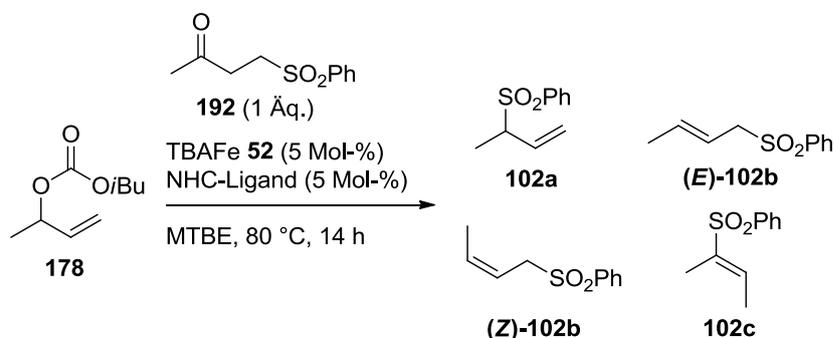
4	141 (R = Cl)	n. b.	< 10
5	 103	38 : 13 : 2 : 47	84
6	 147	n. b.	<10
7	 149	52 : 12 : 2 : 34	79
8	 146	n. b.	Spuren
9	 242	52 : 16 : 2 : 29	61
10	 243	72 : 16 : 4 : 9	35
11	 244	75 : 13 : 2 : 10	40

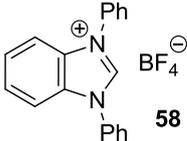
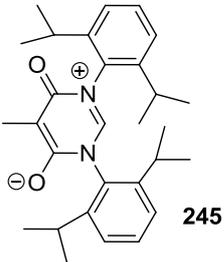
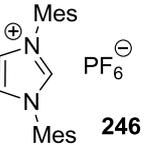
^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab unter einer Stickstoffatmosphäre mit Sulfinatdonor **192** (1 Äq.), TBAFe **52** (5 Mol-%) und dem angegebenen Liganden (6 Mol-%) in *iso*-Butanol bei 80 °C durchgeführt und wurden nach 14 h gestoppt. ^b Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs. ^c Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs mit Dodecan als internem Standard.

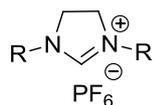
Wie bereits bei der salzhaltigen Sulfonierung (vgl. Kap. 3) zeigte auch hier Tris(*para*-methoxyphenyl)phosphin **140** das beste Ergebnis (Tabelle 4.7, Eintrag 3). Die gute Ausbeute geht allerdings auf Kosten einer im Vergleich zu Triphenylphosphin **49** erhöhten Isomerisierungsrate. Generell lässt sich an Tabelle 4.7 erkennen, dass elektronenreichere Phosphine zu einer erhöhten Isomerisierungsrate führen (Tabelle 4.7, Einträge 3, 5, 7). Eine

erhöhte Elektronendichte des Phosphinliganden würde bei Koordination an das Eisen-Zentrum dessen Nucleophilie und möglicherweise auch dessen Basizität erhöhen, woraus sich die verstärkte Isomerisierungsrate erklären würde. Da mit keinem der getesteten P-Liganden eine Unterdrückung der Isomerisierung bei gleichzeitig guten Ausbeuten erlangt werden konnte, wurden als weitere Ligandenklasse *N*-heterocyclische Carbene getestet (Tabelle 4.8). Diese sind stärkere σ -Donoren als Phosphine und könnten so zu einer weiteren Reaktionsbeschleunigung führen. Um ungewünschte Nebenreaktionen zwischen einem protischen Lösungsmittel und den Liganden zu unterdrücken, wurde als Lösungsmittel hierbei das aprotische MTBE gewählt, welches sich schon in der allylischen Alkylierung mit NHCs als passendes Lösungsmittel gezeigt hatte.^[77,96]

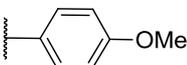
Tabelle 4.8 Ligandenscreening: Carben-Liganden

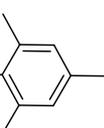


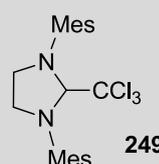
Eintrag ^a	Carben-Ligand	102a : (E)-102b : (Z)-102b : 102c ^e	Ausbeute / % ^f
1 ^b	 58	44 : 41 : 3 : 13	65
2 ^c	 245	62 : 20 : 3 : 15	6
3 ^b	 246	44 : 53 : 3 : n. b.	35



4^b **247** (R = *i*Pr) 71 : 22 : 3 : 5 26

5^b R =  **248** 86 : 11 : 1 : 2 16

6^b R =  **54** 4 : 53 : 6 : 37 99

7^d  **249** 81 : 14 : 2 : 3 98

(SIMes·CCl₃)

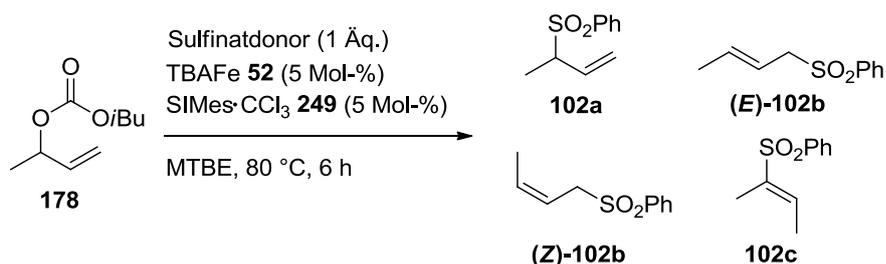
^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab unter einer Stickstoffatmosphäre mit Sulfinatdonor **192** (1 Äq.), TBAFe **52** (5 Mol-%) und dem angegebenen Liganden (5 Mol-%) in MTBE bei 80 °C durchgeführt und wurden nach 14 h gestoppt. ^b Liganden wurden aus ihren BF₄⁻ oder PF₆⁻-Salzen mit KO^tAm in MTBE bei 80 °C freigesetzt. ^c Ligand aus dem neutralen Vorläufer mit KO^tAm in MTBE bei 80 °C freigesetzt. ^d Ligand thermisch in einer Mikrowellenapparatur aus dem Chloroform-Addukt freigesetzt (MTBE, 80 °C, 30 min). ^e Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs. ^f Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs mit Dodecan als internem Standard.

Die meisten der getesteten NHC-Liganden zeigten gegenüber den P-Liganden keine Verbesserung. Zumeist waren sowohl Ausbeuten als auch Regioselektivitäten sogar schlechter. Eine Ausnahme stellte allerdings der Mesityl-substituierte gesättigte NHC-Ligand SIMes (1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden) dar, welcher vor der Reaktion durch Alkoholatbase aus dem entsprechenden PF₆⁻-Salz **54** freigesetzt worden war. Mit diesem Ligand ließ sich eine deutliche Reaktionsbeschleunigung erreichen (Tabelle 4.8, Eintrag 6). Allerdings induzierte dieser Ligand fast keine Regioselektivität, zusätzlich wurde fast das gesamte erhaltene *ipso*-Allylsulfon **102a** zum Vinylsulfon **102c** isomerisiert. Um eine eventuelle Isomerisierung durch die für die Ligandfreisetzung zugesetzte Base auszuschließen, wurde der SIMes-Ligand in einem weiteren Versuch nicht aus dem PF₆⁻-Salz **54** durch Base, sondern aus dem Chloroform-Addukt **249** (SIMes·CCl₃)^[128] thermisch in einer Mikrowellenapparatur freigesetzt. Überraschenderweise wurde eine komplett andere Regioselektivität beobachtet. Die Reaktion verlief mit fast quantitativer Ausbeute zugunsten des *ipso*-Substitutionsproduktes **102a**. Eine Isomerisierung des sekundären Allylsulfons **102a** wurde hierbei fast vollständig unterdrückt. Durch diese sehr verschiedenen Ergebnisse

der unterschiedlich freigesetzten SIMes-Liganden ist es nicht auszuschließen, dass verschiedene Mechanismen bzw. aktive Katalysatorspezies in der Reaktion vorliegen. Eine bloße Anwesenheit von Base oder Chloroform in der Reaktionslösung sollte keinen so drastischen Einfluss auf die Regioselektivität besitzen.

An diesem Punkt wurde der Einfluss des Sulfinatdonors untersucht. Dazu wurden die drei in Schema 4.3 gezeigten Phenyl-substituierten Sulfinatdonoren in der Sulfonierung mit TBAFe **52**/SIMes·CCl₃ **249** eingesetzt und verglichen (Tabelle 4.9).

Tabelle 4.9 Einfluss des Sulfinatdonors



Eintrag ^a	Sulfinatdonor	102a : (E)-102b : (Z)-102b : 102c ^b	Ausbeute / % ^c
1		81 : 14 : 2 : 3	96
2		89 : 5 : 3 : 3	100
3		91 : 5 : 1 : 3	17

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab unter einer Stickstoffatmosphäre mit dem angegebenen Sulfinatdonor (1 Äq.), TBAFe **52** (5 Mol-%) und SIMes (5 Mol-%, SIMes aus SIMes·CCl₃ **249**) thermisch in einer Mikrowellenapparatur freigesetzt) in MTBE bei 80 °C durchgeführt und wurden nach 6 h gestoppt. ^b Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs. ^c Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs mit Dodecan als internem Standard.

α -Sulfonylsuccinimid **198** zeigte sich als den anderen beiden Sulfinatdonoren überlegen. Sowohl in der Regioselektivität als auch im Umsatz lieferte es die besseren Ergebnisse. Eine Doppelbindungsisomerisierung wurde bei allen Sulfinatdonoren fast komplett unterdrückt.

4.3 α -Sulfonylsuccinimide als Sulfinatdonoren^[12]

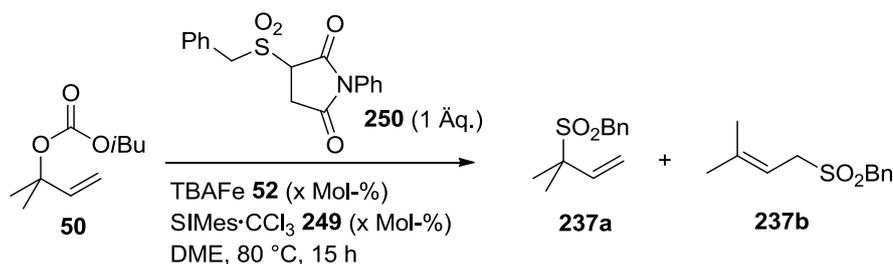
Nachdem sich α -Sulfonylsuccinimide als die besten Sulfinatdonoren herausgestellt hatten, wurden noch weitere Reaktionsparameter optimiert.

4.3.1 Reaktionsoptimierung

α -Sulfonylsuccinimide sind in unpolaren Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich. Deswegen wurde für eine weitere Optimierung des Systems das im Vergleich zu MTBE polarere 1,2-Dimethoxyethan gewählt. Um zu testen, ob sich hier erneut wie bei den Methylvinylketon-Addukten eine Limitierung bezüglich aliphatischer Sulfonylreste ergeben würde, wurde für die Optimierung der Benzyl-substituierte Sulfinatdonor **250** und das tertiäre Carbonat **50** ausgewählt.

Zuerst wurde versucht, die Katalysatorladung zu reduzieren (Tabelle 4.10).

Tabelle 4.10 Einfluss der Katalysatorladung



Eintrag ^a	TBAFe 52 / Mol-%	SIMes·CCl ₃ 249 / Mol-%	237a : 237b ^b	Umsatz / % ^c
1	5	5	95 : 5	100
2	2.5	2.5	95 : 5	39
3	1	1	n. b.	0
4	0	5	n. b.	0

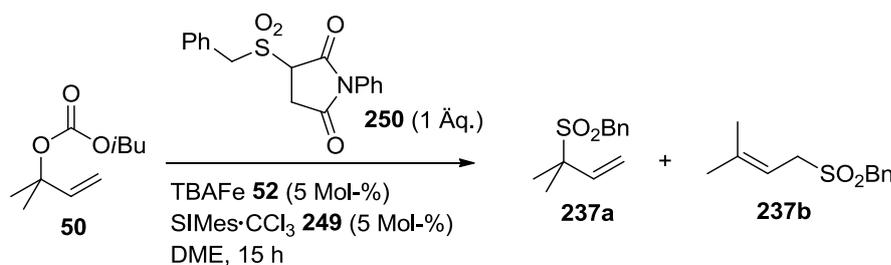
^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab unter einer Stickstoffatmosphäre mit Sulfinatdonor **250** (1 Äq.), TBAFe **52** und SIMes (SIMes aus SIMes·CCl₃ **249** thermisch in einer Mikrowellenapparatur freigesetzt) in DME bei 80 °C durchgeführt und wurden nach 15 h gestoppt. ^b Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs.

^c Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs mit Dodecan als internem Standard.

Eine Reduktion der Katalysatorladung hatte stets auch eine Reduktion des Umsatzes zur Folge, ohne Katalysator und schon bei einer Ladung von 1 Mol-% lief die Reaktion nicht mehr ab. 5 Mol-% Katalysator sind also essentiell für die Reaktion.

Daher wurde als nächstes versucht, die Reaktionstemperatur zu verringern (Tabelle 4.11). Dabei stellte sich heraus, dass die Temperatur bis auf einen Wert von 40 °C reduziert werden kann, ohne dass mit Umsatzeinbußen gerechnet werden muss. Bei Raumtemperatur findet ebenfalls noch eine Reaktion statt, allerdings ist bei dieser Temperatur die Löslichkeit des Sulfinatdonors so gering, dass kein voller Umsatz mehr beobachtet wird.

Tabelle 4.11 Einfluss der Temperatur

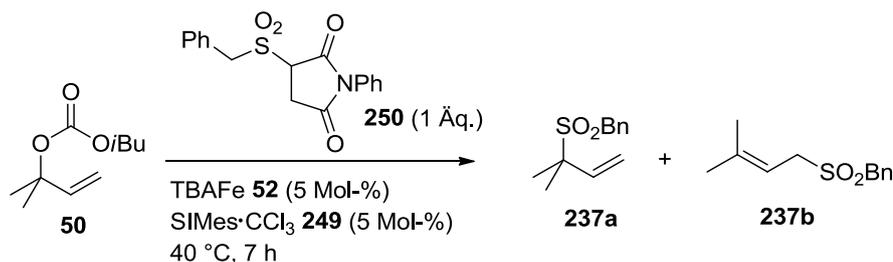


Eintrag ^a	T / °C	237a : 237b ^b	Umsatz / % ^c
1	80	95 : 5	100
2	60	95 : 5	100
3	40	95 : 5	100
4	25	n. b.	32

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab unter einer Stickstoffatmosphäre mit Sulfinatdonor **250** (1 Äq.), TBAFe **52** (5 Mol-%) und SIMes (5 Mol-%, SIMes aus SIMes-CCl₃ **249** thermisch in einer Mikrowellenapparatur freigesetzt) in DME durchgeführt und wurden nach 15 h gestoppt. ^b Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs. ^c Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs mit Dodecan als internem Standard.

Als letzter Parameter wurde noch der Einfluss des Lösungsmittels untersucht. Hierzu wurden verschiedene polare Lösungsmittel getestet (Tabelle 4.12).

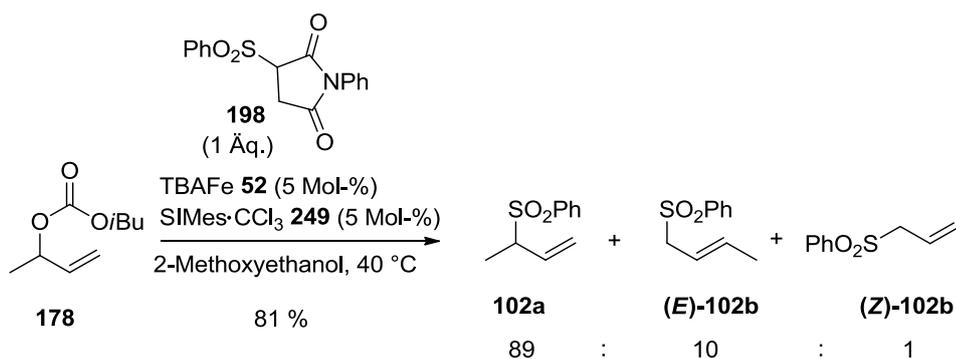
Tabelle 4.12 Einfluss des Lösungsmittels



Eintrag ^a	Lösungsmittel	237a : 237b ^b	Umsatz / % ^c
1	1,2-Dimethoxyethan	95 : 5	43
2	2-Methoxyethanol	94 : 6	70
3	1,4-Dioxan	96 : 4	44
4	THF	86 : 14	50
5	DMF	n. b.	1
6	Acetonitril	84 : 16	58

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab unter einer Stickstoffatmosphäre mit Sulfinatdonor **250** (1 Äq.), TBAFe **52** (5 Mol-%) und SIMes (5 Mol-%, SIMes aus SIMes·CCl₃ **249** thermisch in einer Mikrowellenapparatur freigesetzt) bei 40 °C durchgeführt und wurden nach 7 h gestoppt. ^b Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs. ^c Bestimmt durch GC-Integration des Rohgemischs mit Dodecan als internem Standard.

Alle Lösungsmittel mit Ausnahme von DMF zeigten gute Umsätze schon nach 7 Stunden. Der beste Umsatz wurde dabei in 2-Methoxyethanol erreicht. Dies ist nicht überraschend, da dieses Lösungsmittel das polarste der getesteten ist. Dadurch kann der Sulfinatdonor am besten gelöst und die Reaktion beschleunigt werden. Zudem wird das in situ gebildete Sulfinat durch dieses Lösungsmittel am besten solvatisiert. Derselbe Effekt zeigte sich bereits bei der salzhaltigen allylischen Sulfonierung (vgl. Kap. 3.3.1). Zuletzt wurden diese optimierten Bedingungen auch erneut auf einem sekundären Allylcarbonat getestet (Schema 4.6). Auch hier ließ sich neben einer guten Ausbeute eine gute Regioselektivität zugunsten des *ipso*-Substitutionsproduktes **102a** erzielen. Eine Isomerisierung der Doppelbindung konnte bei dieser Temperatur komplett unterdrückt werden.



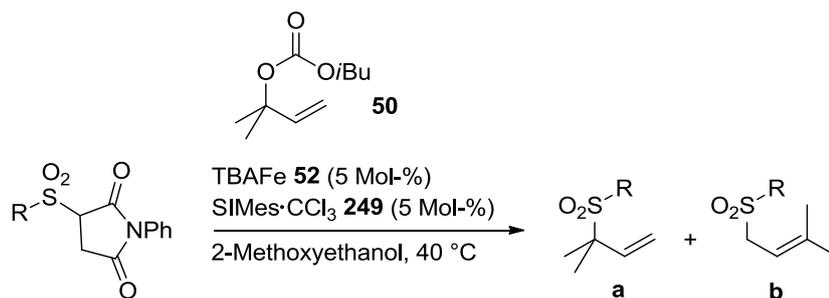
Schema 4.6 Regioselektive, isomerisierungsfreie allylische Sulfonierung (isolierte Ausbeute, Selektivität mittels GC-Integration bestimmt)

Als optimierte Reaktionsbedingungen ergaben sich somit eine Katalysator- und Ligandenladung von 5 Mol-% in 2-Methoxyethanol bei 40 °C.

4.3.2 Anwendungsbreite

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen in Händen wurde nun die Anwendungsbreite der Reaktion untersucht. Zuerst wurden verschieden substituierte Sulfinatdonoren dargestellt und den Reaktionsbedingungen in Gegenwart von Allylcarbonat **50** unterworfen (Tabelle 4.13). Das Konzept die Sulfinat-Nucleophile in situ zu erzeugen erwies sich mit diesem Protokoll als breit anwendbar. Eine Reihe von aromatischen und aliphatischen Sulfinaten konnte in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten und Regioselektivitäten allyliert werden. Die Methode weist dabei eine hohe funktionelle Gruppentoleranz auf. So werden Ester, Ether und auch gespannte Carbocyclen toleriert (Tabelle 4.13, Einträge 7-9). Eine Isomerisierung von Doppelbindungen findet auch in dem Rest welcher aus dem Sulfinat stammt nicht statt (Tabelle 4.13, Eintrag 6).

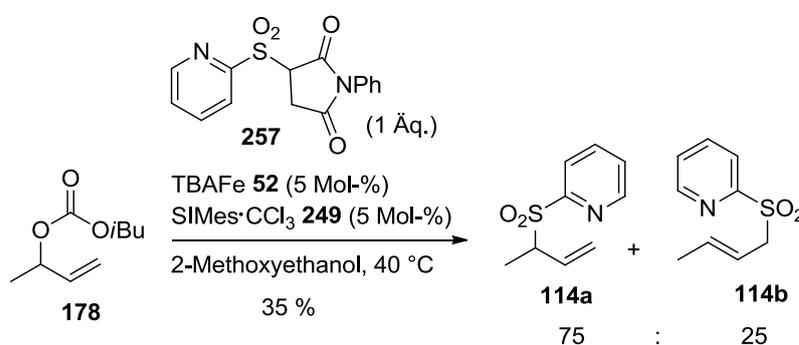
Tabelle 4.13 Anwendungsbreite I: Sulfinatdonor-Spektrum



Eintrag ^a	R	Sulfinatdonor	Produkt (a : b) ^b	Ausbeute / % ^c
1		250	237 (94 : 6)	87
2		214	239 (96 : 4)	83
3	(CH ₂) ₁₅ CH ₃	251	238 (92 : 8)	71
4		215	252 (97 : 3)	86
5		216	253 (98 : 2)	81
6		217	254 (94 : 6)	81
7		218	240 (92 : 8)	84
8		219	255 (94 : 6)	54
9		220	256 (94 : 6)	54

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab unter einer Stickstoffatmosphäre mit Allylcarbonat (1 Äq.), TBAFe **52** (5 Mol-%) und SIMes (5 Mol-%, SIMes aus SIMes·CCl₃ **249** thermisch in einer Mikrowellenapparatur freigesetzt) bei 40 °C in 2-Methoxyethanol (0.5 ml) durchgeführt. ^b Bestimmt durch GC- oder ¹H NMR-Integration des Rohprodukts. ^c Isolierte Ausbeute.

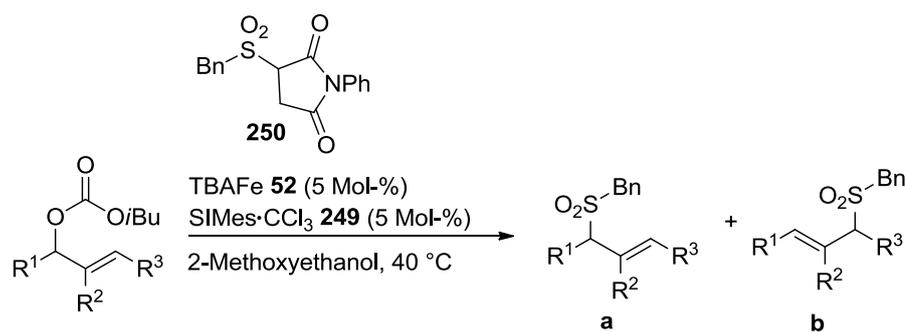
Da heteroaromatische Sulfone wertvolle Synthesebausteine für die Julia-Kocienski-Olefinierung darstellen, wurde an dieser Stelle ebenfalls versucht, ein heteroaromatisches Sulfinat mittels eines Sulfinatdonors zu übertragen (Schema 4.7). Ein Problem früherer Sulfonierungen ausgehend von heteroaromatischen Sulfinatsalzen war stets die komplette Isomerisierung des heteroaromatischen Allylsulfons zum entsprechenden Vinylsulfon, da das Produkt an sich wohl basisch genug ist, um eine Isomerisierung zu katalysieren.^[119] Mit den optimierten Reaktionsbedingungen gelang es nun erstmalig, ein heteroaromatisches Sulfinat ohne jegliche Isomerisierung zu übertragen. Allerdings wurde das Allylsulfon **114** nur in einer mäßigen Ausbeute mit ebenso mäßiger Regioselektivität erhalten. Eine Zersetzung des Katalysators ist aufgrund des basischen Stickstoffatoms im Pyridinring nicht auszuschließen.



Schema 4.7 Darstellung heteroaromatischer Sulfone

Im zweiten Teil der Untersuchungen zur Anwendungsbreite wurde die Sulfonierung verschiedener sekundärer Allylcarbonate untersucht. Hierbei stand nicht nur der regioselektive Verlauf der Reaktion im Fokus, sondern auch eine eventuelle Doppelbindungsisomerisierung (Tabelle 4.14).

Verschiedene sekundäre Allylcarbonate konnten in moderaten bis sehr guten Ausbeuten und Regioselektivitäten sulfoniert werden. Die in dieser Studie beobachteten Regioselektivitäten deuten klar in Richtung eines π -Allyl-Mechanismus.^[77] Die Menge an sterisch weniger gehindertem Produkt steigt mit der Größe des Substituenten R¹ (Tabelle 4.14, Einträge 1, 2, 5, 6). Eine weitere Ursache für eine Verringerung bis zu einer Umkehr der Regioselektivität ist die bevorzugte Bildung desjenigen Regioisomers, bei welchem die Doppelbindung in Konjugation zu anderen ungesättigten Substituenten steht (Tabelle 4.14, Einträge 3, 4, 7-10). Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit jenen aus der allylischen Alkylierung bei Verwendung von SIMes als Ligand.^[77,96]

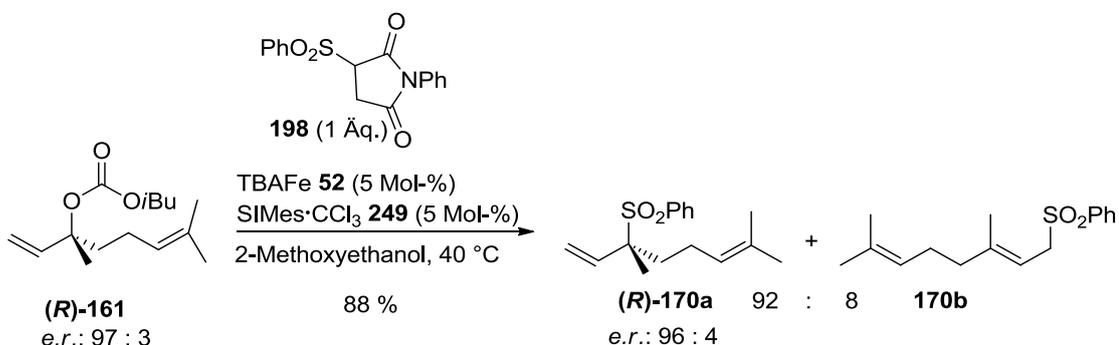
Tabelle 4.14 Anwendungsbreite II: Carbonat-Spektrum

Eintrag ^a	R ¹	R ²	R ³		Produkt (a : b) ^b	Ausbeute / % ^c
1	CH ₃	H	H	178	266 (91 : 9)	86
2	(CH ₂) ₃ CH ₃	H	H	258	267 (79 : 21)	81
3	Ph	H	H	259	268 (59 : 41)	23
4	CO ₂ CH ₃	H	H	260	269 (9 : 91)	42
5	CH(CH ₃) ₂	H	H	261	270 (50 : 50)	30
6	CH ₂ OCH ₂ Ph	H	H	262	271 (61 : 39)	62
7	CH ₃	H	Ph	263	272 (81 : 19)	83
8	Ph	H	CH ₃	264	272 (19 : 81)	39
9	H	H	Ph	77	268 (77 : 23)	44
10	Ph	CO ₂ C(CH ₃) ₃	H	265	273 (1 : 99)	52
11	Me	H	Me	223	274 (-)	88

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab unter einer Stickstoffatmosphäre mit Sulfinatdonor **250** (1 Äq.), TBAFe **52** (5 Mol-%) und SIMes (5 Mol-%, SIMes aus SIMes-CCl₃ **249** thermisch in einer Mikrowellenapparatur freigesetzt) bei 40 °C in 2-Methoxyethanol durchgeführt. ^b Bestimmt durch GC- oder ¹H NMR-Integration des Rohprodukts. ^c Isolierte Ausbeute.

Eine Isomerisierung der Doppelbindung wurde in keinem Fall beobachtet. Zusätzlich scheint die Reaktivität des Allylcarbonats von der elektronischen Natur des Substituenten R³ abzuhängen. Während +I-Substituenten wie Alkylgruppen die Reaktion zu verlangsamen scheinen, wird die Reaktivität durch die Anwesenheit elektronenziehender Substituenten wie Arylgruppen erhalten bzw. beschleunigt (Tabelle 4.14, Einträge 7, 8).

Neben der Regioselektivität wurde zudem der stereochemische Verlauf der Reaktion untersucht. Dazu wurde das enantiomerenangereicherte (*R*)-Linalylcarbonat (**(R)**-161 unter den optimierten Reaktionsbedingungen sulfoniert (Schema 4.8).



Schema 4.8 Stereochemischer Verlauf der allylischen Sulfonierung (isolierte Ausbeute, *e.r.* mittels chiraler HPLC bestimmt)

Produkt **170** wurde in sehr guter Ausbeute mit hoher Präferenz für das *ipso*-Substitutionsprodukt **170a** erhalten. Dieses wurde in hoher Enantiomerenreinheit erhalten, was wie im Falle der salzhaltigen Eisen-katalysierten allylischen Sulfonierung (vgl. Kap. 3.5) auf einen S_N2'-Angriff des Katalysators am Allylcarbonat unter Inversion der Konfiguration und Ausbildung eines Allyl-Eisen-Komplexes hindeutet. Das Nucleophil substituiert dann erneut unter einem S_N2'-Angriff mit Inversion am Komplex das Eisenzentrum. Dies ergibt insgesamt eine Retention des Stereozentrums in der Substitution.

4.3.3 Studien zur Rückgewinnung des Maleimid-Trägermoleküls

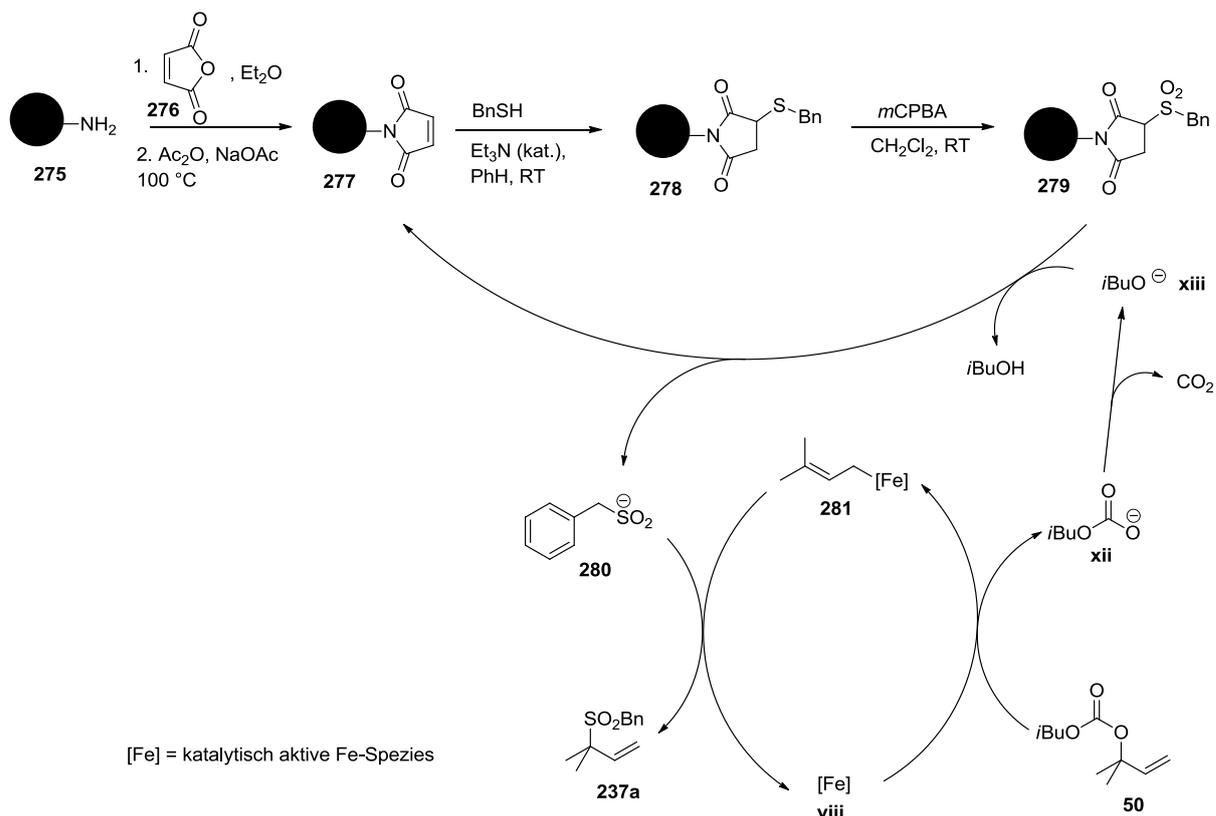
Bei der allylischen Sulfonierung mittels Sulfinatdonoren wird nur ein Teil des Donors, nämlich der Sulfonylrest, in das Produktmolekül eingebaut. Der zweite Teil, das Trägermolekül, bleibt ungenutzt zurück. Da es unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten wichtig ist, in chemischen Reaktionen möglichst wenig Abfall zu produzieren, wäre es interessant eine Rückgewinnung und Wiederverwertung des Trägermoleküls zu untersuchen. Im Falle eines α -Sulfonylsuccinimids als Donor ist das Trägermolekül ein Maleimid. Dieses könnte einerseits über eine Verknüpfung am Stickstoffatom an einer festen Phase immobilisiert oder durch Säulenchromatographie aus dem Reaktionsgemisch reisoliert werden.

4.3.3.1 Magnetische Nanopartikel

Magnetische Nanopartikel stellen ein neuartiges Mittel zur Immobilisierung eines Katalysators oder Reagenzes an der festen Phase dar. Nach Beendigung der Reaktion

können die mit dem gewünschten Molekül beladenen Nanopartikel durch einfaches Anlegen eines Magnetfeldes im Reaktionsgefäß zurückgehalten werden, während die Reaktionslösung abdekantiert wird. Verluste durch Filtrationen, wie sie für Festphasenreaktionen an z. B. Polymerkügelchen üblich sind, können dadurch vermieden werden. Zusätzlich lassen sich Reaktionen mit magnetischen Nanopartikeln rühren, da diese eine hohe mechanische Stabilität aufweisen. Metallische Nanopartikel, welche mit einer Graphen-Schicht versehen sind, weisen eine extrem hohe thermische und auch chemische Stabilität auf, was eine Oxidation des Metallkerns verhindert.^[129] Kohlenstoff-beschichtete Co-Nanopartikel sind neuerdings im Kilogramm-Maßstab durch reduzierende Flammensynthese zugänglich.^[130] Diese Kohlenstoff-beschichteten Nanopartikel lassen sich leicht funktionalisieren, sodass auch Amin-funktionalisierte Partikel zugänglich sind. An dieser Amin-Funktionalisierung könnte es nun möglich sein, ein Maleimid aufzubauen, was mit einem Sulfonylrest beladen werden könnte. Nach erfolgter Sulfonierung könnte man das geträgerte Maleimid durch Anlegen eines Magnetfeldes zurückgewinnen und neu beladen. Hierdurch würde die Produktion von Abfall in der Reaktion minimiert werden.

Es wurde also versucht in einer dreistufigen Synthese einen Sulfinatdonor an einem Amin-funktionalisierten Co/C-Nanopartikel **275** anzubringen (Schema 4.9). Der Nanopartikel **275** wurde zuerst mit Maleinsäureanhydrid **276** umgesetzt und anschließend in Acetanhydrid zum Maleimid **277** cyclisiert. Durch anschließende Thia-Michael-Addition von Benzylmercaptan und Oxidation des Thioethers zum Sulfonylrest sollte der geträgerte Sulfinatdonor **279** erhalten werden. Ein gravierendes Problem in der Synthese des geträgerten Donors **279** ist die eingeschränkte Möglichkeit der Analytik. Als einzige Methode stand hierbei die ATR-IR-Spektroskopie zur Verfügung. Trotz der Verwendung großer Überschüsse an Reagenzien konnte nicht sicher festgestellt werden, ob und wenn ja in welchem Umfang eine Reaktion am Nanopartikel stattgefunden hatte. Bei der Thia-Michael-Addition wurde nach Reaktionsende zudem Dithiol in der Reaktionslösung identifiziert, was auf eine mögliche Oxidation des Thiols durch den Nanopartikel hinweisen könnte. Das Endprodukt der Synthese wurde letztlich in einer allylischen Sulfonierung eingesetzt, dabei konnte allerdings kein Allylsulfon **237** erhalten werden, eine starke Blaugrüfärbung der Reaktionsmischung deutete zudem auf eine zumindest partielle Zerstörung des Nanopartikels hin.



Schema 4.9 Synthese α -Sulfonylsuccinimid-funktionalisierter Nanopartikel und Prinzip der Rückgewinnung

4.3.3.2 Isolierung des Maleimids aus der Reaktionsmischung

Nachdem eine Immobilisierung des Maleimids scheiterte, wurde versucht letzteres nach Ende der Reaktion mittels einer Säulenchromatographie wieder zurückzugewinnen. Bei einer Reaktion in 2-Methoxyethanol wurde allerdings schon im Rohgemisch kein Maleimid mehr detektiert, dies könnte auf eine Alkohololyse des Maleimids unter Ringöffnung durch das Lösungsmittel oder die in situ generierte Alkoholat-Base und eventueller Polymerisation zurückzuführen sein. Ein Wechsel des Lösungsmittelsystems zu 1,2-Dimethoxyethan lieferte jedoch dasselbe Ergebnis und es konnte kein Maleimid reisoliert werden. Im Folgenden wurde daher versucht, durch eine Variation der Abgangsgruppe des Allylcarbonats bzw. des Substituenten am Stickstoffatom des Maleimids eine Zerstörung des Trägermoleküls zu verhindern (Abb. 4.1). Leider konnte in allen Fällen kein Maleimid reisoliert werden, die Zersetzungsreaktion des Maleimids scheint also unabhängig von der Abgangsgruppe oder dem *N*-Substituenten zu sein.

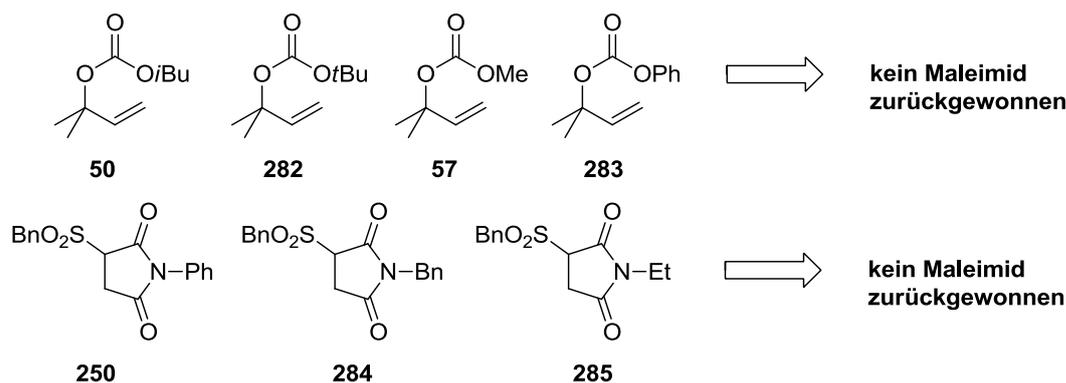
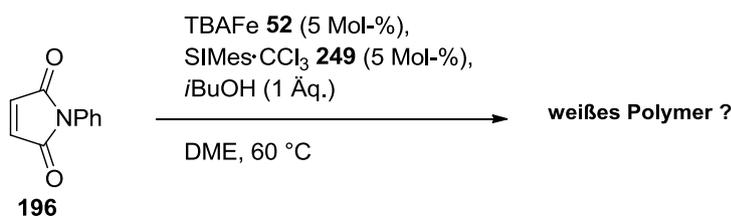


Abb. 4.1 Untersuchung des Einflusses der Abgangsgruppe und des *N*-Substituenten auf die Maleimid-Zerstörung

Um herauszufinden, was mit dem Maleimid unter den Reaktionsbedingungen passiert, wurde *N*-Phenylmaleimid **196** in Gegenwart von einem Äquivalent *iso*-Butanol und TBAFe **52** gerührt (Schema 4.10).



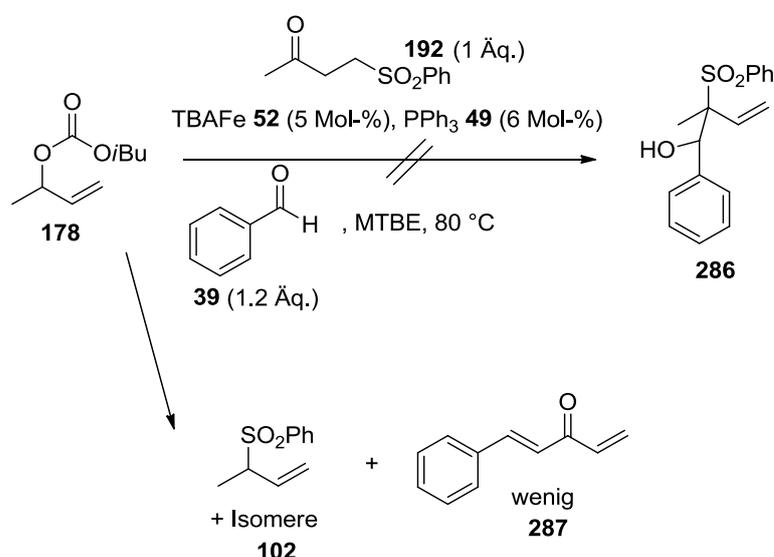
Schema 4.10 Reaktion des Maleimids **196** unter den Katalysebedingungen

Nach Ende der Reaktion wurde die Reaktionsmischung über ein Kieselgelpad filtriert und mittels NMR und GC-MS analysiert. Maleimid **196** war komplett verschwunden, es konnte aber auch kein Reaktionsprodukt detektiert werden. Ein weißer Feststoff blieb jedoch auf dem Kieselgel zurück. Es ist bekannt, dass Maleimide zur Polymerisation neigen,^[131] daher liegt die Vermutung nahe, dass ein Polymer entstanden ist. Leider gelang es nicht diesen weißen Feststoff genauer zu identifizieren.

Festzuhalten bleibt, dass Maleimide zwar exzellente Trägermoleküle für Sulfinat darstellen, diese aber momentan noch nicht wieder zurückgewonnen werden können, da sie unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind.

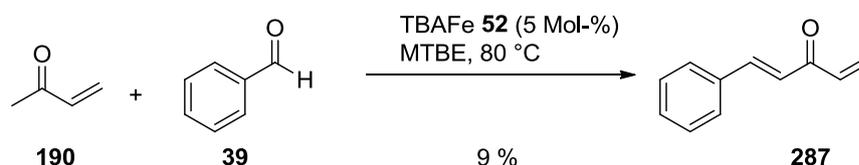
4.4 Die Eisen-katalysierte Aldolkondensation

Bei der in Kapitel 4.2 beschriebenen salzfreien allylischen Sulfonierung mittels β -Sulfonylbutanon als Sulfinatdonoren wurde versucht in situ eine Sulfonierungs-1,2-Additionssequenz eines Allylcarbonats und Benzaldehyd durchzuführen (Schema 4.11). Dabei sollte das gebildete sekundäre Allylsulfon **102a** durch die aus der Abgangsgruppe generierte Base in Nachbarschaft zum Schwefel deprotoniert werden und sich an Benzaldehyd **39** zu Produkt **286** addieren. Dies gelang nicht, jedoch wurde neben Sulfon **102** noch wenig an Aldolkondensationsprodukt **287** isoliert, welches aus dem in situ erzeugten Methylvinylketon **190** und Benzaldehyd **39** durch Aldolkondensation entsteht.



Schema 4.11 Versuch einer Sulfonierungs-1,2-Additionssequenz

Es wurde nun untersucht, ob dieses Produkt **287** durch eine basenkatalysierte oder eventuell auch durch eine TBAFe **52**-katalysierte Aldolkondensation erhalten wird (Schema 4.12). Tatsächlich wurde bei Reaktion zwischen Methylvinylketon **190** und Benzaldehyd **39** in Gegenwart von katalytischen Mengen TBAFe **52** eine geringe Menge an **287** erhalten.



Schema 4.12 Eisen-katalysierte Aldolkondensation

4.4.1 Reaktionsoptimierung

Im Folgenden wurde versucht, diese Nebenreaktion zu optimieren. Dazu wurde ein System aus Benzaldehyd **39** und Acetophenon **288** ausgewählt, welches zu Chalkon **289** reagiert.

Tabelle 4.15 Optimierung der Eisen-katalysierten Aldolkondensation



Eintrag ^a	Lösungsmittel	TBAFe 52 / Mol-%	Additiv	T / °C ^b	t / h	Ausbeute / % ^c
1	MTBE	5	-	80	22	15
2	Toluol	5	-	80	22	34
3	Toluol	5	-	MW, 80	0.5	0
4	Toluol	5	-	MW, 120	0.5	24
5	DMF	5	-	MW, 120	0.5	20
6	THF	5	-	MW, 120	0.5	7
7	MTBE	5	-	MW, 120	0.5	19
8	Ethanol	5	-	MW, 120	0.5	Spuren
9	Cyclohexan	5	-	MW, 120	0.5	68
10	Cyclohexan	10	-	MW, 120	0.5	71
11	Cyclohexan	10	-	MW, 120	1	79
12	Cyclohexan	-	-	MW, 120	0.5	0
13	Cyclohexan	10	Vinylacetat (1 Äq.)	MW, 120	1	87 ^d
14	Cyclohexan	10	Vinylacetat (1 Äq.)	MW, 100	0.5	8
15	Cyclohexan	10	-	120	0.5	37
16	Cyclohexan	10	-	120	17	100

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 1 mmol-Maßstab im angegebenen Lösungsmittel (1 ml) durchgeführt. ^b MW = in einer Mikrowellenapparatur (200 W) durchgeführt. ^c Bestimmt durch GC-Integration mit Dodecan als internem Standard. ^d Isolierte Ausbeute.

Eine erste Reaktion in MTBE bei 80 °C lieferte bereits 15 % des Produkts, dies ließ sich steigern, indem Toluol als Lösungsmittel gewählt wurde (Tabelle 4.15, Einträge 1, 2). Die Reaktionszeit ließ sich deutlich verkürzen, wenn die Reaktion in einer Mikrowellenapparatur durchgeführt wurde, allerdings waren hierzu Temperaturen von 120 °C notwendig (Tabelle 4.15, Einträge 3, 4). Ein anschließendes Lösungsmittelscreening zeigte, dass die Reaktion vor allem in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan gute Ausbeuten liefert (Tabelle 4.15, Einträge 4-9). Durch eine Verdoppelung von Katalysatorladung und Reaktionszeit und einem Zusatz von Vinylacetat konnte eine weitere Ausbeutesteigerung erreicht werden, sodass letztendlich **289** in einer sehr guten isolierten Ausbeute von 87 % erhalten wurde (Tabelle 4.15, Einträge 10, 11, 13). Die Reaktion läuft nur in Gegenwart von TBAFe **52** ab (Tabelle 4.15, Eintrag 12), eine Reduzierung der Temperatur ist zudem bei kurzen Reaktionszeiten in der Mikrowelle nicht möglich (Tabelle 4.15, Eintrag 14). Generell ist eine Durchführung auch ohne Beschleunigung durch Mikrowellen möglich, jedoch werden hierzu längere Reaktionszeiten benötigt (Tabelle 4.15, Einträge 15, 16). Die Reaktionsbeschleunigung in der Mikrowelle lässt sich dadurch erklären, dass die Mikrowellenenergie selektiv vom polaren Eisenkatalysator aufgenommen werden kann, während dies beim unpolare Lösungsmittel nur in sehr geringen Mengen der Fall ist. Bei der Wärmezufuhr durch ein Ölbad geht viel Energie durch die Erwärmung des Lösungsmittels verloren.

Als mögliches mechanistisches Szenario ist vorstellbar, dass der basische Eisenkomplex $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ als Lewis-Base die Enol-Form des Ketons im Übergangszustand der Aldolreaktion stabilisiert und so die Reaktion katalysieren kann (Abb. 4.2).

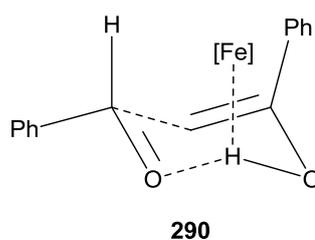
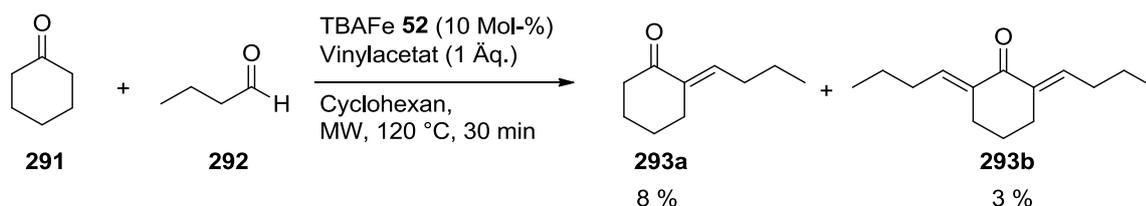


Abb. 4.2 Möglicher Übergangszustand der Eisen-katalysierten Aldolkondensation

Diese Reaktion funktioniert gut mit einem aromatischen Aldehyd und einem aromatischen Keton. Setzt man jedoch ein aliphatisches Keton wie Cyclohexanon **291** und einen aliphatischen Aldehyd wie Butyraldehyd **292** in der Reaktion um, so kommt es zum einen zur Problematik selektiv das Monoaldolkondensationsprodukt **293a** gegenüber dem Bisaldolkondensationsprodukt **293b** zu erhalten. Zum anderen treten Nebenreaktionen wie eine Michael-Addition an das Reaktionsprodukt auf, was sich in der Ausbeute bemerkbar macht (Schema 4.13).

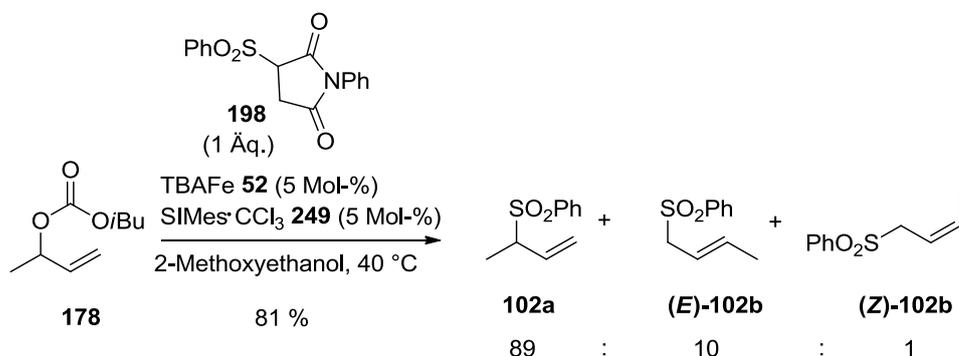


Schema 4.13 Eisen-katalysierte Aldolkondensation zwischen aliphatischem Keton und aliphatischem Aldehyd
 Zusätzlich sind Enole aliphatischer Ketone weniger stabil als jene aromatischer Ketone, was die Reaktivität des Systems herabsetzt.

Auf eine weitere Untersuchung dieser Nebenreaktion wurde an dieser Stelle verzichtet, jedoch zeigt dieses untypische Beispiel einer Ferrat-katalysierten Reaktion, dass TBAFe **52** nicht nur als nucleophiler Katalysator, sondern aufgrund seiner offensichtlich basischen Eigenschaften auch als Lewis-Basen-Katalysator agieren kann.

4.5 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde die Entwicklung eines Protokolls zur salzfreien, Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung beschrieben. Dabei werden die Sulfinat-Nucleophile in situ durch aus der Abgangsgruppe freigesetzte Alkoholatbase aus einem Sulfinatdonor freigesetzt. Nach ausführlicher Optimierung der Reaktionsparameter konnte ein System bestehend aus TBAFe **52** und SIMes-CCl₃ **249** identifiziert werden, mit dem es möglich ist bei Temperaturen von 40 °C mittels eines α -Sulfonylsuccinimids als Sulfinatdonor funktionalisierte Sulfonylreste zu übertragen und sekundäre Allylcarbonate ohne Isomerisierung in ein Vinylsulfon zu sulfonieren (Schema 4.14).



Schema 4.14 Regioselektive, isomerisierungsfreie allylische Sulfonierung (isolierte Ausbeute, Selektivität mittels GC-Integration bestimmt)

Zudem konnte gezeigt werden, dass auch diese Reaktion unter Erhalt der Konfiguration des neugebildeten Stereozentrums verläuft. Eine Reisolierung des *N*-Phenylmaleimids **196** gelang nicht.

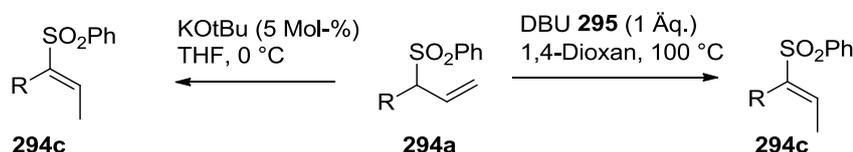
Des Weiteren konnte eine als Nebenreaktion entdeckte Eisen-katalysierte Aldolkondensation ausgearbeitet und damit die basischen Eigenschaften von TBAFe **52** bestätigt werden.

5 Vinylsulfone durch Tandem-allylische Sulfonierungs-Isomerisierung

Vinylsulfone sind eine wichtige Substratklasse, da sie wertvolle Bausteine für die organische Synthese und interessante Substrate für die Medizinalchemie darstellen (vgl. Kap. 1.1.2). Ausgehend von der von uns entwickelten Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung könnte es nun möglich sein, einen Zugang zu dieser Substratklasse zu eröffnen. In einer Folgetransformation müsste nur eine Isomerisierungsreaktion angeschlossen werden. Wenn dies direkt in der Reaktionslösung der allylischen Sulfonierung in einer katalytischen Weise passieren würde, könnte man eine duale Katalyse zwischen Sulfonierungs- und Isomerisierungskatalysator entwickeln. Ein ähnliches Beispiel wurde kürzlich von You berichtet, der Vinylsulfone durch eine Kombination aus Iridium-katalysierter Umlagerung von Sulfinsäureestern und basenkatalysierter Isomerisierung der entstandenen Allylsulfone erhielt.^[39] Das Prinzip der dualen Katalyse, d.h. die Anwesenheit zweier unabhängiger aber doch verbundener katalytischer Transformationen in einer definierten Reihenfolge bietet attraktive Möglichkeiten, um Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte zu minimieren und hat in letzter Zeit einige Aufmerksamkeit erfahren.^[132–134] Die Voraussetzung zur Entwicklung einer dualen Katalyse ist eine Kompatibilität der Katalysatoren. Zusätzlich dürfen diese nicht um das Substrat konkurrieren.

5.1 Studien zur Isomerisierung von Allylsulfonen^[135]

In der Literatur finden sich hauptsächlich zwei Methoden zur Isomerisierung von Allyl- zu Vinylsulfonen. Zum einen können katalytische Mengen an Kalium-*tert*-butanolat in etherischen Lösungsmitteln^[41] verwendet werden, zum anderen ist es möglich mit stöchiometrischen Mengen an DBU **295**^[39] Vinylsulfone zu erhalten (Schema 5.1).

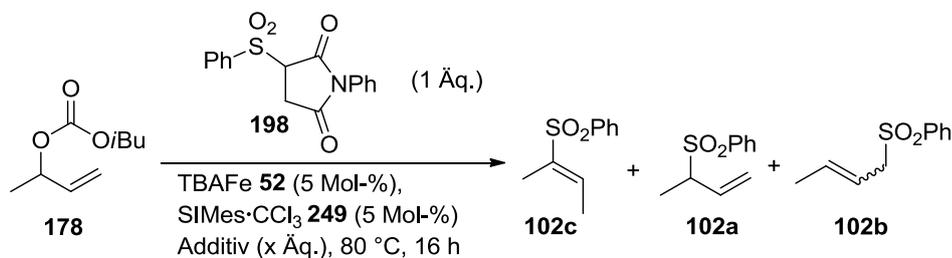


Schema 5.1 Möglichkeiten zur Isomerisierung von Allyl- zu Vinylsulfonen

Allerdings ist diese Isomerisierungsreaktion nur für Allylsulfone mit monosubstituierter Doppelbindung möglich. Im Falle von Allylsulfonen mit di- oder trisubstituierter Doppelbindung liegt das Gleichgewicht klar auf Seiten des Allylsulfons. Hierbei ist es möglich aus den entsprechenden Vinylsulfonen mittels DBU **295** die Allylsulfone zu erhalten.^[41,136–138]

Da die Anwesenheit von Aminbasen in Gegenwart eines Eisencarbonylkomplexes wie TBAFe **52** aufgrund der Zersetzung des Komplexes durch eine Hieber-Basen-Reaktion^[122,123] problematisch sein könnte, konzentrierten sich erste Studien auf die Untersuchung verschiedener aminfreier Basen (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1 Additiv-Screening zur in situ-Isomerisierung von Allylsulfonen



Eintrag ^a	Lösungsmittel	Additiv	102c : 102a : 102b ^b	Ausbeute ^c
1	1,4-Dioxan	KOtBu (0.1 Äq.)	0 : 93 : 7	71
2	1,4-Dioxan	KOtAm (0.1 Äq.)	0 : 90 : 10	60
3	1,4-Dioxan	Cs ₂ CO ₃ (0.1 Äq.)	2 : 89 : 9	77
4	1,4-Dioxan	Bu ₄ NOAc (0.1 Äq.)	19 : 72 : 9	70
5	Bu ₄ NOAc	-	89.5 : 1 : 9.5	37 ^d
6	1,4-Dioxan	DBU 295 (1 Äq.)	89 : 1 : 10	77

^a Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab mit Sulfonatdonor **198** (0.5 mmol), TBAFe **52** (5 Mol-%), SIMes·CCl₃ **249** (5 Mol-%) und einem Additiv im angegebenen Lösungsmittel (0.5 ml) bei 80 °C durchgeführt und nach 16 h abgebrochen. ^b Bestimmt durch GC-Integration. ^c Bestimmt durch GC-Integration mit Dodecan als internem Standard. ^d Isolierte Ausbeute.

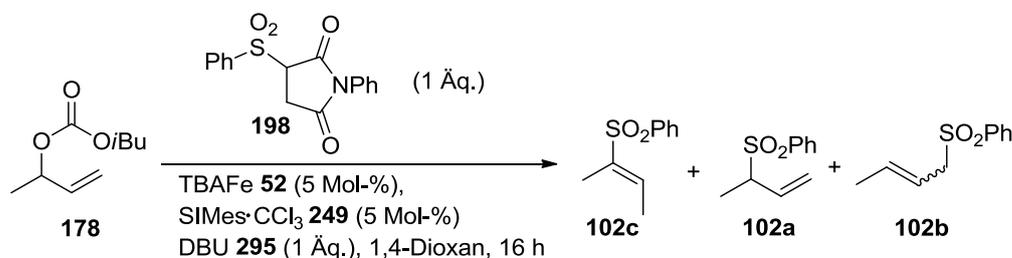
Alkoholatbasen, mit denen Allylsulfon **102a** isomerisiert werden kann, zeigten sich als nicht praktikabel unter den Sulfonierungsbedingungen (Tabelle 5.1, Einträge 1, 2). Eine Reaktion der Basen mit dem Sulfonatdonor oder freigesetztem Maleimid ist hier wahrscheinlich, daher steht offensichtlich keine freie Alkoholatbase in der Reaktion für eine Isomerisierung zur Verfügung. Auch anorganische Basen wie Carbonat oder Acetat hatten nur wenig Einfluss auf das Allyl-Vinyl-Verhältnis (Tabelle 5.1, Einträge 3, 4). Aus der Diplomarbeit^[119] war schon bekannt, dass eine Sulfonierung mit Natriumsulfonaten in Tetrabutylammoniumacetat selektiv zu Vinylsulfonen führt. Dies bestätigt sich auch bei der salzfreien Sulfonierung (Tabelle 5.1, Eintrag 5). Jedoch erhält man bei vollem Umsatz des Allylcarbonats nur eine mäßige Ausbeute an Sulfon. Vermutlich führt die große Menge an Acetat zu einer Zersetzung des Allylcarbonats in der Lösung. Da alle diese Versuche nicht zielführend waren, wurde nun

untersucht, ob stöchiometrische Mengen an DBU **295** eine Isomerisierung in der Reaktion bewirken können. Tatsächlich erhielt man eine fast vollständige Isomerisierung des gebildeten Allylsulfons **102a** zum Vinylsulfon **102c** bei gleichzeitig guter Ausbeute. Der Eisen-Katalysator TBAFe **52** und die Amin-Base DBU **295** scheinen also kompatibel zu sein. Eine Ausarbeitung einer dualen Katalyse sollte also möglich sein.

5.2 Reaktionsoptimierung^[135]

Im Folgenden wurden verschiedene Reaktionsparameter der Sulfonierungs-Isomerisierungs-Sequenz variiert und optimiert. Zuerst wurde ein Einfluss der Temperatur untersucht (Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2 Einfluss der Temperatur

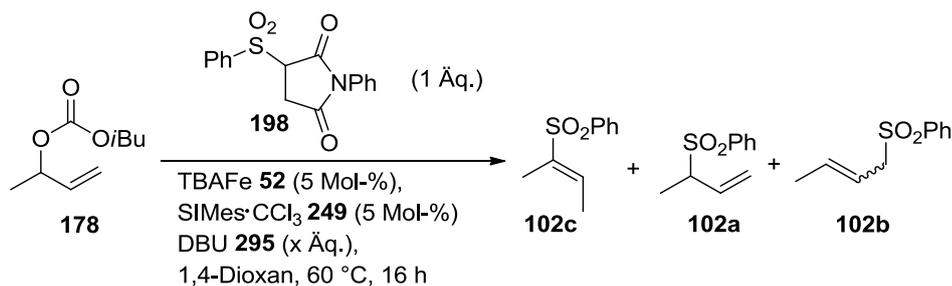


Eintrag ^a	T / °C	102c : 102a : 102b ^b	Ausbeute ^c
1	80	89 : 1 : 10	77
2	60	88 : 1 : 11	68
3	40	91 : 1 : 8	61

^a Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab mit Sulfonatdonor **198** (0.5 mmol), TBAFe **52** (5 Mol-%), SIMes-CCl₃ **249** (5 Mol-%) und DBU **295** (0.5 mmol) in 1,4-Dioxan (0.5 ml) durchgeführt und nach 16 h abgebrochen.

^b Bestimmt durch GC-Integration. ^c Bestimmt durch GC-Integration mit Dodecan als internem Standard.

Eine Temperatur von 80 °C ist nicht zwingend notwendig. Die Reaktion verläuft auch schon bei Temperaturen von 40 °C zum Vinylsulfon **102c** (Tabelle 5.2, Eintrag 2), allerdings mit geringerer Gesamtausbeute. Für eine weitere Optimierung wurde daher eine Temperatur von 60 °C gewählt und die Stöchiometrie der zugesetzten Aminbase untersucht (Tabelle 5.3).

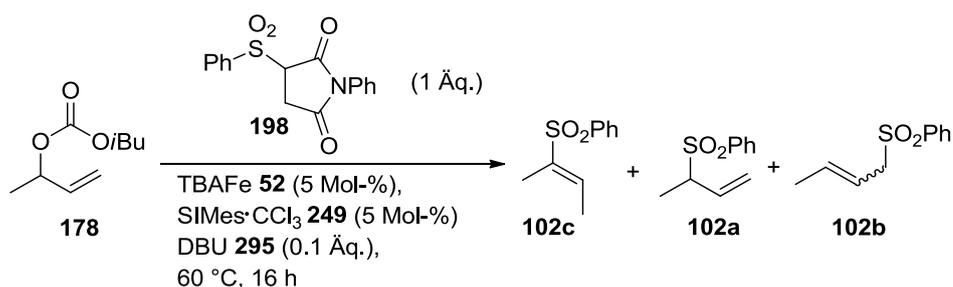
Tabelle 5.3 Einfluss der Menge an Aminbase

Eintrag ^a	Äq. DBU 295	102c : 102a : 102b ^b	Ausbeute ^c
1	1	88 : 1 : 11	68
2	0.5	90 : 1 : 9	83
3	0.25	89 : 2 : 9	90
4	0.1	88 : 2 : 10	88

^a Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab mit Sulfinatdonor **198** (0.5 mmol), TBAFe **52** (5 Mol-%), SIMes·CCl₃ **249** (5 Mol-%) und DBU **295** (x mmol) in 1,4-Dioxan (0.5 ml) bei 60 °C durchgeführt und nach 16 h abgebrochen. ^b Bestimmt durch GC-Integration. ^c Bestimmt durch GC-Integration mit Dodecan als internem Standard.

Überraschenderweise ließ sich durch eine Verringerung der Menge an Base eine Ausbeutesteigerung erreichen, möglicherweise wird durch stöchiometrischen Zusatz von DBU **295** doch ein Teil des Eisenkatalysators zerstört. Trotz der Verringerung an Base verlief die Reaktion selektiv zum gewünschten Vinylsulfon **102c**. Dabei konnte die Menge an DBU **295** bis auf 10 Mol-% ohne Ausbeute- oder Selektivitätsverlust gesenkt werden (Tabelle 5.3, Eintrag 4). Mit dieser Optimierung wurde das Ziel der Entwicklung einer dualen Katalyse erreicht. Weitere Untersuchungen konzentrierten sich nun auf den Einfluss des Lösungsmittels (Tabelle 5.4).

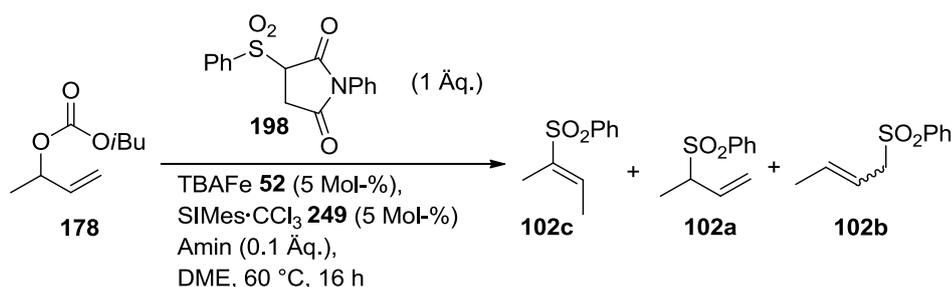
Es wurden verschiedene polare Lösungsmittel getestet, die sich auch schon in der allylischen Sulfonierung bewährt hatten. In allen Lösungsmitteln wurde ein guter Reaktionsumsatz erreicht, allerdings verliefen nur die Reaktionen in aprotischen Lösungsmitteln selektiv zum Vinylsulfon **102c**. Im Falle von 2-Methoxyethanol konkurriert das Hydroxyproton des Lösungsmittels um die Aminbase, somit entsteht vermehrt Allylsulfon **102a** (Tabelle 5.4, Eintrag 4). Die beste Selektivität lieferte 1,2-Dimethoxyethan, welches für weitere Untersuchungen ausgewählt wurde (Tabelle 5.4, Eintrag 2).

Tabelle 5.4 Einfluss des Lösungsmittels

Eintrag ^a	Lösungsmittel	102c : 102a : 102b ^b	Ausbeute ^c
1	1,4-Dioxan	88 : 2 : 10	88
2	1,2-Dimethoxyethan	90 : 1 : 9	90
3	THF	83 : 9 : 8	90
4	2-Methoxyethanol	32 : 58 : 10	84
5	Acetonitril	89 : 2 : 9	93

^a Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab mit Sulfonatdonor **198** (0.5 mmol), TBAFe **52** (5 Mol-%), SIMes·CCl₃ **249** (5 Mol-%) und DBU **295** (0.05 mmol) im angegebenen Lösungsmittel (0.5 ml) bei 60 °C durchgeführt und nach 16 h abgebrochen. ^b Bestimmt durch GC-Integration. ^c Bestimmt durch GC-Integration mit Dodecan als internem Standard.

Als letzter Parameter wurde schließlich die Aminbase variiert (Tabelle 5.5). Keine der verwendeten Aminbasen außer DBU **295** führte zu einer signifikanten Isomerisierung des Allylsulfons **102a**. Die Reaktionsraten der allylischen Sulfonierung wurden durch die unterschiedlichen Aminbasen kaum beeinträchtigt. Für eine duale Katalyse aus Sulfonierung und Isomerisierung eignet sich also nur DBU **295** (Tabelle 5.5, Eintrag 1). Als optimierte Reaktionsbedingungen der dualen Katalyse ergaben sich also eine Katalysator- und Ligandenladung von 5 Mol-% und ein DBU **295**-Zusatz von 10 Mol-% bei Reaktion in 1,2-Dimethoxyethan bei 60 °C. Um ein breiter anwendbares Protokoll zu erhalten, wurden die Untersuchungen der Anwendungsbreite jedoch mit 20 Mol-% DBU **295** durchgeführt.

Tabelle 5.5 Einfluss der Aminbase

Eintrag ^a	Amin	102c : 102a : 102b ^b	Ausbeute ^c
1	DBU 295	90 : 1 : 9	90
2	DMAP	0 : 93 : 7	61
3	DABCO	1 : 95 : 4	82
4	2,6-Lutidin	0 : 92 : 8	88
5	DIPEA	0 : 93 : 7	93
6	<i>t</i> BuNH ₂	0 : 92 : 8	80

^a Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab mit Sulfinatdonor **198** (0.5 mmol), TBAFe **52** (5 Mol-%), SIMes·CCl₃ **249** (5 Mol-%) und Amin (0.05 mmol) in DME (0.5 ml) bei 60 °C durchgeführt und nach 16 h abgebrochen. ^b Bestimmt durch GC-Integration. ^c Bestimmt durch GC-Integration mit Dodecan als internem Standard.

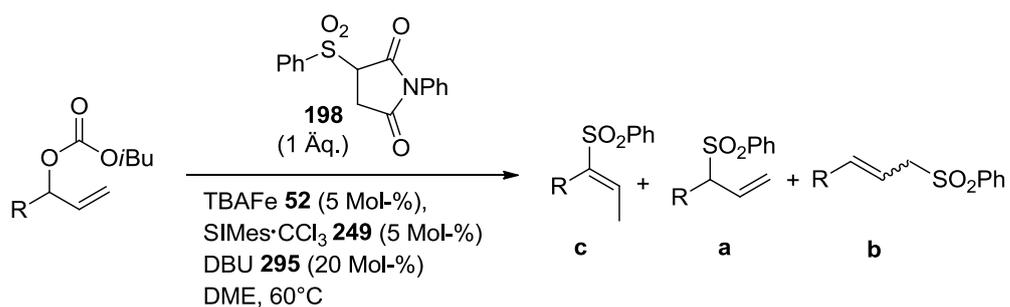
5.3 Anwendungsbreite der allylischen Sulfonierung-Isomerisierung^[135]

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen in Händen wurde nun die Anwendungsbreite der Reaktion bezüglich verschiedener Sulfinatdonoren und Allylcarbonate untersucht.

In einem ersten Schritt wurden verschiedene Allylcarbonate unter den oben beschriebenen Bedingungen umgesetzt (Tabelle 5.6).

Abhängig von der Größe des Substituenten R wurden gute bis exzellente Regioselektivitäten erzielt. Erfreulicherweise ist auch die Isomerisierung abhängig vom Substitutionsmuster der Doppelbindung (siehe Kap. 5.1). Nur Allylsulfone mit monosubstituierter Doppelbindung isomerisieren vollständig zu den entsprechenden Vinylsulfonen. Diese werden ausschließlich in *E*-Konfiguration gebildet. Das regioisomere Allylsulfon **b** mit disubstituierter Doppelbindung unterliegt der Isomerisierung nicht, daher wird bei dieser Reaktion kein regioisomeres Vinylsulfon erhalten.

Tabelle 5.6 Tandem allyliche Sulfonierung-Isomerisierung: Carbonatspektrum



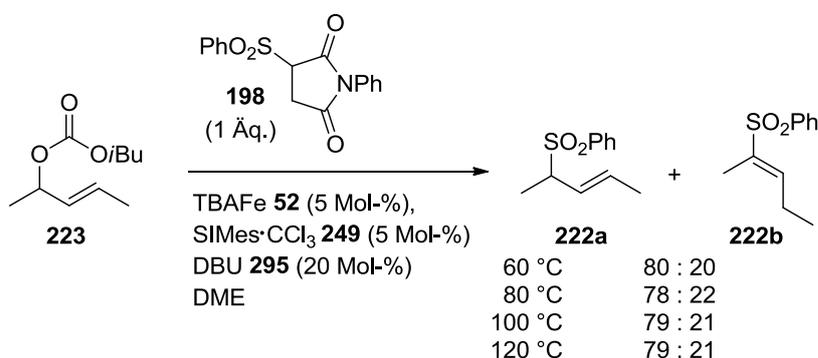
Eintrag ^a	Produkt		c : a : b ^b	Ausbeute / % ^c
1		102	90 : 1 : 9	88
2		296	82 : 3 : 15	87
3		6	55 : 0 : 45	67
4		297	89 : 2 : 9	89
5		110	82 : 3 : 15	95
6		298	82 : 1 : 17	89
7		299	80 : 0 : 20	85
8		300	79 : 2 : 19	91
9		301	79 : 1 : 20	74

10 ^d		302	78 : 5 : 17 ^e	45
11 ^d		303	76 : 5 : 19	78

^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab mit Sulfinatdonor **198** (0.5 mmol), TBAFe **52** (5 Mol-%), SIMes·CCl₃ **249** (5 Mol-%) und DBU **295** (20 Mol-%) in DME (0.5 ml) bei 60 °C bis zum vollen Umsatz durchgeführt. ^b Bestimmt durch GC- oder ¹H NMR-Integration. ^c Isolierte Ausbeute. ^d Reaktion mit 50 Mol-% DBU **295** und 10 Mol-% TBAFe **52** durchgeführt. ^e **302b** zum Homoallylsulfon isomerisiert.

Eine Limitierung ergibt sich bei Allylcarbonaten mit β -Verzweigung im Rest R (Tabelle 5.6, Einträge 10, 11). Für akzeptable Ausbeuten und eine Isomerisierung zum Vinylsulfon waren hier 10 Mol-% an TBAFe **52** und 50 Mol-% an DBU **295** nötig. Durch den Einsatz eines von Phenylalanin abgeleiteten Carbonats wird jedoch die Möglichkeit zur Anwendung der Methode in der Darstellung peptidischer Vinylsulfone, welche Eigenschaften als Proteaseinhibitoren besitzen (vgl. Kap. 1.1.2), aufgezeigt (Tabelle 5.6, Eintrag 11).

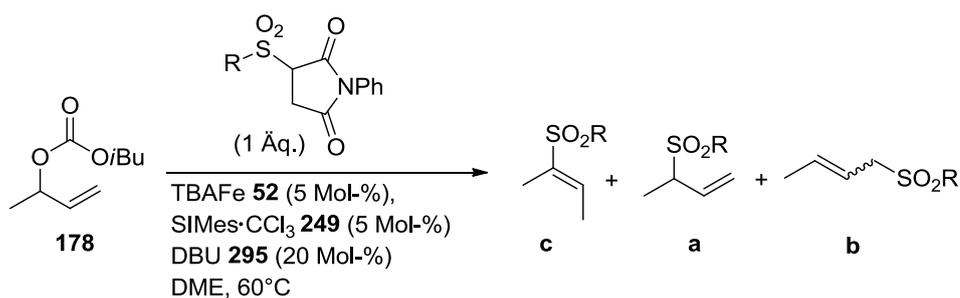
Um festzustellen, in wie weit auch Allylcarbonate mit disubstituierter Doppelbindung in Vinylsulfone überführbar sind, wurde Carbonat **223** unter den Reaktionsbedingungen bei verschiedenen Temperaturen sulfoniert (Schema 5.2). Unabhängig von der Reaktionstemperatur wurde stets eine 4:1-Mischung aus Allylsulfon **222a** und Vinylsulfon **222b** erhalten, was zeigt, dass bei diesen Substraten eine Bildung des Vinylsulfons **222b** nicht bevorzugt ist.



Schema 5.2 Sulfonierung-Isomerisierung eines Allylcarbonats mit 1,2-disubstituierter Doppelbindung

Da sich Literaturmethoden hauptsächlich auf sehr einfache Sulfonylreste wie Methyl, Benzyl oder Phenyl beschränken, fokussierten sich weitere Untersuchungen auf die Übertragung funktionalisierter Reste mittels des entwickelten Sulfinatdonors (Tabelle 5.7).

Tabelle 5.7 Tandem allyliche Sulfonierung-Isomerisierung: Sulfinatspektrum

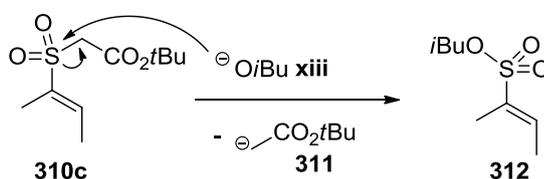


Eintrag ^a	Produkt		c : a : b^b	Ausbeute / % ^c
1		266	91 : 1 : 8	87
2		304	91 : 0 : 9	85
3		305	91 : 1 : 8	87
4		306	90 : 1 : 9	86
5		307	90 : 0 : 10	90
6		308	91 : 1 : 8	91
7		309	89 : 1 : 10	92
8		310	92 : 0 : 8	60



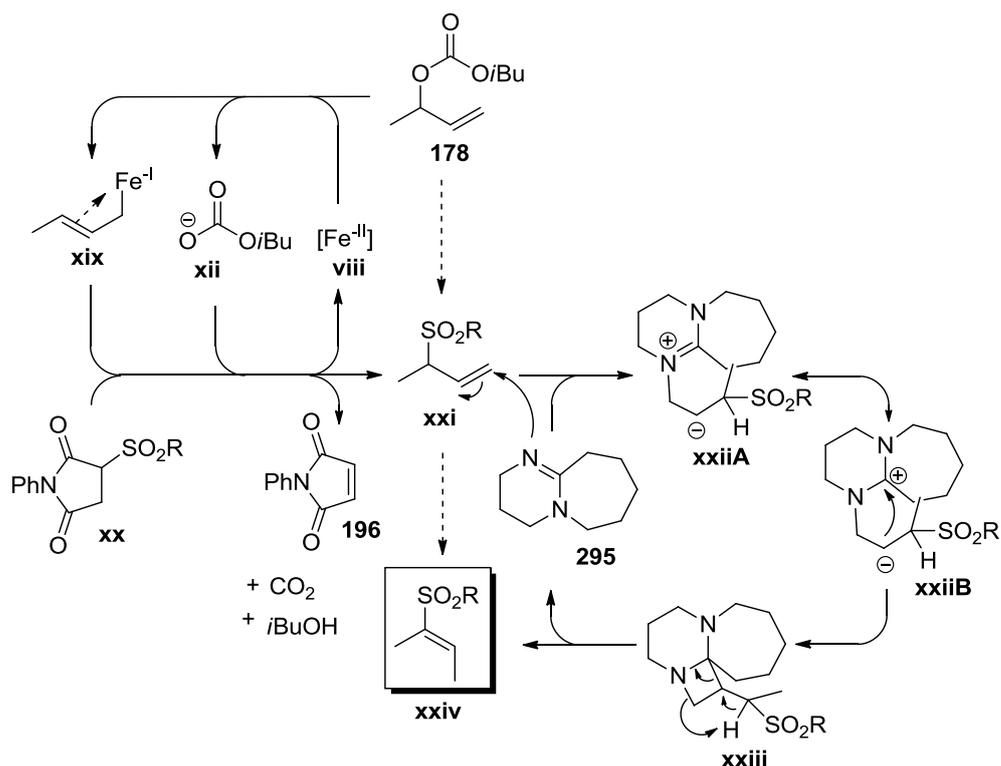
^a Alle Reaktionen wurden auf einem 0.5 mmol-Maßstab mit Sulfinatdonor (0.5 mmol), TBAFe **52** (5 Mol-%), SIMes-CCl₃ **249** (5 Mol-%) und DBU **295** (20 Mol-%) in DME (0.5 ml) bei 60 °C bis zum vollen Umsatz durchgeführt. ^b Bestimmt durch GC- oder ¹H NMR-Integration. ^c Isolierte Ausbeute.

Sulfinate mit Phenyl- oder Naphthylsubstituenten konnten in guten Ausbeuten übertragen werden (Tabelle 5.6 und Tabelle 5.7, Einträge 1, 2). Weiterhin reagierten cyclische und nicht-cyclische aliphatische Sulfinate gut und ihre Produkte wurden in hohen Ausbeuten isoliert (Tabelle 5.7, Einträge 3, 4, 7). Höher-substituierte und nicht-allylische Doppelbindungen bleiben unter den Reaktionsbedingungen unberührt, was durch die Übertragung von 5-Hexenyl- und Cinnamyl-Sulfinaten gezeigt werden konnte (Tabelle 5.7, Einträge 5, 6). Auch ein heteroaromatisches Sulfinat konnte mit guter Ausbeute übertragen werden (Tabelle 5.7, Eintrag 9). Eine etwas geringere Ausbeute ergab sich bei Übertragung des Esterfunktionalisierten Sulfinates zu Produkt **310**. Offenbar ist das Esterenolat **311** eine so stabile Abgangsgruppe, dass diese durch *iso*-Butanolat substituiert werden kann. Nebenprodukt **312** konnte daher in einer Ausbeute von 22 % isoliert werden (Schema 5.3).



Schema 5.3 Nebenprodukt bei Bildung des Vinylsulfons **310c**

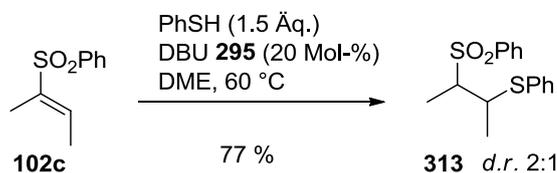
In Schema 5.4 wird ein mögliches mechanistisches Szenario gezeigt. Nach der Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung nach einem σ -Enyl-Mechanismus wird das entstandene Allylsulfon **xxi** durch das Imino-Stickstoffatom von DBU **295** angegriffen. Die entstehende Betain-Zwischenstufe **xxii** könnte über die Bildung eines Azacyclobutans **xxiii** und anschließender Ringöffnung unter Protonentransfer das gewünschte Vinylsulfon **xxiv** liefern und die Base **295** zurückbilden. Dies könnte erklären, warum Amin-Basen ohne Imino-Stickstoffatom diese Reaktion nicht katalysieren.



Schema 5.4 Mechanistisches Szenario für die allylische Sulfonierung-Isomerisierung

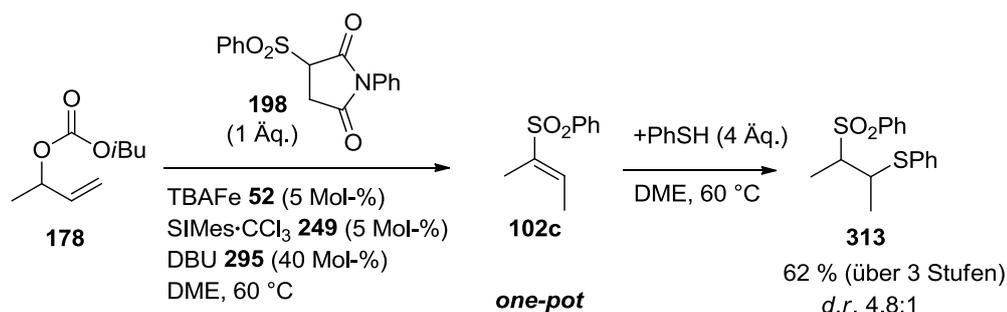
Aufgrund des großen Unterschieds der pK_a -Werte von DBU **295** (~ 12) und eines Allylsulfons ($\sim 20-22$) erscheint eine direkte Deprotonierung als unwahrscheinlich. Allerdings kann auch ein solcher Mechanismus nicht komplett ausgeschlossen werden.

Vinylsulfone sind gute Michael-Akzeptoren (vgl. Kap. 1.1.2). Vor allem Thiole reagieren gut mit diesen, was man sich auch beim Einsatz von Vinylsulfonen als Protease-Inhibitoren zunutze macht, da sie mit einem Cysteinrest der Protease reagieren können und diese so inhibieren. Eine Reaktion von Vinylsulfon **102c** mit Thiophenol liefert Thioethersulfon **313** in guter Ausbeute (Schema 5.5).



Schema 5.5 Thio-Michael-Addition an Vinylsulfon **102c**

Interessant wäre nun, ob es möglich ist diese Michael-Addition als weiteren Reaktionsschritt in Sequenz an die allylische Sulfonierung-Isomerisierung anzuschließen. Tatsächlich gelingt dies bei Verwendung größerer Mengen an Thiol und Base **295**, sogar mit besserer Diastereoselektivität als in der Michael-Addition allein (Schema 5.6).

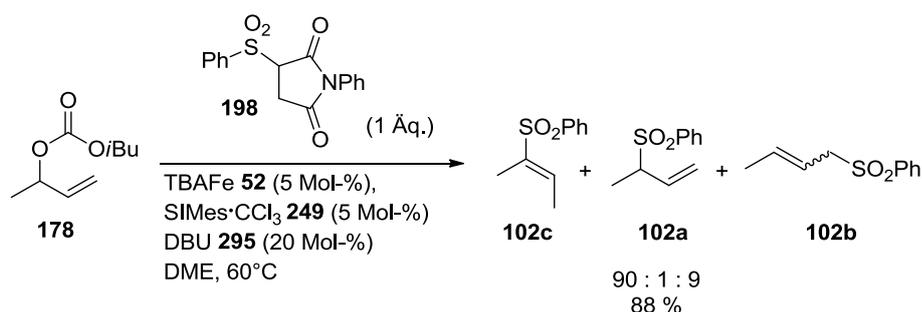


Schema 5.6 Eintopfsynthese aus allylischer-Sulfonierung-Isomerisierung-Michael-Addition

Das Thiol kann allerdings erst nach Ende der Sulfonierung zugegeben werden, da ansonsten eine Allylierung des Thiols^[79] als Nebenreaktion auftreten kann. Der Überschuss an Thiol ist nötig, da dieses auch mit dem in situ entstehenden Maleimid abreagiert. Mit diesen Bedingungen erhält man das Michael-Additionsprodukt **313** ausgehend von einem Allylcarbonat **178** in guter Ausbeute in einer Eintopfsynthese aus drei chemischen Transformationen.

5.4 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde die Entwicklung einer dualen Katalyse aus Eisen-katalysierter, allylischer Sulfonierung und Amin-katalysierter Isomerisierung zur Darstellung synthetisch wertvoller (*E*)-Vinylsulfone vorgestellt. Nach Studien zur Isomerisierung von Allylsulfonen und Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte gezeigt werden, dass eine Kombination aus Metallkatalyse und Organokatalyse in diesem Fall möglich ist (Schema 5.7).



Schema 5.7 Tandem-allylische Sulfonierung-Isomerisierung

Die Reaktion zeigte sich breit anwendbar bezüglich unterschiedlich substituierter Allylcarbonate und funktionalisierter Sulfonatdonoren. Die Isomerisierung beschränkt sich nur auf Allylsulfone mit monosubstituierter Doppelbindung, es entsteht daher nur ein regioisomeres (*E*)-Vinylsulfon.

Abschließend konnte gezeigt werden, dass auch eine Thia-Michael-Addition als dritte Transformation an diese Reaktionssequenz angeschlossen werden kann, ohne dass ein signifikanter Einbruch der Reaktivität beobachtet wird.

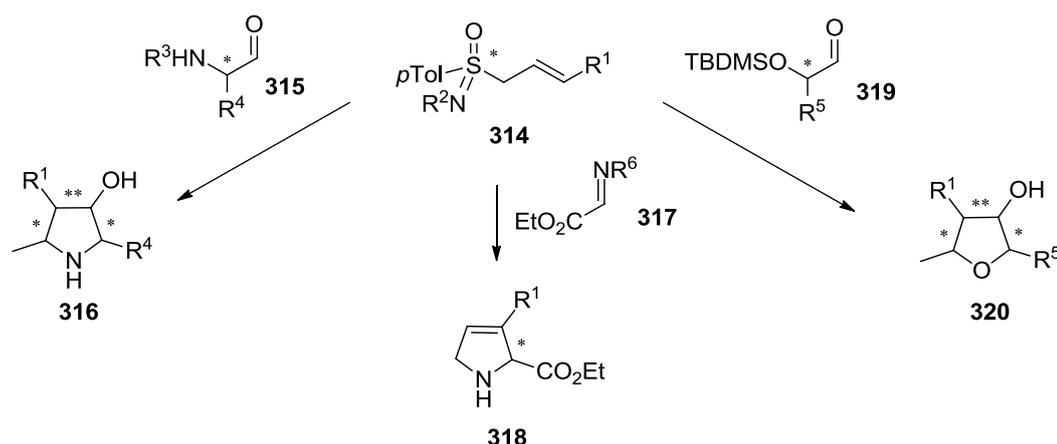
Dies alles beweist die Robustheit des verwendeten Katalysators TBAFe **52**.

6 Versuche zur Eisen-katalysierten Synthese von Sulfoximinen

6.1 Einleitung

Sulfoximine sind verwandt mit der bisher untersuchten Substratklasse der Sulfone. Sie besitzen statt einer zweiten Oxogruppe eine Iminogruppe am Schwefel. Sind am zentralen Schwefelatom zudem zwei unterschiedliche Alkyl- oder Arylreste vorhanden, so bildet das Schwefelatom ein Chiralitätszentrum.

Chirale Allylsulfoximine haben sich als wertvolle Synthesebausteine für Heterocyclensynthesen und asymmetrische Allylierungen erwiesen. Die Sulfonylimidoylgruppe ist aufgrund ihres Elektronenmangels ein starker Carbanion-Stabilisator und eine exzellente Abgangsgruppe. Weiterhin ist sie in der Lage benachbarte Doppelbindungen für nucleophile Angriffe zu aktivieren, was für Ringschlussreaktionen in Heterocyclensynthesen genutzt wird. Dabei werden titanierte 2-Alkenylsulfoximine **314** als d^3 -Synthone für die Synthese von Fünfring-Heterocyclen eingesetzt (Schema 6.1).^[139–141]

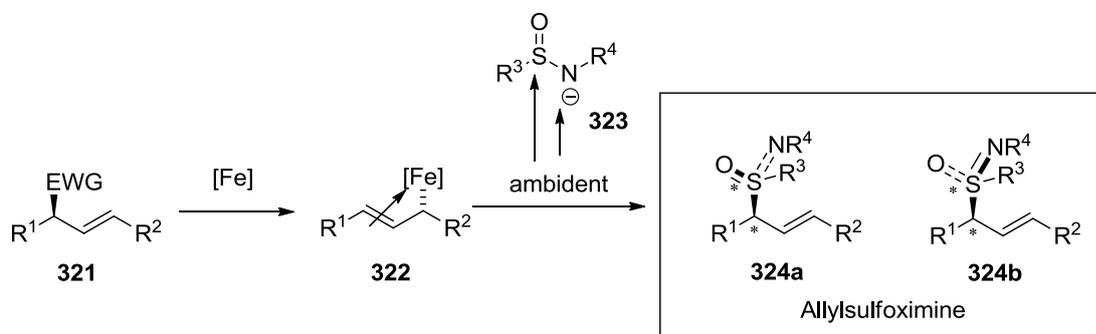


Schema 6.1 Allylsulfoximine als d^3 -Synthone für Heterocyclensynthesen

Durch Addition der titanierten Allylsulfoximine an α -Silyloxyaldehyde **319** gelangt man nach Cyclisierung zu Tetrahydrofuranderivaten **320**.^[139] Entsprechend führt die Addition von α -Aminoaldehyden **315** zu den zugehörigen Pyrrolidinen **316**.^[140] Ein alternativer Weg über Aminosulfoxonium-Salze liefert nach dem gleichen Reaktionsprinzip durch Addition von α -Iminoestern **317** die entsprechenden 3,4-Dehydropyrroline **318**.^[141] Die absolute Konfiguration am Schwefel kontrolliert dabei die Konfiguration der neugebildeten Stereozentren.^[140,142] Dieser Effekt kann auch in der diastereoselektiven Aminoalkylierung der titanierten Allylsulfoximine ausgenutzt werden.^[141]

Aufgrund dieses großen synthetischen Potentials der Allylsulfoximine wäre es interessant zu untersuchen, ob diese analog zur Synthese von Allylsulfonen über eine Eisen-katalysierte Reaktion zugänglich gemacht werden können. Formal müsste man dazu die Sulfinat- als

Nucleophile gegen Sulfinamide **323** austauschen. Ebenso wie Sulfinat sind auch Sulfinamide **323** ambidente Nucleophile. Eine potentielle Allylierung könnte sowohl am Schwefel- als auch am Stickstoffatom des Sulfinamids **323** stattfinden (Schema 6.2).

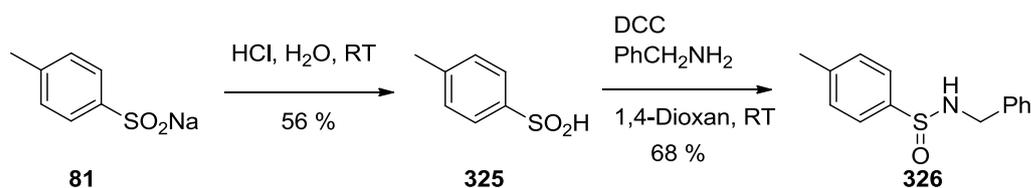


Schema 6.2 Sulfinamide als neue ambidente Nucleophilklasse

Im Falle einer S-Allylierung wären Allylsulfoximine **324a/b** zugänglich. Bezüglich der Eisen-Katalyse könnte die Möglichkeit eines Chiralitätstransfers untersucht werden. Ausgehend von enantiomerenreinen Allylierungsmitteln **321** könnte die selektive Entstehung eines der beiden Diastereomere **324a** und **324b** untersucht werden. Im Falle eines Chiralitätstransfers bestünde damit eine einfache Methode zur Kontrolle der Stereochemie am Schwefel, die wiederum in Folgereaktionen Einfluss auf die Stereozentren der aufgebauten Heterocyclen ausübt.

6.2 Synthese der Sulfinamide

Sulfinamide wurden ausgehend von den entsprechenden Sulfinsäuren durch Veresterung mittels *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid dargestellt. Dazu wurde zuerst die Säure **325** durch Protonierung des Natriumsulfinats **81** mit verdünnter Salzsäure dargestellt, welches anschließend mit dem entsprechenden Amin zum Sulfinamid **326** umgesetzt wurde (Schema 6.3).



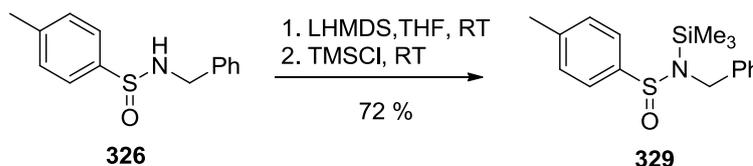
Schema 6.3 Darstellung von Sulfinamiden aus Sulfinsäuren

Alternativ können Sulfinamide über die entsprechenden Sulfinsäurechloride **327** erhalten werden. Chlorierung eines Natriumsulfinats **81** mit Thionylchlorid und anschließende Umsetzung mit einem Amin liefert das Sulfinamid **328** (Schema 6.4).



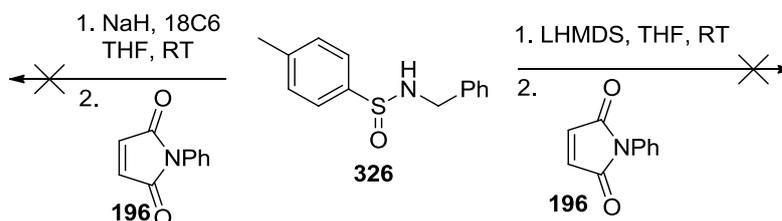
Schema 6.4 Darstellung von Sulfinamiden aus Sulfinssäurechloriden

Ein silyliertes Sulfinamid **329** wurde durch Deprotonierung mit LHMDS und anschließendem Abfangen des deprotonierten Amids mit Trimethylsilylchlorid dargestellt (Schema 6.5).



Schema 6.5 Darstellung eines silylierten Sulfinamids

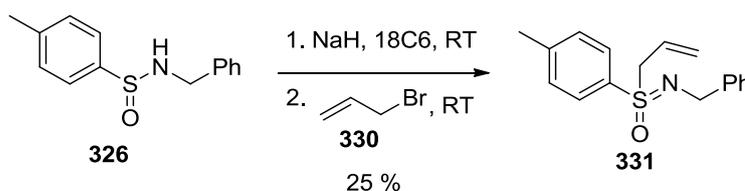
Die Synthese eines Sulfinamidondonors ähnlich dem Sulfinatdonor gelang nicht. Es wurde jeweils eine Zersetzung des Maleimids **196** unter den Reaktionsbedingungen beobachtet (Schema 6.6).



Schema 6.6 Versuche zur Darstellung eines Sulfinamidondonors

6.3 Versuche zur allylischen Sulfoximinierung

Vor dem Versuch einer katalytischen Allylierung eines Sulfinamids wurde zunächst untersucht, ob ein Sulfinamid durch eine einfache Allylierung mit Allylbromid am N- oder S-Atom allyliert werden würde (Schema 6.7).

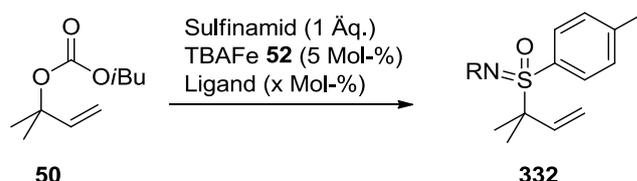


Schema 6.7 Unkatalysierte Allylierung eines Sulfinamids

Dazu wurde das Sulfinamid **326** deprotoniert und mit Allylbromid **330** umgesetzt. Es zeigte sich, dass analog zu Sulfinaten eine Allylierung am Schwefelatom unter Bildung eines Sulfoximins **331** stattfindet.

In einer ersten Versuchsreihe wurde nun getestet, ob Sulfinamide ohne eine vorherige Deprotonierung in der Eisen-Katalyse allyliert werden können (Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1 Versuche zur Allylierung von Sulfinamiden ohne vorherige Deprotonierung



Eintrag ^a	Sulfinamid	Lösungsmittel	Ligand	T / °C	Ergebnis
1	 326	DMF	PPh ₃ 49 (6 Mol-%)	80	kein Umsatz
2	 328	DMF/2-Methoxyethanol 3:1	P(<i>p</i> -OMe-C ₆ H ₄) ₃ 140 (6 Mol-%)	80	kein Umsatz
3				120	328 reagiert mit Lösungsmittel
4 ^b	 328	MTBE	SIMes·PF ₆ 54 (5 Mol-%)	80	kein Umsatz
5 ^c	 326	1,2-Dimethoxyethan	SIMes·CCl ₃ 249 (5 Mol-%)	80	kein Umsatz

^a Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab mit Sulfinamid (0.5 mmol), TBAFe **52** (5 Mol-%) und Ligand (5 oder 6 Mol-%) im angegebenen Lösungsmittel (0.5 ml) durchgeführt. ^b Ligand mit KO^tAm bei 80 °C freigesetzt.

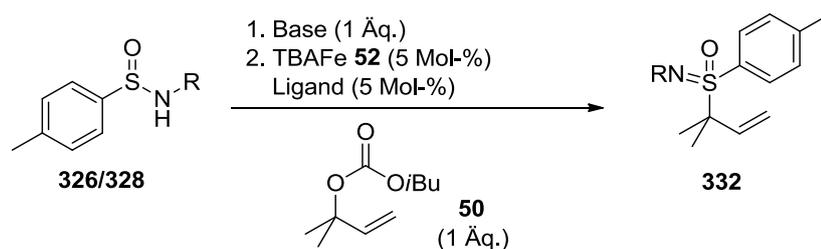
^c Ligand thermisch in einer Mikrowellenapparatur bei 80 °C freigesetzt.

Es wurden verschiedene Lösungsmittel- und Ligandensysteme ausprobiert, jedoch konnte in keiner Reaktion ein Umsatz des Carbonats **50** oder Sulfinamids beobachtet werden. Weder die Bedingungen der salzhaltigen noch diejenigen der salzfreien Sulfonierung waren hier anwendbar. Eine Variation des Substituenten am N-Atom zeigte keinen Effekt. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 120 °C in 2-Methoxyethanol konnte eine Reaktion des Sulfinamids mit dem Lösungsmittel beobachtet werden. Das Amid-Proton des Sulfinamids ist also offenbar nicht azide genug, um vom in situ entstehenden *iso*-Butanolat deprotoniert zu werden. Der Einsatz eines präformierten Nucleophils schien daher geboten.

Im Folgenden wurden unterschiedlich substituierte Sulfinamide mit *n*-Butyllithium oder Natriumhydrid in THF deprotoniert und unter verschiedenen Allylierungsbedingungen mit Allylcarbonat **50** umgesetzt (Tabelle 6.2).

Die hier untersuchten Systeme zeigten sich reaktiver als bei der Verwendung nicht-präformierter Nucleophile. Es konnte jeweils ein Umsatz der Reaktionsteilnehmer beobachtet werden. Leider führten alle Versuche zu sehr komplexen Reaktionsgemischen. Unter den verwendeten Bedingungen kommt es zu einer Reihe unerwünschter Nebenreaktionen oder zu einer Zersetzung der Edukte. Es konnte kein definiertes Reaktionsprodukt identifiziert werden.

Bei Verwendung von Bedingungen ähnlich derer der salzfreien Sulfonierung (SIMes·CCl₃ **249**, 40 °C) und Deprotonierung mit Natriumhydrid/18-Krone-6 konnten im Rohgemisch per NMR-Analyse Spuren an Sulfoximin detektiert werden, jedoch konnte aufgrund der sehr geringen Menge kein Produkt isoliert werden (Tabelle 6.2, Eintrag 4).

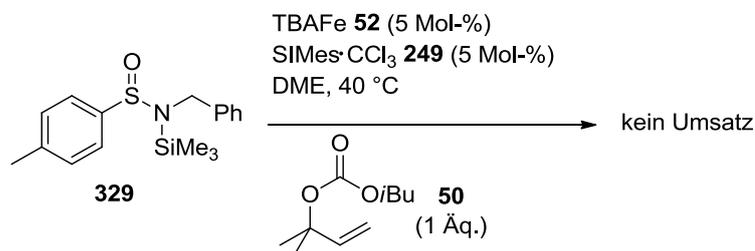
Tabelle 6.2 Versuche zur Allylierung von Sulfinamiden mit vorheriger Deprotonierung

Eintrag ^a	R =	Lösungsmittel	Ligand	Base	T / °C	Ergebnis
1 ^b	Bn 326	MTBE	 58	<i>n</i> BuLi	80	voller Umsatz an 50 , keine Allylierung
2 ^b	Bn 326	1,4-Dioxan	 58	NaH	80	voller Umsatz an 50 , keine Allylierung
3	Bn 326	THF	PPh ₃ 49	NaH, 18C6	80	voller Umsatz an 50 , keine Allylierung
4 ^c	Bn 326	DME	SIMes·CCl ₃ 249	NaH, 18C6	40	voller Umsatz an 50 , Spuren an Produkt 332
5 ^b	<i>t</i> Bu 328	MTBE	SIMes·PF ₆ 54	NaH	80	keine Allylierung
6 ^b	<i>t</i> Bu 328	MTBE	SIMes·PF ₆ 54	<i>n</i> BuLi	80	keine Allylierung

^a Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab mit Carbonat **50** (0.5 mmol), TBAFe **52** (5 Mol-%) und Ligand (5 Mol-%) im angegebenen Lösungsmittel (0.5 ml) durchgeführt. Sulfinamid wurde vorher mit Base (0.5 mmol) in THF (1 ml) deprotoniert. ^b Ligand mit KO^tAm bei 80 °C freigesetzt. ^c Ligand thermisch in einer Mikrowellenapparatur bei 80 °C freigesetzt.

Die hier erhaltenen komplexen Produktgemische könnten an einer zu großen Reaktivität des anionischen Amid-Stickstoffatoms liegen, welches vielfältige Nebenreaktionen eingehen könnte. Daher wurde versucht, durch eine Schutzgruppe, welche unter den leicht basischen Reaktionsbedingungen kontinuierlich abgespalten werden würde, ein reaktives System mit

geringen Mengen an reaktivem Nucleophil zu erhalten. Der Amid-Stickstoff wurde mit einer Trimethylsilylgruppe geschützt, welche durch *iso*-Butanolat, entstanden aus der Abgangsgruppe des Allylcarbonats, abgespalten werden sollte (Schema 6.8).



Schema 6.8 Versuch der Allylierung eines TMS-geschützten Sulfinamids

Auch in diesem System konnte kein Sulfoximin detektiert werden. Als einziges Reaktionsprodukt wurden geringe Mengen an entschütztem Sulfinamid gefunden. Ein Umsatz des Allylcarbonats wurde nicht beobachtet.

Ein weiterer Versuch, Sulfinamide in situ freizusetzen, indem diese analog zur salzfreien Sulfonierung an einen Donor angebracht werden, scheiterte an der Darstellung der Sulfinamiddonoren (siehe Kap. 6.2).

6.4 Zusammenfassung

Leider gelang es im vorliegenden Kapitel nicht, analog zur allylischen Sulfonierung eine allylische Sulfoximinierung zu entwickeln. Nicht deprotonierte Sulfinamide zeigten sich als zu unreaktiv, deprotonierte Sulfinamide als so reaktiv, dass zahlreiche Nebenreaktionen eine selektive Allylierung verhinderten. Auch eine in situ-Freisetzung der gewünschten Nucleophile gelang nicht.

7 Substituierte Allyl-Eisen-Komplexe und ihre Anwendung als Katalysatoren in der allylischen Sulfonierung

Allyl-Eisen-Komplexe sind wohldefinierte und isolierbare Organometallverbindungen. Stöchiometrisch eingesetzt erwiesen sich $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})$ -Komplexe als wertvolle Reagenzien, u.a. in der Synthese chiraler Moleküle ausgehend von chiralen Eisenkomplexen (siehe Kap. 1.2.2). Für die Eisen-katalysierte, allylische Substitution werden sie als katalytisch aktive Spezies im Katalysekreislauf angenommen. Eine erste katalytische Anwendung erfuhren diese definierten Komplexe in der allylischen Alkylierung^[96]. Da hierbei vergleichbare Resultate erzielt wurden wie bei der TBAFe **52**-katalysierten, allylischen Alkylierung, ist dies ein starker Hinweis, dass es sich bei diesen Komplexen tatsächlich um die Zwischenstufe in der allylischen Alkylierung handelt.

Ein CO-Ligand dieser Komplexe lässt sich leicht durch einen P-Liganden, z.B. Triphenylphosphin **49** austauschen.^[84] Dadurch wird die Stabilität des Komplexes erhöht und eine Kristallisation ermöglicht. Es lassen sich also strukturelle Eigenschaften anhand einer Röntgenstruktur ermitteln.

Um ein vertiefteres mechanistisches Verständnis der in dieser Arbeit entwickelten Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung zu gewinnen, sollten in diesem abschließenden Teil der Arbeit verschieden-substituierte Allyl-Eisen-Komplexe dargestellt und strukturell untersucht, sowie deren Einsetzbarkeit in einer katalytischen Sulfonierung, auch im Hinblick auf eine asymmetrische Sulfonierung, untersucht werden.

7.1 Synthese chiraler Allyl-Eisen-Komplexe

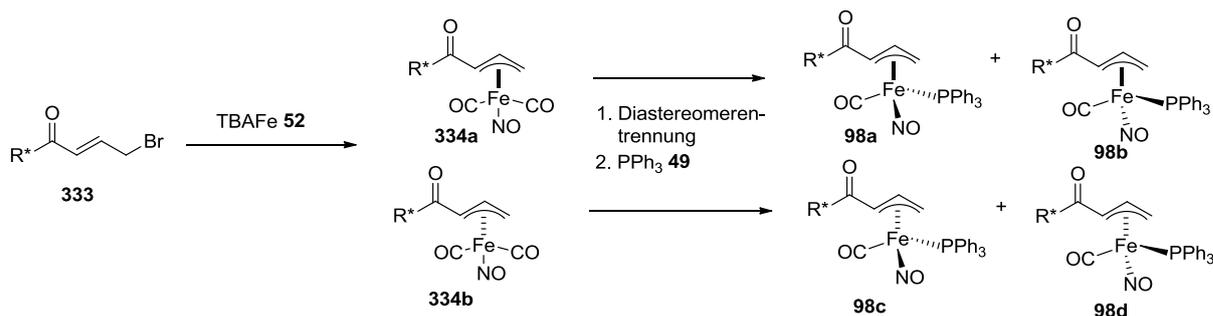
Alle bisher entwickelten TBAFe **52**-katalysierten allylischen Substitutionen liefern ausschließlich racemische Produktgemische, solange von racemischen Ausgangsmaterialien ausgegangen wird. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass im Falle der allylischen Sulfonierung die Substitution höchst stereoretentiv verläuft (vgl. Kap. 3.5 und 4.3.2). Jedoch ist es bisher noch nicht gelungen eine asymmetrische Variante der Eisen-katalysierten, allylischen Substitution zu entwickeln.

Vor diesem Hintergrund sollte versucht werden, ob ein chiraler Allyl-Eisen-Komplex in der Lage sein könnte, als Katalysator einer asymmetrischen allylischen Sulfonierung zu fungieren.

Planar chirale $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})$ -Komplexe sind literaturbekannt und wurden bereits in diastereoselektiven organischen Synthesen eingesetzt.^[84,91,92,143,144] Zur Synthese dieser Komplexe wird ein mit einem chiralen Auxiliar versehenes allylisches Bromid **333** mit TBAFe

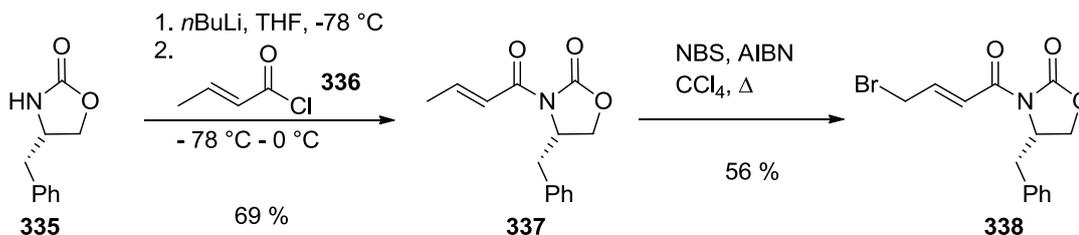
52 umgesetzt. Häufig lassen sich die erhaltenen diastereomeren Komplexe **334a/b** durch einfache Säulenchromatographie trennen.

Substituiert man einen CO-Liganden dieses planar chiralen Komplexes **334** durch einen Phosphin-Liganden, so kann man zusätzlich zur planaren Chiralität noch eine zentrale Chiralität am Eisen-Zentrum erzeugen, da dieses nun vier verschiedene Liganden besitzt. Dadurch sollten sich aus einem chiralen Allylbromid **333** vier diastereomere Allyl-Eisen-Komplexe **98a-d** erzeugen lassen (Schema 7.1).



Schema 7.1 Darstellung von vier chiralen Allyl-Eisen-Komplexen aus einem chiralen Allylbromid

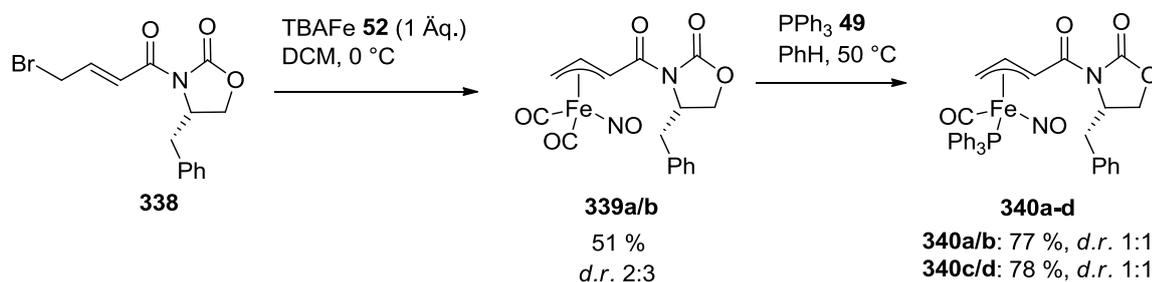
Zur Synthese einer solchen Gruppe chiraler Eisenkomplexe wurde zuerst ein chirales Allylbromid **338** dargestellt (Schema 7.2). Dazu wurde aus Oxazolidinon **335** und Crotonsäurechlorid **336** ein chirales Imid **337** dargestellt. Dieses wurde dann in einer radikalischen Bromierung mit NBS in allylischer Position bromiert.



Schema 7.2 Darstellung des chiralen Allylbromids **338**

Das erhaltene chirale Allylbromid **338** wurde anschließend mit TBAFe **52** zur Reaktion gebracht. Es wurde ein 2:3-Diastereomengemisch der beiden chiralen Allyl-Eisen-Komplexe **339a/b** erhalten. Erfreulicherweise ließen sich diese durch eine Säulenchromatographie unter Stickstoffatmosphäre trennen. Aufgrund der Empfindlichkeit der Allyl-Eisen-Komplexe **339a/b** wurde direkt ein Ligandenaustausch mit Triphenylphosphin **49** vorgenommen, um die stabileren Phosphin-substituierten Allyl-Eisen-Komplexe **340a-d** zu erhalten (Schema 7.3). Auch in diesem Fall konnten die Komplexe als 1:1-Diastereomengemische in guter Ausbeute erhalten werden. Eine Trennung per Säulenchromatographie gelang ebenfalls. Leider konnte eine Zuordnung der absoluten

Konfiguration der vier Komplexe nicht erreicht werden, da keine Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten.



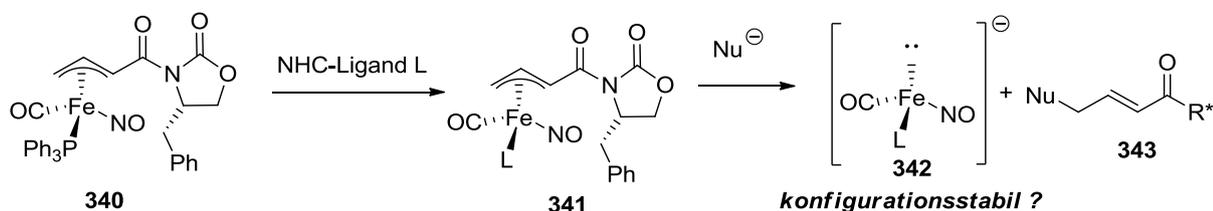
Schema 7.3 Synthese der chiralen Phosphin-substituierten Allylkomplexe **340a-d**

7.2 Einsatz chiraler Allyl-Eisen-Komplexe in der asymmetrischen allylischen Sulfonierung

Aus der Literatur ist bekannt, dass Allyl-Eisen-Komplexe eine hohe Stabilität der Konfiguration bezüglich der planaren Chiralität bis 80 °C^[84] bzw. der zentralen Chiralität am Eisen bis 120 °C^[90] besitzen. Bei einem Einsatz der chiralen Allylkomplexe **340a-d** bei 80 °C sollte die Konfiguration der Komplexe also erhalten bleiben.

Aus der allylischen Alkylierung ist bekannt, dass unsubstituierte Allyl-Eisen-Komplexe die Reaktion katalysieren können, Phosphin-substituierte Allyl-Eisen-Komplexe jedoch katalytisch inaktiv sind. Eine Reaktivierung der katalytischen Aktivität konnte allerdings durch Zugabe eines NHC-Liganden erreicht werden.^[96]

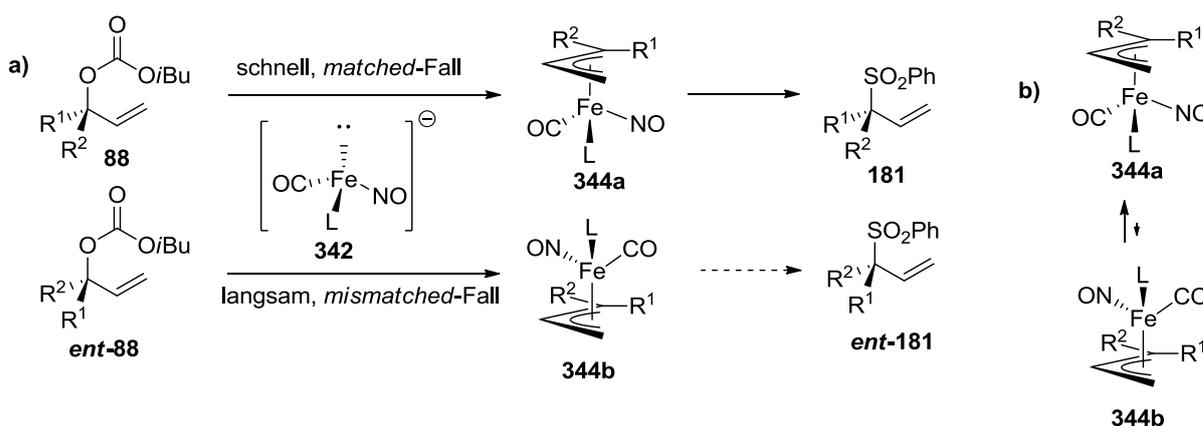
Auf der Basis dieser Ergebnisse sollte eine asymmetrische allylische Sulfonierung nun davon abhängen, ob ein im ersten Katalysezyklus freigesetzter Ferratkomplex **342** seine Konfiguration behält oder racemisiert (Schema 7.4).



Schema 7.4 Beginn einer asymmetrischen allylischen Sulfonierung unter Bildung eines Ferrats **342**

Zusätzlich hängt der Erfolg einer solchen Reaktion davon ab, wie stereoselektiv der zugesetzte NHC-Ligand den Phosphin- oder einen anderen Liganden bei der Reaktivierung substituiert. Der Mechanismus hierfür ist bis heute noch unklar.

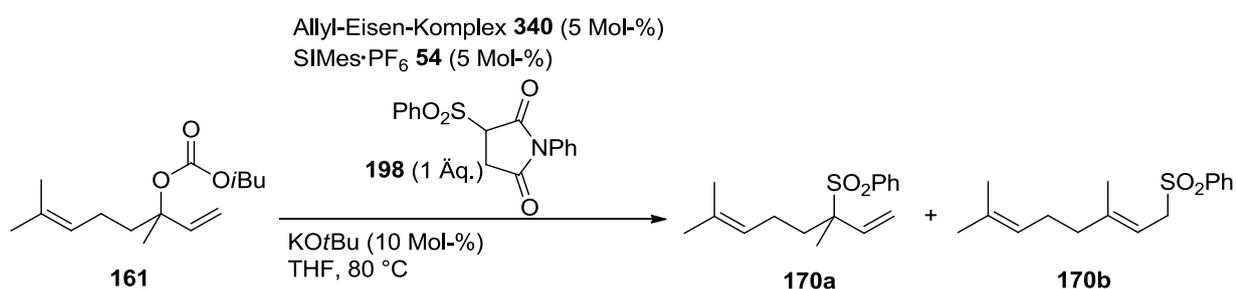
Um ein nicht-racemisches Produkt aus der Sulfonierung zu erhalten, müsste schließlich entweder ein Enantiomer des eingesetzten Allylcarbonats bevorzugt mit dem chiralen Ferrat **342** reagieren (*matched*-Situation), sodass es zu einer kinetischen-Racematspaltung kommen würde (Schema 7.5a). Sollte dies nicht der Fall sein, so müsste das Eisenatom des entstehenden Allyl-Eisen-Komplexes in der Lage sein, um den Allylliganden zu rotieren, wenn ein Enantiomerenüberschuss erhalten werden soll (Schema 7.5b). Dies ist aufgrund der hohen Stabilität bezüglich der Konfiguration der planaren Chiralität jedoch unwahrscheinlich.



Schema 7.5 Möglichkeiten einer enantioselektiven Sulfonierung: a) kinetische Racematspaltung, b) Umwandlung diastereomerer Allyl-Eisen-Komplexe in situ

Als Testreaktion wurde schließlich racemisches Linalylcarbonat **161** mit Sulfinatdonor **198** in Anwesenheit jeweils eines der vier diastereomeren Phosphin-substituierten Allyl-Eisen-Komplexe **340**, welche mit SIMes (erzeugt aus SIMes·PF₆ **54**) aktiviert wurden, umgesetzt (Tabelle 7.1). Um erste Mengen an Nucleophil zu generieren, wurde noch katalytisch Kalium-*tert*-butanolat zugesetzt.

Es zeigte sich, dass keiner der vier diastereomeren Allyl-Eisen-Komplexe **340** in der Lage ist, einen Enantiomerenüberschuss zu bewirken. Obwohl die Reaktionen vor Erreichen eines vollen Umsatzes abgebrochen wurden, konnte nur ein racemisches Gemisch isoliert werden. Die Möglichkeit einer kinetischen Racematspaltung ergibt sich damit nicht. Offensichtlich ist auch die Konfigurationsstabilität der Allyl-Eisen-Komplexe **340** zu hoch bzw. die Konfigurationsstabilität der intermediär gebildeten Ferrate **342** zu gering um selektiv ein Sulfonierungsprodukt bilden zu können. Trotz der nicht erreichten asymmetrischen Sulfonierung konnte mit diesem Beispiel gezeigt werden, dass Phosphin-substituierte Allyl-Eisen-Komplexe als Katalysatoren auch in der allylischen Sulfonierung mit Sulfinatdonoren eingesetzt werden können.

Tabelle 7.1 Versuche zur asymmetrischen Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung

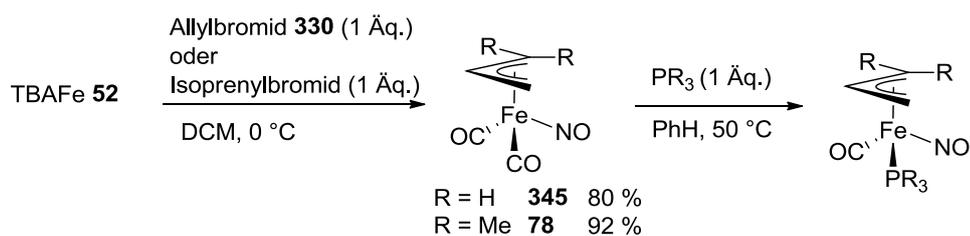
Eintrag ^a	Komplex	170a : 170b ^b	Ausbeute / % ^c	ee (170a) / % ^d
1	340a	44 : 56	53	0
2	340b	48 : 52	22	0
3	340c	44 : 56	30	0
4	340d	45 : 55	34	0

^a Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab mit Sulfinatdonor **198** (0.5 mmol), Komplex **340** (5 Mol-%), SIMes (5 Mol-%, erzeugt aus SIMes·PF₆ **54** mit KOtBu (6 Mol-%) bei RT) und KOtBu (10 Mol-%) in THF bei 80 °C durchgeführt. ^b Bestimmt durch ¹H NMR-Integration des Rohgemischs. ^c Isolierte Ausbeute. ^d Bestimmt mittels chiraler HPLC.

7.3 Synthese verschiedener substituierter Allyl-Eisen-Komplexe

Nachdem im vorigen Kapitel der Beweis erbracht wurde, dass Phosphin-substituierte Allyl-Eisen-Komplexe als Katalysatoren für die allylische Sulfonierung eingesetzt werden können, sollten im Folgenden verschiedene Phosphin-substituierte Allyl-Eisen-Komplexe dargestellt, kristallisiert und auf strukturelle Eigenheiten abhängig vom Phosphinligand untersucht werden.

Hierzu wurde die in Kap. 7.2 beschriebene Syntheseroute verwendet. Die unsubstituierten Allyl-Eisen-Komplexe **345** und **78** wurden durch Reaktion aus TBAFe **52** und Allyl- **330** oder Isoprenylbromid dargestellt. Der CO-Phosphin-Ligandenaustausch wurde bei 50 °C in Benzol mit äquimolaren Mengen an Phosphinligand durchgeführt (Tabelle 7.2).

Tabelle 7.2 Darstellung Phosphin-substituierter Allyl-Eisen-Komplexe

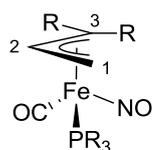
Eintrag	R =	Ligand	Ausbeute / % (Komplex) ^a	Verhältnis der Diastereomere ^b
1	H	PPh ₃ 49	64 (348)	-
2	Me	PPh ₃ 49	33 (349)	84 : 16
3	Me	PCyPh ₂ 346	28 (350)	84 : 16
4	Me	PCy ₂ Ph 347	25 (351)	90 : 10
5	Me	PCy ₃ 143	22 (352)	82 : 18
6	Me	P(<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄) ₃ 139	36 (353)	84 : 16
7	Me	P(<i>p</i> -F-C ₆ H ₄) ₃ 142	18 (354)	85 : 15
8	Me	P(<i>p</i> -OMe-C ₆ H ₄) ₃ 140	37 (355)	83 : 17

^a Isolierte Ausbeute. ^b Bestimmt durch ¹H NMR-Integration.

Da die Phosphin-substituierten Allyl-Eisen-Komplexe ausgehend von Isoprenylbromid **349-355** neben einer zentralen Chiralität am Metallzentrum auch eine planare Chiralität besitzen, entstehen diese als diastereomere Komplexe.^[84] Das Verhältnis der Diastereomere ist jeweils in Tabelle 7.2 angegeben.

Bei allen dargestellten Komplexen gelang es Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten (Abb. 7.1-7.4). Parameter der erhaltenen Strukturen sind in Tabelle 7.3 aufgeführt.

Tabelle 7.3 Strukturelle Daten der Phosphin-substituierten Allyl-Eisen-Komplexe



Eintrag	Ligand (Komplex)	$\angle(\text{Fe-N-O})$ / °	d (Fe-NO) / Å	d (Fe-P) / Å	d (Fe-CO) / Å	d (Fe-allyl) / Å (C1, C2, C3)
1	PPh ₃ 49 (348)	168.89(16)	1.6571(17)	2.2183(5)	1.7598(17)	2.164(2)
						2.084(2)
						2.1062(18)
2	PPh ₃ 49 (349)	165.96(14)	1.6609(15)	2.2288(5)	1.7608(18)	2.1605(17)
						2.0751(17)
						2.1698(17)
3	PCyPh ₂ 346 (350)	167.94(16)	1.6647(17)	2.2397(5)	1.755(2)	2.144(2)
						2.061(2)
						2.1775(19)
4	PCy ₂ Ph 347 (351)	169.8(4)	1.670(5)	2.2467(15)	1.739(6)	2.143(6)
						2.053(7)
						2.168(7)
5	PCy ₃ 143 (352)	167.6(4)	1.659(4)	2.2592(14)	1.760(6)	2.159(5)
						2.084(5)
						2.165(5)
6	P(<i>p</i> -Me- C ₆ H ₄) ₃ 139 (353)	166.0(2)	1.653(3)	2.2260(8)	1.746(3)	2.158(3)
						2.075(3)
						2.150(3)
7	P(<i>p</i> -F- C ₆ H ₄) ₃ 142 (354)	167.2(3)	1.650(3)	2.2096(12)	1.766(5)	2.177(4)
						2.079(4)
						2.175(4)
8	P(<i>p</i> -OMe- C ₆ H ₄) ₃ 140 (355)	165.7(2)	1.643(2)	2.2193(8)	1.762(3)	2.146(3)
						2.071(3)
						2.159(3)

Bei allen untersuchten Komplexen ist der NO-Ligand nahezu linear gebunden. Dies deutet darauf hin, dass in diesen Verbindungen ein kationischer NO-Ligand vorliegt, d.h. die Elektronendichte am Metallzentrum lokalisiert ist. Im Vergleich zum $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ -Anion, in welchem ein Winkel von 178° vorliegt,^[145] ist der NO-Ligand allerdings deutlich abgewinkelter. Dies ist vermutlich auf den Phosphin-Liganden zurückzuführen, der durch seine σ -Donor-Eigenschaften Elektronendichte auf das Metallzentrum verschiebt, welches wiederum durch π -Rückbindung Elektronendichte an den NO-Liganden abgeben kann. Im Vergleich zum Triscarbonylnitrosyl-Anion mit vier π -Akzeptorliganden liegen hier nur zwei starke Akzeptorliganden vor, es wird also mehr Elektronendichte auf die Akzeptorliganden verschoben. Dies macht sich auch in einer leichten Abwinkelung des CO-Liganden bemerkbar, der in Komplex **349** einen Winkel von 175° aufweist gegenüber 179° im Triscarbonylnitrosyl-Anion.

Generell unterscheiden sich die untersuchten Komplexe kaum in ihrer Struktur, Bindungslängen und auch Winkel liegen in einem ähnlichen Rahmen. Der Phosphin-Ligand übt also nur einen geringen Einfluss aus. Bezüglich der Fe-P-Bindungslänge kann man erkennen, dass diese mit sterisch wachsendem Anspruch des Phosphin-Liganden zunimmt (Tabelle 7.3, Einträge 2-5). Ein elektronischer Einfluss ist nicht zu beobachten. Selbiges gilt für die Fe-CO-Abstände. Der Isoprenyl-Ligand ist meist relativ symmetrisch gebunden. Der kürzeste Abstand wird zwischen Fe und C(2) beobachtet. Im Falle von Komplexen mit Phosphinen mit drei gleichen Resten besitzen C(1) und C(3) relativ ähnliche Abstände zum Fe-Atom. In der Reihe PPh_3 nach PCy_3 vergrößert sich die Differenz dieser Abstände zuerst, bevor sie wieder abnimmt (**349**: $\Delta = 0.009$, **350**: $\Delta = 0.034$, **351**: $\Delta = 0.025$, **352**: $\Delta = 0.006$). Ein unsymmetrisch substituiertes Phosphin hat offenbar einen Einfluss auf die Bindungslängen zwischen Fe-C(1) und Fe-C(3). Alle Komplexe liegen zudem in der festen Phase in einer *endo*-Konformation vor, d.h. das H-Atom an C(2) und der NO-Ligand stehen *anti* zueinander, weisen also in entgegengesetzte Richtungen. Nimmt man an, dass die Bindung des eigentlich tridentaten Allyl-Liganden nur über C(1) und C(3) erfolgt, so ergibt sich als Koordinationspolyeder eine verzerrte trigonale Bipyramide. Die axialen Positionen nehmen hierbei aufgrund des höchsten sterischen Anspruchs der Phosphin-Ligand und C(3) des Allylliganden ein. Da der Allylligand sowohl eine axiale als auch eine äquatoriale Position einnimmt, ergibt sich aufgrund des kleinen Bisswinkels des formal bidentaten Allylliganden ein Winkel P-Fe-C(3) zwischen 143° in **350** und 155° in **352** was eine Verzerrung der trigonalen Bipyramide zur Folge hat (vgl. ideale trigonale Bipyramide 180°).^[90]

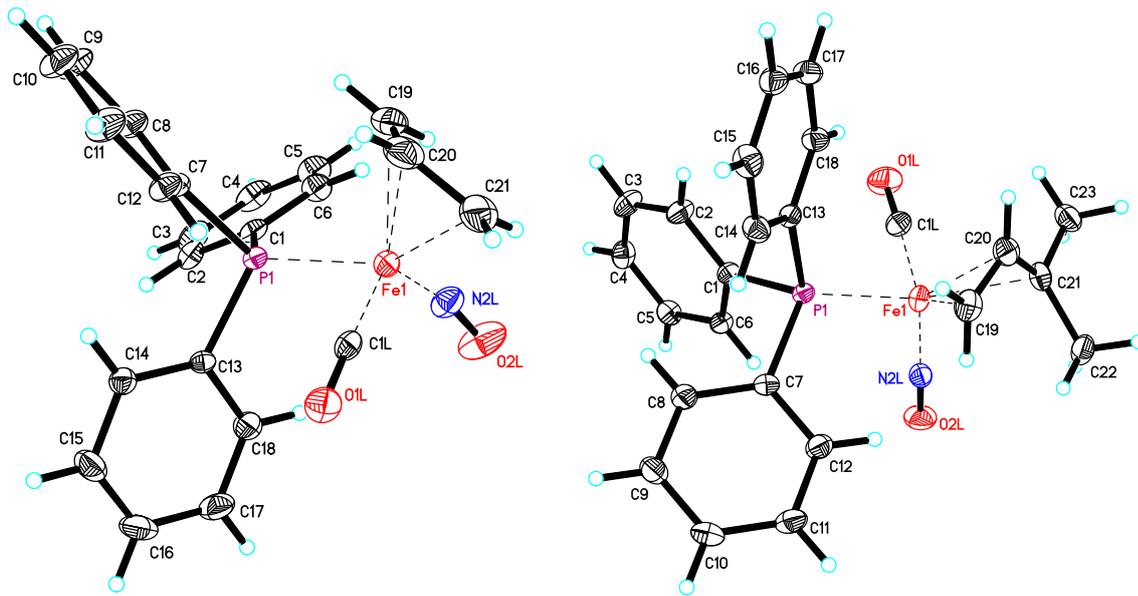


Abb. 7.1 Kristallstrukturen von 348 und 349

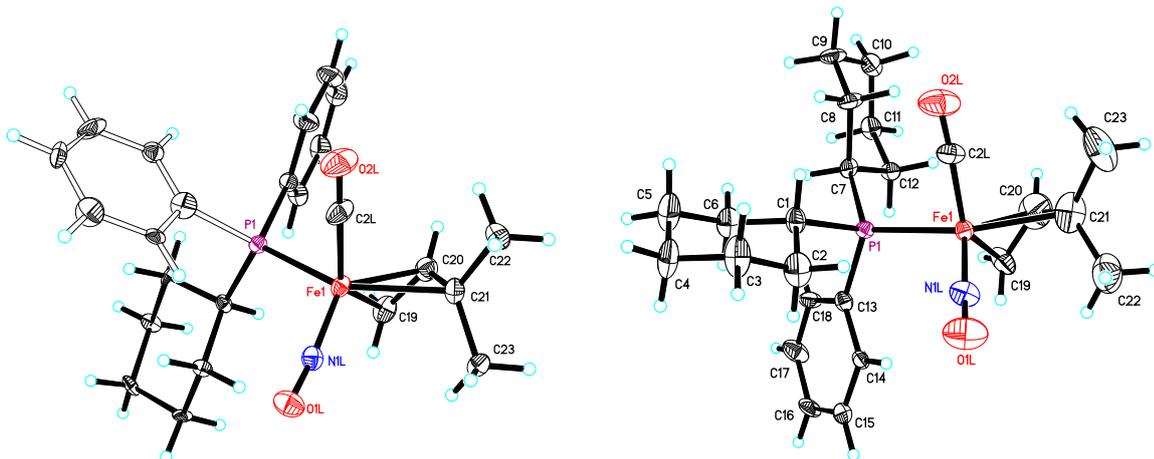


Abb. 7.2 Kristallstrukturen von 350 und 351

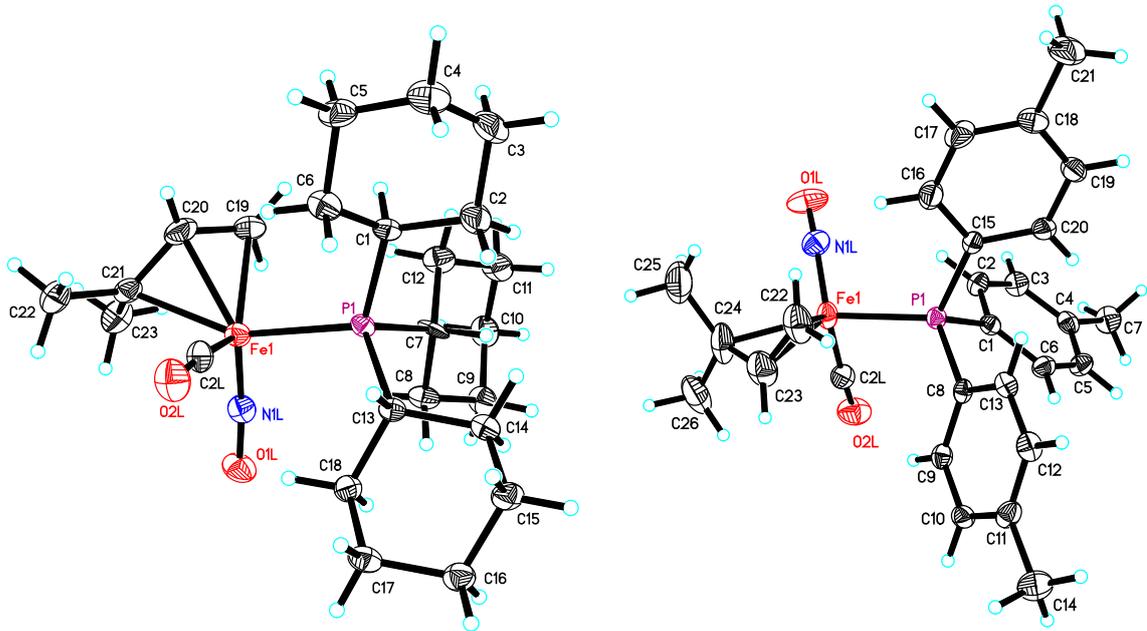


Abb. 7.3 Kristallstrukturen von **352** und **353**

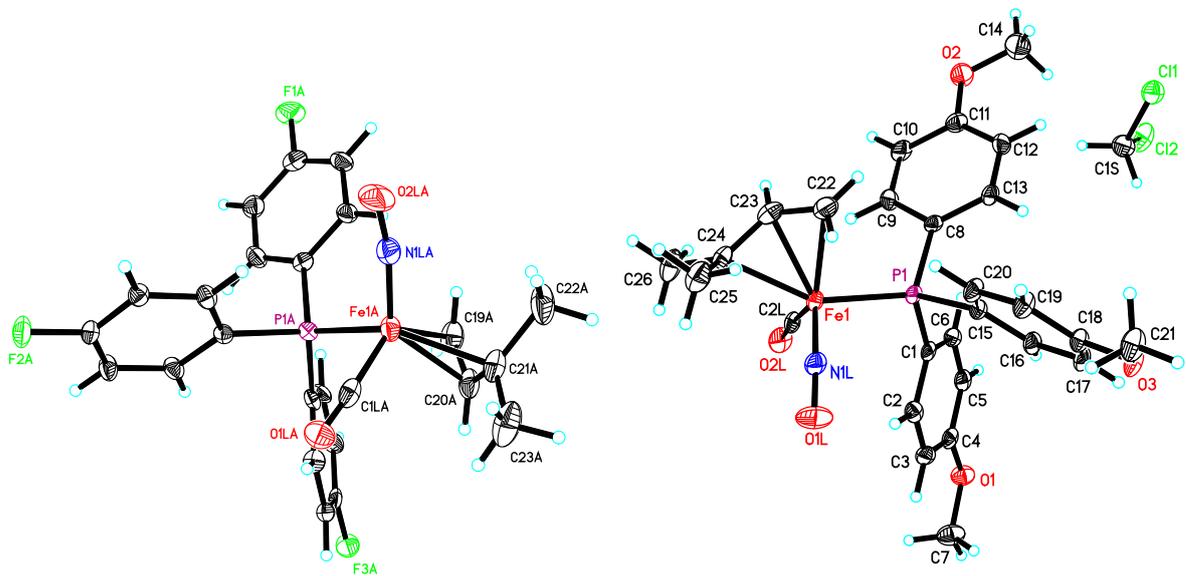
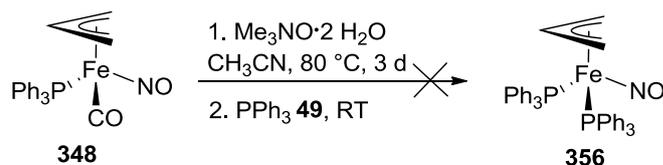


Abb. 7.4 Kristallstrukturen von **354** und **355**

Zusätzlich wurde versucht, einen SIMes-substituierten Allyl-Eisen-Komplex darzustellen. Dies gelang jedoch weder durch CO-NHC-Austausch eines Allyl-Eisen-Komplexes analog zu den Phosphinkomplexen noch durch eine Synthesestrategie aus CO-NHC-Austausch von TBAFe **52** mit anschließender Bildung eines Allylkomplexes durch Reaktion des

Intermediates mit einem Allylbromid. Jedes Mal wurden nur Allyldicarbonylnitrosyl-Eisen-Komplexe erhalten.

Der Versuch einen CO-freien Allyl-Eisen-Komplex **356** zu erhalten, verlief ebenfalls nicht erfolgreich. Ausgehend von Komplex **348** wurde versucht mit Hilfe von Trimethylamin-*N*-oxid einen Carbonyl-Liganden zu oxidieren und die freiwerdende Koordinationsstelle mit Triphenylphosphin zu besetzen. Jedoch konnten nur die Ausgangsmaterialien reisoliert werden (Schema 7.6).

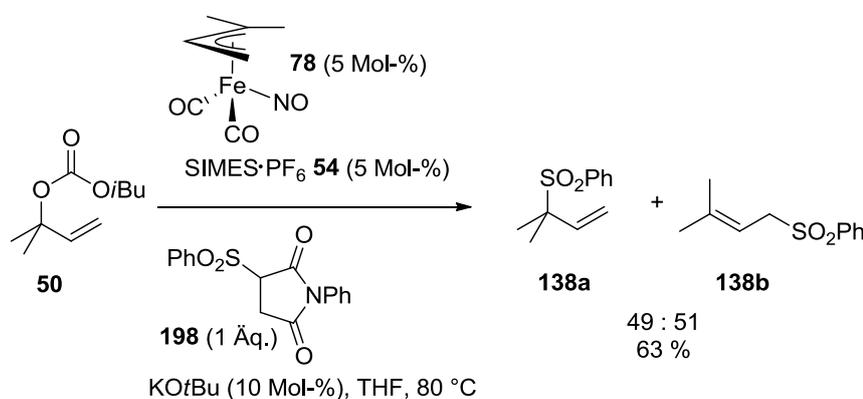


Schema 7.6 Versuch der Darstellung eines CO-freien Allyl-Eisen-Komplexes

7.4 Vergleich der Komplexe in der allylischen Sulfonierung

Wie bereits in Kap. 7.2 gezeigt, sind Phosphin-substituierte Allyl-Eisen-Komplexe nach Reaktivierung durch einen NHC-Liganden in der Lage als Katalysatoren für die allylische Sulfonierung zu fungieren. Die in Kap. 7.3 beschriebenen Allylkomplexe sollten nun auf ihre Reaktivität in der allylischen Sulfonierung untersucht werden, im Hinblick auf einen eventuellen Ligandeneffekt des Phosphinliganden.

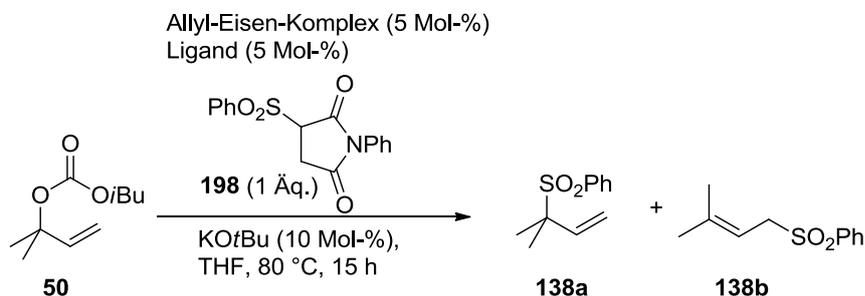
Zuerst wurde jedoch der nicht-Phosphin-substituierte Allylkomplex **78** als Katalysator eingesetzt (Schema 7.7). Die Reaktion verlief erfolgreich mit einer isolierten Ausbeute von 63 % und einer Selektivität von ca. 1:1 zwischen **138a** und **138b**. Phosphin-freie Allyl-Eisen-Komplexe können somit ebenfalls als Katalysatoren für die allylische Sulfonierung eingesetzt werden.



Schema 7.7 Allylische Sulfonierung katalysiert durch einen unsubstituierten Allyl-Eisen-Komplex **78**

Im Folgenden wurde die Reaktivität der unterschiedlich substituierten Allyl-Eisen-Komplexe **348-355** in der allylischen Sulfonierung verglichen (Tabelle 7.4).

Tabelle 7.4 Reaktivitätsvergleich unterschiedlich substituierter Allyl-Eisen-Komplexe

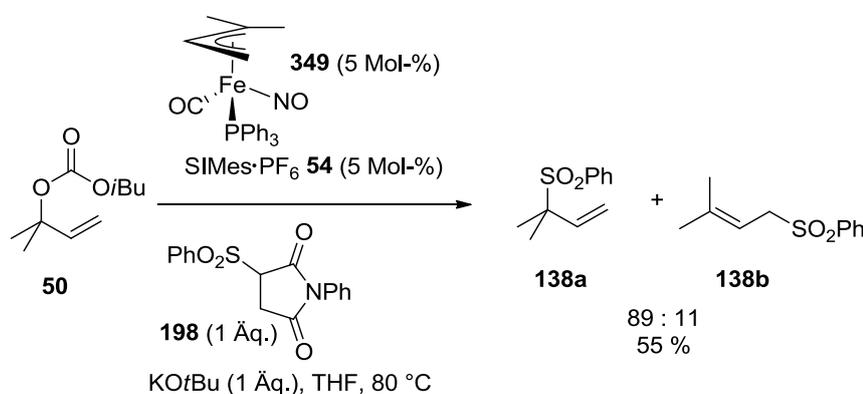


Eintrag ^a	Komplex	P =	Ligand ^b	138a : 138b ^c	Ausbeute / % ^d
1		PPh ₃ 49	SIMes·PF ₆ 54	47 : 53	70
	348				
2		PPh ₃ 49	SIMes·PF ₆ 54	49 : 51	69
	349				
3	349	PPh ₃ 49	-	-	0
4	349	PPh ₃ 49	SIMes·CCl ₃ 249	92 : 8	9
5	350	PCyPh ₂ 346	SIMes·PF ₆ 54	59 : 41	46
6	351	PCy ₂ Ph 347	SIMes·PF ₆ 54	56 : 44	65
7	352	PCy ₃ 143	SIMes·PF ₆ 54	54 : 46	57
8	353	P(<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄) ₃ 139	SIMes·PF ₆ 54	52 : 48	56
9	354	P(<i>p</i> -F-C ₆ H ₄) ₃ 142	SIMes·PF ₆ 54	50 : 50	81
10	355	P(<i>p</i> -OMe-C ₆ H ₄) ₃ 140	SIMes·PF ₆ 54	55 : 45	55

^a Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab mit Sulfinatdonor **198** (0.5 mmol), Allylkomplex (5 Mol-%), Ligand (5 Mol-%) und KOtBu (10 Mol-%) in THF (0.5 ml) bei 80 °C durchgeführt. ^b SIMes wurde entweder mit KOtBu (6 Mol-%) aus SIMes·PF₆ **54** bei Raumtemperatur oder aus SIMes·CCl₃ **249** thermisch (Mikrowelle, 80 °C) freigesetzt. ^c Bestimmt durch GC-Integration. ^d Bestimmt durch GC-Integration mit Dodecan als internem Standard.

Die Aktivität des Allyl-Eisen-Komplexes erwies sich als unabhängig vom Allylliganden (Tabelle 7.4, Einträge 1, 2). Sowohl ein Allyl- als auch ein Isoprenylrest lieferten nahezu identische Ausbeuten und Regioselektivitäten. Die Aktivität des Katalysators hängt dagegen stark vom verwendeten zugesetzten Liganden ab (Tabelle 7.4, Einträge 2-4). Ohne zugesetzten Ligand wurde kein Umsatz beobachtet, signifikante Produktbildung konnte zudem nur bei Verwendung von SIMes, welches aus dem PF_6 -Salz **54** mittels Base freigesetzt wurde, beobachtet werden. Beim Chloroform-Addukt **249** von SIMes, welcher der ideale Ligand für die TBAFe **52**-katalysierte, allylische Sulfonierung ist, wurde nur sehr wenig Produkt, dafür mit guter Regioselektivität beobachtet. Dieses Ergebnis unterstreicht erneut, dass es in der TBAFe **52**-katalysierten allylischen Sulfonierung mit SIMes· CCl_3 **249** eine andere aktive Spezies geben müsste, als einen NHC-substituierten π -Allyl-Eisen-Komplex. Beim Vergleich der verschiedenen Phosphin-substituierten Allyl-Eisen-Komplexe fällt auf, dass Komplexe mit elektronenreicheren Phosphinen überwiegend eine etwas geringere Ausbeute lieferten, während bei Komplex **354** mit einem elektronenarmen Phosphin die beste Ausbeute beobachtet wurde (Tabelle 7.4, Einträge 2, 5-10). Dies deutet darauf hin, dass bei der Bildung einer aktiven Katalysatorspezies der Phosphinligand vom Eisenzentrum abdissoziiert. Dies erfolgt umso besser, je schwächer der Ligand gebunden ist, also bei elektronenarmen Phosphinen. Die Regioselektivitäten erwiesen sich als relativ unabhängig vom Phosphinliganden, was ebenfalls für eine Phosphin-freie aktive Spezies spricht.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass sich Phosphin-substituierte Allyl-Eisen-Komplexe, welche im Gegensatz zu Phosphin-freien Allyl-Eisen-Komplexen über einen langen Zeitraum zersetzungsfrei lagern lassen, für eine allylische Sulfonierung eignen. Eine Verbesserung der Regioselektivität kann in diesem Fall durch den stöchiometrischen Einsatz an Base erreicht werden. Durch das Vorhandensein großer Mengen an freiem Nucleophil wird vermutlich ein π -Allyl-Shift unterbunden und vermehrt *ipso*-Substitutionsprodukt **138a** gebildet (Schema 7.8).



Schema 7.8 Regioselektive, allylische Sulfonierung katalysiert durch einen Phosphin-substituierten Allyl-Eisen-Komplex **349**

7.5 Zusammenfassung

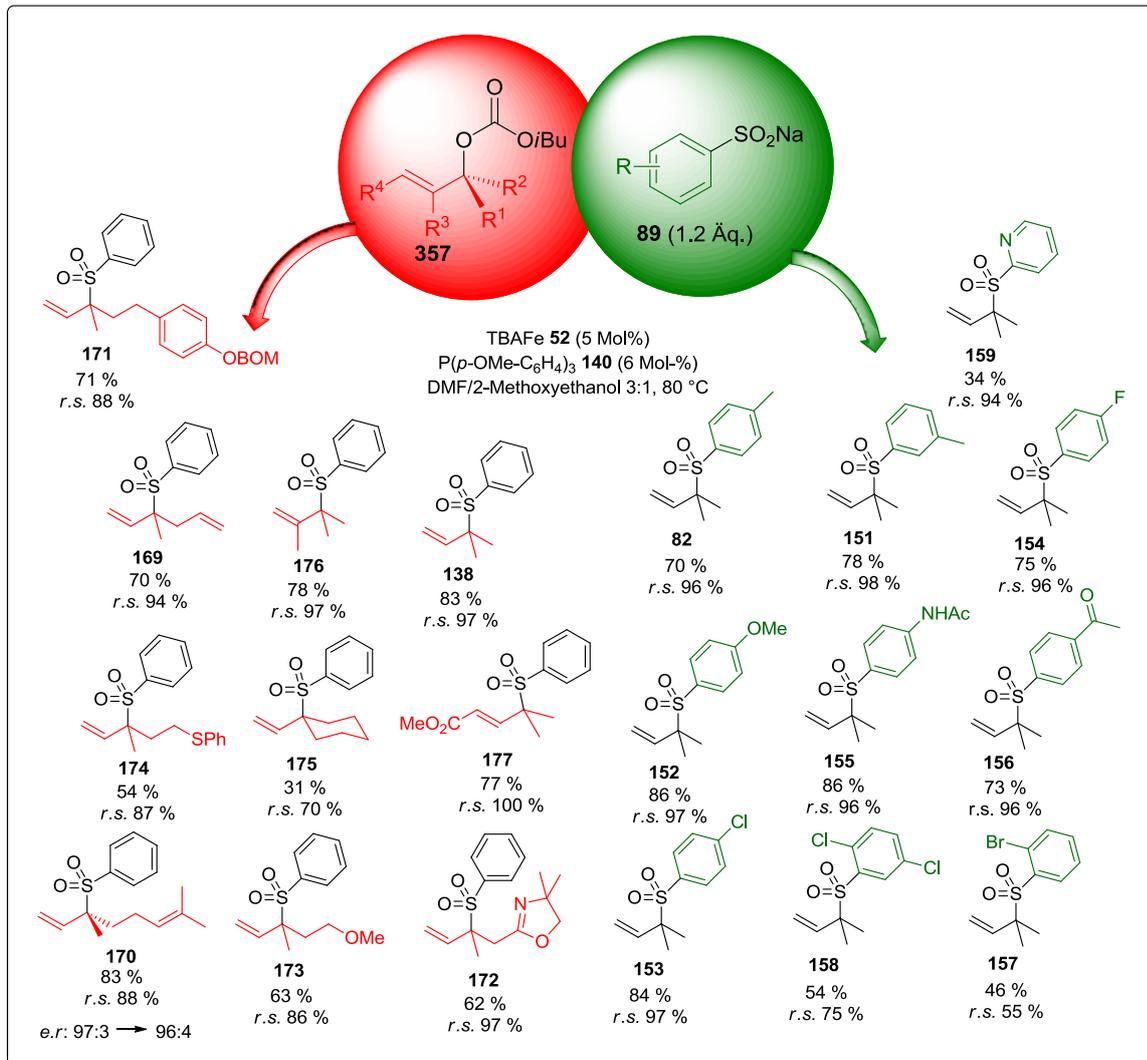
Im vorliegenden Kapitel konnte die Synthese eines Satzes von vier diastereomeren chiralen Allyl-Eisen-Komplexen gezeigt werden. Diese chiralen Allylkomplexe wurden als Katalysatoren in einer asymmetrischen allylischen Sulfonierung getestet, erwiesen sich aber als unfähig ein enantiomerenangereichertes Produkt zu liefern.

Zusätzlich wurden acht unterschiedlich Phosphin-substituierte Allyl-Eisen-Komplexe dargestellt, strukturell anhand ihrer Kristallstrukturen untersucht und auf ihre Reaktivität in der allylischen Sulfonierung getestet. Eine Aktivierung der Komplexe mit einem NHC-Liganden erwies sich als notwendig für eine katalytische Aktivität. Zudem konnte ein Phosphin-Effekt in der katalytischen Aktivität der Komplexe festgestellt werden. So reagieren Komplexe mit schwächer gebundenen Phosphinen besser als solche mit elektronenreichen, stärker gebundenen Phosphinen.

8 Zusammenfassung

Sulfone, insbesondere Allylsulfone, stellen wichtige Syntheseintermediate in der organischen Chemie dar. Die bis heute entwickelten Methoden der allylischen Sulfonierung sind jedoch weitestgehend limitiert und lassen noch Entwicklungsbedarf offen bezüglich Regioselektivität, der Übertragung funktionalisierter Sulfonylreste oder der isomerisierungsfreien Darstellung sekundärer Allylsulfone. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag daher auf der Weiterentwicklung der Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung in ein breit anwendbares Protokoll und der Entwicklung von Lösungen für vorstehend genannte Probleme.

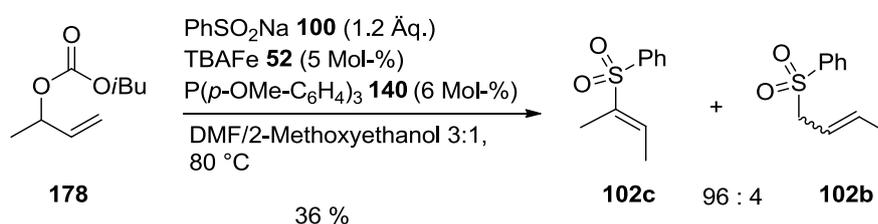
In einem ersten Schritt konnte eine regioselektive, Eisen-katalysierte, allylische Sulfonierung ausgehend von tertiären Allylcarbonaten und Natriumsulfonaten ausgearbeitet werden (Schema 8.1, vgl. Kap. 3).



Schema 8.1 Regioselektive, salzhaltige, Eisen-katalysierte allylische Sulfonierung

Die Reaktion erwies sich als breit anwendbar auf eine Reihe von aromatischen Sulfinaten, wobei mit Ausnahme von *ortho*-substituierten Sulfinaten stets sehr gute Regioselektivitäten erzielt wurden. Zusätzlich gelang auch die Allylierung eines heteroaromatischen Sulfinats. Weiterhin weist diese Methode eine hohe funktionelle Gruppentoleranz bezüglich Ethern, Thioethern, Oxazolen, Acetalen und Estern auf und verläuft unter Retention der Stereoinformation am neugebildeten Stereozentrum.

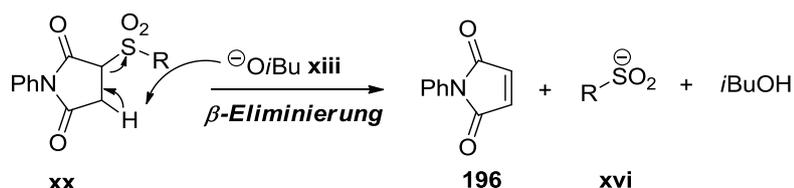
Die Methode zeigte sich allerdings limitiert auf tertiäre Allylcarbonate, da sekundäre Allylsulfone unter den Reaktionsbedingungen in die entsprechenden Vinylsulfone isomerisiert werden (Schema 8.2). Der Versuch diese Isomerisierung durch eine basenfreie Eisen-katalysierte Umlagerung von Sulfinssäureestern zu umgehen, hatte keinen Erfolg.



Schema 8.2 Isomerisierung bei Sulfonierung sekundärer Allylcarbonate

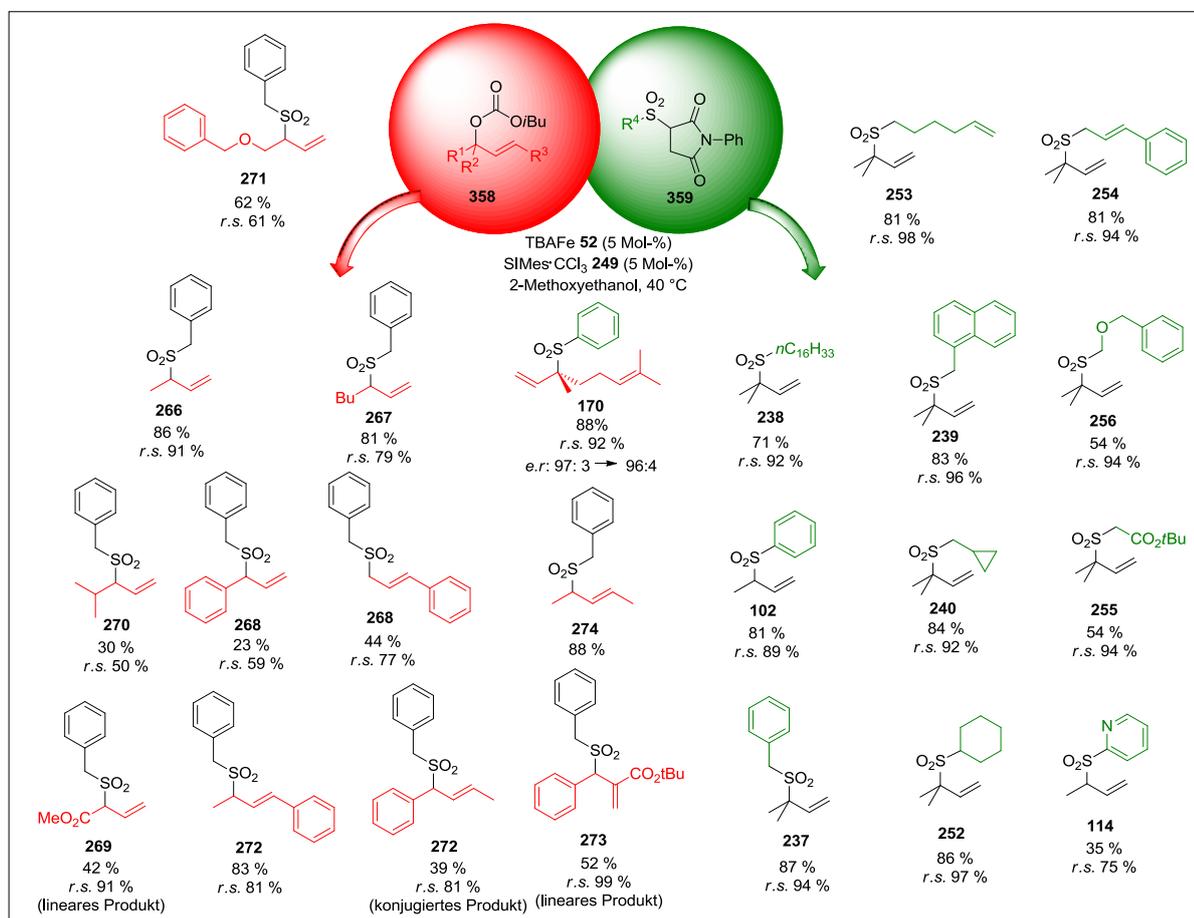
Aufgrund dieser Isomerisierungsproblematik wurde in einem zweiten Teil dieser Arbeit ein neues Protokoll der allylischen Sulfonierung ausgearbeitet, was sich auf eine Freisetzung der Sulfinat in situ aus Sulfinatdonoren stützt (vgl. Kap. 4). Dies ist ein völlig neuartiger Ansatz, da herkömmliche allylische Sulfonierungen stets von Sulfinaten als präformierten Nucleophilen ausgehen. Die aus der Abgangsgruppe des Allylcarbonats generierte Alkoholatbase bewirkt hierbei in einer β -Eliminierung die Freisetzung des Sulfinats aus dem Sulfinatdonor und wird dadurch kontinuierlich verbraucht. Die Reaktion läuft also unter salzfreien Bedingungen ab. Die Vorteile dieser Methode liegen zum einen in der Möglichkeit aufgrund der neutralen Reaktionsbedingungen sekundäre Allylcarbonate isomerisierungsfrei zu sulfonieren. Zum anderen sind durch die einfache Zugänglichkeit der Sulfinatdonoren funktionalisierte Sulfinat, welche als isolierte Sulfinat nur schwer darstellbar sind, einsetzbar.

Mit dem optimierten System aus TBAFe **52** und dem Chloroform-Addukt des SIMes-Liganden SIMes-CCl₃ **249** lassen sich sekundäre Allylcarbonate bei Temperaturen von 40 °C sulfonieren. Als Sulfinatdonor erwiesen sich α -Sulfonylsuccinimide als optimale Reagenzien (Schema 8.3).



Schema 8.3 Prinzip der Sulfinitfreisetzung aus α -Sulfonylsuccinimiden

Auch in dieser Reaktion konnte gezeigt werden, dass die Sulfonierung unter Retention der Stereoinformation verläuft. Zudem werden ebenso wie in der salzhaltigen Sulfonierung eine Reihe an funktionellen Gruppen wie Ether, Ester, gespannte Carbocyclen und auch Doppelbindungen toleriert. Zum ersten Mal gelang hierbei auch eine komplett isomerisierungsfreie Übertragung eines heteroaromatischen Sulfinats (Schema 8.4).

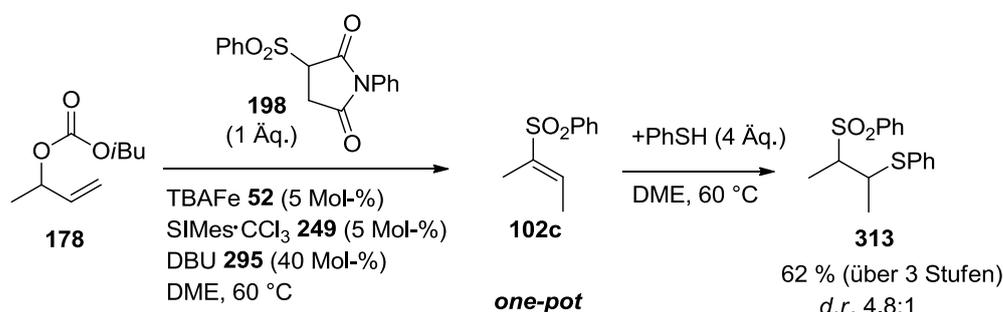


Schema 8.4 Regioselektive, salzfreie, Eisen-katalysierte allylische Sulfonierung

Versuche zur Rückgewinnung der Maleimide als Trägermoleküle für Sulfinate durch Immobilisierung auf magnetischen Nanopartikeln oder durch einfache Reisolierung aus dem Reaktionsgemisch scheiterten jedoch (vgl. Kap. 4.3.3).

Zusätzlich konnte eine als Nebenreaktion in der allylischen Sulfonierung entdeckte Eisen-katalysierte Aldolkondensation ausgearbeitet werden (vgl. Kap. 4.4). Mit dieser Reaktion

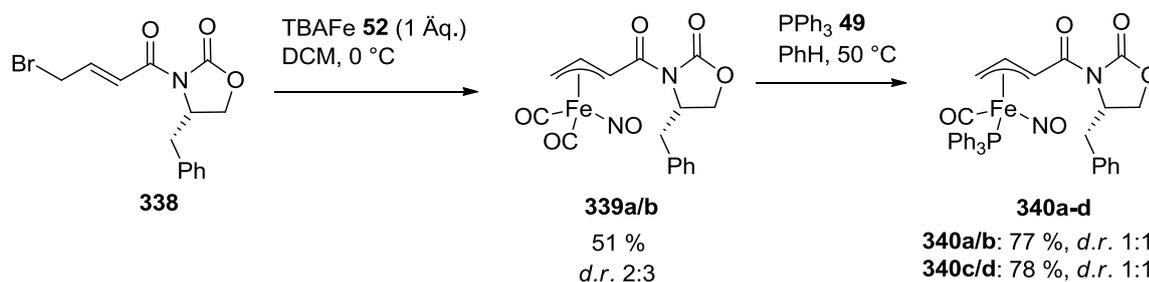
Zusätzlich konnte als dritte Reaktion eine Thia-Michael-Reaktion an diese Reaktionssequenz angeschlossen werden, sodass Thioethersulfon **313** in einer Eintopfsynthese über drei Stufen in guter Ausbeute erhalten wurde (Schema 8.7).



Schema 8.7 Eintopfsynthese aus allylischer-Sulfonierung-Isomerisierung-Michael-Addition

Aufbauend auf die erfolgreich ausgearbeitete allylische Sulfonierung sollte zusätzlich versucht werden, diese Reaktion auf die weitere Substratklasse der Sulfoximine zu erweitern (vgl. Kap. 6). Durch Allylierung von Sulfinamiden wären diese im Falle einer S-Allylierung zugänglich. Zwar konnte gezeigt werden, dass eine unkatalysierte Allylierung in der Tat am Schwefel erfolgt, jedoch konnte durch TBAFe **52** keine Allylierung mittels Allylcarbonaten vermittelt werden. Die Versuche scheiterten hauptsächlich an der zu großen Basizität des Sulfinamid-N-Atoms.

Im letzten Teil der Arbeit wurde versucht eine asymmetrische Sulfonierung von Allylcarbonaten zu erreichen (vgl. Kap. 7.1 und 7.2). Dazu wurde ein Satz von vier diastereomeren chiralen Phosphin-substituierten Allyl-Eisen-Komplexen **340** dargestellt und auf ihre Fähigkeit eine asymmetrische Induktion zu bewirken untersucht (Schema 8.8).



Schema 8.8 Synthese der chiralen Phosphin-substituierten Allylkomplexe **340a-d**

Obwohl sich die Komplexe mit einem NHC-Liganden für eine Sulfonierung aktivieren ließen, konnte keine asymmetrische Induktion erreicht werden.

Weiterhin wurde eine Reihe mit unterschiedlichen Phosphinen-substituierter Allyl-Eisen-Komplexe synthetisiert, kristallisiert und anhand der erhaltenen Röntgenstrukturen analysiert (Abb. 8.1, vgl. Kap. 7.3). Daran ließ sich feststellen, dass der Phosphin-Ligand nur einen

geringen Einfluss auf die Struktur des Allylkomplexes ausübt. Die Komplexe besitzen eine verzerrt trigonal-bipyramidale Anordnung. NO-Liganden sind nur leicht gewinkelt, was weiterhin auf einen kationischen Charakter des NO-Liganden hindeutet. Jedoch befindet sich hier bereits mehr Elektronendichte am Stickstoff des NO als im Triscarbonylnitrosyl-Anion.

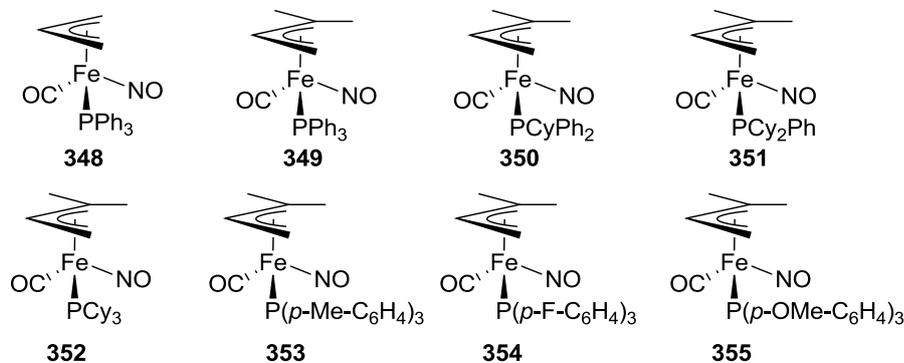


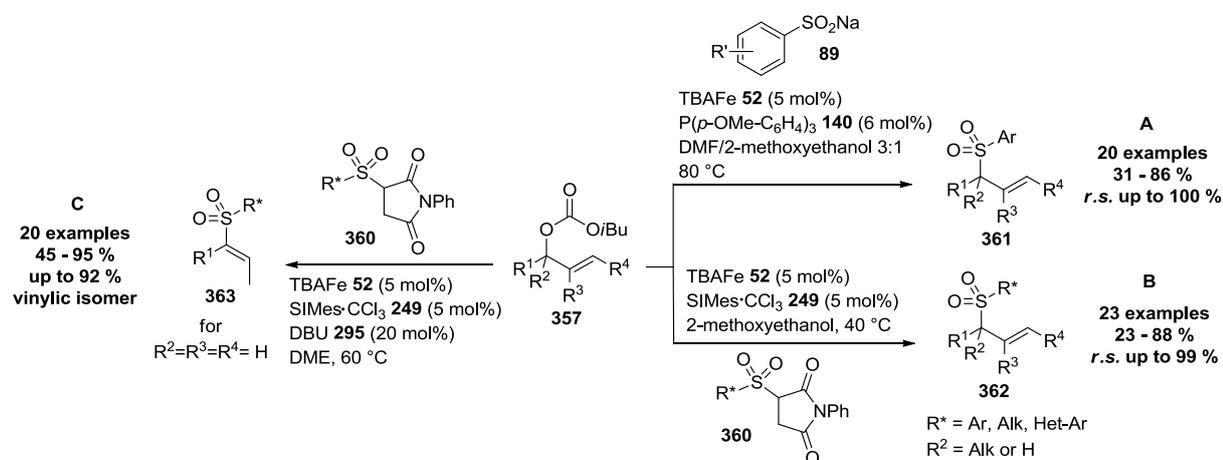
Abb. 8.1 Untersuchte Phosphin-substituierte Allyl-Eisen-Komplexe

Versuche, CO-freie oder SIMes-substituierte Allylkomplexe zugänglich zu machen, scheiterten.

Die dargestellten Phosphin-substituierten Allyl-Eisen-Komplexe wurden schließlich als Katalysatoren in der allylischen Sulfonierung eingesetzt und in ihrer Aktivität verglichen (vgl. Kap. 7.4). Eine Aktivierung der Komplexe mit einem NHC-Liganden erwies sich als notwendig. Die Komplexe weisen in ihrer Aktivität einen Phosphin-Effekt auf. Komplexe mit elektronenarmen Phosphinen wie **354** zeigten eine bessere Reaktivität als solche mit elektronenreichen Phosphinliganden. Dies weist auf ein Abdissoziieren des Phosphins zur Bildung der katalytisch aktiven Spezies hin.

9 Summary

Sulfones, especially allylic sulfones, are valuable intermediates in organic synthesis. Until now, methods for allylic sulfonation still suffer some limitations and leave space for further development concerning regioselectivity, transfer of functionalized sulfonyl moieties or the isomerization-free preparation of secondary allylic sulfones. Thus, in the present work the development of various iron-catalyzed sulfonation methods is described with the goals of expanding the scope of sulfinate nucleophiles towards aliphatic, heteroaromatic and functionalized nucleophiles and controlling the π -bond-isomerization of secondary allylic sulfones (scheme 9.1).

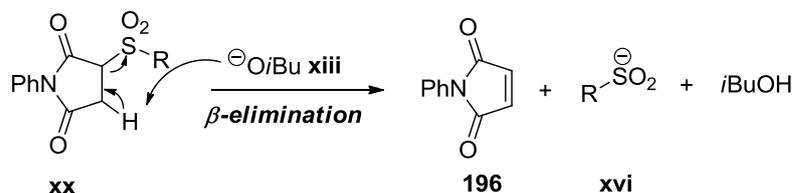


Scheme 9.1 Sulfonation methods developed in this dissertation

As a first protocol the regioselective iron-catalyzed allylic sulfonation of tertiary allylic carbonates with aryl sulfonates was developed (scheme 9.1, A). This reaction was shown to proceed with retention of configuration (cf. chapter 3) and showed a broad substrate scope and functional group tolerance. Nevertheless this method proved to be limited to tertiary allylic carbonates, as secondary allylic sulfones underwent π -bond-isomerization into the corresponding vinylic sulfones under the reaction conditions. An attempt to circumvent this isomerization through a base-free iron-catalyzed rearrangement of sulfonic acid esters was not successful.

The problem of π -bond-isomerization was addressed in a completely new access to allylic sulfones by a salt-free iron-catalyzed allylic sulfonation with sulfinate donors (scheme 9.1, B, cf. chapter 4). Here, the sulfinate nucleophiles are generated in situ through a base-promoted elimination reaction from the sulfinate donors. α -Sulfonyl succinimides proved to be easily accessible sulfinate donors, thus solving synthetic problems of sulfinate synthesis. With this protocol a variety of different functionalized aryl, heteroaryl or alkyl allyl sulfones

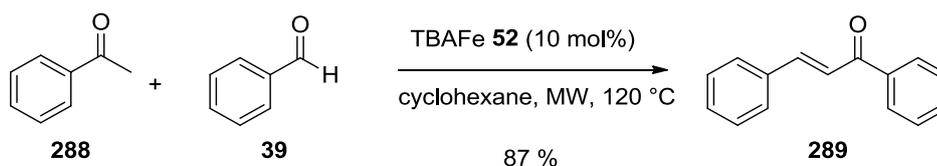
were easily prepared under mild reaction conditions without any isomerization of the double bond. Again, this reaction was shown to proceed under retention of configuration.



Schema 9.2 Principle of sulfinate generation from sulfinate donors

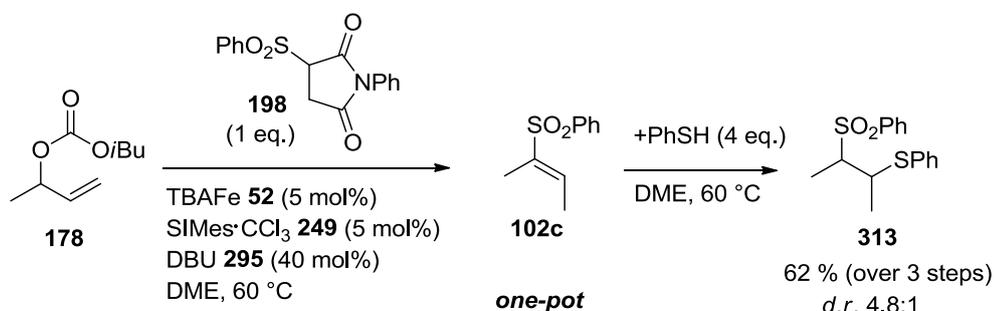
Some experiments were undertaken to recover the maleimide **196** from the reaction mixture through simple chromatographic reisolation or immobilization on magnetic beads, but all proved to be not successful due to side reactions of the carrier molecules (cf. chapter 4.3.3).

Additionally, the iron-catalyzed aldol condensation, a side reaction of the allylic sulfonation, could be optimized. Under microwave acceleration chalcone **289** could be obtained in good yield (scheme 9.3, cf. chapter 4.4).



Schema 9.3 The iron-catalyzed aldol condensation

As a further extension of this sulfonation method the iron+amine-catalyzed tandem-allylic sulfonation-isomerization was developed (scheme 9.1, C, cf. chapter 5). In a dual catalysis iron-catalyst TBAFe **52** and organocatalyst DBU **295** act as cocatalysts selectively yielding *E*-configured vinylic sulfones from secondary allylic carbonates, thus again controlling the configuration of the double bond. The reaction showed a broad functional group tolerance, but the isomerization step is limited to allylic sulfones with a monosubstituted double bond.

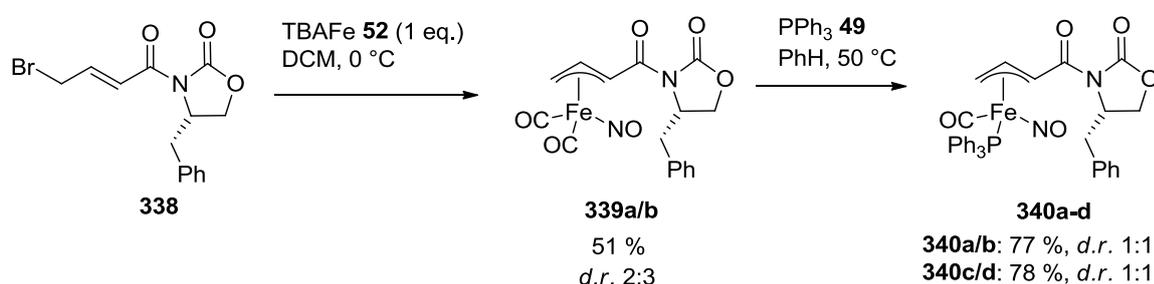


Schema 9.4 One-pot synthesis of allylic sulfonation-isomerization-Michael addition

Additionally, as a third sequential step a thia-Michael-addition could be connected to this dual catalysis. Thus thioether-sulfone **313** could be obtained one-pot in a three-step synthesis in good yield (scheme 9.4).

Experiments to develop an allylation of sulfinamides corresponding to an allylation of sulfonates failed, mostly due to the basicity of the sulfinamide N-atom (cf. chapter 6).

Furthermore, some investigations into the structure and catalytic properties of phosphine-substituted π -allyl-iron complexes in allylic sulfonations were undertaken (cf. chapter 7). A set of four chiral π -allyl-iron complexes **340** was synthesized (scheme 9.5), but proved to have no influence on the stereochemical course of the sulfonation reaction.



Scheme 9.5 Synthesis of chiral allyl iron complexes **340a-d**

A range of phosphine-substituted allyl iron complexes was synthesized, crystallized and structurally analyzed by X-ray analysis (figure 9.1). The phosphine ligand only has a small influence on the structure of the allyl complex. The coordination sphere of the complexes is trigonal bipyramidal. NO-ligands are slightly bent, still pointing to a cationic character of this ligand. The synthesized phosphine-substituted allyl-iron complexes were shown to be catalytically inactive, but reactivation with NHC-ligands created active catalysts. The activity of thus obtained catalysts depends on the electronic properties of the phosphine ligand, with complexes with electron-poor phosphines being the most active ones.

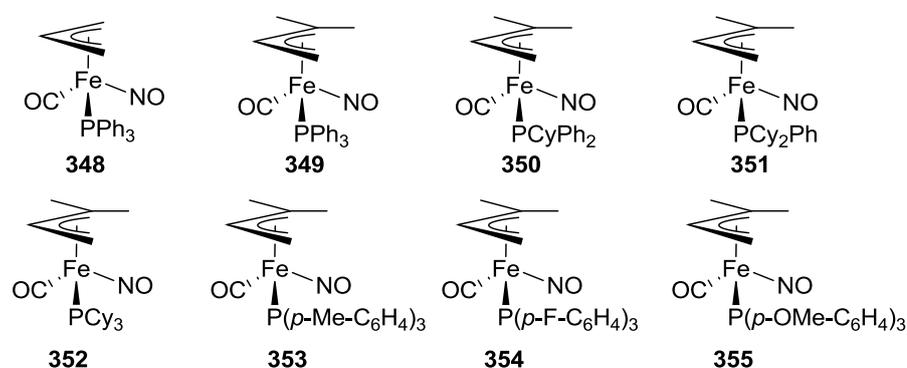


Figure 9.1 Tested allyl iron complexes

II Experimenteller Teil

10 Allgemeine Angaben

10.1 Analytik

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten *Avance 300* (300 MHz (^1H) und 75 MHz (^{13}C)) und *Avance 500* (500 MHz (^1H) und 125 MHz (^{13}C)) der Firma *Bruker* aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard ($\delta = 0$ ppm). Die Aufspaltung der Signale ist wie folgt angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), hept (Heptett), m (Multipllett), m_c (zentriertes Multipllett), br (breit).

IR-Spektren wurden auf einem *Vector 22 FT-IR Spektrometer* der Firma *Bruker* aufgenommen. Dabei wurden die Proben als Reinsubstanz in einer Golden-Gate Single Reflection ATR Messzelle vermessen. Die Messwerte sind in reziproken Wellenlängen (cm^{-1}) angegeben und für die Bandenintensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (stark), m (mittelstark), w (schwach), br (breit).

GC-MS Analysen wurden mit Hilfe eines Gaschromatographen der Firma *Hewlett-Packard 5890 SERIES II* (Trärgas: He, Säule: HP-5MS, 30 m x 0.25 mm ID, Phasendicke: 0.25 μm), der mit einem masseselektiven Detektor der Firma *Finnigan MAT* (Modell *MAT 95*) gekoppelt ist, oder mit einem GC-MS der Firma *HP* (Modell *HP6890*) aufgenommen.

Die Aufnahmen der Massenspektren erfolgten an einem Gerät der Firma *Finnigan MAT* des Typs *MAT 95* (EI und CI-Messungen) und an einem Spektrometer der Firma *BRUKER* des Typs *microTOF-Q* (ESI, APCI und hochauflösende Masse).

Die Kapillargaschromatographie wurde am *Focus GC* der Firma *Thermo Finnigan* (Trärgas: H_2 , Säule: DB1, Länge: 25 m, Phasendicke: 0.2 μm) durchgeführt. Die gemessenen Proben wurden dazu zuvor mit Hilfe einer kurzen Kieselgelsäule (Laufmittel: Ethylacetat) gereinigt. Die Bestimmung des Reaktionsumsatzes erfolgte durch Integration der entsprechenden Signale unter Verwendung von *n*-Dodecan als internem Standard.

Mikrowellenversuche wurden in einer Mikrowelle des Modells *Discover* mit Greifarm *Explorer* der Firma *CEM Corp.* durchgeführt.

Die Drehwertbestimmungen erfolgten mit Hilfe eines *Perkin Elmer 341* Polarimeters bei der Wellenlänge $\lambda = 589$ nm (Na-D-Linie).

Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktmessgerät *Stuart SMP10* in offener Kapillare gemessen. Aufgrund der Luftempfindlichkeit wurde auf eine Schmelzpunktbestimmung von Allyl-Eisen-Komplexen verzichtet.

Bei Isomergemischen von Sulfonen wurde aufgrund zu geringer Mengen auf eine Charakterisierung von Komponenten $\leq 10\%$ zumeist verzichtet.

10.2 Chromatographie

Für säulenchromatographische Trennungen wurde Kieselgel 60 (0.040-0.063 mm) der Firma *E. Merck* als stationäre Phase verwendet.

Für die analytische Dünnschichtchromatographie kamen DC-Platten (Kieselgel 60, F₂₅₄) der Firma *E. Merck* zum Einsatz. Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgte mit Hilfe folgender Reagenzien:

- a) Cer(IV)sulfat-Reagenz: 25 g Molybdänsäure
 10 g Cer(IV)sulfat
 60 ml konz. Schwefelsäure
 940 ml demin. Wasser
- b) KMnO₄-Reagenz: 2 %-ige KMnO₄-Lösung in 0.2 M Schwefelsäure

Für Trennungen mittels semi-präparativer Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) stand eine Pumpe *K-501* und ein *RI-Detektor K-2400* der Firma *Knauer* zur Verfügung, die verwendeten Säulen waren vom Typ *Eurospher 100-5 Si* (250 mm x 20 mm).

Die Enantiomerentrennung wurde mit einer analytischen HPLC der Firma *Hewlett-Packard* vom Typ 1050 (chirale Säule Chiralcel OJ der Firma *Daicel Chemical Industries Ltd.*) durchgeführt.

10.3 Reagenzien und Lösungsmittel

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *E. Merck*, *Fluka*, *Fluorochem*, *TCl* und *Sigma Aldrich* bezogen. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden ebenfalls, ausgenommen Diethylether, vor ihrer Verwendung destilliert. Zur Trocknung von Dichlormethan, *n*-Hexan, Diethylether, Toluol, Benzol und DMF wurde CaH₂ und für THF, 1,4-Dioxan und MTBE Natrium mit Benzophenon als Indikator verwendet. Alle Laufmittelzusammensetzungen sind als Volumenverhältnisse angegeben.

11 Darstellung von Allylcarbonaten

11.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

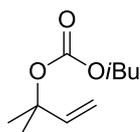
Darstellung von Allylcarbonaten (AAV1)

In einem 250 ml-Rundkolben wird eine Lösung von Methylmagnesiumchlorid (3 M in THF, 26 ml, 78 mmol, für Allylalkohole) bzw. das entsprechende Grignardreagenz RMgX (78 mmol, für Aldehyde oder Ketone) in Diethylether (120 ml) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Zu der resultierenden weißen Suspension wird dann der Allylalkohol bzw. Aldehyd oder Keton (60 mmol) in Diethylether (20 ml) langsam zugetropft. Es wird 30 Minuten bei 0 °C gerührt und anschließend die Reaktionsmischung in einen zweiten Kolben, der eine 0 °C-kalte Lösung des entsprechenden Chlorkohlensäureesters oder Anhydrids (90 mmol) in Diethylether (120 ml) enthält, überführt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wird mit ges. NH₄Cl-Lösung gequenchet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3x30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wird per Destillation oder Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Darstellung von Allylcarbonaten (AAV2)

Zu einer Lösung des Allylalkohols (20 mmol) in THF (50 ml) werden Pyridin (5.7 ml, 80 mmol) und DMAP (24.4 mg, 0.2 mmol) gegeben. Es wird auf 0 °C gekühlt und anschließend der entsprechende Chlorkohlensäureester (67 mmol) tropfenweise zugegeben. Die weiße Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser gequenchet. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3x15 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 N Salzsäure (2x10 ml), ges. NaHCO₃-Lösung (10 ml) und Wasser (10 ml) gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt durch Destillation oder Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

11.2 Darstellung von 2-Methyl-3-buten-2-yl-*iso*-butylcarbonat **50**^[77]



50

Die Darstellung von Carbonat **50** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von 2-Methyl-3-buten-2-ol (5.2 g, 60 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (12.3 g, 90 mmol). Nach Destillation werden 9.3 g (49.8 mmol, 83 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$R_f = 0.89$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Siedepunkt = 97 °C/15 Torr;

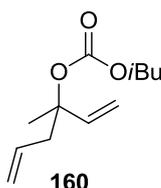
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.09$ (dd, $J = 17.6$ Hz, 1H), 5.20 (d, $J = 17.6$ Hz, 1H), 5.11 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H), 3.83 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.98 – 1.88 (m, 1H), 1.53 (s, 6H), 0.92 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 153.3$, 141.7, 113.1, 81.6, 73.0, 27.6, 26.0 (2C), 18.7 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2965$ (s), 2877 (m), 1744 (s), 1472 (s), 1398 (m), 1260 (s), 1135 (s), 1093 (s), 967 (s), 939 (m), 863 (m) cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = M^+ 186 (<1), 129 (3), 85 (9), 69 (100) [C_5H_9], 57 (38).

11.3 Darstellung von *iso*-Butyl-(3-methylhexa-1,5-dien-3-yl)carbonat **160**



160

Die Darstellung von Carbonat **160** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von Methylvinylketon **190** (1.4 g, 20 mmol), Allylmagnesiumchlorid (2 M in THF, 13 ml, 26 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (3.9 ml, 30 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Diethylether 10:1) werden 1.3 g (6 mmol, 30 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$R_f = 0.32$ (Petrolether/Ethylacetat 40:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.04$ (dd, $J = 17.5$, 10.9 Hz, 1H), 5.85 – 5.69 (m, 1H), 5.21 (d, $J = 17.5$ Hz, 1H), 5.19 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H), 5.15 – 5.11 (m, 1H), 5.11 – 5.06 (m, 1H), 3.85 (d,

$J = 6.7$ Hz, 2H), 2.67 (dd, $J = 14.1, 7.2$ Hz, 1H), 2.57 (dd, $J = 14.1, 7.2$ Hz, 1H), 2.04 – 1.88 (m, 1H), 1.54 (s, 3H), 0.93 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H) ppm;

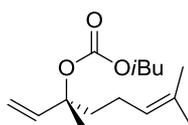
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 153.5, 140.1, 132.5, 118.8, 114.4, 83.3, 73.4, 43.8, 27.8, 23.2, 19.0$ (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3080$ (w), 2963 (m), 2877 (w), 1742 (s), 1470 (w), 1377 (m), 1244 (s), 1141 (m), 1069 (m), 972 (m), 920 (m), 862 (m), 792 (m) cm^{-1} ;

MS (CI) m/z (%) = $\text{M} + \text{NH}_4^+$ 230 (45), 189 (7), 136 (58), 112 (5), 95 (100) [C_7H_{11}], 79 (4), 71 (8), 41 (6);

HRMS berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3 + \text{NH}_4^+$: 230.1756, gefunden: 230.1772.

11.4 Darstellung von (*R*)-3,7-Dimethylocta-1,6-dien-3-yl-*iso*-butylcarbonat (*R*)-161^[96]



(*R*)-161

Die Darstellung von Carbonat (*R*)-161 erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von (*R*)-Linalool (1.5 g, 10 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (2.0 ml, 15 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Diethylether 20:1) werden 1.5 g (5.9 mmol, 59 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$R_f = 0.59$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.02$ (dd, $J = 17.6, 11.0$ Hz, 1H), 5.26 – 5.14 (m, 2H), 5.13 – 5.04 (m, 1H), 3.85 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.06 – 1.90 (m, 3H), 1.89 – 1.78 (m, 2H), 1.67 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 0.94 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) $\delta = 153.6, 141.2, 132.0, 123.6, 114.0, 84.2, 73.4, 39.5, 27.8, 25.7, 23.2, 22.3, 19.0$ (2C), 17.6 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2966$ (w), 2932 (w), 2876 (w), 1741 (s), 1454 (w), 1377 (m), 1238 (s), 1171 (m), 1078 (m), 968 (w), 924 (w) cm^{-1} ;

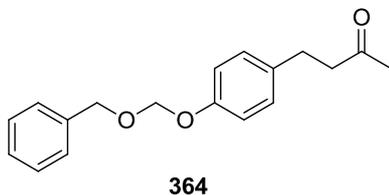
MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 136 (11), 121 (20), 105 (9), 93 (100) [C_7H_9], 79 (29), 69 (38), 53 (17);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3 + \text{Na}^+$: 277.1808, gefunden: 277.1766;

$[\alpha]_D^{20} = -5.0$ ($c = 0.74$, Aceton).

11.5 Darstellung von 5-(4-((Benzyloxy)methoxy)phenyl)-3-methylpent-1-en-3-yl-*iso*-butylcarbonat 162

11.5.1 4-(4-Benzyloxymethoxyphenyl)-butan-2-on 364^[62]



Zu einer Lösung von 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon (5.0 g, 30.5 mmol) und Di-*iso*-propylethylamin (15.1 ml, 91.5 mmol) in Dichlormethan (30 ml) wird bei 0 °C Benzyloxymethylchlorid (10.6 ml, 76.3 mmol) langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird ein bis zwei Stunden bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird zweimal mit je 30 ml ges. Ammoniumchloridlösung gewaschen und die wässrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird durch eine Flash-Trockensäule (Petrolether/Ethylacetat Gradient 5:1 → 2:1) gereinigt. Man erhält 6.5 g (22.9 mmol, 75 %) einer gelblichen Flüssigkeit.

$R_f = 0.44$ (Petrolether/Ethylacetat 2:1);

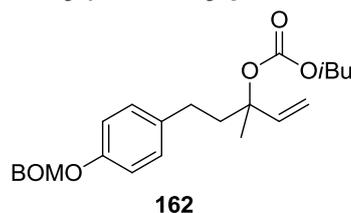
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.38 - 7.29$ (m, 5H), 7.11 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 5.26 (s, 2H), 4.72 (s, 2H), 2.88 – 2.83 (m, 2H), 2.76 – 2.70 (m, 2H), 2.14 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) $\delta = 208.1, 155.7, 137.3, 134.4, 129.3$ (2C), 128.5 (2C), 128.0 (2C), 127.9, 116.4 (2C), 92.5, 69.9, 45.4, 30.1, 29.0 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3032$ (w), 2896 (w), 1713 (m), 1611 (m), 1509 (s), 1075 (s), 998 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 284 (1), 254 (9), 121 (1), 107 (1), 91 (100) [PhCH_2], 77 (2), 65 (7), 51 (1);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3 + \text{Na}$: 307.1305, gefunden: 307.1309.

11.5.2 5-(4-((Benzyloxy)methoxy)phenyl)-3-methylpent-1-en-3-yl-*iso*-butylcarbonat 162

Die Darstellung von Carbonat **162** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von Keton **364** (2.8 g, 10 mmol), Vinylmagnesiumbromid (0.7 M in THF, 18.6 ml, 13 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (2.0 ml, 15 mmol). Nach Reinigung durch eine Flash-Trockensäule (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 10:1) werden 1.9 g (4.5 mmol, 45 %) eines gelblichen Öls erhalten.

$R_f = 0.72$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

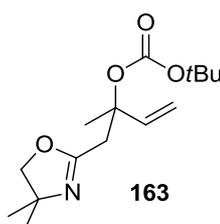
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.37 - 7.27$ (m, 5H), 7.10 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 6.06 (dd, $J = 17.5, 11.0$ Hz, 1H), 5.26 (s, 2H), 5.25 (d, $J = 17.5$ Hz, 1H), 5.21 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H), 4.72 (s, 2H), 3.87 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.63 – 2.57 (m, 2H), 2.18 – 2.06 (m, 2H), 2.01 – 1.93 (m, 1H), 1.62 (s, 3H), 0.95 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) $\delta = 155.6, 153.6, 141.1, 137.3, 135.2, 129.3$ (2C), 128.5 (2C), 128.0 (2C), 127.9, 116.4 (2C), 114.2, 92.6, 84.0, 73.4, 69.9, 41.8, 29.1, 27.8, 23.4, 19.0 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2961$ (m), 2874 (m), 1739 (s), 1510 (s), 1378 (m), 1253 (s), 1174 (m), 1161 (m), 1076 (s), 1009 (s), 825 (m), 737 (m), 698 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = 435 (97), 407 (10), 317 (100) [$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}+\text{Na}$], 265 (7), 227 (8), 197 (17), 141 (2), 91 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_5+\text{Na}$: 435.2142, gefunden: 435.2150.

11.6 Darstellung von *tert*-Butyl-(1-(4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)-2-methylbut-3-en-2-yl)carbonat 163

2,4,4-Trimethyl-2-oxazolin (2.3 g, 20 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst und unter Stickstoffatmosphäre auf -78 °C gekühlt. Dann wird über 5 Minuten *n*-Buthyllithium (1.6 M in

Hexan, 13.8 ml, 22.1 mmol) zugetropft. Nach 15 Minuten wird Methylvinylketon **190** (1.5 g, 22 mmol) in THF (20 ml) zugetropft. Nach weiteren 30 Minuten wird Di-*tert*-butyldicarbonat (6.6 g, 30 mmol) in THF (50 ml) zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur kommen gelassen. Dann wird mit demin. Wasser gequenchet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3x30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Es wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 1:1) gereinigt und man erhält 4.2 g (15 mmol, 75 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$R_f = 0.52$ (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.12$ (dd, $J = 17.6, 11.0$ Hz, 1H), 5.22 (d, $J = 17.6$ Hz, 1H), 5.18 (d, $J = 10.9$, 1H), 3.90 (s, 2H), 3.05 (d, $J = 13.9$ Hz, 1H), 2.82 (d, $J = 13.9$ Hz, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.47 (s, 9H), 1.27 (s, 3H), 1.26 (s, 3H) ppm;

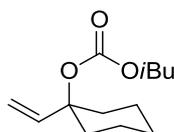
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) $\delta = 162.0, 151.6, 140.7, 114.2, 81.7, 80.9, 79.1, 67.0, 37.3, 28.4, 28.3, 27.9$ (3C), 24.4 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 1973$ (w), 1739 (s), 1665 (s), 1459 (m), 1368 (s), 1278 (s), 1245 (s), 1148 (s), 1096 (s), 993 (s), 920 (m), 725 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 283 (1), 227 (2), 182 (11), 166 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}$], 150 (11), 136 (2), 113 (9), 98 (2), 84 (2), 67 (2), 57 (15), 41 (3);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_4 + \text{Na}$: 306.1676, gefunden: 306.1672.

11.7 Darstellung von 1-Vinyl-cyclohexyl-*iso*-butylcarbonat **166**^[96]



166

Die Darstellung von Carbonat **166** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von Cyclohexanon (3.0 g, 30 mmol), Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 39 ml, 39 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (6.1 g, 45 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 40:1) werden 4.0 g (17.7 mmol, 59 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$R_f = 0.46$ (Petrolether/Ethylacetat 40:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6.10 (dd, *J* = 8.9, 8.8 Hz, 1H), 5.30 – 5.16 (m, 2H), 3.86 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.30 – 2.09 (m, 2H), 1.97 (hept., *J* = 6.8 Hz, 1H), 1.74 – 1.46 (m, 8H), 0.94 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H) ppm;

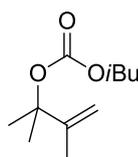
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 153.5, 141.3, 114.6, 83.0, 73.3, 34.8 (2C), 27.8, 25.3, 21.9 (2C), 19.0 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2935 (m), 2864 (w), 1740 (s), 1449 (w), 1378 (w), 1264 (s), 1229 (s), 1135 (m), 906 (s) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) *m/z* (%) = 169 (1), 149 (1), 125 (6), 108 (100) [C₈H₁₂], 93 (44), 79 (58), 67 (46), 57 (32);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₃H₂₂O₃+Na: 249.1461, gefunden: 249.1455.

11.8 Darstellung von 2,3-Dimethylbut-3-en-2-yl-*iso*-butylcarbonat **167**



167

Methylmagnesiumchlorid (3 M in THF, 17 ml, 52 mmol) wird in Diethylether (70 ml) vorgelegt und Methacrylsäuremethylester (2.0 g, 20 mmol) in Diethylether (15 ml) zugetropft. Die Lösung wird über Nacht zum Rückfluss erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und solange 2 N Schwefelsäure zugetropft, bis sich der Niederschlag gerade auflöst. Dann werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert, mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Allylalkohol (Rohausbeute 2.0 g, quantitativ) wird ohne Reinigung weiter umgesetzt. Die Darstellung von Carbonat **167** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von diesem Allylalkohol (2.0 g, 20 mmol), und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (3.9 ml, 30 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Diethylether 3:1) werden 2.0 g (10 mmol, 50 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

R_f = 0.29 (Petrolether/Ethylacetat 40:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 4.95 (m_c, 1H), 4.89 (m_c, 1H), 3.86 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.03 – 1.88 (m, 1H), 1.79 – 1.76 (m, 3H), 1.57 (s, 6H), 0.94 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 153.5, 147.9, 110.7, 84.0, 73.4, 27.8, 26.4 (2C), 19.0 (2C), 18.6 ppm;

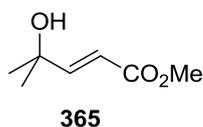
IR (ATR, neat) ν = 2962 (m), 2876 (w), 1744 (s), 1471 (m), 1378 (m), 1252 (s), 1204 (m), 1178 (m), 1131 (s), 1089 (s), 966 (m), 897 (m), 851 (m), 792 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 200 (<1), 119 (1), 99 (5), 82 (100) [C_6H_{10}], 67 (17), 57 (19), 41 (11);

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$: 200.1412, gefunden: 200.1417.

11.9 Darstellung von (*E*)-4-((*tert*-Butoxycarbonyl)oxy)-4-methylpent-2-ensäuremethylester 168

11.9.1 (*E*)-4-Hydroxy-4-methylpent-2-ensäuremethylester 365^[146]



Zu 2-Methyl-but-3-en-2-ol (431 mg, 5 mmol) in Dichlormethan (15 ml) unter Stickstoffatmosphäre wird Acrylsäuremethylester **189** (860 mg, 10 mmol) und Grubbs II-Katalysator (2.5 Mol-%, 106 mg, 0.125 mmol) gegeben und über Nacht refluxiert. Anschließend wird die Reaktionsmischung im Vakuum eingeeengt und durch Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 2:1) gereinigt. Es werden 700 mg (4.9 mmol, 97 %) eines schwarzen Öls erhalten.

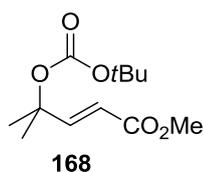
R_f = 0.36 (Petrolether/Ethylacetat 2:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.02 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 6.03 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 3.75 (s, 3H), 1.51 (s, 1H), 1.38 (s, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 167.3, 154.9, 117.6, 70.8, 51.6, 29.3 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3376 (brs), 2978 (s), 2939 (m), 1706 (s), 1659 (m), 1438 (m), 1377 (s), 1312 (s), 1287 (s), 1121 (s), 1046 (s), 908 (m), 862 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 129 (50), 113 (16), 101 (100) [$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3$], 97 (24), 85 (6), 83 (6), 69 (67), 67 (16), 59 (22), 55 (12), 51 (3).

11.9.2 (E)-4-((tert-Butoxycarbonyl)oxy)-4-methylpent-2-ensäuremethylester 168

Die Darstellung von Carbonat **168** erfolgt gemäß **AAV2** ausgehend von Allylalkohol **365** (311 mg, 2.2 mmol) und Di-*tert*-butyldicarbonat (870 mg, 4 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Diethylether 1:1) werden 269 mg (1.1 mmol, 50 %) eines farblosen Öls erhalten.

R_f = 0.63 (Pentan/Diethylether 1:1);

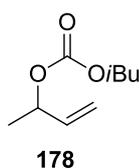
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.10 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 5.90 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 3.74 (s, 3H), 1.56 (s, 6H), 1.47 (s, 9H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 166.8, 151.7, 151.6, 118.7, 82.1, 79.9, 51.7, 27.8 (3C), 26.3 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2982 (m), 1727 (s), 1661 (m), 1368 (m), 1277 (s), 1254 (s), 1164 (s), 1117 (s), 851 (s), 793 (s), 708 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 267 (100), 211 (37), 149 (58), 127 (14);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5+\text{Na}$: 267.1203, gefunden: 267.1194.

11.10 Darstellung von But-3-en-2-yl-*iso*-butylcarbonat 178^[77]

Die Darstellung von Carbonat **178** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von Acrolein (3.4 g, 60 mmol), Methylmagnesiumchlorid (3 M in THF, 26 ml, 78 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (12.3 g, 90 mmol). Nach Destillation werden 8.2 g (47.4 mmol, 79 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

R_f = 0.77 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

Siedepunkt = 71 °C/15 Torr;

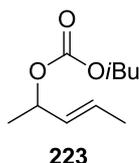
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 5.89 – 5.80 (m, 1H), 5.26 (d, J = 17.6 Hz, 1H), 5.21 – 5.11 (m, 1H), 5.14 (d, J = 10.8 Hz, 1H), 3.88 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 2.00 – 1.88 (m, 1H), 1.35 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 0.92 (d, J = 6.8 Hz, 6H) ppm;

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 154.5, 137.1, 115.9, 74.5, 73.5, 27.6, 19.7, 18.6 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2965 (s), 2877 (m), 1744 (s), 1472 (m), 1399 (m), 1380 (s), 1253 (s), 1145 (w), 1043 (s), 972 (m), 929 (w) cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = M^+ 173 (<1), 116 (9), 72 (35), 57 (77), 55 (100) [C_4H_7], 54 (18).

11.11 Darstellung von (*E*)-Pent-3-en-2-yl-*iso*-butylcarbonat **223**^[77]



Die Darstellung von Carbonat **223** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von Crotonaldehyd (2.8 g, 40 mmol), Methylmagnesiumchlorid (3 M in THF, 17.3 ml, 52 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (8.2 g, 60 mmol). Nach Destillation werden 5.4 g (28.8 mmol, 72 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

R_f = 0.75 (Petrolether/Diethylether 5:1);

Siedepunkt = 96 °C/15 Torr;

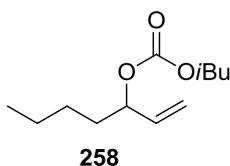
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 5.86 – 5.69 (m, 1H), 5.58 – 5.43 (m, 1H), 5.22 – 5.07 (m, 1H), 3.90 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 2.00 (hept., J = 6.7 Hz, 1H), 1.73 – 1.66 (m, 3H), 1.35 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 0.95 (d, J = 7.0 Hz, 6H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 154.8, 130.3, 129.0, 74.0, 73.8, 27.8, 20.4, 19.0 (2C), 17.7 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2964 (w), 1739 (s), 1471 (w), 1451 (w), 1379 (w), 1244 (s), 1035 (m), 963 (m) cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = M^+ 186 (1), 130 (3), 112 (1), 86 (33), 69 (100) [C_5H_9], 57 (33).

11.12 Darstellung von Hept-1-en-3-yl-*iso*-butylcarbonat **258**



Die Darstellung von Carbonat **258** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von Hept-1-en-3-ol (6.8 g, 60 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (12.3 g, 90 mmol). Nach Destillation werden 7.2 g (33.6 mmol, 56 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$R_f = 0.65$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

Siedepunkt = 50 °C/0.1 mbar;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 5.81 (ddd, J = 17.2, 10.4, 6.8 Hz, 1H), 5.29 (dt, J = 17.2, 1.3 Hz, 1H), 5.2 (dt, J = 10.4, 1.3 Hz, 1H), 5.04 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 3.91 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 2.05 – 1.90 (m, 1H), 1.80 – 1.57 (m, 2H), 1.41 – 1.26 (m, 4H), 0.95 (d, J = 6.7 Hz, 6H), 0.93 – 0.86 (m, 3H) ppm;

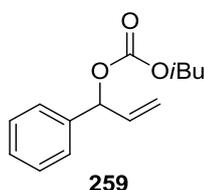
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 154.9, 136.2, 117.2, 79.0, 73.9, 33.9, 27.8, 27.1, 22.4, 18.9 (2C), 13.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2960 (m), 2876 (w), 1742 (s), 1469 (w), 1398 (w), 1379 (m), 1244 (s), 968 (s), 932 (s), 790 (m) cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = M^+ 214 (2), 158 (2), 114 (14), 96 (44), 85 (9), 81 (21), 72 (33), 67 (10), 57 (100) [C_4H_9], 55 (50), 43 (10), 41 (33), 39 (9);

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$: 214.1569, gefunden: 214.1585.

11.13 Darstellung von 1-Phenylallyl-*iso*-butylcarbonat **259**^[96]



Zu einer Lösung von Vinylmagnesiumbromid (0.7 M in THF, 56 ml, 39 mmol) in Diethylether (50 ml) unter einer Stickstoffatmosphäre wird eine Lösung von Benzaldehyd **39** (3.3 ml, 30 mmol) in Diethylether (10 ml) bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei 0 °C gerührt und dann in einen zweiten Kolben mit einer 0 °C-kalten Lösung von Chlorameisensäure-*iso*-butylester (5.9 ml, 45 mmol) in Diethylether (50 ml) überführt. Es wird eine weitere Stunde bei 0 °C gerührt und dann über 15 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird gesättigte NH_4Cl -Lösung zugefügt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird durch Filtration über Kieselgel (Petrolether mit 1 % Et_3N) gereinigt. Es werden 5.1 g (21.6 mmol, 72 %) einer orangefarbenen Flüssigkeit erhalten.

$R_f = 0.48$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.42 – 7.27 (m, 5H), 6.12 – 5.98 (m, 2H), 5.40 – 5.23 (m, 2H), 3.98 – 3.85 (m, 2H), 1.97 (m_c , 1H), 0.94 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 0.93 (d, J = 6.7 Hz, 3H) ppm;

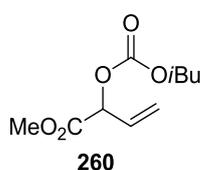
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 154.6, 138.4, 135.9, 128.6 (2C), 128.4, 127.1 (2C), 117.4, 80.0, 74.2, 27.8, 18.9 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2962 (w), 1967 (w), 1741 (s), 1471 (w), 1398 (w), 1379 (w), 1240 (s), 1085 (w), 969 (m), 929 (m), 789 (w), 763 (w), 698 (s), 567 (w) cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = M^+ 234 (3), 178 (1), 134 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$], 116 (8), 92 (1), 57 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3+\text{Na}$: 257.1148, gefunden: 257.1144.

11.14 Darstellung von 1-(Methoxycarbonyl)allyl-*iso*-butylcarbonat **260**



Die Darstellung von Carbonat **260** erfolgt gemäß **AAV2** ausgehend vom entsprechenden Allylalkohol (2.3 g, 20 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (9.2 g, 67 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 3.4 g (15.8 mmol, 79 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

R_f = 0.59 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 6.02 – 5.88 (m, 1H), 5.60 – 5.51 (m, 1H), 5.42 (s, 1H), 5.41 – 5.38 (m, 1H), 3.98 (m_c , 2H), 3.79 (s, 3H), 2.01 (m_c , 1H), 0.97 (d, J = 6.8 Hz, 6H) ppm;

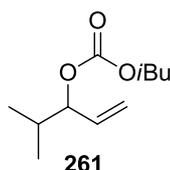
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 168.7, 154.4, 129.5, 120.3, 75.7, 74.7, 52.7, 27.8, 18.8 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2961 (w), 2878 (w), 1745 (s), 1471 (w), 1399 (w), 1347 (w), 1290 (m), 1242 (s), 1180 (m), 1087 (w), 1018 (m), 989 (s), 939 (m), 793 (m), 658 (w) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 239 (100), 183 (2), 139 (1), 99 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5+\text{Na}$: 239.0890, gefunden: 239.0871.

11.15 Darstellung von 4-Methylpent-1-en-3-yl-*iso*-butylcarbonat **261**



Die Darstellung von Carbonat **261** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von Acrolein (3.4 g, 60 mmol), *iso*-Propylmagnesiumchlorid (2 M in THF, 39 ml, 78 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (12.3 g, 90 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 10:1) werden 5.8 g (28.8 mmol, 48 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$R_f = 0.65$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 5.79$ (ddd, $J = 17.2, 10.5, 7.0$ Hz, 1H), 5.29 (d, $J = 17.2$ Hz, 1H), 5.25 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H), 4.84 (m, 1H), 3.91 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.08 – 1.83 (m, 2H) 0.98 – 0.91 (m, 12H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 155.0, 134.4, 118.2, 83.6, 73.9, 31.9, 27.8, 18.9$ (2C), 18.0, 17.9 ppm;

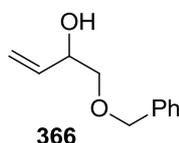
IR (ATR, neat) $\nu = 2962$ (m), 2876 (w), 1741 (s), 1470 (m), 1398 (m), 1379 (m), 1346 (w), 1240 (s), 1145 (w), 1097 (w), 968 (s), 936 (s), 896 (m), 824 (w), 790 (m) cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = M^+ 200 (<1), 158 (1), 144 (2), 100 (22), 95 (1), 82 (48), 71 (2), 67 (9), 57 (100) [C_4H_9], 41 (21);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3 + \text{Na}$: 223.1305, gefunden: 223.1296.

11.16 Darstellung von 1-Benzylloxymethyl-allyl-*iso*-butylcarbonat **262**

11.16.1 1-Benzyloxy-but-3-en-2-ol **366**^[147]



3-Buten-1,2-diol (3.4 ml, 40 mmol) wird in THF (100 ml) unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst und anschließend Natriumhydrid (864 mg, 36 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 0 °C gekühlt und Benzylbromid (4.3 ml, 36 mmol) in THF (20 ml) wird zugetropft. Nachdem 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat

getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 2:1) gereinigt. Es werden 4.4 g (24.8 mmol, 62 %) eines farblosen Öls erhalten.

$R_f = 0.54$ (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.42 - 7.26$ (m, 5H), 5.84 (ddd, $J = 17.0, 10.8, 5.9$ Hz, 1H), 5.42 – 5.17 (m, 2H), 4.58 (s, 2H), 4.41 – 4.31 (m, 1H), 3.64 – 3.34 (m, 2H), 1.98 (brs, 1H) ppm;

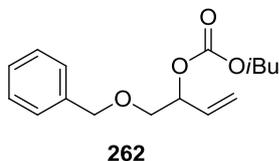
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) $\delta = 137.8, 136.6, 128.5$ (2C), 127.9, 127.8 (2C), 116.5, 74.0, 73.4, 71.6 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3433$ (m), 3030 (w), 2861 (m), 1496 (w), 1454 (m), 1362 (w), 1317 (w), 1207 (w), 1103 (s), 1075 (s), 992 (m), 927 (m) cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = M^+ 178 (1), 160 (1), 150 (2), 107 (14), 91 (100) [PhCH_2], 77 (2), 65 (8), 57 (17);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{Na}$: 201.0886, gefunden: 201.0885.

11.16.2 1-(Benzyloxy)but-3-en-2-yl-*iso*-butylcarbonat **262**^[96]



Die Darstellung von Carbonat **262** erfolgt gemäß **AAV2** ausgehend von Allylalkohol **366** (3.6 g, 20 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (9.2 g, 67 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 20:1) werden 4.3 g (15.4 mmol, 77 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$R_f = 0.30$ (Petrolether/Ethylacetat 20:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.43 - 7.23$ (m, 5H), 5.86 (ddd, $J = 15.9, 10.6, 5.1$ Hz, 1H), 5.45 – 5.25 (m, 2H), 5.40 – 5.26 (m, 1H), 4.60 (s, 2H), 3.93 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 3.63 – 3.58 (m, 2H), 1.98 (hept., $J = 6.7$ Hz, 1H), 0.95 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H) ppm;

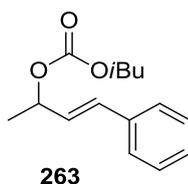
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) $\delta = 154.8, 137.9, 132.9, 128.4$ (2C), 127.7, 127.6 (2C), 118.6, 77.3, 74.2, 73.3, 71.2, 27.8, 18.9 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2961$ (w), 2875 (w), 1742 (s), 1470 (w), 1454 (w), 1380 (w), 1243 (s), 1093 (m), 969 (m), 935 (m) cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = M^+ 278 (15), 248 (8), 160 (18), 130 (13), 105 (29), 91 (100) [PhCH₂], 57 (30);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₆H₂₂O₄+Na: 301.1410, gefunden: 301.1407.

11.17 Darstellung von (*E*)-4-Phenylbut-3-en-2-yl-*iso*-butylcarbonat **263**^[96]



Die Darstellung von Carbonat **263** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von Zimtaldehyd (2.6 g, 20 mmol), Methylmagnesiumchlorid (3 M in THF, 8.7 ml, 26 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (4.1 g, 30 mmol). Nach Destillation werden 2.1 g (8.4 mmol, 42 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

R_f = 0.65 (Petrolether/Diethylether 5:1);

Siedepunkt = 96 °C/0.01 mbar;

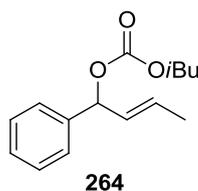
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.44 – 7.20 (m, 5H), 6.65 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 6.21 (dd, J = 15.9, 7.1 Hz, 1H), 5.43 – 5.31 (m, 1H), 3.92 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 1.98 (hept., J = 6.7 Hz, 1H), 1.47 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 0.95 (d, J = 6.8 Hz, 6H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 154.7, 136.2, 132.2, 128.6 (2C), 128.2, 128.0, 126.7 (2C), 75.1, 74.0, 27.8, 20.5, 19.0 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2964 (s), 1740 (s), 1450 (w), 1379 (w), 1250 (s), 1149 (w), 1037 (m), 966 (m) cm⁻¹;

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 244 (41), 198 (16), 188 (39), 143 (43), 131 (100) [C₁₀H₁₁], 91 (16), 57 (15);

HRMS (ESI) berechnet für: C₁₅H₂₀O₃+Na: 271.1305, gefunden: 271.1307.

11.18 Darstellung von (*E*)-1-Phenylbut-2-enyl-*iso*-butylcarbonat 264^[96]

Brombenzol (4.1 ml, 39 mmol) wird in Diethylether (50 ml) unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst und *n*-Butyllithium (1.6 M in THF, 29.5 ml, 47 mmol) zugegeben. Es wird 30 Minuten gerührt und dann auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von Crotonaldehyd (2.5 ml, 30 mmol) in Diethylether (10 ml) wird langsam zugegeben und weitere 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in einen zweiten Kolben mit einer 0 °C-kalten Lösung von Chlorameisensäure-*iso*-butylester (5.9 ml, 45 mmol) in Diethylether (50 ml) überführt. Die Mischung wird bei 0 °C bis zum vollen Umsatz gerührt, dann wird bei 0 °C eine gesättigte NH₄Cl-Lösung zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch Filtration über Kieselgel (Petrolether mit 1 % Et₃N) gereinigt und man erhält 5.8 g (23.4 mmol, 78 %) eines leicht gelblichen Öls.

R_f = 0.52 (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.43 – 7.26 (m, 5H), 6.03 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 5.87 – 5.65 (m, 2H), 3.90 (m_c, 2H), 1.96 (m_c, 1H), 1.72 (d, *J* = 5.9 Hz, 3H), 0.93 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.92 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H) ppm;

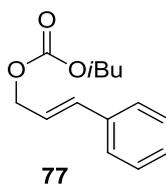
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 154.7, 139.3, 130.3, 129.3, 128.5 (2C), 128.1, 126.8 (2C), 80.2, 74.1, 27.8, 18.9 (2C), 17.8 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2962 (m), 1740 (s), 1495 (w), 1471 (m), 1453 (m), 1397 (m), 1379 (m), 1241 (s), 1178 (m), 1073 (m), 961 (s), 931 (s), 903 (s), 789 (m), 755 (m), 697 (s) cm⁻¹;

MS (EI, 70 eV) *m/z* (%) = M⁺ 248 (35), 205 (6), 192 (3), 174 (2), 148 (60), 131 (100) [C₁₀H₁₁], 115 (27), 105 (20), 91 (26), 77 (5), 65 (2), 57 (22), 43 (14);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₅H₂₀O₃+Na: 271.1305, gefunden: 271.1307.

11.19 Darstellung von Cinnamyl-*iso*-butylcarbonat **77**^[96]



Die Darstellung von Carbonat **77** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von Zimtalkohol (8.1 g, 60 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (12.3 g, 90 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Diethylether 20:1) werden 9.8 g (42 mmol, 70 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

R_f = 0.38 (Petrolether/Diethylether 20:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.38 – 7.24 (m, 5H), 6.70 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 6.30 (td, J = 15.8, 6.4 Hz, 1H), 4.79 (dd, J = 6.4, 1.2 Hz, 2H), 3.95 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 2.06 – 1.92 (m, 1H), 0.96 (d, J = 6.7 Hz, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ = 155.3, 136.1, 134.8, 128.6 (2C), 128.2, 126.7 (2C), 122.6, 74.2, 68.3, 27.8, 18.9 (2C) ppm;

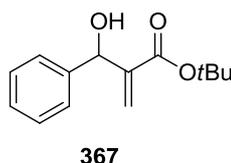
IR (ATR, neat) ν = 3028 (w), 2961 (w), 2875 (w), 2190 (w), 2006 (w), 1740 (s), 1579 (w), 1469 (w), 1449 (w), 1400 (m), 1383 (m), 1302 (m), 1240 (s), 1180 (w), 1114 (w), 963 (s), 942 (m), 838 (w), 790 (m), 746 (m) cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = M^+ 234 (70), 178 (32), 177 (15), 133 (57), 117 (100) [C_9H_9], 57 (45);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3+\text{Na}$: 257.1148, gefunden: 257.1148.

11.20 Darstellung von 2-(*tert*-Butoxycarbonyl)-1-phenylallyl-*iso*-butylcarbonat **265**

11.20.1 2-(*tert*-Butoxycarbonyl)-1-phenylallylalkohol **367**^[148]



367 wird nach einer Literaturvorschrift dargestellt.^[148] Benzaldehyd **39** (1.1 g, 10 mmol), Acrylsäure-*tert*-butylester (1.3 g, 10 mmol) und DBU **295** (1.5 g, 10 mmol) werden bei Raumtemperatur fünf Tage lang gerührt. Dann wird mit Diethylether verdünnt (30 ml), mit 2 N Salzsäure (30 ml) und demin. Wasser (30 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und

das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) gereinigt und man erhält 832 mg (3.6 mmol, 36 %) eines farblosen Öls.

$R_f = 0.40$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

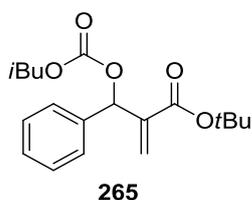
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.41 - 7.25$ (m, 5H), 6.26 (s, 1H), 5.72 (m_c , 1H), 5.50 (brd, $J = 4.9$ Hz, 1H), 3.07 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 1.40 (s, 9H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 165.7, 143.4, 141.6, 128.4$ (2C), 127.7, 126.5 (2C), 125.4, 81.7, 73.6, 28.0 (3C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3446$ (brm), 2977 (m), 2931 (m), 2360 (s), 2342 (m), 1708 (s), 1635 (w), 1455 (m), 1393 (m), 1368 (m), 1280 (m), 1255 (m), 1149 (s), 1079 (m), 1037 (m), 957 (m), 851 (m), 766 (m), 700 (m) cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 178 (64), 159 (21), 143 (1), 132 (44), 115 (45), 105 (68), 91 (11), 83 (4), 77 (61), 63 (7), 57 (100) [C_4H_9], 51 (24).

11.20.2 2-(*tert*-Butoxycarbonyl)-1-phenylallyl-*iso*-butylcarbonat 265



Die Darstellung von Carbonat **265** erfolgt gemäß **AAV2** ausgehend von Allylalkohol **367** (832 mg, 3.6 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (1.6 g, 12.1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 830 mg (2.5 mmol, 69 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$R_f = 0.64$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.42 - 7.29$ (m, 5H), 6.48 (s, 1H), 6.35 (s, 1H), 5.80 (m_c , 1H), 3.91 (m_c , 2H), 1.96 (m_c , 1H), 1.38 (s, 9H), 0.93 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.92 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H) ppm;

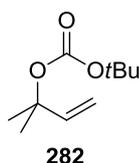
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 164.1, 154.4, 140.8, 137.5, 128.5, 128.4$ (2C), 127.8 (2C), 125.1, 81.6, 76.9, 74.3, 27.9 (3C), 27.8, 18.9, 18.8 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2965$ (m), 1746 (s), 1721 (s), 1635 (w), 1471 (m), 1456 (m), 1395 (m), 1368 (m), 1230 (s), 1144 (s), 972 (s), 943 (m), 849 (m), 815 (w), 788 (m), 765 (m), 698 (s) cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = M^+ 334 (<1), 278 (48), 261 (8), 217 (6), 204 (25), 177 (100) [$C_{10}H_{19}O_3$], 159 (29), 143 (3), 132 (24), 115 (19), 105 (13), 91 (2), 77 (2), 57 (54), 41 (9);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{19}H_{26}O_5+Na$: 357.1672, gefunden: 357.1671.

11.21 Darstellung von *tert*-Butyl-(2-methylbut-3-en-2-yl)carbonat **282**^[77]



Die Darstellung von Carbonat **282** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von 2-Methyl-3-buten-2-ol (1.7 g, 20 mmol) und Di-*tert*-butyldicarbonat (6.6 g, 30 mmol). Nach Destillation werden 1.6 g (8.6 mmol, 43 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

R_f = 0.65 (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

Siedepunkt = 59 °C/20 mbar;

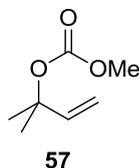
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 6.11 (dd, J = 17.5, 10.9 Hz, 1H), 5.19 (d, J = 17.6 Hz, 1H), 5.11 (dd, J = 10.9, 0.8 Hz, 1H), 1.53 (s, 6H), 1.47 (s, 9H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 151.9, 142.3, 113.0, 81.5, 81.4, 27.9 (3C), 26.4 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2981 (m), 2935 (w), 1813 (w), 1737 (s), 1645 (w), 1458 (w), 1367 (m), 1282 (s), 1254 (m), 1175 (m), 1118 (s), 1072 (m), 989 (w), 923 (w), 843 (m), 794 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 186 (<1), 130 (24), 86 (6), 69 (100) [C_5H_9], 57 (96).

11.22 Darstellung von 2-Methyl-3-buten-2-yl-methylcarbonat **57**^[77]



Die Darstellung von Carbonat **57** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von 2-Methyl-3-buten-2-ol (1.7 g, 20 mmol) und Methylchloroformiat (2.8 g, 30 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 1.6 g (11 mmol, 55 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

R_f = 0.58 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

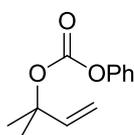
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 6.10 (dd, J = 17.5, 10.9 Hz, 1H), 5.23 (d, J = 17.5 Hz, 1H), 5.14 (dd, J = 10.9, 0.7 Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 1.56 (s, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ = 154.0, 141.7, 113.7, 82.3, 54.1, 26.2 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2983 (w), 2957 (w), 1746 (s), 1647 (w), 1440 (m), 1416 (w), 1366 (w), 1270 (s), 1204 (w), 1130 (m), 1099 (m), 948 (w), 930 (w), 631 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 144 (2), 129 (12), 117 (2), 85 (55), 69 (100) [C_5H_9], 68 (100), 59 (22), 55 (39), 27 (13).

11.23 Darstellung von 2-Methylbut-3-en-2-yl-phenylcarbonat **283**^[149]



283

Die Darstellung von Carbonat **283** erfolgt gemäß **AAV2** ausgehend von 2-Methyl-3-buten-2-ol (1.7 g, 20 mmol) und Phenylchloroformiat (10.5 g, 67 mmol). Nach Reinigung durch eine Flash-Trockensäule (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat 20:1) werden 2.8 g (13.8 mmol, 69 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

R_f = 0.60 (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.39 – 7.30 (m, 2H), 7.24 – 7.12 (m, 3H), 6.15 (dd, J = 17.5, 10.9 Hz, 1H), 5.28 (d, J = 17.5 Hz, 1H), 5.16 (d, J = 10.9 Hz, 1H), 1.62 (s, 6H) ppm;

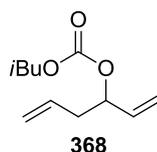
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ = 151.7, 151.0, 141.1, 129.4 (2C), 125.8, 121.2 (2C), 114.3, 83.6, 26.1 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2894 (w), 1755 (s), 1594 (w), 1494 (m), 1254 (s), 1203 (s), 1155 (m), 1115 (s), 1021 (m), 926 (m), 882 (m), 811 (m), 779 (m), 722 (m), 687 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 206 (<1), 162 (2), 147 (2), 135 (1), 121 (1), 107 (2), 94 (48), 77 (13), 69 (100) [C_5H_9], 53 (4), 41 (36).

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3+\text{Na}$: 229.0835, gefunden: 229.0827.

11.24 Darstellung von Hexa-1,5-dien-3-yl-*iso*-butylcarbonat **368**



Die Darstellung von Carbonat **368** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von Acrolein (1.1 g, 20 mmol), Vinylmagnesiumbromid (1 M in Et₂O, 26 ml, 26 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (4.1 g, 30 mmol). Nach Reinigung durch Destillation und Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 20:1) werden 1.3 g (6.8 mmol, 34 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

R_f = 0.41 (Petrolether/Ethylacetat 20:1);

Siedepunkt = 45 °C/0.7 mbar;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 5.90 – 5.68 (m, 2H), 5.31 (d, J = 17.3 Hz, 1H), 5.23 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 5.17 – 5.07 (m, 3H), 3.92 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 2.54 – 2.34 (m, 2H), 2.05 – 1.90 (m, 1H), 0.95 (d, J = 6.8 Hz, 6H) ppm;

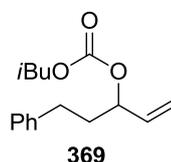
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 154.7, 135.5, 132.8, 118.3, 117.6, 77.8, 74.0, 38.8, 27.8, 18.9 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2964 (w), 1743 (s), 1380 (w), 1247 (s), 980 (m), 921 (m), 790 (w) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M⁺ 198 (<1), 157 (3), 142 (4), 113 (3), 98 (4), 81 (27), 67 (1), 57 (100) [C₄H₉], 41 (19);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₁H₁₈O₃+Na: 221.1148, gefunden: 221.1159.

11.25 Darstellung von *iso*-Butyl-(5-phenylpent-1-en-3-yl)carbonat **369**



Die Darstellung von Carbonat **369** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von 3-Phenylpropanal (2.7 g, 20 mmol), Vinylmagnesiumbromid (0.7 M in THF, 37 ml, 26 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (4.1 g, 30 mmol). Nach Reinigung durch Destillation werden 3.9 g (15 mmol, 75 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

R_f = 0.40 (Petrolether/Ethylacetat 20:1);

Siedepunkt = 80 °C/0.06 mbar;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.32 – 7.25 (m, 2H), 7.23 – 7.15 (m, 3H), 5.84 (ddd, J = 16.9, 10.6, 6.8 Hz, 1H), 5.32 (d, J = 16.9 Hz, 1H), 5.24 (d, J = 10.6 Hz, 1H), 5.08 (dt, J = 6.8, 5.7 Hz, 1H), 3.93 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 2.78 – 2.60 (m, 2H), 2.14 – 1.85 (m, 3H), 0.96 (d, J = 6.8 Hz, 6H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 154.8, 141.3, 135.9, 128.5 (2C), 128.4 (2C), 126.0, 117.7, 78.2, 74.0, 35.9, 31.3, 27.8, 18.9 (2C) ppm;

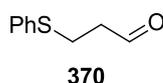
IR (ATR, neat) ν = 2960 (w), 1741 (s), 1455 (m), 1379 (m), 1245 (s), 1077 (m), 967 (m), 935 (m), 791 (w), 699 (w) cm⁻¹;

MS (ESI) m/z (%) = M+Na⁺ 285 (100), 145 (60), 117 (5), 91 (1);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₆H₂₂O₃+Na: 285.1461, gefunden: 285.1457.

11.26 Darstellung von *iso*-Butyl-(5-(phenylthio)pent-1-en-3-yl)carbonat 371

11.26.1 3-(Phenylthio)propanal 370^[150]



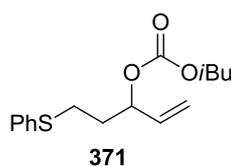
Zu einer Lösung von Thiophenol (1.7 g, 15 mmol) und Triethylamin (0.2 ml, 1.5 mmol) in Dichlormethan (15 ml) bei 0 °C wird Acrolein (2.0 ml, 30 mmol) zugegeben. Nach 30 Minuten wird die Reaktionsmischung eingeengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Es werden 2.5 g (15 mmol, 100 %) des Rohprodukts erhalten, welches ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt wurde.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.76 (t, J = 1.2 Hz, 1H), 7.38 – 7.18 (m, 5H), 3.18 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.77 (td, J = 7.2, 1.1 Hz, 2H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 200.2, 135.1, 130.0 (2C), 129.1 (2C), 126.7, 43.3, 26.4 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2827 (w), 2728 (w), 1719 (s), 1582 (w), 1480 (m), 1438 (m), 1386 (w), 1332 (w), 1090 (w), 1024 (w), 850 (w), 737 (s), 690 (s) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M⁺ 166 (22), 135 (2), 123 (3), 110 (100) [PhSH], 91 (2), 84 (4), 77 (7), 69 (6), 65 (11), 59 (2), 51 (7).

11.26.2 iso-Butyl-(5-(phenylthio)pent-1-en-3-yl)carbonat 371

Die Darstellung von Carbonat **371** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von 3-(Phenylthio)propanal **370** (2.5 g, 15 mmol), Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 19.5 ml, 19.5 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (3.1 g, 22.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 40:1) werden 3.2 g (10.8 mmol, 72 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$R_f = 0.20$ (Petrolether/Ethylacetat 40:1);

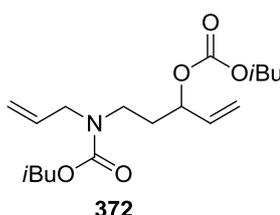
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.37 - 7.27$ (m, 4H), 7.23 – 7.15 (m, 1H), 5.79 (ddd, $J = 17.1$, 10.4, 6.7 Hz, 1H), 5.32 (d, $J = 17.1$ Hz, 1H), 5.23 (d, $J = 10.4$ Hz, 1H), 5.25 – 5.17 (m, 1H), 3.92 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.96 (ddd, $J = 8.7$, 6.4, 2.5 Hz, 2H), 2.11 – 1.86 (m, 3H), 0.95 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 154.6$, 135.8, 135.3, 129.5 (2C), 129.0 (2C), 126.2, 118.0, 77.3, 74.1, 33.8, 29.3, 27.8, 18.9 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2970$ (w), 1743 (s), 1379 (w), 1248 (s), 1118 (w), 968 (w), 935 (w), 739 (w), 691 (w) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 294 (74), 194 (78), 177 (25), 165 (8), 137 (24), 123 (100) [PhSCH₂], 110 (97), 99 (6), 84 (14), 77 (7), 67 (94), 57 (32), 41 (18);

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$: 294.1290, gefunden: 294.1293.

11.27 Darstellung von iso-Butylallyl-(3-((iso-butoxycarbonyl)oxy)pent-4-en-1-yl)-carbamat 372

Eine Lösung von Diallylamin (1.9 ml, 15 mmol) und DBU **295** (22 μl , 0.15 mmol) in THF (2.5 ml) wird auf -15 °C gekühlt, anschließend wird Acrolein (1.0 ml, 15 mmol) über fünf Minuten zugegeben. Es wird 10 Minuten gerührt und anschließend die Reaktionsmischung eingengt. Man erhält den rohen Aldehyd (2.0 g, 13 mmol), welcher ohne weitere Reinigung

weiter umgesetzt wird. Die Darstellung von Carbonat **372** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von diesem Aldehyd (2.0 g, 13 mmol), Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 16.9 ml, 16.9 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (2.7 g, 19.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 10:1) werden 756 mg (2.2 mmol, 15 %) einer farblosen Flüssigkeit als Mischung zweier Rotamere erhalten.

$R_f = 0.29$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 5.90 - 5.67$ (m, 2H), 5.32 (d, $J = 17.3$ Hz, 1H), 5.23 (d, $J = 10.4$ Hz, 1H), 5.18 – 5.01 (m, 3H), 3.92 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.92 – 3.81 (m, 4H), 3.30 (brs, 2H), 2.05 – 1.85 (m, 4H), 0.97 – 0.91 (m, 12H) ppm;

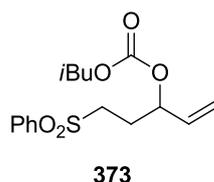
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 156.3, 154.5, 135.5, 133.8, 117.7, 117.1/116.5, 76.5, 74.1, 71.6, 50.0/49.8, 43.4/42.6, 33.1/32.5, 28.0, 27.8, 19.1$ (2C), 18.9 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2961$ (m), 1743 (m), 1699 (s), 1468 (m), 1416 (m), 1239 (s), 1084 (m), 989 (m), 967 (m), 924 (m), 790 (m), 770 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 341 (1), 326 (1), 299 (2), 240 (13), 224 (13), 208 (3), 182 (36), 170 (55), 152 (5), 122 (23), 102 (35), 82 (10), 70 (38), 57 (100) [C_4H_9], 41 (31);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NO}_5 + \text{Na}$: 364.2094, gefunden: 364.2093.

11.28 Darstellung von *iso*-Butyl-(5-(phenylsulfonyl)pent-1-en-3-yl)-carbonat **373**



Natriumphenylnsulfinat **100** (3.3 g, 20 mmol) wird in Dichlormethan (85 ml) suspendiert und Eisessig (1.1 ml, 20 mmol) wird zugefügt. Anschließend wird eine Lösung von Acrolein (1.4 ml, 20 mmol) in Dichlormethan (45 ml) langsam über eine Stunde zugetropft. Nach 2.5 Stunden wird die Reaktionsmischung mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (45 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Es werden 2.7 g (13.5 mmol, 67 %) von 3-Phenylsulfonylpropanal erhalten, welches direkt in der Carbonatsynthese ohne weitere Reinigung eingesetzt wird. Die Darstellung von Carbonat **373** erfolgt gemäß **AAV1** ausgehend von 3-Phenylsulfonylpropanal (2.7 g, 13.5 mmol), Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 17.6 ml, 17.6 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (2.8 g, 20.3 mmol). Nach

Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat Gradient 20:1 → 4:1) werden 1.2 g (5.5 mmol, 41 %) eines farblosen Öls erhalten.

R_f = 0.30 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.94 – 7.88 (m, 2H), 7.71 – 7.64 (m, 1H), 7.62 – 7.54 (m, 2H), 5.72 (ddd, J = 16.9, 10.3, 6.2 Hz, 1H), 5.30 (d, J = 16.9 Hz, 1H), 5.26 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 5.13 (q, J = 6.2 Hz, 1H), 3.89 (m_c , 2H), 3.16 (m_c , 2H), 2.18 – 2.03 (m, 2H), 1.95 (hept., J = 6.8 Hz, 1H), 0.93 (d, J = 6.8 Hz, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ = 154.3, 138.8, 134.3, 133.9, 129.4 (2C), 128.1 (2C), 118.7, 76.1, 74.3, 52.1, 27.7, 27.3, 18.9 (2C) ppm;

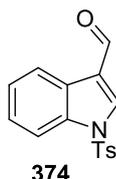
IR (ATR, neat) ν = 2964 (w), 1742 (s), 1447 (w), 1380 (w), 1306 (m), 1246 (s), 1146 (s), 1086 (m), 967 (m), 938 (m), 877 (w), 790 (m), 739 (m), 689 (m), 533 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 270 (1), 226 (14), 209 (13), 198 (4), 169 (2), 143 (62), 125 (11), 94 (1), 84 (56), 77 (20), 67 (100) [C_5H_7], 57 (39), 41 (16);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}+\text{Na}$: 349.1080, gefunden: 349.1072.

11.29 Darstellung von *iso*-Butyl-(1-(1-tosyl-1*H*-indol-3-yl)allyl)carbonat 376

11.29.1 *N*-Tosylindol-3-carbaldehyd 374^[151]



Indol-3-carbaldehyd (2.2 g, 15 mmol), Triethylamin (1.8 g, 18 mmol) und Tosylchlorid (3.2 g, 16.5 mmol) werden in Dichlormethan (38 ml) gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Ethylacetat über ein Silicapad filtriert, die Lösung eingeeengt und der Rückstand aus Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält 3.3 g (11 mmol, 73 %) eines rötlichen Feststoffes.

R_f = 0.34 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 148-149 °C;

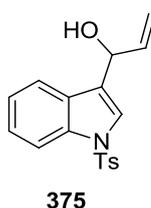
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 10.10 (s, 1H), 8.28 – 8.21 (m, 2H), 7.97 – 7.92 (m, 1H), 7.88 – 7.82 (m, 2H), 7.45 – 7.33 (m, 2H), 7.32 – 7.27 (m, 2H), 2.38 (s, 3H) ppm;

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 185.4, 146.2, 136.2, 135.2, 134.3, 130.3 (2C), 127.2 (2C), 126.3, 126.2, 125.1, 122.6, 122.4, 113.2, 21.7 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3126 (w), 1676 (s), 1596 (w), 1542 (m), 1480 (w), 1446 (m), 1379 (s), 1277 (w), 1176 (s), 1126 (s), 1085 (m), 970 (s), 780 (m), 748 (m), 710 (m), 661 (s), 588 (s), 571 (s), 537 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 299 (53), 204 (2), 191 (2), 178 (1), 155 (56), 143 (3), 116 (20), 91 (100) [C_7H_7], 77 (2), 65 (27), 51 (4).

11.29.2 1-(1-Tosyl-1*H*-indol-3-yl)prop-2-en-1-ol **375**^[152]



N-Tosylindol-3-carbaldehyd **374** (3.3 g, 11 mmol) wird in THF (30 ml) bei 0 °C gelöst und anschließend eine Lösung von Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 14.3 ml, 14.3 mmol) zugegeben. Es wird zwei Stunden gerührt und anschließend eine gesättigte NH_4Cl -Lösung zugegeben. Es wird mit Diethylether extrahiert, die Extrakte über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 3.6 g (11 mmol, 100 %) des rohen Allylalkohols, welcher ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt wird.

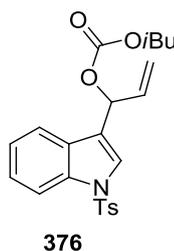
R_f = 0.19 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.97 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.80 – 7.74 (m, 2H), 7.64 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.32 (ddd, J = 8.8, 7.4, 1.3 Hz, 1H), 7.26 – 7.19 (m, 3H), 6.15 (ddd, J = 17.1, 10.3, 5.8 Hz, 1H), 5.44 (d, J = 17.1 Hz, 1H), 5.46 – 5.40 (m, 1H), 5.28 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H) ppm;

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 145.0, 138.6, 135.5, 135.2, 129.9 (2C), 128.8, 126.9 (2C), 124.9, 124.0, 123.3, 123.2, 120.5, 116.3, 113.7, 68.9, 21.6 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3543 (w), 1597 (w), 1446 (m), 1365 (m), 1274 (w), 1171 (s), 1120 (s), 1094 (s), 1019 (m), 976 (s), 906 (s), 811 (m), 728 (s), 704 (s), 663 (s), 569 (s), 536 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 327 (37), 298 (100) [$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{S}$], 207 (15), 155 (54), 143 (19), 128 (6), 115 (28), 105 (6), 91 (93), 77 (7), 65 (30), 51 (6).

11.29.3 iso-Butyl-(1-(1-tosyl-1H-indol-3-yl)allyl)carbonat 376

Die Darstellung von Carbonat **376** erfolgt gemäß **AAV2** ausgehend vom erhaltenen rohen Allylalkohol **375** (3.3 g, 10 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (4.4 ml, 33.5 mmol). Zur Aufarbeitung werden die Etherextrakte mit NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1 mit 1 % Et₃N) werden 2.6 g (6.2 mmol, 62 %) eines farblosen Öls erhalten.

R_f = 0.45 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.95 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.80 – 7.74 (m, 2H), 7.63 – 7.56 (m, 2H), 7.37 – 7.20 (m, 4H), 6.33 (dq, *J* = 6.2, 1.1 Hz, 1H), 6.14 (ddd, *J* = 16.9, 10.4, 6.2 Hz, 1H), 5.41 (dt, *J* = 16.9, 1.2 Hz, 1H), 5.34 (dt, *J* = 10.4, 1.1 Hz, 1H), 3.90 (m_c, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.94 (hept., *J* = 6.7 Hz, 1H), 0.91 (dd, *J* = 6.7, 1.5 Hz, 6H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 154.9, 146.0, 135.7, 135.3, 134.8, 130.4 (2C), 129.0, 127.2 (2C), 125.4, 125.3, 123.8, 120.9, 120.4, 118.5, 114.0, 74.6, 73.6, 28.2, 27.3, 19.0 (2C) ppm;

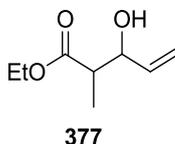
IR (ATR, neat) ν = 2963 (w), 1739 (s), 1447 (m), 1371 (m), 1242 (s), 1173 (s), 1121 (s), 1093 (m), 966 (m), 811 (m), 746 (m), 704 (m), 666 (m), 570 (s), 536 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) *m/z* (%) = M⁺ 427 (94), 401 (3), 383 (8), 371 (2), 327 (34), 310 (98), 284 (3), 271 (10), 244 (2), 216 (4), 172 (58), 154 (100) [C₇H₈NOS], 127 (12), 115 (3), 91 (53), 77 (2), 57 (16), 41 (9);

HRMS (ESI) berechnet für C₂₃H₂₅NO₅S+Na: 450.1346, gefunden: 450.1350.

11.30 Darstellung von 3-((*iso*-Butoxycarbonyl)oxy)-2-methylpent-4-ensäureethylester 378

11.30.1 3-Hydroxy-2-methylpent-4-ensäureethylester 377^[153]



n-Buthyllithium (1.6 M in Hexan, 13.8 ml, 22 mmol) wird zu einer Lösung von Di-*iso*-proylamin (2.2 g, 22 mmol) in THF (60 ml) bei -78 °C gegeben und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird Propansäureethylester (2.0 g, 20 mmol) zugetropft und 30 Minuten gerührt. Anschließend wird Acrolein (1.7 g, 30 mmol) zugegeben und weitere 10 Minuten bei -78 °C gerührt. Es wird mit ges. NH₄Cl-Lösung gequencht (10 ml), dann mit Diethylether (40 ml) verdünnt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Man erhält 3.0 g (19.2 mmol, 96 %) einer farblosen Flüssigkeit (ca. 1:1-Diastereomergemisch), die direkt weiter umgesetzt wird.

$R_f = 0.34$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

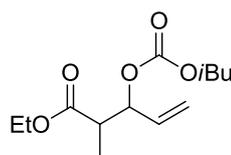
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 5.91 - 5.78$ (m, 1H), 5.37 - 5.28 (m, 1H), 5.24 - 5.18 (m, 1H), 4.45 - 4.37 (m, 0.5H), 4.24 - 4.16 (m, 0.5 H), 4.17 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.72 - 2.66 (m, 1H), 2.66 - 2.51 (m, 1H), 1.28 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.20 (d, $J = 3.7$ Hz, 1.5 H), 1.17 (d, $J = 3.7$ Hz, 1.5H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 174.5/174.4$, 138.1/137.3, 116.9/116.3, 74.8/73.0, 60.7, 45.2/44.5, 14.2/14.1, 11.2 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3433$ (brm), 2983 (m), 1731 (s), 1460 (w), 1378 (m), 1255 (m), 1187 (s), 1034 (m), 927 (w) cm⁻¹;

MS (ESI) m/z (%) = M+Na⁺ 181 (100), 169 (8), 159 (3), 151 (3), 141 (13), 128 (2), 113 (6), 102 (5);

HRMS (ESI) berechnet für C₈H₁₄O₃+Na: 181.0835, gefunden: 181.0833.

11.30.2 3-((*iso*-Butoxycarbonyl)oxy)-2-methylpent-4-ensäureethylester 378**378**

Die Darstellung von Carbonat **378** erfolgt gemäß **AAV2** ausgehend von Allylalkohol **377** (3.0 g, 19.2 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (8.8 g, 64.3 mmol). Nach Reinigung durch eine Flash-Trockensäule (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 7:1) werden 4.4 g (17 mmol, 89 %) einer farblosen Flüssigkeit als 1:1-Diastereomeregemisch erhalten. Die Diastereomere konnten nicht getrennt werden.

$R_f = 0.31$ (Petrolether / Diethylether 7:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 5.91 - 5.69$ (m, 1H), 5.45 – 5.24 (m, 3H), 4.21 – 4.09 (m, 2H), 3.93 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 3.90 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 2.84 – 2.70 (m, 1H), 2.05 – 1.89 (m, 1H), 1.25 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.23 (d, $J = 7.1$ Hz, 1.5H), 1.15 (d, $J = 7.1$ Hz, 1.5 H), 0.95 (d, $J = 3.4$ Hz, 3H), 0.93 (d, $J = 3.4$ Hz, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 173.2/172.9$, 154.6/154.3, 133.7/132.9, 120.2/118.8, 79.5/78.8, 74.2/74.1, 60.7, 43.8/43.6, 27.8, 18.9 (2C), 14.2, 12.9/12.4 ppm;

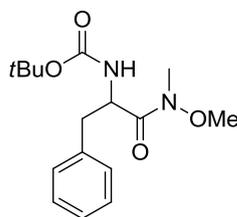
IR (ATR, neat) $\nu = 2963$ (w), 1748 (s), 1573 (w), 1461 (w), 1379 (w), 1249 (s), 1188 (m), 971 (m), 939 (m), 790 (w) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 258 (<1), 213 (11), 202 (2), 184 (5), 157 (21), 141 (60), 128 (7), 112 (56), 102 (95), 95 (34), 84 (72), 74 (31), 68 (40), 57 (100) [C_4H_9], 41 (30);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5 + \text{Na}$: 281.1359, gefunden: 281.1366.

11.31 Darstellung von *tert*-Butyl-(3-((*iso*-butoxycarbonyl)oxy)-1-phenylpent-4-en-2-yl)carbammat 381

11.31.1 *rac-tert*-Butyl-(1-(methoxy(methyl)amino)-1-oxo-3-phenylpropan-2-yl)carbammat 379^[154]



379

Rac-N-Boc-Phenylalanin (4.0 g, 15 mmol) wird in THF (26 ml) unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst und Carbonyldiimidazol (2.9 g, 18 mmol) portionsweise über 10 Minuten zugegeben. Dann wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend *N,O*-Dimethylhydroxylaminhydrochlorid (1.6 g, 16.5 mmol) in DMF (10 ml) und Di-*iso*-propylamin (3.0 g, 15.7 mmol) zugegeben. Es wird über Nacht gerührt und anschließend eingengt. Dann wird mit Ethylacetat (40 ml) verdünnt, mit 1 N Salzsäure (3x13 ml), ges. NaHCO₃-Lösung (3x13 ml) und ges. NaCl-Lösung (13 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Reinigung durch eine Flash-Trockensäule (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol 98:2) erhält man 3.3 g (10.8 mmol, 72 %) eines weißen Feststoffes.

$R_f = 0.20$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

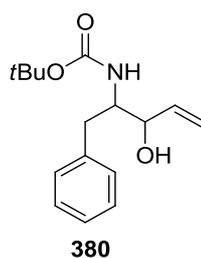
Schmelzpunkt = 138-140 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.32 – 7.13 (m, 5H), 5.23 – 5.10 (brm, 1H), 5.02 – 4.87 (brm, 1H), 3.66 (s, 3H), 3.17 (brs, 3H), 3.05 (dd, $J = 13.6, 6.0$ Hz, 1H), 2.94 – 2.81 (m, 1H), 1.39 (s, 9H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 172.4, 155.2, 136.6, 129.5 (2C), 128.4 (2C), 126.8, 79.6, 61.6, 51.5, 38.9, 32.1, 28.3 (3C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3259 (m), 2971 (m), 1705 (s), 1652 (s), 1527 (s), 1454 (m), 1439 (m), 1388 (m), 1365 (m), 1277 (m), 1253 (m), 1171 (s), 1050 (m), 1022 (m), 859 (m), 742 (m), 700 (m), 631 (m), 581 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 248 (2), 235 (2), 192 (15), 164 (27), 146 (7), 131 (7), 120 (51), 103 (7), 91 (31), 77 (6), 57 (100) [C₄H₉].

11.31.2 tert-Butyl-(3-hydroxy-1-phenylpent-4-en-2-yl)carbammat 380^[155]

Weinreb-Amid **379** (3.3 g, 10.8 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst und zu einer 0 °C-kalten Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (448 mg, 11.8 mmol) in Diethylether (16 ml) getropft, sodass die Temperatur nicht über 5 °C steigt. Dann wird 30 Minuten bei 0 °C gerührt und Ethylacetat (6 ml), gefolgt von ges. Natriumsulfat-Lösung, zugetropft. Danach wird die Mischung mit 1 N Salzsäure (3x13 ml), ges. NaHCO₃-Lösung (3x13 ml) und ges. NaCl-Lösung (13 ml) gewaschen, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der erhaltene Aldehyd (2.6 g, 10.3 mmol, 96 %) wird direkt weiter umgesetzt.

Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 9.6 ml, 9.6 mmol) wird bei -78 °C unter einer Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung dieses Aldehyds (1.1 g, 3.3 mmol) in THF (130 ml) zugetropft. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und zwei Stunden gerührt. Danach wird 2 N Salzsäure zugegeben, um die Reaktion zu beenden. THF wird am Rotationsverdampfer entfernt und der wässrige Rückstand mit Dichlormethan (4x25 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (50 ml) und ges. NaCl-Lösung (2x50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 3:1) erhält man 612 mg (2.2 mmol, 51 %) eines farblosen Öls (1:1-Diastereomerenmischung).

$R_f = 0.37$ (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

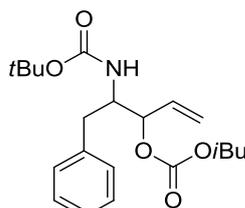
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.35 - 7.15$ (m, 5H), 6.00 – 5.83 (m, 1H), 5.41 – 5.16 (m, 2H), 4.78 (brm, 0.5H), 4.58 (brm, 0.5H), 4.24 (m_c, 0.5H), 4.11 (m_c, 0.5H), 3.98 (brm, 0.5H), 3.90 (brm, 0.5H), 3.17 – 2.66 (m, 2H), 1.92 (brs, 1H), 1.39 (s, 4.5H), 1.36 (s, 4.5H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) $\delta = 152.1, 136.8, 129.3$ (2C), 129.2, 128.5 (2C), 126.5/126.4, 117.1, 79.9, 72.8, 57.0, 37.3, 28.3 (3C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3362$ (brm), 2979 (m), 1688 (s), 1497 (m), 1392 (m), 1367 (m), 1250 (m), 1168 (s), 1046 (w), 1020 (w), 924 (w), 748 (w), 700 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 220 (4), 186 (5), 164 (24), 143 (4), 130 (8), 120 (64), 103 (3), 91 (29), 86 (31), 77 (4), 68 (7), 57 (100) [C₄H₉].

**11.31.3 tert-Butyl-(3-((iso-butoxycarbonyl)oxy)-1-phenylpent-4-en-2-yl)carbamat
381**



381

Die Darstellung von Carbonat **381** erfolgt gemäß **AAV2** ausgehend von Allylalkohol **380** (555 mg, 2 mmol) und Chlorameisensäure-*iso*-butylester (915 mg, 6.7 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 10:1) werden 599 mg (1.6 mmol, 79 %) eines farblosen Öls als 1:1-Diastereomeregemisch erhalten.

$R_f = 0.26$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.33 - 7.16$ (m, 5H), 5.93 – 5.75 (m, 1H), 5.44 – 5.22 (m, 2H), 5.20 – 5.14 (m, 0.5H), 5.09 – 5.03 (m, 0.5H), 4.78 (d, $J = 9.8$ Hz, 0.5H), 4.55 – 4.44 (m, 0.5H), 4.24 – 4.01 (m, 1H), 3.96 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 3.94 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 2.99 – 2.63 (m, 2H), 2.00 (hept., $J = 6.6$ Hz, 0.5H), 1.99 (hept., $J = 6.6$ Hz, 0.5H), 1.38 (s, 4.5H), 1.33 (s, 4.5H), 0.97 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.96 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 155.4/155.2$, 154.6/154.5, 137.4/137.3, 133.3/132.6, 129.3/129.2 (2C), 128.5/128.4 (2C), 126.6/126.5, 119.2/118.4, 79.5/79.4, 78.0, 74.3/74.2, 54.4/53.6, 38.4/36.0, 28.3/28.2 (3C), 27.8/27.7, 18.9 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2969$ (w), 1746 (m), 1703 (m), 1497 (m), 1366 (m), 1244 (s), 1165 (s), 970 (m), 916 (m), 788 (w), 730 (m), 699 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M} + \text{Na}^+$ 400 (100), 378 (32), 344 (2), 322 (24), 278 (9), 204 (30), 160 (4), 143 (9), 128 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_5 + \text{Na}$: 400.2094, gefunden: 400.2097.

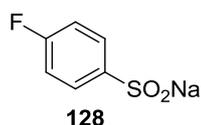
12 Darstellung von Natriumsulfinaten

12.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

Darstellung von Natriumsulfinaten (AAV3)

Zu einer Lösung von Natriumsulfit (5.7 g, 45 mmol) in Wasser (30 ml) werden schrittweise Natriumcarbonat (3.8 g, 36 mmol) und Sulfonylchlorid (20 mmol) gegeben und 90 Minuten bei 80 °C gerührt. Anschließend wird das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt, der farblose Feststoff in Ethanol (40 ml) suspendiert und bei 90 °C unter Rückfluss eine Stunde gerührt. Nach Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur wird über Celite filtriert, die klare Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt und der resultierende Feststoff am Hochvakuum getrocknet.

12.2 Darstellung von 4-Fluorbenzolsulfinatnatriumsalz **128**^[156]



Die Darstellung von Sulfinat **128** erfolgt gemäß **AAV3** ausgehend von 4-Fluorbenzol-1-sulfonylchlorid **120** (3.9 g, 20 mmol). Es werden 3.0 g (16.6 mmol, 83 %) eines weißen Salzes erhalten.

Schmelzpunkt > 295 °C;

¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ = 7.70 – 7.62 (m, 2H), 7.31 – 7.20 (m, 2H) ppm;

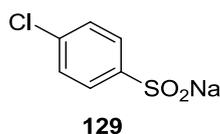
¹³C NMR (125 MHz, D₂O) δ = 166.5 (d, J_{C-F} = 246.9 Hz), 152.2 (d, J_{C-F} = 2.7 Hz), 128.5 (d, J_{C-F} = 9.1 Hz, 2C), 118.6 (d, J_{C-F} = 22.1 Hz, 2C) ppm;

¹⁹F NMR (235 MHz, D₂O) δ = -108.7 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 1591 (m), 1489 (m), 1235 (m), 1153 (w), 1078 (m), 1031 (m), 1015 (s), 981 (s), 824 (s), 711 (m), 695 (m) cm⁻¹;

MS (APCI) m/z (%) = 159 (100) [M-Na], 143 (57), 127 (4), 123 (41), 95 (86).

12.3 Darstellung von 4-Chlorbenzolsulfinsäurenatriumsalz **129**^[157]



Die Darstellung von Sulfinat **129** erfolgt gemäß **AAV3** ausgehend von 4-Chlorbenzol-1-sulfonylchlorid **121** (4.2 g, 20 mmol). Es werden 3.5 g (17.6 mmol, 88 %) eines weißen Salzes erhalten.

Schmelzpunkt > 295 °C;

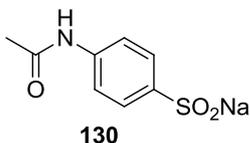
¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ = 7.63 – 7.58 (m, 2H), 7.56 – 7.51 (m, 2H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, D₂O) δ = 152.1, 135.7, 129.0 (2C), 125.1 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 1571 (m), 1470 (s), 1389 (w), 1237 (w), 1197 (w), 1093 (m), 1045 (s), 1013 (m), 975 (s), 828 (s), 758 (w), 739 (s), 711 (m), 656 (m), 588 (s) cm⁻¹;

MS (APCI) m/z (%) = 175 (100) [M-Na], 159 (90), 143 (11), 123 (10), 111 (98).

12.4 Darstellung von 4-Acetamidobenzolsulfinsäurenatriumsalz **130**^[158]



Die Darstellung von Sulfinat **130** erfolgt gemäß **AAV3** ausgehend von 4-Acetamidobenzol-1-sulfonylchlorid **122** (4.7 g, 20 mmol). Es werden 2.9 g (13.2 mmol, 66 %) eines weißen Salzes erhalten.

Schmelzpunkt > 295 °C;

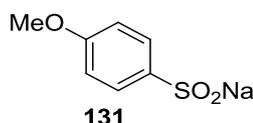
¹H NMR (250 MHz, D₂O) δ = 7.55 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 2.09 (s, 3H) ppm;

¹³C NMR (62.5 MHz, D₂O) δ = 172.9, 150.0, 138.7, 124.3 (2C), 121.8 (2C), 22.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3288 (brm), 1659 (m), 1594 (m), 1530 (m), 1494 (m), 1393 (m), 1369 (m), 1315 (m), 1265 (w), 1083 (w), 1023 (s), 974 (s), 822 (m), 696 (m), 646 (m), 585 (s), 558 (m) cm⁻¹;

MS (APCI) m/z (%) = 198 (22), 181 (47), 166 (100) [C₈H₈NOS], 139 (7), 134 (37).

12.5 Darstellung von 4-Methoxybenzolsulfinsäurenatriumsalz **131**^[159]



Die Darstellung von Sulfinat **131** erfolgt gemäß **AAV3** ausgehend von 4-Methoxybenzol-1-sulfonylchlorid **123** (4.1 g, 20 mmol). Es werden 1.4 g (7.4 mmol, 37 %) eines weißen Salzes erhalten.

Schmelzpunkt > 295 °C;

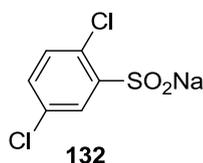
¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ = 7.63 – 7.57 (m, 2H), 7.13 – 7.07 (m, 2H), 3.88 (s, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, D₂O) δ = 160.5, 145.9, 125.2 (2C), 114.3 (2C), 55.5 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3018 (w), 2957 (m), 2941 (m), 2837 (w), 1591 (s), 1574 (m), 1490 (s), 1468 (m), 1439 (m), 1400 (w), 1300 (s), 1245 (s), 1171 (m), 1084 (m), 1044 (s), 1008 (s), 975 (s), 828 (s), 946 (s), 836 (s), 823 (s), 792 (s), 721 (m), 689 (m), 623 (s), 579 (s) cm⁻¹;

MS (APCI) m/z (%) = 171 (100) [M-Na], 156 (14), 140 (62), 107 (23).

12.6 Darstellung von 2,5-Dichlorbenzolsulfinsäurenatriumsalz **132**^[160]



Die Darstellung von Sulfinat **132** erfolgt gemäß **AAV3** ausgehend von 2,5-Dichlorbenzol-1-sulfonylchlorid **124** (4.9 g, 20 mmol). Es werden 3.8 g (16.1 mmol, 81 %) eines weißen Salzes erhalten.

Schmelzpunkt > 295 °C;

¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ = 7.72 – 7.60 (m, 1H), 7.46 – 7.42 (m, 2H) ppm;

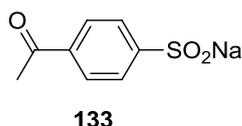
¹³C NMR (75 MHz, D₂O) δ = 151.3, 133.2, 131.4, 131.3, 129.9, 123.4 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3055 (w), 1626 (w), 1439 (m), 1371 (m), 1237 (m), 1140 (m), 1088 (s), 1072 (s), 1046 (s), 1029 (s), 986 (s), 892 (m), 807 (s), 705 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) m/z (%) = 209 (35), 145 (100) [C₆H₃Cl₂];

HRMS (ESI) berechnet für C₆H₃Cl₂O₂S: 208.9225, gefunden: 208.9223.

12.7 Darstellung von 4-Acetylbenzolsulfinsäurenatriumsalz **133**^[161]



Die Darstellung von Sulfinat **133** erfolgt gemäß **AAV3** ausgehend von 4-Acetylbenzol-1-sulfonylchlorid **125** (4.4 g, 20 mmol). Es werden 3.1 g (15.2 mmol, 76 %) eines weißen Salzes erhalten.

Schmelzpunkt > 295 °C;

¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ = 8.10 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.8 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 2.69 (s, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, D₂O) δ = 203.4, 158.4, 137.8, 129.2 (2C), 123.8 (2C), 26.4 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 1678 (m), 1357 (m), 1263 (m), 1090 (m), 1067 (m), 1023 (s), 962 (s), 829 (m), 614 (s), 593 (s), 566 (s) cm⁻¹;

MS (ESI) m/z (%) = 183 (29), 151 (8), 135 (100) [C₇H₃OS], 119 (57), 93 (2);

HRMS (ESI) berechnet für C₈H₇O₃S: 183.0110, gefunden: 183.0116.

12.8 Darstellung von 2-Brombenzolsulfinsäurenatriumsalz **134**



Die Darstellung von Sulfinat **134** erfolgt gemäß **AAV3** ausgehend von 2-Brombenzol-1-sulfonylchlorid **126** (2.6 g, 10 mmol). Es werden 1.6 g (6.7 mmol, 67 %) eines weißen Salzes erhalten.

Schmelzpunkt > 295 °C;

¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ = 7.75 (dd, J = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.55 (dt, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.38 (dt, J = 7.5, 1.6 Hz, 1H) ppm;

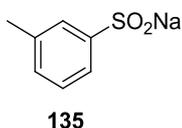
¹³C NMR (75 MHz, D₂O) δ = 151.1, 133.0, 132.0, 128.4, 123.4, 120.2 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3054 (w), 1433 (m), 1243 (w), 1088 (m), 1024 (s), 986 (s), 742 (s), 715 (s), 647 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) m/z (%) = 218 (100) [C₆H₄BrO₂S], 186 (6), 157 (5), 145 (61), 135 (7), 127 (4), 119 (4), 81 (35);

HRMS (ESI) berechnet für $C_6H_4BrO_2S$: 218.9110, gefunden: 218.9104.

12.9 Darstellung von 3-Methylbenzolsulfinsäurenatriumsalz **135**^[162]



Die Darstellung von Sulfinat **135** erfolgt gemäß **AAV3** ausgehend von 3-Methylbenzol-1-sulfonylchlorid **127** (1.9 g, 10 mmol). Es werden 1.4 g (8.0 mmol, 80 %) eines weißen Salzes erhalten.

Schmelzpunkt > 295 °C;

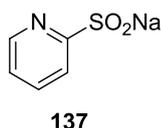
¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ = 7.50 – 7.32 (m, 4H), 2.41 (s, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, D₂O) δ = 153.4, 139.4, 131.2, 129.0, 123.7, 120.3, 20.5 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3052 (w), 2917 (w), 1044 (s), 1001 (s), 973 (s), 788 (s), 698 (s), 674 (s), 608 (s) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = 155 (100) [M-Na], 107 (14), 91 (3).

12.10 Darstellung von Pyridin-2-sulfinsäurenatriumsalz **137**^[163]



Zu einer Lösung aus Natriumhydroxid-Lösung (2.5 Gew.-%, 20 ml) und Ethanol (20 ml) wird Pyridin-2-thiol **136** (0.5 g, 4.5 mmol) gegeben und bei Raumtemperatur gerührt bis das Thiol vollständig gelöst ist. Es wird Wasserstoffperoxid (30 %-ig, 1.0 ml) zugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der farblose Feststoff in Ethanol (40 ml) suspendiert und bei 90 °C unter Rückfluss eine Stunde gerührt. Nach Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur wird über Celite filtriert, die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 600 mg (3.6 mmol, 77 %) eines weißen Salzes.

Schmelzpunkt > 295 °C;

¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ = 8.64 – 8.50 (m, 1H), 8.11 – 8.01 (m, 1H), 7.98 – 7.81 (m, 1H), 7.66 – 7.49 (m, 1H) ppm;

^{13}C NMR (62.5 MHz, D_2O) δ = 158.2, 149.1, 139.2, 126.6, 121.0 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3498 (m), 3091 (w), 3064 (w), 1652 (w), 1583 (s), 1459 (m), 1426 (s), 1253 (m), 1230 (s), 1199 (s), 1092 (s), 1038 (s), 1026 (s), 996 (s), 904 (w), 790 (m), 776 (s), 741 (s), 629 (s), 617 (s), 563 (s) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = 142 (100) [M-Na], 127 (12), 97 (9), 94 (66).

13 Darstellung von Sulfinatdonoren

13.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

13.1.1 Darstellung von Thioethern via Thia-Michael-Addition ausgehend von Alkylhalogeniden (AAV4)

Thioether werden nach einer modifizierten Literaturmethode von *Kotake*^[126] dargestellt:

Zu einer Lösung von Thiosaccharin-Natriumsalz **199** (1.1 g, 5 mmol) in DMF (3.5 ml) unter einer Stickstoffatmosphäre wird eine Lösung des Alkylbromids oder -chlorids (5.5 mmol) in DMF (3 ml) bei Raumtemperatur gegeben. Die Lösung wird auf 50 °C erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wird demineralisiertes Wasser zugegeben, um das Produkt auszufällen. Dieses wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Das erhaltene Produkt **200** (3.5 mmol) wird dann in Acetonitril (6 ml) unter Stickstoff gelöst und eine Lösung von Piperidin (302 mg, 3.5 mmol) in Acetonitril (3 ml) zugegeben. Es wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung des Michael-Akzeptors (3.5 mmol) in Acetonitril zugegeben. Es wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann wird Triethylamin (7 Tropfen) zugegeben und weitere 1.5 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch eine Flash-Trockensäule (Kieselgel) gereinigt.

13.1.2 Darstellung von Thioethern via Thia-Michael-Addition ausgehend von Thiolen (AAV5)

Zu einer Lösung von Maleimid (20 mmol) und Triethylamin (210 µl, 1.4 mmol) in Benzol (35 ml) wird eine Lösung des Thiols (20.2 mmol) in Benzol (35 ml) über eine Dauer von 30 Minuten zugetropft. Es wird mit Benzol (20 ml) verdünnt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der weiße Feststoff mit Petrolether gewaschen.

13.1.3 Oxidation von Thioethern zu Sulfonen mit Wasserstoffperoxid (AAV6)

Thioether (2 mmol) wird mit Natriumwolframatdihydrat (33 mg, 0.1 mmol), Aliquat 336 (41 mg, 0.1 mmol), Ethylacetat (1 ml), Cyclohexan (0.5 ml) und Wasser (0.2 ml) unter Stickstoffatmosphäre auf 60 °C erwärmt. Wasserstoffperoxid (30 %-ig, 820 µl, 7 mmol) wird über eine Stunde zugetropft und weitere vier Stunden bei 60 °C gerührt. Dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Ethylacetat (1 ml) und Wasser (1 ml) verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und

über ein Silica-Pad mit Ethylacetat filtriert. Nach Einengen des Filtrats wird der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

13.1.4 Oxidation von Thioethern zu Sulfonen mit *m*CPBA (AAV7)

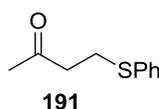
Eine Lösung des Thioethers (20 mmol) in Dichlormethan (100 ml) wird auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von *m*CPBA (70 %-ig, 10.4 g, 42 mmol) wird 10 Minuten bei 0 °C und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Filtrat mehrere Male mit ges. Na₂CO₃-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der erhaltene Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert oder durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

13.1.5 Oxidation von Thioethern zu Sulfonen mit Oxone[®] (AAV8)

Zu einer Suspension des Thioethers (1.5 mmol) in Methanol (30 ml) wird eine Lösung von Oxone[®] (2.8 g, 4.5 mmol) in demineralisiertem Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und anschließend mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, eingeengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

13.2 Darstellung von 4-(Phenylsulfonyl)butan-2-on **192**

13.2.1 4-(Phenylthio)butan-2-on **191**^[164]



Zu einer Lösung von Thiophenol (5.3 ml, 50 mmol) in THF (16 ml) wird bei 0 °C unter einer Stickstoffatmosphäre Triethylamin (0.6 ml, 4 mmol) zugegeben. Nach langsamer Zugabe von Methylvinylketon **190** (3.4 ml, 40 mmol) wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Dann wird mit Diethylether (40 ml) verdünnt und mit 5 %-iger NaOH-Lösung (3x20 ml), 1 N Salzsäure (10 ml), 5 %-iger NaHCO₃-Lösung (10 ml) und ges. NaCl-Lösung (2x10 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 5.4 g (30 mmol, 75 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$R_f = 0.35$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

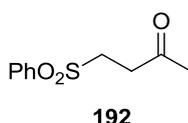
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.38 - 7.24$ (m, 4H), $7.24 - 7.16$ (m, 1H), 3.13 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.76 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.14 (s, 3H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 206.6, 135.7, 129.6 (2C), 129.0 (2C), 126.3, 43.1, 30.1, 27.5 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3058 (w), 2345 (w), 1716 (s), 1583 (m), 1481 (m), 1438 (m), 1361 (m), 1158 (m), 1089 (w), 1025 (w), 740 (m), 691 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 180 (100), 165 (3), 147 (2), 137 (38), 123 (28), 110 (96), 103 (6), 91 (6), 84 (5), 77 (19), 71 (28), 65 (33), 59 (10), 51 (23).

13.2.2 4-(Phenylsulfonyl)butan-2-on **192**^[165]



Die Darstellung von Sulfon **192** erfolgt gemäß **AAV6** ausgehend von Thioether **191** (3.6 g, 20 mmol). Es werden 3.7 g (17.6 mmol, 88 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.31 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 87-88 °C;

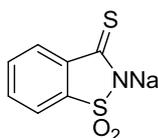
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.95 – 7.88 (m, 2H), 7.72 – 7.64 (m, 1H), 7.63 – 7.54 (m, 2H), 3.42 – 3.33 (m, 2H), 2.99 – 2.89 (m, 2H), 2.19 (s, 3H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 203.7, 139.0, 134.0, 129.4 (2C), 128.0 (2C), 50.6, 35.8, 29.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2991 (w), 2945 (w), 1709 (s), 1446 (m), 1419 (m), 1367 (m), 1303 (s), 1265 (s), 1237 (s), 1142 (s), 1084 (s), 1031 (m), 786 (m), 736 (s), 714 (m), 686 (s), 602 (s) cm^{-1} ;

MS (CI) m/z (%) = $\text{M}+\text{H}^+$ 213 (100), 195 (20), 184 (13), 157 (6), 143 (59), 125 (48), 105 (4), 99 (6), 91 (2), 85 (5), 77 (9), 71 (13), 55 (2), 51 (5), 43 (45).

13.3 Darstellung von Thiosaccharin-Natriumsalz **199**^[166]



Die Darstellung erfolgt nach einer Literaturvorschrift.^[166]

Saccharin (18.3 g, 100 mmol) und Lawessons Reagenz (20.2 g, 50 mmol) werden 11 Stunden unter Rückfluss in Toluol (90 ml) erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt und der orangene Rückstand mehrere Male mit Petrolether/Diethylether 1:1 extrahiert. Nach Einengen der Extrakte erhält man 9.9 g eines gelben Feststoffes. Dieser wird in Methanol (50 ml) gelöst und NaHCO₃ (4.2 g) gelöst in Methanol (14 ml) zugegeben. Es wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und das Filtrat eingengt. Der erhaltene Feststoff wird mit Dichlormethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 8.8 g (40 mmol, 80 %) eines gelben Salzes.

Schmelzpunkt > 250 °C;

¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ = 8.15 – 8.06 (m, 1H), 7.91 – 7.77 (m, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, D₂O) δ = 206.2, 135.6, 134.1, 132.8, 132.7, 125.7, 119.9 ppm;

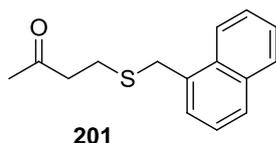
IR (ATR, neat) ν = 3550 (w), 3236 (m), 3180 (m), 1614 (m), 1456 (m), 1346 (s), 1320 (s), 1255 (s), 1234 (s), 1153 (s), 1016 (s), 843 (s), 759 (s), 739 (m), 694 (s), 601 (s) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) *m/z* (%) = 198 (100) [M-Na], 150 (1), 134 (31), 118 (2);

HRMS (ESI) berechnet für C₇H₄NO₂S₂: 197.9678, gefunden: 197.9673.

13.4 Darstellung von 4-((Naphthalin-1-ylmethyl)sulfonyl)butan-2-on 204

13.4.1 4-((Naphthalin-1-ylmethyl)thio)butan-2-on 201



Die Darstellung von Thioether **201** erfolgt gemäß **AAV4** ausgehend von 1-Chlor-methylnaphthalin (1.0 g, 5.5 mmol) und Methylvinylketon **190** (316 mg, 4.15 mmol). Nach einer Flash-Trockensäule (Petrolether/Ethylacetat 10:1) werden 755 mg (3.1 mmol, 62 %) eines farblosen Öls erhalten.

R_f = 0.33 (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.13 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.89 – 7.74 (m, 2H), 7.61 – 7.44 (m, 2H), 7.42 – 7.35 (m, 2H), 4.19 (s, 2H), 2.76 – 2.59 (m, 4H), 2.09 (s, 3H) ppm;

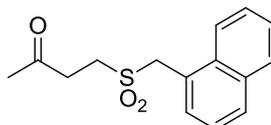
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 206.9, 134.1, 133.5, 131.3, 128.8, 128.2, 127.0, 126.1, 125.9, 125.1, 124.0, 43.4, 34.7, 30.1, 25.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2978 (m), 2939 (m), 1714 (m), 1446 (w), 1377 (m), 1260 (m), 1121 (m), 1082 (s), 1044 (s), 947 (w), 880 (m), 845 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 244 (36), 173 (7), 141 (100) [C_{11}H_9], 115 (9), 43 (2);

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{OS}$: 244.0922, gefunden: 244.0916.

13.4.2 4-((Naphthalin-1-ylmethyl)sulfonyl)butan-2-on **204**



204

Die Darstellung von Sulfon **204** erfolgt gemäß **AAV6** ausgehend von Thioether **201** (755 mg, 3.1 mmol). Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 1:1) werden 657 mg (2.4 mmol, 77 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.28 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 99-101 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.13 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.94 – 7.84 (m, 2H), 7.66 – 7.46 (m, 4H), 4.81 (s, 2H), 3.24 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 2.90 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.17 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 204.1, 134.1, 132.1, 130.5, 130.2, 129.0, 127.2, 126.4, 125.4, 124.0, 123.7, 57.7, 46.1, 34.9, 29.9 ppm;

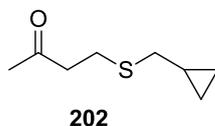
IR (ATR, neat) ν = 3047 (w), 3000 (w), 2949 (w), 2922 (w), 1966 (w), 1713 (s), 1597 (w), 1511 (w), 1417 (m), 1407 (m), 1399 (m), 1365 (m), 1311 (m), 1259 (m), 1243 (m), 1167 (m), 1117 (s), 1036 (m), 968 (w), 856 (w), 776 (s), 766 (s), 715 (s), 650 (s), 606 (s), 580 (s), 563 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 276 (12), 212 (1), 154 (12), 141 (100) [C_{11}H_9], 115 (9), 43 (2);

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$: 276.0820, gefunden: 276.0793.

13.5 Darstellung von 4-((Cyclopropylmethyl)sulfonyl)butan-2-on **205**

13.5.1 4-((Cyclopropylmethyl)thio)butan-2-on **202**



Die Darstellung von Thioether **202** erfolgt gemäß **AAV4** ausgehend von 1-Brommethylcyclopropan (743 mg, 5.5 mmol) und Methylvinylketon **190** (320 mg, 4.2 mmol). Nach einer Flash-Trockensäule (Petrolether/Ethylacetat 10:1) werden 527 mg (3.3 mmol, 66 %) eines farblosen Öls erhalten.

$R_f = 0.30$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 2.78$ (m_c , 4H), 2.47 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.18 (s, 3H), 1.06 – 0.90 (m, 1H), 0.61 – 0.53 (m, 2H), 0.24 – 0.17 (m, 2H) ppm;

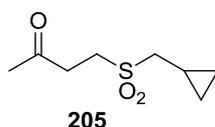
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 207.0, 43.9, 37.8, 30.1, 25.7, 11.2, 5.4$ (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3003$ (w), 2909 (w), 1713 (s), 1417 (m), 1360 (m), 1248 (w), 1159 (m), 1017 (w), 964 (w), 827 (w) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 158 (100), 143 (4), 130 (5), 117 (37), 104 (27), 87 (47), 71 (53), 55 (90), 43 (88), 29 (9);

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OS}$: 158.0765, gefunden: 158.0749.

13.5.2 4-((Cyclopropylmethyl)sulfonyl)butan-2-on **205**



Die Darstellung von Sulfon **205** erfolgt gemäß **AAV6** ausgehend von Thioether **202** (527 mg, 3.3 mmol). Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 1:1) werden 208 mg (1.1 mmol, 33 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

$R_f = 0.38$ (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 58-61 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 3.32$ (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 3.04 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.94 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.26 (s, 3H), 1.25 – 1.14 (m, 1H), 0.82 – 0.74 (m, 2H), 9.43 (m_c , 2H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 204.4, 59.2, 46.4, 34.8, 29.9, 4.7$ (2C), 4.5 ppm;

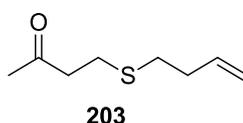
IR (ATR, neat) ν = 3083 (w), 3032 (w), 2996 (w), 2952 (w), 2915 (w), 1715 (s), 1415 (m), 1363 (m), 1347 (m), 1292 (s), 1264 (s), 1243 (s), 1162 (m), 1124 (s), 1052 (m), 1025 (m), 959 (w), 921 (m), 828 (m), 801 (s), 754 (m), 737 (m), 651 (m), 607 (s), 559 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = $M+H^+$ 191 (2), 126 (9), 111 (2), 97 (11), 84 (10), 68 (5), 55 (100) [C_4H_7], 43 (22), 39 (5), 29 (8);

HRMS (EI) berechnet für $C_8H_{14}O_3S+H$: 191.0742, gefunden: 191.0736.

13.6 Darstellung von 4-(But-3-en-1-ylsulfonyl)butan-2-on **206**

13.6.1 4-(But-3-en-1-ylthio)butan-2-on **203**



Die Darstellung von Thioether **203** erfolgt gemäß **AAV4** ausgehend von 4-Brom-1-buten (743 mg, 5.5 mmol) und Methylvinylketon **190** (293 mg, 3.9 mmol). Nach einer Flash-Trockensäule (Petrolether/Ethylacetat 10:1) werden 578 mg (3.7 mmol, 73 %) eines farblosen Öls erhalten.

R_f = 0.20 (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 5.82 (ddt, J = 17.0, 10.2, 6.8 Hz, 1H), 5.08 (dq, J = 17.0, 1.6 Hz, 1H), 5.03 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 2.77 – 2.72 (m, 4H), 2.63 – 2.56 (m, 2H), 2.34 (dt, J = 7.6, 6.8 Hz, 2H), 2.18 (s, 3H) ppm;

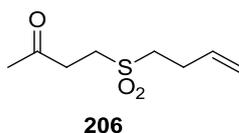
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 206.9, 136.6, 116.1, 43.7, 33.8, 31.8, 30.1, 25.8 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2920 (w), 1713 (s), 1640 (w), 1415 (m), 1360 (m), 1282 (w), 1222 (w), 1158 (m), 996 (w), 916 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 158 (5), 117 (100) [C_5H_9OS], 104 (5), 88 (87), 84 (9), 71 (70), 55 (16), 43 (74);

HRMS (EI) berechnet für $C_8H_{14}OS$: 158.0765, gefunden: 158.0752.

13.6.2 4-(But-3-en-1-ylsulfonyl)butan-2-on **206**



Die Darstellung von Sulfon **206** erfolgt gemäß **AAV6** ausgehend von Thioether **203** (578 mg, 3.7 mmol). Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Diethylether 1:5) werden 338 mg (1.8 mmol, 49 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.22 (Petrolether/Diethylether 1:5);

Schmelzpunkt = 59-60 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 5.83 (ddt, J = 17.0, 10.3, 6.5 Hz, 1H), 5.22 – 5.11 (m, 2H), 3.27 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.11 – 3.00 (m, 4H), 2.62 (m_c , 2H), 2.25 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 204.1, 133.7, 117.7, 53.1, 47.2, 35.1, 29.9, 26.2 ppm;

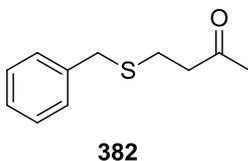
IR (ATR, neat) ν = 2978 (w), 2947 (w), 2922 (w), 2376 (w), 2200 (w), 1966 (w), 1716 (s), 1644 (w), 1416 (m), 1363 (m), 1305 (s), 1260 (s), 1235 (s), 1164 (m), 1120 (s), 1003 (m), 965 (w), 917 (m), 848 (w), 783 (m), 767 (m), 637 (m), 556 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = $M+H^+$ 191 (1), 162 (3), 136 (27), 126 (4), 107 (5), 97 (5), 83 (2), 72 (79), 68 (6), 55 (68), 43 (100) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$];

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}+H^+$ 191.0742, gefunden: 191.0739.

13.7 Darstellung von 4-(Benzylsulfonyl)butan-2-on **235**

13.7.1 4-(Benzylsulfonyl)butan-2-on **382**^[167]



Zu einer Lösung von Benzylmercaptan (6.2 g, 50 mmol) in THF (16 ml) wird Triethylamin (0.6 ml, 4 mmol) bei 0 °C unter Stickstoffatmosphäre zugegeben und Methylvinylketon **190** (3.4 ml, 40 mmol) langsam zugetropft. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und 18 Stunden gerührt. Dann wird mit Diethylether (40 ml) verdünnt, mit 5 %-iger NaOH-Lösung (3x20 ml), 1 N Salzsäure (10 ml), 5 %-iger NaHCO_3 -Lösung (10 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (2x10 ml) gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 5.8 g (30 mmol, 75 %) eines farblosen Öls.

$R_f = 0.27$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

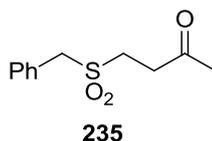
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.34 - 7.21$ (m, 5H), 3.72 (s, 2H), 2.65 (m_c, 4H), 2.11 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 206.8, 138.3, 128.8$ (2C), 128.6 (2C), 127.1, 43.4, 36.7, 30.0, 25.2 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2920$ (w), 1711 (s), 1494 (m), 1454 (m), 1419 (m), 1360 (m), 1158 (m), 1071 (w), 1028 (w), 770 (m), 699 (s), 564 (w) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 194 (12), 160 (2), 135 (3), 123 (17), 117 (1), 103 (3), 91 (100) [C_7H_7], 77 (6), 71 (3), 65 (16), 55 (10).

13.7.2 4-(Benzylsulfonyl)butan-2-on **235**^[168]



Die Darstellung von Sulfon **235** erfolgt gemäß **AAV6** ausgehend von Thioether **382** (1.9 g, 10 mmol). Es werden 1.9 g (8.4 mmol, 84 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

$R_f = 0.36$ (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 98-99 °C;

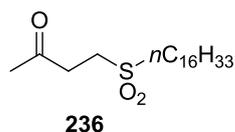
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.47 - 7.38$ (m, 5H), 4.27 (s, 2H), 3.15 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.92 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.20 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 204.1, 130.7$ (2C), 129.2, 129.1 (2C), 127.7, 60.6, 45.5, 35.0, 29.9 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3065$ (w), 3035 (w), 2996 (w), 2914 (w), 1705 (s), 1491 (m), 1414 (m), 1369 (m), 1350 (m), 1280 (s), 1249 (s), 1161 (m), 1117 (s), 1028 (m), 911 (m), 848 (m), 768 (s), 693 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 226 (<1), 162 (5), 104 (23), 91 (100) [C_7H_8], 77 (1), 70 (5), 65 (15), 55 (16).

13.8 Darstellung von 4-(Hexadecylsulfonyl)butan-2-on **236**



Methylvinylketon **190** (351 mg, 5 mmol) und Iod (64 mg, 0.25 mmol) werden vorgelegt, dann wird Hexadecylmercaptan (1.4 g, 5.5 mmol) zugegeben und bei Raumtemperatur 10 Minuten gerührt. Das Gemisch wird anschließend über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene braune Feststoff (Thioether) wird ohne Aufreinigung direkt weiter umgesetzt. Die Darstellung von Sulfon **236** erfolgt gemäß **AAV6** ausgehend vom rohen Thioether (1.5 g, 4.6 mmol). Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 2:1) werden 585 mg (1.6 mmol, 35 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

$R_f = 0.33$ (Petrolether/Ethylacetat 2:1);

Schmelzpunkt = 95-97 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 3.25$ (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.06 – 2.94 (m, 4H), 2.25 (s, 3H), 1.91 – 1.78 (m, 2H), 1.50 – 1.38 (m, 2H), 1.37 – 1.22 (m, 24H), 0.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) $\delta = 204.1, 53.9, 46.7, 35.0, 31.9, 29.9, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 28.5, 22.7, 22.0, 14.1$ ppm;

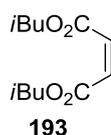
IR (ATR, neat) $\nu = 2954$ (w), 2914 (s), 2847 (s), 1971 (w), 1716 (s), 1473 (m), 1462 (m), 1415 (w), 1366 (m), 1314 (m), 1295 (m), 1265 (s), 1246 (m), 1165 (w), 1120 (s), 1034 (w), 966 (w), 844 (w), 777 (m), 729 (m), 720 (m), 613 (m), 594 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = $\text{M}+\text{H}^+$ 361 (9), 343 (2), 317 (26), 296 (10), 273 (11), 255 (3), 236 (1), 210 (1), 163 (1), 135 (18), 119 (9), 96 (5), 85 (9), 71 (100) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$], 57 (22), 43 (38);

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{S}$: 361.2776, gefunden: 361.2743.

13.9 Di-*iso*-butyl-2-(phenylsulfonyl)succinat **195**

13.9.1 Maleinsäuredi-*iso*-butylester **193**^[169]



Eine Mischung von Maleinsäure (11.6 g, 100 ml), *iso*-Butanol (93 ml, 1 mol) und konzentrierter Schwefelsäure (3 ml) wird 16 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur wird mit festem NaHCO_3 neutralisiert, filtriert und das übrige *iso*-Butanol am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird destilliert und es werden 10.0 g (44 mmol, 44 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$R_f = 0.42$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

Siedepunkt = 100 °C/1 mbar;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.25$ (s, 2H), 3.97 (d, $J = 6.7$ Hz, 4H), 1.98 (m_c , 2H), 0.95 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H) ppm;

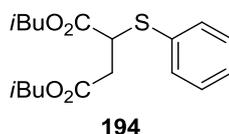
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 165.4$ (2C), 129.7 (2C), 71.4 (2C), 27.6 (2C), 19.1 (4C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2962$ (m), 2876 (w), 1967 (w), 1726 (s), 1645 (w), 1470 (w), 1406 (m), 1387 (m), 1288 (m), 1207 (s), 1158 (s), 1004 (m), 946 (w), 816 (w) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $M+\text{Na}^+$ 251 (100), 229 (22), 173 (2), 117 (9), 99 (9);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4+\text{Na}$: 251.1254, gefunden: 251.1257.

13.9.2 Di-*iso*-butyl-2-(phenylthio)succinat **194**



Zu einer Lösung von Thiophenol (828 mg, 7.5 mmol) in THF (2.5 ml) wird bei 0 °C unter einer Stickstoffatmosphäre Triethylamin (0.1 ml, 0.6 mmol) zugegeben. Nach langsamer Zugabe von **193** (1.4 g, 6 mmol) wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Dann wird mit Diethylether verdünnt und mit 5 %-iger NaOH-Lösung (3x3 ml), 1 N Salzsäure (1.5 ml), 5 %-iger NaHCO_3 -Lösung (1.5 ml) und ges. NaCl-Lösung (2x1.5 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 1.7 g (5 mmol, 84 %) eines farblosen Öls.

$R_f = 0.56$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.52 - 7.45$ (m, 2H), 7.35 - 7.29 (m, 3H), 4.04 (dd, $J = 9.6, 5.7$ Hz, 1H), 3.87 (m_c , 4H), 2.98 (dd, $J = 16.9, 9.6$ Hz, 1H), 2.75 (dd, $J = 16.9, 5.7$ Hz, 1H), 1.98 - 1.79 (m, 2H), 0.91 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H), 0.88 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H) ppm;

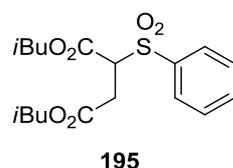
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 170.2, 170.1, 133.9$ (2C), 132.0, 129.1 (2C), 128.6, 71.5, 71.1, 45.8, 36.6, 27.7 (2C), 19.0 (2C), 18.9 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2961$ (m), 2875 (w), 1730 (s), 1470 (m), 1440 (w), 1395 (w), 1378 (m), 1324 (m), 1234 (m), 1203 (m), 1151 (s), 1078 (m), 1001 (m), 945 (w), 823 (w), 748 (m), 691 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 338 (43), 264 (34), 236 (17), 208 (100) [$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$], 180 (77), 163 (5), 135 (17), 123 (2), 109 (17), 91 (2), 65 (2), 57 (30), 41 (9);

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}$: 338.1552, gefunden: 338.1548.

13.9.3 Di-*iso*-butyl-2-(phenylsulfonyl)succinat **195**



Die Darstellung von Sulfon **195** erfolgt gemäß **AAV7** ausgehend von Thioether **194** (1.6 g, 4.6 mmol). Es werden 1.5 g (4 mmol, 87 %) eines farblosen Öls erhalten.

$R_f = 0.69$ (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.92 - 7.85$ (m, 2H), 7.74 – 7.67 (m, 1H), 7.63 – 7.55 (m, 2H), 4.46 (dd, $J = 8.9, 5.8$ Hz, 1H), 3.93 – 3.83 (m, 3H), 3.78 (dd, $J = 10.6, 6.8$ Hz, 1H), 3.22 – 3.08 (m, 2H), 1.99 – 1.74 (m, 2H), 0.91 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 0.84 (dd, $J = 6.8, 1.5$ Hz, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 169.6, 164.9, 137.2, 134.5, 129.3$ (2C), 129.1 (2C), 72.6, 71.7, 66.4, 31.2, 27.6, 27.5, 19.0 (2C), 18.9, 18.8 ppm;

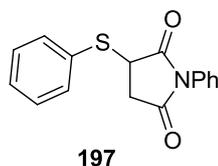
IR (ATR, neat) $\nu = 2962$ (m), 2876 (w), 1736 (s), 1470 (w), 1448 (w), 1380 (m), 1326 (s), 1210 (m), 1149 (s), 1084 (m), 999 (m), 943 (w), 842 (w), 760 (w), 729 (m), 688 (m), 637 (w), 547 (m), 530 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = $M+H^+$ 371 (1), 355 (1), 306 (40), 297 (7), 259 (6), 241 (92), 205 (3), 194 (4), 176 (18), 157 (30), 143 (45), 125 (38), 117 (3), 100 (35), 77 (23), 73 (4), 57 (100) [C_4H_9];

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}+\text{NH}_4^+$: 388.1788, gefunden: 388.1790.

13.10 Darstellung von 1-Phenyl-3-(phenylsulfonyl)pyrrolidin-2,5-dion **198**

13.10.1 1-Phenyl-3-(phenylthio)pyrrolidin-2,5-dion **197**^[170]



Die Darstellung von Thioether **197** erfolgt gemäß **AAV5** ausgehend von Thiophenol (1.1 g, 10.1 mmol) und *N*-Phenylmaleimid **196** (1.8 g, 10 mmol). Es werden 2.7 g (9.6 mmol, 96 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.29 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

Schmelzpunkt = 191-192 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.62 – 7.56 (m, 2H), 7.48 – 7.33 (m, 6H), 7.09 – 7.03 (m, 2H), 4.16 (dd, J = 9.2, 3.8 Hz, 1H), 3.34 (dd, J = 18.8, 9.2 Hz, 1H), 2.92 (dd, J = 18.8, 3.8 Hz, 1H) ppm;

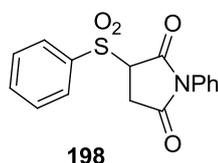
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 174.5, 173.5, 135.2 (2C), 131.5, 129.8, 129.7, 129.5 (2C), 129.2 (2C), 128.3, 126.3 (2C), 44.2, 36.4 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3471 (w), 3063 (w), 2931 (w), 1777 (w), 1705 (s), 1594 (m), 1573 (m), 1497 (m), 1473 (m), 1456 (m), 1440 (m), 1390 (s), 1303 (w), 1290 (w), 1277 (w), 1198 (s), 1157 (s), 1069 (m), 1024 (m), 1003 (m), 942 (m), 922 (m), 778 (m), 737 (s), 694 (s) cm⁻¹;

MS (ESI) m/z (%) = M+Na⁺ 306 (100), M+H⁺ 284 (42), 174 (9), 163 (2), 146 (14), 139 (5);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₆H₁₃NO₂S+Na: 306.0559, gefunden: 306.0570.

13.10.2 1-Phenyl-3-(phenylsulfonyl)pyrrolidin-2,5-dion **198**^[171]



Die Darstellung von Sulfon **198** erfolgt gemäß **AAV7** ausgehend von Thioether **197** (2.7 g, 9.6 mmol). Nach Umkristallisation aus Ethanol werden 2.5 g (8.1 mmol, 84 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.39 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 190-192 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.00 – 7.94 (m, 2H), 7.76 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.66 – 7.59 (m, 2H), 7.50 – 7.37 (m, 3H), 7.20 – 7.13 (m, 2H), 4.48 (dd, *J* = 9.7, 3.7 Hz, 1H), 3.56 (dd, *J* = 19.3, 3.7 Hz, 1H), 3.26 (dd, *J* = 19.3, 9.7 Hz, 1H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 171.9, 167.7, 136.4, 135.1, 131.0, 129.6 (2C), 129.5 (2C), 129.3 (2C), 129.2, 126.3 (2C), 63.6, 29.2 ppm;

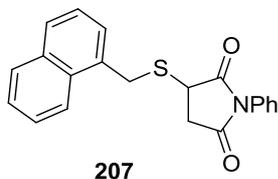
IR (ATR, neat) ν = 3000 (w), 2943 (m), 1778 (m), 1710 (s), 1594 (m), 1584 (m), 1498 (m), 1447 (m), 1390 (m), 1332 (s), 1322 (s), 1308 (m), 1197 (s), 1179 (s), 1157 (s), 1135 (s), 1084 (s), 1072 (m), 1030 (m), 999 (m), 928 (m), 797 (s), 760 (s), 689 (s) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 338 (100), M+H⁺ 316 (17), 174 (6), 143 (2), 125 (2);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₆H₁₃NO₄S+Na: 338.0459, gefunden: 338.0457.

13.11 Darstellung von 3-((Naphthalin-1-ylmethyl)sulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 214

13.11.1 3-((Naphthalin-1-ylmethyl)thio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 207



Die Darstellung von Thioether **207** erfolgt gemäß **AAV4** ausgehend von 1-Chlor-methylnaphthalin (1.0 g, 5.5 mmol) und *N*-Phenylmaleimid **196** (833 mg, 4.8 mmol). Nach einer Flash-Trockensäule (Petrolether/Ethylacetat Gradient 10:1 → 5:1) werden 1.3 g (3.6 mmol, 72 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.19 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 121-123 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.18 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.92 – 7.80 (m, 2H), 7.63 – 7.28 (m, 9H), 4.73 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H), 4.49 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H), 3.73 (dd, *J* = 9.3, 3.8 Hz, 1H), 3.12 (dd, *J* = 18.9, 9.3 Hz, 1H), 2.53 (dd, *J* = 18.9, 3.8 Hz, 1H) ppm;

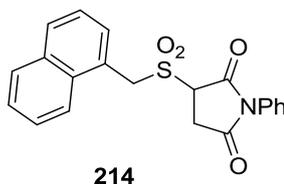
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 176.0, 173.7, 134.2, 132.0, 131.6, 131.3, 129.3 (2C), 129.0, 128.9, 128.8, 128.1, 126.4 (3C), 126.1, 125.2, 123.9, 37.8, 35.4, 33.8 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3055 (w), 2935 (w), 1781 (w), 1703 (s), 1594 (w), 1498 (m), 1454 (w), 1393 (s), 1205 (m), 1184 (s), 1075 (w), 1018 (w), 948 (w), 929 (w), 793 (m), 777 (s), 750 (s), 695 (s), 629 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) m/z (%) = $M+Na^+$ 370 (100), 303 (5), 279 (2), 242 (10), 226 (44), 201 (2), 158 (2), 141 (64);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{21}H_{17}NO_2S+Na$: 370.0872, gefunden: 370.0864.

13.11.2 3-((Naphthalin-1-ylmethyl)sulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **214**



Die Darstellung von Sulfon **214** erfolgt gemäß **AAV7** ausgehend von Thioether **207** (521 mg, 1.5 mmol). Nach einer Flash-Trockensäule (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat Gradient 1:1 → 0:1) werden 400 mg (1.1 mmol, 70 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.60 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 198-199 °C;

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.28 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.95 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.92 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.87 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.67 – 7.44 (m, 6H), 7.38 – 7.32 (m, 2H), 5.40 (d, J = 14.7 Hz, 1H), 5.17 (d, J = 14.7 Hz, 1H), 4.50 (dd, J = 9.8, 4.2 Hz, 1H), 4.41 (dd, J = 19.3, 4.2 Hz, 1H), 3.03 (dd, J = 19.3, 9.8 Hz, 1H) ppm;

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ = 172.0, 169.4, 134.1, 132.4, 131.1, 131.0, 130.7, 129.5 (3C), 129.0, 127.3, 126.6, 126.5 (2C), 125.4, 124.0, 123.2, 57.6, 55.9, 27.7 ppm;

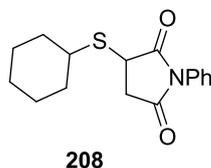
IR (ATR, neat) ν = 2985 (w), 1966 (w), 1712 (s), 1596 (w), 1498 (m), 1386 (m), 1313 (s), 1192 (s), 1129 (s), 928 (m), 776 (w), 691 (m), 655 (m) cm^{-1} ;

MS (APCI) m/z (%) = $M+H^+$ 380 (2), 316 (8), 240 (8), 223 (2), 176 (11), 141 (100) [$C_{11}H_9$], 115 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{21}H_{17}NO_4S+H$: 380.0951, gefunden: 380.0962.

13.12 Darstellung von 3-(Cyclohexylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 215

13.12.1 3-(Cyclohexylthio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **208**



Die Darstellung von Thioether **208** erfolgt gemäß **AAV4** ausgehend von Cyclohexylbromid (900 mg, 5.5 mmol) und *N*-Phenylmaleimid **196** (274 mg, 1.6 mmol). Nach einer Flash-Trockensäule (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 340 mg (1.2 mmol, 23 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

$R_f = 0.27$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 95-96 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.52 - 7.44$ (m, 2H), $7.44 - 7.36$ (m, 1H), $7.33 - 7.27$ (m, 2H), 3.97 (dd, $J = 9.0, 3.7$ Hz, 1H), 3.31 (dd, $J = 18.4, 9.0$ Hz, 1H), $3.33 - 3.21$ (m, 1H), 2.69 (dd, $J = 18.4, 3.7$ Hz, 1H), $2.25 - 2.13$ (m, 1H), $2.02 - 1.90$ (m, 1H), $1.86 - 1.73$ (m, 2H), $1.69 - 1.59$ (m, 1H), $1.48 - 1.19$ (m, 5H) ppm;

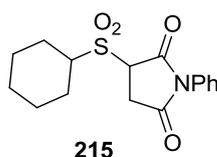
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 175.5, 173.9, 131.7, 129.2$ (2C), $128.8, 126.4$ (2C), $43.9, 37.7, 36.5, 33.5, 32.9, 26.0, 25.7, 25.6$ ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2930$ (m), 2851 (w), 2555 (w), 2185 (w), 2107 (w), 1967 (w), 1703 (s), 1594 (w), 1504 (m), 1455 (w), 1383 (m), 1203 (w), 1164 (m), 1074 (w), 967 (w), 752 (m), 698 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 312 (100), 208 (19);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}+\text{Na}$: 312.1029, gefunden 312.1023.

13.12.2 3-(Cyclohexylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **215**



Die Darstellung von Sulfon **215** erfolgt gemäß **AAV8** ausgehend von Thioether **208** (340 mg, 1.2 mmol). Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 2:1) werden 265 mg (0.8 mmol, 70 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.23 (Petrolether/Ethylacetat 2:1);

Schmelzpunkt = 147-149 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.54 – 7.39 (m, 3H), 7.31 – 7.25 (m, 2H), 4.51 (dd, J = 9.8, 3.8 Hz, 1H), 3.68 (tt, J = 12.1, 3.5 Hz, 1H), 3.51 (dd, J = 19.2, 3.8 Hz, 1H), 3.19 (dd, J = 19.2, 9.8 Hz, 1H), 2.33 – 2.22 (m, 2H), 2.04 – 1.91 (m, 2H), 1.81 – 1.57 (m, 3H), 1.51 – 1.19 (m, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 172.3, 169.0, 131.0, 129.4 (2C), 129.3, 126.4 (2C), 60.1, 56.8, 28.0, 26.8, 25.0, 24.9, 24.7, 22.6 ppm;

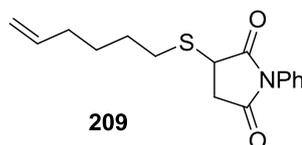
IR (ATR, neat) ν = 2933 (m), 2853 (w), 1967 (w), 1781 (w), 1708 (s), 1598 (w), 1499 (m), 1454 (w), 1391 (m), 1308 (m), 1267 (m), 1184 (m), 1124 (m), 926 (m), 851 (m), 821 (m), 737 (m), 695 (m), 604 (m) cm^{-1} ;

MS (APCI) m/z (%) = $\text{M}+\text{H}^+$ 322 (38), 240 (99), 198 (3), 176 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_2$], 149 (17);

HRMS (APCI) berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}+\text{H}$: 322.1108, gefunden: 322.1102.

13.13 Darstellung von 3-(Hex-5-en-1-ylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **216**

13.13.1 3-(Hex-5-en-1-ylthio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **209**



Die Darstellung von Thioether **209** erfolgt gemäß **AAV4** ausgehend von 6-Brom-1-hexen (897 mg, 5.5 mmol) und *N*-Phenylmaleimid **196** (691 mg, 4.0 mmol). Nach einer Flash-Trockensäule (Petrolether/Ethylacetat Gradient 10:1 → 5:1) werden 876 mg (3.0 mmol, 61 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.22 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 42-43 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.53 – 7.45 (m, 2H), 7.44 – 7.37 (m, 1H), 7.33 – 7.27 (m, 2H), 5.80 (ddt, J = 17.2, 10.2, 6.7 Hz, 1H), 5.06 – 4.94 (m, 2H), 3.87 (dd, J = 9.1, 3.4 Hz, 1H), 3.31 (dd, J = 18.9, 9.1 Hz, 1H), 2.98 (ddd, J = 12.5, 8.0, 6.1 Hz, 1H), 2.82 (ddd, J = 12.5, 7.8, 6.4 Hz, 1H), 2.68 (dd, J = 18.9, 3.4 Hz, 1H), 2.09 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 1.80 – 1.60 (m, 2H), 1.60 – 1.45 (m, 2H) ppm;

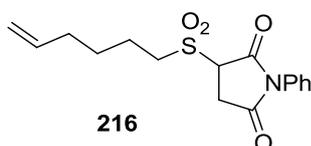
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 175.5, 173.8, 138.2, 131.6, 129.2 (2C), 128.8, 126.4 (2C), 114.9, 39.0, 36.2, 33.2, 31.7, 28.4, 27.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3071 (w), 2941 (w), 2920 (w), 2856 (w), 1966 (w), 1780 (w), 1703 (s), 1954 (w), 1492 (m), 1455 (w), 1430 (w), 1391 (s), 1299 (w), 1210 (m), 1182 (s), 1157 (m), 992 (w), 905 (m), 790 (m), 751 (m), 697 (s), 629 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 312 (100), 290 (79), 242 (4), 208 (44), 182 (1), 149 (4), 117 (1);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₆H₁₉NO₂S+Na: 312.1029, gefunden: 312.1031.

13.13.2 3-(Hex-5-en-1-ylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **216**



Die Darstellung von Sulfon **216** erfolgt gemäß **AAV8** ausgehend von Thioether **209** (876 mg, 3.0 mmol). Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 1:1) werden 566 mg (1.8 mmol, 58 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.52 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 123-124 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.54 – 7.40 (m, 3H), 7.31 – 7.25 (m, 2H), 5.78 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.8 Hz, 1H), 5.05 (d, *J* = 17.1 Hz, 1H), 5.01 (d, *J* = 10.3 Hz, 1H), 4.37 (dd, *J* = 9.7, 4.0 Hz, 1H), 3.55 – 3.45 (m, 3H), 3.20 (dd, *J* = 19.2, 9.7 Hz, 1H), 2.14 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.06 – 2.91 (m, 2H), 1.67 – 1.57 (m, 2H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 172.1, 168.9, 137.3, 130.8, 129.4 (2C), 129.3, 126.4 (2C), 115.7, 59.9, 52.5, 33.0, 27.8, 27.5, 21.1 ppm;

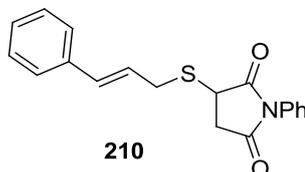
IR (ATR, neat) ν = 3075 (w), 2971 (w), 2951 (w), 2875 (w), 1966 (w), 1784 (w), 1707 (s), 1639 (w), 1598 (w), 1498 (m), 1456 (w), 1393 (m), 1307 (m), 1270 (m), 1187 (s), 1119 (m), 996 (w), 915 (m), 811 (m), 783 (w), 726 (m), 694 (s) cm⁻¹;

MS (APCI) *m/z* (%) = M+H⁺ 322 (17), 240 (62), 176 (100) [C₁₀H₁₀NO₂], 149 (10), 131 (3);

HRMS (APCI) berechnet für C₁₆H₁₉NO₄S+H: 322.1108, gefunden: 322.1116.

13.14 Darstellung von 3-(Cinnamylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 217

13.14.1 3-(Cinnamylthio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 210



Die Darstellung von Thioether **210** erfolgt gemäß **AAV4** ausgehend von Cinnamylbromid (1.1 g, 5.5 mmol) und *N*-Phenylmaleimid **196** (729 mg, 4.2 mmol). Nach einer Flash-Trockensäule (Petrolether/Ethylacetat Gradient 10:1 → 5:1) werden 1.2 g (3.6 mmol, 72 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

$R_f = 0.17$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 119-120 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.51 - 7.22$ (m, 10H), 6.64 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.24 (ddd, $J = 15.8, 9.4, 6.2$ Hz, 1H), 3.95 (dd, $J = 14.0, 9.4$ Hz, 1H), 3.88 (dd, $J = 9.4, 3.8$ Hz, 1H), 3.46 (ddd, $J = 14.0, 6.2, 1.4$ Hz, 1H), 3.27 (dd, $J = 18.8, 9.4$ Hz, 1H), 2.69 (dd, $J = 18.0, 3.8$ Hz, 1H) ppm;

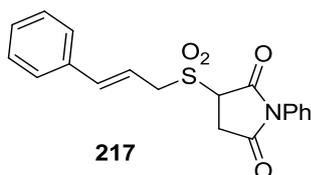
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 175.9, 173.7, 136.2, 134.2, 131.6, 129.2$ (2C), 128.8, 128.7 (2C), 128.0, 126.5 (2C), 126.4 (2C), 123.7, 36.7, 35.5, 34.5 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3057$ (w), 3026 (w), 2958 (w), 1782 (w), 1705 (s), 1593 (w), 1490 (m), 1391 (s), 1202 (s), 1188 (s), 1165 (s), 965 (s), 925 (m), 785 (m), 749 (s), 699 (s), 687 (s), 629 (m), 551 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M} + \text{Na}^+$ 346 (100), 263 (7), 177 (2), 159 (2), 117 (52), 99 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S} + \text{Na}$: 346.0872, gefunden: 346.0889.

13.14.2 3-(Cinnamylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **217**



Die Darstellung von Sulfon **217** erfolgt gemäß **AAV8** ausgehend von Thioether **210** (485 mg, 1.5 mmol). Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 1:1) werden 362 mg (1.0 mmol, 68 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

$R_f = 0.73$ (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 160-161 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.57 - 7.24$ (m, 10H), 6.99 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 6.30 (ddd, $J = 16.2, 9.6, 5.6$ Hz, 1H), 4.67 – 4.58 (m, 2H), 4.13 (ddd, $J = 14.2, 5.6, 1.5$ Hz, 1H), 3.47 (dd, $J = 19.3, 4.2$ Hz, 1H), 3.15 (dd, $J = 19.3, 9.6$ Hz, 1H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.0, 169.0, 141.0, 135.2, 131.0, 129.5$ (2C), 129.4, 129.1, 128.4 (2C), 126.9 (2C), 126.4 (2C), 114.1, 57.2, 56.6, 27.5 ppm;

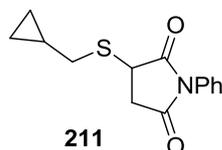
IR (ATR, neat) $\nu = 2981$ (w), 2363 (w), 1966 (w), 1713 (s), 1377 (s), 1257 (s), 1079 (s), 1045 (s), 1009 (m), 913 (m), 862 (m), 647 (m), 605 (s) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M} + \text{Na}^+$ 378 (100), 314 (9), 285 (17), 117 (52);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S} + \text{Na}$: 378.0770, gefunden: 378.0778.

13.15 Darstellung von 3-((Cyclopropylmethyl)sulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **218**

13.15.1 3-((Cyclopropylmethyl)thio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **211**



Die Darstellung von Thioether **211** erfolgt gemäß **AAV4** ausgehend von Brommethylcyclopropan (743 mg, 5.5 mmol) und *N*-Phenylmaleimid **196** (640 mg, 3.7 mmol). Nach einer Flash-Trockensäule (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 685 mg (2.6 mmol, 53 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

$R_f = 0.16$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 75-76 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.53 – 7.45 (m, 2H), 7.44 – 7.36 (m, 1H), 7.33 – 7.27 (m, 2H), 4.04 (dd, *J* = 9.0, 3.5 Hz, 1H), 3.33 (dd, *J* = 18.8, 9.0 Hz, 1H), 2.93 (dd, *J* = 13.1, 7.5 Hz, 1H), 2.74 (dd, *J* = 13.1, 6.7 Hz, 1H), 2.70 (dd, *J* = 18.8, 3.5 Hz, 1H), 1.06 (m_c, 1H), 0.70 – 0.53 (m, 2H), 0.43 – 0.33 (m, 1H), 0.29 – 0.18 (m, 1H) ppm;

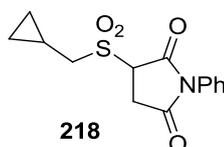
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 175.7, 173.8, 131.6, 129.2 (2C), 128.8, 126.4 (2C), 38.6, 37.3, 36.2, 10.6, 6.0, 4.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3051 (w), 3007 (w), 2949 (w), 2915 (w), 1966 (w), 1781 (w), 1701 (s), 1594 (w), 1499 (m), 1488 (m), 1389 (s), 1254 (w), 1206 (s), 1175 (s), 1021 (w), 944 (w), 927 (w), 829 (w), 784 (w), 747 (m), 698 (s), 628 (m), 567 (w) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 284 (100), 266 (2);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₄H₁₅NO₂S+Na: 284.0716, gefunden: 284.0714.

13.15.2 3-((Cyclopropylmethyl)sulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **218**



Die Darstellung von Sulfon **218** erfolgt gemäß **AAV7** ausgehend von Thioether **211** (293 mg, 1 mmol). Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 1:1) werden 205 mg (0.7 mmol, 70 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.46 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 128-130 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.55 – 7.40 (m, 3H), 7.31 – 7.27 (m, 2H), 4.63 (dd, *J* = 9.9, 4.2 Hz, 1H), 3.53 (dd, *J* = 19.1, 4.2 Hz, 1H), 3.44 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 3.41 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H), 3.22 (dd, *J* = 19.1, 9.9 Hz, 1H), 1.38 – 1.23 (m, 1H), 0.88 – 0.75 (m, 2H), 0.74 – 0.64 (m, 1H), 0.57 – 0.49 (m, 1H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 172.1, 169.1, 131.0, 129.4 (2C), 129.3, 126.4 (2C), 58.9, 57.4, 27.7, 5.0, 4.4, 4.2 ppm;

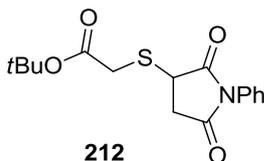
IR (ATR, neat) ν = 2922 (s), 2852 (m), 1785 (w), 1713 (s), 1597 (w), 1498 (w), 1458 (w), 1386 (s), 1313 (s), 1189 (s), 1132 (s), 1028 (w), 928 (w), 803 (w), 729 (w), 696 (s), 624 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 316 (100);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{14}H_{15}NO_4S+Na$: 316.0614, gefunden: 316.0592.

13.16 Darstellung von *tert*-Butyl-2-((2,5-dioxo-1-phenylpyrrolidin-3-yl)-sulfonyl)acetat **219**

13.16.1 *tert*-Butyl-2-((2,5-dioxo-1-phenylpyrrolidin-3-yl)thio)acetat **212**



Die Darstellung von Thioether **212** erfolgt gemäß **AAV4** ausgehend von Bromessigsäure-*tert*-butylester (1.1 g, 5.5 mmol) und *N*-Phenylmaleimid **196** (680 mg, 3.9 mmol). Nach einer Flash-Trockensäule (Petrolether/Ethylacetat Gradient 5:1 → 4:1) werden 1.0 g (3.2 mmol, 65 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

R_f = 0.16 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

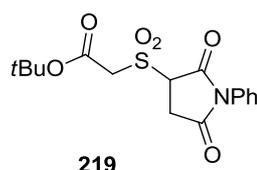
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.53 – 7.27 (m, 5H), 4.21 (brd, J = 6.1 Hz, 1H), 3.85 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 3.37 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 3.33 (dd, J = 18.7, 8.6 Hz, 1H), 2.72 (d, J = 18.7 Hz, 1H), 1.49 (s, 9H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 175.2, 173.5, 168.7, 131.5, 129.2 (2C), 128.8, 126.5 (2C), 82.5, 38.5, 35.7, 34.3, 28.0 (3C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2979 (w), 2933 (w), 1965 (w), 1782 (w), 1706 (s), 1597 (w), 1500 (m), 1456 (w), 1369 (m), 1300 (m), 1258 (w), 1168 (s), 1125 (s), 952 (w), 851 (w), 744 (m), 694 (s), 619 (w), 572 (w) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $M+Na^+$ 344 (100), 322 (11), 288 (9), 266 (41), 248 (5), 220 (19), 174 (4);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{16}H_{19}NO_4S+Na$: 344.0927, gefunden: 344.0940.

13.16.2 tert-Butyl-2-((2,5-dioxo-1-phenylpyrrolidin-3-yl)sulfonyl)acetat 219

Die Darstellung von Sulfon **219** erfolgt gemäß **AAV8** ausgehend von Thioether **212** (1.0 g, 3.2 mmol). Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 1:1) werden 892 mg (2.5 mmol, 78 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.63 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 153-155 °C;

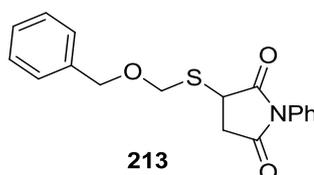
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.54 – 7.41 (m, 3H), 7.31 – 7.26 (m, 2H), 5.23 (dd, J = 9.8, 4.5 Hz, 1H), 4.82 (d, J = 15.5 Hz, 1H), 4.04 (d, J = 15.5 Hz, 1H), 3.49 (dd, J = 19.2, 4.5 Hz, 1H), 3.23 (dd, J = 19.2, 9.8 Hz, 1H), 1.53 (s, 9H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 171.9, 169.0, 162.1, 130.9, 129.4 (3C), 126.4 (2C), 85.0, 59.6, 56.8, 27.9 (3H), 27.5 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2986 (w), 1967 (w), 1721 (s), 1503 (w), 1390 (m), 1326 (m), 1190 (m), 1134 (s), 1108 (m), 1032 (w), 926 (w), 787 (m), 746 (m), 692 (m), 586 (m) cm^{-1} ;

MS (CI) m/z (%) = M^+ 353 (18), 338 (2), 326 (5), 312 (4), 298 (100) [$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_6\text{S}$], 280 (11), 254 (1), 202 (1), 188 (2), 174 (18), 146 (1), 119 (2), 91 (1), 65 (1), 57 (9), 43 (1);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}+\text{Na}$: 376.0825, gefunden: 376.0814.

13.17 Darstellung von 3-(((Benzyloxy)methyl)sulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 220**13.17.1 3-(((Benzyloxy)methyl)thio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 213**

Die Darstellung von Thioether **213** erfolgt gemäß **AAV4** ausgehend von Benzyloxymethylchlorid (861 mg, 5.5 mmol) und *N*-Phenylmaleimid **196** (291 mg, 1.7 mmol). Nach einer Flash-Trockensäule (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 470 mg (1.4 mmol, 29 %) eines leichtgelben Feststoffes erhalten.

$R_f = 0.15$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

Schmelzpunkt = 90-91 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.48 - 7.30$ (m, 8H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 5.27 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H), 4.75 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 4.71 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H), 4.61 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 4.08 (dd, $J = 9.5, 4.2$ Hz, 1H), 3.36 (dd, $J = 19.0, 9.5$ Hz, 1H), 2.90 (dd, $J = 19.0, 4.2$ Hz, 1H) ppm;

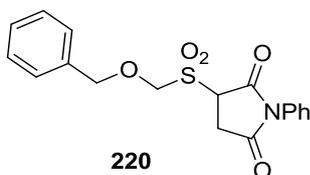
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 175.5, 173.8, 136.6, 131.7, 129.2$ (2C), 128.8, 128.6 (2C), 128.3 (2C), 128.1, 126.5 (2C), 71.5, 70.5, 38.2, 36.2 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3065$ (w), 2949 (w), 2926 (w), 2872 (w), 1966 (w), 1778 (w), 1701 (s), 1594 (w), 1496 (m), 1455 (w), 1388 (m), 1205 (m), 1171 (s), 1055 (s), 1029 (m), 997 (m), 927 (m), 890 (m), 777 (w), 741 (s), 696 (s), 675 (s), 607 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 350 (100), 328 (6), 298 (19), 251 (2), 220 (5), 91 (5);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}+\text{Na}$: 350.0821, gefunden: 350.0835.

13.17.2 3-(((Benzyloxy)methyl)sulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **220**



Die Darstellung von Sulfon **220** erfolgt gemäß **AAV7** ausgehend von Thioether **213** (470 mg, 1.4 mmol). Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 1:1) werden 282 mg (0.8 mmol, 54 %) eines leichtgelben Feststoffes erhalten.

$R_f = 0.67$ (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 117-118 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.53 - 7.35$ (m, 8H), 7.29 – 7.24 (m, 2H), 5.33 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H), 5.07 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H), 4.89 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H), 4.77 (dd, $J = 10.2, 5.4$ Hz, 1H), 4.56 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H), 3.48 (dd, $J = 19.3, 4.4$ Hz, 1H), 3.22 (dd, $J = 19.3, 10.2$ Hz, 1H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) $\delta = 172.0, 168.5, 135.3, 131.0, 129.4$ (2C), 129.3, 128.9, 128.8 (2C), 128.6 (2C), 126.4 (2C), 81.8, 75.1, 57.1, 27.5 ppm;

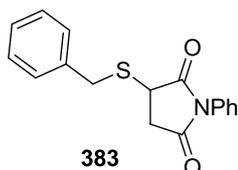
IR (ATR, neat) $\nu = 3064$ (w), 2946 (w), 1965 (w), 1783 (w), 1703 (s), 1555 (w), 1499 (m), 1455 (w), 1387 (m), 1304 (s), 1245 (m), 1184 (m), 1173 (m), 1147 (s), 1105 (s), 1077 (m), 1026 (m), 989 (m), 928 (m), 892 (m), 746 (s), 693 (s), 620 (s), 586 (s) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $M+Na^+$ 382 (100), 343 (11), 318 (14), 266 (34), 251 (14), 186 (1), 149 (2), 91 (9);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{18}H_{17}NO_5S+Na$: 382.0720, gefunden: 382.0714.

13.18 Darstellung von 3-(Benzylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 250

13.18.1 3-(Benzylthio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion 383



Die Darstellung von Thioether **383** erfolgt gemäß **AAV5** ausgehend von Benzylmercaptan (2.5 g, 20.2 mmol) und *N*-Phenylmaleimid **196** (3.5 g, 20 mmol). Es werden 4.8 g (16.2 mmol, 81 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.21 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

Schmelzpunkt = 141-142 °C;

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.53 – 7.27 (m, 10H), 4.29 (d, J = 13.7 Hz, 1H), 3.90 (d, J = 13.7 Hz, 1H), 3.65 (dd, J = 9.5, 3.8 Hz, 1H), 3.16 (dd, J = 18.9, 9.5 Hz, 1H), 2.58 (dd, J = 18.9, 3.8 Hz, 1H) ppm;

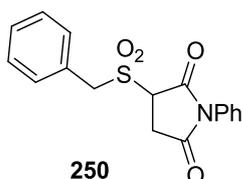
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 175.7, 173.7, 136.7, 131.6, 129.3 (2C), 129.2 (2C), 128.8, 128.7 (2C), 127.6, 126.4 (2C), 37.2, 36.0, 35.5 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3064 (w), 3029 (w), 2947 (w), 1780 (w), 1701 (s), 1594 (w), 1490 (m), 1454 (w), 1393 (m), 1210 (m), 1186 (s), 1165 (m), 1070 (w), 1025 (w), 928 (w), 780 (w), 749 (m), 697 (s), 630 (w) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $M+Na^+$ 320 (100), 242 (1);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{17}H_{15}NO_2S+Na$: 320.0716, gefunden: 320.0695.

13.18.2 3-(Benzylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **250**



Die Darstellung von Sulfon **250** erfolgt gemäß **AAV7** ausgehend von Thioether **383** (4.8 g, 16.2 mmol). Nach Umkristallisation aus Ethanol werden 4.5 g (13.6 mmol, 84 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

$R_f = 0.62$ (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 174-175 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.67 - 7.28$ (m, 10H), 4.98 (d, $J = 14.2$ Hz, 1H), 4.49 (d, $J = 14.2$ Hz, 1H), 4.28 (dd, $J = 9.9, 4.2$ Hz, 1H), 3.41 (dd, $J = 19.2, 4.2$ Hz, 1H), 3.05 (dd, $J = 19.2, 9.9$ Hz, 1H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 171.9, 169.2, 137.4, 135.2, 131.3$ (2C), 129.6, 129.4 (2C), 129.3 (2C), 127.0, 126.5 (2C), 58.5, 56.9, 27.9 ppm;

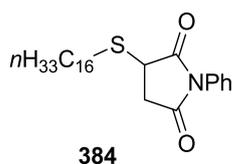
IR (ATR, neat) $\nu = 3059$ (w), 2935 (w), 1788 (w), 1717 (s), 1702 (s), 1599 (w), 1501 (m), 1456 (w), 1389 (m), 1297 (m), 1174 (s), 1162 (s), 1124 (s), 1029 (m), 932 (m), 829 (w), 798 (m), 781 (m), 748 (m), 697 (s), 635 (m), 623 (m), 613 (m), 567 (m), 544 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M} + \text{Na}^+$ 352 (100), 301 (1);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S} + \text{Na}$: 352.0614, gefunden: 352.0614.

13.19 Darstellung von 3-(Hexadecylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **251**

13.19.1 3-(Hexadecylthio)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **384**



Die Darstellung von Thioether **384** erfolgt gemäß **AAV5** ausgehend von Hexadecylmercaptan (1.3 g, 5.1 mmol) und *N*-Phenylmaleimid **196** (875 mg, 5 mmol). Es werden 1.8 g (4.2 mmol, 84 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

$R_f = 0.64$ (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

Schmelzpunkt = 65-67 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.53 – 7.27 (m, 5H), 3.87 (dd, *J* = 9.1, 3.6 Hz, 1H), 3.31 (dd, *J* = 18.7, 9.1 Hz, 1H), 3.01 – 2.90 (m, 1H), 2.86 – 2.75 (m, 1H), 2.69 (dd, *J* = 18.7, 3.6 Hz, 1H), 1.66 (m_c, 2H), 1.49 – 1.17 (m, 26H), 0.88 (m_c, 3H) ppm;

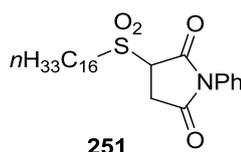
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 175.6, 173.8, 131.7, 129.2 (2C), 128.8, 126.4 (2C), 39.1, 36.2, 31.9 (2C), 29.7 (3C), 29.6 (3C), 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 29.0, 28.8, 22.7, 14.1 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2916 (s), 2849 (s), 1782 (w), 1701 (s), 1597 (w), 1502 (m), 1466 (w), 1393 (m), 1174 (m), 1074 (w), 930 (w), 747 (m), 722 (w), 697 (s), 623 (w), 570 (w) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 454 (100);

HRMS (ESI) berechnet für C₂₆H₄₁NO₂S: 454.2750, gefunden: 454.2753.

13.19.2 3-(Hexadecylsulfonyl)-1-phenylpyrrolidin-2,5-dion **251**



Die Darstellung von Sulfon **251** erfolgt gemäß **AAV7** ausgehend von Thioether **384** (863 mg, 2 mmol). Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 2:1) werden 689 mg (1.5 mmol, 74 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.47 (Petrolether/Ethylacetat 2:1);

Schmelzpunkt = 136-137 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.54 – 7.40 (m, 3H), 7.32 – 7.27 (m, 2H), 4.37 (dd, *J* = 9.8, 4.0 Hz, 1H), 3.56 – 3.43 (m, 3H), 3.20 (dd, *J* = 19.2, 9.8 Hz, 1H), 2.02 – 1.89 (m, 2H), 1.55 – 1.45 (m, 2H), 1.41 – 1.21 (m, 24H), 0.88 (m_c, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 172.1, 168.9, 131.0, 129.4 (2C), 129.3, 126.4 (2C), 59.9, 52.7, 31.9, 29.7 (2C), 29.7 (2C), 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 29.0, 28.4, 27.9, 22.7, 21.7, 14.1 ppm;

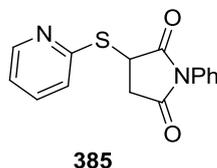
IR (ATR, neat) ν = 2952 (w), 2916 (s), 2850 (m), 1782 (w), 1710 (s), 1598 (w), 1500 (m), 1471 (w), 1396 (s), 1390 (m), 1269 (m), 1201 (s), 1185 (m), 1120 (s), 928 (m), 825 (m), 734 (m), 720 (m), 695 (s), 626 (m), 584 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 486 (100), 398 (13), 342 (1), 311 (1);

HRMS (ESI) berechnet für C₂₆H₄₁NO₄S+Na: 486.2649, gefunden: 486.2635.

13.20 Darstellung von 1-Phenyl-3-(pyridin-2-ylsulfonyl)pyrrolidin-2,5-dion 257

13.20.1 1-Phenyl-3-(pyridin-2-ylthio)pyrrolidin-2,5-dion 385^[172]



N-Phenylmaleimid **196** (868 mg, 5 mmol) wird in Acetonitril (15 ml) gelöst und Triethylamin (10 Tropfen) wird zugegeben. Nachdem langsam eine Lösung von 2-Mercaptopyridin **136** (556 mg, 5 mmol) in Acetonitril (20 ml) zugegeben wurde, wird die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Petrolether/Ethylacetat Gradient 2:1 → 1:2). Man erhält 1.1 g (3.8 mmol, 75 %) eines farblosen Feststoffes.

$R_f = 0.28$ (Petrolether/Ethylacetat 2:1);

Schmelzpunkt = 145-146 °C;

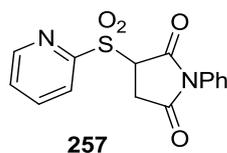
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.31 (m_c, 1H), 7.59 – 7.32 (m, 6H), 7.23 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.03 (ddd, J = 7.6, 4.9, 1.3 Hz, 1H), 4.28 (dd, J = 9.8, 5.5 Hz, 1H), 3.41 (dd, J = 18.5, 9.8 Hz, 1H), 3.15 (dd, J = 18.5, 5.5 Hz, 1H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 175.1, 174.5, 155.9, 149.1, 136.8, 132.5, 129.2 (2C), 128.6, 126.5 (2C), 122.2, 120.3, 41.0, 36.6 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3469 (w), 3049 (w), 2981 (w), 2914 (w), 2850 (w), 1964 (w), 1784 (w), 1704 (s), 1597 (w), 1578 (m), 1556 (m), 1498 (m), 1453 (m), 1415 (m), 1383 (s), 1281 (w), 1184 (s), 1126 (s), 1078 (m), 944 (m), 753 (s), 720 (m), 696 (s), 628 (w), 547 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M⁺ 284 (100), 251 (18), 229 (1), 191 (9), 174 (9), 164 (94), 136 (48), 119 (9), 111 (84), 91 (7), 79 (14), 67 (12), 55 (16).

13.20.2 1-Phenyl-3-(pyridin-2-ylsulfonyl)pyrrolidin-2,5-dion 257



Thioether **257** (284 mg, 1 mmol) wird in Dichlormethan (5 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird *m*CPBA (75 %-ig, 483 mg, 2.1 mmol) zugegeben und die Mischung für 15 Minuten bei

0 °C und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird mit Dichlormethan (2.5 ml) verdünnt und gesättigte NaHCO₃-Lösung (5 ml) zugegeben. Es wird weitere 20 Minuten gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 1:4) erhält man 186 mg (0.59 mmol, 59 %) eines farblosen Feststoffes.

R_f = 0.66 (Petrolether/Ethylacetat 1:5);

Schmelzpunkt = 150-152 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.79 (m_c, 1H), 8.12 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.01 (td, J = 7.9, 1.7 Hz, 1H), 7.61 (ddd, J = 7.6, 4.6, 1.2 Hz, 1H), 7.49 – 7.36 (m, 3H), 7.24 – 7.18 (m, 2H), 5.17 (dd, J = 10.0, 4.3 Hz, 1H), 3.64 (dd, J = 19.1, 4.3 Hz, 1H), 3.34 (dd, J = 19.1, 10.0 Hz, 1H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 172.0, 167.8, 155.4, 150.5, 138.5, 131.0, 129.3 (2C), 129.2, 128.2, 126.3 (2C), 123.6, 59.9, 29.2 ppm;

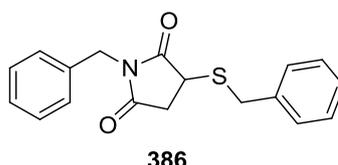
IR (ATR, neat) ν = 3085 (w), 2951 (w), 1787 (w), 1713 (s), 1597 (w), 1581 (w), 1500 (m), 1434 (w), 1390 (s), 1317 (s), 1193 (s), 1167 (s), 1111 (s), 1085 (m), 990 (w), 790 (m), 763 (m), 749 (m), 733 (s), 697 (s), 623 (s), 606 (s), 553 (s) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M⁺ 316 (27), 299 (1), 252 (30), 234 (7), 207 (2), 196 (28), 174 (72), 156 (16), 132 (11), 119 (15), 91 (9), 79 (100) [C₅H₅N], 64 (4), 55 (29);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₅H₁₂N₂O₄S+H: 317.0591, gefunden: 317.0597.

13.21 Darstellung von 1-Benzyl-3-(benzylsulfonyl)pyrrolidin-2,5-dion 284

13.21.1 1-Benzyl-3-(benzylthio)pyrrolidin-2,5-dion 386



Die Darstellung von Thioether **386** erfolgt gemäß **AAV5** ausgehend von Benzylmercaptan (627 mg, 5.1 mmol) und *N*-Benzylmaleimid (936 mg, 5 mmol). Es werden 1.2 g (3.9 mmol, 79 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.29 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 115-116 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.42 – 7.27 (m, 10H), 4.69 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 4.63 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 4.20 (d, *J* = 13.4 Hz, 1H), 3.83 (d, *J* = 13.4 Hz, 1H), 3.51 (dd, *J* = 9.2, 3.8 Hz, 1H), 2.97 (dd, *J* = 18.9, 9.2 Hz, 1H), 2.41 (dd, *J* = 18.9, 3.8 Hz, 1H) ppm;

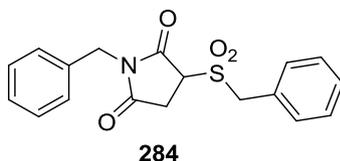
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 176.5, 174.4, 136.8, 135.4, 129.2 (2C), 128.7 (6C), 128.1, 127.6, 42.6, 37.4, 35.9, 35.5 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2977 (m), 1705 (s), 1397 (m), 1378 (m), 1119 (s), 840 (s), 702 (s), 582 (s) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 334 (100), 312 (9), 234 (11), 216 (3), 181 (11), 91 (36);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₈H₁₇NO₂S+Na: 334.0872, gefunden: 334.0855.

13.21.2 1-Benzyl-3-(benzylsulfonyl)pyrrolidin-2,5-dion **284**



Die Darstellung von Sulfon **284** erfolgt gemäß **AAV7** ausgehend von Thioether **386** (1.2 g, 3.9 mmol). Eine Aufreinigung ist nicht notwendig. Es werden 960 mg (2.8 mmol, 72 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.53 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 137-138 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.62 – 7.54 (m, 2H), 7.46 – 7.27 (m, 8H), 4.94 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 4.77 (d, *J* = 14.5 Hz, 1H), 4.69 (d, *J* = 14.5 Hz, 1H), 4.44 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 4.12 (dd, *J* = 9.9, 4.2 Hz, 1H), 3.25 (dd, *J* = 19.2, 4.2 Hz, 1H), 2.86 (dd, *J* = 19.2, 9.9 Hz, 1H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 172.7, 169.6, 134.6, 131.2 (2C), 129.5, 129.3 (2C), 128.8 (2C), 128.5 (2C), 128.3, 127.1, 58.5, 56.7, 43.3, 27.5 ppm;

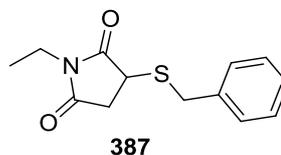
IR (ATR, neat) ν = 2945 (w), 1784 (w), 1702 (s), 1496 (w), 1431 (w), 1397 (s), 1317 (s), 1260 (m), 1169 (m), 1122 (s), 1082 (m), 1029 (m), 875 (m), 695 (s), 629 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) *m/z* (%) = M⁺ 343 (8), 279 (33), 201 (1), 188 (5), 160 (3), 132 (1), 106 (3), 91 (100) [C₇H₇], 77 (1), 55 (6);

HRMS (EI) berechnet für C₁₈H₁₇NO₄S: 343.0878, gefunden: 343.0877.

13.22 Darstellung von 3-(Benzylsulfonyl)-1-ethylpyrrolidin-2,5-dion 285

13.22.1 3-(Benzylthio)-1-ethylpyrrolidin-2,5-dion 387



Die Darstellung von Thioether **387** erfolgt gemäß **AAV5** ausgehend von Benzylmercaptan (627 mg, 5.1 mmol) und *N*-Ethylmaleimid (626 mg, 5 mmol). Es werden 1.1 g (4.4 mmol, 87 %) eines farblosen Öls erhalten.

R_f = 0.26 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.44 – 7.27 (m, 5H), 4.23 (d, J = 13.6 Hz, 1H), 3.86 (d, J = 13.6 Hz, 1H), 3.57 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 3.49 (dd, J = 9.0, 3.7 Hz, 1H), 2.96 (dd, J = 18.8, 9.0 Hz, 1H), 2.40 (dd, J = 18.8, 3.7 Hz, 1H), 1.18 (t, J = 7.2 Hz, 3H) ppm;

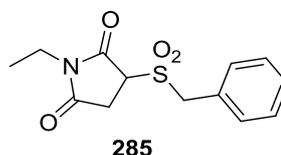
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ = 176.7, 174.6, 136.8, 129.2 (2C), 128.7 (2C), 127.6, 37.3, 36.0, 35.5, 34.0, 12.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2980 (w), 2939 (w), 1774 (w), 1694 (s), 1453 (m), 1400 (m), 1377 (m), 1348 (m), 1224 (m), 1124 (m), 767 (w), 701 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 249 (27), 141 (1), 123 (98), 91 (100) [C_7H_7], 84 (4), 77 (3), 65 (8), 45 (8);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}+\text{H}$: 250.0896, gefunden: 250.0891.

13.22.2 3-(Benzylsulfonyl)-1-ethylpyrrolidin-2,5-dion 285



Die Darstellung von Sulfon **285** erfolgt gemäß **AAV7** ausgehend von Thioether **387** (1.1 g, 4.4 mmol). Eine Aufreinigung ist nicht notwendig. Es werden 997 mg (3.5 mmol, 81 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f = 0.58 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 154-155 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.63 – 7.56 (m, 2H), 7.46 – 7.40 (m, 3H), 4.95 (d, J = 14.2 Hz, 1H), 4.45 (d, J = 14.2 Hz, 1H), 4.11 (dd, J = 9.9, 4.3 Hz, 1H), 3.63 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 3.22 (dd, J = 19.1, 4.3 Hz, 1H), 2.85 (dd, J = 19.1, 9.9 Hz, 1H), 1.22 (t, J = 7.0 Hz, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 172.8, 169.6, 131.3 (2C), 129.5, 129.3 (2C), 127.1, 58.5, 56.7, 34.8, 27.4, 12.7 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2929 (w), 1782 (w), 1693 (s), 1441 (m), 1403 (m), 1344 (m), 1295 (m), 1201 (m), 1115 (s), 1063 (m), 946 (m), 815 (m), 761 (m), 696 (s), 638 (m), 616 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) m/z (%) = M+Na⁺ 304 (100), 282 (3), 218 (6), 91 (1);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₃H₁₅NO₄S: 304.0614, gefunden: 304.0621.

14 Darstellung der Sulfone

14.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

14.1.1 Protokoll zur salzhaltigen, Eisen-katalysierten allylischen Sulfonierung (AAV9)

In ein 10 ml-Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre werden Tris(*p*-methoxyphenyl)phosphin **140** (21.1 mg, 0.06 mmol, 6 Mol-%) und TBAFe **52** (20.6 mg, 0.05 mmol, 5 Mol-%) gefüllt. Nach Zugabe eines Lösungsmittelgemisches aus DMF/2-Methoxyethanol 3:1 (2 ml) wird die Lösung 15 Minuten bei 80 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend Arylsulfinat (1.2 mmol) und Allylcarbonat (1 mmol) zugegeben. Der verschlossene Schlenk wird auf 80 °C erhitzt und die Reaktionsmischung bis zum vollständigen Umsatz bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Eurospher 100-5 Si) getrennt.

14.1.2 Protokoll zur salzfreien, Eisen-katalysierten, allylischen Sulfonierung mit 2,2'-Bipyridin **233** (AAV10)

In ein 10 ml-Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre werden 2,2'-Bipyridin **233** (3.9 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) und TBAFe **52** (10.3 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) gefüllt. Nach Zugabe von *tert*-Butanol (0.5 ml) wird die Lösung 30 Minuten bei 80 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend Sulfinatdonor (0.5 mmol) und Allylcarbonat (0.5 mmol) zugegeben. Der verschlossene Schlenk wird auf 80 °C erhitzt und die Reaktionsmischung bis zum vollständigen Umsatz bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Eurospher 100-5 Si) getrennt.

14.1.3 Protokoll zur salzfreien, Eisen-katalysierten allylischen Sulfonierung mit SIMes·CCl₃ **249** (AAV11)

In einem 10 ml-Mikrowellenvial wird SIMes·CCl₃ **249** (10.6 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) unter einer Stickstoffatmosphäre in 2-Methoxyethanol (0.5 ml) gelöst und die Lösung 30 Minuten bei 80 °C in einer Mikrowellenapparatur erhitzt. Diese Lösung wird anschließend mit einer Spritze in ein 10 ml Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre überführt und TBAFe **52** (10.3 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) zugegeben. Das Schlenkrohr wird verschlossen und die Lösung eine Stunde bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden Sulfinatdonor (0.5 mmol) und Allylcarbonat (0.5 mmol) zugegeben, der Schlenk verschlossen

und bei 40 °C bis zum vollen Umsatz gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Eurospher 100-5 Si) getrennt.

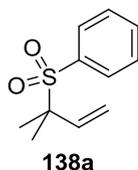
14.1.4 Protokoll zur Darstellung von Vinylsulfonen durch Tandem-Allylische Sulfonierung-Isomerisierung (AAV12)

In einem 10 ml-Schlenkrohr unter einer Stickstoffatmosphäre wird SIMes-CCl₃ **249** (10.6 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) in 1,2-Dimethoxyethan (0.5 ml) gelöst. Die Lösung wird 30 Minuten bei 80 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend TBAFe **52** (10.3 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) zugegeben. Der Schlenk wird verschlossen und die Lösung bei 60 °C eine Stunde lang gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf Raumtemperatur werden Sulfinatdonor (0.5 mmol), Allylcarbonat (0.5 mmol) und DBU **295** (15 µl, 0.1 mmol) zugegeben, der Schlenk verschlossen und die Reaktionsmischung bei 60 °C bis zum vollen Umsatz gerührt. Das Rohgemisch wird anschließend eingeeengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt. Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Eurospher 100-5 Si) getrennt.

14.2 Darstellung von Sulfon 138

Die Darstellung von Sulfon **138** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von Benzolsulfinsäurenatriumsalz **100** (197 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **50** (186.3 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 175 mg (0.83 mmol, 83 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**138a:138b** = 97:3) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.2.1 (2-Methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol **138a**^[173]



$R_f = 0.77$ (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

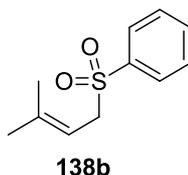
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.86 - 7.80$ (m, 2H), $7.67 - 7.60$ (m, 1H), $7.56 - 7.47$ (m, 2H), 6.03 (dd, $J = 17.4, 10.6$ Hz, 1H), 5.28 (d, $J = 10.6$ Hz, 1H), 5.08 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H), 1.45 (s, 6H) ppm;

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 136.7, 135.2, 133.6, 130.7 (2C), 128.4 (2C), 118.9, 64.7, 20.7 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3067 (w), 2985 (m), 2937 (w), 2358 (w), 2255 (m), 1637 (w), 1586 (w), 1447 (m), 1296 (s), 1288 (s), 1157 (m), 1126 (s), 1077 (s), 999 (w), 908 (s), 759 (m), 727 (s), 690 (s), 648 (w), 626 (s), 579 (m), 562 (w) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 210 (1), 141 (1), 125 (1), 77 (7), 69 (100) [C_5H_9], 27 (2).

14.2.2 (3-Methyl-but-2-en-1-sulfonyl)benzol **138b**^[174]



R_f = 0.74 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.90 – 7.84 (m, 2H), 7.69 – 7.50 (m, 3H), 5.19 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 3.79 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 1.72 (s, 3H), 1.31 (s, 3H) ppm;

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 143.0, 138.7, 133.5, 129.0 (2C), 128.5 (2C), 110.4, 56.2, 25.8, 17.7 ppm;

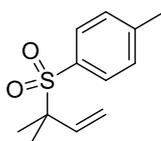
IR (ATR, neat) ν = 1667 (w), 1585 (w), 1446 (m), 1303 (s), 1146 (s), 1129 (s), 1084 (s), 772 (m), 737 (s), 688 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 210 (80), 143 (1), 131 (2), 91 (1), 77 (6), 69 (100) [C_5H_9], 51 (3), 41 (20), 39 (2).

14.3 Darstellung von Sulfon **82**

Die Darstellung von Sulfon **82** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von 4-Methylbenzolsulfinsäurenatriumsalz **81** (213.8 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **50** (186.3 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/ Ethylacetat 5:1) werden 155 mg (0.70 mmol, 70 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**82a:82b** = 96:4) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/ Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.3.1 1-Methyl-4-(2-methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol **82a**^[175]

**82a**

$R_f = 0.29$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.72 - 7.66$ (m, 2H), $7.33 - 7.27$ (m, 2H), 6.02 (dd, $J = 17.4$, 10.6 Hz, 1H), 5.26 (d, $J = 10.7$ Hz, 1H), 5.08 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 1.43 (s, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 144.5$, 136.8 , 132.3 , 130.6 (2C), 129.0 (2C), 118.7 , 64.6 , 21.6 , 20.7 (2C) ppm;

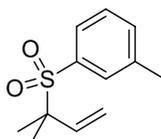
IR (ATR, neat) $\nu = 2990$ (w), 1595 (m), 1459 (m), 1415 (m), 1282 (s), 1155 (s), 1121 (s), 1076 (s), 930 (s), 817 (s), 658 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 157 (1), 145 (2), 139 (1), 130 (1), 117 (1), 105 (1), 91 (12), 77 (2), 69 (100) [C_9H_9], 65 (10), 53 (6).

14.4 Darstellung von Sulfon **151**

Die Darstellung von Sulfon **151** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von 3-Methylbenzolsulfinsäurenatriumsalz **135** (213.8 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **50** (186.3 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 175 mg (0.78 mmol, 78 %) eines farblosen Öls als Regioisomeregemisch (**151a**:**151b** = 98:2) erhalten. Regioisomere werden mittels semipräparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.4.1 1-Methyl-3-(2-methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol **151a**

**151a**

$R_f = 0.29$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.65 - 7.59$ (m, 2H), $7.46 - 7.36$ (m, 2H), 6.03 (dd, $J = 17.3$, 10.6 Hz, 1H), 5.28 (d, $J = 10.6$ Hz, 1H), 5.09 (d, $J = 17.3$ Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 1.44 (s, 6H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 138.5, 136.7, 135.0, 134.4, 130.9, 128.2, 127.8, 118.8, 64.7, 21.3, 20.7 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2985 (w), 2934 (w), 1372 (m), 1312 (m), 1290 (s), 1156 (m), 1118 (s), 1079 (s), 996 (m), 929 (m), 861 (m), 787 (m), 709 (s), 688 (s), 631 (s) cm^{-1} ;

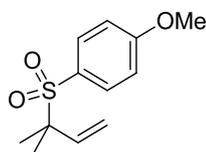
MS (APCI) m/z (%) = $\text{M}+\text{H}^+$ 225 (1), 171 (14), 165 (1), 157 (49), 149 (4), 139 (100) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{OS}$], 111 (13), 91 (9);

HRMS (APCI) berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{SO}_2+\text{H}$: 225.0944, gefunden: 225.0946.

14.5 Darstellung von Sulfon **152**

Die Darstellung von Sulfon **152** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von 4-Methoxybenzolsulfinsäurenatriumsalz **131** (233.0 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **50** (186.3 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 3:1) werden 207 mg (0.86 mmol, 86 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**152a**:**152b** = 97:3) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 3:1) getrennt.

14.5.1 1-Methoxy-4-(2-methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol **152a**^[176]



152a

R_f = 0.16 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.76 – 7.69 (m, 2H), 7.00 – 6.94 (m, 2H), 6.02 (dd, J = 17.4, 10.7 Hz, 1H), 5.26 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 5.08 (d, J = 17.4 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 1.43 (s, 6H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 163.7, 136.9, 132.6 (2C), 126.7, 118.7, 113.6 (2C), 64.6, 55.6, 20.7 (2C) ppm;

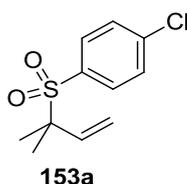
IR (ATR, neat) ν = 2979 (w), 2943 (w), 2842 (w), 1593 (s), 1578 (m), 1497 (s), 1461 (m), 1313 (s), 1288 (s), 1256 (s), 1153 (s), 1124 (s), 1022 (s), 918 (s), 835 (s), 804 (s), 722 (s), 661 (s), 610 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 207 (<1), 176 (6), 172 (16), 161 (1), 155 (6), 123 (9), 108 (10), 92 (9), 77 (9), 69 (100) [C_5H_9], 64 (7), 53 (7).

14.6 Darstellung von Sulfon 153

Die Darstellung von Sulfon **153** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von 4-Chlorbenzolsulfinsäurenatriumsalz **129** (238.3 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **50** (186.3 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 206 mg (0.84 mmol, 84 %) eines farblosen Öls als Regioisomerenmisch (153a:153b = 97:3) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.6.1 1-Chlor-4-(2-methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol 153a^[176]



$R_f = 0.37$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.79 - 7.72$ (m, 2H), $7.52 - 7.45$ (m, 2H), 6.01 (dd, $J = 17.4$, 10.8 Hz, 1H), 5.28 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H), 5.08 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H), 1.44 (s, 6H) ppm;

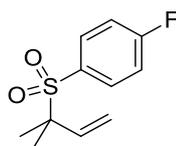
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 140.4$, 136.5 , 133.7 , 132.0 (2C), 128.7 (2C), 119.2 , 64.9 , 20.6 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3092$ (w), 2985 (w), 2938 (w), 1475 (m), 1301 (s), 1276 (s), 1157 (s), 1125 (s), 1088 (s), 1076 (s), 1012 (m), 932 (m), 914 (m), 829 (m), 754 (s), 730 (s), 631 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 159 (1), 111 (10), 85 (2), 75 (12), 69 (100) [C_5H_9], 63 (1), 53 (6).

14.7 Darstellung von Sulfon 154

Die Darstellung von Sulfon **154** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von 4-Fluorbenzolsulfinsäurenatriumsalz **128** (218.5 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **50** (186.3 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 172 mg (0.75 mmol, 75 %) eines farblosen Öls als Regioisomerenmisch (154a:154b = 96:4) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.7.1 1-Fluor-4-(2-methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol 154a^[177]**154a**

$R_f = 0.40$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.87 - 7.80$ (m, 2H), $7.25 - 7.15$ (m, 2H), 6.02 (dd, $J = 17.3, 10.5$ Hz, 1H), 5.28 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H), 5.08 (d, $J = 17.3$ Hz, 1H), 1.45 (s, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 166.0$ (d, $J_{\text{C-F}} = 255.9$ Hz), 136.6 , 133.4 (d, $J_{\text{C-F}} = 9.8$ Hz), 131.1 (d, $J_{\text{C-F}} = 3.3$ Hz, 2C), 119.1 , 115.7 (d, $J_{\text{C-F}} = 22.4$ Hz, 2C), 64.8 , 20.6 (2C) ppm;

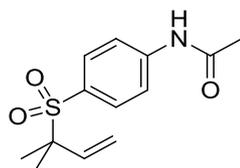
$^{19}\text{F NMR}$ (235 MHz, CDCl_3) $\delta = -103.8$ ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 1589$ (s), 1493 (s), 1469 (w), 1311 (s), 1285 (s), 1231 (s), 1152 (s), 1125 (s), 1076 (s), 999 (m), 932 (s), 840 (s), 819 (s), 717 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 207 (5), 148 (15), 105 (100) [$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{S}$], 91 (6), 77 (31), 65 (3), 51 (9).

14.8 Darstellung von Sulfon 155

Die Darstellung von Sulfon **155** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von 4-Acetamidobenzolsulfinsäurenatriumsalz **130** (265.5 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **50** (186.3 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Ethylacetat) werden 230 mg (0.86 mmol, 86 %) eines farblosen Öls als untrennbares Regioisomerengemisch (**155a**:**155b** = 96:4) erhalten.

14.8.1 N-(4-(2-Methyl-but-3-en-2-sulfonyl)phenyl)acetamid 155a**155a**

$R_f = 0.44$ (Ethylacetat);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.15$ (s, 1H), $7.79 - 7.62$ (m, 4H), 5.99 (dd, $J = 17.4, 10.7$ Hz, 1H), 5.28 (d, $J = 10.7$ Hz, 1H), 5.10 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H), 2.20 (s, 3H), 1.43 (s, 6H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 169.2, 143.2, 136.5, 131.7 (2C), 129.3, 119.2, 118.7 (2C), 64.9, 24.7, 20.7 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3326 (m), 1678 (m), 1589 (s), 1525 (s), 1400 (m), 1370 (m), 1316 (s), 1286 (s), 1260 (s), 1152 (s), 1123 (s), 1078 (s), 1003 (m), 912 (m), 840 (m), 727 (s), 637 (s), 626 (s), 592 (m) cm^{-1} ;

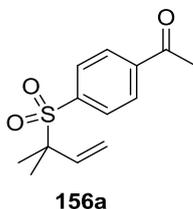
MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 290 (100), 222 (17);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}+\text{Na}$: 290.0821, gefunden: 290.0819.

14.9 Darstellung von Sulfon 156

Die Darstellung von Sulfon **156** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von 4-Acetylbenzolsulfinsäurenatriumsalz **133** (247.4 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **50** (186.3 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 2:1) werden 183 mg (0.73 mmol, 73 %) eines farblosen Öls als Regioisomerenmischung (**156a**:**156b** = 96:4) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 2:1) getrennt.

14.9.1 1-(4-(2-Methyl-but-3-en-2-sulfonyl)phenyl)ethanon 156a



R_f = 0.39 (Petrolether/Ethylacetat 2:1);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.10 – 8.04 (m, 2H), 7.95 – 7.89 (m, 2H), 6.03 (dd, J = 17.4, 10.7 Hz, 1H), 5.29 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 5.07 (d, J = 17.4 Hz, 1H), 2.67 (s, 3H), 1.46 (s, 6H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 196.6, 140.7, 139.1, 136.4, 131.0 (2C), 128.0 (2C), 119.4, 65.0, 26.9, 20.6 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2985 (w), 2936 (w), 1690 (s), 1396 (m), 1289 (s), 1256 (s), 1157 (s), 1125 (s), 1081 (s), 935 (m), 836 (m), 641 (s), 613 (s) cm^{-1} ;

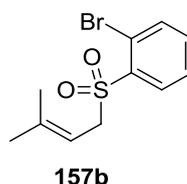
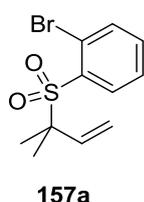
MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 275 (100), 207 (5), 159 (1);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}+\text{Na}$: 275.0712, gefunden: 275.0710.

14.10 Darstellung von Sulfon 157

Die Darstellung von Sulfon **157** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von 2-Brombenzolsulfinsäurenatriumsalz **134** (291.7 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **50** (186.3 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 134 mg (0.46 mmol, 46 %) eines farblosen Öls als untrennbares Regioisomerengemisch (**157a**:**157b** = 55:45) erhalten.

14.10.1 1-Brom-2-(2-methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol **157a** und 1-Brom-2-(3-methyl-but-2-en-1-sulfonyl)benzol **157b**



$R_f = 0.30$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Sulfon **157a**:

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.01 - 7.97$ (m, 1H), $7.76 - 7.72$ (m, 1H), $7.54 - 7.38$ (m, 2H), 6.11 (dd, $J = 17.4, 10.6$ Hz, 1H), 5.29 (d, $J = 10.6$ Hz, 1H), 5.11 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H), 1.52 (s, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.6, 136.5, 136.2, 135.3, 134.5, 127.2, 122.9, 119.2, 67.1, 20.9$ (2C) ppm;

Sulfon **157b**:

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.10 - 8.05$ (m, 1H), $7.78 - 7.75$ (m, 1H), $7.53 - 7.39$ (m, 2H), $5.20 - 5.10$ (m, 1H), 4.14 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 1.69 (s, 3H), 1.52 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 138.1, 135.3, 134.7, 134.6, 132.6, 127.8, 120.9, 109.6, 53.7, 25.9, 18.2$ ppm;

Gemisch **157a/b**:

IR (ATR, neat) $\nu = 3089$ (w), 2979 (w), 2936 (w), 1574 (m), 1446 (m), 1423 (m), 1312 (s), 1151 (s), 1116 (s), 1093 (s), 1022 (s), 913 (m), 763 (m), 734 (s), 706 (m), 647 (m), 621 (s) cm^{-1} ;

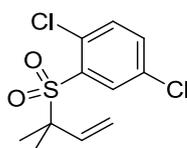
MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 288 (2), 221 (2), 155 (3), 130 (5), 75 (4), 69 (100), 53 (2), 41 (21);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_2\text{S}+\text{Na}$: 310.9712, gefunden: 310.9703.

14.11 Darstellung von Sulfon 158

Die Darstellung von Sulfon **158** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von 2,5-Dichlorbenzolsulfinsäurenatriumsalz **132** (279.7 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **50** (186.3 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 148 mg (0.54 mmol, 54 %) eines farblosen Öls als Regioisomerenmisch (158a:158b = 75:25) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.11.1 1,4-Dichlor-2-(2-methyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol 158a



158a

$R_f = 0.57$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.95$ (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.50 (dd, $J = 8.6, 2.4$ Hz, 1H), 7.44 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 6.09 (dd, $J = 17.4, 10.6$ Hz, 1H), 5.32 (d, $J = 10.6$ Hz, 1H), 5.14 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H), 1.52 (s, 6H) ppm;

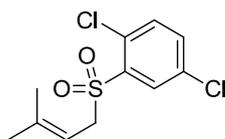
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 136.2, 134.6$ (2C), 134.5, 133.5, 133.3, 132.9, 119.5, 67.4, 20.8 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2979$ (m), 2937 (m), 1715 (m), 1454 (m), 1371 (m), 1316 (m), 1157 (m), 1118 (s), 1101 (s), 1037 (s), 931 (m), 818 (m), 706 (m), 671 (m), 630 (m), 580 (m), 518 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 301 (100), 233 (24), 173 (7), 113 (4);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}+\text{Na}$: 300.9827, gefunden: 300.9828.

14.11.2 1,4-Dichlor-2-(3-methyl-but-2-en-1-sulfonyl)benzol 158b



158b

$R_f = 0.57$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.05 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.53 (dd, J = 8.5, 2.4 Hz, 1H), 7.47 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 5.15 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 4.11 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 1.73 (s, 3H), 1.57 (s, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 144.2, 138.1, 134.5, 133.7, 132.9, 132.1, 131.0, 109.2, 54.2, 26.0, 18.3 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3088 (w), 2976 (w), 2916 (w), 1448 (s), 1373 (m), 1317 (s), 1244 (m), 1152 (s), 1129 (s), 1099 (s), 1036 (s), 897 (m), 818 (s), 734 (m), 677 (m), 608 (m), 580 (m) cm⁻¹;

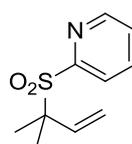
MS (ESI) m/z (%) = M+Na⁺ 301 (100), 233 (6);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₁H₁₂Cl₂O₂S+Na: 300.9827, gefunden: 300.9834.

14.12 Darstellung von Sulfon **159**

Die Darstellung von Sulfon **159** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von Pyridin-2-sulfinsäurenatriumsalz **137** (99.1 mg, 0.6 mmol) und Carbonat **50** (93.2 mg, 0.5 mmol) in Methanol (1 ml) mit PPh₃ **49** (7.9 mg, 0.03 mmol) als Ligand. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 1:2) werden 37 mg (0.18 mmol, 34 %) eines farblosen Öls als Regioisomeregemisch (**159a**:**159b** = 94:6) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 1:2) getrennt.

14.12.1 2-((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)pyridin **159a**



159a

R_f = 0.42 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.80 – 8.76 (m, 1H), 8.02 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.92 (dt, J = 7.6, 1.7 Hz, 1H), 7.54 (ddd, J = 7.5, 4.7, 1.3 Hz, 1H), 6.05 (dd, J = 17.4, 10.6 Hz, 1H), 5.24 (d, J = 10.6 Hz, 1H), 5.13 (d, J = 17.4 Hz, 1H), 1.56 (s, 6H) ppm;

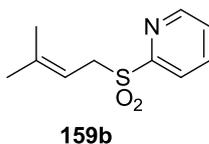
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 155.1, 149.9, 137.4, 136.5, 127.2, 125.8, 119.0, 65.3, 20.9 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3049 (w), 2985 (w), 1577 (m), 1452 (m), 1425 (m), 1298 (s), 1286 (s), 1254 (m), 1159 (s), 1137 (m), 1097 (s), 1078 (s), 992 (s), 935 (s), 799 (s), 744 (s), 626 (s) cm^{-1} ;

MS (APCI) m/z (%) = $M+H^+$ 212 (24), 144 (100) [$C_5H_6NO_2S$], 126 (43), 98 (4);

HRMS (APCI) berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2S+H$: 212.0740, gefunden: 212.0743.

14.12.2 2-((3-Methylbut-2-en-1-yl)sulfonyl)pyridin **159b**^[178]



R_f = 0.42 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.79 – 8.74 (m, 1H), 8.04 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.94 (dt, J = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.54 (ddd, J = 7.6, 4.9, 1.4 Hz, 1H), 5.21 – 5.11 (m, 1H), 4.11 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 1.70 (s, 3H), 1.53 (s, 3H) ppm;

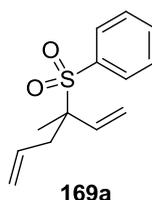
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ = 157.2, 150.2, 143.4, 137.9, 127.2, 122.8, 109.5, 52.2, 25.9, 18.2 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2980 (m), 2939 (m), 1717 (w), 1448 (m), 1377 (m), 1311 (m), 1080 (s), 1047 (s), 948 (m), 929 (m), 843 (m), 775 (w), 753 (w), 536 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 146 (18), 132 (36), 117 (6), 106 (6), 79 (31), 67 (100) [C_5H_7], 53 (82).

14.13 Darstellung von Sulfon **169**

Die Darstellung von Sulfon **169** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von Benzolsulfinsäurenatriumsalz **100** (197 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **160** (212.3 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 165 mg (0.70 mmol, 70 %) eines farblosen Öls als Regioisomeregemisch (**169a**:**169b** = 94:6) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

14.13.1 (3-Methyl-hexa-1,5-dien-3-sulfonyl)benzol 169a

$R_f = 0.41$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.85 - 7.79$ (m, 2H), 7.68 – 7.60 (m, 1H), 7.56 – 7.48 (m, 2H), 5.95 (dd, $J = 17.5, 10.8$ Hz, 1H), 5.68 – 5.53 (m, 1H), 5.36 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H), 5.17 – 5.08 (m, 2H), 5.03 (d, $J = 17.5$ Hz, 1H), 2.77 (dd, $J = 13.6, 6.0$ Hz, 1H), 2.60 (dd, $J = 13.6, 8.3$ Hz, 1H), 1.33 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 135.2, 134.9, 133.7, 131.4, 130.8$ (2C), 128.4 (2C), 120.7, 119.8, 67.5, 37.5, 16.6 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3069$ (w), 2982 (w), 1638 (w), 1446 (m), 1412 (w), 1293 (s), 1141 (s), 1066 (s), 996 (m), 918 (s), 759 (m), 713 (s), 689 (s), 619 (s), 576 (s), 559 (s), 542 (s), 533 (s) cm^{-1} ;

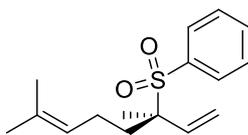
MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 259 (100), 216 (4), 165 (12), 95 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}+\text{Na}$: 259.0763, gefunden: 259.0760.

14.14 Darstellung von Sulfon 170

Die Darstellung von Sulfon **170** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von Benzolsulfinsäurenatriumsalz **100** (197 mg, 1.2 mmol) und Carbonat (**R**)-**161** (254.4 mg, 1 mmol, 94 % ee). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 231 mg (0.83 mmol, 83 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**170a**:**170b** = 88:12, ee (**170a**) = 92 %) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

Ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat (**R**)-**161** (127.2 mg, 0.5 mmol, 94 % ee) nach **AAV11** erhält man 123 mg (0.44 mmol, 88 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**170a**:**170b** = 92:8, ee (**170a**) = 92 %).

14.14.1 (R)-(3,7-Dimethyl-octa-1,6-dien-3-sulfonyl)benzol 170a^[115]
**(R)-170a**

$R_f = 0.47$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.84 - 7.78$ (m, 2H), $7.66 - 7.59$ (m, 1H), $7.55 - 7.47$ (m, 2H), 5.92 (dd, $J = 17.4, 10.7$ Hz, 1H), 5.37 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H), 5.06 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H), $5.09 - 5.01$ (m, 1H), $1.96 - 1.84$ (m, 4H), 1.67 (s, 3H), 1.56 (d, $J = 0.8$ Hz, 3H), 1.37 (s, 3H) ppm;

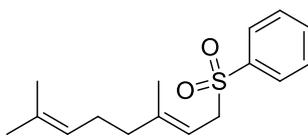
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 135.3, 135.2, 133.5, 132.6, 130.8$ (2C), 128.3 (2C), $123.0, 120.6, 68.3, 32.7, 25.6, 22.5, 17.7, 16.2$ ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2970$ (w), 2917 (w), 1446 (m), 1413 (w), 1376 (w), 1293 (s), 1143 (s), 1068 (s), 999 (m), 929 (m), 758 (m), 724 (s), 689 (s), 622 (s) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 137 (17), 121 (9), 107 (3), 93 (34), 81 (42), 69 (100) [C₅H₉], 53 (12);

$[\alpha]_D^{20} = -10.0$ ($c = 1.0$, Diethylether);

Enantiomerentrennung: DAICEL CHIRALCEL OJ, *n*-Heptan/Isopropanol 97:3, Flussrate: 1.0 ml/min, Detektor: 215 nm, R ($t_R = 16.6$ min), S ($t_R = 19.0$ min).

14.14.2 (E)-(3,7-Dimethyl-octa-2,6-dien-1-sulfonyl)benzol (E)-170b^[115]
**(E)-170b**

$R_f = 0.37$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

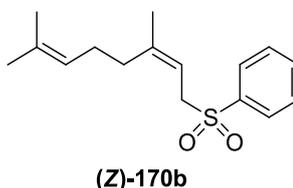
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.90 - 7.84$ (m, 2H), $7.66 - 7.61$ (m, 1H), $7.57 - 7.51$ (m, 2H), 5.19 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), $5.06 - 5.00$ (m, 1H), 3.81 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), $2.04 - 1.96$ (m, 4H), 1.69 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.31 (s, 3H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) $\delta = 146.4, 138.7, 133.5, 132.1, 129.0$ (2C), 128.6 (2C), $123.5, 110.3, 56.1, 39.7, 26.2, 25.7, 17.1, 16.2$ ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2967$ (m), 2916 (m), 1446 (m), 1305 (s), 1148 (s), 1130 (s), 1084 (s), 772 (m), 740 (s), 688 (s) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 207 (5), 143 (5), 137 (16), 121 (7), 105 (5), 93 (31), 81 (39), 69 (100) [C₅H₉], 53 (16).

14.14.3 (Z)-(3,7-Dimethyl-octa-2,6-dien-1-sulfonyl)benzol (Z)-170b^[105]



R_f = 0.37 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.90 – 7.84 (m, 2H), 7.66 – 7.61 (m, 1H), 7.57 – 7.51 (m, 2H), 5.20 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 4.97 – 4.91 (m, 1H), 3.80 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 1.88 – 1.81 (m, 2H), 1.78 – 1.74 (m, 2H), 1.73 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.54 (s, 3H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 146.1, 138.8, 133.6, 132.4, 129.0 (2C), 128.5 (2C), 123.2, 110.8, 55.9, 31.8, 26.0, 25.7, 23.5, 17.7 ppm;

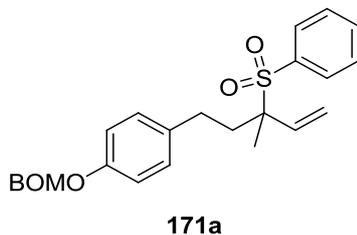
IR (ATR, neat) ν = 2979 (m), 2037 (m), 1714 (m), 1447 (m), 1377 (m), 1297 (m), 1121 (s), 1080 (s), 1046 (s), 946 (m), 929 (m), 908 (m), 887 (m), 844 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 207 (29), 136 (31), 121 (26), 93 (100) [C₆H₅O], 81 (52), 69 (88), 53 (25).

14.15 Darstellung von Sulfon 171

Die Darstellung von Sulfon **171** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von Benzolsulfinsäurenatriumsalz **100** (197 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **162** (412.5 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 311 mg (0.71 mmol, 71 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**171a**:**171b** = 88:12) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

**14.15.1 1-(Benzyloxymethoxy)-4-(3-methyl-3-(phenylsulfonyl)pent-4-enyl)benzol
171a**



$R_f = 0.26$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.85 - 7.78$ (m, 2H), $7.65 - 7.57$ (m, 1H), $7.53 - 7.45$ (m, 2H), $7.38 - 7.23$ (m, 5H), $7.10 - 7.04$ (m, 2H), $7.03 - 6.96$ (m, 2H), 5.99 (dd, $J = 17.4, 10.6$ Hz, 1H), 5.41 (d, $J = 10.7$ Hz, 1H), 5.26 (s, 2H), 5.11 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H), 4.71 (s, 2H), $2.62 - 2.37$ (m, 2H), $2.28 - 2.11$ (m, 2H), 1.43 (m, 3H) ppm;

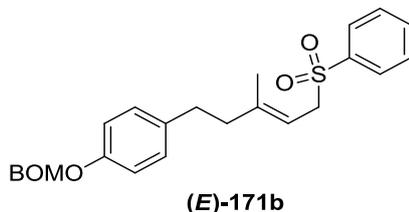
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 155.8, 137.3, 135.3, 135.1, 134.4, 133.6, 130.8$ (2C), 129.3 (2C), 128.4 (2C), 128.3 (2C), 128.0 (2C), $127.4, 120.8, 116.4$ (2C), $92.5, 69.9, 68.2, 34.9, 29.3, 16.4$ ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3028$ (w), 2935 (w), 2908 (w), 1584 (w), 1511 (s), 1495 (m), 1455 (m), 1446 (m), 1411 (m), 1361 (w), 1311 (m), 1287 (s), 1226 (s), 1178 (m), 1158 (m), 1141 (s), 1061 (s), 1005 (s), 971 (s), 929 (s), 905 (s), 753 (s), 703 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 436 (9), 406 (4), 295 (4), 265 (16), 227 (9), 197 (76), 174 (2), 125 (2), 107 (9), 91 (100) [PhCH_2], 68 (5), 65 (2);

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}$: 436.1708 , gefunden: 436.1734 .

14.15.2 (E)-1-(Benzyloxymethoxy)-4-(3-methyl-5-(phenylsulfonyl)pent-3-enyl)benzol (E)-171b



$R_f = 0.26$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.86 - 7.77$ (m, 2H), $7.66 - 7.57$ (m, 1H), $7.56 - 7.46$ (m, 2H), $7.39 - 7.27$ (m, 5H), $7.10 - 6.96$ (m, 4H), 5.27 (s, 2H), 5.21 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 4.72 (s, 2H), 3.80 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), $2.64 - 2.56$ (m, 2H), $2.31 - 2.34$ (m, 2H), 1.38 (s, 3H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 155.7, 145.8, 138.7, 137.3, 134.9, 133.5, 129.2 (2C), 129.0 (2C), 128.5 (2C), 128.4 (2C), 128.0 (2C), 127.9, 116.4 (2C), 110.9, 92.6, 69.9, 56.1, 41.6, 33.3, 16.3 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2910 (m), 1611 (w), 1509 (s), 1449 (m), 1298 (s), 1218 (s), 1147 (s), 1131 (s), 1067 (s), 1008 (s), 977 (m), 903 (m), 817 (m), 799 (m), 743 (s), 689 (s), 564 (s) cm^{-1} ;

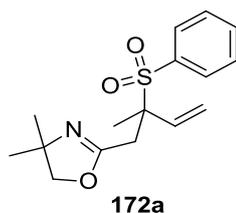
MS (CI) m/z (%) = M^+ 436 (13), 406 (43), 383 (2), 329 (8), 287 (5), 265 (9), 231 (2), 227 (5), 209 (17), 197 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}$], 173 (4), 143 (3), 125 (2), 107 (7), 91 (61), 77 (4);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}+\text{Na}$: 459.1601, gefunden: 459.1599.

14.16 Darstellung von Sulfon 172

Die Darstellung von Sulfon **172** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von Benzolsulfinsäurenatriumsalz **100** (197 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **163** (283.4 mg, 1 mmol) in *tert*-Butanol (1 ml). Das Rohgemisch wird über ein Silica-Pad filtriert (Elutionsmittel: Diethylether) und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wird im Gefrierfach kristallisiert, in Pentan suspendiert und mit Pentan/Diethylether 50:1 (einmal) und Pentan (zweimal) gewaschen. Man erhält 190 mg (0.63 mmol, 62 %) eines beigen Feststoffes.

14.16.1 4,4-Dimethyl-2-(2-methyl-2-(phenylsulfonyl)but-3-enyl)-4,5-dihydrooxazol **172a**



R_f = 0.21 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 76-78 °C;

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.83 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.64 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.52 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 6.01 (dd, J = 17.4, 10.7 Hz, 1H), 5.37 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 5.15 (d, J = 17.4 Hz, 1H), 3.86 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 3.83 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 2.95 (d, J = 13.4 Hz, 1H), 2.77 (d, J = 13.4 Hz, 1H), 1.56 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 1.20 (s, 3H) ppm;

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 161.5, 134.7, 134.1, 133.9, 131.0 (2C), 128.6 (2C), 120.8, 79.2, 67.2, 66.9, 32.7, 28.3, 28.2, 16.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2966 (m), 2926 (w), 1880 (w), 1671 (s), 1586 (m), 1498 (m), 1480 (m), 1445 (m), 1385 (m), 1367 (m), 1284 (s), 1250 (m), 1181 (m), 1140 (s), 1066 (s), 1026 (m), 986 (s), 939 (s), 763 (m), 744 (m), 724 (m), 694 (s) cm^{-1} ;

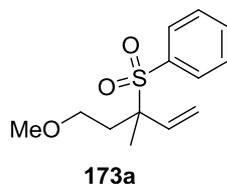
MS (ESI) m/z (%) = $M+\text{Na}^+$ 330 (100), 308 (7), 242 (4), 188 (1), 166 (11);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}+\text{Na}$: 330.1134, gefunden: 330.1141.

14.17 Darstellung von Sulfon 173

Die Darstellung von Sulfon **173** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von Benzolsulfinsäurenatriumsalz **100** (197 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **164** (230.3 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 3:1) werden 159 mg (0.63 mmol, 63 %) eines farblosen Öls als Regioisomerenmisch (**173a**:**173b** = 86:14) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 3:1) getrennt.

14.17.1 (5-Methoxy-3-methyl-pent-1-en-3-sulfonyl)benzol 173a



R_f = 0.31 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

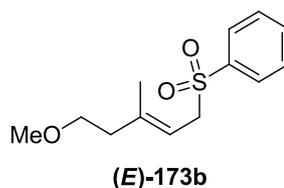
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.85 – 7.79 (m, 2H), 7.67 – 7.59 (m, 1H), 7.56 – 7.47 (m, 2H), 5.95 (dd, J = 17.4, 10.6 Hz, 1H), 5.38 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 5.11 (d, J = 17.5 Hz, 1H), 3.42 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.28 (s, 3H), 2.19 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.42 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 135.1, 134.9, 133.6, 130.8 (2C), 128.4 (2C), 120.6, 68.4, 67.3, 58.6, 32.7, 16.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2881 (m), 1447 (m), 1295 (s), 1146 (s), 1113 (s), 1073 (s), 1001 (m), 934 (m), 758 (m), 721 (m), 690 (s), 623 (s) cm^{-1} ;

MS (CI) m/z (%) = $M+\text{H}^+$ 255 (41), 237 (2), 223 (5), 205 (1), 187 (5), 171 (7), 157 (6), 143 (9), 125 (5), 113 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}$], 95 (13), 81 (29), 77 (4), 51 (2), 45 (21);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}+\text{Na}$: 277.0869, gefunden: 277.0869.

14.17.2 (E)-(5-Methoxy-3-methyl-pent-2-en-1-sulfonyl)benzol (E)-173b

R_f = 0.19 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

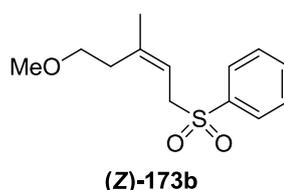
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.90 – 7.85 (m, 2H), 7.66 – 7.61 (m, 1H), 7.56 – 7.51 (m, 2H), 5.25 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 3.82 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 3.39 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.31 (s, 3H), 2.26 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.35 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ = 143.5, 138.7, 133.5, 129.0 (2C), 128.6 (2C), 112.0, 70.6, 58.6, 56.1, 39.5, 16.3 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2924 (m), 1447 (m), 1306 (s), 1240 (w), 1150 (s), 1114 (s), 1085 (s), 775 (m), 739 (m), 689 (m) cm^{-1} ;

MS (CI) m/z (%) = $\text{M}+\text{H}^+$ 255 (100), 235 (2), 223 (23), 205 (2), 187 (5), 171 (5), 157 (8), 143 (6), 125 (7), 113 (98), 95 (18), 81 (37), 77 (5), 69 (3), 51 (2), 45 (25);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}+\text{Na}$: 277.0869, gefunden: 277.0864.

14.17.3 (Z)-(5-Methoxy-3-methyl-pent-2-en-1-sulfonyl)benzol (Z)-173b

R_f = 0.19 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.91 – 7.85 (m, 2H), 7.68 – 7.61 (m, 1H), 7.59 – 7.51 (m, 2H), 5.31 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 3.84 (dd, J = 8.0, 0.7 Hz, 2H), 3.24 (s, 3H), 3.21 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.03 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 1.76 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ = 143.2, 138.9, 133.6, 129.0 (2C), 128.5 (2C), 112.6, 70.3, 58.7, 56.0, 32.2, 23.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2929 (m), 1447 (m), 1382 (w), 1306 (s), 1149 (s), 1113 (s), 1085 (s), 775 (w), 743 (m), 689 (m), 559 (w) cm^{-1} ;

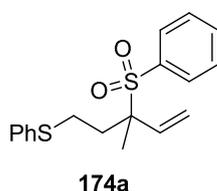
MS (CI) m/z (%) = $\text{M}+\text{H}^+$ 255 (26), 223 (8), 187 (2), 171 (6), 157 (7), 143 (10), 125 (7), 113 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}$], 95 (17), 81 (40), 77 (7), 45 (41);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{13}H_{18}O_3S+Na$: 277.0869, gefunden: 277.0866.

14.18 Darstellung von Sulfon 174

Die Darstellung von Sulfon **174** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von Benzolsulfinsäurenatriumsalz **100** (197 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **165** (308.4 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 3:1) werden 181 mg (0.54 mmol, 54 %) eines farblosen Öls als Regioisomeregemisch (**174a**:**174b** = 87:13) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 3:1) getrennt.

14.18.1 (3-Methyl-3-(phenylsulfonyl)pent-4-enyl)(phenyl)sulfan 174a



R_f = 0.40 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.79 – 7.73 (m, 2H), 7.66 – 7.58 (m, 1H), 7.53 – 7.45 (m, 2H), 7.35 – 7.16 (m, 5H), 5.90 (dd, J = 17.5, 10.7 Hz, 1H), 5.37 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 5.05 (d, J = 17.5 Hz, 1H), 2.93 – 2.77 (m, 2H), 2.32 – 2.15 (m, 2H), 1.38 (s, 3H) ppm;

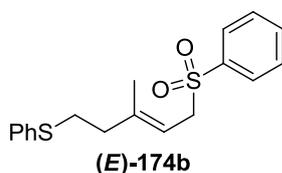
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 135.4, 134.9, 134.5, 133.7, 130.7 (2C), 129.8 (2C), 129.0 (2C), 128.4 (2C), 126.5, 121.0, 67.7, 33.3, 28.6, 16.5 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3061 (w), 2982 (w), 2255 (w), 1583 (w), 1445 (m), 1291 (s), 1143 (s), 1068 (s), 999 (m), 933 (m), 909 (s), 724 (s), 688 (s), 621 (s), 580 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 332 (<1), 191 (83), 141 (2), 123 (100) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{S}$], 109 (5), 91 (2), 81 (8), 77 (24), 67 (5), 51 (12), 45 (24), 41 (8);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{18}H_{20}O_2S_2+Na$: 355.0797, gefunden: 355.0791.

14.18.2 (*E*)-(3-Methyl-5-(phenylsulfonyl)pent-3-enyl)(phenyl)sulfan (*E*)-174b



R_f = 0.30 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.91 – 7.86 (m, 2H), 7.66 – 7.61 (m, 1H), 7.56 – 7.50 (m, 2H), 7.34 – 7.17 (m, 5H), 5.25 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 3.81 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 2.93 – 2.88 (m, 2H), 2.31 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 1.35 (s, 3H) ppm;

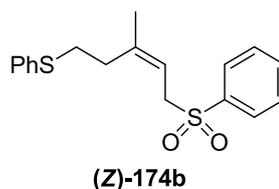
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 144.2, 138.7, 136.1, 133.6, 129.4 (2C), 129.0 (2C), 128.9 (2C), 128.6 (2C), 126.2, 112.3, 56.0, 39.0, 31.8, 16.1 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3058 (w), 2922 (m), 1583 (m), 1480 (m), 1446 (m), 1304 (s), 1239 (m), 1146 (s), 1130 (s), 1084 (s), 1024 (m), 900 (m), 773 (m), 736 (s), 688 (s), 600 (m), 559 (s) cm⁻¹;

MS (CI) m/z (%) = M⁺ 332 (34), 223 (17), 191 (100) [C₁₂H₁₅S], 171 (2), 143 (2), 123 (64), 91 (2), 81 (13), 77 (5), 51 (2), 45 (2);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₈H₂₀O₂S₂+Na: 355.0797, gefunden: 355.0795.

14.18.3 (Z)-(3-Methyl-5-(phenylsulfonyl)pent-3-enyl)(phenyl)sulfan (Z)-174b



R_f = 0.30 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.87 – 7.75 (m, 2H), 7.64 – 7.57 (m, 1H), 7.55 – 7.48 (m, 2H), 7.32 – 7.17 (m, 5H), 5.29 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 3.68 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 2.77 – 2.71 (m, 2H), 2.09 – 2.04 (m, 2H), 1.76 (s, 3H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 143.8, 138.8, 133.6, 129.5 (2C), 129.1 (2C), 129.0 (2C), 128.3 (2C), 126.3, 124.0, 112.6, 55.8, 31.5, 31.4, 23.3 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3059 (w), 2928 (m), 1966 (m), 1480 (m), 1446 (m), 1305 (s), 1238 (m), 1146 (s), 1086 (m), 1025 (w), 740 (s), 690 (s) cm⁻¹;

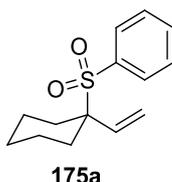
MS (CI) m/z (%) = M⁺ 332 (26), 313 (1), 223 (11), 209 (3), 191 (100) [C₁₂H₁₅S], 123 (49), 91 (2), 81 (11), 77 (5), 51 (2), 45 (5);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₈H₂₀O₂S₂+Na: 355.0797, gefunden: 355.0803.

14.19 Darstellung von Sulfon 175

Die Darstellung von Sulfon **175** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von Benzolsulfinsäurenatriumsalz **100** (197 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **166** (226.3 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 77 mg (0.31 mmol, 31 %) eines farblosen Öls als Regioisomerenmisch (175a:175b = 70:30) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.19.1 (1-Vinylcyclohexansulfonyl)benzol 175a



$R_f = 0.33$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.82 - 7.75$ (m, 2H), 7.66 – 7.58 (m, 1H), 7.54 – 7.46 (m, 2H), 5.60 (dd, $J = 17.2, 10.9$ Hz, 1H), 5.50 (dd, $J = 10.8, 1.1$ Hz, 1H), 5.12 (dd, $J = 17.2, 1.1$ Hz, 1H), 2.02 – 1.91 (m, 4H), 1.74 – 1.57 (m, 3H), 1.41 – 1.09 (m, 3H) ppm;

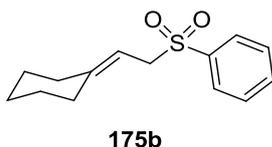
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 135.1, 133.9, 133.4, 131.0$ (2C), 128.2 (2C), 123.0, 68.5, 28.3 (2C), 25.2, 21.6 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2937$ (m), 2860 (m), 1446 (m), 1286 (s), 1137 (s), 1084 (m), 997 (m), 930 (m), 758 (m), 719 (s), 690 (s), 619 (s), 589 (s), 550 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 143 (1), 109 (100) [C_8H_{13}], 93 (2), 77 (5), 67 (36), 55 (8), 51 (2), 41 (5);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}+\text{Na}$: 273.0920, gefunden: 273.0921.

14.19.2 (2-Cyclohexylidenethansulfonyl)benzol 175b^[179]



$R_f = 0.33$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.90 - 7.84$ (m, 2H), 7.67 – 7.60 (m, 1H), 7.58 – 7.50 (m, 2H), 5.14 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H), 3.81 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 2.11 – 2.03 (m, 2H), 2.81 – 2.74 (m, 2H), 1.51 – 1.37 (m, 4H), 1.20 – 1.08 (m, 2H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 150.3, 138.6, 133.5, 128.9 (2C), 128.7 (2C), 107.2, 55.3, 37.2, 28.7, 28.0, 27.0, 26.3 ppm;

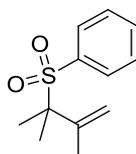
IR (ATR, neat) ν = 2939 (m), 2927 (m), 2858 (m), 1661 (m), 1448 (s), 1401 (m), 1298 (s), 1235 (m), 1136 (s), 1083 (s), 881 (m), 773 (m), 751 (s), 737 (s), 683 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 250 (<1), 143 (13), 125 (5), 109 (100) [C_8H_{13}], 93 (2), 77 (8), 67 (39), 55 (9), 41 (7), 29 (2).

14.20 Darstellung von Sulfon 176

Die Darstellung von Sulfon **176** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von Benzolsulfinsäurenatriumsalz **100** (197 mg, 1.2 mmol) und Carbonat **167** (200.3 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 175 mg (0.78 mmol, 78 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**176a**:**176b** = 97:3) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.20.1 (2,3-Dimethyl-but-3-en-2-sulfonyl)benzol 176a



176a

R_f = 0.33 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.85 – 7.78 (m, 2H), 7.66 – 7.58 (m, 1H), 7.55 – 7.46 (m, 2H), 5.09 (s, 1H), 4.78 (s, 1H), 1.94 (d, J = 0.8 Hz, 3H), 1.51 (s, 6H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 142.0, 135.0, 133.5, 130.6 (2C), 128.3 (2C), 119.0, 66.8, 22.0 (2C), 21.2 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2982 (w), 1444 (m), 1280 (s), 1152 (s), 1121 (s), 1074 (s), 909 (s), 722 (s), 692 (s), 629 (s), 563 (s) cm^{-1} ;

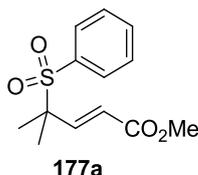
MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 247 (100), 165 (23), 143 (5), 125 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}+\text{Na}$: 247.0763, gefunden: 247.0751.

14.21 Darstellung von Sulfon 177

Die Darstellung von Sulfon **177** erfolgt gemäß **AAV9** ausgehend von Benzolsulfinsäurenatriumsalz **100** (98.5 mg, 0.6 mmol) und Carbonat **168** (122.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 3:1) werden 103 mg (0.38 mmol, 77 %) eines farblosen Öls als einziges Regioisomer erhalten.

14.21.1 4-Phenylsulfonyl-4-methyl-pent-2-ensäuremethylester 177a



$R_f = 0.28$ (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.83 - 7.77$ (m, 2H), $7.70 - 7.62$ (m, 1H), $7.58 - 7.49$ (m, 2H), 7.04 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 5.77 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 1.50 (s, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 165.8, 145.4, 134.9, 134.1, 130.4$ (2C), 128.7 (2C), $124.0, 64.4, 51.9, 20.7$ (2C) ppm;

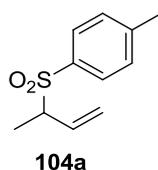
IR (ATR, neat) $\nu = 2979$ (m), 2933 (m), 2854 (m), 1724 (s), 1653 (m), 1446 (m), 1301 (s), 1200 (m), 1178 (m), 1157 (s), 1077 (s), 991 (m), 762 (m), 723 (m), 691 (s), 642 (s), 578 (s), 570 (s), 546 (s) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 291 (100), 165 (20), 150 (7), 127 (11);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}+\text{Na}$: 291.0662, gefunden: 291.0662.

14.22 Darstellung von Sulfon 104

In ein 10 ml-Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre werden Tris(*p*-methoxyphenyl)phosphin **140** (21.1 mg, 0.06 mmol, 6 Mol-%) und TBAFe **52** (20.6 mg, 0.05 mmol, 5 Mol-%) gefüllt. Nach Zugabe eines Lösungsmittelgemisches aus DMF/2-Methoxyethanol 3:1 (2 ml) wird die Lösung 15 Minuten bei 80 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend Sulfinsäureester **182** (210.3 mg, 1 mmol) zugegeben. Der verschlossene Schlenk wird auf 80 °C erhitzt und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur gerührt. Das Regioisomerenverhältnis wird mittels $^1\text{H NMR}$ -Integration des Rohgemischs bestimmt (**104a:104b** = 29:71).

14.22.1 1-(But-3-en-2-ylsulfonyl)-4-methylbenzol 104a^[32]

R_f = 0.89 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

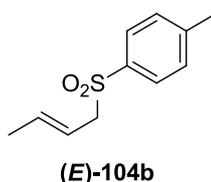
Schmelzpunkt = 67 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.72 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 5.82 (ddd, J = 17.3, 10.7, 7.9 Hz, 1H), 5.27 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 5.10 (d, J = 17.3 Hz, 1H), 3.75 – 3.64 (m, 1H), 2.44 (s, 3H), 1.43 (d, J = 7.1 Hz, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 144.6, 133.9, 131.4, 129.5 (2C), 129.4 (2C), 121.6, 64.2, 21.6, 13.1 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3099 (w), 3069 (w), 3025 (w), 2941 (w), 2881 (m), 1593 (m), 1450 (m), 1315 (s), 1151 (m), 1127 (s), 937 (s), 813 (s) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M⁺ 210 (1), 156 (19), 145 (5), 140 (17), 131 (4), 116 (3), 108 (4), 92 (53), 77 (4), 65 (28), 55 (100) [C₄H₇].

14.22.2 (E)-1-(But-2-enylsulfonyl)-4-methylbenzol (E)-104b^[13]

R_f = 0.68 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.73 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 5.64 – 5.50 (m, 1H), 5.48 – 5.35 (m, 1H), 3.71 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.68 (d, J = 6.4 Hz, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 144.5, 136.3, 135.7, 129.6 (2C), 128.5 (2C), 117.2, 60.2, 21.6, 18.2 ppm;

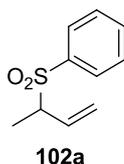
IR (ATR, neat) ν = 2934 (w), 2874 (w), 1459 (w), 1372 (m), 1159 (m), 1122 (s), 767 (m), 707 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M⁺ 210 (3), 166 (1), 156 (18), 145 (5), 140 (16), 131 (4), 116 (2), 107 (4), 92 (49), 85 (1), 77 (4), 65 (28), 55 (100) [C₄H₇].

14.23 Darstellung von Sulfon 102

Die Darstellung von Sulfon **102** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **178** (86.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 79 mg (0.41 mmol, 81 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**102a**:**102b** = 89:11) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.23.1 1-(But-3-en-2-ylsulfonyl)benzol **102a**^[105]



$R_f = 0.24$ (Petrolether/Diethylether 3:1);

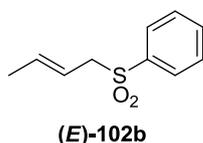
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.87 - 7.82$ (m, 2H), $7.69 - 7.61$ (m, 1H), $7.58 - 7.50$ (m, 2H), 5.83 (ddd, $J = 17.2, 10.3, 7.9$ Hz, 1H), 5.26 (d, $J = 10.3$ Hz, 1H), 5.09 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H), 3.72 (m_c, 1H), 1.44 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) $\delta = 136.8, 133.7, 131.2, 129.3$ (2C), 128.8 (2C), $121.8, 64.2, 13.0$ ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 1416$ (m), 1305 (s), 1290 (s), 1145 (s), 1085 (m), 1075 (m), 1024 (w), 998 (w), 970 (w), 798 (m), 752 (m), 715 (s) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M⁺ 196 (10), 170 (19), 141 (19), 125 (10), 77 (61), 55 (100) [C₄H₇].

14.23.2 1-((E)-But-2-enylsulfonyl)benzol (**E**)-**102b**^[105]



$R_f = 0.24$ (Petrolether/Diethylether 3:1);

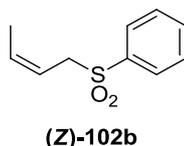
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.90 - 7.82$ (m, 2H), $7.70 - 7.50$ (m, 3H), 5.58 (dq, $J = 15.3, 6.0$ Hz, 1H), 5.42 (dtq, $J = 15.3, 7.1, 1.5$ Hz, 1H), 3.73 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.68 (d, $J = 6.1$ Hz, 3H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) $\delta = 138.6, 136.6, 133.7, 128.9$ (2C), 128.5 (2C), $117.0, 60.2, 18.3$ ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 1667$ (w), 1447 (m), 1319 (m), 1298 (s), 1142 (s), 966 (m), 730 (m), 689 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 196 (1), 142 (3), 131 (1), 126 (13), 117 (4), 97 (1), 92 (2), 77 (21), 71 (1), 65 (1), 55 (100) [C_4H_7], 51 (26).

14.23.3 1-((Z)-But-2-enylsulfonyl)benzol (Z)-102b^[105]



$R_f = 0.24$ (Petrolether/Diethylether 3:1);

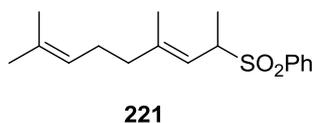
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.92 - 7.86$ (m, 2H), 7.69 – 7.61 (m, 1H), 7.59 – 7.50 (m, 2H), 5.89 – 5.76 (m, 1H), 5.50 – 5.37 (m, 1H), 3.86 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 1.35 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) $\delta = 138.5$, 134.0, 133.6, 129.1 (2C), 128.5 (2C), 116.2, 54.8, 12.7 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 1716$ (w), 1447 (m), 1377 (w), 1307 (s), 1143 (s), 1085 (m), 925 (w) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 196 (1), 142 (3), 131 (1), 126 (11), 117 (2), 97 (1), 91 (2), 77 (22), 71 (2), 65 (1), 55 (100) [C_4H_7], 51 (17).

14.24 Darstellung von (E)-((4,8-Dimethylnona-3,7-dien-2-yl)sulfonyl)benzol 221



Zu einer Lösung von Geranylphenylsulfon (**(E)-170b**) (1.4 g, 5 mmol) in THF (25 ml) wird bei -78 °C *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 3.4 ml, 5.5 mmol) zugetropft und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird Methyljodid (1.1 g, 7.5 mmol) zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird mit gesättigter NaCl-Lösung gequenchet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhält 1.2 g (4.2 mmol, 84 %) eines farbloses Öls.

$R_f = 0.32$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.88 - 7.81$ (m, 2H), 7.66 – 7.58 (m, 1H), 7.56 – 7.47 (m, 2H), 5.07 – 4.95 (m, 2H), 3.89 (dq, $J = 10.0, 6.8$ Hz, 1H), 2.01 – 1.92 (m, 4H), 1.69 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.45 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.25 (d, $J = 1.3$ Hz, 3H) ppm;

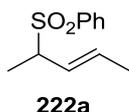
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 144.1, 137.7, 133.4, 132.0, 129.3$ (2C), 128.7 (2C), 123.5, 118.2, 59.8, 39.6, 26.2, 25.7, 17.7, 16.5, 13.9 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2967$ (m), 2927 (m), 1446 (m), 1377 (w), 1303 (s), 1233 (w), 1144 (s), 1085 (m), 1023 (m), 844 (w), 812 (w), 764 (m), 727 (s), 691 (s), 597 (s), 578 (m), 551 (s), 521 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $M+\text{Na}^+$ 315 (100), 165 (46), 151 (10);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}+\text{Na}$: 315.1389, gefunden: 315.1385.

14.25 Darstellung von (*E*)-(Pent-3-en-2-ylsulfonyl)benzol **222a**^[104]



Die Darstellung von Sulfon **222a** erfolgt gemäß **AAV10** ausgehend von Sulfinatdonor **192** (106.1 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **223** (93.2 mg, 0.5 mmol). Es werden 87 mg (0.42 mmol, 83 %) eines farblosen Öls erhalten.

$R_f = 0.36$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.85 - 7.80$ (m, 2H), 7.67 – 7.60 (m, 1H), 7.58 – 7.49 (m, 2H), 5.56 – 5.34 (m, 2H), 3.64 (dq, $J = 7.1, 6.6$ Hz, 1H), 1.65 (d, $J = 5.7$ Hz, 3H), 1.41 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 137.1, 133.6, 133.5, 129.3$ (2C), 128.7 (2C), 123.9, 63.7, 18.1, 13.5 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2978$ (w), 2939 (w), 1446 (m), 1378 (w), 1301 (m), 1141 (s), 1084 (m), 1020 (m), 965 (m), 763 (m), 726 (s), 690 (s), 592 (s), 543 (s), 470 (s) cm^{-1} ;

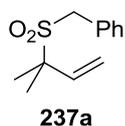
MS (70 eV, EI) m/z (%) = 143 (1), 131 (3), 125 (1), 97 (1), 91 (2), 77 (20), 69 (100) [C_5H_9], 65 (2), 51 (17).

14.26 Darstellung von Sulfon 237

Die Darstellung von Sulfon **237** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **250** (164.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **50** (93.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 97 mg (0.44 mmol, 87 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**237a:237b** = 94:6) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

Ausgehend von Sulfinatdonor **235** (113.1 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **50** (93.2 mg, 0.5 mmol) nach **AAV10** erhält man 27 mg (0.12 mmol, 24 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**237a:237b** = 93:7).

14.26.1 (((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)methyl)benzol **237a**^[180]



R_f = 0.19 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.42 – 7.33 (m, 5H), 6.18 (dd, J = 17.5, 10.8 Hz, 1H), 5.44 (d, J = 10.8 Hz, 1H), 5.41 (d, J = 17.5 Hz, 1H), 4.16 (s, 2H), 1.52 (s, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 137.5, 131.3 (2C), 128.7, 128.6 (2C), 127.0, 118.7, 64.8, 52.9, 20.5 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2989 (w), 2940 (w), 1494 (m), 1455 (m), 1410 (m), 1283 (s), 1156 (m), 1136 (m), 1106 (s), 996 (m), 951 (s), 830 (m), 779 (m), 726 (m), 704 (s), 647 (s) cm^{-1} ;

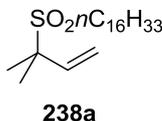
MS (70 eV, EI) m/z (%) = 160 (6), 117 (1), 104 (3), 91 (68), 77 (2), 69 (100) [C_5H_9], 65 (21), 53 (9).

14.27 Darstellung von Sulfon 238

Die Darstellung von Sulfon **238** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **251** (231.9 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **50** (93.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 10:1) werden 112 mg (0.36 mmol, 71 %) eines farblosen Feststoffes als Regioisomerengemisch (**238a:238b** = 92:8) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 10:1) getrennt.

Ausgehend von Sulfinatdonor **236** (180.3 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **50** (93.2 mg, 0.5 mmol) nach **AAV10** erhält man 146 mg (0.41 mmol, 81 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**238a:238b** = 92:8).

14.27.1 1-((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)hexadecan **238a**



R_f = 0.27 (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

Schmelzpunkt = 52-53 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 6.12 (dd, J = 17.8, 11.2 Hz, 1H), 5.39 (d, J = 11.0 Hz, 1H), 5.37 (d, J = 17.8 Hz, 1H), 2.87 (m_c , 2H), 1.90 – 1.78 (m, 2H), 1.50 (s, 6H), 1.45 – 1.19 (m, 26H), 0.88 (m_c , 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 137.6, 118.4, 63.8, 46.1, 31.9, 29.7 (3C), 29.7 (2C), 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.8, 22.7, 20.6, 20.2 (2C), 14.1 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2916 (m), 2848 (m), 2563 (w), 2372 (w), 2169 (w), 1971 (m), 1470 (m), 1276 (m), 1105 (m), 943 (w), 781 (s), 631 (m), 542 (m) cm^{-1} ;

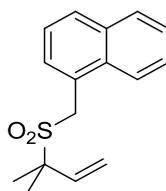
MS (70 eV, EI) m/z (%) = $M+H^+$ 359 (<1), 294 (1), 273 (3), 255 (1), 224 (2), 139 (1), 125 (1), 97 (2), 83 (3), 69 (100) [C_5H_9], 57 (9), 41 (13);

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}+H^+$: 359.2984, gefunden: 359.3007.

14.28 Darstellung von Sulfon **239**

Die Darstellung von Sulfon **239** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **214** (189.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **50** (93.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 114 mg (0.42 mmol, 83 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**239a:239b** = 96:4) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

Ausgehend von Sulfinatdonor **204** (138.2 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **50** (93.2 mg, 0.5 mmol) nach **AAV10** erhält man 48 mg (0.18 mmol, 35 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**239a:239b** = 94:6).

14.28.1 1-(((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)methyl)naphthalin 239a**239a**

$R_f = 0.22$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.01$ (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.88 – 7.82 (m, 2H), 7.60 – 7.41 (m, 4H), 6.30 (dd, $J = 17.6, 10.8$ Hz, 1H), 5.52 (d, $J = 10.7$ Hz, 1H), 5.49 (d, $J = 17.6$ Hz, 1H), 4.63 (s, 2H), 1.61 (s, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 137.6, 133.9, 132.8, 131.1, 129.7, 128.7, 126.7, 126.0, 125.2, 124.1, 123.2, 118.9, 64.9, 49.2, 20.4$ (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2979$ (w), 1509 (w), 1412 (w), 1394 (w), 1288 (m), 1214 (m), 1155 (m), 1104 (m), 992 (m), 942 (m), 869 (m), 807 (m), 784 (m), 744 (m), 652 (s), 617 (s) cm^{-1} ;

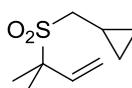
MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 297 (100), 229 (5), 207 (12), 165 (6), 141 (25), 115 (2), 102 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}+\text{Na}$: 297.0920, gefunden: 297.0905.

14.29 Darstellung von Sulfon 240

Die Darstellung von Sulfon **240** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **218** (146.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **50** (93.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 79 mg (0.42 mmol, 84 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**240a**:**240b** = 92:8) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

Ausgehend von Sulfinatdonor **205** (95.1 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **50** (93.2 mg, 0.5 mmol) nach **AAV10** erhält man 17 mg (0.09 mmol, 18 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**240a**:**240b** = 96:4).

14.29.1 (((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)methyl)cyclopropan 240a**240a**

$R_f = 0.26$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6.12 (dd, J = 17.4, 10.6 Hz, 1H), 5.38 (d, J = 10.6 Hz, 1H), 5.36 (d, J = 17.4 Hz, 1H), 2.85 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 1.51 (s, 6H), 1.25 – 1.11 (m, 1H), 0.77 – 0.68 (m, 2H), 0.42 – 0.35 (m, 2H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 137.6, 118.3, 63.8, 51.8, 20.2 (2C), 4.7 (2C), 3.3 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3088 (w), 2984 (w), 2936 (w), 1966 (w), 1464 (w), 1415 (w), 1289 (s), 1258 (w), 1155 (w), 1105 (s), 1024 (w), 1004 (w), 917 (m), 829 (w), 803 (m), 731 (m), 632 (m) cm⁻¹;

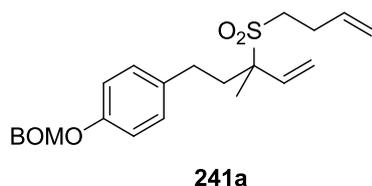
MS (ESI) m/z (%) = M+Na⁺ 211 (100), 206 (1), 143 (5), 102 (3);

HRMS (ESI) berechnet für C₉H₁₆O₂S+Na: 211.0763, gefunden: 211.0761.

14.30 Darstellung von Sulfon 241

Die Darstellung von Sulfon **241** erfolgt gemäß **AAV10** ausgehend von Sulfinatdonor **206** (95.1 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **162** (206.3 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 13 mg (0.03 mmol, 6 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**241a**:**241b** = 93:7) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.30.1 1-((Benzyloxy)methoxy)-4-(3-(but-3-en-1-ylsulfonyl)-3-methylpent-4-en-1-yl)benzol 241a



R_f = 0.25 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.39 – 7.26 (m, 5H), 7.13 – 7.07 (m, 2H), 7.04 – 6.97 (m, 2H), 6.08 (dd, J = 17.4, 10.7 Hz, 1H), 5.81 (ddt, J = 17.0, 10.2, 6.8 Hz, 1H), 5.55 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 5.44 (d, J = 17.4 Hz, 1H), 5.27 (s, 2H), 5.13 (dq, J = 17.0, 1.6 Hz, 1H), 5.09 (dq, J = 10.2, 1.2 Hz, 1H), 4.72 (s, 2H), 3.00 – 2.92 (m, 2H), 2.65 – 2.43 (m, 4H), 2.26 – 2.15 (m, 2H), 1.57 (s, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 155.8, 137.3, 135.8, 134.5, 134.3, 129.3 (2C), 128.5 (2C), 128.0 (2C), 127.9, 120.5, 117.2, 116.4 (2C), 92.5, 69.9, 67.4, 45.5, 34.1, 29.1, 24.8, 16.1 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2940 (m), 1969 (w), 1642 (w), 1611 (w), 1510 (s), 1455 (m), 1412 (m), 1382 (w), 1295 (s), 1269 (s), 1218 (s), 1134 (s), 1080 (s), 998 (s), 928 (m), 830 (m), 740 (m), 698 (m), 632 (m) cm^{-1} ;

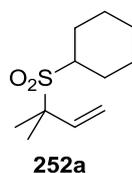
MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 414 (9), 384 (4), 295 (2), 265 (13), 227 (7), 197 (75), 174 (1), 107 (7), 91 (100) [C_7H_7], 68 (4);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{S}$: 414.1865, gefunden: 414.1843.

14.31 Darstellung von Sulfon 252

Die Darstellung von Sulfon **252** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **215** (160.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **50** (93.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 93 mg (0.43 mmol, 86 %) eines farblosen Feststoffes als Regioisomerengemisch (**252a:252b** = 97:3) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.31.1 ((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)cyclohexan 252a



R_f = 0.35 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 63-64 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 6.17 (dd, J = 17.7, 10.7 Hz, 1H), 5.34 (d, J = 17.7 Hz, 1H), 5.33 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 3.09 (tt, J = 11.9, 3.5 Hz, 1H), 2.16 – 2.06 (m, 2H), 1.93 – 1.82 (m, 2H), 1.70 – 1.54 (m, 3H), 1.51 (s, 6H), 1.35 – 1.15 (m, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 138.2, 117.3, 65.2, 57.8, 26.9 (2C), 25.5 (2C), 25.1, 21.0 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2982 (w), 2920 (m), 2857 (m), 1965 (m), 1728 (m), 1448 (m), 1413 (m), 1272 (s), 1265 (s), 1155 (m), 1129 (m), 1101 (s), 999 (s), 939 (s), 892 (m), 849 (m), 817 (m), 789 (m), 738 (w), 655 (m) cm^{-1} ;

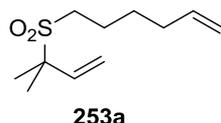
MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 216 (2), 149 (1), 109 (2), 96 (9), 83 (34), 69 (100) [C_5H_9], 55 (22), 41 (26);

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$: 216.1184, gefunden: 216.1174.

14.32 Darstellung von Sulfon 253

Die Darstellung von Sulfon **253** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **216** (160.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **50** (93.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Diethylether 5:3) werden 88 mg (0.41 mmol, 81 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**253a:253b** = 98:2) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Pentan/Diethylether 5:3) getrennt.

14.32.1 6-((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)hex-1-en **253a**



R_f = 0.51 (Pentan/Diethylether 5:3);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 6.11 (dd, J = 17.5, 10.9 Hz, 1H), 5.78 (ddt, J = 17.1, 10.2, 6.8 Hz, 1H), 5.39 (d, J = 10.9 Hz, 1H), 5.37 (d, J = 17.5 Hz, 1H), 5.02 (dq, J = 17.1, 1.6 Hz, 1H), 4.98 (dq, J = 6.8, 1.4 Hz, 1H), 2.88 (m_c , 2H), 2.09 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.93 – 1.80 (m, 2H), 1.58 – 1.49 (m, 8H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 137.7, 137.5, 118.5, 115.3, 63.9, 45.9, 33.2, 28.0, 20.2, 20.1 (2C) ppm;

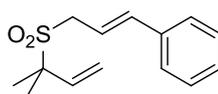
IR (ATR, neat) ν = 2979 (w), 2937 (w), 1969 (w), 1640 (w), 1463 (w), 1414 (w), 1312 (m), 1282 (s), 1156 (m), 1106 (s), 998 (m), 913 (m), 800 (w), 755 (w), 720 (w), 634 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 216 (<1), 149 (1), 109 (1), 83 (2), 69 (100) [C_5H_9], 55 (2), 41 (16);

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$: 216.1184, gefunden: 216.1189.

14.33 Darstellung von Sulfon 254

Die Darstellung von Sulfon **254** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **217** (177.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **50** (93.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 101 mg (0.41 mmol, 81 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**254a:254b** = 94:6) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

14.33.1 (E)-(3-((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)prop-1-en-1-yl)benzol 254a**254a**

$R_f = 0.21$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

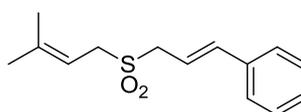
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.42 - 7.23$ (m, 5H), 6.66 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 6.22 (dt, $J = 15.9, 7.5$ Hz, 1H), 6.16 (dd, $J = 17.5, 10.7$ Hz, 1H), 5.43 (d, $J = 10.7$ Hz, 1H), 5.40 (d, $J = 17.5$ Hz, 1H), 3.85 (dd, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 2H), 1.55 (s, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 138.7, 137.4, 135.9, 128.7$ (2C), 128.4, 126.7 (2C), 118.7, 114.9, 64.8, 51.8, 20.5 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2374$ (w), 2108 (m), 1965 (w), 1717 (m), 1645 (m), 1600 (m), 1573 (m), 1473 (m), 1455 (m), 1416 (w), 1288 (w), 1220 (m), 1165 (m), 1102 (m), 1010 (s), 905 (s), 798 (m), 726 (m), 693 (w), 649 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M} + \text{Na}^+$ 273 (100), 205 (10), 141 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S} + \text{Na}$: 273.0920, gefunden: 273.0919.

14.33.2 (E)-(3-((3-Methylbut-2-en-1-yl)sulfonyl)prop-1-en-1-yl)benzol 254b^[181]**254b**

$R_f = 0.21$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.44 - 7.27$ (m, 5H), 6.67 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.25 (dt, $J = 15.8, 7.6$ Hz, 1H), 5.32 (m_c , 1H), 3.82 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 3.71 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 1.84 (s, 3H), 1.72 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 142.8, 138.8, 135.6, 128.8$ (2C), 128.7, 126.7 (2C), 115.4, 110.2, 56.0, 51.9, 26.1, 18.7 ppm;

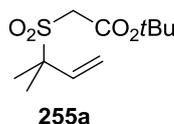
IR (ATR, neat) $\nu = 3050$ (w), 2980 (w), 2911 (m), 1671 (w), 1598 (w), 1578 (w), 1494 (w), 1448 (m), 1416 (w), 1374 (w), 1290 (s), 1280 (s), 1225 (m), 1152 (m), 1111 (s), 1057 (m), 976 (s), 914 (m), 847 (m), 754 (m), 732 (s), 720 (s), 695 (s), 593 (m), 565 (m), 539 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 250 (<1), 186 (1), 117 (100), 102 (1), 91 (13), 77 (2), 69 (18), 63 (3), 51 (3).

14.34 Darstellung von Sulfon 255

Die Darstellung von Sulfon **255** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **219** (176.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **50** (93.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 67 mg (0.27 mmol, 54 %) eines farblosen Feststoffes als Regioisomerengemisch (**255a:255b** = 94:6) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.34.1 *tert*-Butyl-2-((2-methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)acetat **255a**



R_f = 0.24 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 37-38 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 6.13 (dd, J = 17.4, 10.8 Hz, 1H), 5.45 (d, J = 10.8 Hz, 1H), 5.43 (d, J = 17.4 Hz, 1H), 3.83 (s, 2H), 1.54 (s, 6H), 1.50 (s, 9H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 161.5, 136.8, 120.0, 83.7, 66.1, 53.7, 27.8 (3C), 20.1 (2C) ppm;

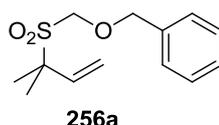
IR (ATR, neat) ν = 2981 (w), 2938 (w), 1967 (w), 1730 (s), 1463 (w), 1395 (w), 1369 (m), 1314 (s), 1288 (s), 1260 (m), 1156 (s), 1108 (s), 1002 (w), 937 (m), 902 (w), 833 (m), 799 (w), 715 (m), 678 (m), 619 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 271 (100), $\text{M}+\text{NH}_4^+$ 266 (65), 210 (6), 193 (7), 125 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}+\text{Na}$: 271.0975, gefunden: 271.0962.

14.35 Darstellung von Sulfon 256

Die Darstellung von Sulfon **256** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **220** (179.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **50** (93.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 69 mg (0.27 mmol, 54 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**256a:256b** = 94:6) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.35.1 (((2-Methylbut-3-en-2-yl)sulfonyl)methoxy)methyl)benzol 256a

R_f = 0.31 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.42 – 7.28 (m, 5H), 6.11 (dd, J = 17.4, 10.7 Hz, 1H), 5.41 (d, J = 17.4 Hz, 1H), 5.39 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 4.92 (s, 2H), 4.59 (s, 2H), 1.57 (s, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 136.8, 136.0, 128.6 (2C), 128.4 (3C), 119.0, 80.3, 74.6, 64.6, 20.4 (2C) ppm;

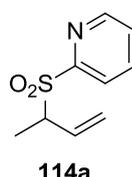
IR (ATR, neat) ν = 2984 (w), 2938 (w), 1966 (w), 1455 (w), 1415 (w), 1313 (m), 1285 (s), 1157 (w), 1119 (m), 1092 (s), 998 (w), 933 (m), 915 (m), 897 (m), 736 (s), 698 (s), 612 (w), 544 (m) cm^{-1} ;

MS (CI) m/z (%) = $\text{M}+\text{H}^+$ 255 (17), 247 (4), 225 (11), 185 (8), 157 (23), 132 (2), 121 (5), 105 (17), 91 (100) [PhCH_2], 69 (27), 65 (5), 57 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}+\text{NH}_4$: 272.1315, gefunden: 272.1304.

14.36 Darstellung von Sulfon 114

Die Darstellung von Sulfon **114a** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **257** (158.2 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **178** (86.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 1:3) werden 35 mg (0.18 mmol, 35 %) eines leicht gelblichen Öls als untrennbares Regioisomerengemisch (**114a**:**114b** = 75:25) erhalten.

14.36.1 2-(But-3-en-2-ylsulfonyl)pyridin 114a

R_f = 0.48 (Petrolether/Ethylacetat 1:3);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.81 – 8.75 (m, 1H), 8.08 – 8.03 (m, 1H), 7.99 – 7.91 (m, 1H), 7.60 – 7.52 (m, 1H), 5.80 (ddd, J = 17.0, 10.2, 8.3 Hz, 1H), 5.24 (d, J = 10.1 Hz, 1H), 5.14 (d, J = 17.1 Hz, 1H), 4.39 – 4.27 (m, 1H), 1.51 (d, J = 6.8 Hz, 3H) ppm;

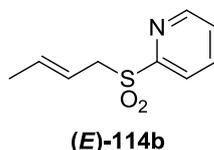
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 156.1, 150.2, 137.8, 130.8, 127.3, 123.7, 122.5, 60.5, 12.3 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2934 (w), 1378 (w), 1309 (s), 1161 (s), 1110 (s), 992 (m), 934 (m), 782 (m), 746 (s), 638 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 197 (5), 182 (2), 132 (75), 130 (3), 118 (100) [$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$], 106 (7), 93 (8), 79 (51), 55 (58), 51 (17), 39 (8);

HRMS (APCI) berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}+\text{H}$: 198.0583, gefunden: 198.0577.

14.36.2 (E)-2-(But-2-enylsulfonyl)pyridin (E)-114b



R_f = 0.48 (Petrolether/Ethylacetat 1:3);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.77 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 8.05 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.95 (dt, J = 7.5, 1.8 Hz, 1H), 7.55 (ddd, J = 7.6, 5.0, 1.2 Hz, 1H), 5.75 – 5.60 (m, 1H), 5.49 – 5.35 (m, 1H), 4.06 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 1.65 (d, J = 6.5 Hz, 3H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 156.9, 150.2, 137.9, 137.0, 127.3, 122.8, 116.3, 55.8, 18.2 ppm;

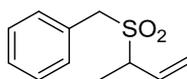
IR (ATR, neat) ν = 3035 (w), 2919 (w), 1452 (m), 1314 (s), 1152 (s), 968 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 197 (5), 182 (2), 132 (75), 130 (3), 118 (100) [$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$], 106 (7), 93 (8), 79 (51), 55 (58), 51 (17), 39 (8);

HRMS (APCI) berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}+\text{H}$: 198.0583, gefunden: 198.0577.

14.37 Darstellung von Sulfon 266

Die Darstellung von Sulfon **266** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **250** (164.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **178** (86.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 90 mg (0.43 mmol, 86 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**266a**:**266b** = 91:9) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.37.1 ((But-3-en-2-ylsulfonyl)methyl)benzol 266a^[180]**266a**

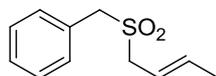
R_f = 0.33 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.44 – 7.36 (m, 5H), 5.98 (ddd, J = 17.2, 10.4, 8.6 Hz, 1H), 5.48 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 5.39 (d, J = 17.2 Hz, 1H), 4.26 (d, J = 13.9 Hz, 1H), 4.19 (d, J = 13.9 Hz, 1H), 3.65 – 3.52 (m, 1H), 1.47 (d, J = 7.0 Hz, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 132.3, 130.9 (2C), 129.0, 128.9 (2C), 127.6, 122.0, 60.3, 56.0, 12.3 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2987 (w), 2939 (w), 1495 (w), 1455 (m), 1415 (w), 1307 (s), 1116 (s), 1030 (w), 995 (w), 935 (m), 873 (w), 773 (m), 697 (s), 650 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M⁺ 210 (<1), 146 (3), 131 (3), 117 (1), 104 (2), 91 (100) [PhCH₂], 65 (12), 55 (11).

14.37.2 (E)-((But-2-en-1-ylsulfonyl)methyl)benzol (E)-266b^[182]**(E)-266b**

R_f = 0.20 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.40 (s, 5H), 5.84 (dq, J = 15.2, 6.7, 1.1 Hz, 1H), 5.55 (dtq, J = 15.2, 7.5, 1.5 Hz, 1H), 4.20 (s, 2H), 3.52 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 1.81 (d, J = 6.7 Hz, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 136.6, 130.7 (2C), 129.0 (3C), 127.9, 117.2, 57.8, 55.3, 18.3 ppm;

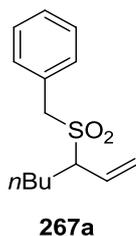
IR (ATR, neat) ν = 3034 (w), 2971 (w), 2918 (w), 1967 (w), 1496 (w), 1455 (w), 1405 (w), 1296 (s), 1259 (m), 1237 (m), 1115 (s), 1091 (m), 966 (m), 930 (m), 870 (m), 786 (m), 769 (m), 697 (s), 593 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M⁺ 210 (<1), 146 (4), 131 (3), 117 (1), 104 (2), 91 (100) [PhCH₂], 65 (19), 55 (15).

14.38 Darstellung von Sulfon 267

Die Darstellung von Sulfon **267** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **250** (164.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **258** (107.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 102 mg (0.41 mmol, 81 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**267a**:**267b** = 79:21) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.38.1 ((Hept-1-en-3-ylsulfonyl)methyl)benzol **267a**



$R_f = 0.37$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.44 - 7.33$ (m, 5H), 5.84 (dt, $J = 17.1, 10.1$ Hz, 1H), 5.54 (d, $J = 10.1$ Hz, 1H), 5.36 (d, $J = 17.1$ Hz, 1H), 4.27 (d, $J = 13.9$ Hz, 1H), 4.17 (d, $J = 13.9$ Hz, 1H), 3.37 (ddd, $J = 11.0, 10.0, 3.3$ Hz, 1H), 2.11 – 1.98 (m, 1H), 1.76 – 1.60 (m, 1H), 1.44 – 1.07 (m, 4H), 0.87 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H) ppm;

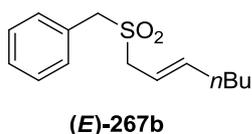
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 131.6, 131.0$ (2C), 128.9 (2C), 128.8, 127.6, 123.6, 65.7, 56.4, 28.5, 25.1, 22.2, 13.8 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2957$ (m), 2931 (m), 2871 (w), 1965 (w), 1495 (w), 1456 (m), 1303 (s), 1117 (s), 995 (m), 935 (m), 919 (m), 768 (m), 730 (m), 696 (s), 648 (s), 548 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M} + \text{Na}^+$ 275 (100), 157 (22), 91 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S} + \text{Na}$: 275.1076, gefunden: 275.1085.

14.38.2 (*E*-((Hept-2-en-1-ylsulfonyl)methyl)benzol (*E*)-**267b**



$R_f = 0.29$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.40 (s, 5H), 5.81 (dt, J = 15.4, 6.8 Hz, 1H), 5.53 (dt, J = 15.4, 7.2, 1.5 Hz, 1H), 4.20 (s, 2H), 3.53 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 2.14 (dt, J = 6.8, 6.6 Hz, 2H), 1.48 – 1.26 (m, 4H), 0.91 (t, J = 7.0 Hz, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 141.9, 130.8 (2C), 129.0 (2C), 128.9, 127.9, 116.0, 57.7, 55.3, 32.4, 30.9, 22.2, 13.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2957 (m), 2927 (m), 2858 (w), 1966 (w), 1496 (w), 1456 (w), 1302 (s), 1259 (w), 1117 (s), 1073 (w), 971 (m), 923 (w), 873 (m), 786 (m), 768 (m), 697 (s), 594 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 275 (100), 157 (14), 91 (1);

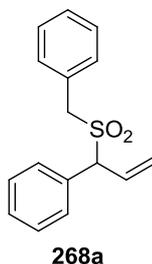
HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}+\text{Na}$: 275.1076, gefunden: 275.1085.

14.39 Darstellung von Sulfon 268

Die Darstellung von Sulfon **268** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **250** (164.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **259** (117.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 31 mg (0.12 mmol, 23 %) eines weißen Feststoffes als Regioisomerengemisch (**268a**:**268b** = 59:41) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

Ausgehend von Carbonat **77** (117.1 mg, 0.5 mmol) erhält man 60 mg (0.22 mmol, 44 %) eines weißen Feststoffes als Regioisomerengemisch (**268a**:**268b** = 23:77).

14.39.1 (1-(Benzylsulfonyl)allyl)benzol **268a**^[180]



R_f = 0.27 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

Schmelzpunkt = 77-79 °C;

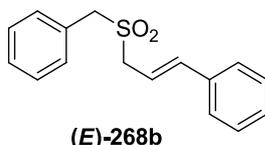
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.45 – 7.30 (m, 10H), 6.35 (ddd, J = 17.0, 10.1, 9.1 Hz, 1H), 5.56 (d, J = 10.1 Hz, 1H), 5.42 (d, J = 17.0 Hz, 1H), 4.61 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 4.19 (d, J = 14.2 Hz, 1H), 4.11 (d, J = 14.2 Hz, 1H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 131.6, 131.0 (2C), 129.9, 129.7 (2C), 129.2, 129.0 (2C), 128.9, 128.9 (2C), 127.5, 123.6, 71.0, 56.8 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3060 (w), 3033 (w), 2982 (w), 2943 (w), 1959 (w), 1492 (m), 1455 (m), 1416 (w), 1310 (s), 1282 (s), 1218 (w), 1120 (s), 1071 (w), 985 (m), 959 (m), 936 (m), 769 (m), 712 (s), 695 (s), 650 (s), 638 (s), 559 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 208 (9), 117 (100), 91 (53), 77 (6), 65 (18), 51 (10).

14.39.2 (E)-(3-(Benzylsulfonyl)prop-1-en-1-yl)benzol (E)-268b^[183]



R_f = 0.21 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

Schmelzpunkt = 122-123 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.46 – 7.27 (m, 10H), 6.63 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 6.22 (dt, J = 15.9, 7.6 Hz, 1H), 4.25 (s, 2H), 3.74 (d, J = 7.6 Hz, 2H) ppm;

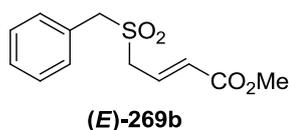
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 139.2, 135.5, 130.8 (2C), 129.1, 129.0 (2C), 128.8 (2C), 128.7, 127.8, 126.7 (2C), 115.2, 58.2, 55.8 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3059 (w), 3030 (w), 2981 (w), 2936 (w), 1965 (w), 1716 (w), 1491 (m), 1449 (m), 1410 (w), 1279 (s), 1162 (m), 1115 (s), 1074 (m), 1055 (m), 1026 (m), 974 (s), 912 (m), 824 (m), 776 (m), 749 (s), 726 (s), 696 (s), 603 (s), 546 (s) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M⁺ 272 (<1), 208 (4), 117 (100), 102 (1), 91 (38), 77 (2), 65 (13), 51 (4).

14.40 Darstellung von Sulfon 269

Die Darstellung von Sulfon **269** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **250** (164.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **260** (108.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 2:1) werden 53 mg (0.21 mmol, 42 %) eines weißen Feststoffes als Regioisomerengemisch (**269a**:**269b** = 9:91) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 2:1) getrennt.

14.40.1 (E)-4-(Benzylsulfonyl)but-2-ensäuremethylester (E)-269b

R_f = 0.21 (Petrolether/Ethylacetat 2:1);

Schmelzpunkt = 102-104 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.45 – 7.37 (m, 5H), 6.87 (dt, J = 15.7, 7.7 Hz, 1H), 6.07 (d, J = 15.7 Hz, 1H), 4.25 (s, 2H), 3.78 (s, 3H), 3.70 (d, J = 7.7 Hz, 2H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 165.2, 133.1, 130.7 (2C), 129.4, 129.2 (2C), 129.1, 127.3, 59.2, 54.1, 52.0 ppm;

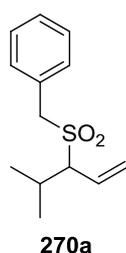
IR (ATR, neat) ν = 3035 (w), 2988 (w), 2955 (w), 2941 (w), 1962 (w), 1718 (s), 1653 (m), 1493 (m), 1441 (m), 1323 (m), 1304 (s), 1283 (s), 1206 (s), 1189 (s), 1144 (s), 1118 (s), 1052 (m), 1027 (m), 1003 (m), 979 (s), 926 (w), 829 (w), 780 (m), 726 (m), 699 (s) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 277 (100), 223 (3), 122 (1), 91 (7);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}+\text{Na}$: 277.0505, gefunden: 277.0497.

14.41 Darstellung von Sulfon 270

Die Darstellung von Sulfon **270** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **250** (164.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **261** (100.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 36 mg (0.15 mmol, 30 %) eines farblosen Öls als Regioisomerengemisch (**270a**:**270b** = 50:50) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

14.41.1 (((4-Methylpent-1-en-3-yl)sulfonyl)methyl)benzol 270a

R_f = 0.40 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.38 (s, 5H), 6.02 (dt, J = 17.2, 10.2 Hz, 1H), 5.60 (dd, J = 10.2, 1.5 Hz, 1H), 5.33 (dd, J = 17.2, 1.3 Hz, 1H), 4.26 (d, J = 14.0 Hz, 1H), 4.13 (d, J =

14.0 Hz, 1H), 3.25 (dd, $J = 10.2, 3.4$ Hz, 1H), 2.68 – 2.51 (m, 1H), 1.08 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.93 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H) ppm;

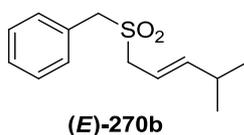
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 130.9$ (2C), 129.0, 128.9 (2C), 128.8, 127.9, 124.4, 69.9, 57.5, 26.1, 21.6, 18.0 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2965$ (m), 2367 (m), 2001 (w), 1968 (m), 1457 (m), 1312 (s), 1127 (s), 782 (w), 696 (s), 642 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 238 (<1), 174 (5), 133 (5), 118 (3), 104 (9), 91 (100) [PhCH_2], 83 (36), 65 (8), 55 (32), 41 (8);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}+\text{Na}$: 261.0920, gefunden: 261.0902.

14.41.2 (E)-(((4-Methylpent-2-en-1-yl)sulfonyl)methyl)benzol (E)-270b



$R_f = 0.40$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

Schmelzpunkt = 75-76 °C;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.40$ (s, 5H), 5.77 (dd, $J = 15.5, 6.7$ Hz, 1H), 5.49 (ddt, $J = 15.5, 7.3, 1.4$ Hz, 1H), 4.19 (s, 2H), 3.52 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.40 (m_c , 1H), 1.05 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 148.5, 130.8$ (2C), 129.0 (3C), 127.9, 113.5, 57.6, 55.4, 31.4, 21.9 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2967$ (m), 2956 (m), 2926 (m), 2895 (w), 2868 (w), 1966 (w), 1497 (w), 1456 (m), 1407 (m), 1306 (s), 1261 (m), 1250 (m), 1148 (m), 1116 (s), 967 (m), 878 (m), 786 (s), 728 (m), 698 (s), 595 (s), 562 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 238 (<1), 174 (5), 133 (5), 118 (4), 104 (9), 91 (100) [PhCH_2], 83 (45), 65 (7), 55 (34), 41 (8);

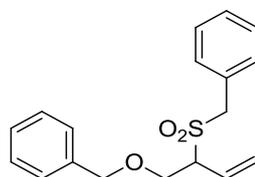
HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}+\text{Na}$: 261.0920, gefunden: 261.0903.

14.42 Darstellung von Sulfon 271

Die Darstellung von Sulfon **271** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **250** (164.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **262** (139.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch

Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat Gradient 3:1 → 1:1) werden 78 mg (0.31 mmol, 62 %) eines farblosen Öls erhalten (getrennte Regioisomere, **271a**:**271b** = 61:39).

14.42.1 ((1-(Benzyloxy)but-3-en-2-yl)sulfonyl)methylbenzol **271a**



271a

R_f = 0.42 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.43 – 7.26 (m, 10H), 5.91 (ddd, J = 17.2, 10.4, 8.5 Hz, 1H), 5.52 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 5.44 (d, J = 17.2 Hz, 1H), 4.59 (s, 2H), 4.40 (d, J = 13.6 Hz, 1H), 4.29 (d, J = 13.6 Hz, 1H), 4.01 (dd, J = 9.8, 6.3 Hz, 1H), 3.91 (dd, J = 9.8, 4.9 Hz, 1H), 3.81 – 3.72 (m, 1H) ppm;

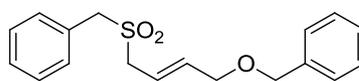
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 137.1, 131.2 (2C), 128.8, 128.8 (2C), 128.6 (2C), 128.1, 128.0, 127.5 (2C), 127.2, 124.4, 73.9, 67.8, 65.1, 59.2 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3032 (w), 2921 (w), 2886 (w), 1966 (w), 1715 (w), 1495 (w), 1455 (m), 1363 (w), 1309 (s), 1257 (w), 1203 (w), 1116 (s), 1028 (w), 991 (w), 937 (w), 739 (m), 696 (s), 648 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 339 (100), 317 (7), 181 (8), 91 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}+\text{Na}$: 339.1025, gefunden: 339.1013.

14.42.2 (*E*)-(((4-(Benzyloxy)but-2-en-1-yl)sulfonyl)methyl)benzol (*E*)-**271b**



(*E*)-**271b**

R_f = 0.16 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

Schmelzpunkt = 68-69 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.40 (s, 5H), 7.40 – 7.27 (m, 5H), 5.95 (dt, J = 15.7, 5.1 Hz, 1H), 5.83 (dt, J = 15.7, 7.0 Hz, 1H), 4.54 (s, 2H), 4.21 (s, 2H), 4.08 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 3.59 (d, J = 7.0 Hz, 2H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 137.8, 137.2, 130.8 (2C), 129.1, 129.0 (2C), 128.5 (2C), 127.9, 127.8 (2C), 127.7, 118.6, 72.6, 69.6, 58.3, 54.8 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3033 (w), 2938 (w), 2861 (w), 2843 (w), 1957 (w), 1726 (w), 1494 (w), 1453 (m), 1410 (w), 1360 (m), 1301 (m), 1280 (s), 1220 (w), 1166 (w), 1119 (s), 1111 (s), 1067 (m), 1026 (s), 1008 (s), 963 (s), 773 (m), 749 (s), 726 (s), 695 (s), 605 (s), 550 (s) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 339 (100), 233 (1), 181 (2), 143 (1), 91 (3);

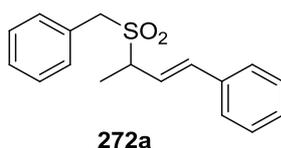
HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}+\text{Na}$: 339.1025, gefunden: 339.1029.

14.43 Darstellung von Sulfon **272**

Die Darstellung von Sulfon **272** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **250** (164.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **263** (124.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 119 mg (0.42 mmol, 83 %) eines weißen Feststoffes als Regioisomerengemisch (**272a**:**272b** = 81:19) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

Ausgehend von Carbonat **264** (124.2 mg, 0.5 mmol) erhält man 56 mg (0.20 mmol, 39 %) eines weißen Feststoffes als Regioisomerengemisch (**272a**:**272b** = 81:19).

14.43.1 (*E*)-(3-(Benzylsulfonyl)but-1-en-1-yl)benzol **272a**



R_f = 0.25 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

Schmelzpunkt = 126-128 °C;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.45 – 7.28 (m, 10H), 6.60 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 6.24 (dd, J = 15.9, 9.1 Hz, 1H), 4.29 (d, J = 14.0 Hz, 1H), 4.21 (d, J = 14.0 Hz, 1H), 3.73 (dq, J = 9.1, 6.8 Hz, 1H), 1.55 (d, J = 6.8 Hz, 3H) ppm;

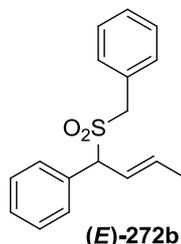
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 136.6, 135.5, 130.9 (2C), 128.9 (3C), 128.8 (2C), 128.7, 127.6, 126.7 (2C), 122.8, 60.4, 56.4, 12.8 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3029 (w), 2981 (w), 2937 (w), 1493 (m), 1453 (w), 1312 (m), 1282 (m), 1261 (m), 1211 (w), 1121 (s), 1071 (w), 1020 (m), 969 (m), 774 (m), 758 (m), 725 (s), 700 (s), 623 (s), 588 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 309 (70), 279 (6), 179 (25), 131 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{11}$], 98 (4);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{17}H_{18}O_2S+Na$: 309.0920, gefunden: 309.0915.

14.43.2 (E)-(1-(Benzylsulfonyl)but-2-en-1-yl)benzol (E)-272b



R_f = 0.43 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

Schmelzpunkt = 106-107 °C (Zersetzung);

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.44 – 7.29 (m, 10H), 6.05 – 5.90 (m, 1H), 5.84 (dq, J = 15.2, 6.0 Hz, 1H), 4.56 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 4.17 (d, J = 14.1 Hz, 1H), 4.10 (d, J = 14.1 Hz, 1H), 1.81 (dd, J = 6.0, 1.0 Hz, 3H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 135.3, 132.4, 130.9 (2C), 129.6 (2C), 129.0 (3C), 128.9, 128.8 (2C), 127.7, 122.5, 70.5, 56.8, 18.4 ppm;

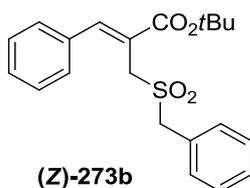
IR (ATR, neat) ν = 3063 (w), 3033 (w), 2980 (w), 2936 (w), 2916 (w), 1494 (m), 1455 (m), 1316 (m), 1287 (m), 1123 (s), 1074 (w), 966 (s), 802 (w), 764 (m), 711 (s), 697 (s), 637 (s), 593 (m), 525 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $M+Na^+$ 309 (67), $M+NH_4^+$ 304 (98), 279 (4), 179 (15), 131 (100) [$C_{10}H_{11}$], 91 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{17}H_{18}O_2S+Na$: 309.0920, gefunden: 309.0915.

14.44 Darstellung von Sulfon 273

Die Darstellung von Sulfon **273** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **250** (164.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **265** (167.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 97 mg (0.26 mmol, 52 %) eines weißen Feststoffes als Regioisomerengemisch (**273a**:**273b** = 1:99) erhalten. Regioisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.44.1 (Z)-2-((Benzylsulfonyl)methyl)-3-phenylacrylsäure-*tert*-butylester (Z)-273b


$R_f = 0.23$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 114-115 °C;

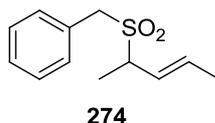
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.00$ (s, 1H), 7.53 – 7.31 (m, 10H), 4.33 (s, 2H), 4.19 (s, 2H), 1.58 (s, 9H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 166.0, 145.6, 134.1, 131.1$ (2C), 129.5, 129.3 (2C), 129.0, 128.9 (2C), 128.8 (2C), 127.9, 122.7, 82.3, 60.8, 51.3, 28.1 (3C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3052$ (w), 2977 (w), 2929 (w), 1964 (w), 1702 (s), 1622 (m), 1496 (w), 1447 (m), 1367 (w), 1320 (s), 1279 (s), 1245 (s), 1204 (s), 1163 (s), 1148 (s), 1075 (m), 889 (m), 853 (m), 779 (m), 765 (m), 754 (m), 697 (m), 681 (m), 591 (m), 569 (m), 526 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{NH}_4^+$ 390 (100), $\text{M}+\text{H}^+$ 373 (13), 339 (11), 317 (76), 299 (23), 167 (3), 91 (3);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}+\text{NH}_4$: 390.1734, gefunden: 390.1749.

14.45 Darstellung von (E)-((Pent-3-en-2-ylsulfonyl)methyl)benzol 274


Die Darstellung von Sulfon **274** erfolgt gemäß **AAV11** ausgehend von Sulfinatdonor **250** (164.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **223** (93.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 98 mg (0.44 mmol, 88 %) eines farblosen Öls erhalten.

$R_f = 0.19$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.44 - 7.34$ (m, 5H), 5.80 (dq, $J = 15.4, 6.5, 0.7$ Hz, 1H), 5.56 (ddq, $J = 15.3, 8.7, 1.7$ Hz, 1H), 4.21 (q, $J = 14.1$ Hz, 2H), 3.53 (dq, $J = 8.5, 7.1$ Hz, 1H), 1.81 (dd, $J = 6.4, 1.5$ Hz, 3H), 1.43 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 133.5, 130.9$ (2C), 128.9 (2C), 128.8, 127.8, 125.0, 59.8, 56.0, 18.2, 12.8 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3033 (w), 2980 (w), 2938 (w), 1965 (w), 1495 (w), 1455 (m), 1298 (s), 1256 (m), 1116 (s), 1020 (m), 969 (m), 872 (w), 772 (m), 722 (m), 698 (s), 609 (m), 546 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = $M+H^+$ 225 (3), 197 (1), 160 (5), 131 (1), 118 (1), 91 (26), 69 (100) [C_5H_9], 53 (1), 41 (22);

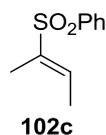
HRMS (ESI) berechnet für $C_{12}H_{16}O_2S+Na$: 247.0763, gefunden: 247.0758.

14.46 Darstellung von Sulfon 102c

Die Darstellung von Sulfon **102c** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **178** (86.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 86 mg (0.44 mmol, 88 %) eines farblosen Öls erhalten (**102a:102b:102c** = 1:9:90). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

Für Allylisomere **102a** und **102b** siehe Kapitel 14.23.

14.46.1 (E)-(But-2-en-2-ylsulfonyl)benzol **102c**^[184]



R_f = 0.24 (Petrolether/Diethylether 3:1);

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.89 – 7.82 (m, 2H), 7.64 – 7.57 (m, 1H), 7.57 – 7.49 (m, 2H), 7.03 – 6.93 (m, 1H), 1.84 (d, J = 5.2 Hz, 3H), 1.83 (s, 3H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 139.3, 137.6, 136.2, 133.1, 129.1 (2C), 128.0 (2C), 14.1, 11.2 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 1651 (w), 1446 (m), 1300 (s), 1290 (s), 1169 (s), 1130 (s), 1087 (m), 1068 (m), 999 (w), 913 (w), 760 (m), 725 (s), 688 (s), 582 (s), 559 (s) cm^{-1} ;

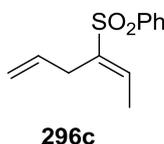
MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 196 (7), 153 (9), 143 (13), 135 (1), 125 (94), 115 (4), 110 (19), 105 (2), 97 (17), 91 (4), 78 (100) [C_6H_6], 71 (20), 65 (9), 55 (99), 51 (100).

14.47 Darstellung von Sulfon 296

Die Darstellung von Sulfon **296** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **368** (99.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch

Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 97 mg (0.44 mmol, 87 %) eines farblosen Öls erhalten (**296a:296b:296c** = 3:15:82). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.47.1 (*E*)-(Hexa-2,5-dien-3-ylsulfonyl)benzol **296c**



R_f = 0.35 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.89 – 7.83 (m, 2H), 7.63 – 7.55 (m, 1H), 7.55 – 7.47 (m, 2H), 7.11 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 5.49 (m_c , 1H), 4.88 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 4.87 (d, J = 18.1 Hz, 1H), 3.05 (d, J = 6.1 Hz, 2H), 1.85 (d, J = 6.9 Hz, 3H) ppm;

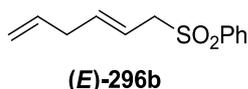
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 139.7, 139.5, 138.6, 133.2, 132.7, 129.1 (2C), 128.2 (2C), 116.4, 30.1, 14.1 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3065 (w), 1641 (w), 1446 (m), 1303 (s), 1153 (s), 1132 (s), 1084 (s), 998 (m), 917 (m), 766 (m), 745 (s), 722 (s), 627 (m), 588 (s) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M}+\text{Na}^+$ 245 (100), $\text{M}+\text{H}^+$ 223 (37), 143 (21), 125 (8);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}+\text{Na}$: 245.0607, gefunden: 245.0603.

14.47.2 (*E*)-(Hexa-2,5-dien-1-ylsulfonyl)benzol (*E*)-**296b**^[185]



R_f = 0.26 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.90 – 7.82 (m, 2H), 7.69 – 7.60 (m, 1H), 7.60 – 7.50 (m, 2H), 5.69 (m_c , 1H), 5.61 – 5.39 (m, 2H), 5.01 – 4.88 (m, 2H), 3.77 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 2.75 (t, J = 6.1 Hz, 2H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 138.9, 138.3, 135.1, 133.7, 129.0 (2C), 128.5 (2C), 117.2, 116.2, 60.1, 36.5 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2919 (w), 1695 (w), 1447 (m), 1402 (w), 1305 (s), 1240 (w), 1143 (s), 1085 (m), 974 (m), 734 (m), 688 (m) cm^{-1} ;

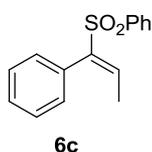
MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 222 (<1), 141 (1), 125 (1), 115 (1), 91 (1), 81 (68), 80 (100) [C_6H_8], 79 (37), 77 (16), 65 (3), 53 (13), 51 (6), 41 (11);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{12}H_{14}O_2S+Na$: 245.0607, gefunden: 245.0602.

14.48 Darstellung von Sulfon 6

Die Darstellung von Sulfon **6** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **259** (117.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 87 mg (0.34 mmol, 67 %) eines weißen Feststoffes erhalten (**6a:6b:6c** = 0:45:55). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.48.1 (E)-((1-Phenylprop-1-en-1-yl)sulfonyl)benzol **6c**^[39]



R_f = 0.35 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 83-85 °C;

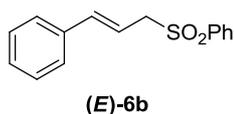
¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.62 – 7.56 (m, 2H), 7.55 – 7.48 (m, 1H), 7.41 – 7.36 (m, 2H), 7.36 – 7.22 (m, 4H), 7.02 – 6.97 (m, 2H), 1.72 (d, J = 7.0 Hz, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 143.7, 139.1, 138.0, 133.0, 130.6 (2C), 130.4, 128.8, 128.7 (2C), 128.4 (2C), 128.3 (2C), 14.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3058 (w), 1642 (w), 1492 (w), 1445 (m), 1302 (s), 1190 (m), 1144 (s), 1085 (m), 919 (w), 889 (m), 761 (m), 724 (s), 700 (s), 687 (s), 636 (m), 607 (m), 586 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 258 (4), 178 (1), 133 (22), 125 (2), 117 (100) [C_9H_9], 105 (11), 91 (24), 77 (13), 65 (6), 51 (12).

14.48.2 1-(E)-(Cinnamylsulfonyl)benzol (**E**)-**6b**^[115]



R_f = 0.68 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 182 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.92 – 7.85 (m, 2H), 7.68 – 7.60 (m, 1H), 7.58 – 7.50 (m, 2H), 7.35 – 7.24 (m, 5H), 6.37 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 6.10 (dt, J = 15.9, 7.6 Hz, 1H), 3.96 (dd, J = 7.5, 1.1 Hz, 2H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 139.2, 138.4, 135.7, 133.8, 129.1 (2C), 128.7 (2C), 128.5 (3C), 126.6 (2C), 115.1, 60.5 ppm;

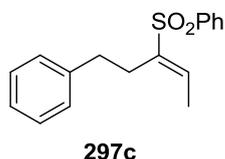
IR (ATR, neat) ν = 3078 (w), 1447 (m), 1317 (s), 1306 (s), 1151 (s), 1137 (s), 1085 (m), 1024 (m), 937 (w), 835 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 254 (11), 223 (100) [C₁₅H₁₁S], 155 (17), 148 (20), 117 (57), 91 (3).

14.49 Darstellung von Sulfon 297

Die Darstellung von Sulfon **297** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **369** (131.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 127 mg (0.45 mmol, 89 %) eines weißen Feststoffes erhalten (**297a:297b:297c** = 2:9:89). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.49.1 (*E*)-((5-Phenylpent-2-en-3-yl)sulfonyl)benzol 297c



R_f = 0.31 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 78-79 °C;

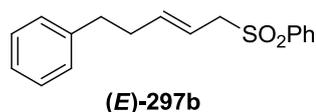
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.93 – 7.87 (m, 2H), 7.64 – 7.49 (m, 3H), 7.28 – 7.14 (m, 3H), 7.12 – 7.06 (m, 2H), 7.02 (q, J = 7.1 Hz, 1H), 2.70 – 2.63 (m, 2H), 2.53 – 2.45 (m, 2H), 1.61 (d, J = 7.1 Hz, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 140.8, 140.7, 139.9, 138.3, 133.2, 129.2 (2C), 128.6 (2C), 128.5 (2C), 128.2 (2C), 126.3, 34.7, 28.5, 13.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2929 (w), 1643 (w), 1495 (w), 1446 (m), 1301 (s), 1192 (w), 1142 (s), 1084 (m), 751 (m), 725 (s), 689 (s), 669 (m), 618 (m), 589 (s), 561 (s) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M⁺ 286 (11), 271 (7), 195 (1), 167 (9), 144 (28), 129 (17), 115 (3), 91 (100) [PhCH₂], 77 (6), 65 (6), 51 (3), 39 (2);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₇H₁₈O₂S+Na: 309.0920, gefunden: 309.0925.

14.49.2 (E)-((5-Phenylpent-2-en-1-yl)sulfonyl)benzol (E)-297b^[112]

$R_f = 0.25$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 42-43 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.85 - 7.79$ (m, 2H), 7.68 – 7.60 (m, 1H), 7.57 – 7.50 (m, 2H), 7.30 – 7.23 (m, 2H), 7.22 – 7.15 (m, 1H), 7.13 – 7.06 (m, 2H), 5.57 (dt, $J = 15.6, 6.5$ Hz, 1H), 5.44 (dt, $J = 15.6, 7.2$ Hz, 1H), 3.73 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.59 (dd, $J = 8.7, 7.2$ Hz, 2H), 2.32 (dt, $J = 8.7, 6.5$ Hz, 2H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 141.1, 140.6, 138.4, 133.6, 129.0$ (2C), 128.5 (2C), 128.4 (2C), 128.3 (2C), 126.0, 116.6, 60.1, 35.0, 34.2 ppm;

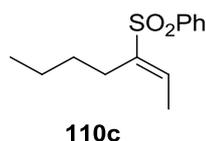
IR (ATR, neat) $\nu = 2925$ (w), 1447 (m), 1304 (s), 1147 (s), 1086 (m), 971 (m), 731 (s), 699 (s), 689 (s), 537 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 286 (1), 167 (1), 144 (41), 129 (4), 115 (1), 91 (100) [PhCH₂], 77 (6), 65 (5), 51 (2), 39 (2);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₇H₁₈O₂S+Na: 309.0920, gefunden: 309.0916.

14.50 Darstellung von Sulfon 110

Die Darstellung von Sulfon **110** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **258** (107.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) werden 113 mg (0.48 mmol, 95 %) eines farblosen Öls erhalten (**110a:110b:110c** = 3:15:82). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) getrennt.

14.50.1 (E)-(Hept-2-en-3-ylsulfonyl)benzol 110c^[186]

$R_f = 0.34$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

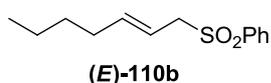
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.89 - 7.83$ (m, 2H), 7.61 – 7.50 (m, 3H), 6.99 (q, $J = 7.2$ Hz, 1H), 2.23 (m, 2H), 1.85 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.36 – 1.20 (m, 4H), 0.82 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H) ppm;

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 142.2, 140.1, 137.0, 133.0, 129.0 (2C), 128.1 (2C), 30.8, 25.9, 22.6, 14.1, 13.6 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2959 (m), 2932 (m), 2873 (m), 1446 (m), 1377 (m), 1134 (s), 1083 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 238 (3), 223 (4), 196 (4), 173 (1), 143 (30), 131 (4), 125 (19), 120 (23), 109 (2), 96 (12), 85 (2), 77 (29), 67 (10), 55 (100) [C_4H_7].

14.50.2 ((E)-Hept-2-enylsulfonyl)benzol (E)-110b^[187]



R_f = 0.37 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.89 – 7.83 (m, 2H), 7.68 – 7.60 (m, 1H), 7.59 – 7.50 (m, 2H), 5.58 – 5.32 (m, 2H), 3.74 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 1.99 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 1.30 – 1.12 (m, 4H), 0.85 (t, J = 7.0 Hz, 3H) ppm;

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 141.9, 138.3, 133.6, 129.0 (2C), 128.5 (2C), 115.9, 60.2, 32.2, 30.8, 22.0, 13.8 ppm;

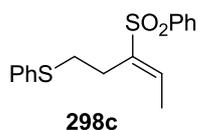
IR (ATR, neat) ν = 3064 (w), 2928 (m), 1665 (w), 1317 (s), 1141 (s), 970 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 143 (19), 125 (4), 117 (2), 96 (36), 77 (36), 69 (8), 55 (100) [C_4H_7].

14.51 Darstellung von Sulfon 298

Die Darstellung von Sulfon **298** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **371** (147.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 142 mg (0.45 mmol, 89 %) eines farblosen Öls erhalten (**298a:298b:298c** = 1:17:82). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

14.51.1 (E)-Phenyl-(3-(phenylsulfonyl)pent-3-en-1-yl)sulfan 298c



R_f = 0.38 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

Schmelzpunkt = 85-87 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.78 – 7.73 (m, 2H), 7.60 – 7.53 (m, 1H), 7.50 – 7.42 (m, 2H), 7.37 – 7.18 (m, 5H), 7.06 (q, *J* = 7.1 Hz, 1H), 2.96 (m_c, 2H), 2.47 (m_c, 2H), 1.80 (d, *J* = 7.1 Hz, 3H) ppm;

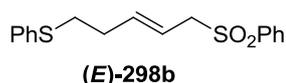
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 140.0, 139.3, 138.9, 135.1, 133.2, 129.8 (2C), 129.1 (2C), 129.0 (2C), 128.0 (2C), 126.4, 32.1, 26.5, 14.2 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3059 (w), 2937 (w), 1644 (w), 1583 (w), 1481 (w), 1446 (m), 1300 (s), 1189 (w), 1139 (s), 1083 (m), 1024 (w), 997 (w), 911 (w), 723 (s), 687 (s), 604 (m), 588 (s), 577 (s), 566 (s), 528 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) *m/z* (%) = M⁺ 318 (47), 253 (1), 209 (17), 177 (28), 160 (1), 143 (5), 123 (100) [C₇H₇S], 109 (4), 91 (2), 77 (9), 67 (4), 45 (9);

HRMS (EI) berechnet für C₁₇H₁₈O₂S₂: 318.0748, gefunden: 318.0748.

14.51.2 (E)-Phenyl-(5-(phenylsulfonyl)pent-3-en-1-yl)sulfan (E)-298b



R_f = 0.26 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.90 – 7.83 (m, 2H), 7.68 – 7.60 (m, 1H), 7.58 – 7.50 (m, 2H), 7.32 – 7.24 (m, 4H), 7.24 – 7.15 (m, 1H), 5.62 – 5.41 (m, 2H), 3.76 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.84 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.32 (dt, *J* = 7.2, 6.5 Hz, 2H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 138.9, 138.3, 135.9, 133.7, 129.5 (2C), 129.0 (2C), 128.9 (2C), 128.5 (2C), 126.2, 118.0, 60.0, 32.8, 32.1 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 1584 (w), 1446 (w), 1306 (m), 1238 (w), 1147 (s), 1086 (m), 971 (w), 881 (w), 736 (s), 689 (s), 567 (w) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) *m/z* (%) = M⁺ 318 (25), 177 (33), 135 (1), 123 (100) [C₇H₇S], 110 (3), 91 (2), 77 (7), 45 (7);

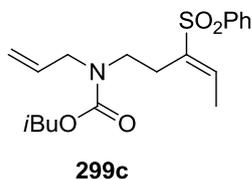
HRMS (EI) berechnet für C₁₇H₁₈O₂S₂: 318.0748, gefunden: 318.0752.

14.52 Darstellung von Sulfon 299

Die Darstellung von Sulfon **299** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **372** (170.7 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 155 mg

(0.42 mmol, 85 %) eines farblosen Öls erhalten (**299a:299b:299c** = 0:20:80). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

14.52.1 (*E*)-iso-Butylallyl-(3-(phenylsulfonyl)pent-3-en-1-yl)carbamat **299c**



Mischung zweier Rotamere

$R_f = 0.22$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.89 - 7.82$ (m, 2H), 7.65 – 7.58 (m, 1H), 7.57 – 7.49 (m, 2H), 7.08 (q, $J = 7.2$ Hz, 1H), 5.83 – 5.63 (m, 1H), 5.22 – 5.06 (m, 2H), 3.93 – 3.73 (m, 4H), 3.32 – 3.19 (m, 2H), 2.57 – 2.41 (m, 2H), 2.01 – 1.84 (m, 4H), 0.99 – 0.86 (m, 6H) ppm;

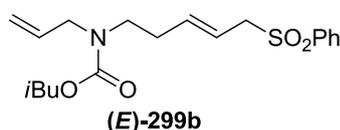
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 273K) $\delta = 156.2/156.1$, 139.9/139.4, 139.2/139.1, 138.6/138.5, 133.6/133.4, 133.4/133.3, 129.3/129.2 (2C), 128.1/128.0 (2C), 117.4/116.7, 71.9/71.6, 50.5, 46.5/45.3, 28.0/27.9, 25.6/24.9, 19.2/19.1 (2C), 14.3/14.2 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2961$ (m), 1693 (s), 1645 (w), 1467 (m), 1446 (m), 1415 (m), 1303 (s), 1241 (s), 1222 (m), 1158 (s), 1139 (s), 1085 (m), 1049 (m), 990 (m), 915 (m), 770 (m), 727 (s), 689 (s), 591 (s), 568 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 365 (1), 323 (1), 309 (1), 292 (6), 264 (5), 238 (1), 224 (34), 209 (3), 170 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_2$], 150 (2), 143 (7), 114 (8), 84 (13), 70 (49), 57 (67), 41 (20);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{S}+\text{H}$: 366.1734, gefunden: 366.1737.

14.52.2 (*E*)-iso-Butylallyl-(5-(phenylsulfonyl)pent-3-en-1-yl)carbamat (*E*)-**299b**



Mischung zweier Rotamere

$R_f = 0.28$ (Petrolether/Ethylacetat 2:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.88 - 7.82$ (m, 2H), 7.69 – 7.62 (m, 1H), 7.59 – 7.51 (m, 2H), 5.74 (ddt, $J = 16.7, 10.5, 5.7$ Hz, 1H), 5.49 (m_c , 2H), 5.17 – 5.06 (m, 2H), 3.85 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 3.87 – 3.77 (m, 2H), 3.74 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H), 3.16 (brs, 2H), 2.26 (m_c , 2H), 1.91 (hept., $J = 6.6$ Hz, 1H), 0.92 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 253K) δ = 156.3, 138.3/138.1, 137.8/137.7, 134.0, 133.7, 129.2 (2C), 128.5 (2C), 118.1/118.0, 117.1/116.5, 71.7/71.6, 60.0, 49.9/49.6, 46.1/45.4, 32.0/31.6, 28.0, 19.3 ppm (2C);

IR (ATR, neat) ν = 2962 (w), 1671 (s), 1466 (m), 1447 (m), 1416 (m), 1389 (w), 1369 (w), 1306 (m), 1239 (m), 1215 (w), 1143 (s), 1086 (m), 987 (m), 917 (m), 769 (m), 731 (s), 689 (m), 595 (w) cm⁻¹;

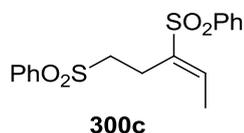
MS (70 eV, EI) m/z (%) = M+H⁺ 366 (<1), 264 (1), 224 (26), 170 (100) [C₉H₁₆NO₂], 168 (4), 141 (2), 114 (11), 96 (1), 84 (1), 77 (5), 70 (29), 57 (41), 41 (10);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₉H₂₇NO₄S+H: 366.1734, gefunden: 366.1728.

14.53 Darstellung von Sulfon **300**

Die Darstellung von Sulfon **300** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **373** (163.2 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 1:1) werden 160 mg (0.46 mmol, 91 %) eines farblosen Öls erhalten (**300a:300b:300c** = 2:19:79). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 1:1) getrennt.

14.53.1 (*E*)-(Pent-3-en-1,3-diylidisulfonyl)dibenzol **300c**



R_f = 0.48 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

Schmelzpunkt = 96-98 °C;

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 7.93 – 7.86 (m, 2H), 7.77 – 7.68 (m, 1H), 7.67 – 7.56 (m, 5H), 7.52 – 7.42 (m, 2H), 7.06 (q, J = 7.2 Hz, 1H), 3.24 (m_c, 2H), 2.57 (m_c, 2H), 1.84 (d, J = 7.2 Hz, 3H) ppm;

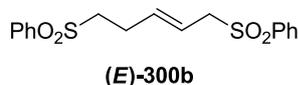
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 139.7, 138.5, 138.3, 138.0, 134.0, 133.5, 129.4 (2C), 129.3 (2C), 128.2 (2C), 128.1 (2C), 54.1, 19.6, 14.0 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2939 (w), 1651 (w), 1446 (m), 1303 (s), 1235 (m), 1190 (m), 1136 (s), 1084 (s), 1071 (m), 998 (m), 810 (m), 758 (m), 725 (s), 691 (s), 598 (m), 584 (s), 555 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M⁺ 350 (<1), 209 (100) [C₁₁H₁₃O₂S], 143 (16), 125 (13), 77 (10), 67 (10), 41 (4);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{17}H_{18}O_4S_2+Na$: 373.0539, gefunden: 373.0536.

14.53.2 (E)-(Pent-2-en-1,5-diyl)disulfonyldibenzol (E)-300b^[188]



R_f = 0.48 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.93 – 7.79 (m, 4H), 7.73 – 7.51 (m, 6H), 5.57 – 5.41 (m, 2H), 3.74 – 3.69 (m, 2H), 3.04 (m_c , 2H), 2.49 – 2.40 (m, 2H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 138.7, 138.3, 136.3, 134.0, 133.9, 129.4 (2C), 129.2 (2C), 128.4 (2C), 128.1 (2C), 119.0, 59.7, 55.0, 25.8 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 1446 (m), 1404 (w), 1301 (s), 1237 (w), 1142 (s), 1085 (m), 974 (w), 732 (m), 688 (m), 599 (m), 530 (m) cm^{-1} ;

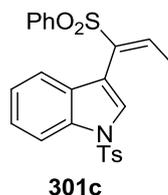
MS (70 eV, EI) m/z (%) = $M+H^+$ 351 (1), 209 (63), 143 (38), 125 (6), 77 (21), 67 (100) [C_5H_7], 41 (5);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{17}H_{18}O_4S_2+Na$: 373.0539, gefunden: 373.0536.

14.54 Darstellung von Sulfon 301

Die Darstellung von Sulfon **301** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **376** (213.8 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 2:1) werden 168 mg (0.37 mmol, 74 %) eines orangenen Öls erhalten (**301a:301b:301c** = 1:20:79). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 2:1) getrennt.

14.54.1 (E)-3-(1-(Phenylsulfonyl)prop-1-en-1-yl)-1-tosyl-1H-indol 301c



R_f = 0.44 (Petrolether/Ethylacetat 2:1);

¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.95 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.77 – 7.70 (m, 2H), 7.52 – 7.35 (m, 5H), 7.31 – 7.13 (m, 5H), 7.08 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 6.95 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 2.39 (s, 3H), 1.70 (d, J = 7.2 Hz, 3H) ppm;

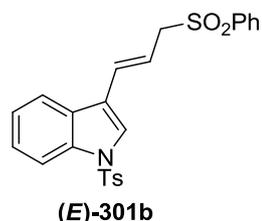
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 145.3, 141.1, 138.7, 135.5, 135.0, 134.4, 133.1, 130.0 (2C), 129.6, 128.6 (2C), 128.2 (2C), 127.3, 126.9 (2C), 125.1, 123.6, 119.8, 113.6, 111.9, 21.6, 15.5 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 1597 (w), 1446 (m), 1371 (m), 1304 (m), 1267 (w), 1172 (s), 1154 (s), 1127 (s), 1112 (m), 1085 (s), 972 (m), 909 (m), 855 (w), 813 (m), 724 (s), 663 (s), 599 (s), 569 (s), 536 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 451 (16), 310 (100) [$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_2$], 297 (2), 231 (1), 155 (19), 127 (3), 91 (22), 77 (3), 51 (1);

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}_2$: 451.0912, gefunden: 451.0915.

14.54.2 (E)-3-(3-(Phenylsulfonyl)prop-1-en-1-yl)-1-tosyl-1H-indol (E)-301b



R_f = 0.34 (Petrolether/Ethylacetat 2:1);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.98 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.92 – 7.87 (m, 2H), 7.79 – 7.73 (m, 2H), 7.69 – 7.50 (m, 5H), 7.39 – 7.19 (m, 4H), 6.46 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 6.16 (dt, J = 16.1, 7.6 Hz, 1H), 3.97 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 2.35 (s, 3H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 145.3, 138.4, 135.4, 134.9, 133.9, 130.1, 130.0 (2C), 129.2 (2C), 128.5 (2C), 128.3, 126.9 (2C), 125.2, 125.1, 123.7, 120.3, 119.1, 116.0, 113.8, 60.9, 21.6 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 1745 (w), 1597 (w), 1446 (m), 1368 (m), 1305 (m), 1172 (s), 1142 (s), 1083 (s), 974 (m), 908 (m), 812 (w), 728 (s), 670 (s), 568 (s), 535 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 451 (1), 325 (4), 310 (100) [$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_2$], 170 (6), 154 (30), 127 (3), 91 (28), 77 (6), 65 (3);

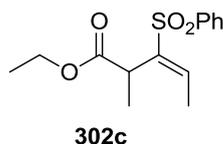
HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}_2+\text{NH}_4$: 469.1250, gefunden: 469.1249.

14.55 Darstellung von Sulfon 302

Die Darstellung von Sulfon **302** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **378** (129.2 mg, 0.5 mmol) mit TBAFe **52** (20.6 mg,

0.05 mmol), SIMes·CCl₃ **249** (21.2 mg, 0.05 mmol) und DBU **295** (38 µl, 0.25 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 3:1) werden 63 mg (0.23 mmol, 45 %) eines farblosen Öls erhalten (**302a**:**302b**:**302c** = 5:17:78). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 3:1) getrennt.

14.55.1 *rac*-(*E*)-2-Methyl-3-(phenylsulfonyl)pent-3-ensäureethylester **302c**



R_f = 0.47 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.91 – 7.84 (m, 2H), 7.64 – 7.57 (m, 1H), 7.57 – 7.48 (m, 2H), 7.12 (q, J = 7.3 Hz, 1H), 3.94 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 3.51 (q, J = 7.4 Hz, 1H), 1.85 (d, J = 7.2 Hz, 3H), 1.31 (d, J = 7.3 Hz, 3H), 1.03 (t, J = 7.4 Hz, 3H) ppm;

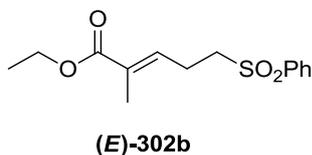
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 171.8, 141.5, 139.5, 139.4, 133.2, 129.0 (2C), 128.3 (2C), 61.1, 37.8, 15.8, 14.5, 13.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2986 (w), 1729 (s), 1446 (m), 1291 (s), 1204 (s), 1154 (s), 1130 (s), 1083 (s), 1042 (w), 1019 (w), 859 (w), 759 (m), 732 (s), 688 (s), 624 (m), 587 (s), 532 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) m/z (%) = M+Na⁺ 305 (100), 283 (24), 237 (38), 209 (8), 143 (3), 125 (3);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₄H₁₈O₄S+Na: 305.0818, gefunden: 305.0823.

14.55.2 (*E*)-2-Methyl-5-(phenylsulfonyl)pent-2-ensäureethylester (*E*)-**302b**



R_f = 0.34 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.94 – 7.91 (m, 2H), 7.70 – 7.65 (m, 1H), 7.61 – 7.56 (m, 2H), 6.54 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 4.16 (q, J = 6.9 Hz, 2H), 3.22 – 3.17 (m, 2H), 2.62 (q, J = 7.8 Hz, 2H), 1.80 (s, 3H), 1.26 (t, J = 6.9 Hz, 3H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 167.3, 138.8, 135.9, 133.9, 130.6, 129.4 (2C), 128.1 (2C), 60.7, 54.7, 22.1, 14.2, 12.5 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2982 (w), 1704 (s), 1447 (m), 1305 (m), 1259 (m), 1142 (s), 1110 (m), 1085 (m), 1026 (m), 729 (s), 688 (s), 598 (m), 569 (m), 531 (s) cm^{-1} ;

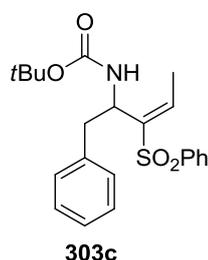
MS (ESI) m/z (%) = $M+\text{Na}^+$ 305 (100), 283 (20), 255 (4), 237 (26), 125 (12);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}+\text{Na}$: 305.0818, gefunden: 305.0819.

14.56 Darstellung von Sulfon 303

Die Darstellung von Sulfon **303** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **381** (188.7 mg, 0.5 mmol) mit TBAFe **52** (20.6 mg, 0.05 mmol), SIMes- CCl_3 **249** (21.2 mg, 0.05 mmol) und DBU **295** (38 μl , 0.25 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 3:1) werden 157 mg (0.39 mmol, 78 %) eines farblosen Öls erhalten (**303a**:**303b**:**303c** = 5:19:76). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 3:1) getrennt.

14.56.1 *rac*-(*E*)-*tert*-Butyl-(1-phenyl-3-(phenylsulfonyl)pent-3-en-2-yl)carbamate **303c**



R_f = 0.33 (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.92 – 7.81 (m, 2H), 7.60 – 7.46 (m, 3H), 7.30 – 7.14 (m, 5H), 6.93 (q, J = 7.5 Hz, 1H), 5.27 (brd, J = 9.9 Hz, 1H), 5.00 (q, J = 7.9 Hz, 1H), 3.21 – 3.04 (m, 2H), 1.51 (d, J = 7.5 Hz, 3H), 1.21 (s, 9H) ppm;

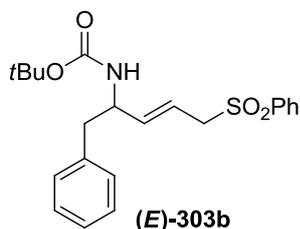
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 154.4, 142.5 (2C), 140.8, 136.9, 132.8, 129.7 (2C), 129.1 (2C), 128.4 (2C), 127.1 (2C), 126.7, 79.5, 50.0, 41.4, 28.2 (3C), 14.0 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3373 (w), 2977 (w), 1704 (s), 1494 (m), 1446 (m), 1366 (m), 1300 (s), 1244 (m), 1145 (s), 1131 (s), 1082 (m), 1021 (m), 913 (m), 724 (s), 702 (m), 688 (m), 600 (m), 592 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $M+\text{Na}^+$ 424 (100), 402 (15), 368 (12), 346 (18), 302 (44), 285 (3), 143 (1);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{S}+\text{Na}$: 424.1553, gefunden: 424.1558.

**14.56.2 (E)-tert-Butyl-(1-phenyl-5-(phenylsulfonyl)pent-3-en-2-yl)carbamate
(E)-303b**



$R_f = 0.20$ (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.84 - 7.76$ (m, 2H), $7.69 - 7.60$ (m, 1H), $7.59 - 7.50$ (m, 2H), $7.33 - 7.18$ (m, 3H), $7.11 - 7.04$ (m, 2H), 5.52 (m_c , 2H), $4.52 - 4.27$ (m, 2H), $3.81 - 3.68$ (m, 2H), $2.80 - 2.63$ (m, 2H), 1.40 (s, 9H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 154.9, 140.6, 138.2, 136.7, 133.8, 129.4$ (2C), 129.1 (2C), 128.5 (2C), 128.4 (2C), $126.7, 116.7, 79.7, 59.6, 52.7, 41.2, 28.3$ (3C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3379$ (w), 2982 (w), 1679 (m), 1507 (m), 1318 (m), 1299 (m), 1248 (m), 1154 (m), 1142 (s), 1084 (m), 1020 (m), 969 (m), 896 (m), 851 (m), 737 (s), 700 (s), 686 (s), 577 (s) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $M+\text{Na}^+$ 424 (100), 402 (14), 346 (34), 302 (35), 143 (18), 128 (5);

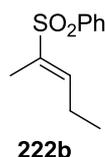
HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{S}+\text{Na}$: 424.1553 , gefunden: 424.1545 .

14.57 Darstellung von Sulfon **222**

Die Darstellung von Sulfon **222** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **223** (93.2 mg, 0.5 mmol). Das Rohgemisch wurde mittels GC-Analyse untersucht (**222a:222b** = 80:20).

Für Allylsulfon **222a** siehe Kap. 14.25.

14.57.1 (E)-(Pent-2-en-2-ylsulfonyl)benzol **222b**



$R_f = 0.36$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.89 – 7.83 (m, 2H), 7.64 – 7.57 (m, 1H), 7.57 – 7.49 (m, 2H), 6.89 (tq, J = 7.4, 1.3 Hz, 1H), 2.20 (dq, J = 7.6, 7.4 Hz, 2H), 1.82 (s, 3H), 1.09 (t, J = 7.6 Hz, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 142.6, 139.3, 136.2, 133.1, 129.1 (2C), 128.0 (2C), 21.8, 12.8, 11.4 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2969 (w), 2935 (w), 1648 (w), 1446 (m), 1301 (s), 1290 (s), 1173 (m), 1135 (s), 1072 (m), 1024 (w), 966 (w), 759 (m), 725 (s), 688 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 210 (68), 193 (2), 167 (6), 143 (33), 126 (74), 109 (5), 97 (5), 85 (33), 77 (26), 69 (63), 51 (17), 41 (100) [C_3H_5];

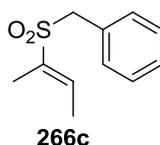
HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$: 210.0715, gefunden: 210.0713.

14.58 Darstellung von Sulfon **266c**

Die Darstellung von Sulfon **266** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (164.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **178** (86.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 92 mg (0.44 mmol, 87 %) eines farblosen Öls erhalten (**266a:266b:266c** = 1:8:91). Vinyl- und Allylisomere konnten nicht mittels semi-präparativer HPLC getrennt werden.

Für Allylsulfone **266a** und **266b** siehe Kap. 14.37.

14.58.1 (*E*)-((But-2-en-2-ylsulfonyl)methyl)benzol **266c**^[189]



R_f = 0.20 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.38 – 7.25 (m, 5H), 6.51 (qq, J = 7.2, 1.5 Hz, 1H), 4.16 (s, 2H), 1.91 (m_c , 3H), 1.73 (dq, J = 7.2, 1.1 Hz, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 139.5, 135.2, 130.6 (2C), 128.7, 128.6 (2C), 128.4, 59.1, 14.1, 12.1 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2922 (w), 1651 (w), 1455 (w), 1298 (s), 1255 (w), 1169 (m), 1109 (s), 1072 (w), 916 (m), 783 (m), 722 (m), 697 (s), 669 (w), 611 (m), 598 (m), 542 (s), 518 (s) cm^{-1} ;

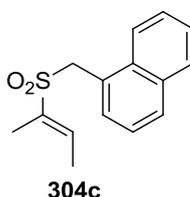
MS (ESI) m/z (%) = $M+\text{Na}^+$ 233 (100), $M+\text{NH}_4^+$ 228 (72), 211 (24), 157 (1), 103 (2), 91 (9);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{11}H_{14}O_2S+Na$: 233.0607, gefunden: 233.0604.

14.59 Darstellung von Sulfon 304

Die Darstellung von Sulfon **304** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **214** (189.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **178** (86.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 111 mg (0.43 mmol, 85 %) eines farblosen Öls erhalten (**304a:304b:304c** = 0:9:91). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

14.59.1 (*E*)-1-((But-2-en-2-ylsulfonyl)methyl)naphthalin 304c



R_f = 0.24 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.07 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.91 – 7.83 (m, 2H), 7.61 – 7.42 (m, 4H), 6.53 (qq, J = 7.2, 1.5 Hz, 1H), 4.69 (s, 2H), 1.85 (m_c , 3H), 1.65 (dq, J = 7.2 Hz, 1.1 Hz, 3H) ppm;

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 139.7, 135.8, 133.8, 132.2, 130.3, 129.7, 128.8, 126.7, 126.1, 125.2, 124.8, 123.8, 56.5, 14.1, 12.3 ppm;

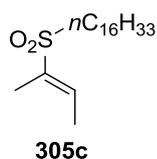
IR (ATR, neat) ν = 3049 (w), 2925 (w), 1650 (w), 1611 (w), 1440 (w), 1298 (s), 1168 (m), 1110 (s), 1073 (w), 1015 (w), 916 (w), 803 (m), 778 (s), 732 (s), 640 (m), 563 (s), 532 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $M+NH_4^+$ 278 (100), 261 (4), 141 (33), 115 (1);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{15}H_{16}O_2S+NH_4$: 278.1209, gefunden: 278.1200.

14.60 Darstellung von Sulfon 305

Die Darstellung von Sulfon **305** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **251** (231.8 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **178** (86.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 10:1) werden 150 mg (0.44 mmol, 87 %) eines weißen Feststoffes erhalten (**305a:305b:305c** = 1:8:91). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

14.60.1 (E)-1-(But-2-en-2-ylsulfonyl)hexadecan 305c

$R_f = 0.22$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

Schmelzpunkt = 50-51 °C;

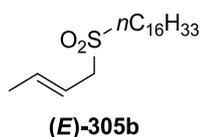
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.78$ (qq, $J = 7.0, 1.5$ Hz, 1H), 2.90 (m_c , 2H), 2.00 (m_c , 3H), 1.86 (dq, $J = 7.0, 1.1$ Hz, 3H), 1.75 – 1.63 (m, 2H), 1.44 – 1.19 (m, 26H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 137.8, 135.8, 51.8, 31.9, 29.7$ (5C), 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 28.4, 22.7, 22.3, 14.2, 14.1, 11.6 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2914$ (s), 2848 (s), 1656 (w), 1467 (m), 1279 (s), 1268 (s), 1169 (m), 1112 (s), 1079 (w), 920 (w), 787 (w), 768 (m), 721 (m), 704 (m), 593 (s), 564 (m), 534 (s) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M} + \text{NH}_4^+$ 362 (100), 345 (35), 192 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{S} + \text{NH}_4$: 362.3087, gefunden: 362.3068.

14.60.2 (E)-1-(But-2-en-1-ylsulfonyl)hexadecan (E)-305b

$R_f = 0.22$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

Schmelzpunkt = 62-64 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 5.86$ (dq, $J = 15.5, 6.4$ Hz, 1H), 5.67 (dtq, $J = 15.5, 7.2, 1.5$ Hz, 1H), 3.62 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.92 (m_c , 2H), 1.87 – 1.75 (m, 5H), 1.35 – 1.21 (m, 26H), 0.88 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 136.1, 117.6, 56.8, 51.1, 31.9, 29.7$ (5C), 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 28.5, 22.7, 21.8, 18.3, 14.1 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2955$ (m), 2916 (s), 2845 (s), 1467 (m), 1417 (w), 1325 (m), 1281 (m), 1119 (s), 1063 (w), 971 (m), 764 (m), 722 (s), 590 (m) cm^{-1} ;

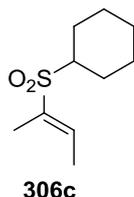
MS (ESI) m/z (%) = $\text{M} + \text{NH}_4^+$ 362 (100), 345 (2), 291 (12);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{S} + \text{NH}_4$: 362.3087, gefunden: 362.3073.

14.61 Darstellung von Sulfon 306

Die Darstellung von Sulfon **306** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **215** (160.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **178** (86.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 87 mg (0.43 mmol, 86 %) eines farblosen Öls erhalten (**306a**:**306b**:**306c** = 1:9:90). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

14.61.1 (*E*)-(But-2-en-2-ylsulfonyl)cyclohexan **306c**



$R_f = 0.31$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.73$ (qq, $J = 7.2, 1.6$ Hz, 1H), 2.81 (tt, $J = 11.9, 3.4$ Hz, 1H), $2.07 - 1.98$ (m, 2H), 1.99 (m_c , 3H), $1.95 - 1.86$ (m, 2H), 1.86 (dq, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 3H), $1.74 - 1.64$ (m, 1H), $1.54 - 1.37$ (m, 2H), $1.35 - 1.11$ (m, 3H) ppm;

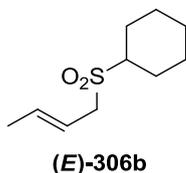
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 138.8, 134.4, 59.2, 25.2, 25.1$ (2C), 24.9 (2C), $14.2, 12.0$ ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2935$ (m), 2858 (m), 1652 (w), 1451 (m), 1295 (s), 1266 (s), 1166 (m), 1113 (s), 1075 (w), 1000 (w), 914 (w), 851 (w), 819 (w), 755 (w), 698 (s), 596 (s), 547 (s) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $M + \text{NH}_4^+$ 220 (100), 203 (52), 121 (23);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S} + \text{NH}_4$: 220.1366, gefunden: 220.1366.

14.61.2 (*E*)-(But-2-en-1-ylsulfonyl)cyclohexan (*E*)-**306b**



$R_f = 0.31$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 5.86$ (dq, $J = 15.5, 6.5$ Hz, 1H), 5.55 (dqt, $J = 15.5, 7.3, 1.7$ Hz, 1H), 3.62 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.91 (tt, $J = 12.0, 3.4$ Hz, 1H), $2.18 - 2.08$ (m, 2H), $1.98 - 1.88$ (m, 2H), 1.80 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), $1.76 - 1.66$ (m, 1H), $1.65 - 1.47$ (m, 2H), $1.37 - 1.14$ (m, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 135.9, 117.2, 59.2, 53.8, 25.1, 25.0 (2C), 24.8 (2C), 18.3 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2935 (m), 2857 (m), 1452 (m), 1295 (s), 1268 (m), 1124 (s), 967 (m), 874 (w), 754 (w), 714 (w), 605 (m), 542 (m) cm⁻¹;

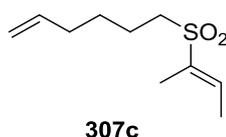
MS (ESI) m/z (%) = M+NH₄⁺ 220 (100), 203 (26), 190 (1), 149 (30);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₀H₁₈O₂S+NH₄: 220.1366, gefunden: 220.1359.

14.62 Darstellung von Sulfon 307

Die Darstellung von Sulfon **307** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **216** (160.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **178** (86.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 91 mg (0.45 mmol, 90 %) eines farblosen Öls erhalten (**307a**:**307b**:**307c** = 0:10:90). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

14.62.1 (E)-6-(But-2-en-2-ylsulfonyl)hex-1-en **307c**



R_f = 0.26 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6.78 (qq, J = 6.9, 1.1 Hz, 1H), 5.77 (ddt, J = 17.1, 10.3, 6.6 Hz, 1H), 5.01 (d, J = 17.1 Hz, 1H), 4.98 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 2.92 (m_c, 2H), 2.08 (dt, J = 7.6, 6.6 Hz, 2H), 2.00 (m_c, 3H), 1.86 (dq, J = 6.9, 1.1 Hz, 3H), 1.79 – 1.66 (m, 2H), 1.57 – 1.45 (m, 2H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 137.9, 137.6, 135.8, 115.3, 51.6, 33.1, 27.5, 21.7, 14.1, 11.6 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2925 (w), 1653 (w), 1641 (w), 1441 (w), 1286 (s), 1168 (m), 1113 (s), 1074 (w), 995 (m), 913 (m), 720 (m), 586 (m), 558 (m), 531 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) m/z (%) = M+Na⁺ 225 (100), M+NH₄⁺ 220 (68), 203 (31), 121 (27);

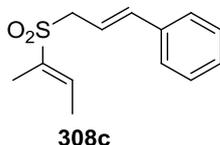
HRMS (ESI) berechnet für C₁₀H₁₈O₂S+Na: 225.0920, gefunden: 225.0933.

14.63 Darstellung von Sulfon 308

Die Darstellung von Sulfon **308** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **217** (177.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **178** (86.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch

Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 108 mg (0.46 mmol, 91 %) eines farblosen Öls erhalten (**308a**:**308b**:**308c** = 1:8:91). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

14.63.1 ((*E*)-3-((*E*)-But-2-en-2-ylsulfonyl)prop-1-en-1-yl)benzol **308c**



R_f = 0.23 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.39 – 7.24 (m, 5H), 6.76 (qq, J = 6.9, 1.4 Hz, 1H), 6.59 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 6.13 (dt, J = 15.9, 7.5 Hz, 1H), 3.82 (dd, J = 7.5, 1.1 Hz, 2H), 2.02 (m_c , 3H), 1.82 (d, J = 6.9 Hz, 3H) ppm;

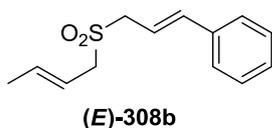
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 139.0, 138.4, 135.9, 135.6, 128.7 (2C), 128.5, 126.6 (2C), 115.6, 56.7, 14.2, 12.0 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3028 (w), 2922 (w), 1651 (w), 1496 (w), 1449 (w), 1292 (s), 1169 (m), 1111 (s), 1073 (m), 967 (m), 915 (m), 727 (s), 695 (m), 590 (m), 563 (m), 528 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $M+\text{NH}_4^+$ 254 (100), 237 (7), 171 (1), 133 (17), 117 (42);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}+\text{NH}_4$: 254.1209, gefunden: 254.1200.

14.63.2 ((*E*)-3-((*E*)-But-2-en-1-ylsulfonyl)prop-1-en-1-yl)benzol (*E*)-**308b**^[181]



R_f = 0.23 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.44 – 7.28 (m, 5H), 6.68 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 6.24 (dt, J = 15.9, 7.6 Hz, 1H), 5.87 (dq, J = 15.2, 6.6 Hz, 1H), 5.58 (dtq, J = 15.2, 7.5, 1.5 Hz, 1H), 3.85 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 3.67 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 1.81 (d, J = 6.6 Hz, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 139.0, 136.6, 135.5, 128.8 (2C), 128.7, 126.7 (2C), 117.3, 115.4, 55.7, 55.5, 18.3 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3059 (w), 2971 (w), 2931 (w), 1722 (w), 1492 (w), 1448 (w), 1415 (m), 1320 (m), 1289 (s), 1279 (s), 1148 (m), 1119 (s), 978 (s), 961 (s), 908 (m), 754 (m), 729 (s), 708 (s), 693 (s), 580 (s) cm^{-1} ;

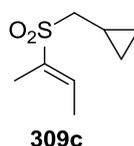
MS (ESI) m/z (%) = $M+NH_4^+$ 254 (100), 117 (46);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{13}H_{16}O_2S+NH_4$: 254.1209, gefunden: 254.1201.

14.64 Darstellung von Sulfon 309

Die Darstellung von Sulfon **309** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **218** (146.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **178** (86.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 80 mg (0.46 mmol, 92 %) eines farblosen Öls erhalten (**309a:309b:309c** = 1:10:89). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt.

14.64.1 (E)-((But-2-en-2-ylsulfonyl)methyl)cyclopropan **309c**



R_f = 0.22 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 6.83 (qq, J = 7.2, 1.4 Hz, 1H), 2.87 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 2.02 (m_c , 3H), 1.87 (dq, J = 7.2, 1.2 Hz, 3H), 1.04 (m_c , 1H), 0.71 – 0.62 (m, 2H), 0.36 – 0.28 (m, 2H) ppm;

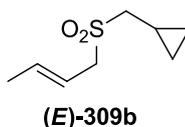
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 138.3, 136.1, 57.4, 14.2, 11.8, 4.5, 4.3 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3008 (w), 2919 (w), 1653 (w), 1441 (w), 1293 (s), 1253 (w), 1166 (m), 1114 (s), 1024 (w), 974 (w), 923 (m), 798 (m), 757 (m), 697 (m), 588 (m), 560 (s), 530 (s) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $M+Na^+$ 197 (100), $M+NH_4^+$ 192 (56), 175 (14), 121 (41);

HRMS (ESI) berechnet für $C_8H_{14}O_2S+Na$: 197.0607, gefunden: 197.0599.

14.64.2 (E)-((But-2-en-1-ylsulfonyl)methyl)cyclopropan (**E**)-**309b**



R_f = 0.22 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 5.87 (dq, *J* = 15.2, 6.8 Hz, 1H), 5.56 (dtq, *J* = 15.2, 7.2, 1.9 Hz, 1H), 3.69 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.88 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.79 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 1.22 – 1.09 (m, 1H), 0.80 – 0.72 (m, 2H), 0.43 – 0.35 (m, 2H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 136.1, 117.4, 56.6, 56.4, 18.3, 4.7 (2C), 4.4 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2968 (w), 1715 (m), 1403 (w), 1381 (w), 1294 (s), 1260 (m), 1178 (w), 1128 (s), 1096 (m), 968 (m), 931 (w), 804 (m), 758 (w) cm⁻¹;

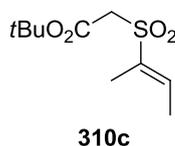
MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 197 (100), M+NH₄⁺ 192 (69), 175 (3), 149 (3), 121 (17);

HRMS (ESI) berechnet für C₈H₁₄O₂S+Na: 197.0607, gefunden: 197.0619.

14.65 Darstellung von Sulfon 310

Die Darstellung von Sulfon **310** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **219** (176.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **178** (86.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 70 mg (0.30 mmol, 60 %) eines farblosen Öls erhalten (**309a:309b:309c** = 0:8:92). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) getrennt. Als Nebenprodukt erhält man 21 mg (0.11 mmol, 22 %) an Sulfonsäureester **312**.

14.65.1 (*E*)-2-(But-2-en-2-ylsulfonyl)essigsäure-*tert*-butylester 310c



R_f = 0.23 (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

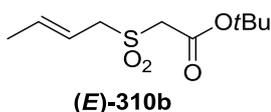
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6.83 (qq, *J* = 6.8, 1.2 Hz, 1H), 3.86 (s, 2H), 2.06 (m_c, 3H), 1.88 (dq, *J* = 6.8, 1.1 Hz, 3H), 1.46 (s, 9H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 161.6, 139.1, 136.0, 83.4, 58.4, 27.8 (3C), 14.2, 11.7 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2981 (w), 1729 (s), 1369 (m), 1311 (s), 1289 (s), 1260 (m), 1160 (s), 1114 (s), 955 (w), 919 (m), 833 (m), 811 (m), 768 (w), 711 (m), 678 (w), 618 (m), 520 (s) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 257 (100), 252 (61), 235 (1), 201 (17), 196 (13), 179 (42), 161 (5);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₀H₁₈O₄S+Na: 257.0818, gefunden: 257.0830.

14.65.2 (E)-2-(But-2-en-1-ylsulfonyl)essigsäure-*tert*-butylester (E)-310b

$R_f = 0.23$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

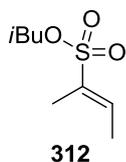
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.01 - 5.91$ (m, 1H), $5.65 - 5.51$ (m, 1H), 3.90 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.84 (s, 2H), 1.81 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 1.52 (s, 9H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 162.2, 137.3, 117.3, 84.0, 57.0, 56.0, 27.9$ (3C), 18.3 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2980$ (m), 2920 (m), 1727 (s), 1456 (w), 1370 (m), 1326 (s), 1251 (m), 1132 (s), 1100 (s), 969 (m), 910 (w), 834 (m), 729 (w) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M} + \text{Na}^+$ 257 (100), 201 (24), 179 (6), 124 (18);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S} + \text{Na}$: 257.0818 , gefunden: 257.0808 .

14.65.3 (E)-But-2-en-2-sulfonsäure-*iso*-butylester 312

$R_f = 0.48$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.79$ (qq, $J = 6.8, 1.2$ Hz, 1H), 3.78 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.01 (m_c , 1H), 2.00 (m_c , 3H), 1.86 (dq, $J = 6.8, 1.1$ Hz, 3H), 0.97 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 137.7, 133.0, 75.7, 28.1, 18.8$ (2C), $13.9, 11.6$ ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2966$ (m), 2878 (w), 1656 (w), 1471 (w), 1351 (s), 1332 (s), 1190 (s), 1138 (s), 975 (s), 945 (s), 842 (m), 810 (s), 703 (s), 583 (s), 570 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 192 (1), 163 (1), 149 (14), 137 (27), 119 (55), 110 (1), 84 (2), 72 (3), 55 (100) [C_4H_7], 41 (9);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S} + \text{Na}$: 215.0712 , gefunden: 215.0707 .

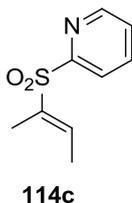
14.66 Darstellung von Sulfon 114c

Die Darstellung von Sulfon **114** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **257** (158.2 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **178** (86.1 mg, 0.5 mmol). Nach Reinigung durch

Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 1:3) werden 77 mg (0.39 mmol, 78 %) eines farblosen Öls erhalten (**114a**:**114b**:**114c** = 1:9:90). Vinyl- und Allylisomere werden mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 1:3) getrennt.

Für Allylisomere **114a** und **114b** siehe Kapitel 14.36.

14.66.1 (E)-2-(But-2-en-2-ylsulfonyl)pyridin **114c**



R_f = 0.35 (Petrolether/Ethylacetat 1:3);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.75 (s, 1H), 8.13 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.95 (dt, J = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.52 (dd, J = 7.4, 4.4 Hz, 1H), 7.14 – 7.04 (m, 1H), 1.91 (s, 3H), 1.90 (m_c , 3H) ppm;

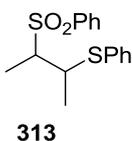
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 157.6, 150.3, 139.1, 138.0, 135.7, 126.9, 122.9, 14.3, 11.7 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2977 (w), 2931 (w), 1453 (m), 1336 (w), 1304 (s), 1145 (m), 691 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 197 (4), 182 (8), 143 (8), 132 (100) [$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$], 117 (2), 93 (4), 79 (89), 55 (14), 51 (18), 39 (9);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}+\text{H}$: 198.0583, gefunden: 198.0574.

14.67 Darstellung von Phenyl-(3-(phenylsulfonyl)butan-2-yl)sulfan **313**



Die Darstellung von Sulfon **313** erfolgt gemäß **AAV12** ausgehend von Sulfinatdonor **198** (157.7 mg, 0.5 mmol) und Carbonat **178** (86.1 mg, 0.5 mmol) mit DBU **295** (30 μl , 0.2 mmol). Nach 24 Stunden ist alles Carbonat **178** ins Vinylsulfon **102c** überführt worden und es wird Thiophenol (220 mg, 2 mmol) zu der Reaktionsmischung gegeben und bei 60 °C weitere 24 Stunden gerührt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1) und semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) werden 95 mg (0.31 mmol, 62 %) zweier Diastereomere (Verhältnis 4.8:1) als farblose Öle erhalten. Die Relativkonfiguration der Diastereomere konnte nicht bestimmt werden.

Diastereomer 1:

$R_f = 0.37$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.75 - 7.70$ (m, 2H), 7.68 – 7.61 (m, 1H), 7.55 – 7.48 (m, 2H), 7.26 – 7.16 (m, 5H), 3.98 (dq, $J = 7.0, 1.9$ Hz, 1H), 3.15 (dq, $J = 7.0, 1.9$ Hz, 1H), 1.44 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.39 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 137.9, 133.8, 133.7, 131.1$ (2C), 129.3 (2C), 129.2 (2C), 128.5 (2C), 127.3, 61.5, 40.2, 14.3, 6.7 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3060$ (w), 2979 (w), 2940 (w), 1583 (w), 1480 (w), 1446 (m), 1382 (w), 1304 (s), 1261 (m), 1144 (s), 1083 (m), 1049 (m), 1024 (m), 821 (w), 732 (s), 714 (m), 688 (s), 597 (s), 539 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 306 (17), 186 (3), 165 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S}$], 141 (4), 123 (16), 109 (15), 87 (4), 77 (17), 65 (4), 55 (14), 51 (4);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$: 306.0748, gefunden: 306.0737.

Diastereomer 2:

$R_f = 0.27$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.95 - 7.89$ (m, 2H), 7.69 – 7.61 (m, 1H), 7.59 – 7.50 (m, 2H), 7.45 – 7.38 (m, 2H), 7.34 – 7.21 (m, 3H), 3.81 (dq, $J = 7.1, 4.1$ Hz, 1H), 3.26 (dq, $J = 7.1, 4.1$ Hz, 1H), 1.45 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.43 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 138.3, 134.1, 133.8, 132.5$ (2C), 129.1 (2C), 129.1 (2C), 129.0 (2C), 127.5, 65.4, 43.4, 21.6, 11.5 ppm;

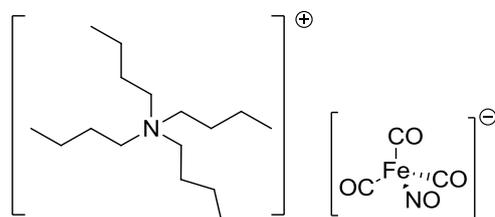
IR (ATR, neat) $\nu = 3059$ (w), 2980 (w), 2936 (w), 1583 (w), 1479 (w), 1446 (m), 1383 (w), 1303 (s), 1248 (w), 1146 (s), 1086 (m), 1068 (m), 1024 (m), 910 (w), 847 (w), 724 (s), 688 (s), 601 (s), 552 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 306 (26), 186 (4), 165 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S}$], 141 (8), 123 (22), 109 (23), 105 (3), 87 (6), 77 (33), 65 (8), 55 (25), 51 (8), 39 (5);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$: 306.9748, gefunden: 306.0749.

15 Darstellung von Eisen-Komplexen

15.1 Darstellung von TBAFe **52**^[96]



52

Unter Stickstoffatmosphäre werden Natriumnitrit (3.5 g, 50 mmol) und Tetrabutylammoniumbromid (16.1 g, 50 mmol) in entgastem Wasser (50 ml) gelöst. Dann wird Eisenpentacarbonyl (6.5 ml, 50 mmol) in Dichlormethan (40 ml) langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird drei Stunden bei dieser Temperatur gerührt, wobei eine Gasentwicklung festzustellen ist. Es wird mit Wasser verdünnt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohgemisch wird mit etwas Methanol aufgenommen und in Wasser (500 ml) getropft, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 18.5 g (45 mmol, 90 %) an TBAFe **52** erhalten. Alternativ kann zur Aufreinigung in Dichlormethan gelöstes TBAFe **52** durch Kieselgel filtriert werden (Elutionsmittel: Dichlormethan).

¹³C NMR (125 MHz, THF-d₈) δ = 225.4 (3C), 58.4 (4C), 29.4 (4C), 19.6 (4C), 13.0 (4C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2963 (m), 2933 (w), 2875 (w), 1975 (m), 1849 (s), 1636 (s), 1470 (m), 1379 (w), 1169 (w), 1034 (w), 883 (w), 736 (w), 620 (s) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = 242 (100) [C₁₆H₃₆N];

MS (ESI) *m/z* (%) = 170 (35), 142 (100) [Fe(CO)₂(NO)], 118 (40), 113 (60).

HRMS (ESI) berechnet für C₃NO₄Fe: 169.9171, gefunden: 169.9180.

15.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

15.2.1 Synthese von π-Allyl-Eisen-Komplexen (AAV13)

In einem 100 ml-Schlenkrohr wird TBAFe **52** (1.7 g, 4 mmol) in Dichlormethan (40 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Das entsprechende Allylhalogenid (4 mmol) wird zu der Reaktionslösung getropft und es wird drei Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel über eine Kondensationsbrücke in eine Kühlfalle einkondensiert und der

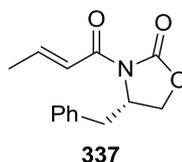
Rückstand durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel unter einer Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan) gereinigt. Das Produkt läuft als rote Front. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels durch Überkondensieren in eine Kühlfalle erhält man den π -Allyl-Eisen-Komplex als tiefrotes Öl.

15.2.2 CO-Phosphin-Austausch von π -Allyl-Eisen-Komplexen (AAV14)

In einem Schlenkrohr werden π -Allyl-Eisen-Komplex (1 mmol) und Phosphin (1 mmol) in Benzol (10 ml) gelöst. Der Schlenk wird verschlossen und die Reaktionsmischung 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend in eine Kühlfalle überkondensiert und der Rückstand durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel unter einer Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan) gereinigt. Das Produkt läuft dabei als dritte rote Front (erste Front: unsubstituierter π -Allyl-Eisen-Komplex, zweite Front: Nebenprodukt/Phosphin). Nach erneutem Überkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird ein rotbrauner Feststoff erhalten.

15.3 Darstellung von Allyl-Eisen-Komplex 340

15.3.1 (4S,E)-4-Benzyl-3-(but-2-enoyl)oxazolidin-2-on **337**^[190]



(4S)-4-Benzylloxazolidinon **335** (2.7 g, 15 mmol) wird in trockenem THF (50 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dann wird *n*-Butyllithium (3 M in Hexan, 6 ml, 18 mmol) zugegeben und nach 15 Minuten wird Crotonylchlorid **336** (2.1 g, 18 mmol) zugetropft. Es wird 30 Minuten bei -78 °C gerührt, dann auf 0 °C erwärmt und weitere 15 Minuten gerührt. Dann wird mit ges. NH₄Cl-Lösung gequenchet, mit Diethylether (3x) extrahiert, mit ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) gereinigt und man erhält 2.5 g (10.4 mmol, 69 %) eines farblosen Feststoffes.

R_f = 0.26 (Petrolether/Ethylacetat 5:1):

Schmelzpunkt = 85-86 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.39 – 7.18 (m, 7H), 4.73 (m_c, 1H), 4.25 – 4.14 (m, 2H), 3.33 (dd, J = 13.4, 3.4 Hz, 1H), 2.80 (dd, J = 13.4, 9.5 Hz, 1H), 1.99 (d, J = 5.4 Hz, 3H) ppm;

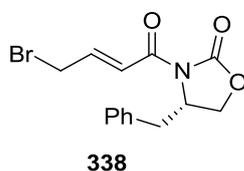
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 163.6, 153.4, 147.1, 135.4, 129.5 (2C), 129.0 (2C), 127.3, 121.8, 66.1, 55.3, 37.9, 18.6 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2978 (w), 2360 (w), 1777 (s), 1685 (m), 1636 (m), 1444 (w), 1389 (m), 1354 (m), 1293 (w), 1212 (m), 1126 (w), 1096 (w), 1055 (w), 1008 (w), 929 (w), 761 (w) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 245 (6), 230 (8), 203 (1), 160 (2), 154 (8), 133 (4), 117 (5), 103 (2), 91 (19), 77 (3), 69 (100) [$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$], 63 (3), 51 (4);

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = +122.6 (c = 0.31, Aceton).

15.3.2 (4*S,E*)-4-Benzyl-3-(4-brom-but-2-enoyl)oxazolidin-2-on **338**^[190]



Imid **337** (1.2 g, 5 mmol) wird in Tetrachlormethan (35 ml) gelöst und *N*-Bromsuccinimid (1.1 g, 6 mmol) zugegeben. Dann wird zum Rückfluss erhitzt und AIBN (841 mg, 5.1 mmol) portionsweise über zwei Stunden bei dieser Temperatur zugegeben. Nach weiteren 1.5 Stunden wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit ges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (Petrolether/Ethylacetat 5:1). Man erhält 910 mg (2.8 mmol, 56 %) eines farblosen Öls.

R_f = 0.17 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.47 (d, J = 15.1 Hz, 1H), 7.38 – 7.27 (m, 3H), 7.25 – 7.16 (m, 3H), 4.74 (m_c , 1H), 4.28 – 4.15 (m, 2H), 4.10 (dd, J = 7.6, 1.1 Hz, 2H), 3.34 (dd, J = 13.4, 3.3 Hz, 1H), 2.80 (dd, J = 13.4, 9.7 Hz, 1H) ppm;

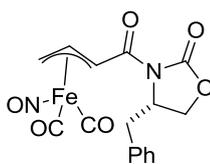
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 164.0, 153.3, 143.4, 135.1, 129.4 (2C), 129.0 (2C), 127.4, 123.2, 66.3, 55.3, 37.8, 29.4 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3028 (w), 1769 (s), 1680 (s), 1635 (m), 1386 (m), 1353 (s), 1288 (m), 1244 (m), 1197 (s), 1106 (m), 1075 (m), 1052 (m), 1003 (m), 976 (m), 760 (m), 732 (m), 701 (s), 591 (w) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 243 (36), 152 (37), 117 (20), 108 (100) [$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$], 91 (30), 81 (14), 65 (14), 53 (19);

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = +78.3 (c = 0.83, Dichlormethan).

15.3.3 Allyl-Eisen-Komplex 339

**339**

Die Darstellung von Komplex **339** erfolgt gemäß **AAV13** ausgehend von Bromid **338** (910 mg, 2.8 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan Gradient 1:3 → 1:0) erhält man 218 mg (0.56 mmol, 20 %) von Diastereomer **339a** und 331 mg (0.86 mmol, 31 %) von Diastereomer **339b** als braunrotem Feststoff. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit wurden die Allylkomplexe direkt weiter umgesetzt. Die Absolute Konfiguration der Diastereomere konnte nicht aufgeklärt werden.

Diastereomer **339a**:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.40 – 7.22 (m, 5H), 5.42 (ddd, *J* = 12.9, 10.6, 6.8 Hz, 1H), 5.19 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H), 4.85 – 4.75 (m, 1H), 4.29 (q, *J* = 9.3 Hz, 1H), 4.26 – 4.21 (m, 1H), 4.14 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 3.44 – 3.29 (m, 2H), 2.87 (dd, *J* = 13.3, 9.8 Hz, 1H) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2034 (s), 1968 (s), 1764 (s), 1732 (s), 1662 (s), 1506 (m), 1449 (m), 1390 (m), 1352 (s), 1339 (s), 1220 (m), 1208 (s), 1178 (s), 1106 (s), 761 (m), 699 (s), 599 (m), 570 (m), 531 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 409 (100), 363 (11), 353 (38), 331 (35), 285 (16), 268 (11), 242 (13), 178 (2), 149 (4);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₆H₁₄FeN₂O₆+Na: 409.0094, gefunden: 409.0103.

Diastereomer **339b**:

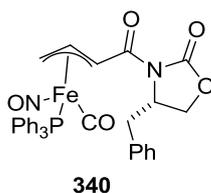
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.42 – 7.16 (m, 5H), 5.44 (ddd, *J* = 12.8, 10.6, 6.9 Hz, 1H), 5.20 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H), 4.80 (m_c, 1H), 4.29 – 4.20 (m, 2H), 4.14 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 3.43 (dd, *J* = 13.6, 3.4 Hz, 1H), 3.32 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H), 2.79 (dd, *J* = 13.6, 10.0 Hz, 1H) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2035 (s), 1975 (s), 1748 (s), 1669 (s), 1500 (w), 1454 (w), 1387 (m), 1353 (m), 1338 (m), 1211 (m), 1188 (m), 632 (m), 532 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 409 (100), 363 (8), 353 (44), 331 (69), 285 (24), 268 (29), 246 (6), 204 (4), 178 (7);

HRMS (ESI) berechnet für C₁₆H₁₄FeN₂O₆: 409.0094, gefunden: 409.0076.

15.3.4 Allyl-Eisen-Komplex 340



Die Darstellung von Komplex **340a/b** erfolgt gemäß **AAV14** ausgehend von Komplex **339a** (218 mg, 0.56 mmol) und Triphenylphosphin **49** (147 mg, 0.56 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan Gradient 1:1 → 1:0) erhält man 268 mg (0.43 mmol, 77 %) von **340a** und **340b** im Verhältnis 1:1 (separate Fraktionen) als rotbraune Feststoffe. Die Absolutkonfiguration der Diastereomere konnte nicht aufgeklärt werden.

Diastereomer **340a**:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.49 – 7.38 (m, 15H), 7.37 – 7.26 (m, 5H), 5.08 (dd, *J* = 9.9, 1.4 Hz, 1H), 4.95 – 4.75 (m, 2H), 4.35 – 4.12 (m, 2H), 3.45 (dd, *J* = 13.2, 3.4 Hz, 1H), 3.35 (d, *J* = 12.5 Hz, 1H), 3.05 (dd, *J* = 11.1, 6.9 Hz, 1H), 2.83 (dd, *J* = 13.2, 9.9 Hz, 1H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂) δ = 219.9, 174.3, 153.7, 136.3, 134.4 (d, *J*_{C-P} = 46.6 Hz, 3C), 133.4 (d, *J*_{C-P} = 10.6 Hz, 6C), 131.0 (3C), 130.0 (2C), 129.2 (2C), 129.1 (d, *J*_{C-P} = 10.6 Hz, 6C), 127.5, 96.6, 66.5, 60.8, 55.8, 52.5, 38.6 ppm;

³¹P NMR (202 MHz, CD₂Cl₂) δ = 69.5 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2922 (w), 2039 (w), 1936 (s), 1773 (s), 1703 (s), 1658 (s), 1434 (m), 1334 (m), 1209 (m), 1179 (m), 1094 (m), 745 (m), 693 (s), 581 (s), 520 (s) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 643 (30), 615 (16), 593 (42), 441 (69), 419 (100), 353 (8), 331 (51), 285 (3);

HRMS (ESI) berechnet für C₃₃H₂₉FeN₂O₅P+Na: 643.1056, gefunden: 643.1050;

[α]_D²⁰ = -55.0 (c = 0.24, Dichlormethan).

Diastereomer **340b**:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.50 – 7.27 (m, 20H), 5.12 (dd, *J* = 9.8, 1.5 Hz, 1H), 4.96 – 4.78 (m, 2H), 4.33 – 4.13 (m, 2H), 3.44 (dd, *J* = 13.7, 3.2 Hz, 1H), 3.35 (dd, *J* = 12.4, 1.5 Hz, 1H), 3.05 (dd, *J* = 11.3, 6.8 Hz, 1H), 2.89 (dd, *J* = 13.7, 9.5 Hz, 1H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂) δ = 220.0 (d, *J*_{C-P} = 23.3 Hz), 174.1, 153.8, 136.3, 134.4 (d, *J*_{C-P} = 46.0 Hz, 3C), 133.4 (d, *J*_{C-P} = 10.6 Hz, 6C), 131.1 (3C), 130.1 (2C), 129.2 (2C), 129.1 (d, *J*_{C-P} = 10.6 Hz, 6C), 127.4, 96.6, 66.2, 60.9, 55.4, 52.5, 38.2 ppm;

³¹P NMR (202 MHz, CD₂Cl₂) δ = 69.5 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 1934$ (s), 1771 (s), 1702 (s), 1656 (s), 1434 (m), 1350 (m), 1334 (m), 1209 (m), 1179 (m), 1094 (m), 910 (w), 745 (m), 693 (s), 581 (m), 519 (s) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $M+\text{Na}^+$ 643 (31), 615 (16), 593 (45), 441 (67), 419 (100), 353 (3), 331 (34);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{FeN}_2\text{O}_5\text{P}+\text{Na}$: 643.1056, gefunden: 643.1044;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +98.0$ ($c = 0.21$, Dichlormethan).

Die Darstellung von Komplex **340c/d** erfolgt gemäß **AAV14** ausgehend von Komplex **339b** (331 mg, 0.86 mmol) und Triphenylphosphin **49** (225 mg, 0.86 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan Gradient 1:1 \rightarrow 1:0) erhält man 418 mg (0.67 mmol, 78 %) von **340c** und **340d** im Verhältnis 1:1 (separate Fraktionen) als rotbraune Feststoffe. Die Absolutkonfiguration der Diastereomere konnte nicht aufgeklärt werden.

Diastereomer **340c**:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.48 - 7.38$ (m, 15H), 7.36 – 7.27 (m, 5H), 5.08 (dd, $J = 9.8$, 1.4 Hz, 1H), 4.95 – 4.75 (m, 2H), 4.33 – 4.14 (m, 2H), 3.44 (dd, $J = 13.1$, 3.0 Hz, 1H), 3.35 (d, $J = 12.7$ Hz, 1H), 3.05 (dd, $J = 11.2$, 6.8 Hz, 1H), 2.83 (dd, $J = 13.1$, 9.8 Hz, 1H) ppm;

^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 220.0$ (d, $J_{\text{C-P}} = 22.5$ Hz), 174.3, 153.7, 136.3, 134.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 45.8$ Hz, 3C), 133.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.5$ Hz, 6C), 131.0 (3C), 130.0 (2C), 129.2 (2C), 129.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.6$ Hz, 6C), 127.5, 96.6, 66.5, 60.8, 55.8, 52.5, 38.6 ppm;

^{31}P NMR (202 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 69.5$ ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 1933$ (m), 1773 (m), 1703 (s), 1658 (s), 1435 (m), 1350 (m), 1334 (m), 1286 (m), 1209 (m), 1180 (m), 1094 (m), 746 (m), 693 (s), 583 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $M+\text{Na}^+$ 643 (17), 615 (8), 593 (13), 441 (78), 419 (100), 331 (14);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{FeN}_2\text{O}_5\text{P}+\text{Na}$: 643.1056, gefunden: 643.1060;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -72.1$ ($c = 0.19$, Dichlormethan).

Diastereomer **340d**:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.45 - 7.39$ (m, 15H), 7.37 – 7.29 (m, 5H), 5.12 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 4.96 – 4.79 (m, 2H), 4.33 – 4.15 (m, 2H), 3.44 (dd, $J = 13.8$, 3.3 Hz, 1H), 3.36 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H), 3.05 (dd, $J = 10.9$, 6.7 Hz, 1H), 2.89 (dd, $J = 13.8$, 9.6 Hz, 1H) ppm;

^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 220.0$ (d, $J_{\text{C-P}} = 22.4$ Hz), 174.1, 153.8, 136.3, 134.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 46.1$ Hz, 3C), 133.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.9$ Hz, 6C), 131.1 (3C), 130.1 (2C), 129.2 (2C),

129.1 (d, $J_{C-P} = 10.7$ Hz, 6C), 127.4, 96.6, 66.2, 60.9 (d, $J_{C-P} = 4.5$ Hz), 55.4, 52.5 (d, $J_{C-P} = 4.6$ Hz), 38.2 ppm;

^{31}P NMR (202 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 69.5$ ppm;

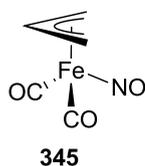
IR (ATR, neat) $\nu = 1935$ (s), 1770 (s), 1703 (s), 1658 (s), 1434 (m), 1386 (m), 1350 (m), 1209 (s), 1179 (s), 1094 (s), 1058 (m), 746 (m), 693 (s), 582 (m) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M} + \text{Na}^+$ 643 (38), 615 (24), 593 (47), 441 (71), 419 (100), 331 (31);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{FeN}_2\text{O}_5\text{P} + \text{Na}$: 643.1056, gefunden: 543.1037.

$[\alpha]_D^{20} = +61.5$ ($c = 0.19$, Dichlormethan).

15.4 Darstellung von (π -Allyl)dicarbonylnitrosyleisen **345**^[96]



Die Darstellung von Komplex **345** erfolgt gemäß **AAV13** ausgehend von Allylbromid **330** (484 mg, 4 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan 1:1) erhält man 585 mg (3.2 mmol, 80 %) eines tiefroten Öls.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) $\delta = 4.42 - 4.22$ (m, 1H), 4.05 – 3.92 (m, 2H), 3.14 (d, $J = 12.8$ Hz, 2H) ppm;

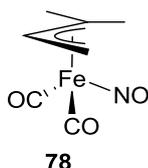
^{13}C NMR (62.5 MHz, CDCl_3) $\delta = 218.5$ (2C), 94.3, 56.2 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2022$ (s), 1951 (s), 1716 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 183 (21), 155 (77), 153 (6), 127 (26), 125 (19), 113 (2), 97 (100) [$\text{C}_3\text{H}_3\text{Fe}$], 84 (9), 56 (42);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNO}_3$: 182.9619, gefunden: 182.9627.

15.5 Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)dicarbonylnitrosyleisen **78**^[96]



Die Darstellung von Komplex **78** erfolgt gemäß **AAV13** ausgehend von Isoprenylbromid (596 mg, 4 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan 1:1) erhält man 776 mg (3.7 mmol, 92 %) eines tiefroten Öls.

¹H NMR (300 MHz, Aceton-d₆) δ = 4.55 (dd, *J* = 12.6, 7.3 Hz, 1H), 4.14 (dd, *J* = 7.3, 1.4 Hz, 1H), 3.38 (dd, *J* = 12.6, 1.4 Hz, 1H), 2.17 (s, 3H), 1.49 (s, 3H) ppm;

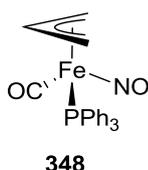
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 220.2, 220.1, 101.7, 93.5, 49.5, 30.0, 24.3 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2011 (s), 1941 (s), 1710 (s) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) *m/z* (%) = M⁺ 211 (10), 183 (96), 181 (7), 155 (31), 153 (65), 125 (100) [C₅H₉Fe], 97 (4), 95 (14), 83 (9), 56 (28);

HRMS (EI) berechnet für C₇H₉FeNO₃: 210.9932, gefunden: 210.9914.

15.6 Darstellung von (π-Allyl)carbonylnitrosyltriphenylphosphineisen **348**^[96]



Die Darstellung von Komplex **348** erfolgt gemäß **AAV14** ausgehend von Komplex **345** (367 mg, 2 mmol) und Triphenylphosphin **49** (524 mg, 2 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan 1:3) erhält man 268 mg (1.3 mmol, 64 %) eines rotbraunen Feststoffes. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus *n*-Heptan auskristallisiert.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.51 – 7.27 (m, 15H), 3.81 – 3.68 (m, 1H), 3.68 – 3.61 (m, 1H), 3.00 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H), 2.97 – 2.84 (m, 2H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 222.8 (d, *J*_{C-P} = 21.0 Hz), 135.3 (d, *J*_{C-P} = 43.5 Hz, 3C), 133.0 (d, *J*_{C-P} = 11.2 Hz, 6C), 130.1 (3C), 128.4 (d, *J*_{C-P} = 10.0 Hz, 6C), 93.5, 57.9, 50.1 ppm;

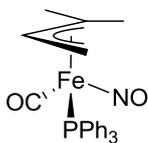
^{31}P NMR (121.5 MHz, CDCl_3) δ = 71.0 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 1916 (s), 1685 (s), 1433 (s), 1094 (m), 743 (m), 690 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 417 (4), 389 (100) [M-CO], 359 (46), 348 (23), 317 (28), 262 (35), 239 (38), 183 (53);

HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{FeNO}_2\text{P}$: 417.0581, gefunden: 417.0575.

15.7 Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)carbonylnitrosyltriphenylphosphineisen **349**



349

Die Darstellung von Komplex **349** erfolgt gemäß **AAV14** ausgehend von Komplex **78** (869 mg, 4.1 mmol) und Triphenylphosphin **49** (1.1 g, 4.1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan 1:3) erhält man 612 mg (1.4 mmol, 33 %) eines rotbraunen Feststoffes. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus *n*-Heptan auskristallisiert.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.54 – 7.29 (m, 15H), 3.56 (dd, J = 12.6, 6.9 Hz, 1H), 3.20 (d, J = 12.6 Hz, 1H), 2.82 (dd, J = 11.3, 6.9 Hz, 1H), 2.12 (s, 3H), 1.59 (s, 3H) ppm;

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 225.1 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 19.1 Hz), 135.6 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 42.3 Hz, 3C), 133.0 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 11.1 Hz, 6C), 129.9 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 2.1 Hz, 3C), 128.4 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 10.1 Hz, 6C), 95.0, 87.4 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 5.5 Hz), 53.8 (d, $J_{\text{C-P}}$ = 5.2 Hz), 30.9, 25.5 ppm;

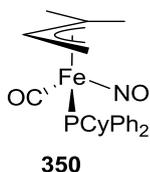
^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ = 70.4 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 1920 (s), 1896 (m), 1664 (s), 1434 (m), 1093 (m), 749 (m), 693 (s), 581 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 445 (<1), 417 (100) [M^+ -CO], 387 (38), 348 (23), 317 (36), 262 (21), 239 (36), 183 (41), 164 (6), 108 (5), 56 (3);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{FeNO}_2\text{P}+\text{Na}$: 468.0787, gefunden: 468.0797.

15.8 Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)carbonylnitrosyl(cyclohexyldiphenylphosphin)eisen **350**



Die Darstellung von Komplex **350** erfolgt gemäß **AAV14** ausgehend von Komplex **78** (211 mg, 1 mmol) und Cyclohexyldiphenylphosphin **346** (268 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan 1:3) erhält man 152 mg (0.28 mmol, 28 %) eines rotbraunen Feststoffes. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus *n*-Heptan auskristallisiert.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.51 – 7.22 (m, 10H), 3.30 (dd, *J* = 12.6, 7.4 Hz, 1H), 2.91 (d, *J* = 12.6 Hz, 1H), 2.72 (dd, *J* = 10.3, 7.4 Hz, 1H), 2.51 – 2.40 (m, 1H), 1.95 (s, 3H), 1.95 – 1.80 (m, 2H) 1.74 – 1.64 (m, 2H), 1.40 (s, 3H), 1.33 – 0.78 (m, 6H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂) δ = 226.5 (d, *J*_{C-P} = 18.0 Hz), 135.0 (d, *J*_{C-P} = 37.4 Hz), 133.4 (d, *J*_{C-P} = 37.3 Hz), 133.3 (d, *J*_{C-P} = 9.4 Hz, 2C), 133.1 (d, *J*_{C-P} = 9.2 Hz, 2C), 130.1, 130.0, 128.6 (d, *J*_{C-P} = 9.3 Hz, 2C), 128.4 (d, *J*_{C-P} = 9.2 Hz, 2C), 95.3, 86.3 (d, *J*_{C-P} = 6.1 Hz), 56.3 (d, *J*_{C-P} = 6.4 Hz), 40.8 (d, *J*_{C-P} = 24.0 Hz), 30.9, 28.9, 28.5, 27.6 (d, *J*_{C-P} = 3.0 Hz), 27.5 (d, *J*_{C-P} = 2.9 Hz), 26.5, 25.2 ppm;

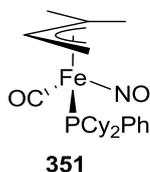
³¹P NMR (202 MHz, CD₂Cl₂) δ = 70.6 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2930 (w), 2045 (w), 1899 (s), 1663 (s), 1432 (m), 1066 (m), 744 (m), 695 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 474 (40), 446 (9), 386 (7), 354 (91), 337 (21), 307 (36), 285 (100) [C₁₈H₂₂OP], 269 (84);

HRMS (ESI) berechnet für C₂₄H₃₀FeNO₂P+Na: 474.1256, gefunden: 474.1259.

15.9 Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)carbonylnitrosyl(dicyclohexylphenylphosphin)eisen **351**



Die Darstellung von Komplex **351** erfolgt gemäß **AAV14** ausgehend von Komplex **78** (211 mg, 1 mmol) und Dicyclohexylphenylphosphin **347** (274 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan 1:3) erhält man 112 mg (0.25 mmol, 25 %) eines rotbraunen Feststoffes. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus *n*-Heptan auskristallisiert.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.54 – 7.49 (m, 2H), 7.38 – 7.32 (m, 3H), 3.83 (dd, *J* = 13.2, 6.8 Hz, 1H), 3.19 (dd, *J* = 9.6, 6.8 Hz, 1H), 2.75 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 2.33 – 2.21 (m, 2H), 2.02 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H), 1.83 – 1.54 (m, 10H), 1.39 (d, *J* = 2.6 Hz, 3H), 1.31 – 1.13 (m, 6H), 1.07 – 0.91 (m, 4H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂) δ = 228.2 (d, *J*_{C-P} = 20.5 Hz), 133.8 (d, *J*_{C-P} = 9.1 Hz, 2C), 132.7 (d, *J*_{C-P} = 32.1 Hz), 130.0 (d, *J*_{C-P} = 3.0 Hz), 128.4 (d, *J*_{C-P} = 9.3 Hz, 2C), 95.2, 83.6 (d, *J*_{C-P} = 6.1 Hz), 51.1 (d, *J*_{C-P} = 4.6 Hz), 39.1 (d, *J*_{C-P} = 21.5 Hz), 38.9 (d, *J*_{C-P} = 21.2 Hz), 30.9, 29.0 (d, *J*_{C-P} = 4.6 Hz, 2C), 28.7 (d, *J*_{C-P} = 3.8 Hz, 2C), 27.8 – 27.4 (4C), 26.6 (d, *J*_{C-P} = 3.2 Hz, 2C), 25.0 ppm;

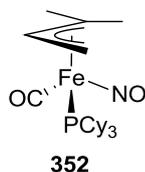
³¹P NMR (202 MHz, CD₂Cl₂) δ = 68.3 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2928 (m), 2850 (m), 1903 (s), 1669 (s), 1446 (m), 1433 (m), 1065 (m), 744 (m), 696 (m), 582 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 480 (12), 392 (12), 360 (29), 291 (12), 275 (100) [PCy₂Ph+H⁺], 102 (2);

HRMS (ESI) berechnet für C₂₄H₃₆FeNO₂P+Na: 480.1726, gefunden: 480.1719.

15.10 Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)carbonylnitrosyltricyclohexylphosphin)eisen **352**



Die Darstellung von Komplex **352** erfolgt gemäß **AAV14** ausgehend von Komplex **78** (211 mg, 1 mmol) und Tricyclohexylphosphin **143** (280 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan 1:3) erhält man 92 mg (0.22 mmol, 22 %) eines rotbraunen Feststoffes. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus *n*-Heptan auskristallisiert.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ = 3.81 (dd, *J* = 13.0, 6.7 Hz, 1H), 3.26 (dd, *J* = 8.6, 6.7 Hz, 1H), 2.62 (d, *J* = 13.0 Hz, 1H), 2.04 – 1.59 (m, 20H), 1.35 – 1.08 (m, 19H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂) δ = 226.4 (d, *J*_{C-P} = 18.8 Hz), 94.5, 81.5 (d, *J*_{C-P} = 6.1 Hz), 47.5 (d, *J*_{C-P} = 6.1 Hz), 37.2 (d, *J*_{C-P} = 18.5 Hz, 3C), 29.4, 29.2 (d, *J*_{C-P} = 9.0 Hz, 6C), 27.1 (d, *J*_{C-P} = 6.1 Hz, 3C), 27.0 (d, *J*_{C-P} = 6.3 Hz, 3C), 25.7 (3C), 23.4 ppm;

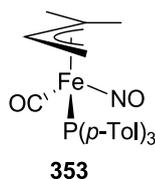
³¹P NMR (202 MHz, CD₂Cl₂) δ = 71.2 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2916 (m), 2848 (m), 1897 (s), 1669 (s), 1442 (m), 1064 (m), 1003 (m), 851 (m), 728 (m), 586 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 486 (3), 458 (1), 398 (8), 349 (26), 329 (63), 297 (100) [C₁₈H₃₄OP], 281 (79);

HRMS (ESI) berechnet für C₂₄H₄₂FeNO₂P+Na: 486.2195, gefunden: 486.2185.

15.11 Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)carbonylnitrosyl(tris(*p*-tolyl)phosphin)eisen **353**



Die Darstellung von Komplex **353** erfolgt gemäß **AAV14** ausgehend von Komplex **78** (211 mg, 1 mmol) und Tris(*p*-tolyl)phosphin **139** (304 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan 1:3)

erhält man 176 mg (0.36 mmol, 36 %) eines rotbraunen Feststoffes. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus *n*-Heptan auskristallisiert.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.42 – 7.27 (m, 6H), 7.21 – 7.12 (m, 6H), 3.55 (dd, *J* = 12.7, 6.8 Hz, 1H), 3.17 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 2.80 (dd, *J* = 11.4, 6.8 Hz, 1H), 2.36 (s, 9H), 2.11 (d, *J* = 1.7 Hz, 3H), 1.57 (d, *J* = 2.4 Hz, 3H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂) δ = 225.9 (d, *J*_{C-P} = 20.0 Hz), 140.9 (3C), 133.3 (d, *J*_{C-P} = 12.2 Hz, 6C), 132.9 (d, *J*_{C-P} = 44.4 Hz, 3C), 129.5 (d, *J*_{C-P} = 10.7 Hz, 6C), 95.8, 87.2 (d, *J*_{C-P} = 6.1 Hz), 54.7 (d, *J*_{C-P} = 6.1 Hz), 31.1, 25.6, 21.5 (3C) ppm;

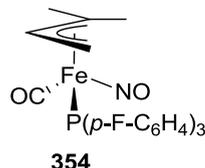
³¹P NMR (202 MHz, CD₂Cl₂) δ = 67.1 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2864 (w), 1909 (s), 1674 (s), 1497 (m), 1187 (m), 1094 (m), 1064 (m), 805 (m), 630 (m), 611 (m), 581 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 510 (20), 482 (4), 460 (58), 422 (33), 390 (100) [P(*p*-Tol)₃NOFe], 373 (8), 351 (4), 321 (12), 305 (46), 102 (7);

HRMS (ESI) berechnet für C₂₇H₃₀FeNO₂P+Na: 510.1256, gefunden: 510.1248.

15.12 Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)carbonylnitrosyl(tris(*p*-fluorphenyl)-phosphin)eisen **354**



Die Darstellung von Komplex **354** erfolgt gemäß **AAV14** ausgehend von Komplex **78** (211 mg, 1 mmol) und Tris(*p*-fluorphenyl)phosphin **142** (316 mg, 1 mmol). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan 1:3) erhält man 90 mg (0.18 mmol, 18 %) eines rotbraunen Feststoffes. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus *n*-Heptan auskristallisiert.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.48 – 7.02 (m, 12H), 3.57 (dd, *J* = 12.9, 6.8 Hz, 1H), 3.18 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H), 2.76 (dd, *J* = 11.8, 6.8 Hz, 1H), 2.13 (d, *J* = 1.5 Hz, 3H), 1.59 (d, *J* = 2.5 Hz, 3H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂) δ = 225.4 (d, *J*_{C-P} = 19.6 Hz), 164.4 (d, *J*_{C-F} = 251 Hz, 3C), 135.4 (6C), 131.6 (dd, *J*_{C-P} = 39.8 Hz, *J*_{C-F} = 3.4 Hz, 3C), 116.2 (dd, *J*_{C-F} = 21.3 Hz, *J*_{C-P} = 10.7 Hz, 6C), 95.6, 89.0 (d, *J*_{C-P} = 6.2 Hz), 54.2 (d, *J*_{C-P} = 6.4 Hz), 31.0, 25.6 ppm;

¹⁹F NMR (235 MHz, CD₂Cl₂) δ = -110.6 ppm;

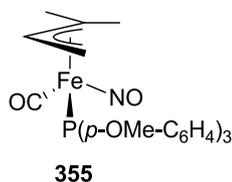
³¹P NMR (202 MHz, CD₂Cl₂) δ = 69.1 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 1902 (s), 1664 (s), 1587 (s), 1493 (s), 1393 (m), 1227 (s), 1158 (s), 1092 (s), 1064 (m), 828 (s), 812 (s) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = M+Na⁺ 522 (27), 494 (11), 474 (7), 434 (19), 402 (100) [P(*p*-F-C₆H₄)₃NOFe], 355 (57), 333 (54), 285 (37), 269 (87), 206 (17), 147 (16);

HRMS (ESI) berechnet für C₂₄H₂₁F₃FeNO₂P+Na: 522.0504, gefunden: 522.0503.

15.13 Darstellung von (1,1-Dimethylallyl)carbonylnitrosyl(tris(*p*-methoxyphenyl)phosphin)eisen **355**



Die Darstellung von Komplex **355** erfolgt gemäß **AAV14** ausgehend von Komplex **78** (211 mg, 1 mmol) und Tris(*p*-methoxyphenyl)phosphin **140** (352 mg, 1 mmol). Phosphin **140** wird dabei vorher in THF (2 ml) gelöst, da es sich nur schwer in Benzol lösen lässt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Stickstoffatmosphäre (Dichlormethan/Pentan Gradient 1:3 → 2:1) erhält man 199 mg (0.37 mmol, 37 %) eines rotbraunen Feststoffes. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus Dichlormethan/*n*-Heptan auskristallisiert.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.45 – 7.28 (m, 6H), 6.92 – 6.85 (m, 6H), 3.82 (s, 9H), 3.59 (dd, *J* = 12.9, 6.8 Hz, 1H), 3.18 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H), 2.80 (dd, *J* = 11.5, 6.8 Hz, 1H), 2.12 (d, *J* = 1.8 Hz, 3H), 1.57 (d, *J* = 2.5 Hz, 3H) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 224.8 (d, *J*_{C-P} = 9.7 Hz), 160.2 (3C), 133.6 (d, *J*_{C-P} = 12.2 Hz, 6C), 126.5 (d, *J*_{C-P} = 47.1 Hz, 3C), 113.1 (d, *J*_{C-P} = 10.6 Hz, 6C), 94.6, 85.8 (d, *J*_{C-P} = 6.0 Hz), 54.5 (3C), 53.5 (d, *J*_{C-P} = 4.9 Hz), 29.9, 24.4 ppm;

³¹P NMR (202 MHz, CD₂Cl₂) δ = 64.6 ppm;

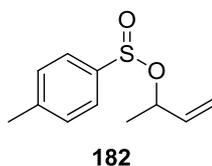
IR (ATR, neat) ν = 2837 (w), 1904 (s), 1668 (s), 1592 (s), 1567 (m), 1497 (s), 1456 (m), 1439 (m), 1285 (m), 1248 (s), 1176 (s), 1095 (s), 1064 (m), 1025 (s), 825 (m), 798 (s), 617 (m), 584 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) m/z (%) = $M+Na^+$ 558 (24), 530 (7), 508 (52), 470 (28), 438 (69), 421 (19), 369 (13), 353 (100) [$P(p\text{-OMe-C}_6\text{H}_4)_3+H^+$], 305 (16), 165 (2);

HRMS (ESI) berechnet für $C_{27}H_{30}FeNO_5P+Na$: 558.1104, gefunden: 558.1112.

16 Sonstiges

16.1 Darstellung von But-3-en-2-yl-4-methylbenzolsulfinat **182**^[191]



para-Toluolsulfinsäurenatriumsalz **81** (7.1 g, 40 mmol) wird in demin. Wasser (15 ml) bei 50 °C suspendiert und 2 N Salzsäure (27 ml) zugegeben. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Die erhaltene *para*-Toluolsulfinsäure **325** (3.2 g, 20.5 mmol) wird in Pentan (40 ml) suspendiert und Thionylchlorid (12.5 ml) zugegeben. Nach Ende der heftigen Reaktion wird die Reaktionsmischung filtriert und das Pentan aus dem Filtrat abdestilliert. Anschließend wird überschüssiges Thionylchlorid im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert. Das erhaltene *para*-Toluolsulfinsäurechlorid **327** wird direkt weiter umgesetzt. Eine Lösung von 3-Buten-2-ol (1.3 g, 18.2 mmol) und Triethylamin (1.8 g, 18.2 mmol) in Dichlormethan (35 ml) unter Stickstoffatmosphäre wird auf -78 °C gekühlt und dann das Säurechlorid **327** (3.5 g, 19.7 mmol) gelöst in Dichlormethan so lange zugetropft, dass sich die Lösung stets wieder entfärbt. Dann wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, das ausgefallene Triethylammoniumhydrochlorid abfiltriert und die Reaktion mit Wasser (15 ml) gequenchet. Die organische Phase wird mit 2 N Salzsäure (6 ml), Wasser (2x30 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (30 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 2.7 g (13 mmol, 71 %) einer farblosen Flüssigkeit als 1:1-Diastereomergemisch.

$R_f = 0.48$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

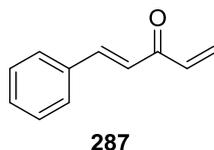
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.64 - 7.57$ (m, 2H), $7.35 - 7.29$ (m, 2H), $5.98 - 5.72$ (m, 1H), $5.37 - 5.03$ (m, 2H), $4.94 - 4.80$ (m, 1H), 2.42 (s, 3H), 1.45 (d, $J = 6.5$ Hz, 1.5H), 1.34 (d, $J = 6.5$ Hz, 1.5H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) $\delta = 142.7$, $142.6/142.4$, $138.4/138.1$, $129.6/129.5$ (2C), $125.2/125.0$ (2C), $117.1/116.4$, $76.1/75.5$, $22.0/21.8$, 21.5 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 2981$ (w), 2930 (w), 1596 (w), 1493 (w), 1447 (w), 1421 (w), 1374 (w), 1327 (w), 1132 (s), 1080 (s), 1040 (m), 987 (m), 891 (s), 834 (s), 810 (s), 750 (s), 625 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 210 (2), 156 (19), 145 (5), 140 (16), 131 (3), 116 (2), 107 (3), 92 (44), 77 (3), 65 (23), 55 (100) [C_4H_7], 50 (5).

16.2 Darstellung von (*E*)-1-Phenylpenta-1,4-dien-3-on **287**^[192]



In einem 10 ml-Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre Benzaldehyd **39** (106 mg, 1 mmol), Methylvinylketon **190** (70 mg, 1 mmol) und TBAFe **52** (20.6 mg, 0.05 mmol) in MTBE (1 ml) bei 80 °C 24 Stunden gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) gereingt. Es werden 15 mg (0.09 mmol, 9 %) eines farblosen Öls erhalten.

$R_f = 0.43$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

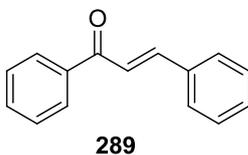
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.68$ (d, $J = 16.1$ Hz, 1H), 7.62 – 7.56 (m, 2H), 7.45 – 7.37 (m, 3H), 7.01 (d, $J = 16.1$ Hz, 1H), 6.72 (dd, $J = 17.4, 10.7$ Hz, 1H), 6.39 (dd, $J = 17.4, 1.3$ Hz, 1H), 5.89 (dd, $J = 10.7, 1.3$ Hz, 1H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 189.6, 144.0, 135.5, 134.7, 130.6, 129.0$ (2C), 128.6, 128.4 (2C), 124.1 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3060$ (w), 3027 (w), 2932 (w), 1964 (w), 1655 (s), 1620 (s), 1593 (s), 1575 (s), 1494 (m), 1449 (m), 1401 (s), 1334 (m), 1198 (s), 1102 (s), 980 (s), 779 (m), 732 (m), 686 (s) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = 157 (100) [$\text{M}-\text{H}^+$], 131 (46), 115 (4), 103 (37), 77 (19), 63 (2), 51 (7).

16.3 Darstellung von Chalkon **289**^[193]



In einem 10 ml-Mikrowellenvial werden unter Stickstoffatmosphäre Benzaldehyd **39** (106 mg, 1 mmol), Acetophenon **288** (120 mg, 1 mmol), Vinylacetat (86 mg, 1 mmol) und TBAFe **52** (41.2 mg, 0.1 mmol) in Cyclohexan (1 ml) bei 120 °C eine Stunde in einer Mikrowellenapparatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 5:1) gereingt. Es werden 182 mg (0.87 mmol, 87 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

$R_f = 0.50$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 56-57 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.05 – 7.99 (m, 2H), 7.81 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 7.68 – 7.37 (m, 9H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 190.6, 144.9, 138.2, 134.8, 132.8, 130.6, 129.0 (2C), 128.6 (2C), 128.5 (2C), 128.4 (2C), 122.0 ppm;

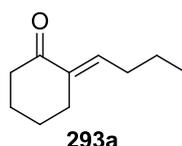
IR (ATR, neat) ν = 1663 (m), 1604 (m), 1574 (m), 1447 (m), 1334 (m), 1307 (m), 1286 (m), 1268 (m), 1206 (m), 1179 (m), 988 (m), 746 (s), 685 (s), 659 (m), 561 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) *m/z* (%) = 207 (67), 179 (16), 165 (9), 152 (2), 131 (37), 103 (37), 89 (10), 77 (100) [C₆H₅], 63 (5), 51 (35).

16.4 Darstellung von 293

In einem 10 ml-Mikrowellenvial werden unter Stickstoffatmosphäre Cyclohexanon **291** (98 mg, 1 mmol), Butyraldehyd **292** (72 mg, 1 mmol), Vinylacetat (86 mg, 1 mmol) und TBAFe **52** (41.2 mg, 0.1 mmol) in Cyclohexan (1 ml) bei 120 °C 30 Minuten in einer Mikrowellenapparatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es werden 12 mg (0.08 mmol, 8 %) an **293a** und 6 mg (0.03 mmol, 3%) an **293b** als farblose Öle erhalten.

16.4.1 (*E*)-2-Butylidencyclohexanon **293a**^[194]



R_f = 0.42 (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

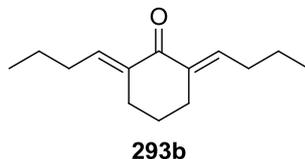
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6.63 (tt, *J* = 7.5, 2.1 Hz, 1H), 2.52 – 2.39 (m, 4H), 2.08 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.90 – 1.80 (m, 2H), 1.79 – 1.69 (m, 2H), 1.55 – 1.41 (m, 2H), 0.93 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 201.2, 139.5, 136.3, 40.1, 29.8, 26.7, 23.6, 23.3, 21.7, 13.9 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2933 (s), 2869 (s), 1967 (w), 1686 (s), 1614 (s), 1455 (m), 1412 (m), 1313 (m), 1274 (m), 1240 (m), 1141 (s), 1071 (m), 969 (m), 920 (m), 904 (m), 881 (m), 814 (m), 732 (m), 543 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 152 (80), 137 (26), 123 (20), 119 (5), 109 (57), 105 (4), 95 (89), 91 (15), 81 (63), 77 (18), 67 (100) [C_5H_7], 53 (39).

16.4.2 (2E,6E)-2,6-Dibutylidencyclohexanon 293b



R_f = 0.55 (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 6.83 (tt, J = 7.6, 1.8 Hz, 2H), 2.50 (t, J = 6.2 Hz, 4H), 2.1 (q, J = 7.4 Hz, 4H), 1.74 (m_c , 2H), 1.49 (m_c , 4H), 0.94 (t, J = 7.4 Hz, 6H);

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 189.7, 140.6 (2C), 136.0 (2C), 30.2 (2C), 26.3 (2C), 22.3, 21.8 (2C), 14.0 (2C) ppm;

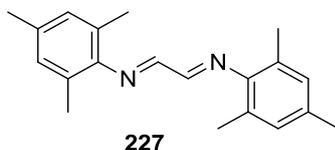
IR (ATR, neat) ν = 2959 (s), 2872 (s), 1713 (s), 1681 (s), 1623 (s), 1456 (s), 1379 (m), 1280 (s), 1170 (s), 1138 (s), 1053 (m), 971 (m), 926 (m), 900 (m), 740 (w) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 206 (100), 191 (19), 177 (44), 163 (29), 149 (37), 135 (53), 121 (31), 107 (45), 91 (61), 79 (70), 67 (47), 55 (44);

HRMS (EI) berechnet für $C_{14}H_{22}O$: 206.1671, gefunden: 206.1684.

16.5 Darstellung von SIMes· CCl_3 249

16.5.1 N,N' -Dimesitylethylendiimin 227^[195]



Mesitylamin (13.5 g, 100 mmol) wird in Methanol mit Glyoxal (40 %-ig in H_2O , 5.8 ml, 50 mmol) in Anwesenheit einiger Tropfen Ameisensäure zur Reaktion gebracht. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält 12.1 g (41.3 mmol, 83 %) eines gelben Feststoffes.

R_f = 0.70 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 157-158 °C;

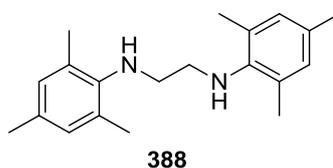
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.10 (s, 2H), 6.91 (s, 4H), 2.29 (s, 6H), 2.16 (s, 12H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 163.5 (2C), 147.4 (2C), 134.3 (2C), 129.0 (4C), 126.6 (4C), 20.7 (2C), 18.2 (4C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2912 (m), 2852 (w), 1615 (m), 1475 (m), 1374 (m), 1201 (m), 1140 (m), 1031 (m), 849 (s), 780 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) *m/z* (%) = M-H⁺ 291 (<1), 277 (100) [M-CH₃], 146 (43), 131 (20), 119 (15), 103 (5), 91 (21), 77 (12), 65 (6), 51 (3).

16.5.2 *N,N'*-Dimesitylethylendiamin **388**^[195]



Diimin **227** (2.6 g, 8.8 mmol) wird in Methanol/THF 2:3 (100 ml) gelöst und bei 0 °C Natriumborhydrid (3.3 g, 88 mmol) portionsweise zugegeben. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und nachdem sich die Lösung komplett entfärbt hat mit ges. NH₄Cl-Lösung (20 ml) gequencht. Die Reaktionsmischung wird anschließend mit Diethylether (3x20 ml) extrahiert, mit Wasser (10 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird erneut in Diethylether aufgenommen, erneut mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Man erhält 2.3 g (7.7 mmol, 88 %) eines farblosen Öls.

R_f = 0.67 (Petrolether/Ethylacetat 1:1);

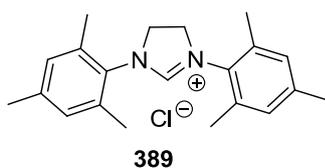
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6.83 (s, 4H), 3.18 (s, 4H), 2.29 (s, 12H), 2.23 (s, 6H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 142.9 (2C), 131.7 (2C), 129.9 (4C), 129.5 (4C), 49.1 (2C), 20.5 (2C), 18.4 (4C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3321 (w), 2916 (m), 2856 (w), 1631 (m), 1484 (s), 1440 (m), 1373 (w), 1305 (w), 1229 (m), 1156 (w), 1032 (w), 1021 (w), 852 (m), 733 (m) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) *m/z* (%) = M⁺ 296 (35), 161 (5), 148 (100) [M²⁺], 134 (5), 119 (5), 91 (3), 77 (1).

16.5.3 1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-iumchlorid (SIMes-Cl) **389**^[196]



Diamin **388** (1.7 g, 5.6 mmol), Triethylorthoformiat (2.1 g, 14.1 mmol) und Ammoniumchlorid (330 mg, 6.2 mmol) werden zusammengegeben und 90 Minuten auf 110 °C erhitzt. In dieser Zeit verfestigt sich die Reaktionsmischung. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt, Diethylether zugegeben, der Niederschlag abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Man erhält 1.7 g (5.3 mmol, 95 %) eines weißen Salzes.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.21 (s, 1H), 6.98 (s, 4H), 4.62 (s, 4H), 2.42 (s, 12H), 2.30 (s, 6H) ppm;

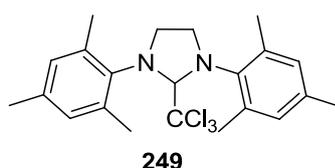
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 160.0, 140.5 (2C), 135.0 (4C), 130.2 (2C), 130.0 (4C), 52.0 (2C), 21.1 (2C), 18.0 (4C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3232 (m), 2968 (m), 2860 (m), 1625 (s), 1483 (m), 1452 (m), 1267 (s), 1218 (m), 1047 (m), 853 (m), 656 (w) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = 307 (100) [M-Cl], 162 (6), 147 (2), 131 (3), 119 (2);

HRMS (ESI) berechnet für C₂₁H₂₇N₂ (M-Cl): 307.2169, gefunden: 307.2165.

16.5.4 1,3-Dimesityl-2-(trichlormethyl)imidazolidin (SIMes-CCl₃) **249**^[197]



Pulverisiertes Natriumhydroxid (3.2 g, 80 mmol) wird in Chloroform (21 ml) suspendiert und fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird SIMes-Cl **389** (1.4 g, 4 mmol) zugegeben und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf Eiswasser (170 ml) gegossen und mit Dichlormethan (3x) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird in wenig Toluol aufgenommen und über Silicagel filtriert (Petrolether/Ethylacetat 20:1). Man erhält 1.2 g (2.8 mmol, 71 %) eines farblosen Feststoffes.

R_f = 0.71 (Petrolether/Ethylacetat 10:1);

Schmelzpunkt = 172 °C;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6.87 (s, 2H), 6.83 (s, 2H), 5.57 (s, 1H), 3.91 (m_c, 2H), 3.31 (m_c, 2H), 2.47 (s, 6H), 2.45 (s, 6H), 2.25 (s, 6H) ppm;

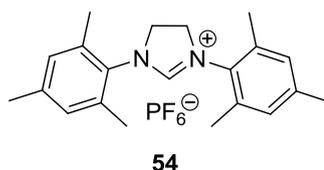
¹³C NMR (62.5 MHz, CDCl₃) δ = 141.4 (2C), 138.2 (2C), 134.8 (2C), 133.9 (2C), 129.9 (2C), 129.7 (2C), 107.9, 86.0, 51.8 (2C), 21.3 (2C), 20.7 (2C), 19.8 (2C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 2917 (m), 2859 (m), 1471 (m), 1354 (m), 1229 (s), 1189 (m), 1035 (w), 939 (w), 875 (s), 852 (s), 789 (s), 766 (s), 749 (s), 728 (s), 619 (s), 575 (s) cm⁻¹;

MS (ESI) *m/z* (%) = 389 (7), 377 (1), 353 (1), 325 (1), 307 (100) [C₂₁H₂₇N₂], 190 (1);

HRMS (ESI) berechnet für C₂₂H₂₇Cl₂N₂ (M-Cl⁻): 389.1550, gefunden: 389.1546.

16.6 Darstellung von 1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-4,5-dihydro-3H-imidazol-1-iumhexafluorophosphat (SIMes·PF₆) 54^[198]



Diamin **388** (2.3 g, 7.7 mmol), Triethylorthoformiat (2.9 g, 19.3 mmol) und Ammoniumhexafluorophosphat (1.4 g, 8.5 mmol) werden zusammengegeben und 90 Minuten auf 110 °C erhitzt. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der erhaltene Feststoff in wenig Chloroform gelöst und mit Diethylether ausgefällt. Man erhält 2.3 g (5.0 mmol, 65 %) eines weißen Salzes.

¹H NMR (CD₃CN, 500 MHz) δ = 8.10 (s, 1H), 7.08 (s, 4H), 4.40 (s, 4H), 2.34 (s, 12H), 2.31 (s, 6H) ppm;

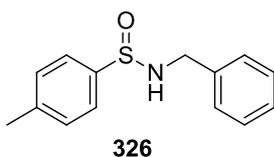
¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz) δ = 160.6, 141.7 (2C), 136.6 (4C), 131.4 (2C), 130.7 (4C), 52.2 (2C), 21.1 (2C), 17.8 (4C) ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3080 (w), 2927 (w), 1627 (m), 1483 (m), 1382 (w), 1261 (m), 1217 (w), 1152 (w), 984 (w), 824 (s) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) *m/z* (%) = 307 (100) [M-PF₆], 162 (21), 147 (3), 119 (2);

HRMS (ESI) berechnet für C₂₁H₂₇N₂: 307.2169, gefunden: 307.2164.

16.7 *N*-Benzyl-4-methylphenylsulfonamid **326**^[199]



Natriumtoluolsulfonat **81** (1.8 g, 10 mmol) wird in demin. Wasser (830 ml) gelöst und 16 %-ige Salzsäure (3.3 ml) zugegeben. Dann wird mit Diethylether extrahiert, die Extrakte über Natriumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer eingeeengt und der erhaltene weiße Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Die erhaltene Toluolsulfonsäure **325** (870 mg, 5.6 mmol) wird in 1,4-Dioxan gelöst und anschließend erst eine Lösung von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (1.3 g, 6.2 mmol) und dann Benzylamin (600 mg, 5.6 mmol) bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Dann wird über ein Silica-Pad filtriert, das Filtrat eingeeengt und durch eine Flash-Trockensäule (Gradient Petrolether/Ethylacetat 1:0 → 1:1) gereinigt. Man erhält 678 mg (3.8 mmol, 68 %) eines farblosen Feststoffes.

$R_f = 0.18$ (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

Schmelzpunkt = 80-81 °C;

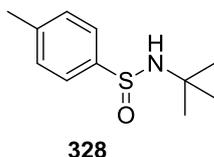
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.69 - 7.63$ (m, 2H), $7.37 - 7.26$ (m, 7H), $4.31 - 4.20$ (m, 2H), 3.91 (dd, $J = 14.8, 8.5$ Hz, 1H), 2.42 (s, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 141.4, 140.8, 137.8, 129.7$ (2C), 128.7 (2C), 128.3 (2C), $127.7, 126.0$ (2C), $44.6, 21.4$ ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3214$ (m), 3058 (w), 3032 (w), 2917 (w), 2873 (w), 1597 (w), 1495 (m), 1454 (m), 1415 (m), 1384 (m), 1085 (s), 1051 (s), 1027 (s), 1017 (s), 985 (m), 904 (w), 869 (w), 852 (w), 804 (s), 738 (s), 692 (s), 655 (s), 621 (s), 602 (s) cm⁻¹;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = $M+H^+$ 246 (28), 227 (23), 207 (2), 194 (2), 182 (2), 150 (5), 140 (17), 123 (71), 104 (73), 91 (100) [C₇H₇], 77 (80), 65 (22), 58 (3), 51 (52).

16.8 Darstellung von *N*-(*tert*-Butyl)-4-methylphenylsulfonamid **328**^[200]



Die Verbindung wurde nach einer Literaturvorschrift dargestellt.^[200]

Natriumtoluolsulfonat **81** (1.8 g, 10 mmol) wird in Diethylether (10 ml) suspendiert und Thionylchlorid (2.4 g, 20 mmol) zugegeben. Es wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel und überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wird in Diethylether (10 ml) aufgenommen und *tert*-Butylamin (1.4 g, 20 mmol) in Diethylether (10 ml) langsam bei 0 °C zugetropft. Es wird eine Stunde gerührt, der ausgefallene weiße Niederschlag abfiltriert und einige Male mit Diethylether gewaschen. Die Filtrate werden eingeeengt. Man erhält 1.0 g (4.9 mmol, 49 %) eines farblosen Öls, welches im Gefrierfach erstarrt.

$R_f = 0.20$ (Petrolether/Ethylacetat 3:1);

Schmelzpunkt = 81-82 °C;

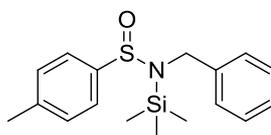
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.60 - 7.54$ (m, 2H), $7.31 - 7.25$ (m, 2H), 3.90 (s, 1H), 2.40 (s, 3H), 1.40 (s, 9H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.6$, 140.9 , 129.4 (2C), 125.6 (2C), 54.2 , 31.1 (3C), 21.3 ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3294$ (w), 3180 (m), 2972 (s), 2918 (m), 2639 (w), 1595 (w), 1477 (m), 1386 (m), 1362 (m), 1269 (m), 1229 (s), 1202 (m), 1134 (m), 1086 (s), 1032 (s), 1014 (s), 965 (s), 928 (m), 870 (m), 814 (s), 705 (m), 673 (m), 622 (m) cm^{-1} ;

MS (70 eV, EI) m/z (%) = M^+ 211 (4), 196 (11), 163 (16), 155 (2), 148 (2), 139 (100) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{OS}$], 123 (2), 107 (15), 92 (22), 77 (9), 65 (17), 57 (20).

16.9 Darstellung von *N*-Benzyl-*N*-(trimethylsilyl)-4-methylphenylsulfonamid **329**



329

n-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 1.4 ml, 3 mmol) wird zu einer Lösung von Hexamethyldisilazan (477 μl , 3 mmol) in THF (8 ml) bei 0 °C getropft. Nach 10 Minuten wird auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde gerührt. Dann wird diese Lösung zu einer Lösung von Sulfonamid **326** (492 mg, 2 mmol) in THF (8 ml) bei 0 °C getropft und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Trimethylsilylchlorid (288 μl , 3 mmol) zugegeben und weitere 15 Minuten gerührt. Dann wird mit einer ges. NH_4Cl -Lösung gequenchet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, eingeeignet und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 5:1) gereinigt. Man erhält 458 mg (1.44 mmol, 72 %) eines weißen Feststoffes.

$R_f = 0.39$ (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

Schmelzpunkt = 66-67 °C;

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.53 - 7.48$ (m, 2H), 7.29 – 7.24 (m, 2H), 7.23 – 7.16 (m, 5H), 4.13 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 3.88 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 2.39 (s, 3H), 0.19 (s, 9H) ppm;

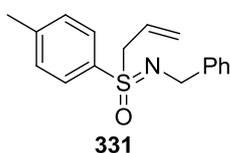
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) $\delta = 142.2$, 140.9, 139.2, 129.6 (2C), 128.6 (2C), 128.1 (2C), 126.9, 126.1 (2C), 46.4, 21.3, 0.9 (3C) ppm;

IR (ATR, neat) $\nu = 3052$ (w), 3027 (w), 2959 (w), 2920 (w), 1603 (w), 1492 (m), 1455 (m), 1248 (s), 1086 (s), 1073 (s), 1058 (s), 1007 (m), 911 (m), 842 (s), 798 (s), 763 (s), 744 (s), 700 (s), 673 (s), 613 (s), 585 (s) cm^{-1} ;

MS (ESI) m/z (%) = $\text{M} + \text{Na}^+$ 340 (100), 318 (64), 301 (8), 178 (3);

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NOSSi} + \text{Na}$: 340.1162, gefunden: 340.1164.

16.10 Darstellung von *N*-Benzyl-allyl-4-methylphenylsulfoximin 331^[201]



Sulfonamid **326** (123 mg, 0.5 mmol) wird in THF (4 ml) gelöst und 18-Krone-6 (26.4 mg, 0.1 mmol) und Natriumhydrid (60 %-ig, 20 mg, 0.5 mmol) zugegeben. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann Allylbromid **330** (73 mg, 0.6 mmol) zugegeben. Es wird weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend die Reaktionsmischung über Celite filtriert und eingeeignet. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 2:1) und semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 2:1) werden 36 mg (0.126 mmol, 25 %) eines farblosen Öls erhalten.

$R_f = 0.53$ (Petrolether/Ethylacetat 2:1);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.64 - 7.58$ (m, 2H), 7.36 – 7.20 (m, 7H), 5.78 (m_c , 1H), 5.15 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H), 5.07 (d, $J = 17.2$ Hz, 1H), 4.18 (s, 2H), 3.56 (m_c , 2H), 2.41 (s, 3H) ppm;

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 141.3, 141.0, 136.7, 134.2, 129.6 (2C), 128.8 (2C), 128.5 (2C), 127.5, 126.2 (2C), 119.0, 50.9, 50.5, 21.4 ppm;

IR (ATR, neat) ν = 3029 (w), 2917 (w), 1595 (w), 1494 (m), 1455 (m), 1360 (w), 1146 (w), 1086 (s), 1066 (s), 1027 (m), 991 (m), 921 (m), 889 (m), 812 (s), 735 (m), 698 (s), 625 (m) cm⁻¹;

MS (ESI) m/z (%) = M+Na⁺ 308 (100), 286 (6), 269 (14), 163 (6), 146 (65), 123 (2), 91 (7).

III Anhang

17 Röntgenstrukturdaten

Die Röntgenstrukturdaten der Komplexe **348**, **349**, **350**, **351**, **352**, **353**, **354** und **355** befinden sich auf der beiliegenden CD.

18 Literaturverzeichnis

- [1] J. Barr, *J. His. Med. All. Sci.* **2011**, *66*, 425-467.
- [2] M. Malveda, T. Kaelin, H. Mori, *CEH Report Sulfone Polymers*, **2009**.
- [3] N. S. Simpkins, Ed., *Sulfones in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, **1993**.
- [4] B. M. Trost, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7260-7261.
- [5] K. R. Guertin, A. S. Kende, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5369-5372.
- [6] M. Baruah, A. Boruah, D. Prajapati, J. S. Sandhu, *Synlett* **1998**, 1083-1084.
- [7] X. Sun, L. Wang, Y. Zhang, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 1785-1791.
- [8] H.-H. Li, D.-J. Dong, Y.-H. Jin, S.-K. Tian, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9501-9504.
- [9] S. Kamijo, M. Al-Masum, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 691-694.
- [10] B. M. Trost, N. R. Schmuff, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 396-405.
- [11] M. Vaultier, A. E. Louzi, S. L. Titouani, M. Soufiaoui, *Synlett* **1991**, 1991, 267-268.
- [12] M. Jegelka, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10417-10430.
- [13] M. Julia, A. Righini-Tapif, J.-N. Verpeaux, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3283-3287.
- [14] K. Deng, J. Chalker, A. Yang, T. Cohen, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3637-3640.
- [15] B. M. Trost, C. A. Merlic, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1127-1129.
- [16] B. M. Trost, N. R. Schmuff, M. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5979-5981.
- [17] T. Cuvigny, M. Julia, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 383-408.
- [18] Y. Ueno, M. Ohta, M. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, C1-C4.
- [19] B. Quiclet-Sire, S. Seguin, S. Z. Zard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2864-2866.
- [20] S. Kim, C. H. Cho, S. Kim, Y. Uenoyama, I. Ryu, *Synlett* **2005**, 3160-3162.
- [21] S. Kim, S. Kim, N. Otsuka, I. Ryu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6183-6186.
- [22] T. H. Chan, D. Labrecque, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1149-1152.
- [23] J. Clayden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2261-2262.
- [24] P. J. Kocienski, A. Bell, P. R. Blakemore, *Synlett* **2000**, 365-366.
- [25] M. Ochiai, S.-I. Tada, K. Sumi, E. Fujita, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2205-2208.
- [26] Q. Yao, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 427-430.
- [27] X. Cao, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1301-1307.
- [28] Y. Takikawa, K. Osanai, S. Sasaki, K. Shimada, *Chem. Lett.* **1987**, 1939-1942.
- [29] G. A. N. Felton, N. L. Bauld, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4841-4845.
- [30] R. V. M. Campbell, L. Crombie, D. A. R. Findley, R. W. King, G. Pattenden, D. A. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 897-913.

- [31] J. Ruano, J. Alemán, C. G. Paredes, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2683-2686.
- [32] J. Muzart, A. Riahi, J. P. Pete, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 269-279.
- [33] D. C. Meadows, J. Gervay-Hague, *Med. Res. Rev.* **2006**, *26*, 793-814.
- [34] L. K. Liu, Y. Chi, K.-Y. Jen, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 406-410.
- [35] F. G. Bordwell, R. J. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1141-1144.
- [36] V. Fiandanese, G. Marchese, F. Naso, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 5131-5134.
- [37] X. Huang, D. Duan, W. Zheng, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1958-1963.
- [38] S. Cacchi, G. Fabrizi, A. Goggiamani, L. M. Parisi, R. Bernini, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5608-5614.
- [39] Q.-L. Xu, L.-X. Dai, S.-L. You, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 800-803.
- [40] J.-B. Baudin, M. Julia, C. Rolando, J.-N. Verpeaux, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3203-3204.
- [41] N. S. Simpkins, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6951-6984.
- [42] J.-L. Fabre, M. Julia, J.-N. Verpeaux, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2469-2472.
- [43] A. K. Musser, P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3121-3131.
- [44] T. Llamas, R. Gómez Arrayás, J. Carretero, *Synthesis* **2007**, *2007*, 950-956.
- [45] R. V. C. Carr, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 853-855.
- [46] J. Morales-Sanfrutos, J. Lopez-Jaramillo, M. Ortega-Muñoz, A. Megia-Fernandez, F. Perez-Balderas, F. Hernandez-Mateo, F. Santoyo-Gonzalez, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 667-675.
- [47] J. Wu, T. Pathak, W. Tong, J.-M. Vial, G. Remaud, J. Chattopadhyaya, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6705-6722.
- [48] P. Evans, M. Leffray, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7973-7981.
- [49] P. Evans, R. J. K. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3055-3058.
- [50] M. Nielsen, C. B. Jacobsen, N. Holub, M. W. Paixão, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2668-2679.
- [51] R. Ettari, F. Bova, M. Zappalà, S. Grasso, N. Micale, *Med. Res. Rev.* **2010**, *30*, 136-167.
- [52] "<http://www.millennium-project.org/millennium/challenges.html>," **2012**.
- [53] Brundtland Commission [the World Commission on Environment and Development (WCED)], **1987**.
- [54] P. T. Anatas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [55] A. Berkessel, H. Gröger, *Asymmetric Organocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.

- [56] P. T. Anatas, R. H. Crabtree, Eds., *Handbook of Green Chemistry: Biokatalyse Vol. 3*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [57] M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [58] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [59] B. Plietker, Ed., *Iron Catalysis (Topics in Organometallic Chemistry)*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2011**.
- [60] A. Fürstner, R. Martin, H. Krause, G. Seidel, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8773-8787.
- [61] A. Fürstner, K. Majima, R. Martin, H. Krause, E. Kattnig, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1992-2004.
- [62] A. P. Dieskau, J.-M. Begouin, B. Plietker, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5291-5296.
- [63] S. Magens, B. Plietker, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3715-3721.
- [64] S. Magens, M. Ertelt, A. Jatsch, B. Plietker, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 53-56.
- [65] S. Magens, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8807-8809.
- [66] W. Hieber, K. Beutner, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1960**, *15*, 323-324.
- [67] W. Hieber, H. Beutner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *320*, 101-111.
- [68] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, New York, **1995**.
- [69] J. Roustan, J. Merour, F. Houlihan, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3721-3724.
- [70] J.-L. Roustan, M. Abedini, H. H. Baer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, C20-C22.
- [71] Y. Xu, B. Zhou, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 974-977.
- [72] B. Zhou, Y. Xu, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4419-4421.
- [73] B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1469-1473.
- [74] B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6053-6056.
- [75] R. Trivedi, J. A. Tunge, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5650-5652.
- [76] A. P. Dieskau, B. Plietker, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5544-5547.
- [77] B. Plietker, A. Dieskau, K. Möws, A. Jatsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 198-201.
- [78] A. P. Dieskau, M. S. Holzwarth, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2423-2429.
- [79] M. S. Holzwarth, W. Frey, B. Plietker, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11113-11115.
- [80] G. S. Silverman, S. Strickland, K. M. Nicholas, *Organometallics* **1986**, *5*, 2117-2124.
- [81] S. J. Ladoulis, K. M. Nicholas, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, C13-C16.

- [82] G. K. Jarugumilli, S. P. Cook, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1904-1907.
- [83] B. Plietker, A. Dieskau, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 775-787.
- [84] S. Nakanishi, S. Memita, T. Takata, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 403-412.
- [85] K. Itoh, Y. Otsuji, S. Nakanishi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5211-5214.
- [86] S. Nakanishi, M. Yasui, N. Kihara, T. Takata, *Chem. Lett.* **1999**, 843-844.
- [87] K. Itoh, S. Nakanishi, T. Takata, *Chem. Lett.* **2000**, 672-673.
- [88] G. Cardaci, A. Foffani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1808-1813.
- [89] U. Eberhardt, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1531-1534.
- [90] H. Brunner, H. Weber, I. Bernal, G. M. Reisner, *Organometallics* **1984**, *3*, 163-170.
- [91] S. Nakanishi, K. Okamoto, H. Yamaguchi, T. Takata, *Synthesis* **1998**, 1735-1741.
- [92] H. Yamaguchi, S. Nakanishi, K. Okamoto, T. Takata, *Synlett* **1997**, 722-724.
- [93] J. P. Cooksey, P. J. Kocienski, Y.-F. Li, S. Schunk, T. N. Snaddon, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3325-3336.
- [94] K. Ito, S. Nakanishi, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* **1987**, 2103-2106.
- [95] K. Itoh, S. Nakanishi, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* **1988**, 473-476.
- [96] M. Holzwarth, A. Dieskau, M. Tabassam, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7251-7255.
- [97] Y. I. M. Nilsson, P. G. Andersson, J. E. Baeckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6609-6613.
- [98] C.-R. Liu, M.-B. Li, D.-J. Cheng, C.-F. Yang, S.-K. Tian, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2543-2545.
- [99] T. Murakami, K. Furusawa, *Synthesis* **2002**, 479-482.
- [100] T. Cuvigny, M. Julia, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, C21-C24.
- [101] M. Ueda, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 92-94.
- [102] K. Inomata, T. Yamamoto, H. Kotake, *Chem. Lett.* **1981**, *10*, 1357-1360.
- [103] M. Julia, M. Nel, A. Righini, D. Uguen, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 113-120.
- [104] R. Tamura, Y. Kai, M. Kakihana, K. Hayashi, M. Tsuji, T. Nakamura, D. Oda, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4375-4385.
- [105] N. Ono, I. Hamamoto, T. Kawai, A. Kaji, R. Tamura, M. Kakihana, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 405-410.
- [106] B. M. Trost, M. G. Organ, G. A. O'Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9662-9670.
- [107] K. Hiroi, K. Makino, *Chem. Lett.* **1986**, 617-620.

- [108] H.-J. Gais, H. Eichelmann, N. Spalthoff, F. Gerhards, M. Frank, G. Raabe, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 235-248.
- [109] V. N. Tsarev, S. I. Konkin, A. A. Shyryaev, V. A. Davankov, K. N. Gavrilov, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1737-1741.
- [110] K. N. Gavrilov, S. E. Lyubimov, S. V. Zheglov, E. B. Benetsky, V. a. Davankov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *231*, 255-260.
- [111] T. Jagusch, H.-J. Gais, O. Bondarev, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2731-2736.
- [112] S. Chandrasekhar, V. Jagadeshwar, B. Saritha, C. Narsihmulu, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6506-6507.
- [113] M.-C. Liao, X.-H. Duan, Y.-M. Liang, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3469-3472.
- [114] H. Danjo, D. Tanaka, T. Hayashi, Y. Uozumi, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14341-14352.
- [115] Y. Uozumi, T. Suzuka, *Synthesis* **2008**, *2008*, 1960-1964.
- [116] G. P. Boldrini, D. Savoia, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, 97-106.
- [117] F.-X. Felpin, Y. Landais, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6441-6446.
- [118] Z.-Y. Yang, D. J. Burton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 2058-2060.
- [119] M. Jegelka, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **2008**.
- [120] R. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **2007**.
- [121] M. Jegelka, B. Plietker, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3462-3465.
- [122] W. Hieber, F. Leutert, *Naturwissenschaften* **1931**, *19*, 360-361.
- [123] W. Hieber, F. Leutert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2832-2839.
- [124] B. Wucher, M. Moser, S. A. Schumacher, F. Rominger, D. Kunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4417-4421.
- [125] J. M. Baskin, Z. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8479-8483.
- [126] H. Yamada, H. Kinoshita, K. Inomata, H. Kotake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 949-950.
- [127] N. Kuźnik, S. Krompiec, T. Bieg, S. Baj, K. Skutil, A. Chrobok, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *665*, 167-175.
- [128] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546-2558.
- [129] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222-1244.
- [130] R. N. Grass, E. K. Athanassiou, W. J. Stark, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4996-4999.
- [131] G. Lüders, E. Merker, H. Raubach, *Angew. Makromol. Chem.* **1990**, *182*, 135-151.
- [132] A. Duschek, S. F. Kirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5703-5705.

- [133] J. J. Hirner, Y. Shi, S. A. Blum, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 603-613.
- [134] C. Zhong, X. Shi, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 2999-3025.
- [135] M. Jegelka, B. Plietker, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 429-432.
- [136] I. Sataty, C. Y. Meyers, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 4161-4164.
- [137] T. Hirata, Y. Sasada, T. Ohtani, T. Asada, H. Kinoshita, H. Senda, K. Inomata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 75-96.
- [138] K. Inomata, T. Hirata, H. Suhara, H. Kinoshita, H. Kotake, H. Senda, *Chem. Lett.* **1988**, 2009-2012.
- [139] M. Reggelin, H. Weinberger, T. Heinrich, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, *1997*, 1881-1886.
- [140] M. Reggelin, T. Heinrich, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3005-3008.
- [141] S. K. Tiwari, H.-J. Gais, A. Lindenmaier, G. S. Babu, G. Raabe, L. R. Reddy, F. Köhler, M. Günter, S. Koep, V. B. R. Iska, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7360-7373.
- [142] M. Reggelin, M. Gerlach, M. Vogt, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 1011-1031.
- [143] S. Nakanishi, H. Yamaguchi, K. Okamoto, T. Takata, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 2219-2222.
- [144] H. Yamaguchi, S. Nakanishi, T. Takata, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 167-170.
- [145] S. Magens, Dissertation, Universität Stuttgart, **2012**.
- [146] R. Tanikaga, Y. Nozaki, T. Tamura, K. Aritsune, *Synthesis* **1984**, 134-135.
- [147] F. Marguet, J.-F. Cavalier, R. Verger, G. Buono, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 1671-1678.
- [148] V. K. Aggarwal, A. Mereu, *Chem. Commun.* **1999**, 2311-2312.
- [149] R. C. Larock, N. H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6315-6318.
- [150] A. Ozanne-Beaudenon, S. Quideau, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5869-5873.
- [151] J. Waser, B. Gaspar, H. Nambu, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11693-11712.
- [152] C. Morrill, G. L. Beutner, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7813-7825.
- [153] A. B. Smith, P. A. Levenberg, *Synthesis* **1981**, 567-570.
- [154] E. Ko, J. Liu, L. M. Perez, G. Lu, A. Schaefer, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *133*, 462-477.
- [155] A. Datta, G. Veeresa, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7609-7611.
- [156] F. A. Davis, J. K. Ray, S. Kasperowicz, R. M. Przeslawski, H. D. Durst, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2594-2599.
- [157] H. Dahn, V. Van Toan, M.-N. Ung-Truong, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 897-903.
- [158] B. J. Lindberg, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 2215-2234.

- [159] T. Austad, *Acta Chem. Scand. A* **1976**, *30*, 579-585.
- [160] S. E. Lopez, J. Charris, N. Urdaneta, G. Lobo, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1998**, *143*, 53-61.
- [161] M. Taguchi, N. Aikawa, K. Yoshida, M. Kitamura, G. Tsukamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2425-2430.
- [162] J. B. F. N. Engberts, G. Zuidema, B. Zwanenburg, J. Strating, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **2010**, *88*, 641-654.
- [163] Y. Ueno, A. Kojima, M. Okawara, *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 2125-2128.
- [164] K.-W. Lin, C.-H. Tsai, I.-L. Hsieh, T.-H. Yan, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1927-1930.
- [165] J. Y. Lee, Y.-T. Hong, S. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6182-6186.
- [166] J. R. Sufrin, A. J. Spiess, J. F. Karny, D. L. Kramer, R. G. Hughes Jr, R. J. Bernacki, C. W. Porter, *Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids* **1989**, *8*, 505-514.
- [167] A. G. Zhdanko, A. V. Gulevich, V. G. Nenajdenko, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4692-4702.
- [168] H. W. Pinnick, M. A. Reynolds, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 160-161.
- [169] W. L. Walton, R. B. Hughes, *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 1388-1391.
- [170] G. A. Brown, S. R. Martel, R. Wisedale, J. P. H. Charmant, N. J. Hales, C. W. G. Fishwick, T. Gallagher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1281-1289.
- [171] I. Matsuda, K. Akiyama, H. Furuta, M. Mizuta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 219-221.
- [172] N. P. Shusherina, V. S. Pilipenko, L. V. Betaneli, *J. Org. Chem. USSR* **1979**, *15*, 1140-1143.
- [173] G. A. Russell, P. Ngoviwatchai, Y. W. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4921-4927.
- [174] T. Kanai, Y. Kanagawa, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3274-3277.
- [175] D. J. Knight, P. Lin, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 2707-2713.
- [176] S. Roy, B. D. Glipta, S. Chaklanobis, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 201-208.
- [177] B. D. Gupta, S. Roy, S. Sen, *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **1985**, *24*, 1032-1034.
- [178] J. B. Baudin, G. Hareau, S. A. Julia, R. Lorne, O. Ruel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 856-878.
- [179] Z. Li, H. Jung, M. Park, M. S. Lah, S. Koo, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1913-1917.
- [180] A. E. Crease, B. D. Gupta, M. D. Johnson, E. Bialkowska, K. N. V. Duong, A. Gaudemer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 2611-2616.
- [181] X.-P. Cao, T.-L. Chan, H.-F. Chow, J. Tu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1297-1299.

- [182] I. M. Zaks, E. V. Polunin, A. M. Moiseenkov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1984**, *33*, 2564-2566.
- [183] P. L. Wylie, K. S. Prowse, M. A. Belill, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4022-4025.
- [184] J. W. Lee, C.-W. Lee, J. H. Jung, D. Y. Oh, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 279-283.
- [185] R. V. Kunakova, R. L. Gaisin, M. M. Sirazova, U. M. Dzhemilev, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1983**, *32*, 133-136.
- [186] D. Savoia, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 123-125.
- [187] M. Julia, L. Saussine, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 3443-3444.
- [188] H. A. Earl, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1273-1280.
- [189] P. Evans, P. Johnson, R. J. K. Taylor, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 1740-1754.
- [190] J. R. Henderson, M. Parvez, B. A. Keay, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3178-3181.
- [191] D. J. Knight, G. H. Whitham, J. G. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 2149-2152.
- [192] L. A. Brozek, J. D. Sieber, J. P. Morken, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 995-997.
- [193] M. N. Pennell, M. G. Unthank, P. Turner, T. D. Sheppard, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1479-1482.
- [194] I. Paterson, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4207-4219.
- [195] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168-8179.
- [196] E. M. Higgins, J. A. Sherwood, A. G. Lindsay, J. Armstrong, R. S. Massey, R. W. Alder, A. C. O'Donoghue, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1559-1561.
- [197] A. J. Arduengo III, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. V. Rasika Dias, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, R. Schmutzler, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 2348-2364.
- [198] A. Aidouni, S. Bendahou, A. Demonceau, L. Delaude, *J. Comb. Chem.* **2008**, *10*, 886-892.
- [199] M. Harmata, P. Zheng, C. Huang, M. G. Gomes, W. Ying, K.-O. Ranyanil, G. Balan, N. L. Calkins, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 683-685.
- [200] R. Kluge, H. Hocke, M. Schulz, F. Schilke, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, *149*, 179-206.
- [201] M. Harmata, R. J. Claassen, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6497-6500.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Aichwald, den