

# Eisenkatalysierte Cycloisomerisierungsreaktionen

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

vorgelegt von

**Frederik Kramm**

geboren am 08.01.1991 in Hildesheim

Hauptberichter: Prof. Dr. Bernd Plietker

Mitberichter: Prof. Dr. René Peters

Tag der mündlichen Prüfung: 20.10.2020

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

**2020**



## **Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation**

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Eisenkatalysierte Cycloisomerisierungsreaktionen“

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken wurden als solche kenntlich gemacht.

Name:                      Frederik Kramm

Unterschrift:

Datum:

Die folgende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Bernd Plietker am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart im Zeitraum von Januar 2016 bis Dezember 2019.

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. Bernd Plietker danke ich für die herzliche Integration in den Arbeitskreis, sein Vertrauen und das Überlassen dieser Arbeit. Er brachte die Projekte stets zu den richtigen Zeitpunkten mit den richtigen Ratschlägen voran und förderte mich.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. René Peters für die freundliche Übernahme des Koreferrats und Herrn Prof. Dr. Bernhard Hauer für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ich möchte mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute, kollegiale Arbeitsatmosphäre und die vielen interessanten Diskussionen bedanken. Insbesondere spreche ich Johannes Teske und Annika Röske einen großen Dank für die freundschaftliche und humorvolle Laboratmosphäre aus.

Johannes Teske, Frank Kraus, Annika Röske und Franziska Ullwer danke ich für die gründliche Durchsicht dieser Arbeit.

Vielen Dank an meinen Bachelorstudenten Daniel Auweiler sowie meinen Forschungspraktikanten Anja Benczek und Fan Yang für die wertvolle Mithilfe bei den Forschungsprojekten.

Weiterhin möchte ich mich bei der Analytikabteilung für die gewissenhafte und stets zügige Messung meiner Proben bedanken. Insbesondere danke ich Herrn Dr. Wolfgang Frey für seine Expertise und die Aufnahme von zahlreichen Röntgenkristallstrukturen. Frau Monika Carey und Frau Dr. Isabella Waldner danke ich für die stets freundliche Hilfe bei bürokratischen Hürden.

Ich bedanke mich herzlich bei dem Verband der Chemischen Industrie e.V. für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern, meinem Bruder Lukas und meinen Freunden dafür, dass sie mir stets ein verlässlicher Rückhalt sind.

Von ganzem Herzen bedanke ich mich bei meiner Pauli für ihre Liebe, ihre Geduld und ihre bedingungslose Unterstützung.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>IV</b>
<b>Abstract (Deutsch)</b> .....	<b>VII</b>
<b>Abstract (English)</b> .....	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Cycloisomerisierungen.....	1
1.2 Anfänge der Cycloisomerisierungen von Eninen (Pd, Rh) .....	2
1.3 Au-katalysierte Cycloisomerisierungen .....	4
1.4 Fe-katalysierte Cycloisomerisierungen .....	8
<b>2 Problemstellung</b> .....	<b>14</b>
<b>3 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern</b> .....	<b>15</b>
3.1 Synthese von Allenylpiperidinen .....	15
3.1.1 Optimierung der Reaktionsparameter.....	15
3.1.2 Darstellung der Eninacetate.....	18
3.1.3 Untersuchung des Substratspektrums.....	24
3.1.4 Zusammenfassung .....	27
3.2 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Enincarbonaten .....	27
3.3 Synthese von Azabicycloheptanen und -octanen .....	32
3.3.1 Arbeitshypothese .....	32
3.3.2 Optimierung der Reaktionsparameter.....	32
3.3.3 Darstellung der Eninacetate.....	35
3.3.4 Untersuchung des Substratspektrums.....	41
3.3.5 Folgeumwandlungen .....	49
3.3.6 Mechanistische Experimente.....	49
3.3.7 Zusammenfassung .....	54
3.4 <i>Wagner-Meerwein</i> -Umlagerung-gekoppelte Cycloisomerisierung von Eninestern .....	56
3.4.1 Arbeitshypothese .....	56
3.4.2 Darstellung der Eninacetate.....	57
3.4.3 Untersuchung des Substratspektrums.....	61
3.4.4 Optimierung der Reaktionsparameter.....	65

3.4.5	Darstellung der Eninester .....	70
3.4.6	Untersuchung des Substratspektrums .....	76
3.4.7	Folgeumwandlungen .....	83
3.4.8	Mechanistische Experimente .....	85
3.4.9	Cycloisomerisierung von Alkyldicyclopropan <b>383</b> .....	89
3.4.10	Zusammenfassung .....	90
<b>4</b>	<b>Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von anderen Systemen .....</b>	<b>92</b>
4.1	Alkin Aza-Prins-Cyclisierung .....	92
4.2	Aufbau von Cycloheptanen .....	97
4.3	Intramolekulare Carboalkoxylierung .....	100
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>102</b>
<b>6</b>	<b>Allgemeine Anmerkungen .....</b>	<b>106</b>
6.1	Lösungsmittel und Reagenzien .....	106
6.2	Verwendete Geräte .....	106
6.2.1	NMR-Spektroskopie .....	106
6.2.2	Massenspektrometrie .....	107
6.2.3	Infrarotspektroskopie .....	107
6.2.4	Einkristall-Röntgendiffraktometrie .....	107
6.3	Chromatographie .....	107
6.3.1	Dünnschicht- und Säulenchromatographie .....	107
6.3.2	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) .....	108
<b>7</b>	<b>Synthese des Eisenkomplexes 51 .....</b>	<b>108</b>
<b>8</b>	<b>Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern .....</b>	<b>109</b>
8.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV) .....	109
8.2	Synthese von Allenylpiperidinen .....	113
8.2.1	Darstellung der Eninacetate .....	113
8.2.2	Untersuchung des Substratspektrums .....	160
8.2.3	Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Enincarbonaten .....	174
8.3	Synthese von Azabicycloheptanen und -octanen .....	177
8.3.1	Darstellung der Eninacetate .....	177
8.3.2	Untersuchung des Substratspektrums .....	220



8.3.3	Kontrollexperimente.....	231
8.3.4	Folgeumwandlungen .....	232
8.4	<i>Wagner-Meerwein</i> -Umlagerung-gekoppelte Cycloisomerisierung von Eninestern .....	233
8.4.1	Darstellung der Eninester .....	233
8.4.2	Untersuchung des Substratspektrums.....	308
8.4.3	Kontrollexperimente.....	321
8.4.4	Folgeumwandlungen .....	323
<b>9</b>	<b>Eisenkatalysierte Cycloisomerisierungen von anderen Systemen .....</b>	<b>325</b>
9.1	Alkin <i>Aza-Prins</i> -Cyclisierung .....	325
9.1.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	325
9.1.2	Untersuchung des Substratspektrums.....	330
9.2	Aufbau von Cycloheptanen.....	333
9.2.1	Darstellungen der Ausgangsverbindungen.....	333
9.3	Intramolekulare Carboalkoxylierung .....	340
9.3.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	340
9.3.2	Eisenkatalysierte Intramolekulare Carboalkoxylierung .....	341
<b>10</b>	<b>Röntgenkristallstrukturen .....</b>	<b>343</b>
10.1	Röntgenkristallstruktur von <b>137</b> .....	343
10.2	Röntgenkristallstruktur von <b>133</b> .....	344
10.3	Röntgenkristallstruktur von <b>128</b> .....	346
10.4	Röntgenkristallstruktur von <b>134</b> .....	347
10.5	Röntgenkristallstruktur von <b>138</b> .....	349
10.6	Röntgenkristallstruktur von <b>257</b> .....	350
10.7	Röntgenkristallstruktur von <b>258</b> .....	352
10.8	Röntgenkristallstruktur von <b>418</b> .....	353
10.9	Röntgenkristallstruktur von <b>435</b> .....	355
10.10	Röntgenkristallstruktur von <b>442</b> .....	356
10.11	Röntgenkristallstruktur von <b>337</b> .....	358
10.12	Röntgenkristallstruktur von <b>497a</b> .....	359
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>361</b>

## Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
Ac <sub>2</sub> O	Essigsäureanhydrid
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
BAr <sub>4</sub> <sup>F<sup>-</sup></sup>	Tetrakis(3,5-(trifluormethyl)phenyl)borat
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
br	breit
bzw.	beziehungsweise
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center
COSY	Correlation Spectroscopy (NMR)
d	Dublett
d	Tag(e)
δ	Chemische Verschiebung
DBU	1,8-Diazabicycloundec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
1,2-DCE	1,2-Dichlorethan
demin.	demineralisiert
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIAD	Azodicarbonsäurediisopropylester
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMP	<i>Dess-Martin</i> -Periodinan
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>dr</i>	Diastereomerenverhältnis
<i>E</i>	gegenüber ( <i>trans</i> )

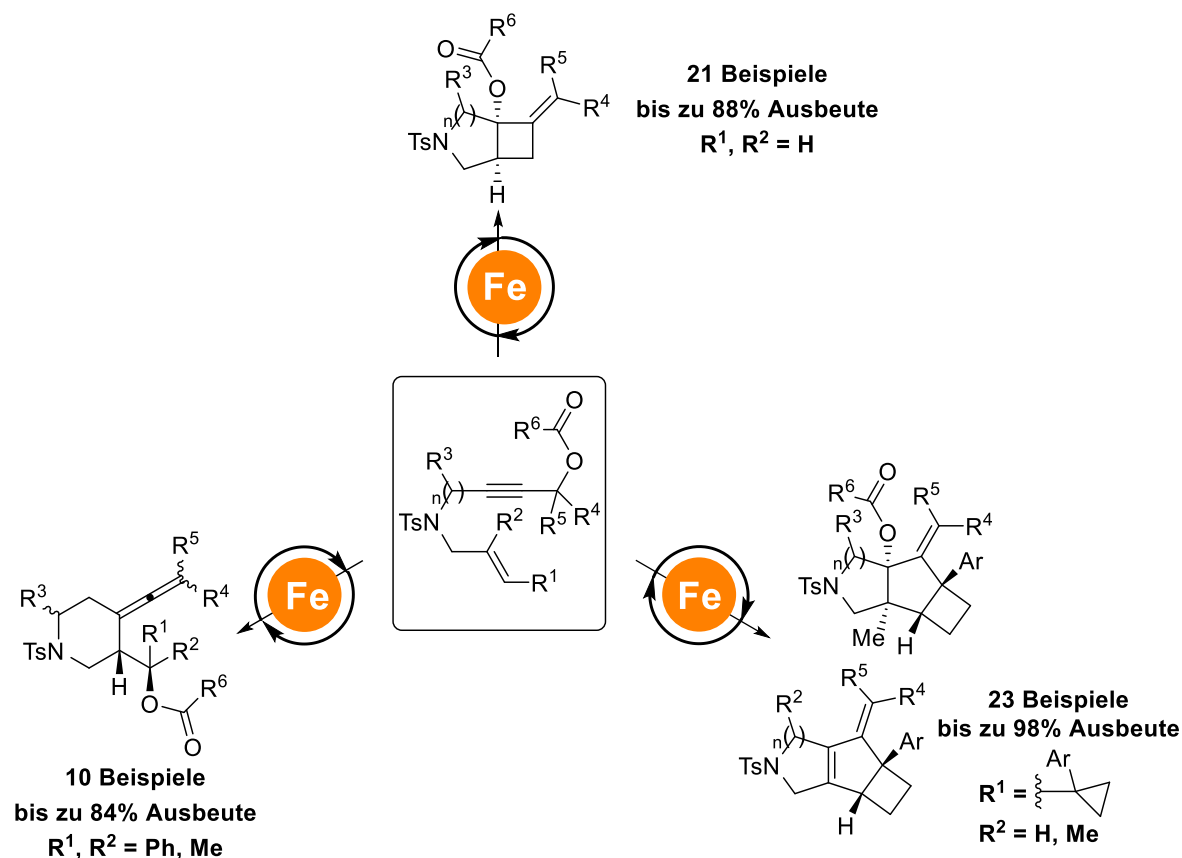
---

<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronenionisation (MS)
ESI	Elektrosprayionisation (MS)
Et	Ethyl
EWG	elektronenziehende Gruppe
[Fe] <sup>+</sup>	[Fe(CO)(NO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
gef.	gefunden
<i>gem</i>	geminal
h	Stunde(n)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
Hz	Hertz
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie
HWE	<i>Horner-Wadsworth-Emmons</i>
<i>i</i>	<i>iso</i>
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
<i>JohnPhos</i>	(2-Biphenyl)dit-butylphosphin
kat.	katalytisch
Konz.	Konzentration
LA	<i>Lewis-Säure</i>
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LG	Abgangsgruppe
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	molar
M	mega
m	Multipllett
m/z	Masse/Ladung
<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
min	Minute(n)
MOM	Methyloxymethyl
MS	Massenspektrometrie
MS	Molsieb
MTBE	Methylt-butylether

<i>n</i>	linear, normal
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NOE	Kern- <i>Overhauser</i> -Effekt
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
PG	Schutzgruppe
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Py	Pyridin
quant.	quantitativ
q	Quartett
R	undefinierter Rest
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
<i>t</i>	Zeit
<i>tert</i> / <i>t</i>	tertiär
T	Temperatur
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TBAFe	[Fe(CO) <sub>3</sub> (NO)][NBu <sub>4</sub> ]
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
Tf	Trifluormethansulfonyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TPAP	Tetra- <i>n</i> -propylammoniumperruthenat
Ts	Toluolsulfonyl
Z	zusammen ( <i>cis</i> )

## Abstract (Deutsch)

Aufbauend auf den Ergebnissen von *Teske* zur Verwendung des kationischen 16-Elektronenkomplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (**51**) in Cycloisomerisierungsreaktionen wurde in dieser Dissertation die Reaktivität des Katalysators auf weitere Substrate ausgeweitet und mit gängigen Edelmetall-Katalysatoren verglichen (Schema 1).



**Schema 1:** Zusammenfassung der wesentlichen entwickelten Fe-katalysierten Cycloisomerisierungsreaktionen von Eninestern im Rahmen der Dissertation.

Dazu wurde zunächst die von *Teske* entwickelte Cycloisomerisierung von 1,6-Eninacetaten zu Allenylpyrrolidinen und -tetrahydrofuranen auf die entsprechenden sechsgliedrigen Allenylpiperidine erweitert. Die Praktikabilität der Transformation konnte anhand von 10 Beispielen in guten Ausbeuten veranschaulicht werden. Um unter Ausnutzung des *Thorpe-Ingold*-Effekts eine gute Reaktivität zu gewährleisten, erwies sich die Einführung von Substituenten ( $R^3$ ) an der Verbrückung der Eninester als essenziell.

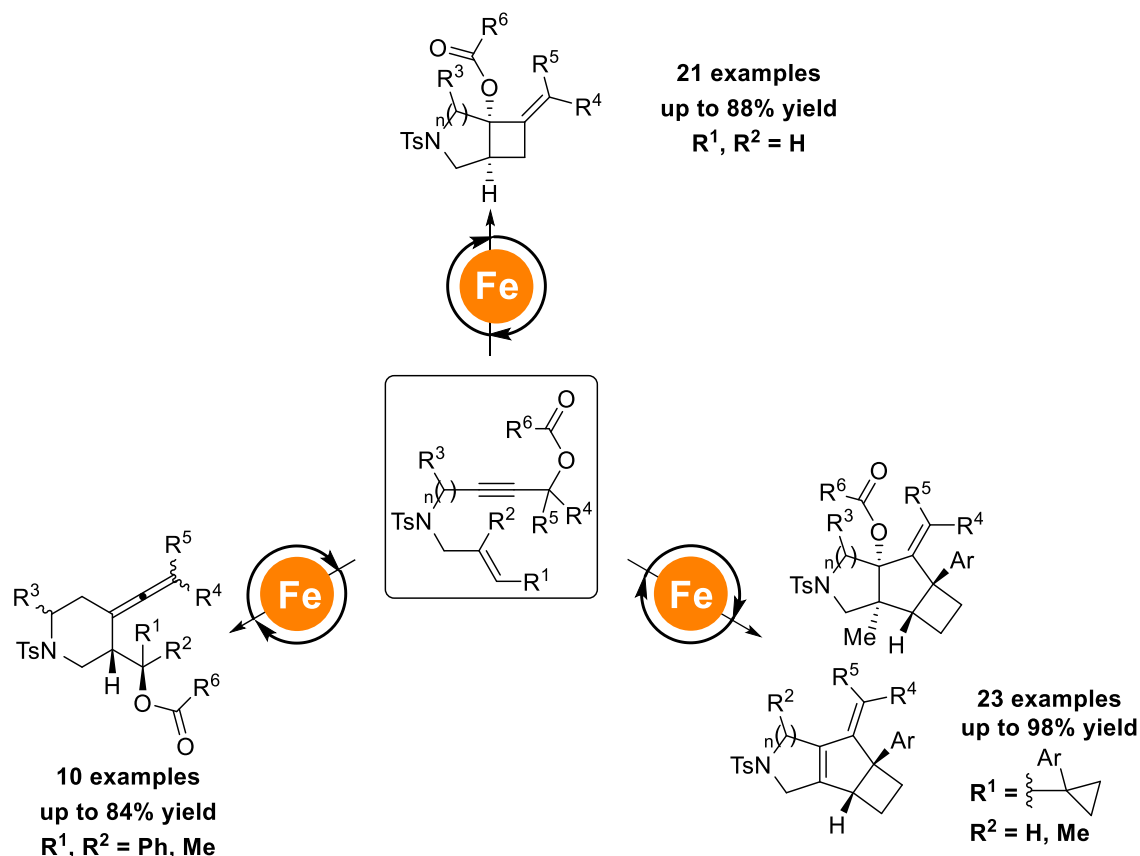
Im weiteren Verlauf konnte gezeigt werden, dass der kationische Fe-Komplex **51** ebenfalls die effiziente Cycloisomerisierung zu Azabicycloalkanen katalysiert, wenn terminale Eninester ( $R^1, R^2 = \text{H}$ ) eingesetzt werden. Diese Produktdichotomie konnte auf

sterische Effekte zurückgeführt werden und durch einen einheitlichen mechanistischen Vorschlag plausibel erklärt werden. In Zusammenarbeit mit *Teske* und *Ullwer* wurde der synthetische Nutzen der entwickelten Transformation anhand von 21 Beispielen demonstriert.

Anschließend wurden kationische Intermediate der Katalyse in Form einer *Wagner-Meerwein*-Umlagerung für Folgereaktionen synthetisch nutzbar gemacht. Dadurch konnten cyclopropyl-substituierte Eninester durch den kationischen Fe-Komplex **51** in einer ringerweiternden Cycloisomerisierung zu tricyclischen Cyclobutanen umgewandelt werden. In Kooperation mit *Ullwer* und *Zheng* konnte bei dieser Transformation erneut ein äußerst breites Substratspektrum mit exzellenten Ausbeuten demonstriert werden. In Anlehnung an die Literatur konnte ein Mechanismus postuliert werden, der die Bildung der tricyclischen Cyclobutane schlüssig erklärt.

## Abstract (English)

Following *Teske's* work on the use of the cationic 16 electron complex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO}(\text{PPh}_3)_2)[\text{BF}_4]$  (**51**) in cycloisomerization reactions the scope of this catalyst was expanded towards different substrates and its reactivity compared with common precious metal catalysts (Schema 2).



**Scheme 2:** Summary of the developed Fe-catalyzed cycloisomerizations of enyne esters.

First, the developed methodology from *Teske* for the cycloisomerization of 1,6-enyne esters to allenylpyrrolidines and -tetrahydrofuranes was expanded to the synthesis of the corresponding six-membered allenylpiperidines. Because of the *Thorpe-Ingold* effect the implementation of substituents ( $\text{R}^3$ ) on the linker unit proved to be vital for obtaining good yields of the desired products.

During these studies the formation of azabicycloalkanes as by-products was observed. Subsequently it could be shown that the formation of these products is governed by the substitution pattern of the alkene moiety. For terminal enyne esters ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ ) the cationic Fe-complex **51** could be used as a highly efficient catalyst for the synthesis of these azabicycloalkanes. Taking into account literature precedence and mechanistic studies, a

consistent mechanism was proposed that convincingly explains the formation of the azabicycloalkanes. In collaboration with *Teske* and *Ullwer* the synthetic utility of the developed protocol was showcased by converting 21 enyne esters into the corresponding azabicycloalkanes in good to excellent yields.

Afterwards, cationic intermediates of the catalysis could be utilized to couple the cycloisomerization with a *Wagner-Meerwein* rearrangement. Therefore, the cationic Fe-complex **51** effectively catalyzed the ring-expanding cycloisomerization of cyclopropyl substituted enyne esters to afford tricyclic cyclobutanes. The developed protocol showed good functional group tolerance and good to excellent yields of the desired products were obtained. A plausible mechanism accounting for the formation of the products and the observed diastereoselectivity was proposed.



# I THEORETISCHER TEIL



# 1 Einleitung

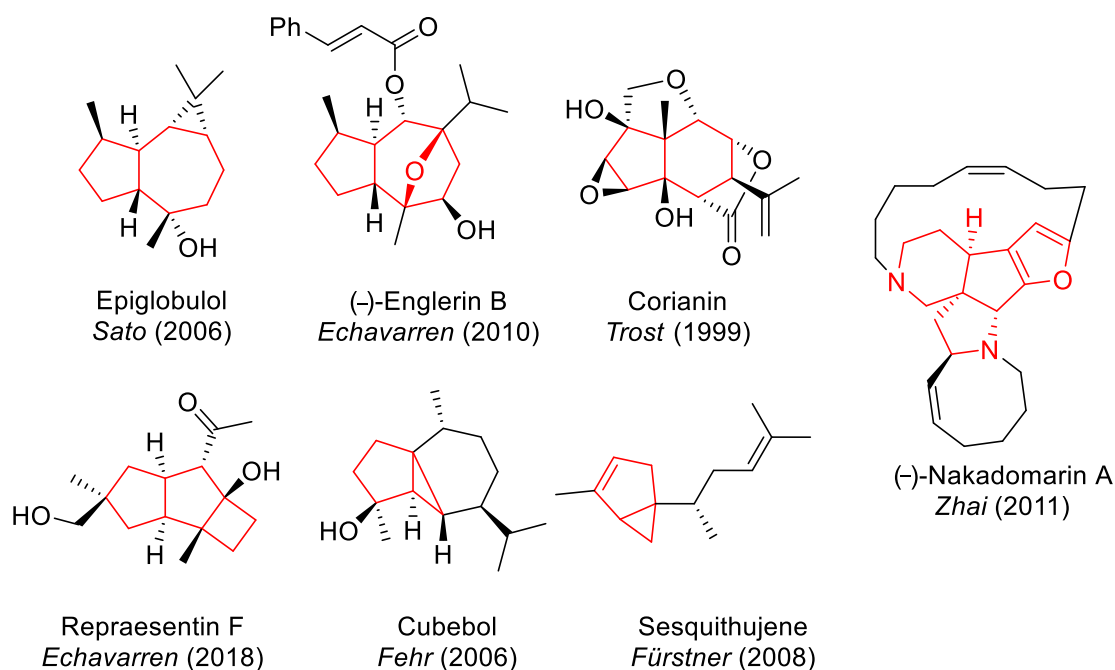
## 1.1 Cycloisomerisierungen

Organische Moleküle, welche für die chemische Industrie bedeutsam und interessant sind, weisen häufig eine äußerst komplexe strukturelle Architektur auf. Die effiziente und nachhaltige Produktion derartiger Moleküle verlangt die ständige Entwicklung von modernen, neuartigen Synthesemethoden.<sup>[1]</sup> Dabei sollten diese Methoden den sogenannten „12 Prinzipien der Grünen Chemie“ entsprechen, welche von *Anastas* und *Warner* aufgestellt wurden.<sup>[2–5]</sup>

Diese beinhalten unter anderem die Verwendung von ungefährlichen und ungiftigen Chemikalien, die Vermeidung von Abfall- und Nebenprodukten und die Implementierung von atom- und stufenökonomischen Prozessen.<sup>[6–9]</sup> Insbesondere der Einsatz von Katalysatoren kann die Nachhaltigkeit einer Synthese durch Verringerung der Reaktionszeit und -temperatur um ein Vielfaches erhöhen. Die industrielle Bedeutung von Katalysatoren wird durch die Tatsache verdeutlicht, dass 90% aller Chemikalien durch katalytische Prozesse hergestellt werden.<sup>[10]</sup>

Eine wichtige Synthesemethode, die in den letzten Jahren im Fokus der chemischen Forschung stand und die hohen Anforderungen an die moderne Chemie erfüllt, stellt der Reaktionstyp der sogenannten Cycloisomerisierung dar.<sup>[11,12]</sup> Hierbei werden einfache, (poly)ungesättigte Ausgangsverbindungen unter Knüpfung von C–C-Bindungen durch geeignete Katalysatoren in strukturell signifikant komplexere Produkte umgewandelt.

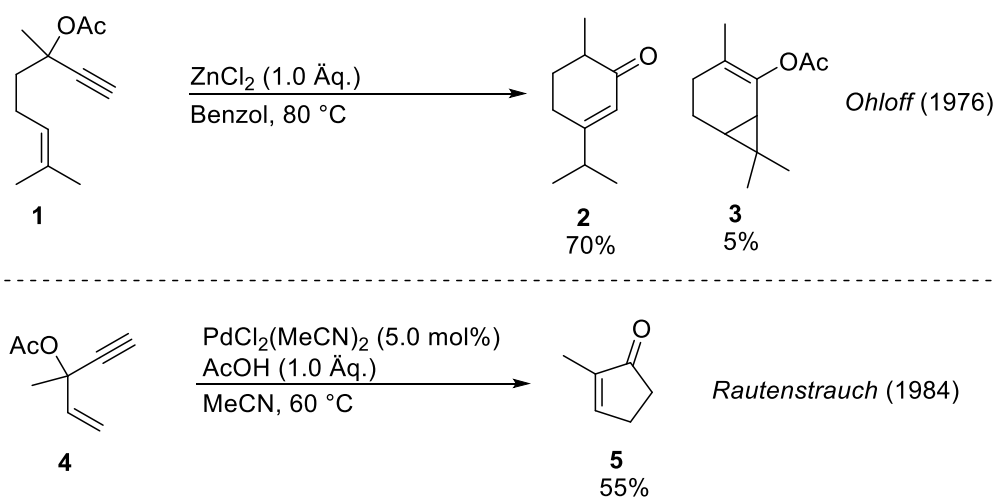
Die (heterocyclischen) Ringsysteme, die bei diesen Reaktionen gebildet werden, finden sich in zahlreichen Naturstoffen und biologisch aktiven Substanzen wieder.<sup>[13,14]</sup> Da ein vollständiger Massentransfer vom Substrat zum Produkt erfolgt, sind Cycloisomerisierungen inhärent atomökonomisch.<sup>[15]</sup> Des Weiteren zeichnen sie sich durch ausgesprochen milde Reaktionsbedingungen und hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus, was den Einsatz in zahlreichen Totalsynthesen von Naturstoffen ermöglicht.<sup>[16–18]</sup> Da bei Cycloisomerisierungen hauptsächlich definierte, homogene Metallkomplexe eingesetzt werden, können diese Reaktionen durch geeignete Wahl des Ligandensystems auch enantioselektiv durchgeführt werden.<sup>[19–21]</sup> Die Bedeutung der Cycloisomerisierung für die Organische Chemie lässt sich am besten durch die schier endlose Vielfalt der dadurch zugänglichen Strukturen verdeutlichen (Schema 3).<sup>[22–28]</sup>



**Schema 3:** Molekulare Vielfalt durch Cycloisomerisierungen. Das durch Cycloisomerisierung zugängliche Strukturmotiv ist rot markiert.

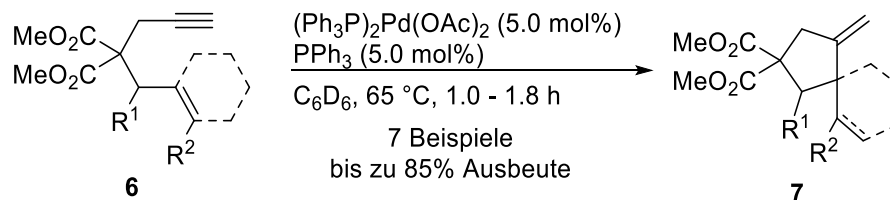
## 1.2 Anfänge der Cycloisomerisierungen von Eninen (Pd, Rh)

Eine der wegweisenden Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Cycloisomerisierungen ist auf die Chemiker *Ohloff* und *Rautenstrauch* zurückzuführen. Bereits 1976 konnte *Ohloff* zeigen, dass Propargylacetat **1** in Gegenwart stöchiometrischen Mengen  $\text{ZnCl}_2$  in Carvenon **2** umgewandelt werden kann.<sup>[29]</sup> *Rautenstrauch* demonstrierte, dass die Verwendung von Palladiumsalzen ähnliche Transformationen auch auf katalytischem Wege ermöglicht (Schema 4).<sup>[30]</sup>



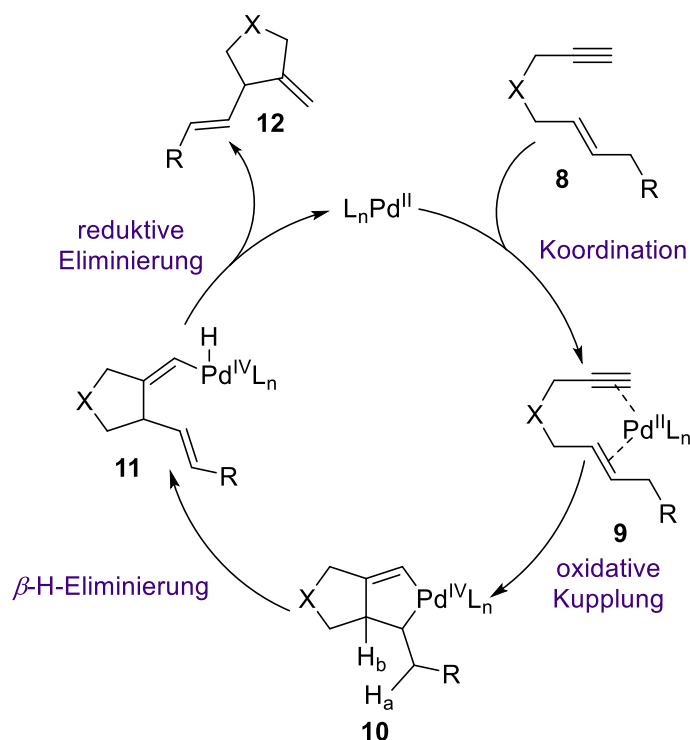
**Schema 4:** Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Cycloisomerisierungen von *Ohloff* und *Rautenstrauch*.

Palladium hatte im Allgemeinen einen bedeutenden Einfluss auf die Entwicklung von Cycloisomerisierungen. *Trost* und *Lautens* veröffentlichten 1984 die erste palladium-katalysierte *Alder-En*-artige Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen **6** zu substituierten Cyclopentanen **7** (Schema 5).<sup>[31,32]</sup>



**Schema 5:** Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen nach *Trost*.

Hierbei konnten entweder 1,3- oder 1,4-Diene erhalten werden, wobei die Regioselektivität hauptsächlich durch die stereoelektronische Natur des Substrats selbst beeinflusst wird.<sup>[33]</sup> Dass die Elektrophilie des Katalysators eine wichtige Rolle für die Reaktion spielt, wird dadurch deutlich, dass Pd(0)-Spezies keinen Umsatz zeigten. In den folgenden Jahren wurde intensiv an weiteren katalytischen Systemen und Transformationen geforscht. Die kombinierten Erkenntnisse führten zu folgendem anerkannten Mechanismus (Schema 6).<sup>[34,35]</sup>

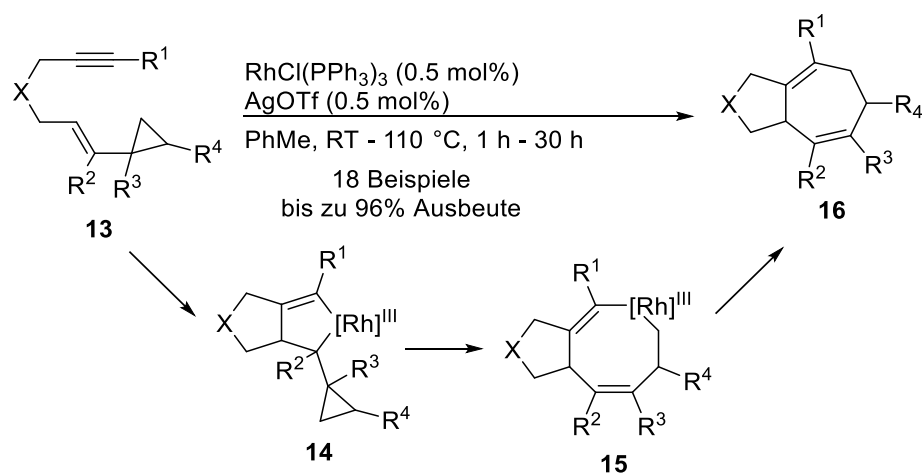


**Schema 6:** Mechanismus der Pd-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninen **8**. L = Ligand.

Die Katalyse beginnt mit der doppelten  $\pi$ -Koordination des Enins **8** an das Pd(II)-Zentrum (**9**). Oxidative Kupplung führt zur Ausbildung des Palladacyclopentens **10**. Der Vinylpalladium-Komplex **11** wird durch  $\beta$ -H-Eliminierung gebildet, von dem aus reduktive

Eliminierung schließlich das Dien **12** freisetzt und den Katalysezyklus schließt. Die Regioselektivität wird hierbei im  $\beta$ -H-Eliminierungsschritt bestimmt. Wird  $H_a$  eliminiert, wird das 1,4-Dien in Analogie zur thermischen *Alder-En*-Reaktion gebildet. Wird hingegen  $H_b$  eliminiert, folgt die Entstehung des 1,3-Diens. Sterisch anspruchsvolle, olefinische Substituenten (R) führen vermehrt zur Bildung des 1,3-Diens.<sup>[33]</sup>

Im Verlauf der 80er- und 90er-Jahre wurden weitere Metallsysteme für Cycloisomerisierungen entwickelt. Insbesondere Ruthenium<sup>[36–38]</sup> und Rhodium<sup>[39,40]</sup> erwiesen sich als effiziente Metallkatalysatoren. Auf dem Gebiet der Rhodiumkatalyse veröffentlichten *Wender*<sup>[41–44]</sup> und *Hayashi*<sup>[45]</sup> eine interessante formale [5+2]-Cycloaddition von Eninen, indem sie die Cycloisomerisierung mit der Ringöffnung von Cyclopropanen kombinierten (Schema 7).



**Schema 7:** Rh-katalysierte formale [5+2]-Cycloaddition von Eninen zu Bicyclo[5.3.0]decanen.

Der Zusatz von AgOTf bewirkt eine Aktivierung des Katalysators, ist für den Mechanismus der Reaktion jedoch nicht relevant. Später konnte gezeigt werden, dass das Dimer  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  ebenfalls verwendet werden kann und keiner vorherigen Aktivierung bedarf.<sup>[42]</sup> Es wird angenommen, dass der Mechanismus über Rhodazyklus **14** verläuft, der in einer ringöffnenden Umlagerung zu Rhodacyclooctadien **15** reagiert (Schema 7). Reduktive Eliminierung führt zur Freisetzung des Produkts **16** und zur Regeneration des aktiven Katalysators.

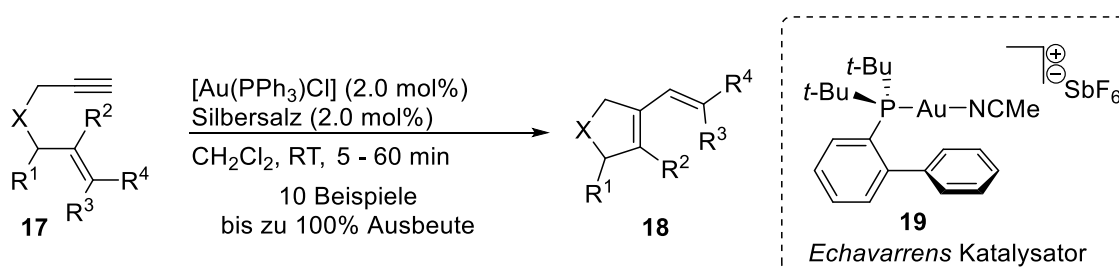
### 1.3 Au-katalysierte Cycloisomerisierungen

Gold wurde lange Zeit – aufgrund seiner Stellung als Edelmetall – für ein inertes und unreaktives Metall gehalten. Erst zum Ende des 20. Jahrhunderts wurde das chemische Potential erkannt, als wegweisende Arbeiten von *Fukuda* und *Utimoto*<sup>[46]</sup>, *Teles*<sup>[47]</sup> und *Tanaka*<sup>[48]</sup> zur Au-katalysierten Addition von Nucleophilen an Alkinen veröffentlicht wurden.

Die erste Au-katalysierte Cycloisomerisierung wurde von *Hashmi* dazu genutzt, verschiedene Alkinone in Furane und Aromaten umzuwandeln.<sup>[49,50]</sup> Seitdem hat sich die Goldkatalyse zu einem der bedeutendsten Forschungsgebiete der Organischen Chemie entwickelt.<sup>[51–56]</sup>

Au-Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus, wodurch äußerst milde Reaktionsbedingungen ermöglicht werden. Die hohe Reaktivität als  $\pi$ -Lewis-Säure gegenüber ungesättigten Verbindungen wie Eninen wird relativistischen Effekten zugeschrieben, die im Periodensystem ein Maximum bei Gold erreichen.<sup>[57,58]</sup>

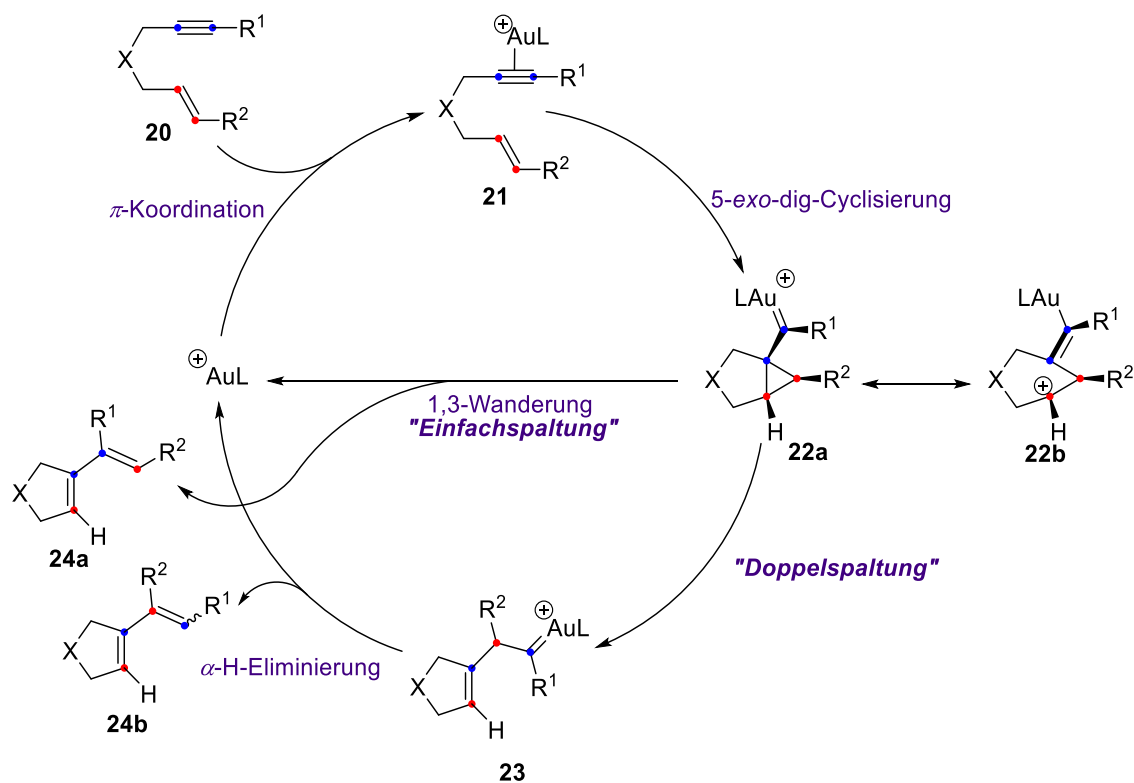
Das erste Beispiel für eine Au(I)-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen **17** wurde von *Echavarren*<sup>[59]</sup> veröffentlicht (Schema 8).



**Schema 8:** Beispiel für eine Au(I)-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen nach *Echavarren*.

Die hohe Reaktivität des Au(I)-Katalysators wird dadurch verdeutlicht, dass die cyclischen 1,3-Diene **18** bei Raumtemperatur und in sehr kurzen Reaktionszeiten erhalten werden konnten. Ein Nachteil vieler Au-Katalysatoren ist die Notwendigkeit der vorherigen Aktivierung durch Silbersalze (z.B.  $\text{AgSbF}_6$  oder  $\text{AgBF}_4$ ). Dieses Problem wurde durch die Einführung des stabilen und gleichzeitig reaktiven *Echavarrens* Katalysators **19** umgangen, der mittlerweile auch kommerziell erhältlich ist.<sup>[60,61]</sup>

Der Mechanismus der Au-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninen muss sich aufgrund der elektronischen Struktur ( $d^{10}$ ) und des bevorzugten linearen Bindungsverhältnisses<sup>[62]</sup> von Au(I)-Komplexen grundlegend von der Pd-katalysierten Cycloisomerisierung unterscheiden (Schema 6). Die wesentlichen Unterschiede bestehen darin, dass eine doppelte  $\pi$ -Koordination von Alkin und Alken nicht möglich ist sowie eine oxidative Addition an Au(I)-Komplexen mit einer sehr hohen energetischen Barriere verbunden ist.<sup>[63]</sup> Verschiedene mechanistische Studien und DFT-Rechnungen führten zu folgendem Mechanismus der Au(I)-katalysierten Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen (Schema 9).<sup>[54,64,65]</sup>

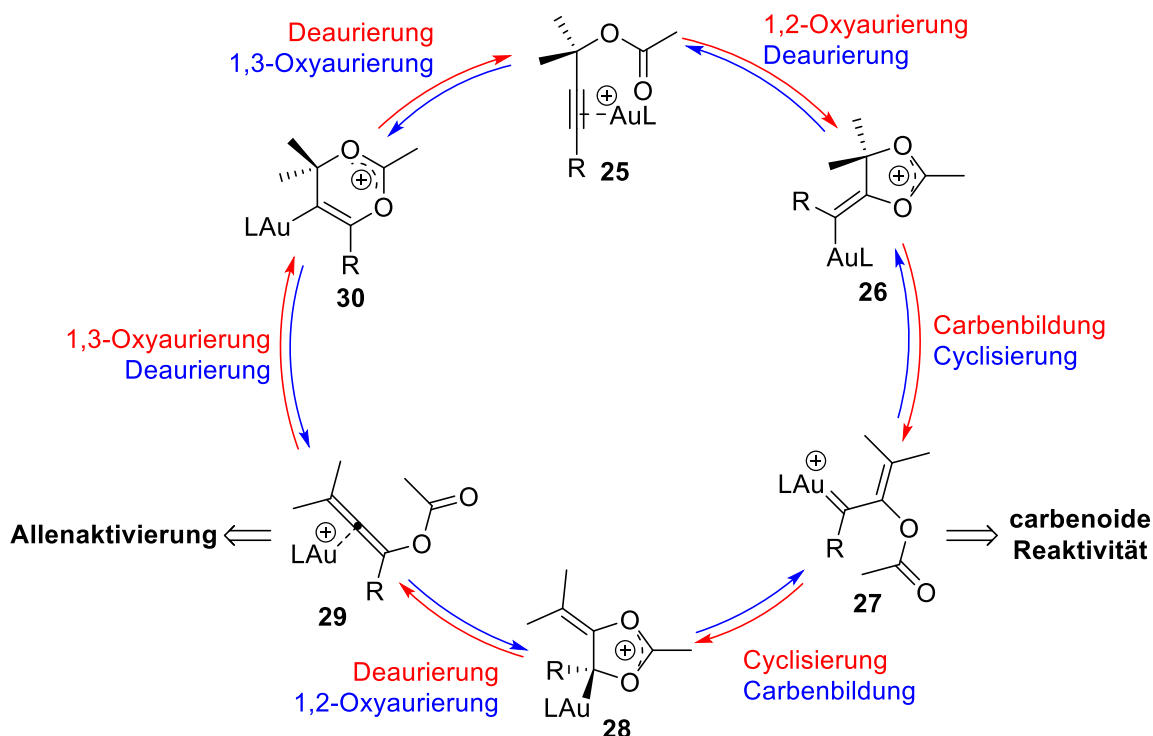


**Schema 9:** Mechanismus der Au(I)-katalysierten Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen **20**. Die Möglichkeit einer 6-endo-dig-Cyclisierung besteht ebenfalls. L = Ligand.<sup>[66]</sup>

Die Katalyse beginnt mit der  $\pi$ -Koordination des Au(I)-Komplexes an das Alkin (**21**). Eine 5-exo-dig-Cyclisierung liefert das Cyclopropyl-Gold-Carben **22a**, dessen mesomere Form **22b** die Bindungsgeometrie etwas besser beschreibt.<sup>[67]</sup> Von diesem Intermediat stehen zwei unterschiedliche mechanistische Abläufe zur Verfügung. Bei dem „Einfachspaltungs“-Mechanismus (single cleavage) wird unter dem Bruch einer Bindung durch 1,3-suprafaciale Wanderung in einem Schritt das Dien **24a** freigesetzt. Bei dem „Doppelspaltungs“-Mechanismus (double cleavage) hingegen wird durch den Bruch zweier Bindungen zunächst Goldcarben **23** gebildet, welches in einer  $\alpha$ -H-Eliminierung/Deaurierung das Dien **24b** freisetzt und den Au(I)-Katalysator regeneriert. Welcher der beiden Wege operativ ist, hängt von den elektronischen und sterischen Eigenschaften des Substrats sowie der Wahl des Katalysators ab.<sup>[64]</sup>

Neben Eninen haben sich insbesondere Eninester als wertvolle Substrate in Au-katalysierten Cycloisomerisierungen bewährt, da sie vielfältige neue Struktur motive zugänglich machen.<sup>[54]</sup> Mechanistisch betrachtet liegen Au-katalysierte Reaktionen von Eninestern dem sogenannten „Goldenen Karussell“ zugrunde, welches von *Cavallo*, *Nolan*, *Fensterbank* und *Malacria* entwickelt wurde (Schema 10).<sup>[68]</sup>

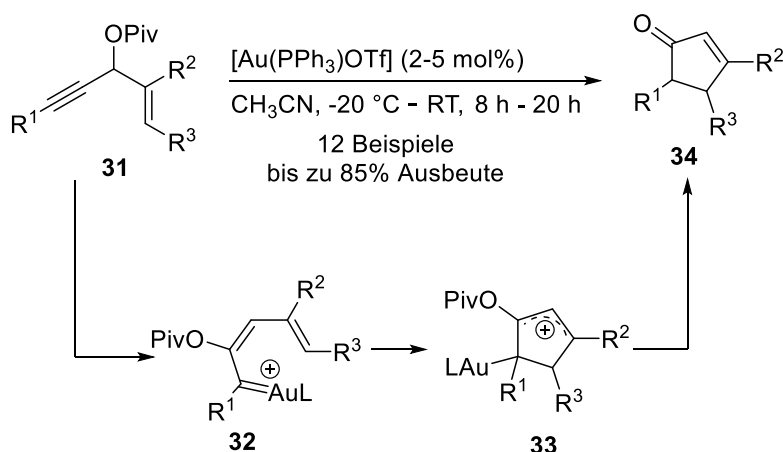




**Schema 10:** "Goldenes Karussell".

Ausgehend von Propargylacetat **25** kann entweder eine 1,2- (**26**) oder ein 1,3-Verschiebung (**30**) des Esters erfolgen. Von dem exocyclischen Intermediat **26** kann das Goldcarben **27** gebildet werden, von dem eine carbenoide Reaktivität ausgeht. Durch Umlagerung und Deaurierung kann das endocyclische Intermediat **30** in das Allen **29** überführt werden, welches Reaktionspfade auf Basis einer Allenaktivierung eröffnet. DFT-Kalkulationen zeigten, dass alle in Schema 10 aufgeführten Zwischenstufen im dynamischen, schnellen Gleichgewicht miteinander stehen.<sup>[68]</sup>

Eine Anwendung der Cycloisomerisierung von Eninestern stellt die Synthese von 2-Cyclopentenonen dar, welche von *Toste* im Jahr 2005 veröffentlicht wurde (Schema 11).<sup>[68]</sup> Hierbei wurde auf die Vorarbeiten zur Pd-katalysierten *Rautenstrauch*-Umlagerung (Schema 4) zurückgegriffen. Die Cyclopentenone **34** konnten in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Die sehr milden Reaktionsbedingungen von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ermöglichten es, bei der Verwendung von enantiomerenreinen Substraten einen kompletten Chiralitätstransfer zu gewährleisten. Nach dem Mechanismus des „Goldenen Karussells“ (Schema 10) verläuft die Reaktion über Goldcarben **32**, welches in einer formalen  $4\pi$ -elektrocyclischen *Nazarov*-Reaktion die Cyclopentene **33** generiert. Die finalen Produkte **34** werden nach anschließender Hydrolyse gebildet.



**Schema 11:** Au-katalysierte *Rautenstrauch-Umlagerung* nach *Toste*.

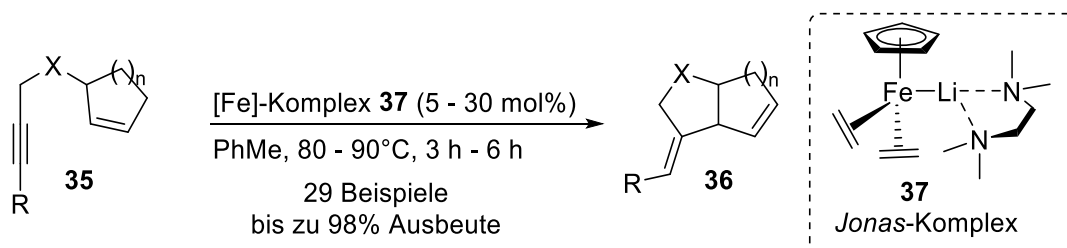
## 1.4 Fe-katalysierte Cycloisomerisierungen

Während die heterogene Fe-Katalyse für die Entwicklung der wohl wichtigsten großtechnischen chemischen Prozesse wie dem *Haber-Bosch*-Verfahren oder der *Fischer-Tropsch*-Synthese gesorgt hat<sup>[68]</sup>, wird das Gebiet der homogenen Katalyse weiterhin durch Edelmetalle wie Palladium, Platin, Rhodium, Iridium oder Ruthenium dominiert.<sup>[68]</sup> Seit Beginn des 21. Jahrhunderts hat die Forschung an homogenen, Fe-katalysierten Reaktionen jedoch stark zugenommen, was an dem exponentiellen Anstieg an Publikationen sichtbar ist.<sup>[69–72]</sup> Die Gründe für das zunehmende Interesse sind vielfältig:

- Eisen ist nach Aluminium das zweithäufigste Metall in der Erdkruste und damit deutlich günstiger als Edelmetalle. Beispielsweise liegt der Kilopreis für Gold ungefähr 50000-mal höher als für Eisen.<sup>[73]</sup>
- Eisenkomplexe sind in vielen biologischen Prozessen involviert und werden daher als nicht besonders toxisch eingestuft.<sup>[74]</sup> Während für die meisten Übergangsmetalle Höchstspuren von  $\leq 10$  ppm in Arzneimitteln gelten, gelten 1300 ppm Eisen noch als akzeptabel.<sup>[75]</sup> Jedoch ist die Annahme einer verringerten Toxizität bei Verwendung von nicht-natürlichen Eisen-Komplexen kritisch zu hinterfragen.
- Da Eisen eine Vielzahl von Oxidationsstufen zur Verfügung steht (-II bis +VI), kann es sowohl für Oxidations- sowie Reduktionsreaktionen eingesetzt werden.<sup>[74]</sup>
- Die *Lewis*-Acidität von Eisenkomplexen kann durch die Wahl der Oxidationsstufe und Liganden optimal auf die jeweilige Reaktion abgestimmt werden.<sup>[71]</sup>

Auf dem Gebiet der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung gab es bis zu Beginn des 21. Jahrhunderts nur wenige Beispiele.<sup>[76–79]</sup> Die erste Cycloisomerisierung von Eninen wurde 2005

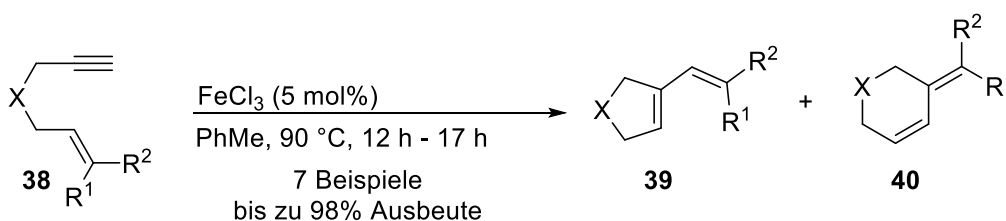
von *Fürstner* unter Verwendung des „Jonas-Komplexes“<sup>[80]</sup> (**37**) beschrieben (Schema 12).<sup>[81,82]</sup>



**Schema 12:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen mit dem *Jonas*-Komplex (**37**).

Hierbei handelt es sich um einen niedervalenten Fe(0)-Komplex, der durch Bindung zweier Ethyleneinheiten bestens für die Pd-, Ru- und Rh-artige Cycloisomerisierung geeignet ist. In der Tat konnte die Gruppe um *Fürstner* durch verschiedene Experimente zeigen, dass der Mechanismus der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninen mit dem *Jonas*-Komplex dem in Schema 6 gezeigten Pd-katalysierten Mechanismus ähnelt.<sup>[81]</sup>

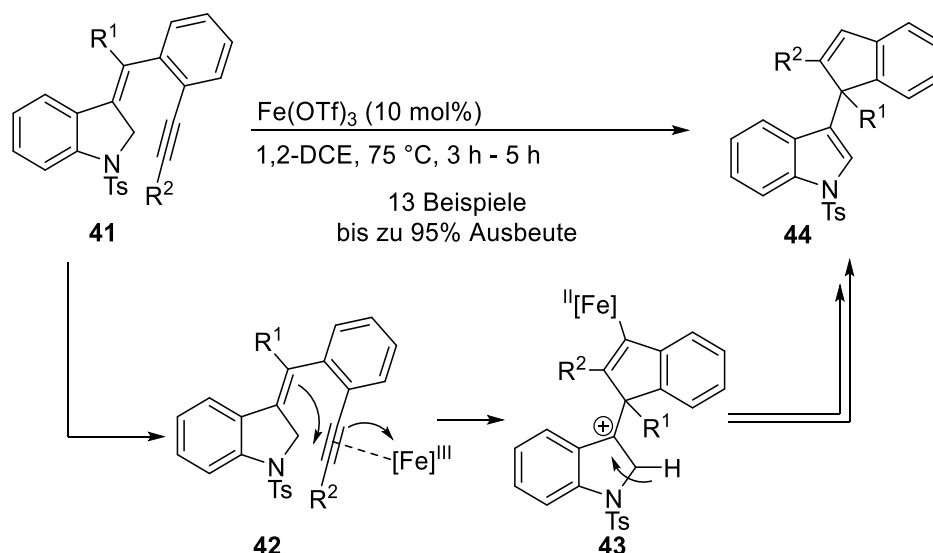
Auch einfache, elektrophile Fe(III)-Salze wurden für die Cycloisomerisierung von Eninen genutzt. So konnte *Echavarren* zeigen, dass FeCl<sub>3</sub> eine goldartige Cycloisomerisierung von Eninen zu Cyclopenten oder Cyclohexenen ermöglicht (Schema 13).<sup>[60]</sup>



**Schema 13:** FeCl<sub>3</sub>-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen.

Die Selektivität zwischen Exo- und Endocyclisierung hängt hierbei von der Art des Linkers X ab. So wurde für X = NTs bevorzugt Cyclohexen **40** gebildet. Die Anwendbarkeit dieser Katalyse ist jedoch durch fehlende Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen limitiert.

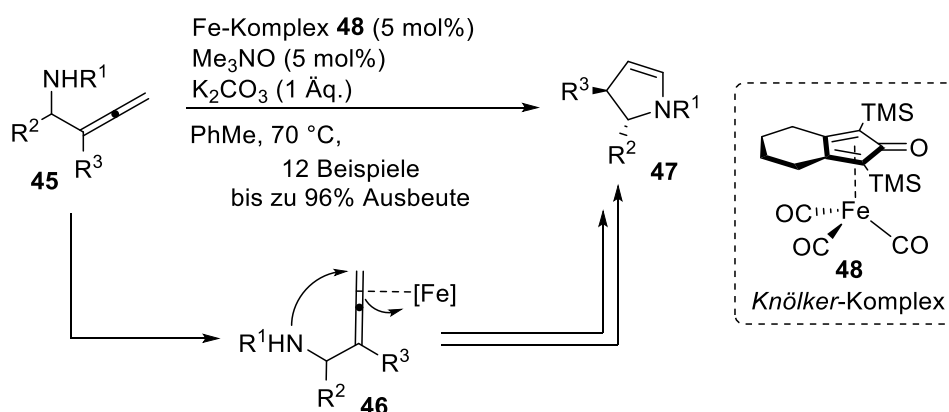
Außerdem konnte die Fe(III)-katalysierte Cycloisomerisierung von 1,5-Eninen **41** für die Synthese von 3-(1-Indenyl)indolen **44** genutzt werden (Schema 14).<sup>[83]</sup>



**Schema 14:**  $\text{Fe(OTf)}_3$ -katalysierte Cycloisomerisierung von 1,5-Eninen.

Hierbei aktiviert  $\text{Fe(OTf)}_3$  ähnlich wie Au(I) (Schema 9) die  $\pi$ -Bindung des Alkins (**42**), um so den nukleophilen Angriff des Alkens zu ermöglichen (**43**). Protodeferrierung liefert die Produkte **44**. Aufgrund der Tatsache, dass Fe(III)-Salze jedoch bereits mit geringen Mengen Wassers (z.B. aus der Hydrathülle der Salze) HCl bildet, kann in Reaktionen unter Verwendung von Fe(III)-Salzen eine einfache Brønsted-Säure-Katalyse in vielen Fällen nicht ausgeschlossen werden.<sup>[84]</sup>

Das Problem der verdeckten Brønsted-Säure-Katalyse kann durch Verwendung definierter Fe-Komplexe umgangen werden. So wurde die  $\pi$ -Lewis-Acidität von Fe(0)-Komplexen kürzlich von *Bäckvall* für die Cycloisomerisierung von  $\alpha$ -Allenylsulfonamiden **45** genutzt (Schema 15).<sup>[85]</sup>



**Schema 15:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von  $\alpha$ -Allenylsulfonamiden **45** zu 2,3-Dihydropyrrolen **47**.

Der aktive Katalysator wurde ausgehend vom *Knölker*-Komplex (**48**) durch Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{NO}$  erhalten. Dadurch wurde eine freie Koordinationsstelle generiert, welche zur

Aktivierung des Allens (**46**) nötig ist. Bei disubstituierten Substraten wurde eine ausgezeichnete Diastereoselektivität (*dr* bis zu 98%) beobachtet, welche durch DFT-Rechnungen mechanistisch erklärt werden konnte.

Die edelmetallartige Cycloisomerisierung von Eninen durch Eisen ist jedoch nach wie vor ein weitgehend unerforschtes Gebiet. Deshalb suchten *Plietker* und *Teske* nach geeigneten Fe-Katalysatoren, die vergleichbare Aktivitäten zu Edelmetallen aufweisen.<sup>[86]</sup> Im Jahr 2016 konnten sie zeigen, dass der kationische Fe(0)-Nitrosyl-Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (**51**) ein effektiver Katalysator für die Cycloisomerisierung von Eninestern **49** zu Allenylpyrrolidinen und -tetrahydrofuranen **50** ist (Schema 16).<sup>[87]</sup>



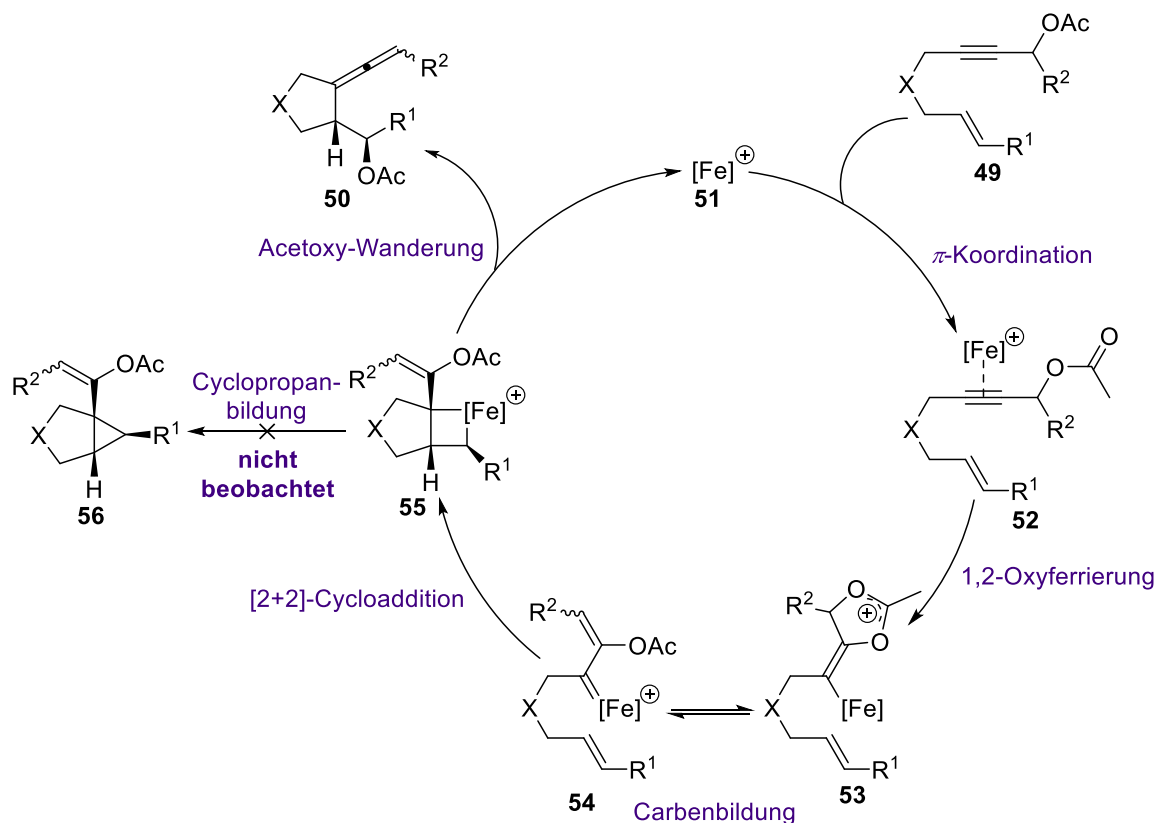
**Schema 16:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern nach *Plietker* und *Teske*.

Hierbei wurden die Produkte in sehr guten Ausbeuten und exklusiver Diastereoselektivität gebildet. Aufgrund seiner elektronischen Struktur kann der erstmals von *Roustan*<sup>[88–90]</sup> beschriebene Fe-Komplex **51** wichtige Eigenschaften von Goldkatalysatoren wiedergeben:

- Als ungesättigter 16-Elektronenkomplex weist **51** eine freie Koordinationsstelle auf, die analog zu Au(I)-Komplexen zur Koordination des Substrats dienen kann.
- Wie Au(I) kann auch **51** aufgrund seiner elektronischen Struktur als weiche  $\pi$ -Lewis-Säure betrachtet werden. Der redoxaktive Nitrosyl-Ligand hat sich hierbei im verwandten  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$  Komplex als entscheidend erwiesen.<sup>[91,92]</sup>
- Durch die Manipulation des Ligandensystems können die elektronischen Eigenschaften von **51** auf die jeweilige Katalyse abgestimmt werden. Im Prinzip sollten somit auch enantioselektive Katalysen möglich sein.

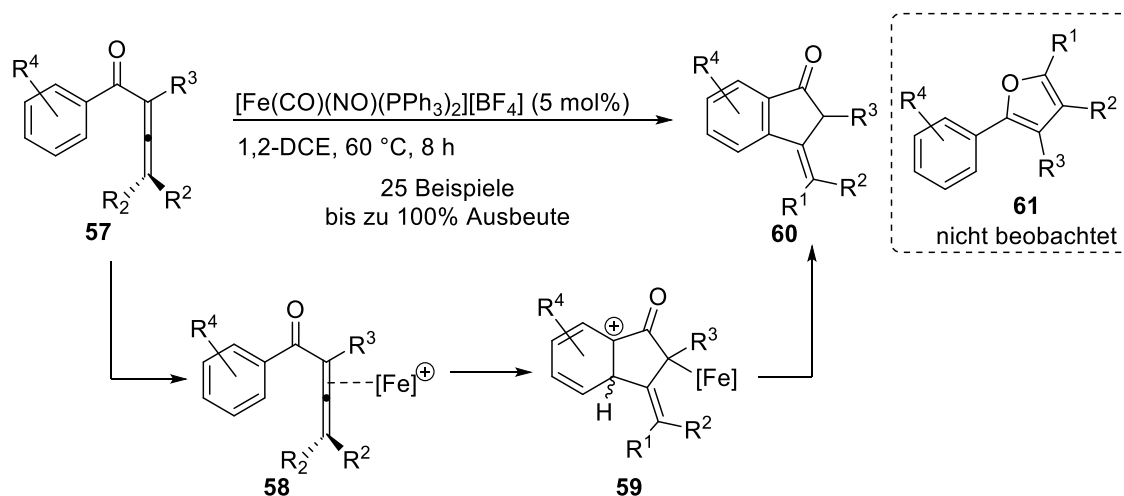
Diese Ähnlichkeit gegenüber Goldkomplexen schlägt sich auch in dem postulierten Mechanismus nieder (Schema 17). Analog zu dem „Goldenen Karussell“ (Schema 10) kann sich nach Aktivierung des Alkins durch  $\pi$ -Koordination und 1,2-Oxyferrierung das Fe-Carben **54** ausbilden. Nach [2+2]-Cycloaddition könnte Ferracyclobutan **55** gebildet werden, von dem aus durch Acetoxy-Wanderung das Allen **50** freigesetzt werden kann. Die für Au-katalysierte Cycloisomerisierungen üblichen Bicyclo[3.1.0]hexane **56** konnten für die analoge Fe-katalysierte nicht beobachtet werden. Deuteriummarkierungsstudien legten nahe, dass die

Acetoxy-Wanderung intramolekular verläuft, was die mechanistische Hypothese weiter untermauert.<sup>[87]</sup>



**Schema 17:** Postulierter Mechanismus der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern **49** nach *Plietker* und *Teske*.

In weiteren Studien konnte *Teske* dem kationischen Fe-Komplex **51** weitere edelmetallartige Reaktivität nachweisen, indem die Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen **57** zu 3-Aryliden-indan-1-onen **60** untersucht wurde (Schema 18).<sup>[93]</sup>



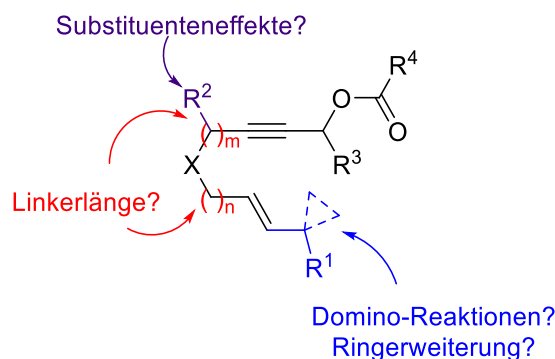
**Schema 18:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen **57** nach *Teske*.

Der Mechanismus dieser Reaktion konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. Es wird jedoch angenommen, dass der Fe-Komplex zunächst eine  $\pi$ -Koordination an das Allen eingeht und es so aktiviert (**58**). Dadurch wird eine *Nazarov*-artige Cyclisierung (**59**) ermöglicht, bei der kationische Intermediate durch den Fe-Komplex stabilisiert werden. Durch Vergleich mit Edelmetallen konnte gezeigt werden, dass der Fe-Komplex in diesem Falle eine ähnliche Reaktivität wie  $\text{AgBF}_4$  aufwies. Die Verwendung von Au(I)-Komplexen hingegen führte zur bevorzugten Bildung des Furans **61**.

## 2 Problemstellung

Obwohl das Interesse für die Anwendung von günstigen Metallen in der homogenen Katalyse stark gestiegen ist, wird der Großteil an Cycloisomerisierungsreaktionen immer noch durch Edelmetalle katalysiert (siehe Einleitung). Daher ist die vorrangige Zielsetzung dieser Arbeit die Entwicklung von neuartigen, Fe-katalysierten Cycloisomerisierungen zum Aufbau von komplexen molekularen Strukturen.

Aufbauend auf den Arbeiten von *Teske* zur Verwendung des kationischen Eisenkomplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (**51**) für die Cycloisomerisierung von Eninestern zu Allenylpyrrolidinen und -tetrahydrofuranen (Schema 16) soll zunächst das Substratspektrum dieser Transformation auf die Bildung der analogen, sechsgliedrigen Ringsysteme erweitert werden. Dieses konnte bisher nur anhand eines Beispiels in mäßiger Ausbeute realisiert werden.<sup>[86]</sup> Dazu soll der Einfluss der Linkerlänge auf die Katalyse untersucht werden (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Stellschrauben des Substrats für weiterführende Cycloisomerisierungen.

In diesem Sinne soll ebenfalls analysiert werden, ob die Einführung von Substituenten R<sup>2</sup> durch stereoelektronische Effekte die Cycloisomerisierung begünstigen kann.

Weiterhin soll gezeigt werden, dass durch die gezielte Einführung von Substituenten am Alken die Cycloisomerisierung mit neuartigen Domino-Reaktionen<sup>[94,95]</sup> gekoppelt werden kann. Dies würde den synthetischen Nutzen durch den Aufbau von komplexeren Molekülen noch weiter steigern. Hierzu soll untersucht werden, ob kationische Zwischenstufen dazu genutzt werden können, um beispielsweise Ringerweiterungsreaktionen von Cyclopropanen zu ermöglichen. Die Reaktivität des kationischen Fe-Komplexes **51** wird hierbei mit gängigen Edelmetall-Katalysatoren verglichen, um Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Mechanismen zu ziehen.

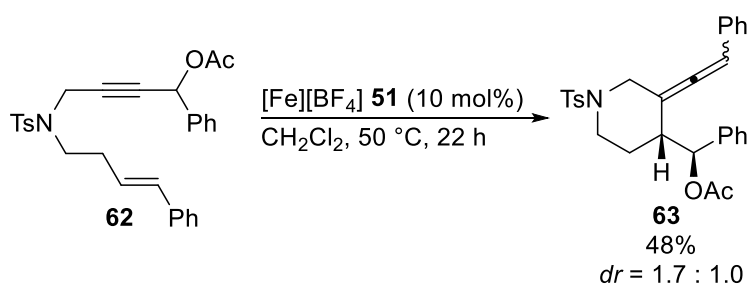


## 3 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern

### 3.1 Synthese von Allenylpiperidinen

#### 3.1.1 Optimierung der Reaktionsparameter

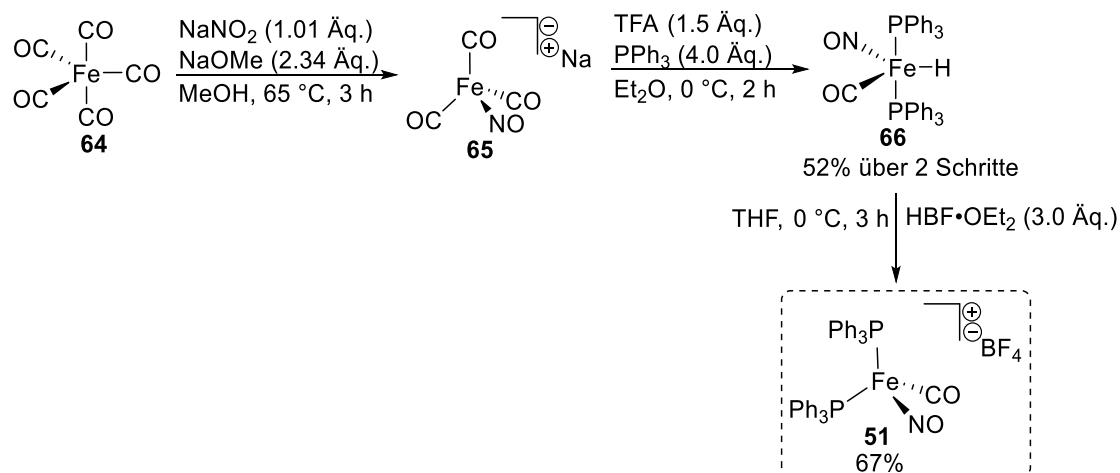
Die initiale Zielsetzung der Arbeit war die Optimierung der von *Teske* beschriebenen Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern zu den analogen, sechsgliedrigen Ringsystemen. Dies konnte bisher nur anhand von Eninacetat **62** von *Teske* demonstriert werden, welches durch katalytische Umsetzung mit dem kationischen Fe-Komplex **51** in mäßiger Ausbeute von 48% in Allenylpiperidin **63** umgewandelt werden konnte (Schema 19).<sup>[86]</sup>



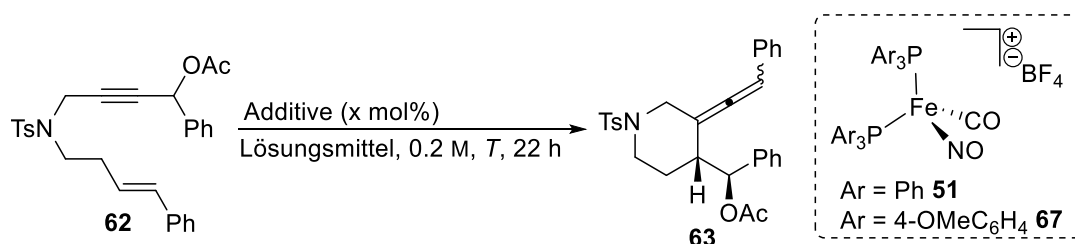
**Schema 19:** Einziges Beispiel für die Fe-katalysierte Cycloisomerisierung zu Allenylpiperidin **63** von *Teske*.

Dahingehend wurde zunächst versucht, die Ausbeute dieser Reaktion durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen zu erhöhen.

Der dafür nötige kationische Fe-Komplex **51** wurde dabei nach der ursprünglich von *Roustan*<sup>[88–90]</sup> publizierten und von *Teske*<sup>[86]</sup> optimierten Syntheseroute hergestellt (Schema 20). Dazu wurde  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (**64**) mit  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{NaOMe}$  umgesetzt, um das Natriumsalz des Ferrats  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$  (**65**) zu erhalten. Dieses wurde nach intensiver Trocknung im Hochvakuum durch Zugabe von TFA und  $\text{PPh}_3$  direkt zum Eisenhydrid-Katalysator **66** in 52% Ausbeute umgewandelt. Die durch Protonierung mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  induzierte  $\text{H}_2$ -Extrusion lieferte letztendlich den kationischen Fe-Komplex **51** als gelbes Pulver in 67% Ausbeute.

**Schema 20:** Synthese des kationischen Fe-Komplexes **51**.

Mit dem hergestellten Fe-Katalysator **51** wurde der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter wie Additive, Lösungsmittel und Temperatur untersucht (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Optimierung der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung zu Piperidin **63**.

Eintrag	Additive	Lösungsmittel	$T / ^\circ\text{C}$	Ausbeute <sup>a)</sup> <b>63</b>
1	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	47%
2 <sup>b)</sup>	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>67</b> (10 mol%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	45%
3 <sup>b)</sup>	[Fe(CO)(NO(dppf))[BF <sub>4</sub> ] ( <b>68</b> ) (10 mol%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	44%
4	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	25%
5	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	7%
6	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	60	32%
7	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	1,2-DCE	80	20%
8 <sup>c)</sup>	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	1,2-DCE	100	20%

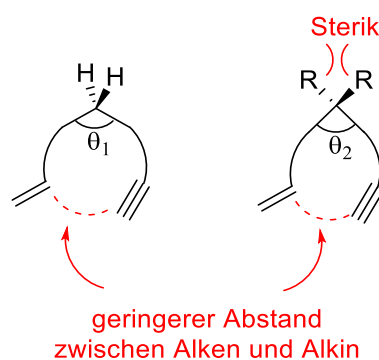
9	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	1,2-DCE	50	45%
10	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	CHCl <sub>3</sub>	50	39%
11	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	CCl <sub>4</sub>	50	17%
12	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	THF	50	0%
13	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	Et <sub>2</sub> O	50	0%
14	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	MTBE	50	0%
15	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	Aceton	50	0%
16	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	PhMe	50	11%
17	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%) + BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> (1.0 Äq.)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	27%
18	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%) + HOAc (20 mol%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	37%
19	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%) + NBu <sub>4</sub> OAc (10 mol%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	0%
20	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%) + 4 Å MS	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	13%

Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab bei einer Reaktionszeit von 22 h unter einer Schutzgasatmosphäre von N<sub>2</sub> durchgeführt. a) Die Ausbeuten wurden per <sup>1</sup>H-NMR mit Mesitylen (28 µL, 0.2 mmol) als internem Standard ermittelt. b) Die beiden Komplexe [Fe][BF<sub>4</sub>] **67** und [Fe][BF<sub>4</sub>] **68** wurden freundlicherweise von *Ullwer* zur Verfügung gestellt. c) Die Reaktion wurde für 1 h in der Mikrowelle durchgeführt.

Es konnte gezeigt werden, dass die elektronischen Eigenschaften des Katalysators einen vernachlässigbaren Effekt auf die Transformation haben. So ergab der elektronenreichere Fe-Komplex **67** die gleiche Ausbeute wie der elektronenärmere Komplex **68** (Einträge 1-3). Durch Variation der Temperatur konnte ermittelt werden, dass die optimale Temperatur bei 50 °C liegt (Einträge 4-7). Auch Mikrowellenstrahlung erwies sich nicht als förderlich (Eintrag 8). Die Testung einiger Lösungsmittel ergab, dass chlorierte Lösungsmittel für die Katalyse die besten Ergebnisse erzielten (Einträge 9-11). Dabei zeigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 1,2-DCE vergleichbare Ausbeuten. Koordinierende Lösungsmittel wie Ether (Einträge 12-14) und Aceton (Eintrag 15) führten zum Einbruch der katalytischen Aktivität. Auch die Erhöhung des sterischen Anspruchs des Lösungsmittels (MTBE) führte zu keiner Verbesserung. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit Erkenntnissen von *Teske*, der nachweisen konnte, dass der ungesättigte Fe-Komplex **51**

koordinierende Lösungsmittel wie Acetonitril binden kann.<sup>[86]</sup> Der Einsatz von *Lewis*-Säure ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) oder *Brønsted*-Säure ( $\text{HOAc}$ ) als zusätzliche Additive hatte keinen positiven Einfluss auf die Ausbeute (Einträge 17 und 18). Zugabe von katalytischen Mengen Base ( $\text{NBu}_4\text{OAc}$ ) deaktivierte den Katalysator; wahrscheinlich ebenfalls durch koordinative Sättigung (Eintrag 19). Überprüfung der Konzentration und Reaktionszeit ergaben ebenfalls keine Steigerung der Ausbeute.

Die Änderung der Reaktionsparameter führte nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute. Daher wurde nun die Strategie verfolgt, die elektronischen Eigenschaften des Substrats zu verändern, um so eine verbesserte Reaktivität herbeizuführen. Hierbei wurden insbesondere Substituenten eingeführt, die aufgrund des *Thorpe-Ingold*-Effekts eine Reaktivitätssteigerung bewirken sollten.<sup>[96]</sup> Dieser Effekt wird auch als *gem*-Dialkyleffekt bezeichnet und ist in Abbildung 2 veranschaulicht.

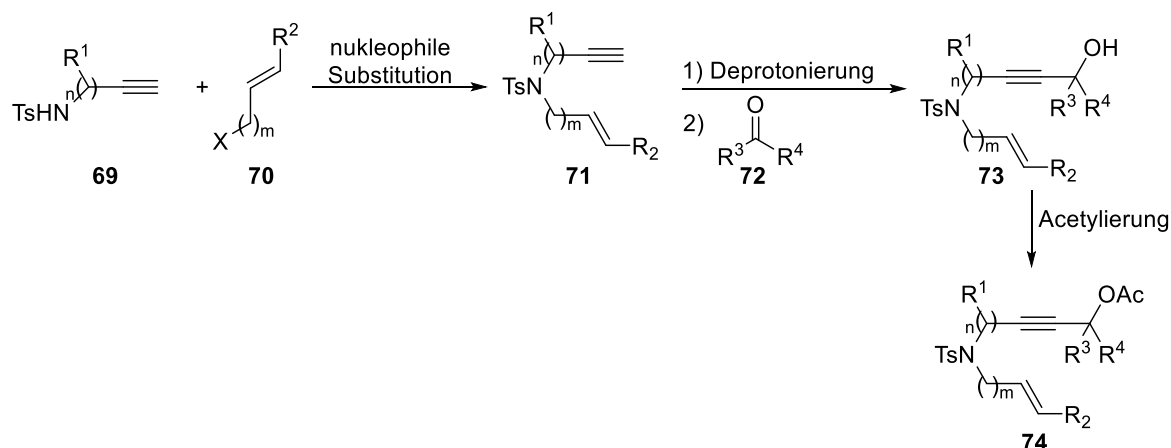


**Abbildung 2:** Bildliche Darstellung des *Thorpe-Ingold*-Effekts.

Durch die Einführung von geminalen Substituenten R wird durch sterische Abstoßung eine Winkelkompression ( $\theta_2 < \theta_1$ ) bewirkt, wodurch die Alken- und Alkinereinheit in räumliche Nähe gebracht werden. Somit sollte der intramolekulare Ringschluss nach Koordination des Fe-Katalysators **51** an das Alkin begünstigt werden. Diese Hypothese wurde im folgenden Kapitel untersucht.

### 3.1.2 Darstellung der Eninacetate

Um die Auswirkungen von elektronischen Faktoren und des *Thorpe-Ingold*-Effekts zu untersuchen, wurden verschiedene Eninacetate synthetisiert. Die Synthese folgte dabei dem folgenden allgemeinen Schema (Schema 21):

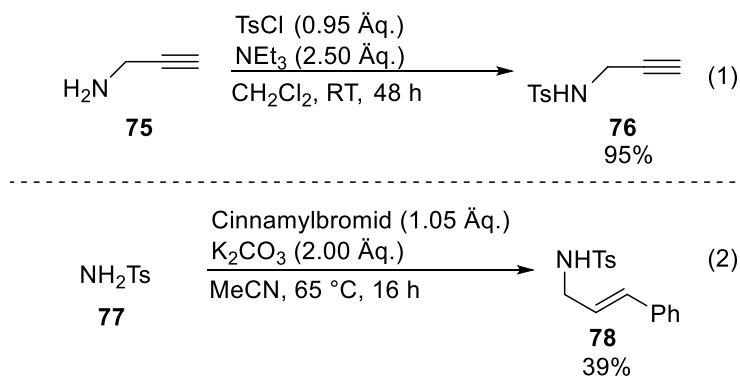


**Schema 21:** Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung der Eninacetate **74**.

Die Enine **71** wurden hierbei durch eine nukleophile Substitution von den Sulfonamiden **69** mit den Elektrophilen **70** hergestellt. Davon ausgehend wurden durch Deprotonierung der Alkine mit *n*-BuLi und anschließende Zugabe der Carbonylverbindungen **72** die Alkohole **73** generiert, welche durch Essigsäureanhydrid acetyliert wurden.

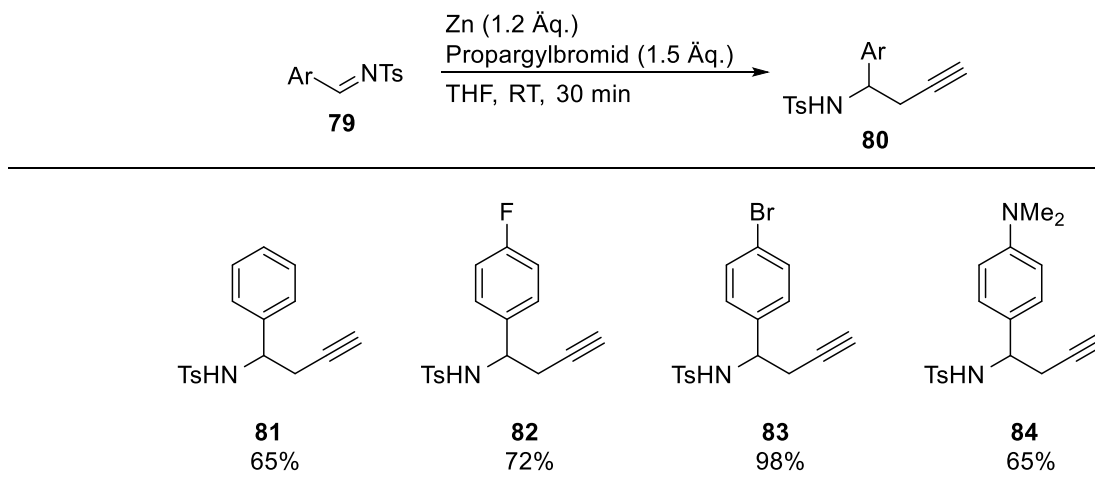
### 3.1.2.1 Darstellung der Sulfonamide

Die Sulfonamide wurden auf unterschiedlichen Wegen synthetisiert. So konnte Sulfonamid **76** durch einfache Tosylierung von Propargylamin (**75**) mit TsCl in 95% Ausbeute isoliert werden (Schema 22, Gleichung 1)<sup>[97]</sup>, während die nukleophile Substitution von Tosylamid **77** mit Cinnamylbromid Sulfonamid **78** in 39% Ausbeute ergab (Schema 22, Gleichung 2).<sup>[98]</sup>



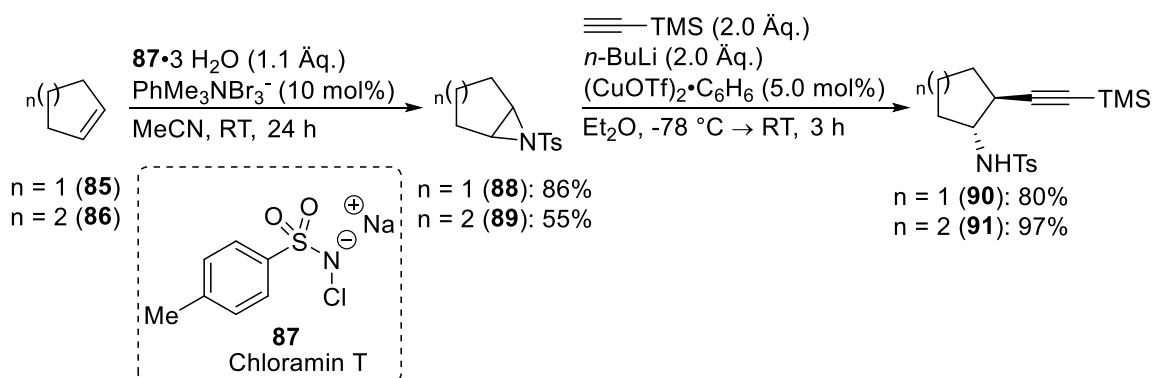
**Schema 22:** Synthese der Sulfonamide **76** und **78**.

Die aryl-substituierten, homopropargylischen Sulfonamide **80** wurden durch eine Zn-vermittelte *Barbier*-Reaktion aus den entsprechenden Imiden **79** aufgebaut (Tabelle 2).<sup>[99]</sup> Die dafür benötigten Imide **79** wurden durch Kondensation der entsprechenden Aldehyde mit Tosylamid **77** hergestellt (siehe Experimenteller Teil für genauere Informationen).

**Tabelle 2:** Synthese der homopropargylischen Sulfonamide **81** – **84** durch eine *Barbier*-Reaktion.<sup>a)</sup>

a) Isolierte Ausbeuten.

Für einen maximalen *Thorpe-Ingold*-Effekt wurden außerdem homopropargylische Sulfonamide **90** und **91** dargestellt, welche annelierte Ringsysteme aufweisen (Schema 23).

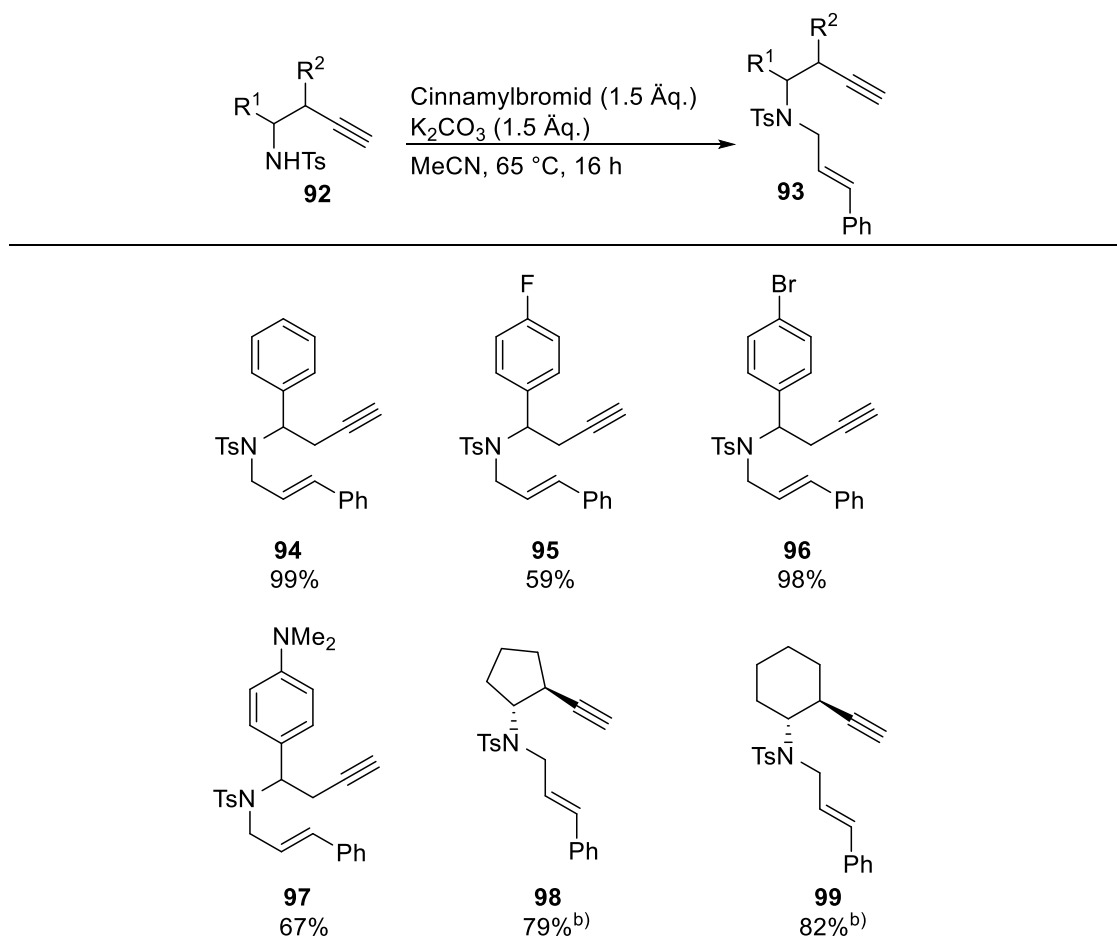


**Schema 23:** Darstellung der annelierten, homopropargylischen Sulfonamide **90** und **91**.

Dazu wurden nach einem Protokoll von *Sharpless*<sup>[100]</sup> die Aziridine **88** und **89** durch Umsetzung mit Chloramin T Trihydrat (**87**) und katalytischen Mengen  $\text{PhMe}_3\text{NBr}_3^-$  hergestellt. Diese konnten anschließend durch eine  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -katalysierte  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion<sup>[101]</sup> zu den Sulfonamiden **90** und **91** in guten Ausbeuten geöffnet werden, wobei exklusive *trans*-Diastereoselektivität beobachtet wurde. Es erwies sich bei dieser Transformation als entscheidend,  $\text{Et}_2\text{O}$  als Lösungsmittel zu verwenden. Mit THF konnte nur geringer Umsatz festgestellt werden.

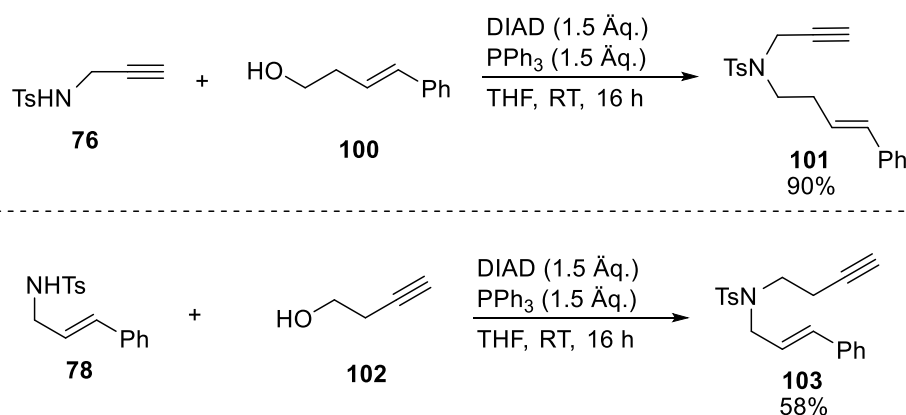
### 3.1.2.2 Darstellung der Enine

Die Enine wurden entweder durch nukleophile Substitution<sup>[102]</sup> der Sulfonamide mit Cinnamylbromid (Tabelle 3) oder per *Mitsunobu*-Reaktion<sup>[103]</sup> (Schema 24) erhalten.

**Tabelle 3:** Darstellung der Enine **94** – **99** durch nukleophile Substitution.<sup>a)</sup>

a) Isolierte Ausbeuten. b) Ausbeute über 2 Schritte nach zusätzlicher Entschützung der TMS-Gruppe. Für genauere Informationen siehe Experimenteller Teil.

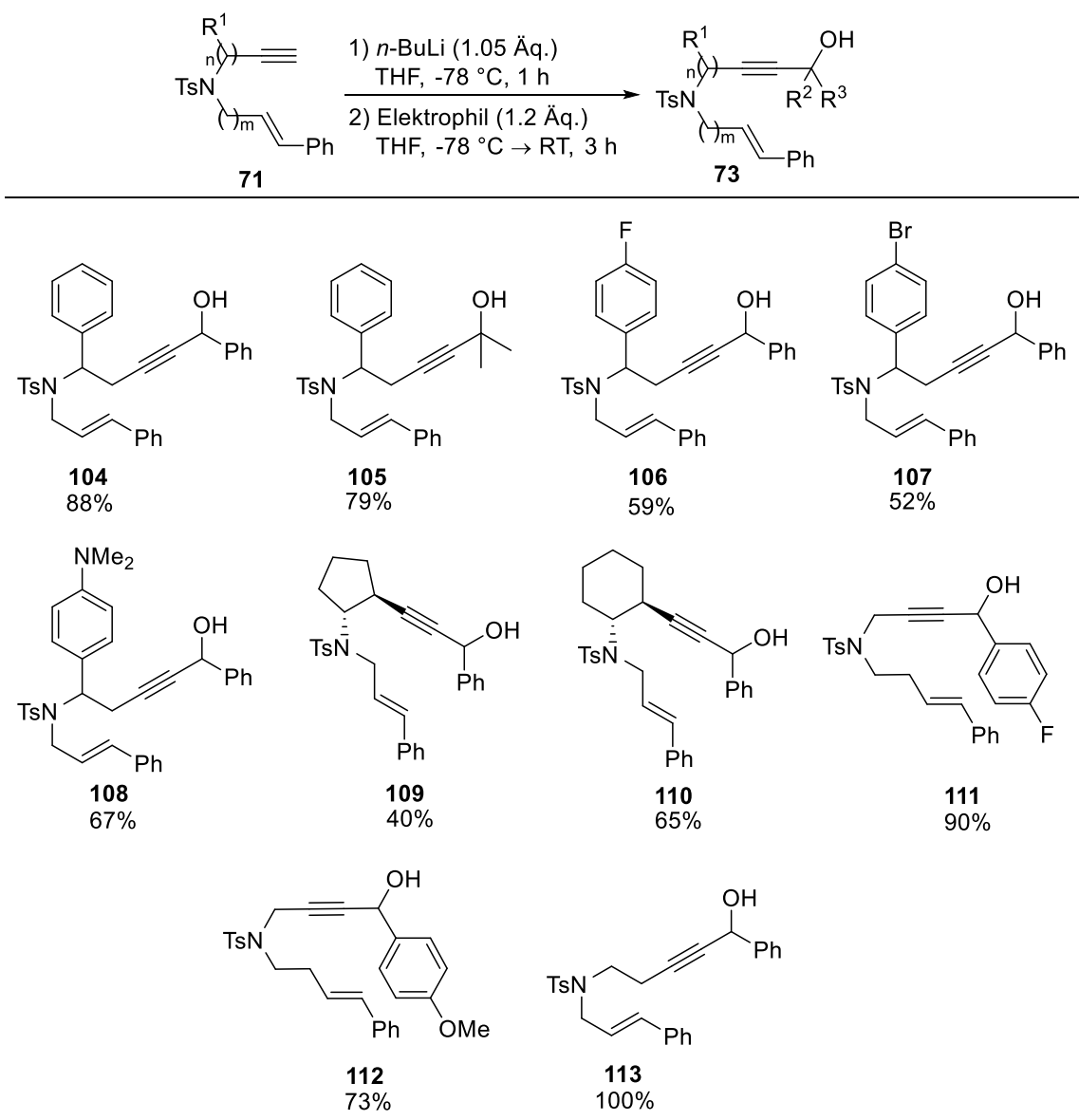
Die schwache Base  $K_2CO_3$  reichte hierbei aus, um die Sulfonamide **92** in den meisten Fällen in sehr guten Ausbeuten in die Enine **93** zu überführen. Die *Mitsunobu*-Reaktion für Enine **101** und **103** gelang ebenfalls ohne Komplikationen.

**Schema 24:** Darstellung der Enine **101** und **103** per *Mitsunobu*-Reaktion.

## 3.1.2.3 Darstellung der Eninalkohole

Zur Synthese der Eninalkohole wurden die Enine **71** am terminalen Alkin mit *n*-BuLi deprotoniert und anschließend mit einem Elektrophil (Aldehyd oder Keton) abgefangen (Tabelle 4).<sup>[11]</sup>

**Tabelle 4:** Darstellung der Eninalkohole **104** – **113**.<sup>a)</sup>



a) Isolierte Ausbeuten.

Als Elektrophil wurde hauptsächlich Benzaldehyd gewählt, da diese Gruppe bei der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung zu Allenylpyrrolidinen von *Teske* die besten Ergebnisse zeigte.<sup>[86]</sup> Um die elektronischen Einflüsse der Reste  $R^2$  und  $R^3$  zu untersuchen, wurden außerdem eine elektronenschiebende Gruppe (Substrat **112**) und eine leicht elektronenziehende

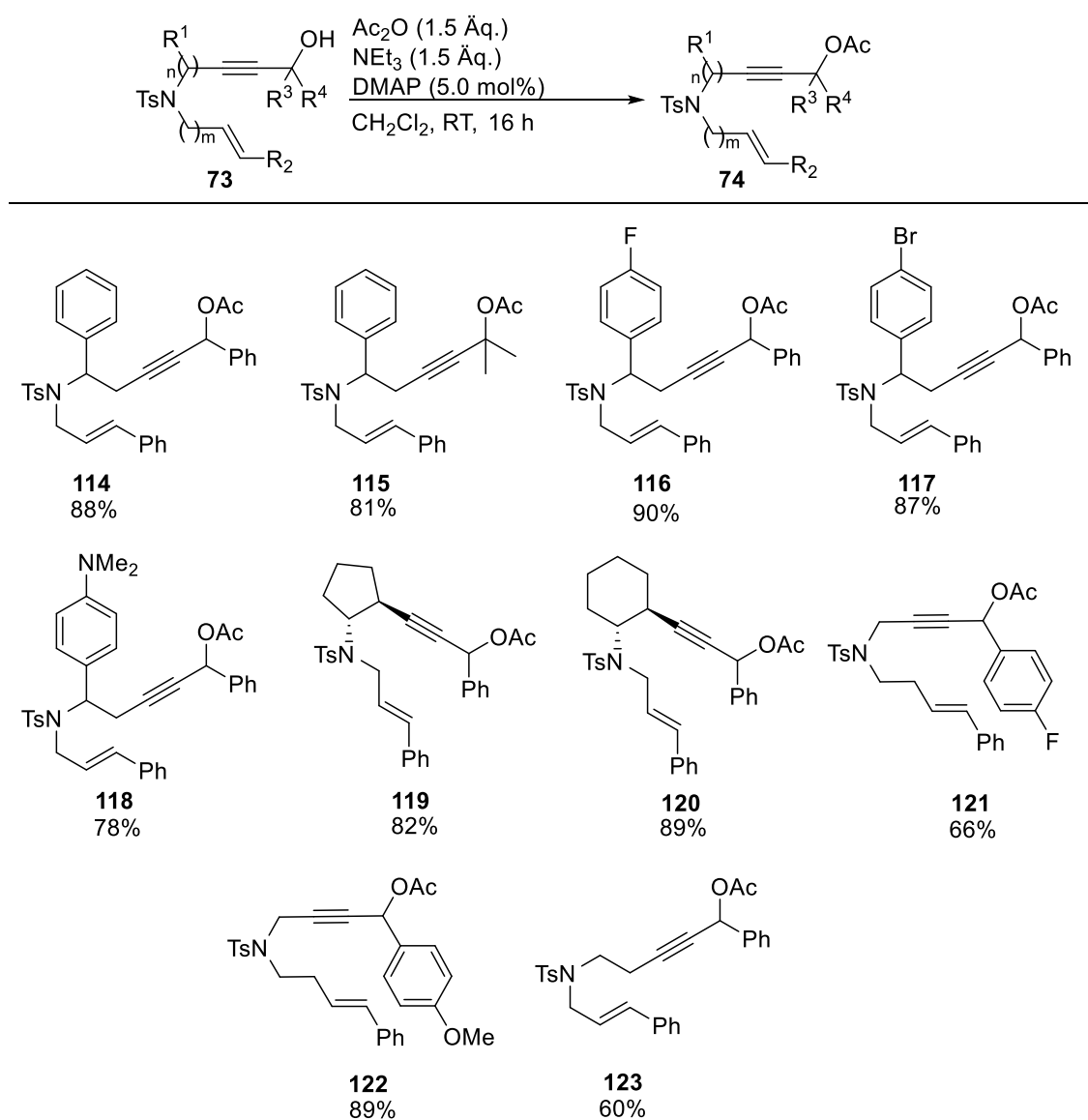


Gruppe (Substrat **111**) eingeführt. Die Auswahl dieser Verbindungen sollte einen guten Einblick über die Anwendbarkeit der Katalyse aufzeigen.

### 3.1.2.4 Darstellung der Eninacetate

Die Acetylierung der Eninalkohole **104** – **113** erfolgte durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid, Triethylamin als Base sowie katalytischen Mengen an *N,N*-Dimethylaminopyridin (Tabelle 5).<sup>[104]</sup>

**Tabelle 5:** Synthese der Eninacetate **114** – **123**.<sup>a)</sup>



a) Isolierte Ausbeuten.

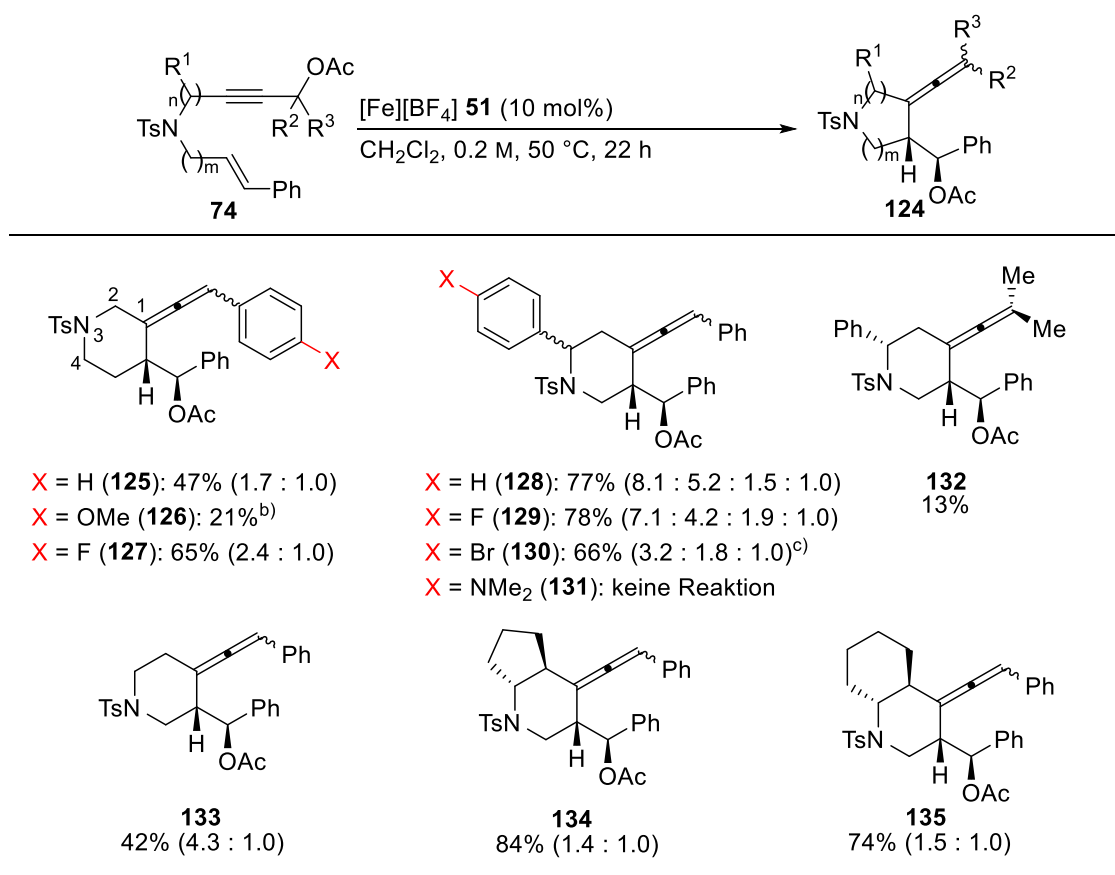
Die Eninacetate **114** – **123** konnten hierbei in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Zur Entfernung von Lösungsmittelrückständen mussten alle Eninacetate mehrfach mit

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> koevaporiert werden, da selbst geringe Mengen von koordinierenden Lösungsmitteln wie EtOAc den kationischen Fe-Komplex inhibieren können.

### 3.1.3 Untersuchung des Substratspektrums

Mit den synthetisierten Eninacetaten **114** – **123** konnte nun das Substratspektrum für die Fe-katalysierte Cycloisomerisierung zu Allenylpiperidinen untersucht werden. Dazu wurden sie jeweils den optimierten Reaktionsbedingungen ausgesetzt (Tabelle 6).

**Tabelle 6:** Untersuchung des Substratspektrums der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung zu Allenylpiperidinen.<sup>a)</sup>



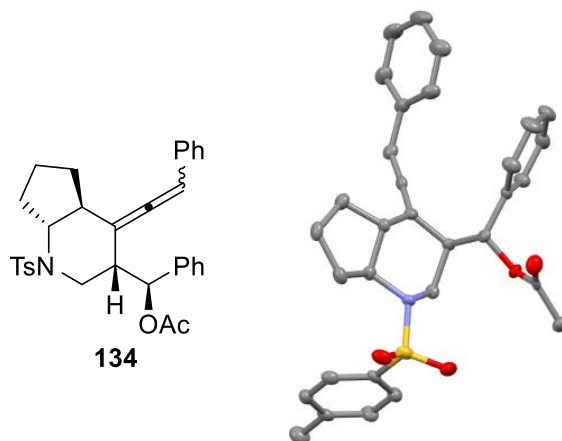
a) Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab unter einer Schutzgasatmosphäre von N<sub>2</sub> durchgeführt. Ausbeuten entsprechen isolierten Ausbeuten. Das Diastereomerenverhältnis ist in Klammern angegeben. b) Es wurde nur ein Diastereomer isoliert. c) Das vierte Diastereomer wurde nur in Spuren gebildet.

Zunächst wurde der Einfluss der Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein OMe-Substituent am Aromaten das entsprechende Allen **126** nur noch in 21% Ausbeute generiert, während ein F-Substituent die Ausbeute auf 65% erhöht (Allen **127**). Ob die geringe Ausbeute für das methoxy-substituierte Derivat aufgrund des +M-Effekts oder der deaktivierenden Wirkung durch Koordination an den Katalysator resultiert, konnte zu diesem Zeitpunkt nicht abschließend beurteilt werden.

Für die Reaktivität machte es keinen Unterschied, ob sich der TsN-Linker an Position 3 oder 4 befindet (vergleiche Allen **125** und **133**), wobei die Selektivität in Bezug auf die Allendiastereomere bei Allenylpiperidin **133** mit 4.3 : 1.0 deutlich besser ausfiel. Dies hat wahrscheinlich sterische Gründe.

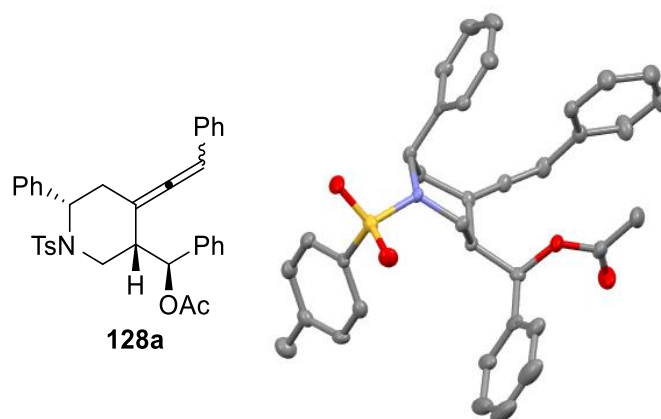
Durch die Einführung von Arylsubstituenten an der 3-Position kann die Ausbeute im Vergleich zum unsubstituierten Derivat (**133**) deutlich gesteigert werden. So gelang es, das phenyl-substituierte Allenylpiperidin **128** in 77% Ausbeute zu isolieren. Da die Ausbeuten der Fluor- (**129**) und Brom-substituierten Produkte (**130**) ähnlich ausfielen, kann der elektronische Einfluss des Restes  $R^1$  auf die Katalyse vernachlässigt werden. Einzig das NMe<sub>2</sub>-substituierte Eninacetat führte bei der Katalyse zu keinem Umsatz (**131**). Dieses Ergebnis war zu erwarten, da Amine als stark-koordinierende Gruppe den Katalysator inhibieren können. Das aus Aceton abgeleitete Allenylpiperidin **132** konnte lediglich in 13% Ausbeute isoliert werden. Hierbei wurden verschiedene Nebenprodukte isoliert, die aus der Eliminierung von Essigsäure resultierten. Somit schienen insbesondere Aryl-Substituenten für die Reste  $R^2$  und  $R^3$  geeignet.

Die Annelierung der Eninacetate mit Ringsystemen hatte ebenfalls einen sehr positiven Einfluss auf die Ausbeute der Katalyse. So konnten die bicyclischen Allenylpiperidine **134** und **135** in 84% und 74% Ausbeute isoliert werden. Hierbei wurde exklusive Diastereoselektivität in Bezug auf das annelierte Ringsystem beobachtet, welche durch Röntgenkristallstruktur am Beispiel von **134** bewiesen werden konnte (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Röntgenkristallstruktur von Allenylpiperidin **134**.

Die aryl-substituierten Allenylpiperidine **128** – **130** wurden als Gemische von Diastereomeren erhalten, wobei das Hauptdiastereomer eine *syn*-Konfiguration in Bezug auf Arylsubstituent und dem benzylichem Acetat aufweist. Diese Konfiguration konnte ebenfalls durch eine Röntgenkristallstruktur exemplarisch anhand von **128a** nachgewiesen werden.

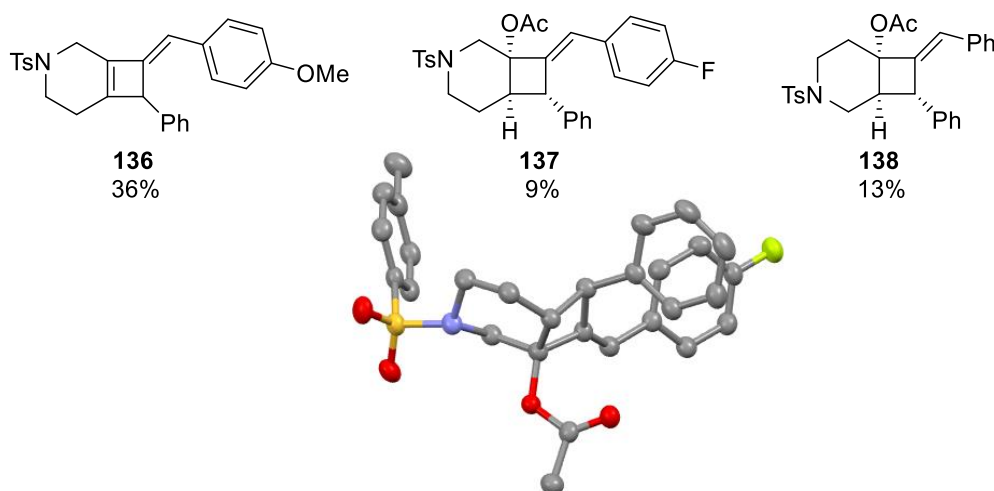


**Abbildung 4:** Röntgenkristallstruktur des Hauptdiastereomers von Allenylpiperidin **128**.

In beiden Fällen lässt sich die Diastereoselektivität sehr wahrscheinlich auf sterische Effekte zurückführen.

### 3.1.3.1 Analyse von Nebenprodukten

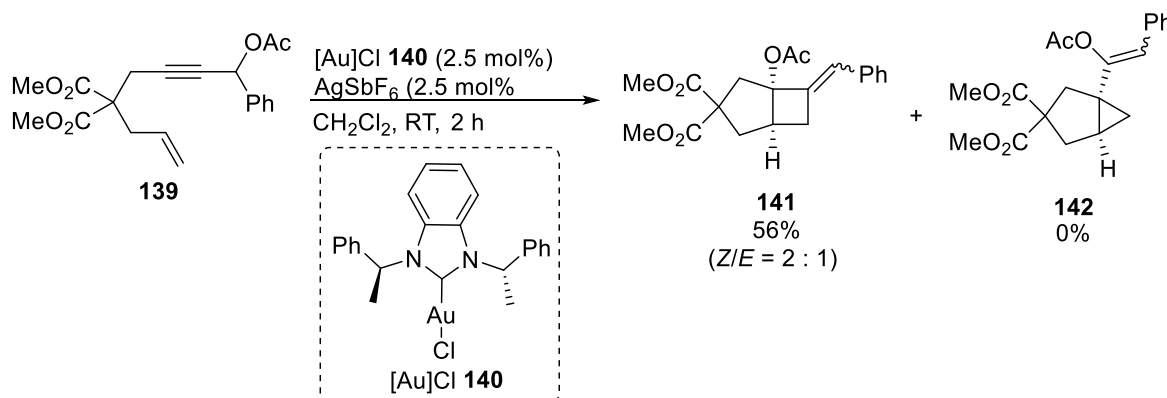
Während der Untersuchung des Substratspektrums der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung zu Allenylpiperidinen wurden in einigen Fällen ungewöhnliche bicyclische Nebenprodukte isoliert (Abbildung 5).



**Abbildung 5:** Isolierte Nebenprodukte und Röntgenkristallstruktur von **137**.

Hierbei handelt es sich um Azabicyclo[4.2.0]octane, die aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu vielen Naturstoffen interessant erscheinen.<sup>[105,106]</sup> Bei dem methoxy-substituierten Eninacetat **122** wurde der Bicyclus **136** sogar mit 36% Ausbeute als Hauptprodukt gebildet, wobei die Eliminierung von Essigsäure in diesem Fall durch den +M-Effekt der OMe-Gruppe begünstigt wird. Azabicyclo[4.2.0]octane **137** und **138** wurden als reine Diastereomere gebildet.

Bislang wurde diese Art der Reaktivität nur von *Gung*<sup>[107]</sup> bei Studien zur Au(I)-katalysierten Cycloisomerisierung zu Bicyclo[3.1.0]hexanen beobachtet (Schema 25).



**Schema 25:** Au(I)-katalysierte Cycloisomerisierung von 1,6-Eninacetat **139** zu Bicyclo[3.2.0]heptan **141** nach *Gung*.

Hierbei wurde bei Verwendung des Au(I)-Carbenkomplexes **140** nicht das erwartete Bicyclo[3.1.0]hexan **142** gebildet, sondern Bicyclo[3.2.0]heptan **141** in 56% Ausbeute. Diese Transformation war jedoch nur für dieses eine Substrat mit exakt diesem Au(I)-Komplex möglich, sodass die synthetische Anwendbarkeit nicht gegeben ist.

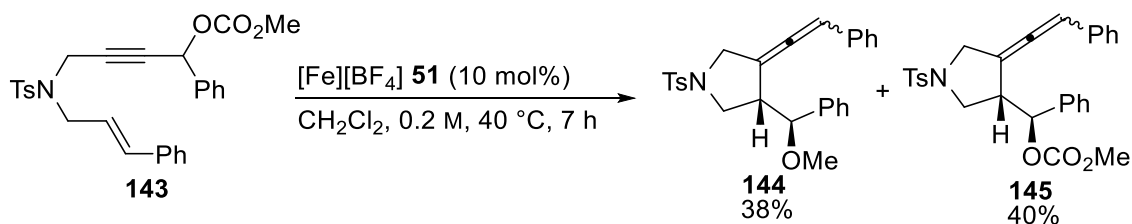
Da es sich hierbei um eine neuartige Reaktivität handelt, wird im weiteren Verlauf dieser Dissertation noch näher auf diese Art der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung eingegangen.

### 3.1.4 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde das Substratspektrum der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninacetaten erfolgreich auf die Bildung von Allenylpiperidinen erweitert. Die Hypothese, dass ein *Thorpe-Ingold*-Effekt förderlich für die Cycloisomerisierung sein sollte, wurde bestätigt. So konnte durch Einführung von Substituenten die Ausbeute der Allenylpiperidinen im Vergleich zum Initialergebnis verdoppelt werden (84% für **134** im Vergleich zu 42% für **133**). Damit ist die Ausbeute vergleichbar mit denen der analogen Allenylpyrrolidine. Der Aufbau der Produkte erfolgte hierbei in guter bis exklusiver Diastereoselektivität. Außerdem konnten Azabicyclo[4.2.0]octane als Nebenprodukte der Katalyse isoliert werden, welche im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch weiter diskutiert werden.

## 3.2 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Enincarbonaten

*Teske*<sup>[86]</sup> konnte zeigen, dass neben Eninacetaten auch Enincarbonate eine Fe-katalysierte Cycloisomerisierung zu Allenylpyrrolidinen eingehen können (Schema 26).

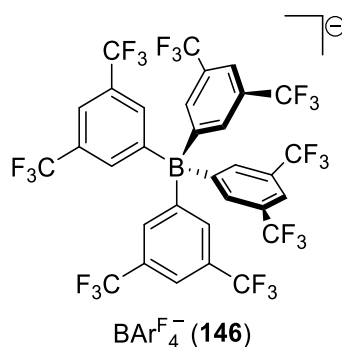


**Schema 26:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Enincarbonat **143** nach *Teske*.

Dabei wurde Methylcarbonat **143** dem kationischen Fe-Komplex **51** ausgesetzt und ein Produktgemisch aus Ether **144** und Carbonat **145** isoliert. Der Ether **144** entstand durch Decarboxylierung des Carbonats. Obwohl Carbonate bereits als Substrate in Au-katalysierten Cycloisomerisierungen eingesetzt wurden<sup>[108,109]</sup>, ist nur eine Au-katalysierte Decarboxylierung von Carbonaten bekannt.<sup>[110]</sup> Daher handelt es sich hierbei um eine neuartige, interessante Möglichkeit, durch eine Cycloisomerisierung strukturell komplexe Ether aufzubauen.

Trotz intensiver Optimierungsversuche der Reaktionsparameter von *Teske* konnte die schlechte Selektivität zwischen Ether und Carbonat nicht verbessert werden.<sup>[86]</sup> Daher wurde nun versucht, die Selektivität durch Veränderung der katalytischen Spezies zu verbessern.

*Teske* zeigte, dass das Gegenion des kationischen Fe-Komplexes einen entscheidenden Einfluss auf dessen Reaktivität ausübt. Das schwächer koordinierende Gegenion  $\text{BAr}^{\text{F}_4^-}$  (**146**)<sup>[111,112]</sup> (Abbildung 6) war in der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninacetaten deutlich reaktiver als  $\text{BF}_4^-$ .<sup>[86]</sup>

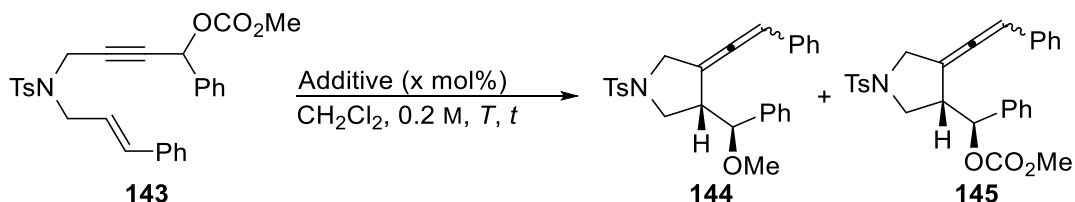


**Abbildung 6:** Struktur von Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat **146** ( $\text{BAr}^{\text{F}_4^-}$ ).

Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass der Fe-Komplex durch das schwächer koordinierende Gegenion einen stärker kationischen Charakter erhält, wodurch dessen Elektrophilie gegenüber  $\pi$ -Bindungen wächst.<sup>[112]</sup> Der aktive  $[\text{Fe}][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$ -Komplex konnte hierbei auf einfache Art und Weise durch Zugabe von  $\text{NaBAr}^{\text{F}_4}$  zu  $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$  generiert werden.<sup>[86]</sup>

Um den Einfluss dieser Eigenschaft auf die decarboxylierende Cycloisomerisierung von Enincarbonaten zu untersuchen, wurde Substrat **143** (für Details zur Synthese siehe Experimenteller Teil) verschiedenen Reaktionsbedingungen ausgesetzt (Tabelle 7).

**Tabelle 7:** Optimierung der Reaktionsparameter für die decarboxylierende Cycloisomerisierung von Enincarbonaten.



Eintrag	Additive	$T / ^\circ\text{C}$	$t / \text{min}$	Ausbeute <sup>a)</sup> <b>144 / 145</b>
1	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	40	120	32% / 55%
2	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%) + NaBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> (12 mol%)	40	60	Zersetzung
3	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (5 mol%) + NaBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> (6 mol%)	40	60	60% / 30%
4	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (5 mol%) + NaBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> (6 mol%)	40	120	68% / 20%
5 <sup>b)</sup>	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (5 mol%) + NaBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> (6 mol%)	40	180	79% / 8%
6	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (5 mol%) + NaBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> (6 mol%)	40	360	74% / 5%
7	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (5 mol%) + NaBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> (6 mol%)	50	180	50% / 5%
8 <sup>b)</sup>	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (5 mol%) + NaBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> (6 mol%)	25	180	23% / 70%
9	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (5 mol%) + NaBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> (6 mol%)	0	180	keine Reaktion
10	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (1 mol%) + NaBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> (2 mol%)	40	360	60% / 15%

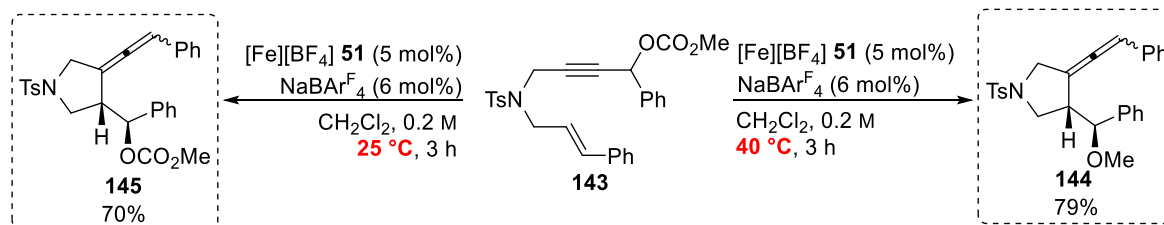
Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab unter einer Schutzgasatmosphäre von N<sub>2</sub> durchgeführt.

a) Die Ausbeuten wurden per <sup>1</sup>H-NMR mit Mesitylen (28 µL, 0.2 mmol) als internem Standard ermittelt.

b) Isolierte Ausbeuten.

Die Einführung von  $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$  führte zunächst zur kompletten Zersetzung des Startmaterials (Eintrag 1). Durch Reduzierung der Katalysatorladung auf 5 mol% konnte dann ein guter Umsatz festgestellt werden. Die Reaktionszeit hatte einen großen Einfluss auf das Produktverhältnis von Ether **144** zu Carbonat **145**. War das Verhältnis von Ether/Carbonat nach 1 h noch bei 2:1 (Eintrag 3), so konnte nach 3 h ein zehnfacher Überschuss an Ether isoliert werden (Eintrag 5). Diese Beobachtung legt nahe, dass das Carbonat **145** durch den Fe-Katalysator auf der Produktstufe zum Ether **144** decarboxyliert werden kann. Im Anschluss wurde der Einfluss der Temperatur untersucht. So konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Temperatur auf 50 °C bei sonst gleichbleibenden Bedingungen eine Verringerung der Ausbeute durch Zersetzung bewirkte (Eintrag 7). Eine Verringerung der Temperatur auf 25 °C führte jedoch zu einem Selektivitätswechsel hin zum Carbonat **145**. So konnte Carbonat **145** in 70% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 8). Noch tiefere Temperaturen führten jedoch zum Einbruch der Katalyse (Eintrag 9). Katalysatorladungen von 1 mol% waren noch ausreichend, um einen guten Umsatz zu beobachten, wenn jedoch in leicht verringerter Ausbeute und etwas schlechterer Selektivität (Eintrag 10).

Durch die Optimierung der Parameter gelang es, Reaktionsbedingungen für die jeweils selektive Bildung des Carbonats **145** oder Ethers **144** zu entwickeln (Schema 27).

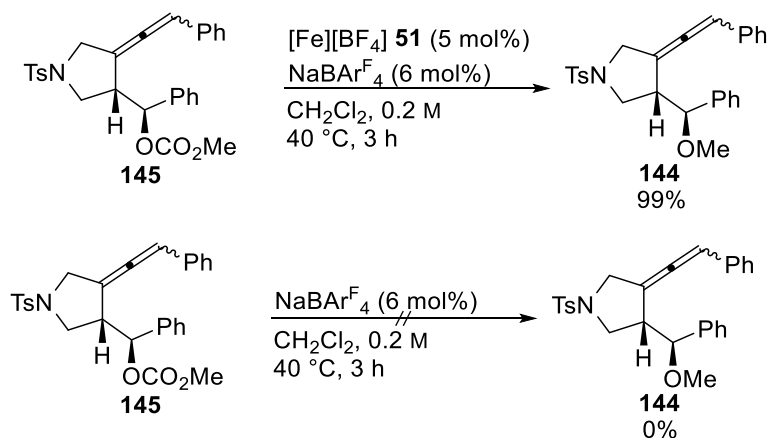


**Schema 27:** Reaktionsbedingungen als "Schalter" für die selektive Synthese von Carbonat **144** oder Ether **145**.

So konnte durch die Wahl einer geringeren Temperatur (25 °C) selektiv das Carbonat **145** in 70% Ausbeute gebildet werden, während eine Temperatur von 40 °C zur Bildung des Ethers **144** in 79% Ausbeute führte.

Um zu überprüfen, ob die Decarboxylierung Teil des Mechanismus ist oder erst auf der Produktstufe stattfindet, wurde Carbonat **145** den optimierten Reaktionsbedingungen ausgesetzt (Schema 28).





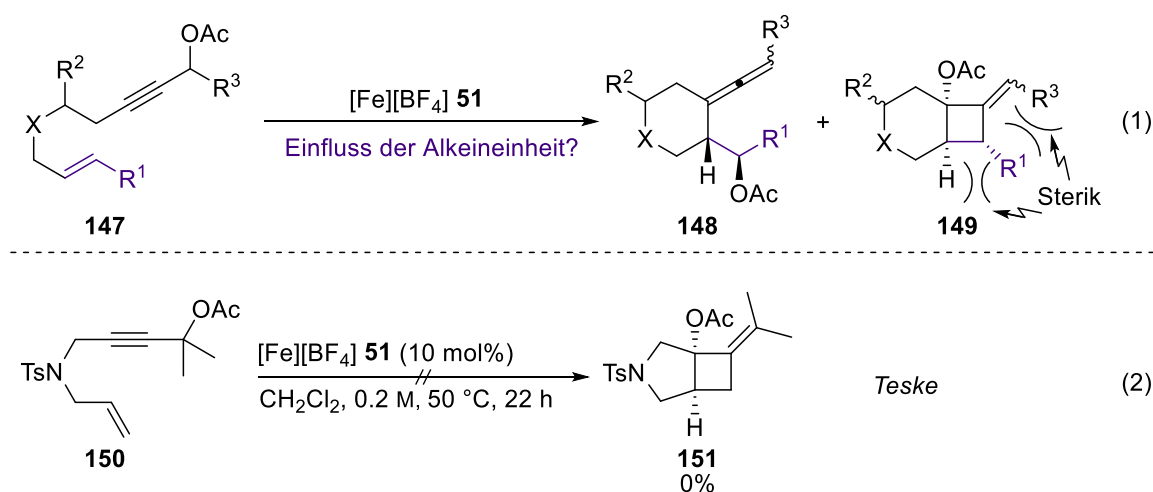
**Schema 28:** Umwandlung des Carbonats **145** in Ether **144** durch den Fe-Katalysator.

In der Tat erfolgte durch Umsetzung mit dem kationischen Fe-Komplex **51** eine quantitative Umwandlung in den Ether **144**. Bei Abwesenheit des Fe-Komplexes kam es zu keiner Reaktion, wodurch eine thermische Hintergrundreaktivität ausgeschlossen werden konnte. Weitere mechanistische Studien sowie die Untersuchung des Substratspektrums dieser Katalyse wurden im Verlauf der vorliegenden Arbeit nicht näher bearbeitet und sind Teil aktueller Forschung des Arbeitskreises *Plietker*.

### 3.3 Synthese von Azabicycloheptanen und -octanen

#### 3.3.1 Arbeitshypothese

Wie in Kapitel 3.1 gezeigt, wurden bei der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninacetaten zu Allenylpiperidinen interessante bicyclische Nebenprodukte isoliert (Abbildung 5). Da trotz intensiver Optimierung der Reaktionsparameter keine verbesserte Ausbeute der bicyclischen Verbindungen erzielt werden konnte, wurde im Folgenden der elektronische und sterische Einfluss der Alkeneinheit auf das Produktverhältnis untersucht (Schema 29).

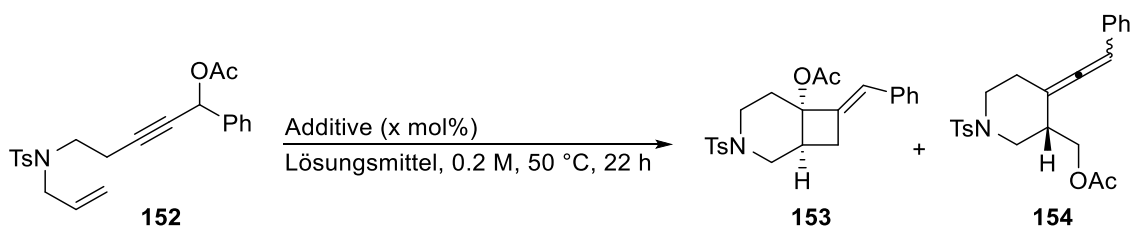


**Schema 29:** Arbeitshypothese für die Entwicklung einer Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern **147** zu Azabicyclo[4.2.0]octanen **149**. Die Wahl des Substituenten  $R^1$  sollte hierbei aufgrund der Sterik einen großen Einfluss auf die Produktselektivität haben.

Der sterische Druck der Azabicyclo[4.2.0]octane **149** wird hierbei maßgeblich von der Sterik des Substituenten  $R^1$  beeinflusst (Schema 29, Gleichung 1). Für kleine Substituenten wie  $R^1 = H$  sollte vermehrt die Bildung der gewünschten Produkte **149** beobachtet werden. *Teske* konnte jedoch zeigen, dass terminale Alkene **150** keine Cycloisomerisierung mit dem Fe-Komplex **51** eingehen (Schema 29, Gleichung 2).<sup>[86]</sup> Da für 1,7-Eninester bislang keine analogen Experimente zur Variation des Restes  $R^1$  durchgeführt wurden, wurde diese Hypothese im Folgenden an 1,7-Eninacetat **152** getestet.

#### 3.3.2 Optimierung der Reaktionsparameter

Ausgangspunkt der Untersuchung zur Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von 1,7-Eninestern (für  $R^1 = H$ ) stellten die optimierten Reaktionsparameter für die zuvor entwickelte Methode zur Synthese von Allenylpiperidinen dar. Zunächst wurde der Einfluss von Additiven und Lösungsmitteln untersucht (Tabelle 8).

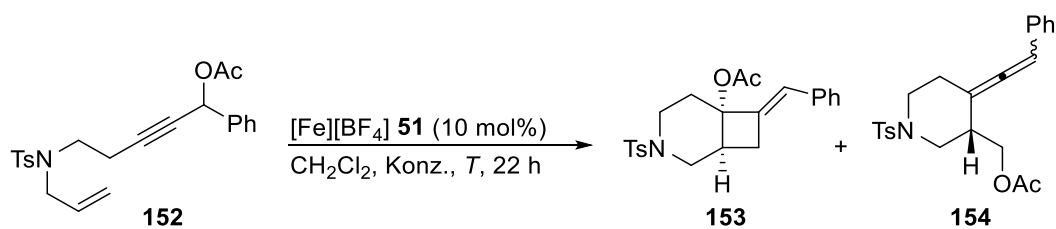
**Tabelle 8:** Einfluss von Additiven und Lösungsmitteln auf die Synthese von Azabicyclo[4.2.0]octan **153**.

	Additive	Lösungsmittel	Ausbeute <sup>a)</sup>	Ausbeute <sup>a)</sup>	Ausbeute <sup>a)</sup>
			<b>153</b>	<b>154</b>	<b>152</b>
1	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	55% (49%) <sup>b)</sup>	0%	0%
2	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	1,2-DCE	45%	0%	0%
3	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	Et <sub>2</sub> O	0%	0%	99%
4	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	THF	0%	0%	99%
5	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	MTBE	0%	0%	98%
6	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	Aceton	0%	0%	99%
7	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	PhMe	10%	0%	78%
8 <sup>c)</sup>	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (5 mol%) + NaBAR <sup>F</sup> <sub>4</sub> (6 mol%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20%	0%	0%
9 <sup>c)</sup>	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%) + NaBAR <sup>F</sup> <sub>4</sub> (12 mol%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6%	0%	0%

Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab unter einer Schutzgasatmosphäre von N<sub>2</sub> durchgeführt. a) Die Ausbeuten wurden per <sup>1</sup>H-NMR mit Mesitylen (28 µL, 0.2 mmol) als internem Standard ermittelt. b) Isolierte Ausbeute. c) Reaktionszeit betrug 1 h.

Erfreulicherweise konnte sich die Hypothese direkt im ersten Versuch bestätigen. So konnte Azabicyclo[4.2.0]octan **153** unter Verwendung von 10 mol% [Fe][BF<sub>4</sub>] **51** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 49% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 1). Wie in den vorherigen Katalysen erwiesen sich koordinierende Lösungsmittel wie Ether (Einträge 3-5) oder Aceton (Eintrag 6) als ungeeignet. Die zusätzliche Verwendung von NaBAR<sup>F</sup><sub>4</sub>, welches sich in einigen Fällen als wirksam erwiesen hatte, führte bei dieser Katalyse zu schlechteren Ergebnissen (Einträge 8 und 9). In allen Fällen konnte keine Bildung von Allenylpiperidin **154** beobachtet werden. Interessanterweise wurde Azabicyclo[4.2.0]octan **153** als reines *E*-Diastereomer gebildet.

Im Anschluss wurde der Einfluss der Konzentration und Temperatur evaluiert (Tabelle 9).

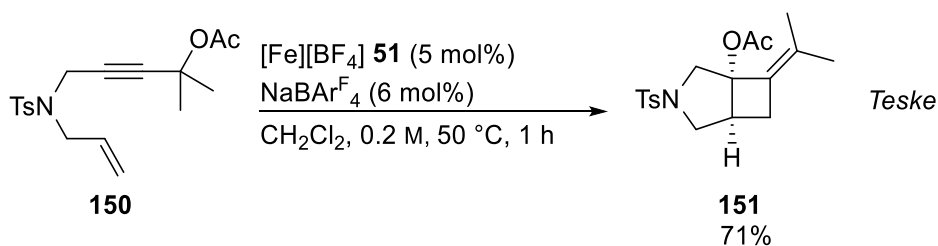
**Tabelle 9:** Einfluss von Konzentration und Temperatur auf die Synthese von Azabicyclo[4.2.0]octan **153**.

	Konzentration / mol/L	T / °C	Ausbeute <sup>a)</sup>	Ausbeute <sup>a)</sup>	Ausbeute <sup>a)</sup>
			<b>153</b>	<b>154</b>	<b>152</b>
1	0.2	50	55%	0%	0%
2	0.4	50	48%	0%	4%
3	0.8	50	40%	0%	5%
4	1.0	50	35%	0%	10%
5	0.1	50	55%	0%	0%
6	0.2	40	40%	0%	20%
7	0.2	25	0%	0%	90%
8 <sup>b)</sup>	0.2	80	40%	0%	0%

Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab unter einer Schutzgasatmosphäre von N<sub>2</sub> durchgeführt. a) Die Ausbeuten wurden per <sup>1</sup>H-NMR mit Mesitylen (28 µL, 0.2 mmol) als internem Standard ermittelt. b) 1,2-DCE wurde als Lösungsmittel verwendet.

Es zeigte sich, dass höhere Konzentrationen die Ausbeute minderten (Einträge 1-4). Eine niedrigere Konzentration hatte keinen Einfluss auf die Reaktivität (Eintrag 5). Die optimale Temperatur der Katalyse lag bei 50 °C. Niedrigere Temperaturen (Einträge 6-7) und höhere Temperaturen (Eintrag 8) führten zu schlechteren Ausbeuten.

Parellel zu diesen Untersuchungen stellte *Teske* in einem separaten Experiment fest, dass die zuvor unreaktiven 1,6-Eninacetate für R<sup>1</sup> = H (Schema 29, Gleichung 2) durch Zusatz von NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> ebenfalls die gewünschten bicyclischen Produkte lieferten (Schema 30).<sup>[86]</sup>



**Schema 30:** Erfolgreiche Cycloisomerisierung zu Azabicyclo[3.2.0]heptan **151** durch Zusatz von  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$  von *Teske*.

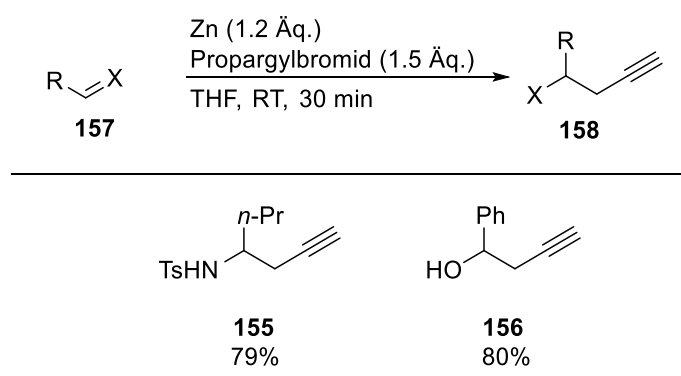
In der Folge wurde dieses Projekt gemeinsam mit *Teske* und *Ullwer* bearbeitet.<sup>[113]</sup> Die daraus entstandenen Ergebnisse werden vollständigshalber mitberichtet und als solche kenntlich gemacht.

### 3.3.3 Darstellung der Eninacetate

Zur Untersuchung des Substratspektrums der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung zu Azabicycloheptanen und -octanen wurden zunächst verschiedene Eninacetate synthetisiert. Die Synthese folgte dabei erneut dem allgemeinen Reaktionsschema, welches schon für die Allenylpiperidine verwendet wurde (Schema 21).

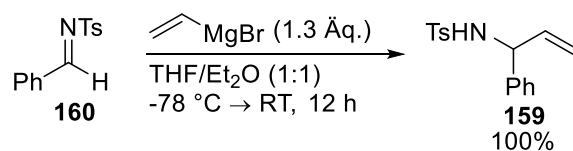
#### 3.3.3.1 Darstellung der Sulfonamide und Homopropargylalkohole

Da sich substituierte Substrate durch den *Thorpe-Ingold*-Effekt bei der Cycloisomerisierung zu Allenylpiperidinen (Kapitel 3.1) als förderlich erwiesen haben, wurden vermehrt solche Substrate hergestellt. So wurden Sulfonamid **155** und Homopropargylalkohol **156** über eine *Barbier*-Reaktion aufgebaut und in guten Ausbeuten erhalten (Abbildung 7).<sup>[99]</sup>



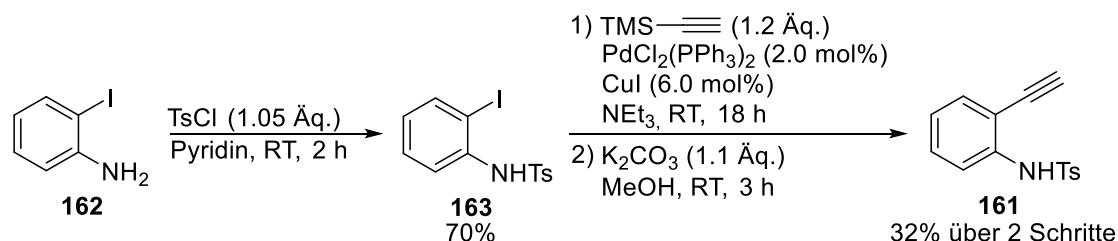
**Abbildung 7:** Synthese von Sulfonamid **155** und Homopropargylalkohol **156** via *Barbier*-Reaktion.

Außerdem konnte Sulfonamid **159** über eine nukleophile Addition von Vinylmagnesiumbromid an Tosylimid **160** in quantitativer Ausbeute isoliert werden (Schema 31).<sup>[114]</sup>



**Schema 31:** Synthese von Sulfonamid **159** durch nukleophile *Grignard*-Addition.

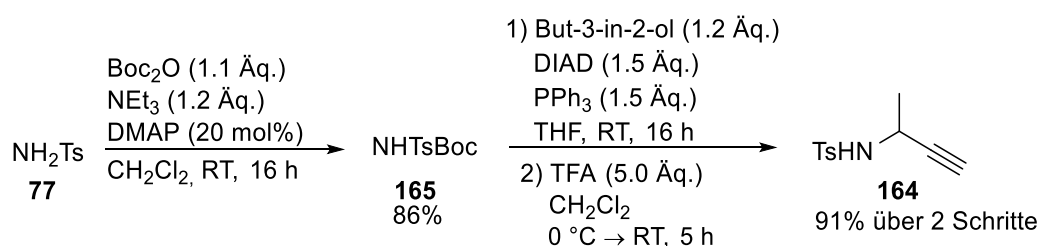
Um zu untersuchen, wie ein Benzol-Ring als verbrückende Einheit die Katalyse beeinflusst, wurde Sulfonamid **161** hergestellt (Schema 32).



**Schema 32:** Synthese von Sulfonamid **161** \u00fcber *Sonogashira*-Kupplung.

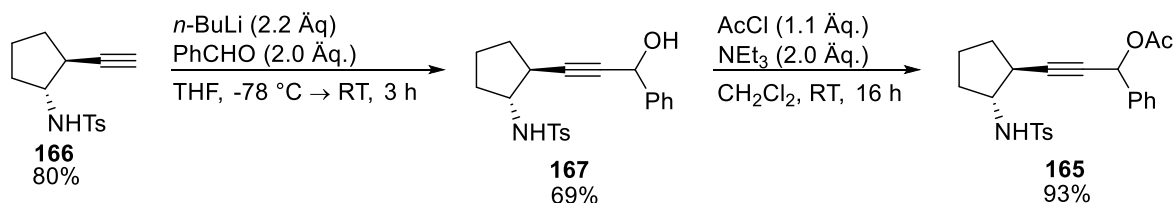
Tosylierung von 2-Iodanilin (**162**) ergab **163** in 70% Ausbeute. Anschließende *Sonogashira*-Kupplung<sup>[115]</sup> mit TMS-Acetylen und nachfolgende Entsch\u00fctzung in basischem Methanol lieferte Sulfonamid **161** in 32% Ausbeute \u00fcber 2 Schritte.

Das methyl-substituierte Sulfonamid **164** konnte durch *Mitsunobu*-Reaktion des Boc-gesch\u00fctzten Tosylamids **165** mit But-3-in-2-ol und nachfolgender Entsch\u00fctzung mit Trifluoressigs\u00e4ure in 91% Ausbeute \u00fcber 2 Schritte erhalten werden (Schema 33).



**Schema 33:** Synthese des methyl-substituierten Sulfonamids **164**.

F\u00fcr das Cyclopentan-annelierte Sulfonamid **165** wurde aus Modularit\u00e4tsgr\u00fcnden bereits auf Stufe des Sulfonamids der Benzaldehydest eingef\u00fchrt (Schema 34). So konnte durch doppelte Deprotonierung von **167** mit *n*-BuLi selektiv das Alkin funktionalisiert werden (**166**). Bei der anschlie\u00dfenden Acetylierung wurde ebenfalls chemoselektiv ausschlie\u00dflich die Hydroxygruppe in 93% Ausbeute verestert; die Tosylamidfunktion blieb unangetastet.

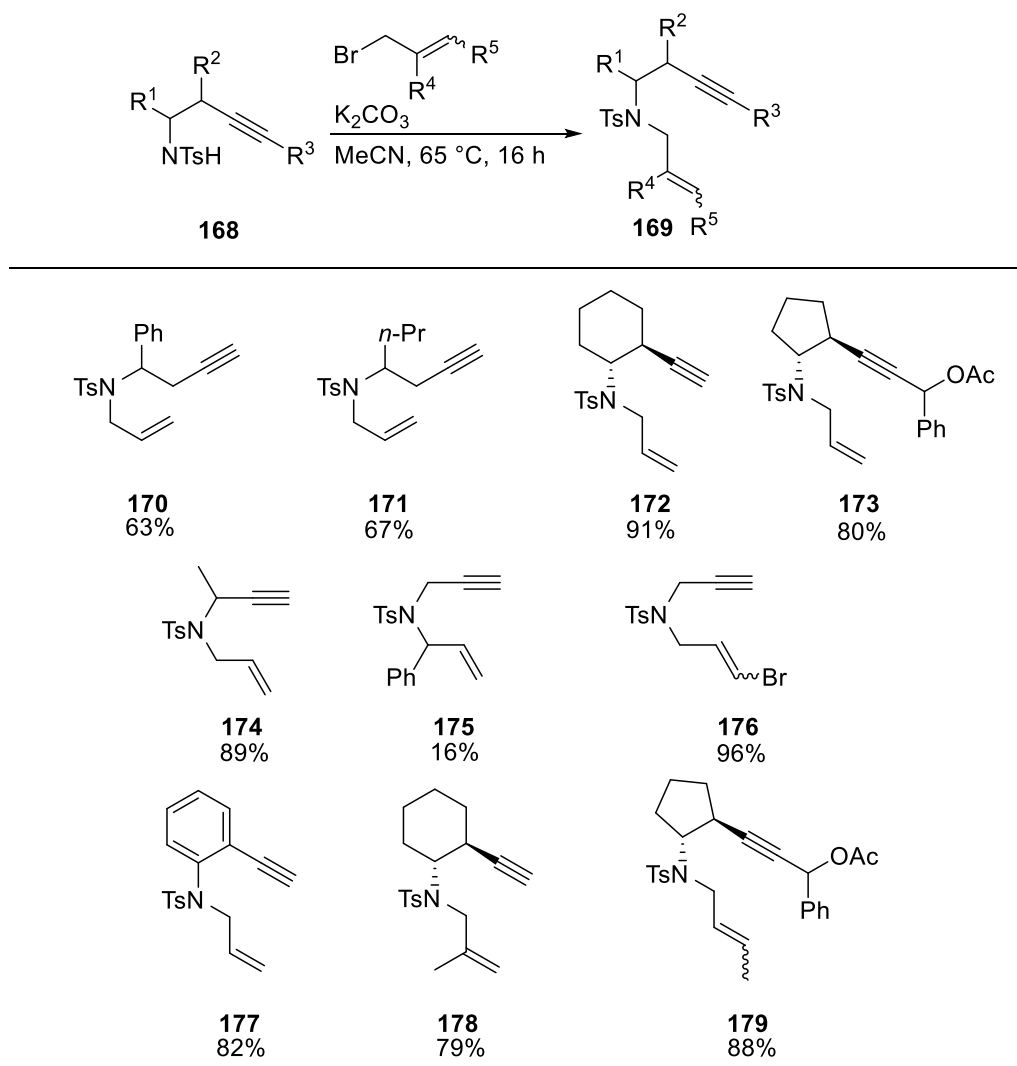


**Schema 34:** Synthese des cyclopentan-annelierten Sulfonamids **165**.

### 3.3.3.2 Darstellung der Enine

Die Enine wurden erneut entweder durch nukleophile Substitution<sup>[102]</sup> der Sulfonamide mit allylischen Bromiden (Tabelle 10 und Schema 35) oder per *Mitsunobu*-Reaktion<sup>[103]</sup> (Schema 36) erhalten.

**Tabelle 10:** Synthese der Enine **170** – **179** durch nukleophile Substitution.<sup>a)</sup>

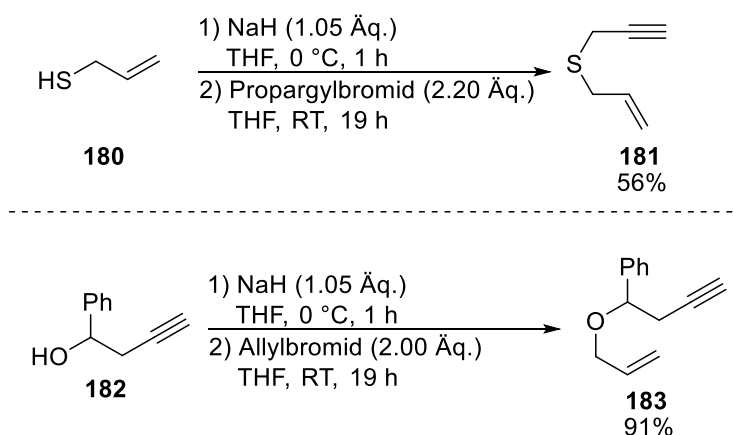


a) Isolierte Ausbeuten. Für genauere Details siehe Experimenteller Teil.

Hierbei wurde der Fokus auf die Synthese von Strukturmotiven gelegt, die in der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung zu Allenylpiperidinen gute Resultate zeigten. Der Einfluss

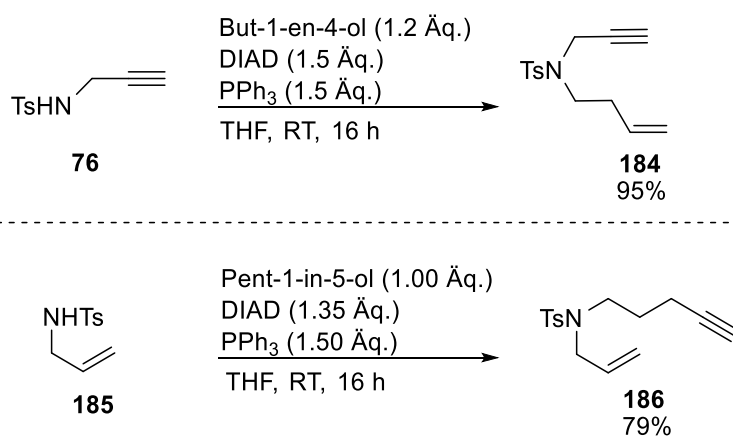
des Reste R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> sollte anhand des Bromid-substituierten Substrats **176** und den beiden methyl-substituierten Substraten **178** und **179** untersucht werden. Mit Ausnahme von Enin **175** konnten alle gewünschte Produkte in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden.

Für die Synthese von Schwefel- und Sauerstoff-Linkern musste eine stärkere Base für die Deprotonierung des Thiols **180** bzw. Alkohols **182** verwendet werden, da mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kein Umsatz beobachtet wurde. So führte die Verwendung von NaH als Base<sup>[116]</sup> in beiden Fällen zu guten Ausbeuten der Enine **181** und **183** (Schema 35).



**Schema 35:** Synthese der Enine **181** und **183** mit Schwefel- bzw. Sauerstoff-Linkern.

Die *Mitsunobu*-Reaktion für Enine **184** und **186** mit DIAD führte in beiden Fällen zu guten Ausbeuten (Schema 36).

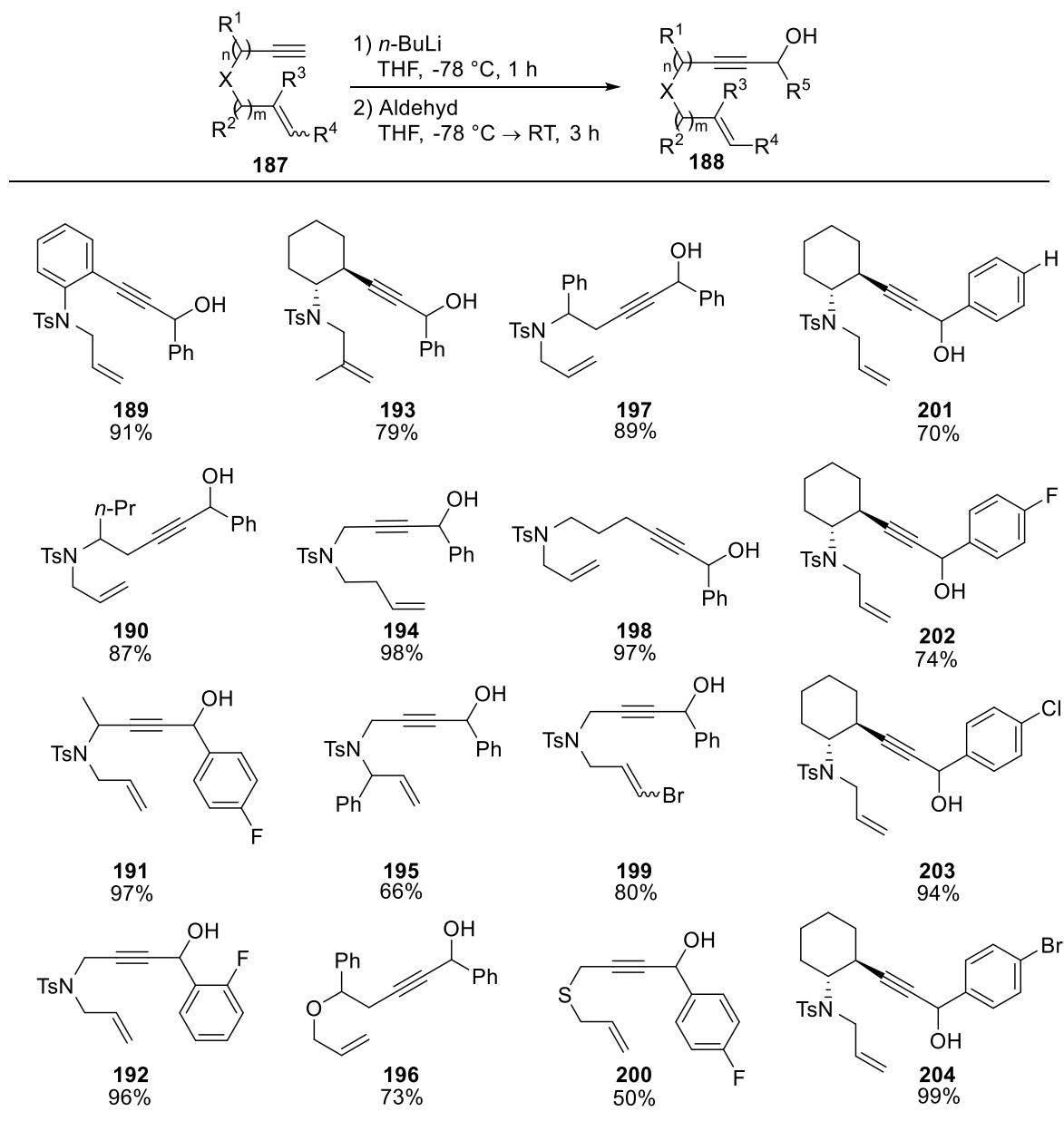


**Schema 36:** Synthese der Enine **184** und **186** per *Mitsunobu*-Reaktion.

### 3.3.3.3 Darstellung der Eninalkohole

Zur Synthese der Eninalkohole wurden die Enine **187** mit *n*-BuLi deprotoniert und anschließend mit einem aromatischen Aldehyd als Elektrophil abgefangen (Tabelle 11).



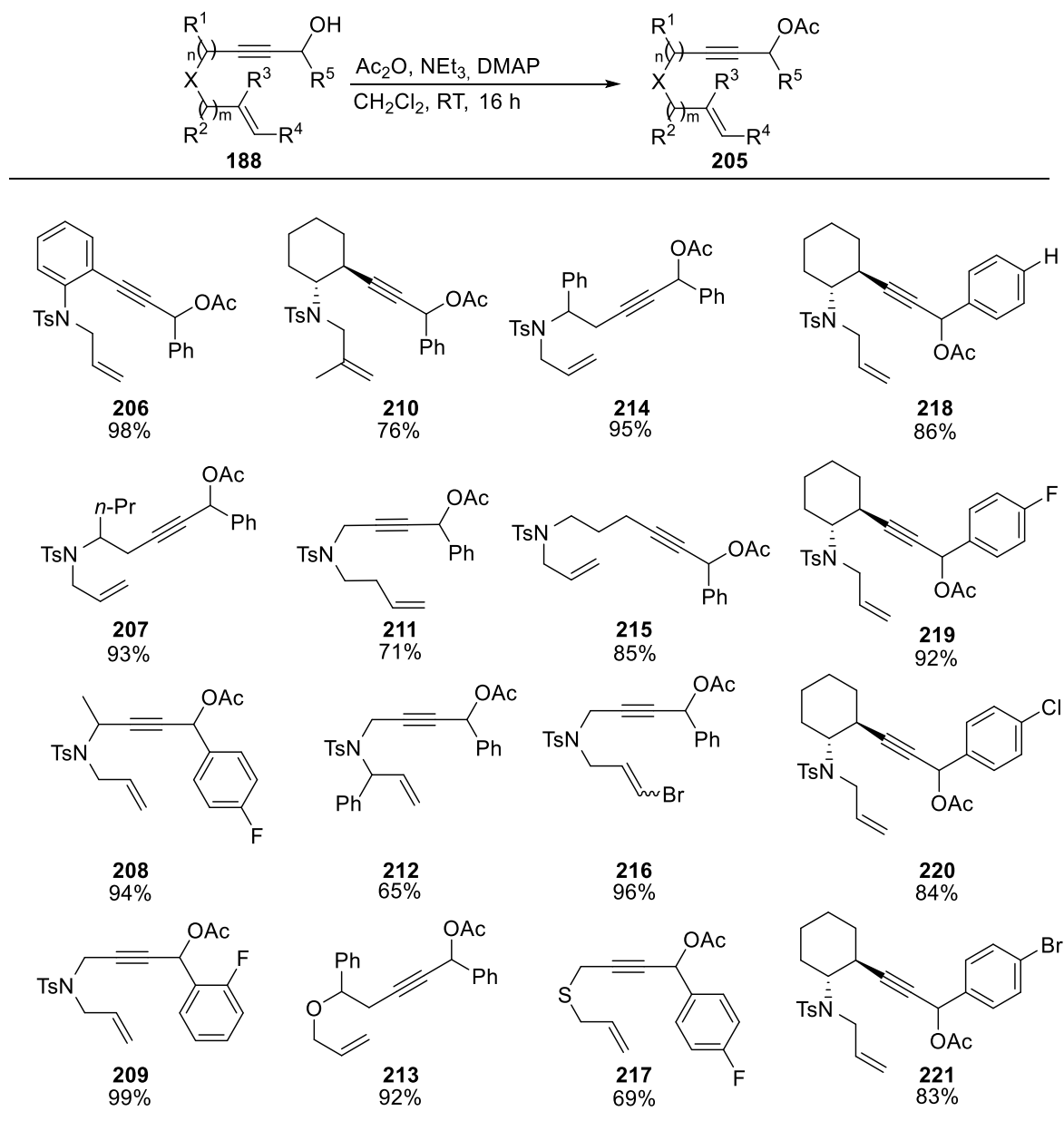
Tabelle 11: Synthese der Eninalkohole **189** - **204**.<sup>a)</sup>

a) Isolierte Ausbeuten.

Durchweg konnten sehr gute Ausbeuten der Eninalkohole erreicht werden. Der elektronische Einfluss des aromatischen Substituenten  $R^5$  sollte anhand der Eninalkohole **201** – **204** untersucht werden.

### 3.3.3.4 Darstellung der Eninacetate

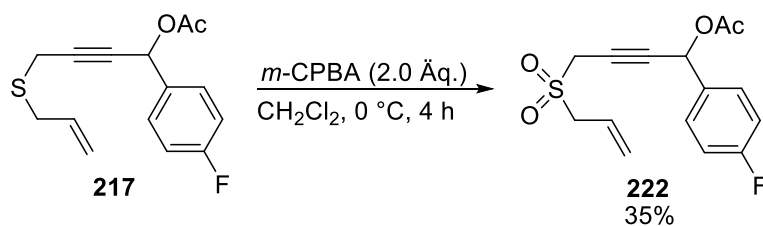
Die Acetylierung der Eninalkohole erfolgte analog zu der bereits in Kapitel 3.1 vorgestellten Methode mit Essigsäureanhydrid (Tabelle 12).

Tabelle 12: Synthese der Eninacetate **206** - **221**.<sup>a)</sup>

a) Isolierte Ausbeuten.

Die Eninacetate **206** – **221** konnten in sehr hohen Ausbeuten erhalten werden. Beim Vorhandensein von zwei oder mehr Stereozentren im Eninacetat wurde generell ein Gemisch von Diastereomeren isoliert, welches sich nicht per HPLC trennen ließ. Da dies keinen Einfluss auf die Katalyse haben sollte, wurden diese Substrate als Gemisch von Diastereomeren in der Cycloisomerisierung verwendet.

Um die koordinierenden Eigenschaften des Schwefel-Linkers zu verringern, wurde Sulfid **217** zusätzlich noch mit *m*-CPBA zu Sulfon **222** oxidiert (Schema 37).

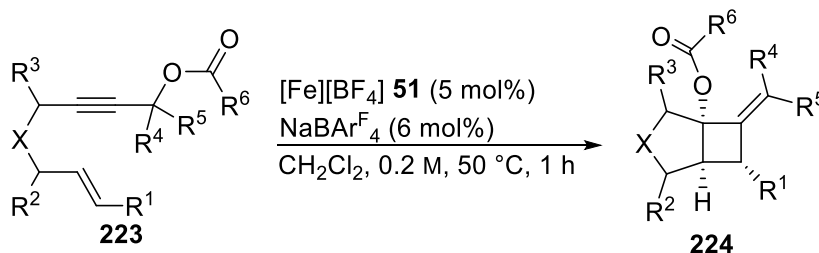


**Schema 37:** Oxidation des Sulfids **217** zu Sulfon **222** mit *m*-CPBA.

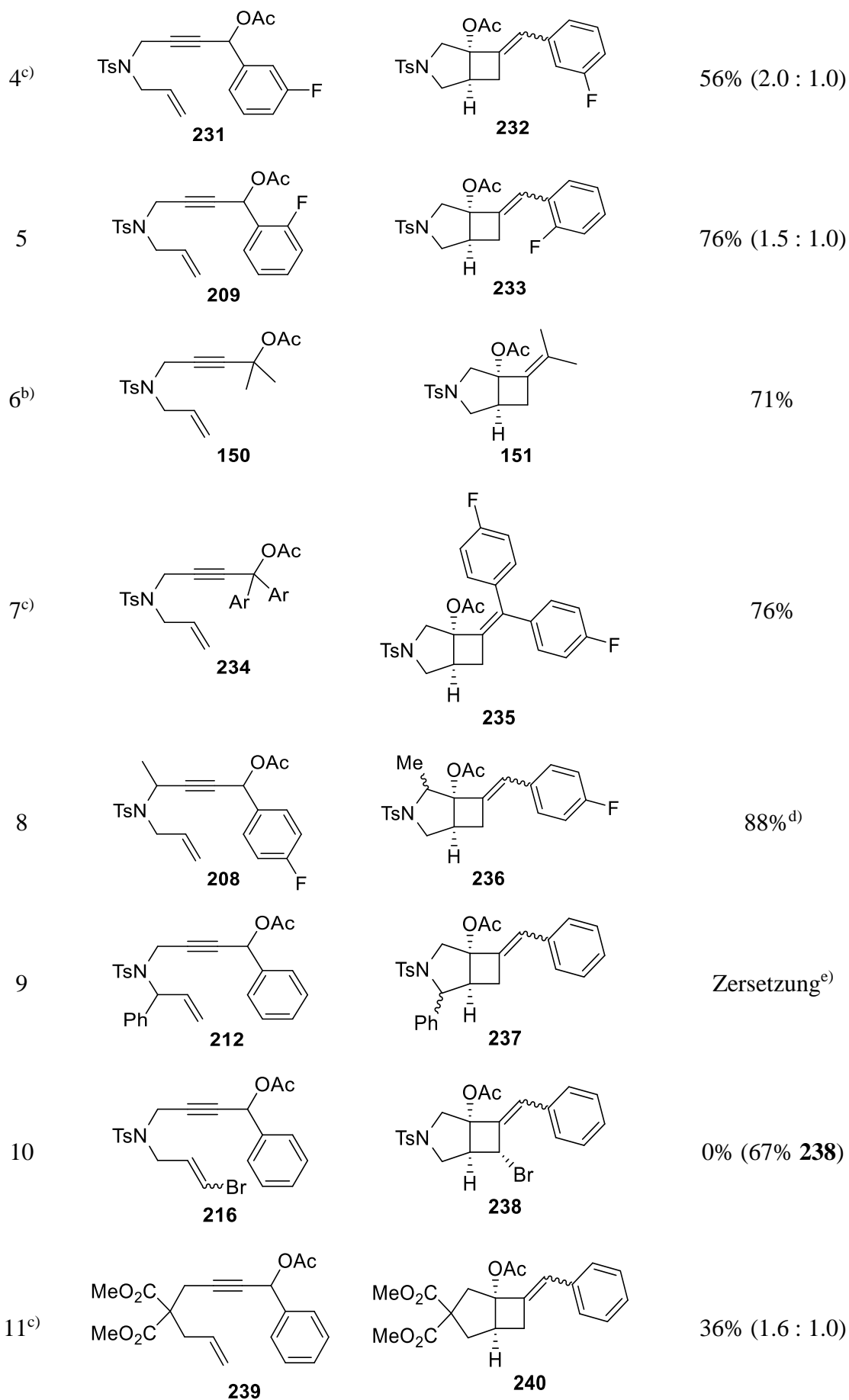
### 3.3.4 Untersuchung des Substratspektrums

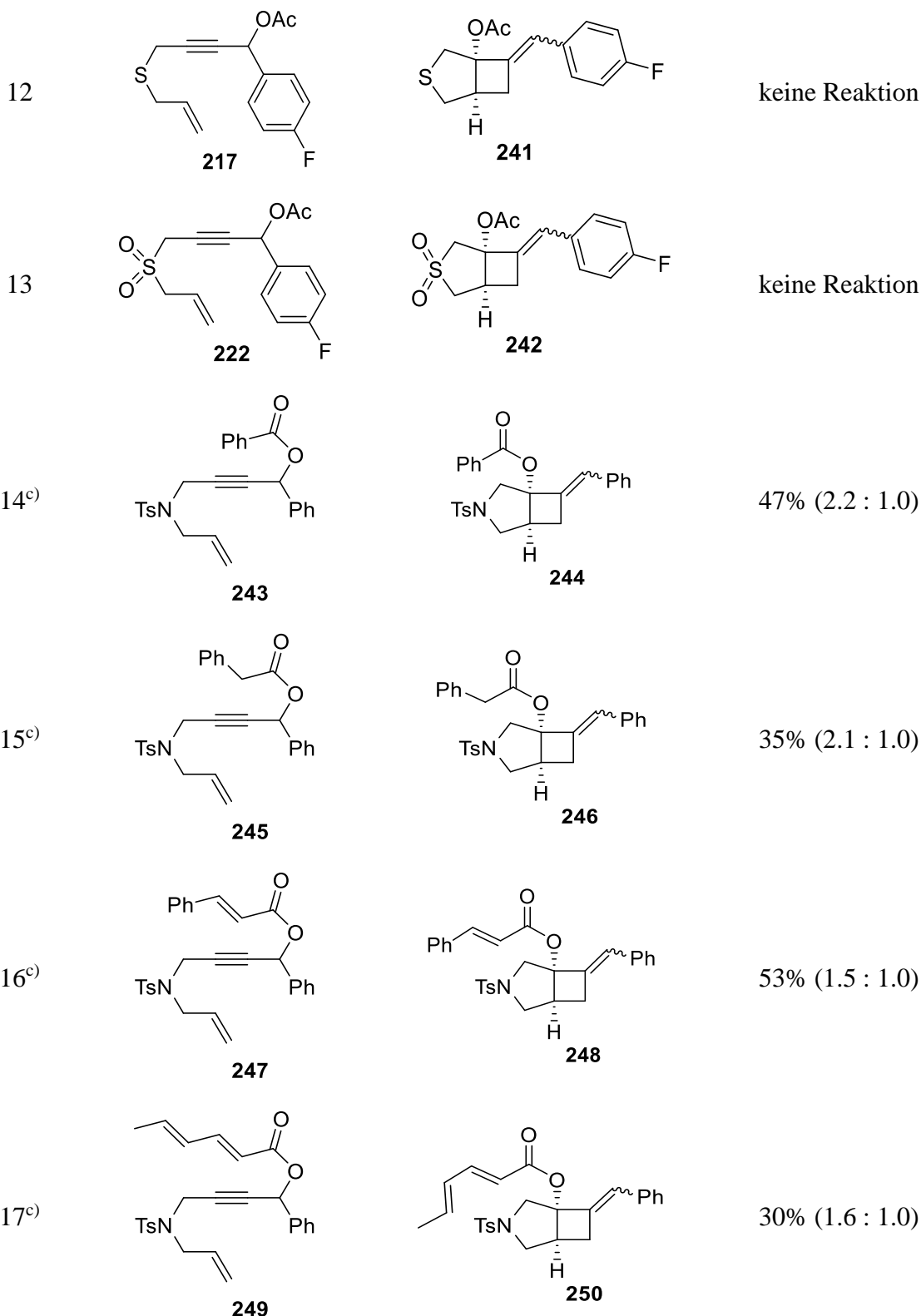
Die synthetisierten Eninacetate wurden nun den optimierten Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Zunächst wurde das Substratspektrum der 1,6-Eninester untersucht (Tabelle 13). Hierbei ist anzumerken, dass die Reaktionsparameter für die 1,6-Eninester separat von *Teske* optimiert wurden.<sup>[113]</sup> Experimente, die von *Teske* oder *Ullwer* durchgeführt wurden, werden vollständigshalber mitaufgeführt und als solche kenntlich gemacht.

**Tabelle 13:** Substratspektrum der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von 1,6-Eninestern **223** zu Bicyclo[3.2.0]heptanen **224**.



Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>a)</sup> (Z/E)
1 <sup>b)</sup>			52% (2.1 : 1.0)
2 <sup>b)</sup>			79% (1.6 : 1.0)
3 <sup>c)</sup>			54% (1.6 : 1.0)



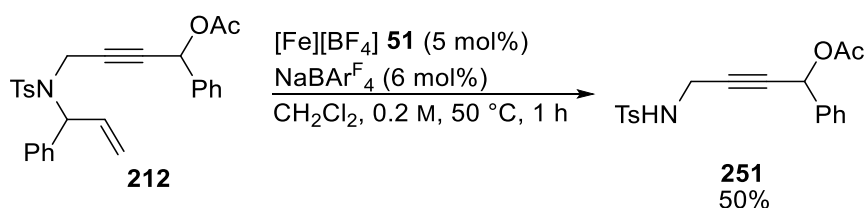


Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab unter einer Schutzgasatmosphäre von N<sub>2</sub> durchgeführt. a) Ausbeuten entsprechen isolierten Ausbeuten. b) Experiment von *Teske* durchgeführt. c) Experiment von *Ullwer* durchgeführt. d) Gemisch von 4 Diastereomeren. Für Details siehe Experimenteller Teil. e) Siehe Schema 38.

Zunächst wurde der Einfluss der propargylischen Reste R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> auf die Katalyse untersucht (Einträge 1-7). Dabei zeigten arylische Reste generell eine gute Aktivität, wobei

Fluor-substituierte Substrate die beste Ausbeute ergaben. Die Position des Substituenten an der Phenylgruppe hatte einen Einfluss auf die Reaktivität. So führte ein Fluor-Substituent in *meta*-Position (Eintrag 4) mit 56% zu einer geringeren Ausbeute als in *ortho*- und *para*-Position (Einträge 2 und 5). Da der sterische Effekt eines Fluor-Substituenten vernachlässigbar ist, muss dies elektronische Gründe haben. Der +M-Effekt des Fluor-Substituenten kann nur in der *ortho*- und *para*-Position wirken; in der *meta*-Position überwiegt der –I-Effekt.<sup>[117]</sup> Daraus lässt sich ableiten, dass elektronenschiebende Substituenten einen positiven Einfluss auf die Reaktivität ausüben. Tertiäre Acetate konnten ebenfalls in guten Ausbeuten in die Azabicyclo[3.2.0]heptane überführt werden (Einträge 6-7).

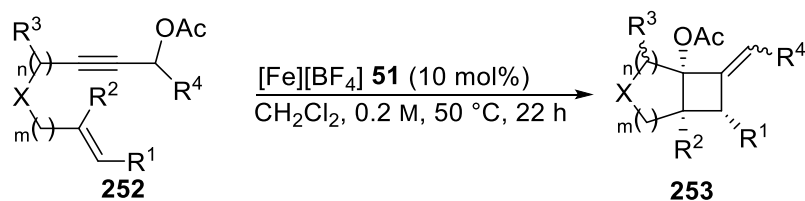
Wie schon bei der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung zu Allenylpiperidinen führten zusätzliche Substituenten ( $R^3$ ) aufgrund des *Thorpe-Ingold*-Effekts zu besseren Ausbeuten (Eintrag 8). Die Einführung eines Phenyl-Substituenten (für  $R^4$ ) hingegen ergab nicht das gewünschte Azabicyclo[3.2.0]heptan **237**, sondern Abbauprodukt **251** in 50% Ausbeute (Schema 38).



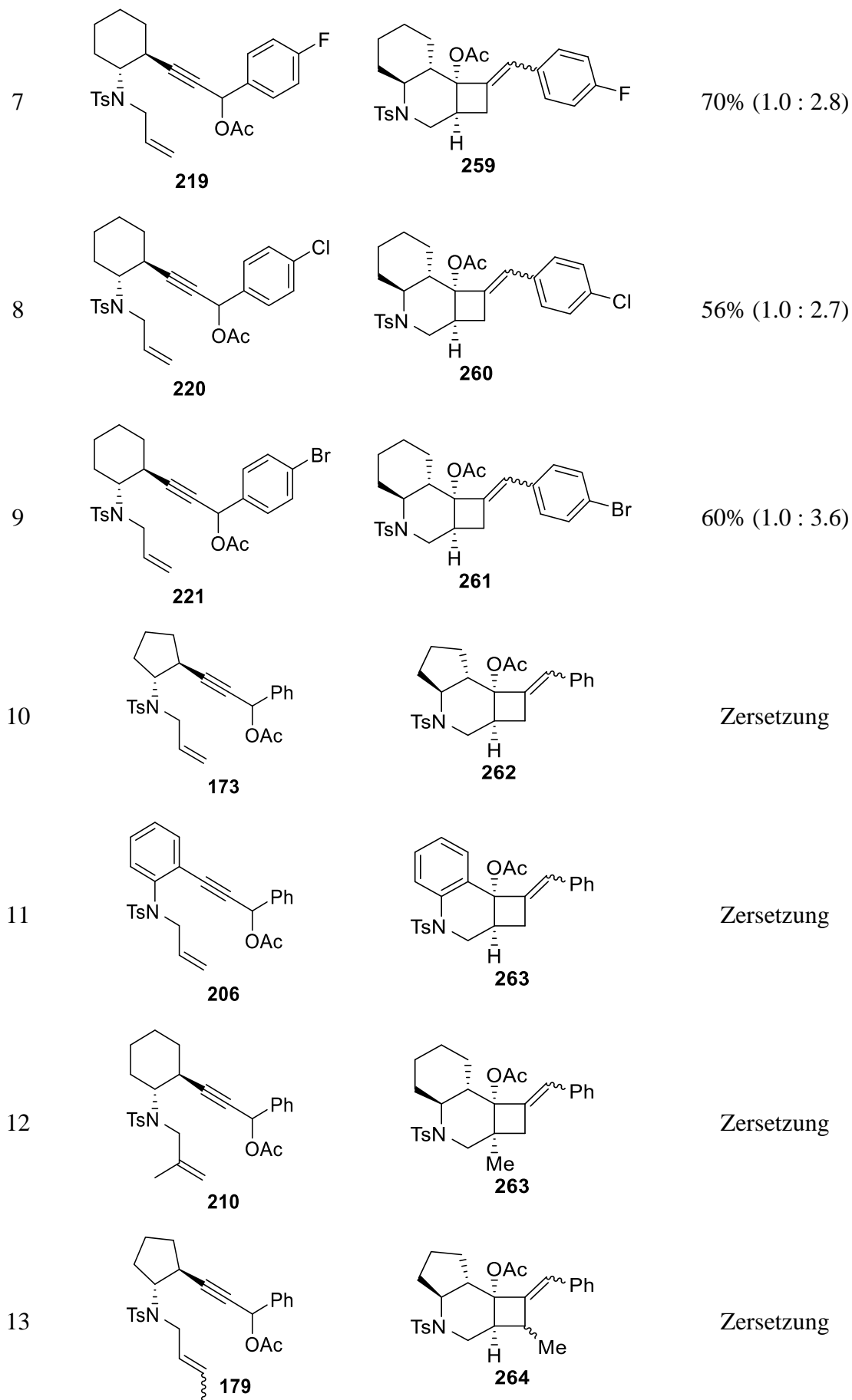
**Schema 38:** Katalyse des Eninacetats **212**.

Der Grund für die Bildung des Sulfonamids **251** ist bislang noch unklar. Vinylbromid **216** führte nur zur Reisolierung des Startmaterials in 67% Ausbeute, während kein Umsatz zum gewünschten Azabicyclo[3.2.0]heptan **238** beobachtet werden konnte (Eintrag 10). *Ullwer* konnte zeigen, dass Malonat-Linker ebenfalls toleriert werden, wenn auch in verringerter Ausbeute (Eintrag 11). Wie zu erwarten führte ein Sulfid-Linker zum Einbruch der Katalyse, sehr wahrscheinlich durch Koordination des Katalysators (Eintrag 12). Auch der deutlich weniger koordinierenden Sulfon-Linker ergab keinen Umsatz unter den verwendeten Reaktionsbedingungen (Eintrag 13). Die Ester-Gruppe zeigte ebenfalls eine breite Variationstoleranz (Einträge 14-17). So konnten Benzoat **243**, Cinnamat **247** und Sorbat **249** in moderaten Ausbeuten isoliert werden, wodurch eine große Anzahl an potenziellen Folgereaktionen ermöglicht wurde.

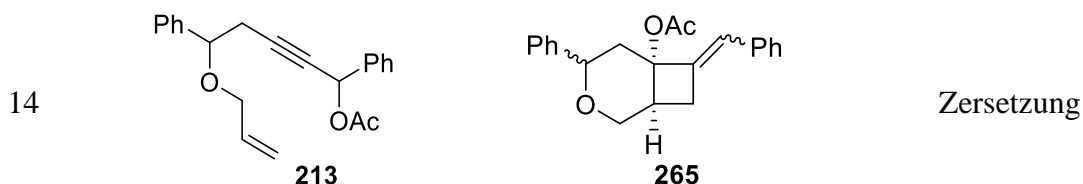
Im Anschluss wurde das Substratspektrum der 1,7-Eninester untersucht (Tabelle 14).

**Tabelle 14:** Substratspektrum der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von 1,7-Eninacetaten **252** zu Bicyclo[4.2.0]octanen **253**.

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>a)</sup> (Z/E)
1 <sup>b)</sup>	 <b>152</b>	 <b>153</b>	49% (0 : 1)
2 <sup>b)</sup>	 <b>211</b>	 <b>254</b>	22% (0 : 1)
3	 <b>215</b>	 <b>255</b>	keine Reaktion
4	 <b>214</b>	 <b>256</b>	58% <sup>c)</sup>
5 <sup>b)</sup>	 <b>207</b>	 <b>257</b>	47%
6	 <b>218</b>	 <b>258</b>	59% (1.0 : 3.4)

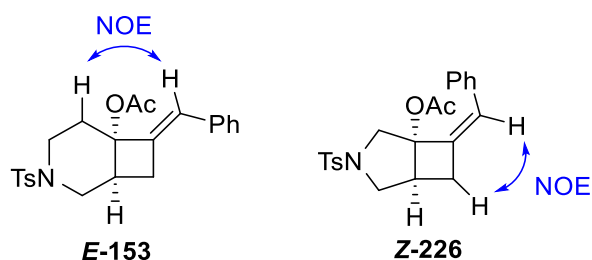






Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab unter einer Schutzgasatmosphäre von  $N_2$  durchgeführt. a) Ausbeuten entsprechen isolierten Ausbeuten. b) Als reines Diastereomer erhalten. c) Gemisch von 4 Diastereomeren. Für Details siehe Experimenteller Teil.

Interessanterweise ergab das homoallylische Substrat **211** eine deutlich schlechtere Ausbeute als das allylische Substrat **152** (Einträge 1-2). Der Grund für diese unterschiedliche Reaktivität ist noch nicht bekannt, sollte jedoch elektronischer Natur sein. Eine weitere interessante Beobachtung stellt die Diastereoselektivität dar. Während bei den Azabicyclo[3.2.0]heptanen (Tabelle 13) generell vermehrt das *Z*-Isomer gebildet wurde, wurde bei den analogen Azabicyclo[4.2.0]octanen ein Wechsel zum *E*-Isomer beobachtet. Die Konfiguration der Produkte wurde in allen Fällen durch NOE-Spektroskopie verifiziert (Abbildung 8).

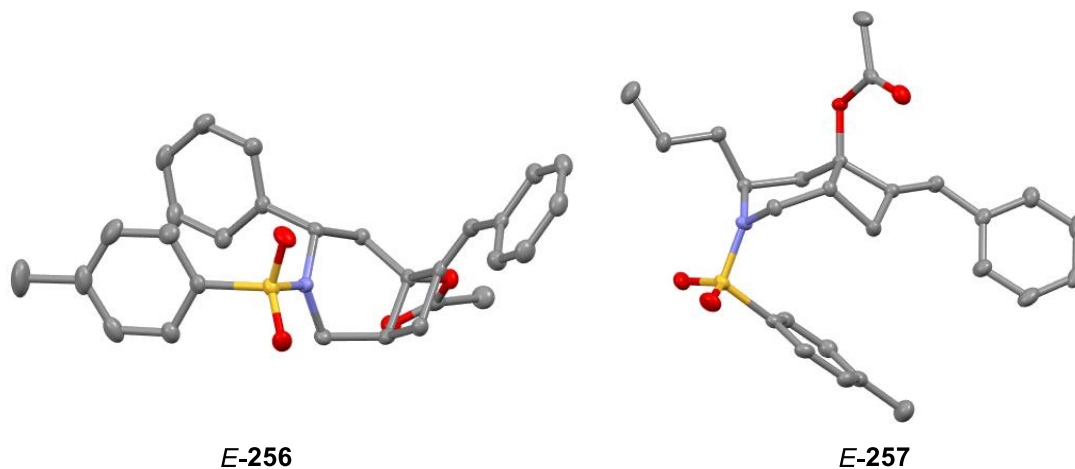


**Abbildung 8:** Bestimmung der Doppelbindungskonfiguration durch NOE-Spektroskopie.

Die Synthese des siebengliedrigen Azabicyclo[5.2.0]nonans **255** gelang nicht, womit 1,8-Eninacetate keine geeigneten Substrate für die Katalyse darstellten.

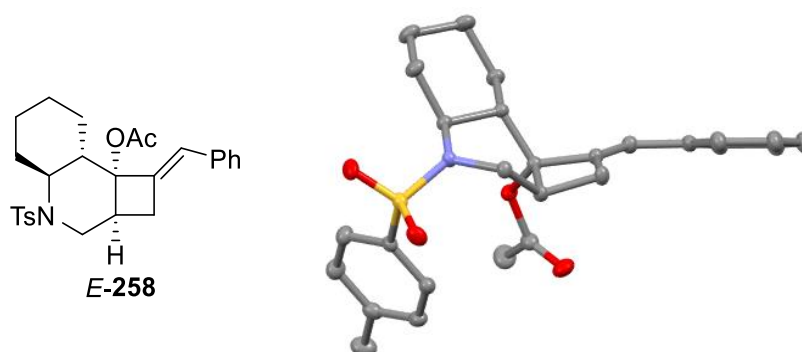
Die Einführung von Substituenten in  $\alpha$ -Position zum *N*-Linker hatte erneut einen positiven Effekt auf die Ausbeute aufgrund des *Thorpe-Ingold*-Effekts. So konnte 1,7-Eninacetat **214** in 58% Ausbeute in das entsprechende Azabicyclo[4.2.0]octan **256** überführt werden (Eintrag 4). Im Kontrast zu dem exklusiv *E*-konfigurierten unsubstituierten Azabicyclo[4.2.0]octan **153** wurde **256** hierbei als *E/Z*-Gemisch isoliert. Ein möglicher Grund für die veränderte Diastereoselektivität in Bezug auf die Doppelbindung könnten *Van-der-Waals*- und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den beiden Phenylgruppen sein.<sup>[118]</sup> Das propyl-substituierte Azabicyclo[4.2.0]octan **207** konnte in vergleichbarer Ausbeute jedoch erneut als exklusives *E*-Isomer isoliert werden (Eintrag 5). Diese Beobachtung stützt die Hypothese, dass *Van-der-Waals*- und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen einen Einfluss auf die Diastereoselektivität haben könnten.

Die Konfigurationen von **256** und **257** konnten durch Röntgenkristallstruktur eindeutig nachgewiesen werden (Abbildung 9).



**Abbildung 9:** Röntgenkristallstrukturen von *E*-256 und *E*-257. *E*-256 stellt das Hauptisomer von **256** dar.

Die Einführung eines annelierten Cyclohexanrests führte ebenfalls zu einer guten Ausbeute des tricyclischen Azabicyclo[4.2.0]octans **258** (Eintrag 6). Hierbei wurde erneut ein *E/Z*-Gemisch isoliert, jedoch resultierte exklusive Diastereoselektivität in Bezug auf den annelierten Cyclohexanrest, welche durch eine Röntgenkristallstruktur bewiesen werden konnte (Abbildung 10).



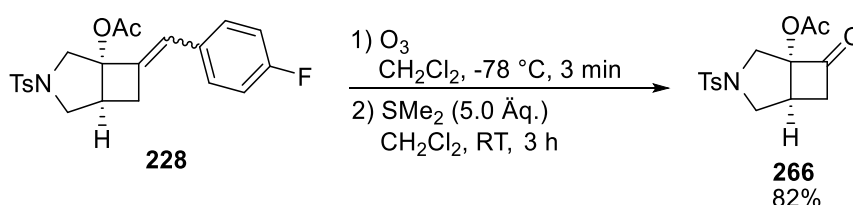
**Abbildung 10:** Röntgenkristallstruktur des Hauptisomers von Azabicyclo[4.2.0]octan **258**.

Eine Variation an unterschiedlichen Halogen-Substituenten in *para*-Position der Phenylgruppe ergab, dass erneut ein Fluor-Substituent das beste Ergebnis brachte (Eintrag 7). Chlor- und Brom-Substituenten lieferten vergleichbare Ausbeuten (Einträge 8-9). Cyclopentan- und Benzol-annelierte Azabicyclo[4.2.0]octane sind unter den katalytischen Bedingungen nicht zugänglich (Einträge 10-11). Substitutionen an der Alkeneinheit führten ebenfalls zur vollständigen Zersetzung der Startmaterialien (Einträge 12-13), ebenso wie Sauerstoff-Linker (Eintrag 14).

Insgesamt wurde demonstriert, dass eine große Bandbreite von Substraten mit dem kationischen Fe-Komplex **51** in guten bis exzellenten Ausbeuten in Azabicycloheptane und -octane umgesetzt werden konnte.

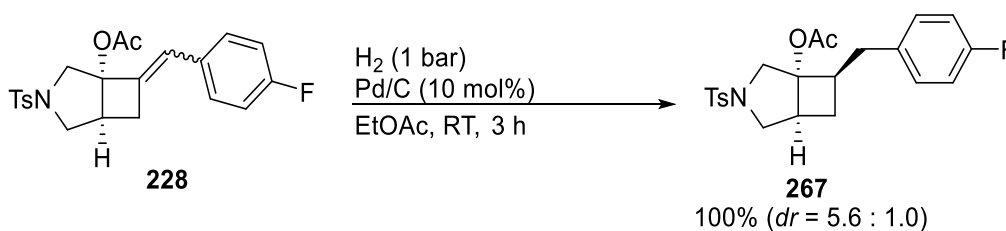
### 3.3.5 Folgeumwandlungen

Um den synthetischen Wert dieser Transformation weiter zu steigern, wurden die Katalyseprodukte Folgeumwandlungen unterzogen. So konnte durch Ozonolyse des Azabicyclo[3.2.0]heptans **228** auch Cyclobutanone in sehr guten Ausbeuten zugänglich gemacht werden (Schema 39). Für die Medizinalchemie stellen Cyclobutanone wichtige Struktur motive dar.<sup>[119]</sup>



**Schema 39:** Ozonolyse von Azabicyclo[3.2.0]heptan **228** zu Cyclobutanon **266**.

Des Weiteren demonstrierte *Ullwer*, dass die exocyclische Doppelbindung mit Pd/C unter einem atmosphärischen Druck H<sub>2</sub> quantitativ und in guter Diastereoselektivität hydriert werden kann, wodurch der selektive Aufbau dreier benachbarter Stereozentren ermöglicht wurde (Schema 40).<sup>[113]</sup> Der Wasserstoff näherte sich hierbei hauptsächlich von der konvexen Seite der Doppelbindung.

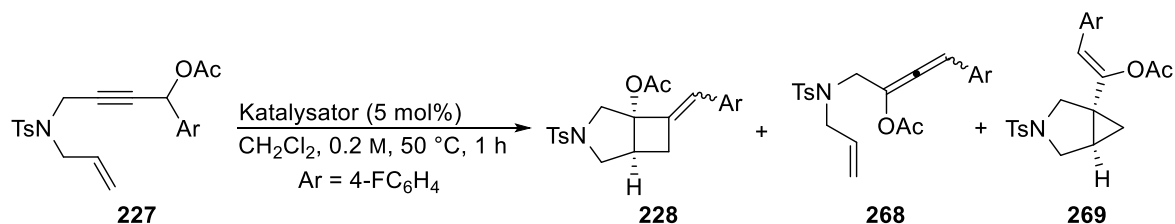


**Schema 40:** Hydrierung der exocyclischen Doppelbindung von *Ullwer*.

### 3.3.6 Mechanistische Experimente

#### 3.3.6.1 Vergleich mit Edelmetall-Katalysatoren

Um einen Einblick in den zugrundeliegenden Mechanismus der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung zu Azabicycloalkanen zu bekommen, wurde 1,6-Eninacetat **227** zunächst verschiedenen Edelmetall-Katalysatoren ausgesetzt (Tabelle 15).

**Tabelle 15:** Vergleich mit Edelmetall-Katalysatoren.

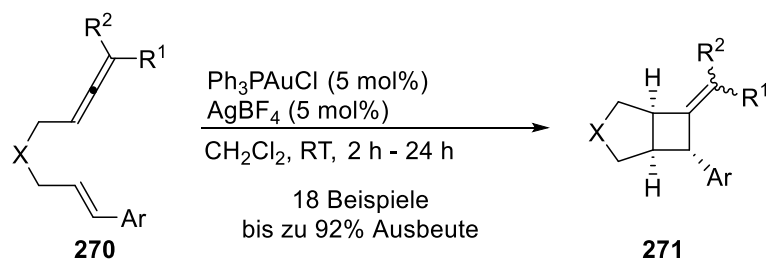
Eintrag	Katalysator	Ausbeute <sup>a)</sup>	Ausbeute <sup>a)</sup>	Ausbeute <sup>a)</sup>	Ausbeute <sup>a)</sup>
		<b>227</b>	<b>228</b>	<b>268</b>	<b>269</b>
1	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (5 mol%) + NaBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> (6 mol%)	0%	85%	0%	0%
2	AgBF <sub>4</sub>	28%	0%	56%	0%
3	PtCl <sub>2</sub>	88%	0%	0%	0%
4	<i>Echavarrens</i> Katalysator	0%	0%	71%	15%
5	AuCl <sub>3</sub>	0%	0%	30%	45%

Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab unter einer Schutzgasatmosphäre von N<sub>2</sub> durchgeführt. a) Die Ausbeuten wurden per <sup>19</sup>F-NMR mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard ermittelt.

So konnte gezeigt werden, dass keiner der verwendeten Edelmetall-Katalysatoren unter den getesteten Reaktionsbedingungen in der Lage ist, Azabicyclo[3.2.0]heptan **228** zu generieren. Verwendung von AgBF<sub>4</sub> führte zur Bildung des Allenylacetats **268** (Eintrag 2), während PtCl<sub>2</sub> überhaupt keine Reaktivität zeigte (Eintrag 3). *Echavarrens* Katalysator erzeugte ebenfalls hauptsächlich das Allenylacetat **268** in 71% Ausbeute und geringe Mengen des für Gold üblichen Azabicyclo[3.1.0]hexans **269** (Eintrag 4). Für AuCl<sub>3</sub> änderte sich die Selektivität hin zu **269**. Die gängigen Au-Katalysatoren zeigten also eine andersartige Reaktivität verglichen mit dem kationischen Fe-Katalysator **51**. Da der von *Gung*<sup>[107]</sup> verwendete Au(I)-Carbenkomplex **140** (Schema 25) nicht zur Verfügung stand, konnte dieser nicht getestet werden.

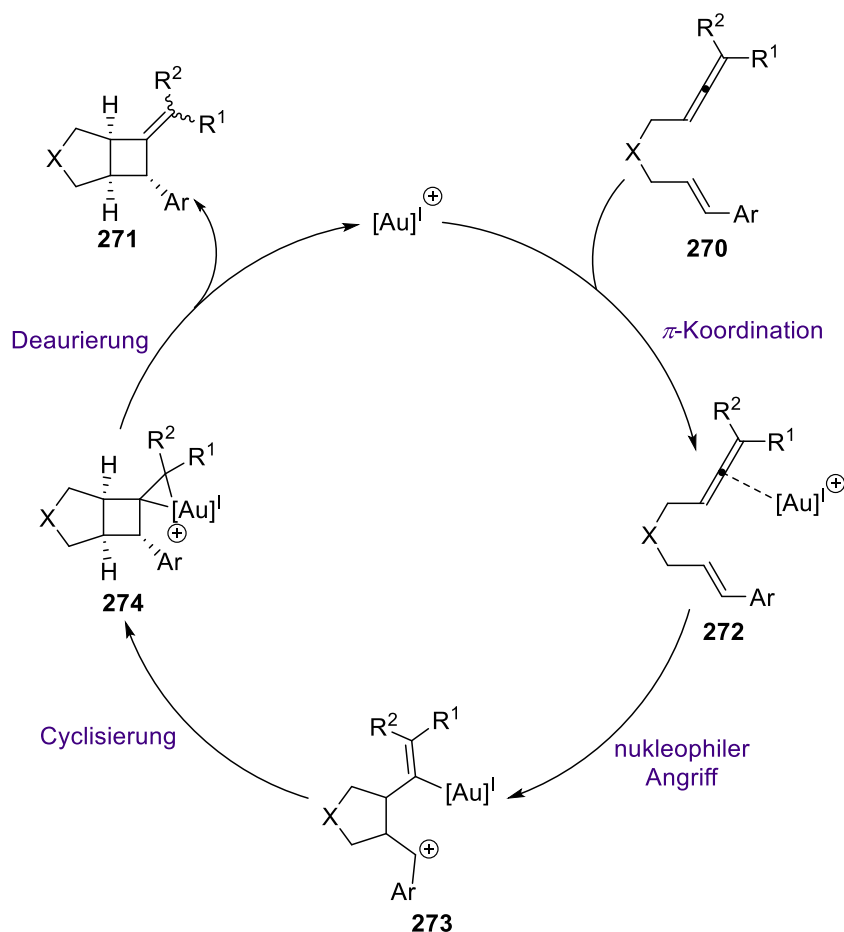
### 3.3.6.2 Literaturpräzedenz

In 2007 veröffentlichte *Toste* eine formale Au(I)-katalysierte [2+2]-Cycloaddition von 1,6-Enallen **270** zu Bicyclo[3.2.0]heptanen **271** (Schema 41).<sup>[120]</sup>



**Schema 41:** Au(I)-katalysierte formale [2+2]-Cycloaddition von Enallenen **270** zu Bicyclo[3.2.0]heptanen **271**.

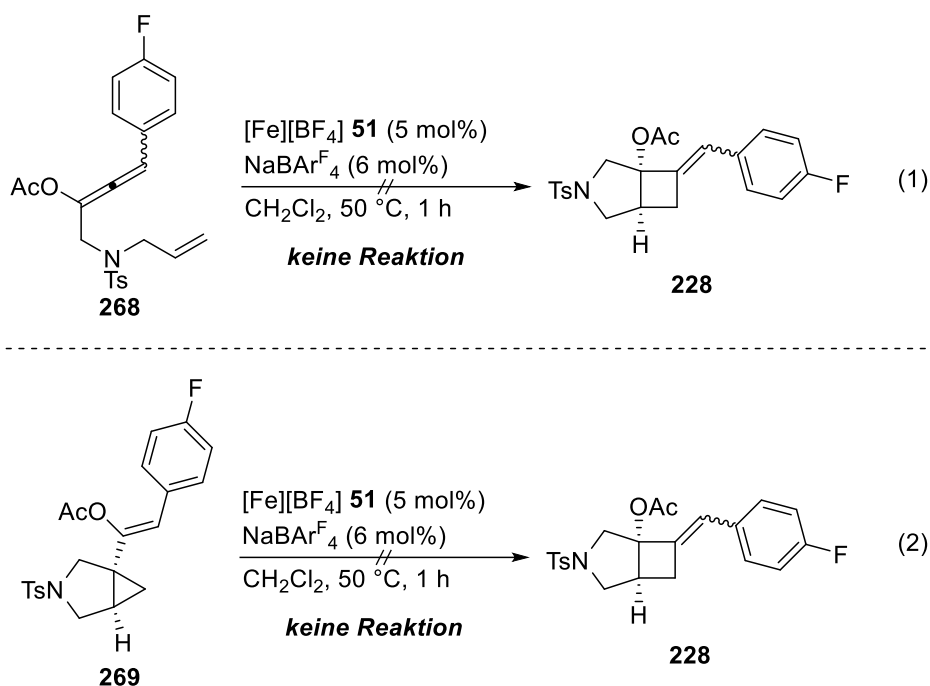
Durch den Einsatz von chiralen Phosphor-Liganden konnte diese Transformation auch enantioselektiv durchgeführt werden. Mechanistisch wurde folgendes Szenario vorgeschlagen (Schema 42)<sup>[120]</sup>:



**Schema 42:** Mechanismus der formalen Au(I)-katalysierten [2+2]-Cycloaddition von Enallenen.

Durch  $\pi$ -Koordination des Au(I)-Komplexes wird das Allen aktiviert (**272**), sodass ein nukleophiler Angriff des Alkens ermöglicht wird. *Toste* postulierte hierbei die carbokationische Zwischenstufe **273**, obwohl eine Stabilisierungsbeteiligung des Golds hierbei wahrscheinlicher erscheint. Cyclisierung liefert Intermediat **274**, welches durch Deaurierung das Produkt **271** freisetzt und den Au(I)-Komplex regeneriert.

Um zu überprüfen, ob ein ähnlicher Mechanismus für die Fe-katalysierte Cycloisomerisierung zu Azabicycloalkanen operativ ist, wurde Allenylacetat **268** den katalytischen Reaktionsbedingungen ausgesetzt (Schema 43).

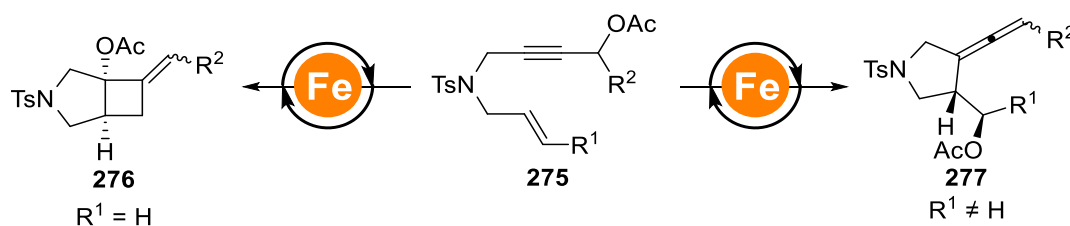


**Schema 43:** Untersuchung möglicher Katalyseintermediate.

Es zeigte sich, dass Allenylacetat **268** keine Reaktion mit dem kationischen Fe-Komplex **51** eingeht (Schema 43, Gleichung 1). Damit kann ein ähnlicher Mechanismus zu dem von *Toste* vorgeschlagenen (Schema 42) ausgeschlossen werden. Auch eine Involvierung des Azabicyclo[3.1.0]hexans **269** kann ausgeschlossen werden (Schema 43, Gleichung 2).

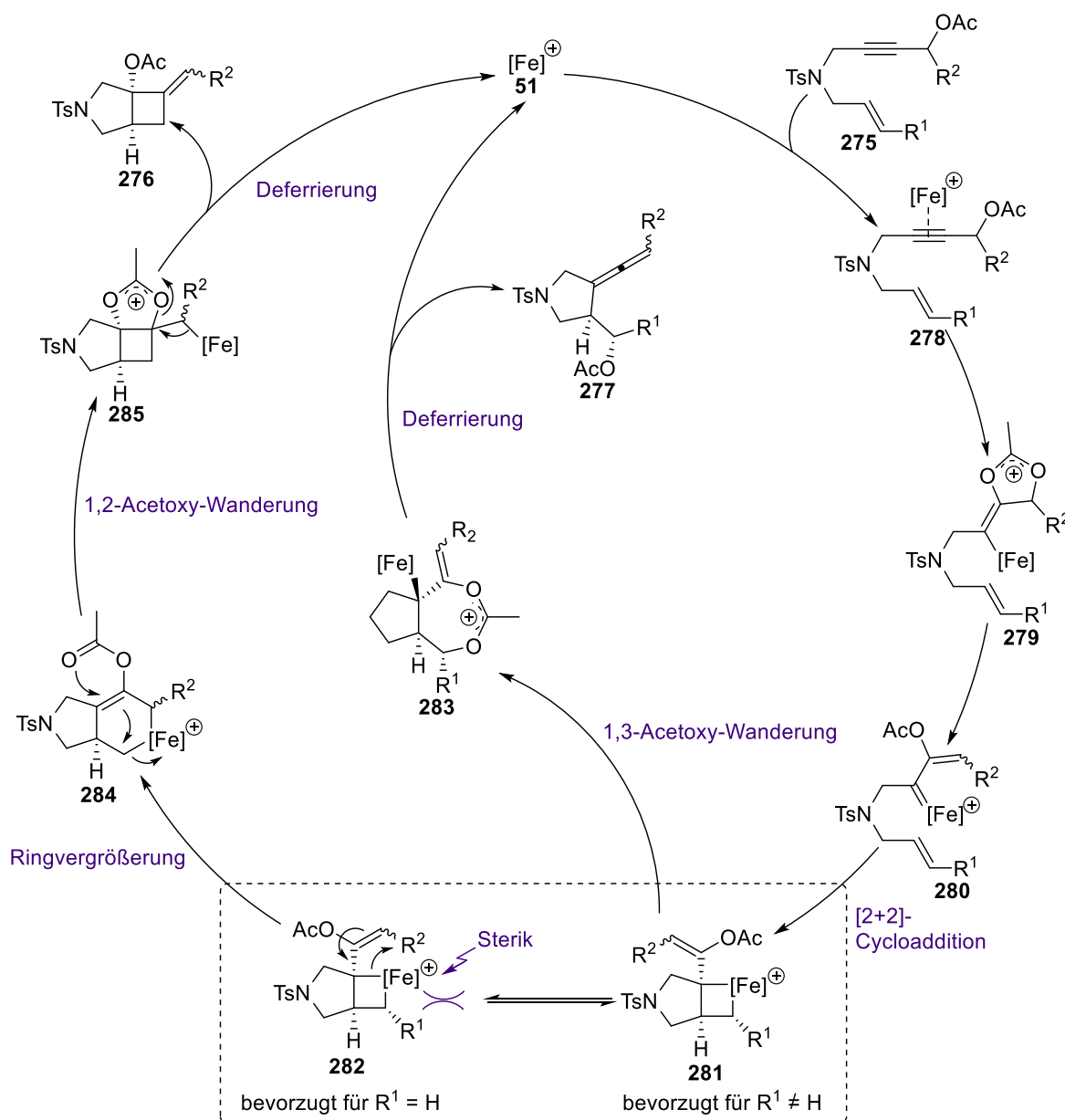
### 3.3.6.3 Postulierter Mechanismus für die Bildung der Azabicycloalkane

Es konnte gezeigt werden, dass das Substitutionsmuster der Alkeneinheit des Eninacetats **275** entscheidend dafür ist, welches Produkt bei der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung gebildet wird (Schema 44).



**Schema 44:** Orthogonale Reaktivität bei der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninacetaten.

So wird für sterisch anspruchsvollere Substituenten ( $R^1 \neq H$ ) vermehrt das Allenylpyrrolidin **277** gebildet, während für  $R^1 = H$  ausschließlich das Azabicycloalkan **276** gebildet wird. Der vorgeschlagene Mechanismus für die Fe-katalysierte Cycloisomerisierung zu Allenylpyrrolidinen und -piperidinen von *Teske* kann diese Dichotomie bislang nicht erklären (Schema 17).<sup>[87]</sup> Daher wurde versucht, einen einheitlichen Mechanismus zu finden, der die unterschiedliche Reaktivität erklärt (Schema 45).<sup>[113]</sup>



**Schema 45:** Postulierter einheitlicher Mechanismus für die Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninacetaten.

Zunächst folgt nach  $\pi$ -Bindungsaktivierung die übliche Bildung des Fe-Carbens **280**, von dem aus eine [2+2]-Cycloaddition zu den Ferracyclobutanen **281** und **282** stattfinden kann. Diese beiden Intermediate stehen im Gleichgewicht miteinander, wobei die Gleichgewichtsverteilung von den sterischen Eigenschaften des Substrats beeinflusst wird. So

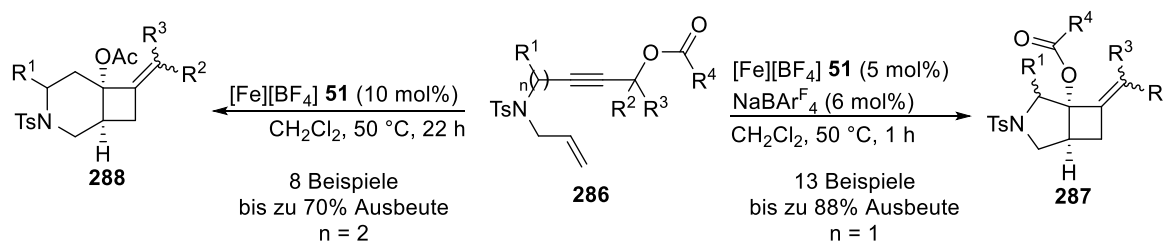
wird für  $R^1 = H$  bevorzugt Ferracyclobutan **282** populiert, während **281** für sterisch anspruchsvollere Substituenten wie Ph- oder auch Me-Gruppen bevorzugt wird. Da nur bei **281** die Acetoxygruppe entsprechend ausgerichtet ist, findet hier eine 1,3-Acetoxy-Wanderung zum Bicyclus **283** statt, von dem aus durch Deferrierung das Allenylpyrrolidin **277** freigesetzt werden kann. Dieser mechanistische Verlauf erklärt auch die exklusive Diastereoselektivität für die Bildung der Allenylpyrrolidine.

Für Ferracyclobutan **282** kann durch Umlagerung eine Ringvergrößerung zu Ferracyclohexan **284** stattfinden. In einer 1,2-Acetoxy-Wanderung wird das Grundgerüst der Azabicyclo[3.2.0]heptane **285** gebildet. Deferrierung setzt letztendlich das Produkt **276** frei und regeneriert den kationischen Fe-Katalysator **51**.

Der vorgeschlagene Mechanismus (Schema 45) erklärt auf einheitliche Weise die Bildung der Allenylpyrrolidine und Azabicycloalkane. Jedoch konnte dieser bisher nicht eindeutig bewiesen werden. Es sind weitere mechanistische Experimente sowie DFT-Kalkulationen nötig, um die komplexe Reaktivität des kationischen Fe-Komplexes vollständig zu verstehen.

### 3.3.7 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde gemeinsam mit *Teske* und *Ullwer* eine Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von 1,6- und 1,7-Eninacetaten zu Azabicycloalkanen entwickelt (Schema 46).



**Schema 46:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von 1,6- und 1,7-Eninestern **286** zu Azabicyclo[3.2.0]heptanen **287** und Azabicyclo[4.2.0]octanen **288**.

Es konnte dabei gezeigt werden, dass das Substitutionsmuster der Alkeneinheit entscheidend dafür ist, welcher Reaktionsweg durchlaufen wird. Für die entsprechenden Azabicyclo[3.2.0]heptane **287** erwies sich der Zusatz von katalytischen Mengen  $\text{NaBARF}_4$  als essenziell. Die synthetische Anwendbarkeit der Transformation konnte anhand von insgesamt 21 Beispielen aufgezeigt werden. Dabei verlief die Katalyse generell in guten bis sehr guten Ausbeuten und zeichnete sich durch eine gute Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus (Tabelle 13 und Tabelle 14). Die Reaktivitätsdichotomie konnte durch einen plausiblen



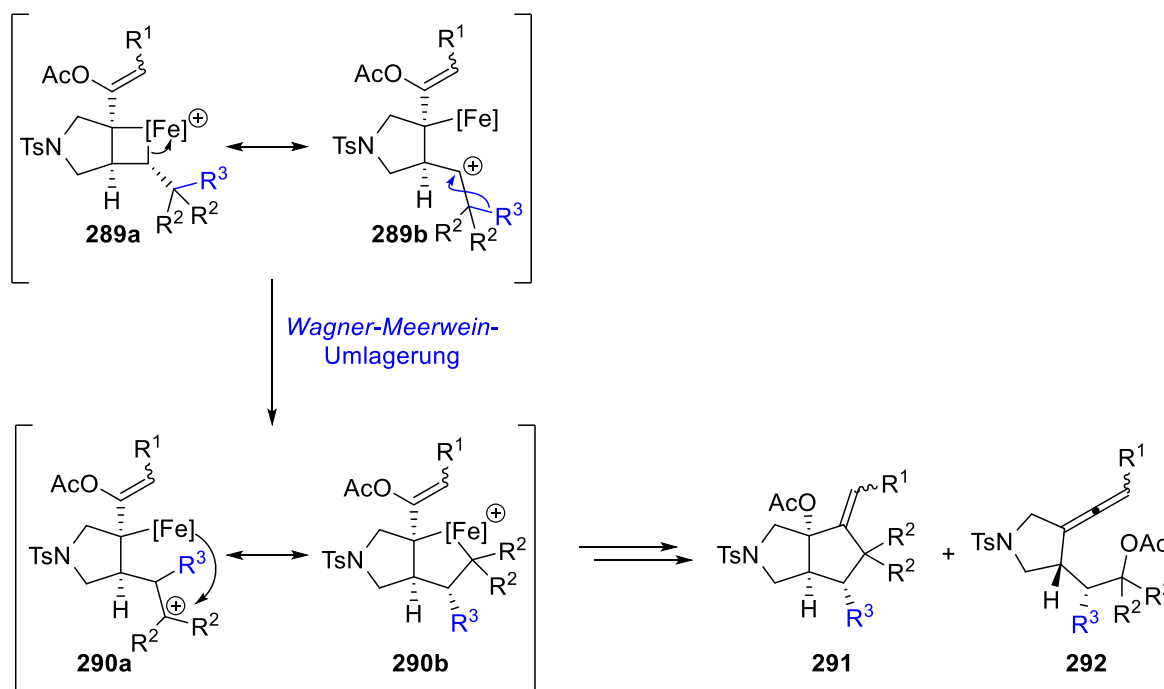
mechanistischen Vorschlag erklärt werden (Schema 45): So stellten sich die Ferracyclobutane **281** und **282** als entscheidende Intermediate für die Produktselektivität heraus.

### 3.4 Wagner-Meerwein-Umlagerung-gekoppelte Cycloisomerisierung von Eninestern

#### 3.4.1 Arbeitshypothese

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass das Substitutionsmuster der Alkeneinheit entscheidenden Einfluss auf den Ausgang der Fe-katalysierten Reaktion hat. Diese Thematik soll im Folgenden genauer untersucht werden.

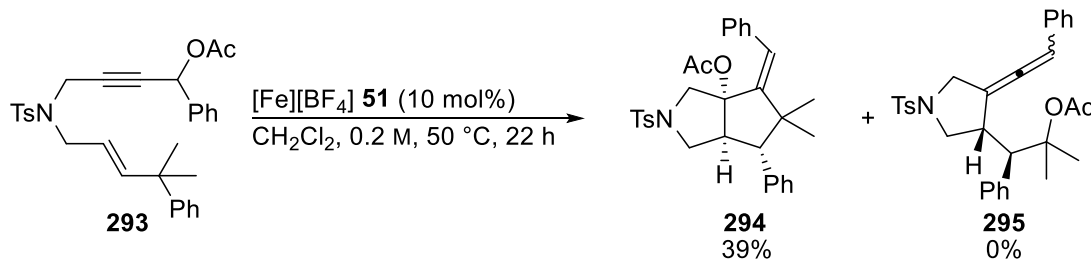
Der Mechanismus der vorgestellten Fe-katalysierten Cycloisomerisierungen verläuft über kationische Zwischenstufen. Hierbei ist die kationische Ladung häufig über mehrere Zentren durch den Fe-Katalysator stabilisiert, sodass keine reinen Carbokationen vorliegen. Es stellte sich die Frage, ob die kationischen Zwischenstufen für Folgereaktionen nutzbar gemacht werden können. Es wurde angenommen, dass bei geeigneter Wahl der Substituenten eine *Wagner-Meerwein-Umlagerung* auf der Stufe des Ferracyclobutans **289** (siehe Mechanismus, Schema 45) stattfindet. Diese Hypothese ist in Schema 47 dargestellt.



**Schema 47:** Arbeitshypothese zur *Wagner-Meerwein-Umlagerung-gekoppelten* Cycloisomerisierung von Eninestern.

So könnte das formale Carbokation **289b** durch Wanderung der R<sup>3</sup>-Gruppe in das formale Carbokation **290b** umgewandelt werden. Von dort aus wäre je nach mechanistischem Verlauf entweder Azabicyclo[3.3.0]octan **291** oder Allenylpyrrolidin **292** zugänglich. Damit eine derartige Reaktion ablaufen kann, muss das durch Umlagerung erzeugte Kation thermodynamisch stabiler sein. Diese Voraussetzung ist hier gegeben, da a) das erzeugte Kation

sekundär statt primär ist und b) durch die Umlagerung eine Ringerweiterung zum thermodynamisch stabilerem Ferracyclopentan **290a** stattfindet. Diese Hypothese wurde gemeinsam mit dem Bachelorstudenten *Auweiler* anhand des Eninacetats **293** (für dessen Darstellung siehe Experimenteller Teil) überprüft (Schema 48).<sup>[121]</sup>



**Schema 48:** Erster Versuch einer *Wagner-Meerwein*-Umlagerung-gekoppelten Cycloisomerisierung von Eninacetat **293**.

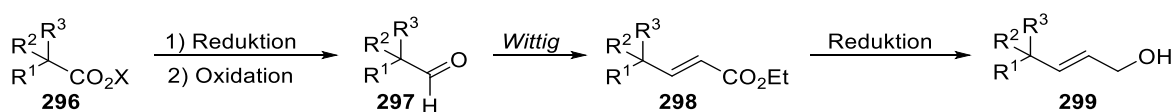
Erfreulicherweise konnte direkt im ersten Versuch unter den üblichen Reaktionsbedingungen ein guter Umsatz festgestellt werden. So wurde Azabicyclo[3.3.0]octan **294** in 39% Ausbeute isoliert, während keine Bildung des umgelagerten Allenylpyrrolidins **295** beobachtet wurde. Das Azabicyclo[3.3.0]octan **294** wurde hierbei in exklusiver Diastereo- und Regioselektivität gebildet, wobei ausschließlich der Ph-Rest migrierte. Dieses Ergebnis weist nach, dass kationische Zwischenstufen in der Tat in Form einer *Wagner-Meerwein*-Umlagerung synthetisch nutzbar gemacht werden können, wodurch neuartige Struktur motive zugänglich sind.

### 3.4.2 Darstellung der Eninacetate

Um den synthetischen Nutzen dieser Transformation aufzuzeigen, wurden verschiedene Eninester hergestellt. Bei der Wahl der Eninester wurde das Hauptaugenmerk auf unterschiedlichste Substitutionsmuster der Alkeneinheit gelegt. Die Synthese folgte dabei erneut dem allgemeinen Reaktionsschema, welches schon für die Allenylpiperidine verwendet wurde (Schema 21).

#### 3.4.2.1 Darstellung der Allylkohole

Die Synthese der Allylkohole folgte im Allgemeinen dem folgenden Reaktionsschema (Schema 49).

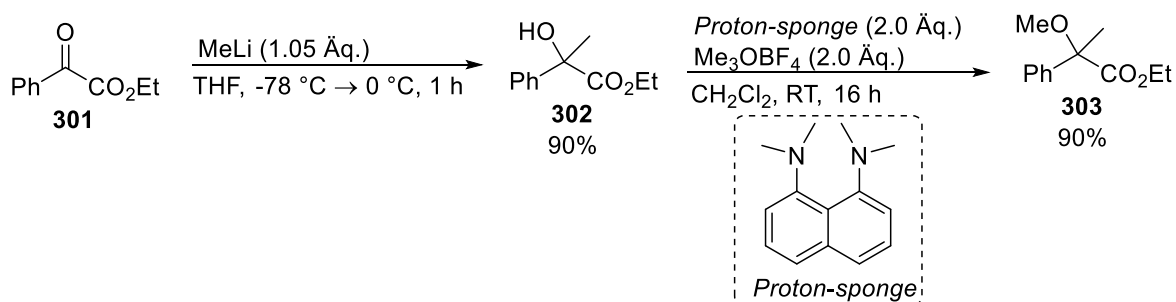


**Schema 49:** Allgemeines Reaktionsschema für die Synthese der Allylkohole **299**.

Dazu wurden zunächst die Carbonylverbindungen **296** mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert und anschließend entweder durch *Swern*- oder *Ma*-Oxidation zu den Aldehyden **297** umgewandelt. Von dort wurden per *Wittig*-Reaktion die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **298** synthetisiert, welche letztendlich durch Reduktion mit DIBAL-H die allylischen Alkohole **299** ergaben.

### 3.4.2.1.1 Synthese des Aldehyds **300**

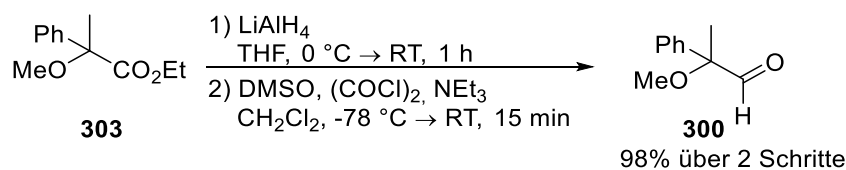
Da elektronenschiebende Substituenten an der Alkeneinheit die kationischen Zwischenstufen besser stabilisieren sollten, wurde eine Methoxy-Gruppe eingefügt (Schema 50).



**Schema 50:** Synthese des methoxy-substituierten Esters **303**.

Dazu wurde ausgehend von Keton **301** durch Addition von MeLi der tertiäre Alkohol **302** generiert. Die Methylierung dieses Alkohols erwies sich aufgrund der sterischen Abschirmung als schwierig und konnte nur durch die Verwendung des starken Methylierungsreagenz  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  und *Proton-sponge* als Base erreicht werden.

Der Ester **303** wurde anschließend in einem zweistufigen Prozess zu Aldehyd **300** umgewandelt (Schema 51).

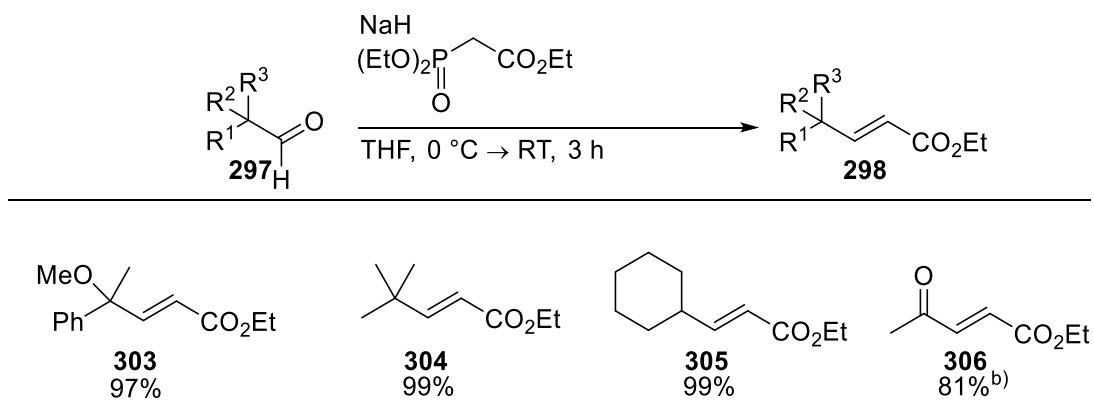


**Schema 51:** Synthese des Aldehyds **300**.

So erfolgte zunächst Reduktion zum primären Alkohol, welcher anschließend selektiv nach *Swern* zu Aldehyd **300** in 98% Ausbeute über 2 Stufen oxidiert wurde.

### 3.4.2.1.2 Synthese der $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester

Anschließend wurden der synthetisierte Aldehyd und einige kommerziell erhältliche Aldehyde durch eine *Wittig*-Reaktion in die entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **303** – **306** umgewandelt (Tabelle 16).

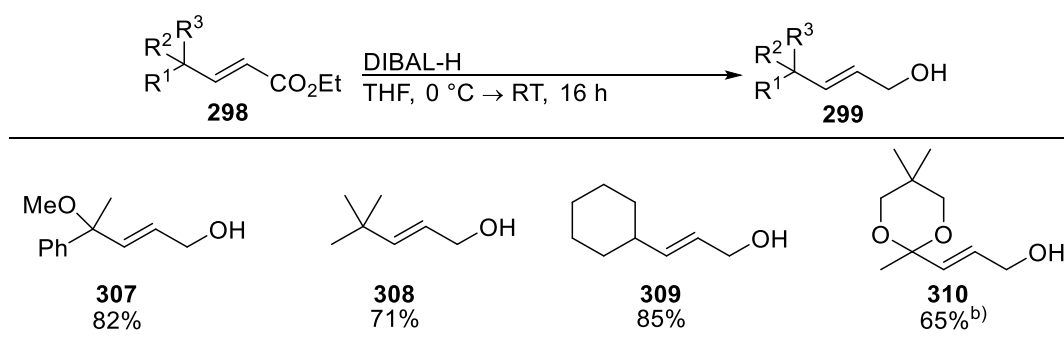
**Tabelle 16:** Synthese der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **303** – **306** per Wittig-Reaktion.<sup>a)</sup>

a) Isolierte Ausbeuten. b) Für dieses Substrat wurden andere Reaktionsbedingungen verwendet. Für Details siehe Experimenteller Teil.

Die Ester konnten in allen Fällen in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Neben den elektronenreichen Alkenen **303** – **305** wurde auch ein elektronenarmes Alken (**306**) hergestellt.

### 3.4.2.2 Synthese der Allylalkohole

Schlussendlich konnten die Allylalkohole durch Reduktion mit DIBAL-H erhalten werden (Tabelle 17).

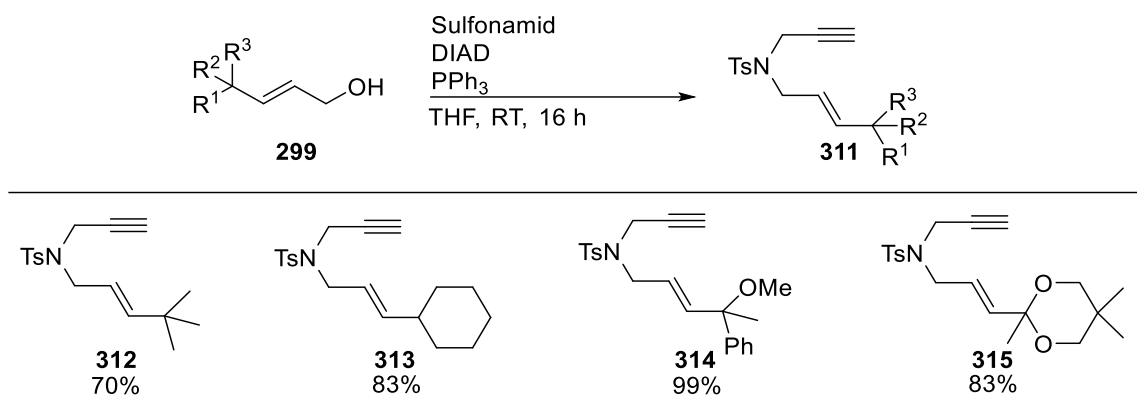
**Tabelle 17:** Synthese der Allylalkohole **307** – **310**.<sup>a)</sup>

a) Isolierte Ausbeuten. b) Für dieses Substrat erfolgte zunächst Schützung der Carbonylgruppe per Acetalisierung. Für Details siehe Experimenteller Teil.

Andere Reduktionsmittel wie  $\text{LiAlH}_4$  erwiesen sich für diese Umsetzung als ungeeignet, da häufig zusätzliche Reduktion der Doppelbindung beobachtet wurde.

### 3.4.2.3 Darstellung der Enine

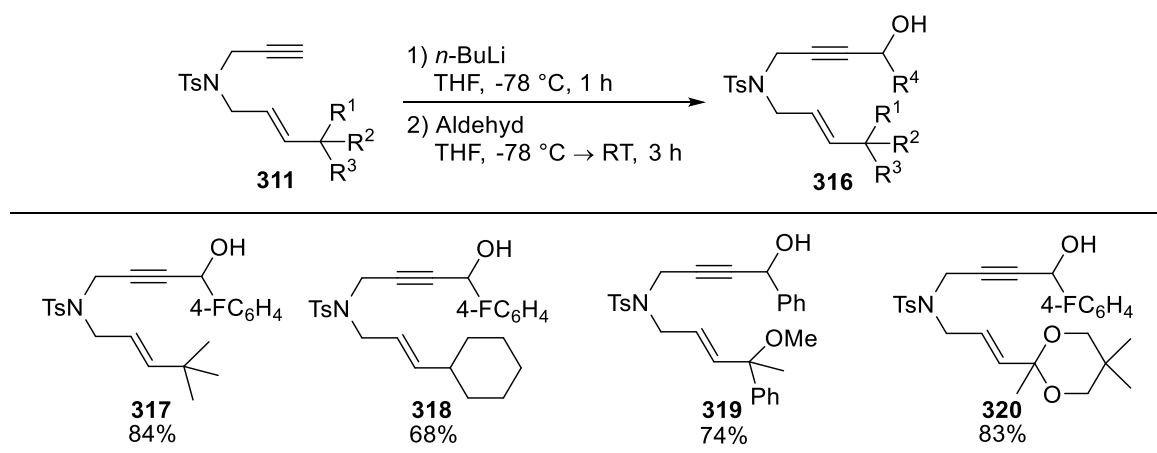
Mit den zuvor synthetisierten Allylalkoholen konnten über eine *Mitsunobu*-Reaktion die Enine **312** – **315** dargestellt werden (Tabelle 18). Dabei wurden die bereits beschriebenen Reaktionsbedingungen verwendet.

**Tabelle 18:** Synthese der Enine **312** – **315**.<sup>a)</sup>

a) Isolierte Ausbeuten.

### 3.4.2.4 Darstellung der Eninalkohole

Um eine Reihe an verschiedenen Eninalkoholen zu synthetisieren, wurden die Enine anschließend mit *n*-BuLi deprotoniert und mit einem Aldehyd oder Keton abgefangen (Tabelle 19).

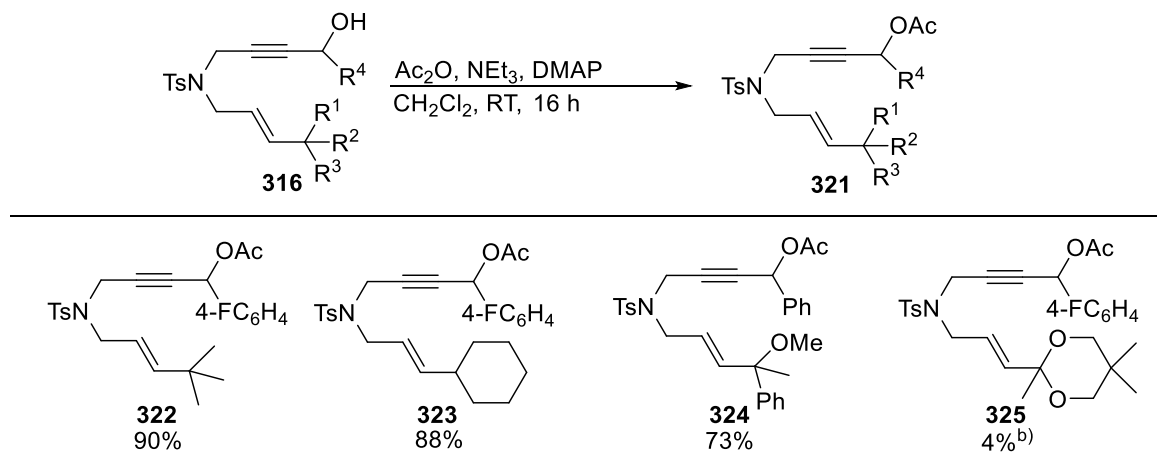
**Tabelle 19:** Synthese der Eninalkohole **317** – **320**.<sup>a)</sup>

a) Isolierte Ausbeuten.

Da in den bisher untersuchten Cycloisomerisierungsreaktionen Fluor-Substituenten in *para*-Position der propargylischen Phenylgruppe die besten Ausbeuten ergaben, wurde hauptsächlich 4-Fluorbenzaldehyd als Elektrophil verwendet. Insgesamt wurden alle Eninalkohole in sehr guten Ausbeuten isoliert.

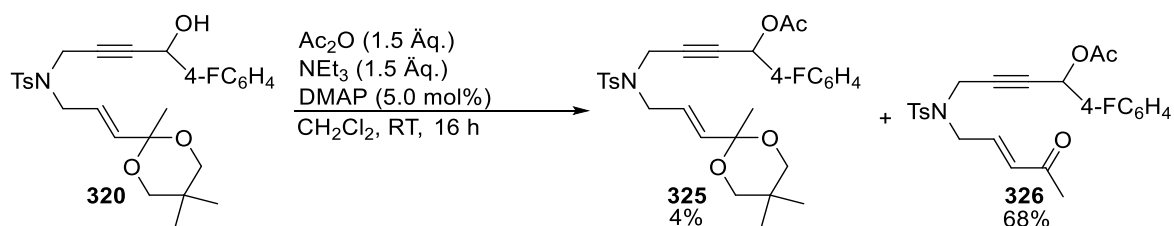
### 3.4.2.5 Darstellung der Eninacetate

Die zuvor synthetisierten Eninalkohole wurden anschließend acetyliert (Tabelle 20).

**Tabelle 20:** Synthese der Eninacetate **322** – **325**.<sup>a)</sup>

a) Isolierte Ausbeuten. b) Siehe Schema 52.

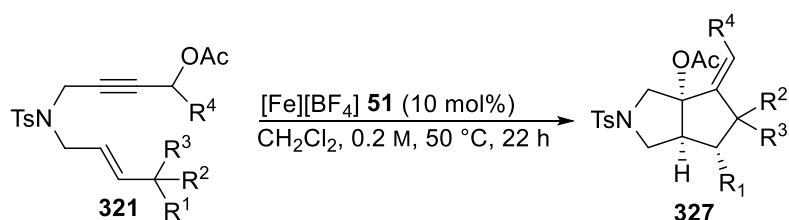
Die Eninacetate wurden dabei generell in guten Ausbeuten isoliert. Einzig bei der Synthese des Eninacetats **325** kam es während der säulenchromatographischen Aufreinigung zur fast vollständigen Entschützung des Acetals zu Keton **326** (Schema 52).

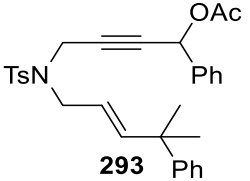
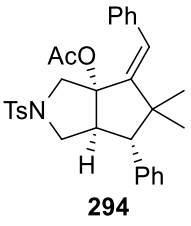
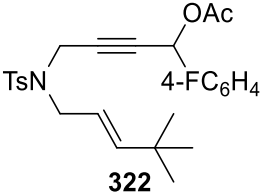
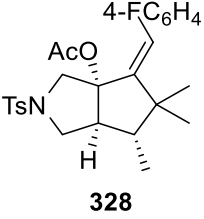
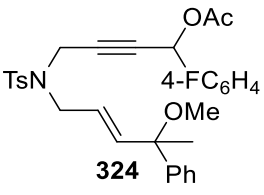
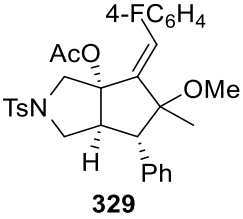
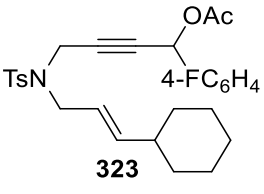
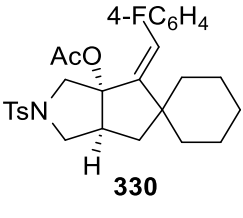
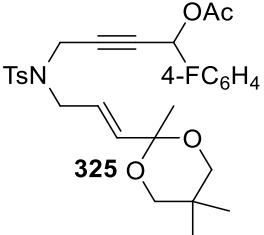
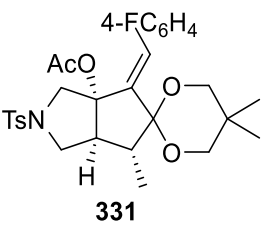


**Schema 52:** Entschützung bei der Acetylierung des Eninalkohols **320**.

### 3.4.3 Untersuchung des Substratspektrums

Mit den hergestellten Eninacetaten konnte nun das Substratspektrum der Fe-katalysierten *Wagner-Meerwein*-Umlagerung-gekoppelten Cycloisomerisierung untersucht werden (Tabelle 21).

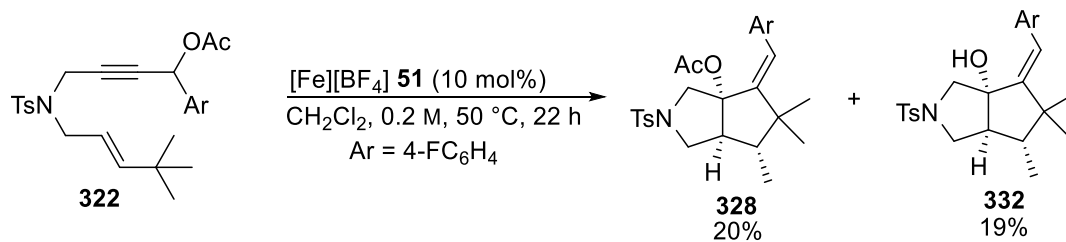
**Tabelle 21:** Substratspektrum der Fe-katalysierten *Wagner-Meerwein*-gekoppelten Cycloisomerisierung von 1,6-Eninacetaten.

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>a)</sup>
1	 <p><b>293</b></p>	 <p><b>294</b></p>	39% <sup>b)</sup>
2	 <p><b>322</b></p>	 <p><b>328</b></p>	20% <sup>b), c)</sup>
3	 <p><b>324</b></p>	 <p><b>329</b></p>	Zersetzung
4	 <p><b>323</b></p>	 <p><b>330</b></p>	Zersetzung
5	 <p><b>325</b></p>	 <p><b>331</b></p>	Zersetzung <sup>d)</sup>

Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab unter einer Schutzgasatmosphäre von N<sub>2</sub> durchgeführt. a) Isolierte Ausbeuten. b) Produkt als reines Diastereomer isoliert. c) Siehe Schema 53. d) Es erfolgte zum Großteil Entschützung zu Keton **326**, welches sich durch den Fe-Katalysator zersetzte.

Das trimethyl-substituierte Eninacetat **322** konnte lediglich mit 20% Ausbeute in das Azabicyclo[3.3.0]octan **328** überführt werden (Eintrag 2). Dieses Ergebnis zeigte, dass Phenylgruppen eine erhöhte Wanderungstendenz in der Katalyse aufweisen, da sie vermutlich die kationischen Zwischenstufen besser stabilisieren können. Außerdem konnte bei der Katalyse von Eninacetat **322** der Alkohol **332** in 19% Ausbeute als Nebenprodukt isoliert werden (Schema 53).



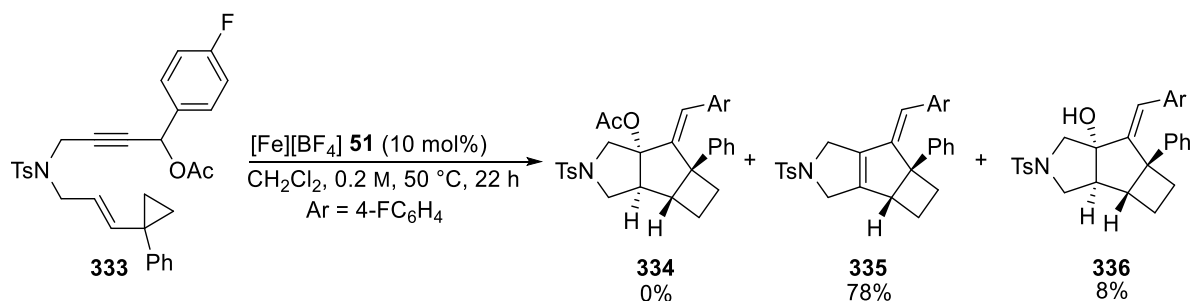


**Schema 53:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninacetat **322**.

Die Azabicyclo[3.3.0]octane wurden hierbei jeweils als reine Diastereomere gebildet. Diese Beobachtung legt nahe, dass die Wanderung diastereoselektiv verläuft, worauf im weiteren Verlauf der Dissertation noch näher eingegangen wird.

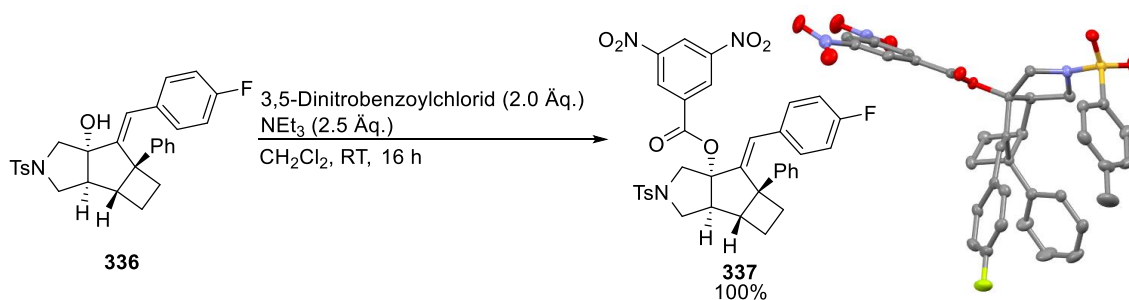
Die übrigen Substitutionsmuster am Alken führten zur Zersetzung des Startmaterials (Einträge 3-5). Somit war der synthetische Nutzen dieser Transformation bislang nicht zufriedenstellend.

Es wurde vermutet, dass durch die Einführung eines Cyclopropanrings an das Alken die thermodynamische Triebkraft dieser Reaktion erhöht wird. So könnte die hohe Ringspannung dazu genutzt werden, die Cycloisomerisierung mit einer Ringerweiterung zu kombinieren.<sup>[122,123]</sup> Diese Hypothese wurde an Eninacetat **333** (für dessen Synthese siehe Experimenteller Teil) getestet (Schema 54).



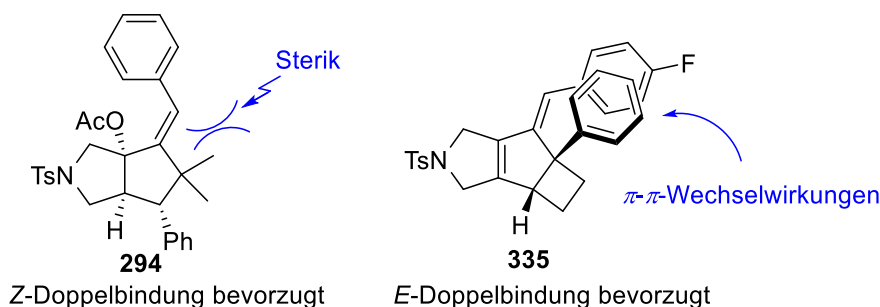
**Schema 54:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninacetat **333**.

In der Tat erfolgte ein hoher Umsatz des Substrats, jedoch nicht zu dem erwarteten Acetat **334**, sondern zu dem tricyclischen Dien **335**. Außerdem konnten geringe Mengen des Alkohols **336** als Nebenprodukt isoliert werden, dessen Struktur eindeutig durch Derivatisierung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid und anschließende Röntgenkristallstruktur bewiesen wurde (Schema 55).



**Schema 55:** Derivatisierung des Alkohols **336** und Röntgenkristallstruktur von Ester **337**.

Hierbei erfolgte die Bildung von **335** und **336** in exklusiver Diastereoselektivität. Interessanterweise entstand ausschließlich das *E*-Doppelbindungsisomer, welches im Kontrast zur *Z*-selektiven Bildung der Azabicyclo[3.3.0]octane (Tabelle 21) steht. Eine mögliche Erklärung für die Bevorzugung der *E*-Doppelbindungsgeometrie für die tricyclischen Verbindungen könnten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen sein (Schema 56).



**Schema 56:** Mögliche Erklärung für die Unterschiede der jeweiligen Diastereoselektivitäten bzgl. der Doppelbindungsgeometrie.

In der Röntgenkristallstruktur von **337** lässt sich erkennen, dass die beiden aromatischen Reste so angeordnet sind, dass eine minimale sterische Wechselwirkung, aber maximale  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung vorliegt. Für Azabicyclo[3.3.0]octan **294** können keine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen stattfinden, sodass die sterische Abstoßung der beiden Methylgruppen für die bevorzugte Bildung des *Z*-Isomers sorgt (Schema 56).

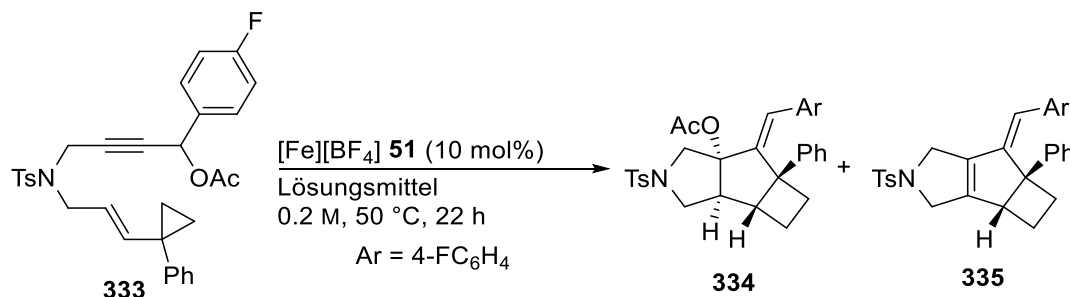
Die Bildung von Produkten, die auf die Wanderung des Ph-Restes anstelle der Ringöffnung hindeuten, wurde nicht beobachtet. Daraus lässt sich schließen, dass die Tendenz zur Ringöffnung des Cyclopropanrings in der *Wagner-Meerwein*-Umlagerung deutlich bevorzugt ist.

Für den synthetischen Wert dieser Transformation wäre eine selektive Bildung des Acetats **334** deutlich zu bevorzugen, da hier alle funktionellen Gruppen des Moleküls beibehalten werden. Deshalb sollten im Folgenden die Reaktionsparameter dahingehend optimiert werden.

### 3.4.4 Optimierung der Reaktionsparameter

Zunächst wurde untersucht, ob die Wahl des Lösungsmittels die Bildung des Acetats begünstigen könnte (Tabelle 22).

**Tabelle 22:** Einfluss des Lösungsmittels.

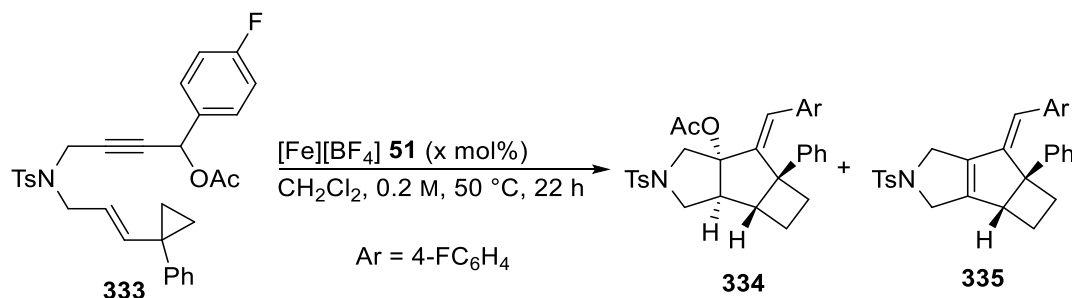


Eintrag	Lösungsmittel	Ausbeute <sup>a)</sup>		
		<b>334</b>	<b>335</b>	<b>333</b>
1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0%	80% (78%) <sup>b)</sup>	0%
2	1,2-DCE	0%	76%	0%
3	THF	0%	0%	98%
4	Dioxan	0%	0%	99%
5	MTBE	0%	0%	98%
6	Aceton	0%	0%	100%
7	PhMe	0%	70%	0%

Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab unter einer Schutzgasatmosphäre von N<sub>2</sub> durchgeführt.

a) Die Ausbeuten wurden per <sup>19</sup>F-NMR mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard ermittelt. b) Isolierte Ausbeute.

Chlorierte Lösungsmittel wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 1,2-DCE erwiesen sich erneut als beste Lösungsmittel für diese Transformation (Einträge 1-2), während koordinierende Lösungsmittel wie Ether (Einträge 3-5) oder Aceton (Eintrag 6) die Katalyse zum Erliegen brachten. Interessanterweise führte die Verwendung von PhMe ebenfalls zu einer sehr guten Ausbeute, obwohl die Löslichkeit des Katalysators in diesem Lösungsmittel recht gering ist. Keines der Lösungsmittel änderte jedoch die Produktselektivität zum Acetat, sodass im Folgenden unterschiedliche Katalysatorladungen untersucht wurden (Tabelle 23).

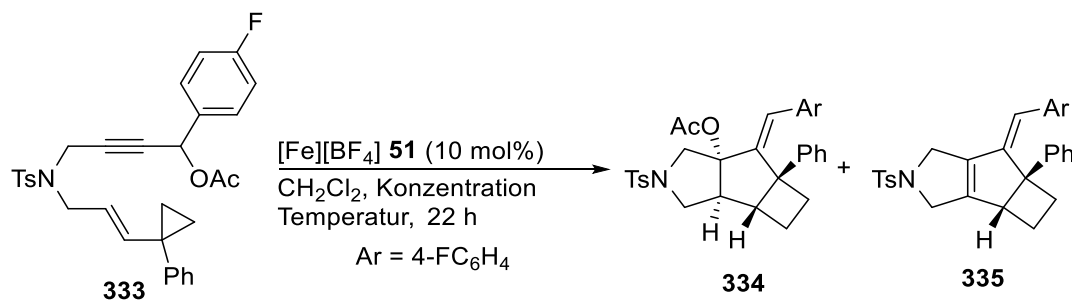
**Tabelle 23:** Einfluss der Katalysatorladung.

Eintrag	Katalysatorladung	Ausbeute <sup>a)</sup>		
		<b>334</b>	<b>335</b>	<b>333</b>
1	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (10 mol%)	0%	80%	0%
2	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (5 mol%)	27%	45%	0%
3	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (3 mol%)	33%	43%	0%
4	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (2 mol%)	35%	40%	0%
5	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (1 mol%)	36%	37%	25%
6 <sup>b)</sup>	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b> (5 mol%) + NaBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> (6 mol%)	26%	46%	0%

Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab unter einer Schutzgasatmosphäre von N<sub>2</sub> durchgeführt. a) Die Ausbeuten wurden per <sup>19</sup>F-NMR mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard ermittelt. b) Reaktionszeit 1 h.

Die Katalysatorladung hatte einen großen Einfluss auf das Produktverhältnis. So führte eine Verringerung der Katalysatorladung von 10 mol% auf 2 mol% zu einem Verhältnis von Acetat **334** und Dien **335** von ungefähr 1:1 (Einträge 1-4). Eine noch geringere Katalysatorladung führte zu unvollständigem Umsatz (Eintrag 5). Der Zusatz von NaBAr<sup>F</sup><sub>4</sub> hatte keinen großen Einfluss auf die Ausbeuten (Eintrag 6).

Anschließend wurden die Temperatur und Konzentration verändert (Tabelle 24).

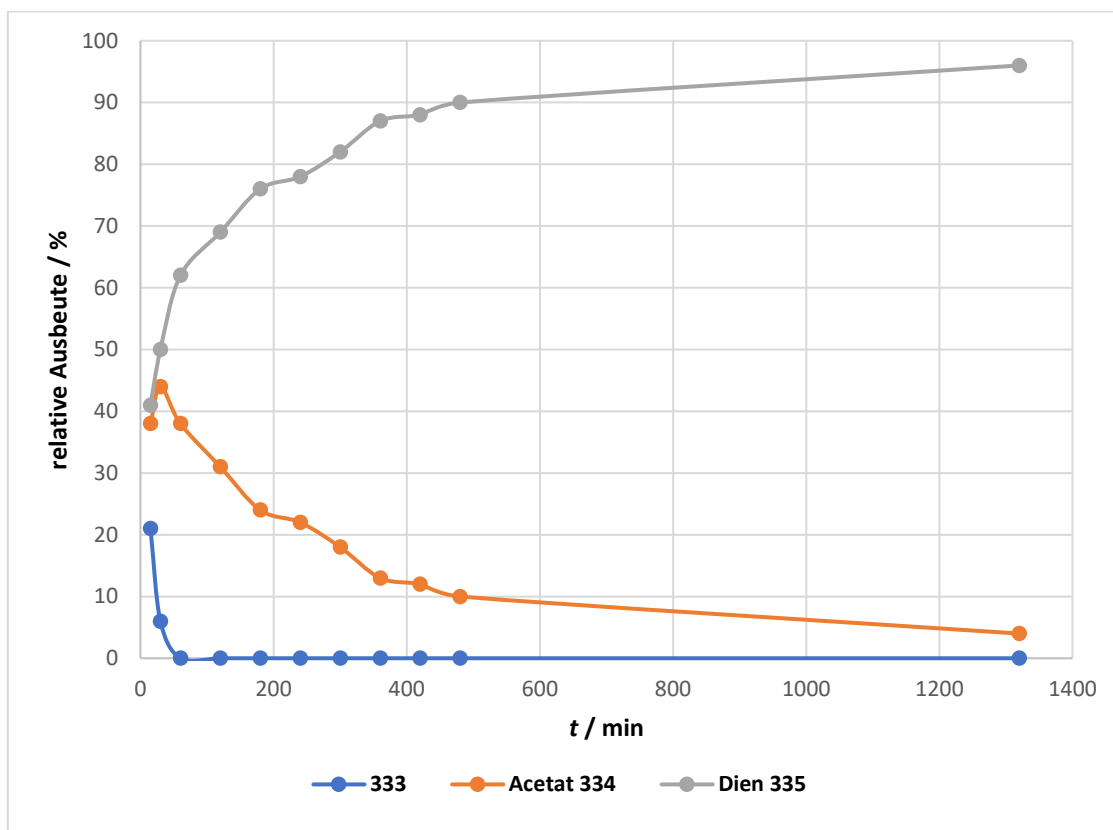
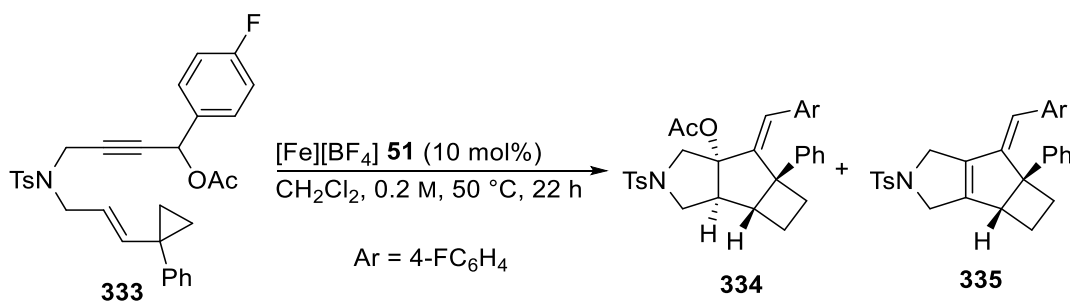
**Tabelle 24:** Einfluss von Temperatur und Konzentration.

Eintrag	Konzentration / mol/L	Temperatur / °C	Ausbeute <sup>a)</sup>	
			<b>334</b>	<b>335</b>
1	0.2	50	0%	80%
2	0.4	50	0%	76%
3	0.1	50	0%	78%
4	0.2	40	10%	70%
5	0.2	30	13%	63%
6 <sup>b)</sup>	0.2	0	0%	0%
7 <sup>c)</sup>	0.2	30	34%	60%

Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab unter einer Schutzgasatmosphäre von  $\text{N}_2$  durchgeführt. a) Die Ausbeuten wurden per  $^{19}\text{F}$ -NMR mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard ermittelt. b) Startmaterial quantitativ reisoliert. c) Katalysatorladung 3 mol%.

Es zeigte sich, dass die Konzentration einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Katalyse hat (Einträge 1-3). Die Wahl der Temperatur hatte jedoch einen spürbaren Effekt. So wurde bei geringerer Temperatur vermehrt die Bildung des gewünschten Acetats **334** beobachtet (Einträge 3-5). Eine Temperatur von 0 °C ließ die Katalyse zum Erliegen kommen (Eintrag 6). Eine Kombination aus einer geringeren Temperatur und geringerer Katalysatorladung zeigte die besten Ergebnisse (Eintrag 7), wobei stets die Bildung des Diens **335** bevorzugt wurde.

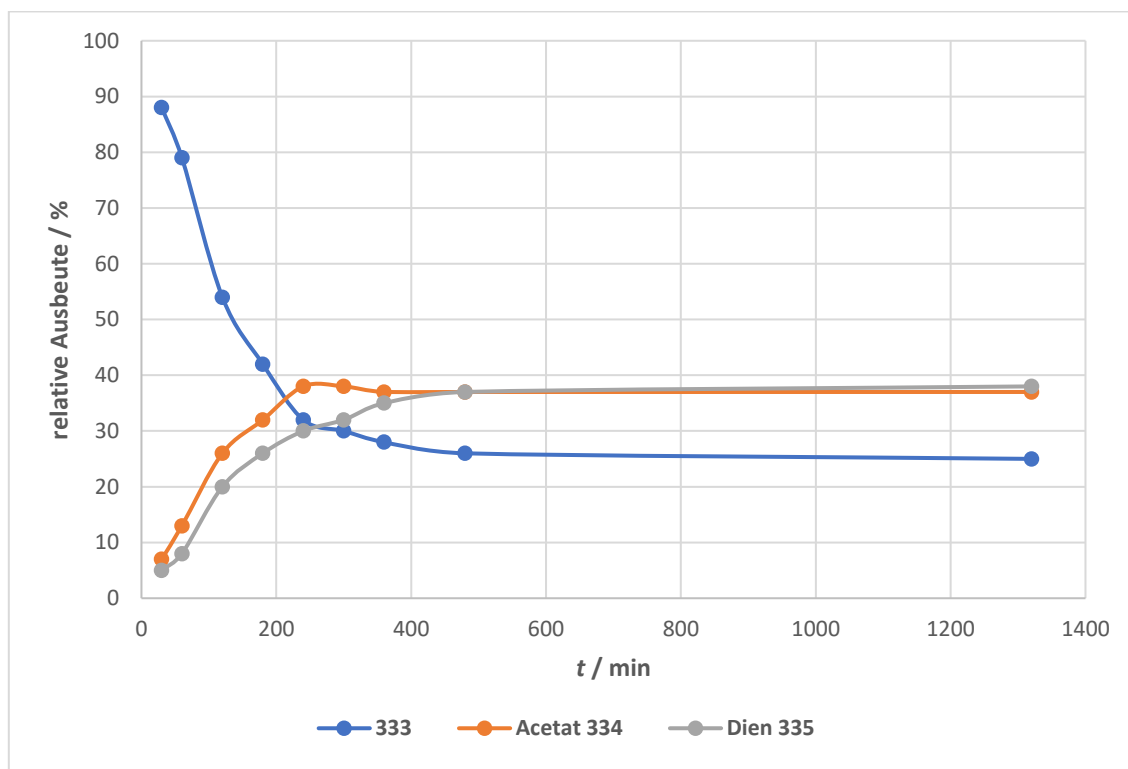
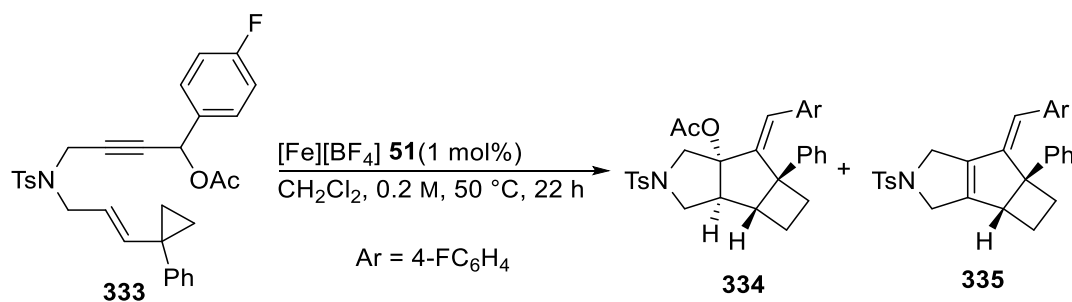
Zuletzt wurde der Einfluss der Reaktionszeit genauer untersucht. Hierzu wurden der katalytischen Reaktion unter Standardbedingungen nach gewissen Zeitabständen Aliquote entnommen und diese per  $^{19}\text{F}$ -NMR analysiert. Dadurch konnte folgende Grafik erstellt werden, bei der die relativen Ausbeuten gegen die Zeit aufgetragen wurden (Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Grafik zur Temperaturabhängigkeit der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninacetat **333** mit einer Katalysatorbelastung von 10 mol%. Blau: Relative Ausbeute des Startmaterials **333**. Orange: Relative Ausbeute des Acetats **334**. Grau: Relative Ausbeute des Diens **335**.

Der Grafik kann entnommen werden, dass es sich um eine sehr schnelle Reaktion handelt. So wird bereits nach 30 Minuten das komplette Substrat konsumiert. Interessanterweise entstehen das Acetat **334** und das Dien **335** zu Beginn in gleichem Maße: Nach 30 Minuten betragen die relativen Ausbeuten ca. 45%. Ein indirekter Beweis dafür, dass das Acetat **334** das initiale Produkt der Katalyse darstellt, lässt sich anhand des weiteren Reaktionsverlaufs erkennen. So nimmt über die restliche Reaktionszeit die relative Ausbeute des Acetats **334** im gleichen Maße ab, wie die des Diens **335** zunimmt.

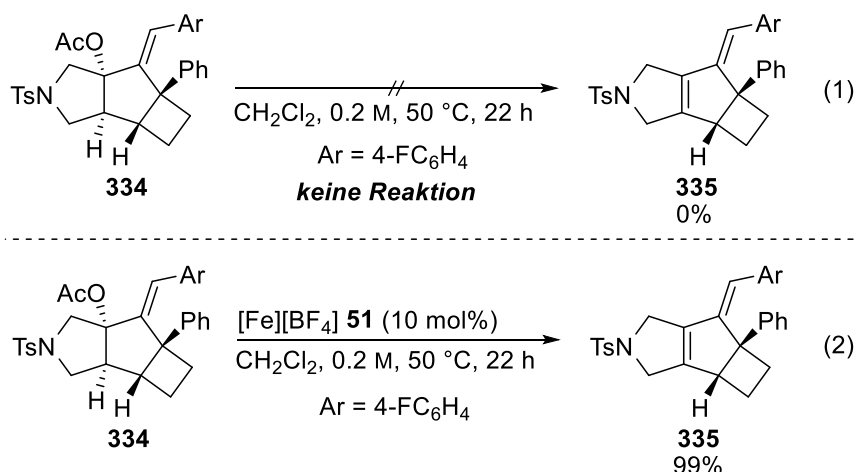
Das gleiche Experiment wurde ebenfalls mit einer Katalysatorladung von 1 mol% anstelle von 10 mol% durchgeführt (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Grafik zur Temperaturabhängigkeit der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninacetat **333** mit einer Katalysatorbeladung von 1 mol%. Blau: Relative Ausbeute des Startmaterials **333**. Orange: Relative Ausbeute des Acetats **334**. Grau: Relative Ausbeute des Diens **335**.

Beim Vergleich der beiden Graphen fällt auf, dass die Reaktion bei einer Katalysatorbeladung von 1 mol% deutlich langsamer verläuft. So wurde nach 200 Minuten nur 60% des Substrats umgesetzt, während die Reaktion bei 10 mol% Katalysatorladung schon nach 30 Minuten vollständig war. Außerdem lässt sich erkennen, dass 1 mol% Katalysator nicht ausreicht, um das Substrat vollständig umzusetzen. Nach ca. 500 Minuten findet keine Veränderung mehr statt, was darauf schließen lässt, dass zu diesem Zeitpunkt kein aktiver Katalysator mehr vorliegt. Dies ist ebenfalls ein indirekter Beweis dafür, dass die Eliminierung von Essigsäure aus dem Acetat **334** kein thermischer, sondern ein Fe-katalysierter Prozess ist.

Um zu überprüfen, ob das Acetat **334** wirklich nicht in einer Fe-unabhängigen thermischen Reaktion zu Dien **335** umgewandelt wird, wurde das Acetat **334** zunächst ohne Katalysator bei 50 °C gerührt (Schema 57, Gleichung 1).



**Schema 57:** Untersuchung zu einer möglichen thermischen Hintergrundaktivität.

In der Tat erfolgte kein Umsatz des Acetats **334** unter rein thermischen Reaktionsbedingungen. Durch ein zweites Experiment konnte nachgewiesen werden, dass der Fe-Katalysator **51** die Eliminierung von Essigsäure aus Acetat **334** zu Dien **335** quantitativ katalysiert (Schema 57, Gleichung 2).

Es konnte gezeigt werden, dass die Fe-katalysierte Eliminierung von Essigsäure aus Acetat **334** so einfach verläuft, dass sie nicht komplett durch Veränderung der Reaktionsbedingungen aufgehoben werden kann. Es wurden nun verschiedene cyclopropyl-substituierte Eninester synthetisiert, um zu untersuchen, ob durch die Struktur des Eninacetats die Eliminierung verhindert werden kann. Dies geschah zum Teil in Zusammenarbeit mit *Ullwer* und *Zheng*, deren Ergebnisse als solche kenntlich gemacht wurden.

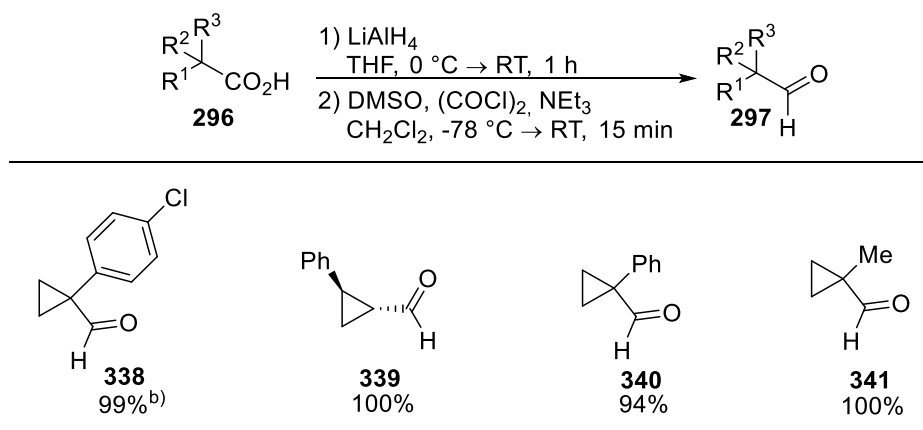
### 3.4.5 Darstellung der Eninester

Die Synthese der Ausgangsverbindungen folgte dabei Schema 21 und Schema 49. Dazu wurden zunächst verschiedene Allylalkohole hergestellt.

#### 3.4.5.1 Darstellung der Allylalkohole

Dahingehend wurden unterschiedlich substituierte Aldehyde in einem zweistufigen Prozess ausgehend von den entsprechenden Carbonsäuren synthetisiert (Tabelle 25).

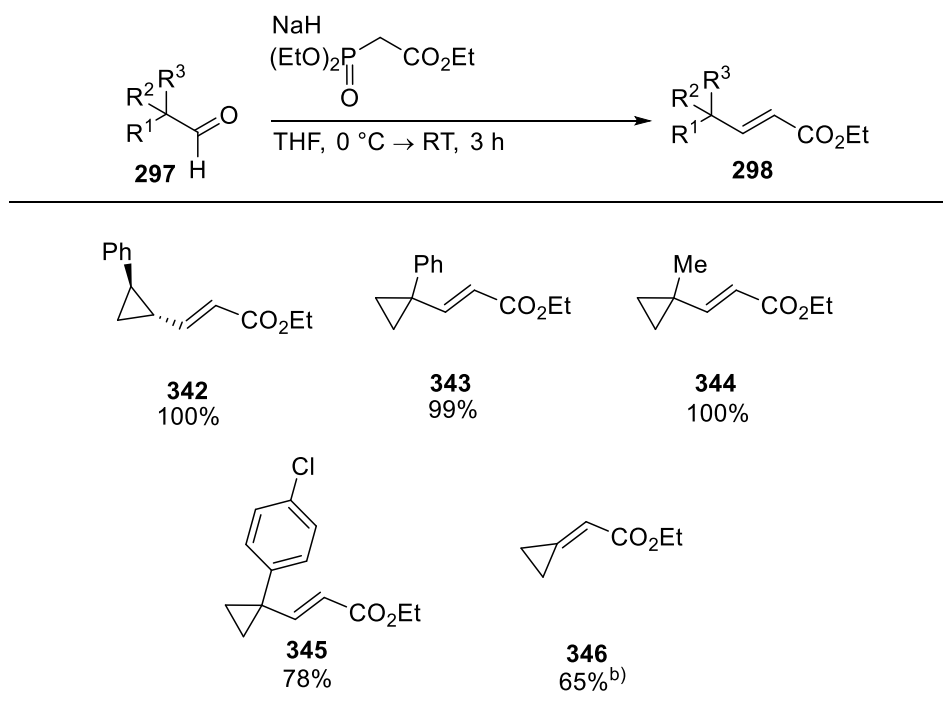


**Tabelle 25:** Synthese der cyclopropyl-substituierten Aldehyde **338** – **341**.<sup>a)</sup>

a) Isolierte Ausbeuten. b) Die Carbonsäure wurde in einem zweistufigen Prozess ausgehend von 4-Chlorbenzonnitril hergestellt. Außerdem wurde eine *Ma*-Oxidation anstelle der *Swern*-Oxidation durchgeführt. Für mehr Details siehe Experimenteller Teil.

Hierbei wurden die Carbonsäuren mit  $\text{LiAlH}_4$  zu den primären Alkoholen reduziert, ehe sie anschließend per *Swern*-Oxidation selektiv zu den Aldehyden **338** – **341** oxidiert wurden. Alle Aldehyde konnten in praktisch quantitativer Ausbeute isoliert werden.

Anschließend wurden die hergestellten Aldehyde durch eine *Wittig*-Reaktion in die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **342** – **346** überführt (Tabelle 26).

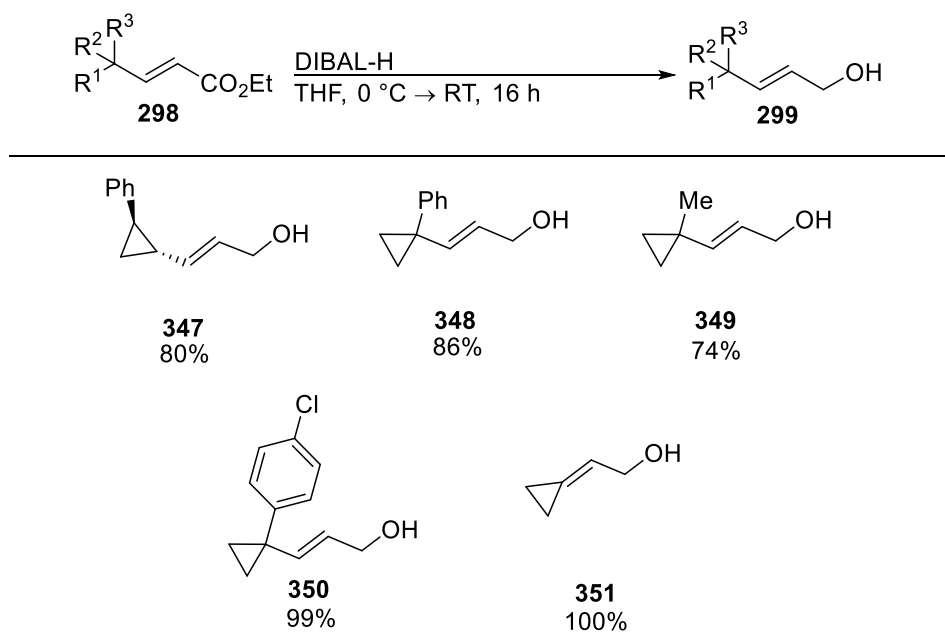
**Tabelle 26:** Synthese der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **342** – **346**.<sup>a)</sup>

a) Isolierte Ausbeuten. b) Für dieses Substrat wurden andere Reaktionsbedingungen verwendet. Für Details siehe Experimenteller Teil.

Neben den Vinylcyclopropanen **342** – **345** sollte auch Alkyldicyclopropan **346** in der Katalyse getestet werden. Alkyldicyclopropane zeigen aufgrund ihres sterisch sehr gespannten Charakters (Ringspannung ca. 40 kcal/mol<sup>[124]</sup>) häufig interessante Reaktivität.<sup>[125]</sup>

Letztendlich wurden durch Reduktion der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester mit DIBAL-H die Allylalkohole **347** – **351** hergestellt (Tabelle 27).

**Tabelle 27:** Synthese der Allylalkohole **347** – **351**.<sup>a)</sup>

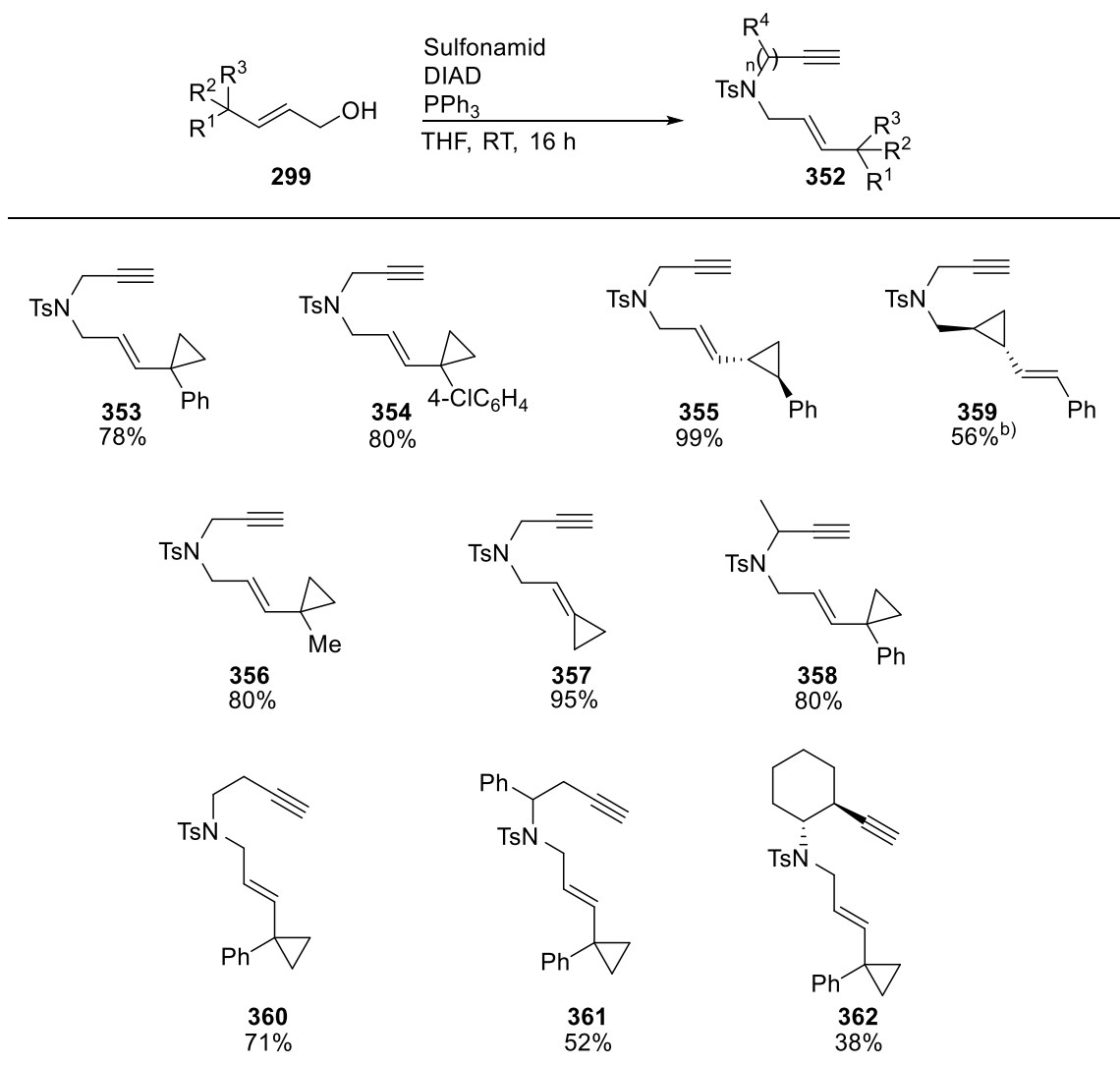


a) Isolierte Ausbeuten.

Die Synthese erfolgte in allen Fällen in guten bis sehr guten Ausbeuten.

### 3.4.5.2 Darstellung der Enine

Mit den Allylalkoholen konnten anschließend eine Reihe an verschiedenen Eninen durch *Mitsunobu*-Reaktion hergestellt werden (Tabelle 28). Die Synthese der hierbei verwendeten Sulfonamide wurde bereits in vorherigen Kapiteln beschrieben.

**Tabelle 28:** Synthese der Enine **353** – **362**.<sup>a)</sup>

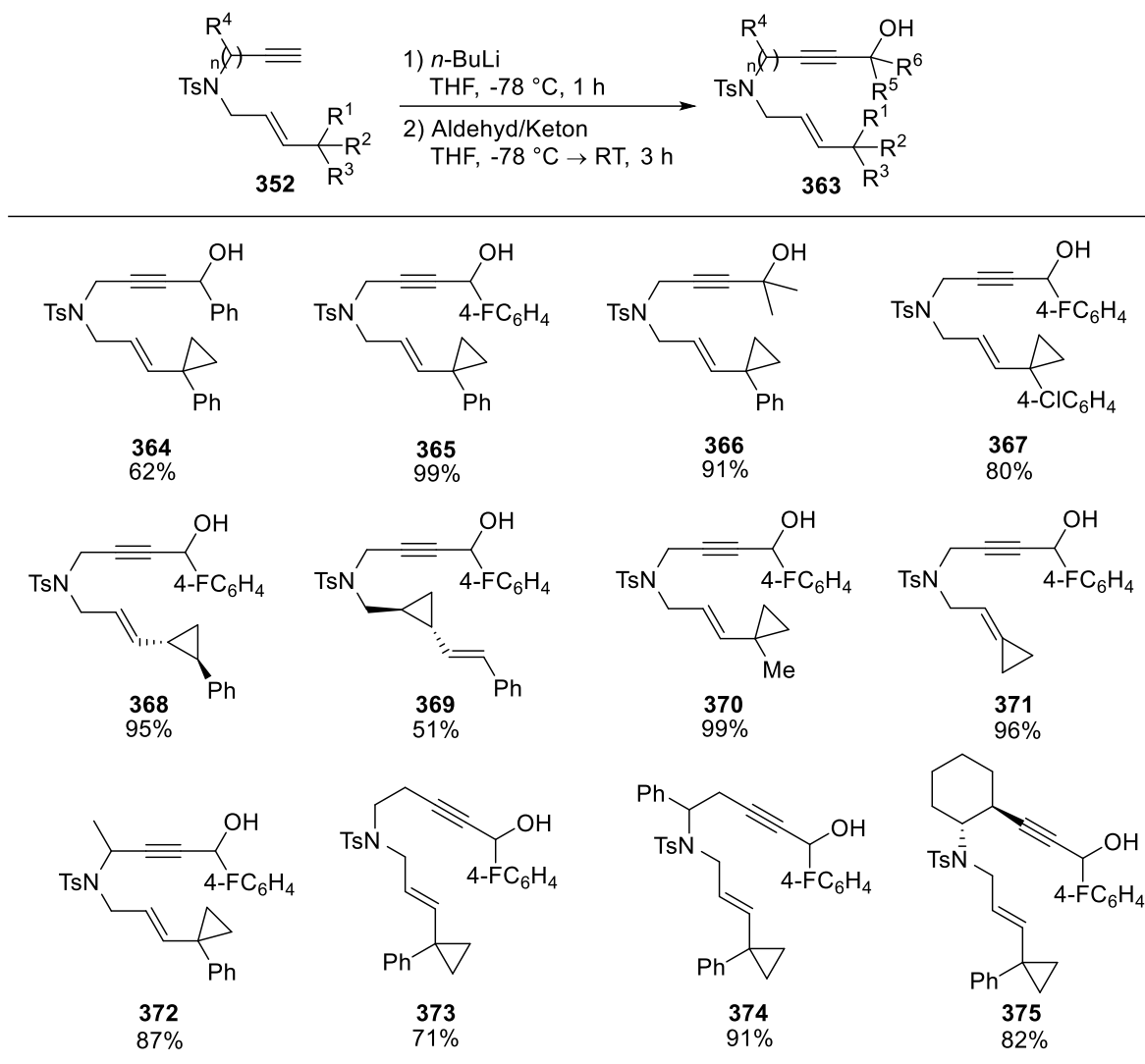
a) Isolierte Ausbeuten. b) Der entsprechende Allylalkohol wurde freundlicherweise von *Teske* zur Verfügung gestellt.

Hierbei wurden sowohl 1,6-Enine (**353** – **358**) als auch 1,7-Enine (**360** – **362**) in guten Ausbeuten hergestellt. Außerdem sollte untersucht werden, ob 1,8-Enin **359** mit einer Cyclopropanverbrückung zwischen Alken und Alkin ebenfalls reaktiv ist.

Bei den cyclopropyl-substituierten Eninen kam es bei der *Mitsunobu*-Reaktion häufig zur Bildung eines Nebenprodukts, bei dem der Cyclopropanring geöffnet wurde. Dieses Nebenprodukt wurde auf der finalen Stufe per HPLC abgetrennt.

### 3.4.5.3 Darstellung der Eninalkohole

Durch Deprotonierung der Enine mit *n*-BuLi und Zusatz von einem Aldehyd oder Keton konnten verschiedene Eninalkohole hergestellt werden (Tabelle 29).

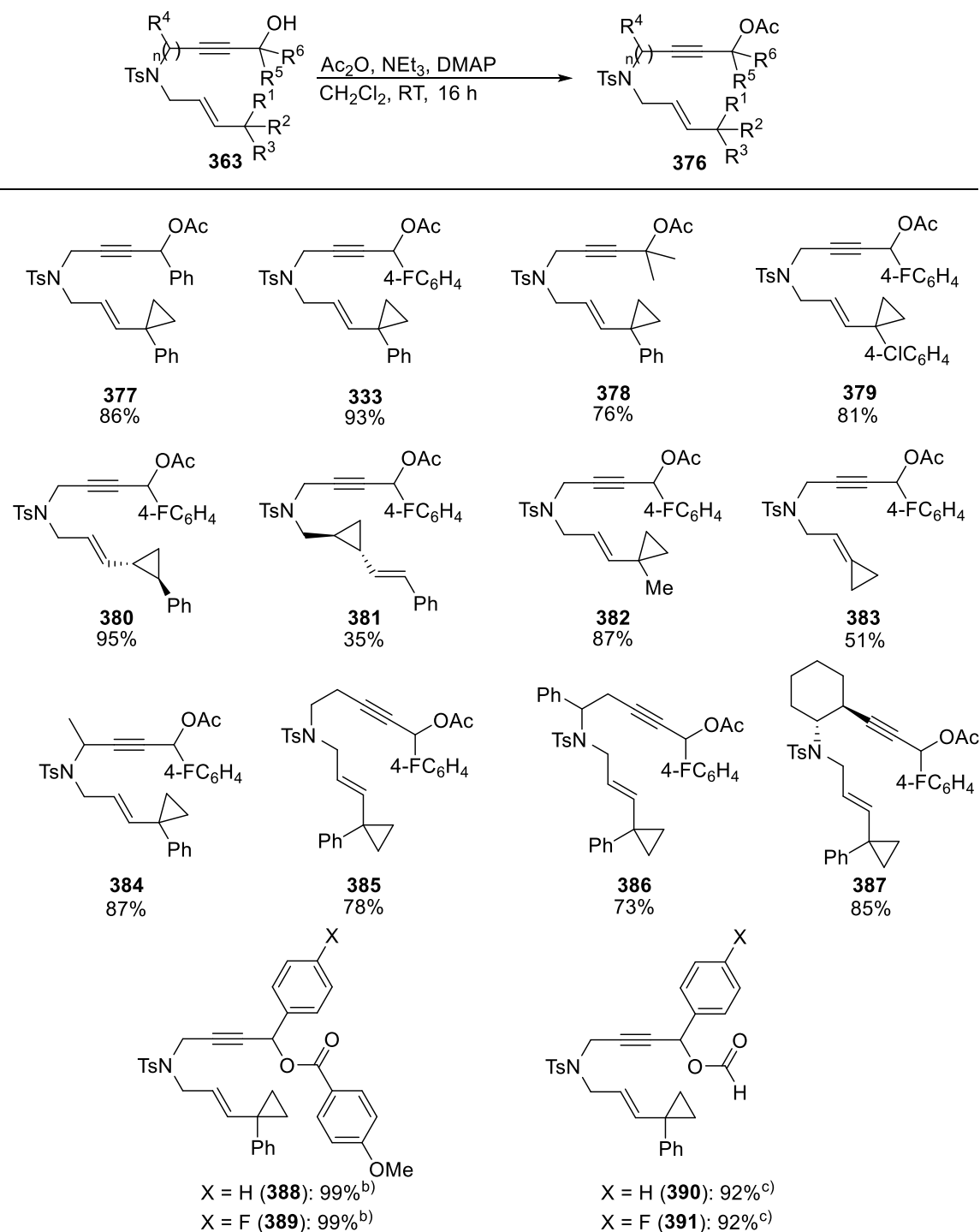
**Tabelle 29:** Synthese der Eninalkohole **364** – **375**.<sup>a)</sup>

a) Isolierte Ausbeuten.

Es wurde erneut hauptsächlich 4-Fluorbenzaldehyd als Elektrophil verwendet, da dies bisher die besten Ergebnisse zeigte. Außerdem wurde der tertiäre Alkohol **366** durch Verwendung von Aceton als Elektrophil synthetisiert. Insgesamt wurden alle Eninalkohole in sehr guten Ausbeuten isoliert.

### 3.4.5.4 Darstellung der Eninester

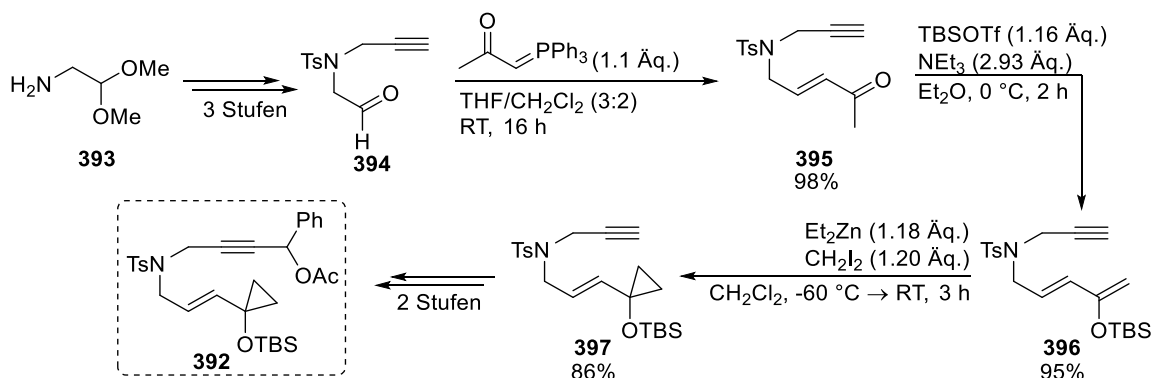
Die Eninalkohole wurden im nächsten Schritt zu den Eninestern unter den üblichen Bedingungen acyliert (Tabelle 30).

Tabelle 30: Synthese der Eninester **377** – **391**.<sup>a)</sup>

a) Isolierte Ausbeuten. b) Anstelle von Ac<sub>2</sub>O wurde *p*-Methoxybenzoylchlorid verwendet. c) Anstelle von Ac<sub>2</sub>O wurde Essigsäureameisensäureanhydrid verwendet.

Die meisten Ester konnten in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Um den Einfluss der Estergruppe auf den Ausgang der Katalyse zu untersuchen, wurden außer Acetaten auch Methoxybenzoate **388** und **389** und Formiate **390** und **391** hergestellt. Anzumerken ist, dass viele der Produkte zusätzlich per HPLC aufgereinigt werden mussten, da häufig geringe Mengen eines schwer zu trennenden Nebenprodukts vorlagen.

Neben Eninestern **377** – **391** wurde außerdem Eninacetat **392** synthetisiert, welches eine elektronenschiebende OTBS-Gruppe an dem Cyclopropanrest aufweist (Schema 58).



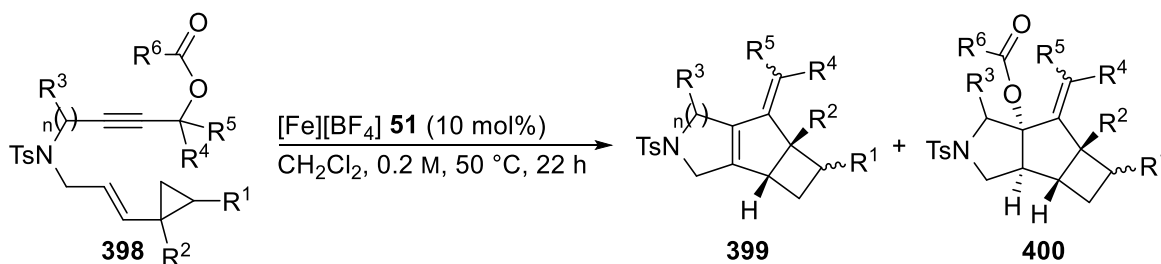
**Schema 58:** Synthese des Eninacetats **392**. Für mehr Details siehe Experimenteller Teil.

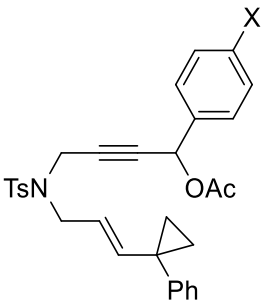
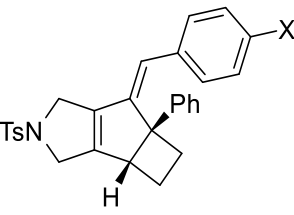
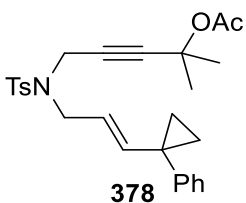
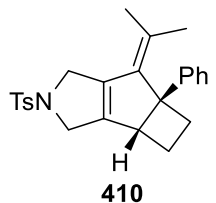
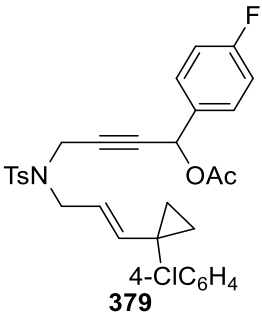
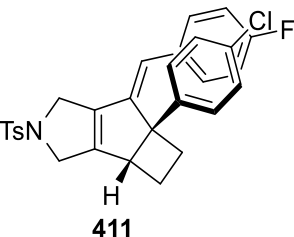
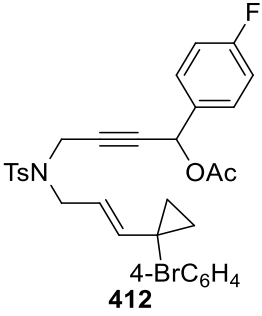
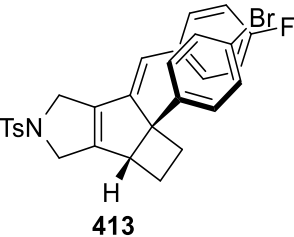
So wurde über drei Stufen Aldehyd **394** erhalten, welcher *via Wittig*-Reaktion in das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton **395** umgewandelt wurde. Anschließend wurde durch Umsetzung mit TBSOTf unter basischen Bedingungen Enoether **396** in 95% Ausbeute generiert, welcher im nächsten Schritt durch eine *Simmons-Smith*-Reaktion in Cyclopropan **397** überführt wurde. Nach den bekannten Protokollen wurde dann durch Lithiierung und anschließende Acetylierung über 2 Schritte Eninacetat **392** erhalten.

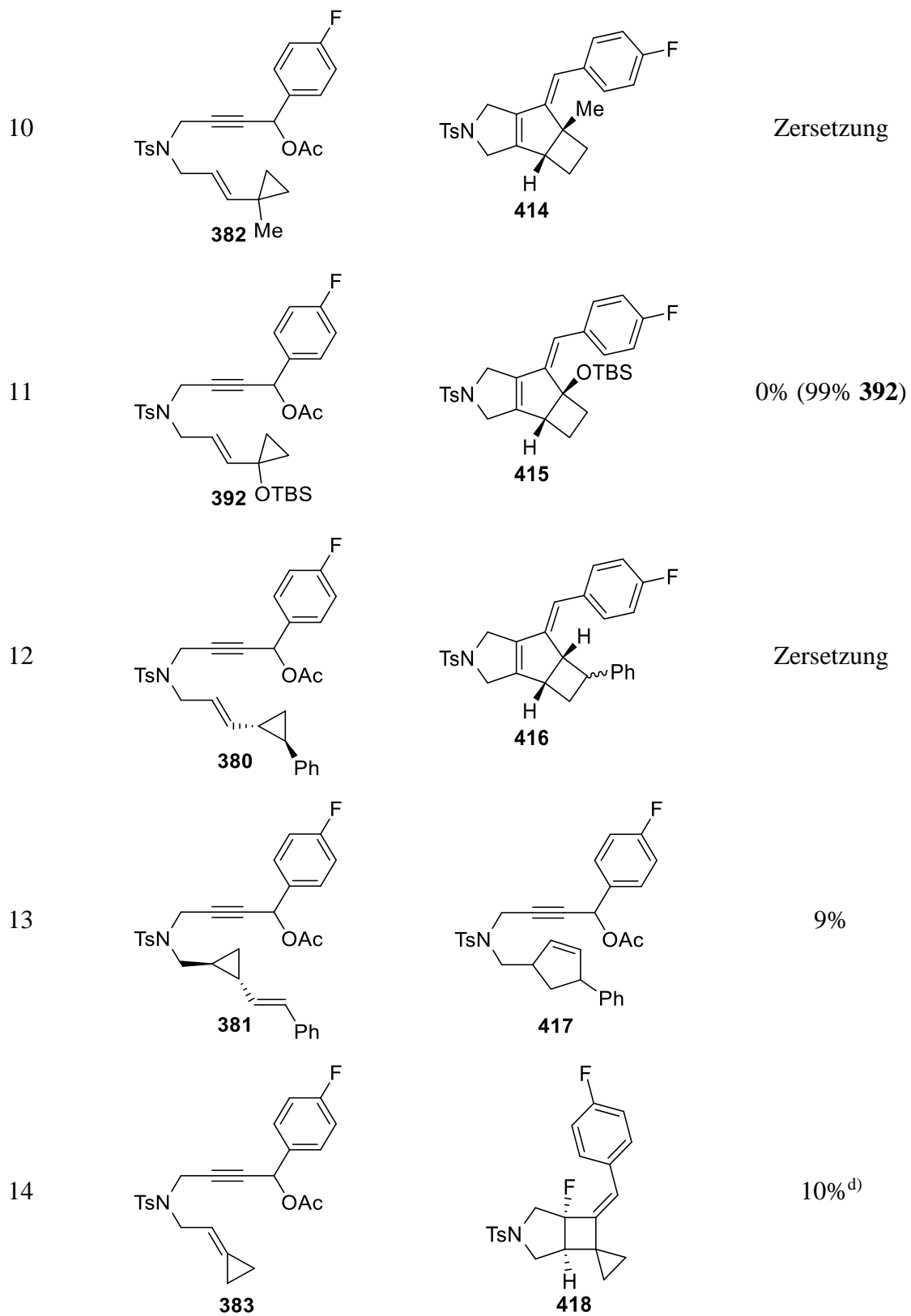
### 3.4.6 Untersuchung des Substratspektrums

Die hergestellten 1,6- und 1,7-Eninester wurden anschließend in der Fe-katalysierten ringerweiternden Cycloisomerisierung getestet (Tabelle 31).

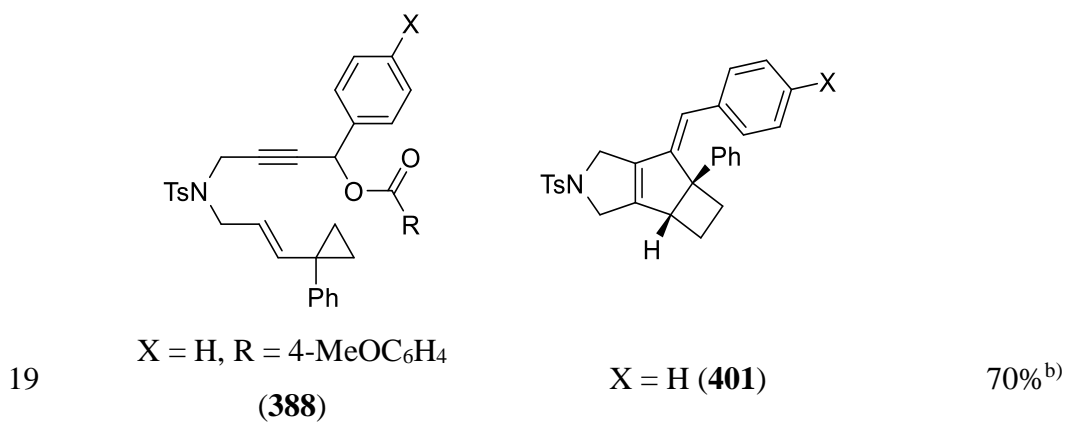
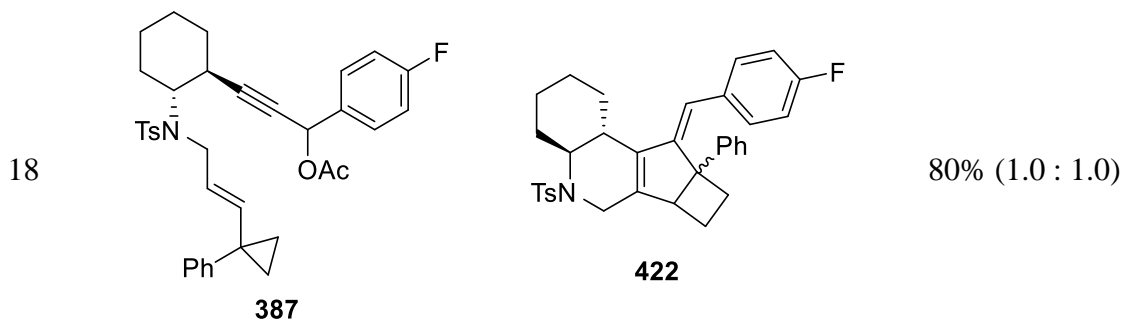
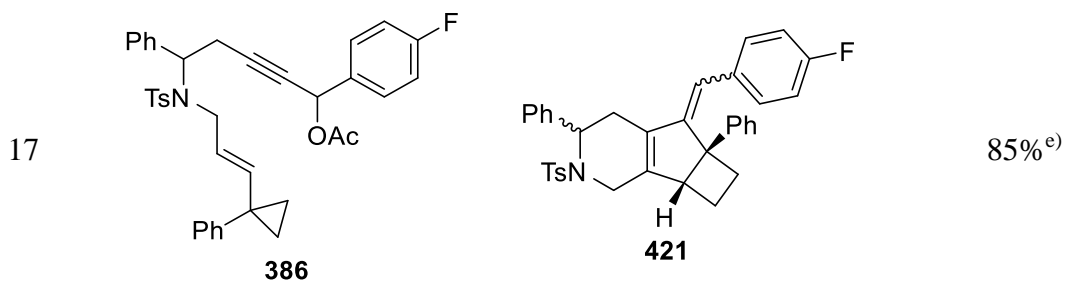
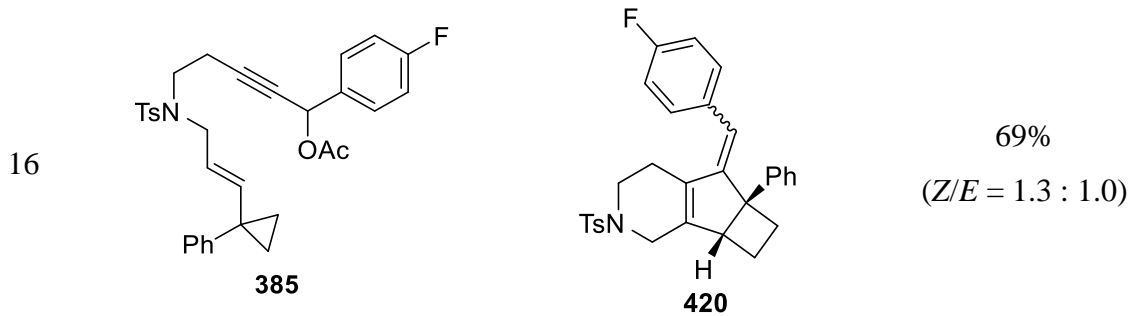
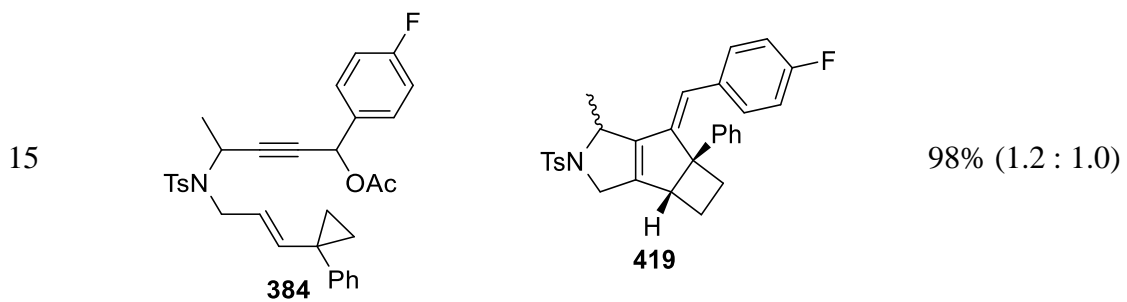
**Tabelle 31:** Substratspektrum der Fe-katalysierten ringerweiternden Cycloisomerisierung von 1,6- und 1,7-Eninestern.



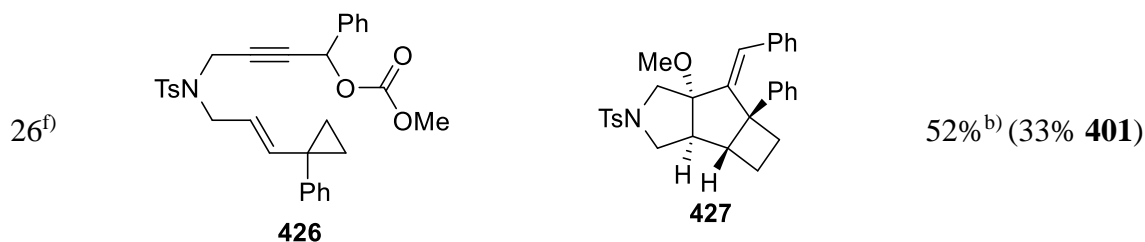
Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>a)</sup> ( <i>dr</i> )
			
1	X = H ( <b>377</b> )	X = H ( <b>401</b> )	70% <sup>b)</sup>
2	X = F ( <b>333</b> )	X = F ( <b>335</b> )	78% <sup>b)</sup>
3 <sup>c)</sup>	X = Cl ( <b>402</b> )	X = Cl ( <b>403</b> )	56% <sup>b)</sup>
4 <sup>c)</sup>	X = Br ( <b>404</b> )	X = Br ( <b>405</b> )	60% <sup>b)</sup>
5 <sup>c)</sup>	X = Me ( <b>406</b> )	X = Me ( <b>407</b> )	73% <sup>b)</sup>
6 <sup>c)</sup>	X = OMe ( <b>408</b> )	X = OMe ( <b>409</b> )	78% <sup>b)</sup>
7	 <b>378</b>	 <b>410</b>	51%
8	 <b>379</b>	 <b>411</b>	77% <sup>b)</sup>
9 <sup>c)</sup>	 <b>412</b>	 <b>413</b>	50% <sup>b)</sup>







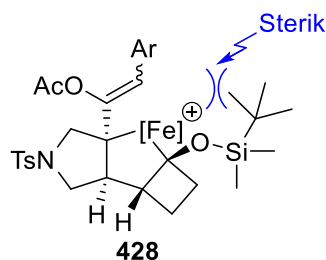
21	X = H, R = H ( <b>390</b> )	X = H ( <b>401</b> )	52% <sup>b)</sup>
22	X = F, R = H ( <b>391</b> )	X = F ( <b>335</b> )	50% <sup>b)</sup>
23 <sup>f)</sup>	X = H, R = Ph ( <b>423</b> )	X = H ( <b>401</b> )	50% <sup>b)</sup>
24 <sup>f)</sup>	X = H, R = <i>i</i> -Pr ( <b>424</b> )	X = H ( <b>401</b> )	61% <sup>b)</sup>
25 <sup>f)</sup>	X = H, R = CH=CHPh ( <b>425</b> )	X = H ( <b>401</b> )	72% <sup>b)</sup>



Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab unter einer Schutzgasatmosphäre von N<sub>2</sub> durchgeführt. a) Isolierte Ausbeuten. b) Produkt als reines Diastereomer isoliert. c) Experiment von *Ullwer* durchgeführt. d) Siehe Kapitel 3.4.9. e) Gemisch von 4 Diastereomeren, wobei das *E*-Isomer bevorzugt gebildet wurde. f) Experiment von *Zheng* durchgeführt.

Zunächst wurde u.a. von *Ullwer* der Einfluss der benzylichen Reste R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> untersucht (Einträge 1-7). Es zeigte sich, dass die Ausbeute des Diens mit steigendem elektronenschiebendem Charakter des *para*-Substituenten zunimmt. So hatten insbesondere ein Methyl-Substituent (+I-Effekt) und Methoxy-Substituent (+M-Effekt) einen positiven Einfluss auf die Ausbeute (Einträge 5-6). Interessanterweise inhibierte der OMe-Rest die Katalyse nicht, obwohl Ether generell den Fe-Katalysator koordinieren. Die Variation der Halogenide ergab, dass ein Fluor-Substituent für die Katalyse am Förderlichsten ist (Eintrag 2). Dies ließ sich ebenfalls auf den starken +M-Charakter dieses Substituenten zurückführen, während beim Chlor- und Brom-Substituenten anscheinend der -I-Effekt überwiegt (Einträge 3-4). Das tertiäre 1,6-Eninacetat **378** ließ sich ebenfalls in guten Ausbeuten in das tricyclische Dien **410** überführen.

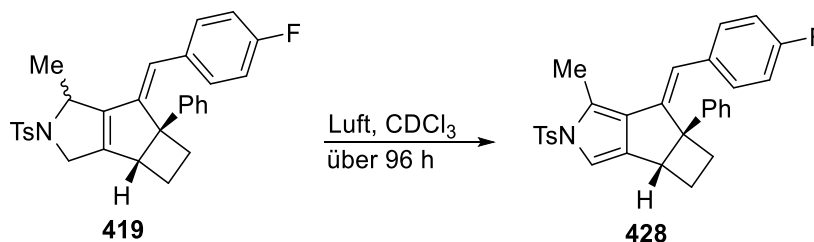
Anschließend wurde das Substitutionsmuster an der Alkeneinheit analysiert. Substituenten in *para*-Position der Phenyl-Gruppe wurden hierbei gut toleriert (Einträge 8-9). Beim Wechsel zu einem Methyl-Substituenten anstelle des Phenyl-Substituenten konnte jedoch ausschließlich Zersetzung des Startmaterials beobachtet werden (Eintrag 10). Der sehr elektronenschiebende OTBS-Rest führte zur quantitativen Reisolierung des Startmaterials (Eintrag 11); wahrscheinlich, da das Ferracyclopentan **428**, das während des Katalysezyklus gebildet wird, eine zu große sterische Abstoßung durch die sperrige OTBS-Gruppe erfährt (Abbildung 13).



**Abbildung 13:** Potenzielles Intermediat des Katalysezyklus und Erklärung für die Unreaktivität von Eninacetat **392**.

1,6-Eninacetat **380**, bei dem sich die Phenyl-Gruppe in 2-Position des Cyclopropanrings befindet, zersetzte sich unter den katalytischen Bedingungen ebenfalls (Eintrag 12), während 1,8-Eninacetat **381** lediglich eine Vinylcyclopropan-Umlagerung einging (Eintrag 13).

Die Einführung von Substituenten an den Linker führte erneut aufgrund des *Thorpe-Ingold*-Effekts zu einer deutlich besseren Ausbeute. So konnte das methyl-substituierte tricyclische Dien **419** in 98% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 15). Als **419** für längere Zeit an Luft in  $\text{CDCl}_3$  gelagert wurde, konnte interessanterweise die langsame Oxidation zu Pyrrol **428** beobachtet werden (Schema 59).



**Schema 59:** Aromatisierung des Diens **419** zu Pyrrol **428** an Luft.

Für die anderen Produkte konnte eine derartige Autooxidation nicht beobachtet werden. Dieses Ergebnis deutet jedoch an, dass die Aromatisierung der Produkte leicht möglich ist.

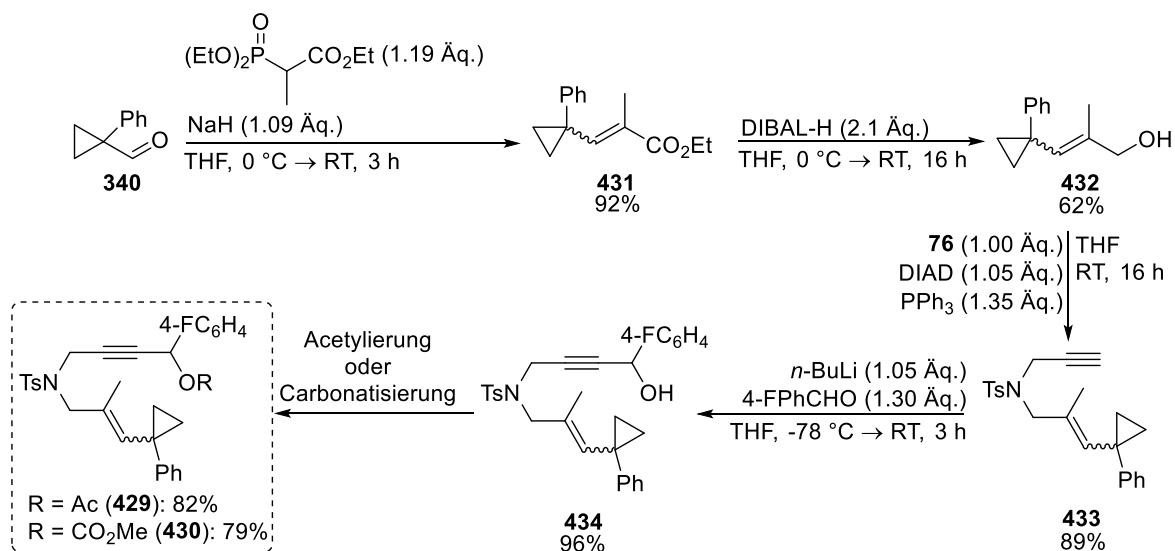
1,7-Eninacetate waren ebenfalls reaktive Substrate in dieser Transformation (Einträge 16-18). Das unsubstituierte tricyclische Dien **420** konnte in 69% Ausbeute erhalten werden, wobei in diesem Fall die *Z*-Konfiguration der Doppelbindung bevorzugt wurde. Die Einführung einer Phenyl-Gruppe erhöhte die Ausbeute auf 85% (Eintrag 17). Das annelierte Eninacetat **387** konnte sogar in das tetracyclische Dien **422** in einer sehr guten Ausbeute von 80% überführt werden (Eintrag 18). Bei **421** und **422** wurde erneut die *E*-Doppelbindung bevorzugt; sehr wahrscheinlich aus sterischen Gründen.

Abschließend wurde u.a. von *Zheng* untersucht, ob verschiedene Ester die Eliminierung zum Dien verhindern könnten. Sowohl Benzoat (Eintrag 23) wie auch elektronenreichere *para*-Methoxybenzoate (Einträge 19-20) konnten die Eliminierung nicht verhindern. Die gleichen

Ergebnisse wurden für Formiate (Einträge 21-22), Cinnamat (Eintrag 25) und den sterisch anspruchsvollen *iso*-Propylester (Eintrag 24) beobachtet. Einzig bei der Verwendung des Methylcarbonats **426** konnte die Eliminierung zum Dien **401** etwas unterbunden werden, und Ether **427** als Hauptprodukt mit 52% Ausbeute von *Zheng* isoliert werden.

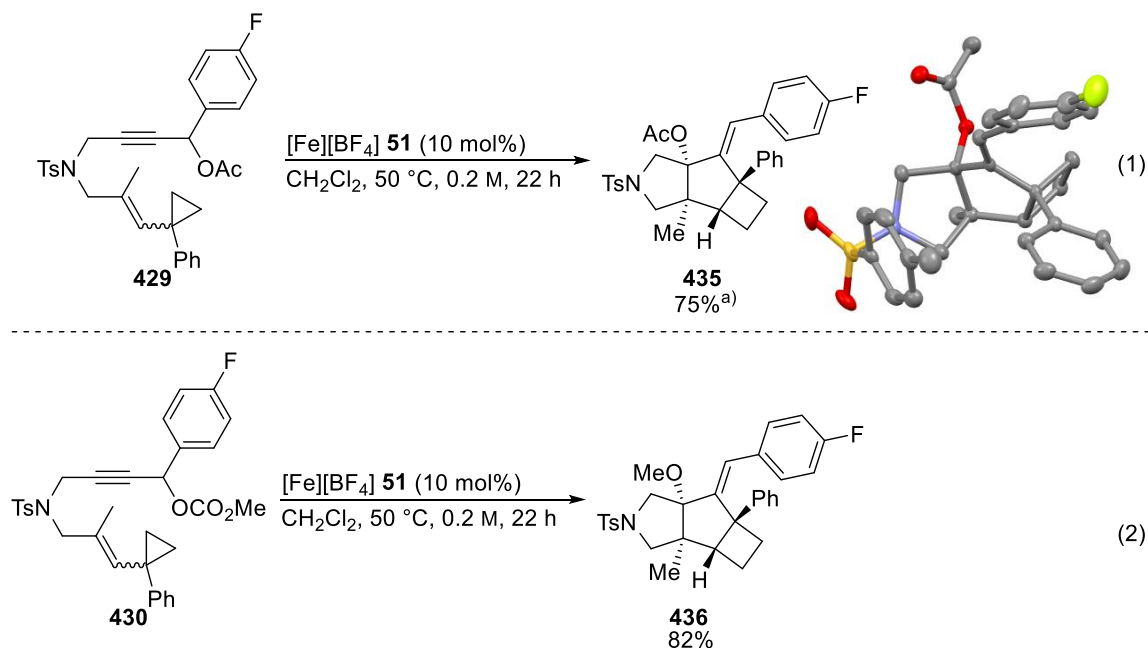
Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass strukturelle Veränderungen des Eninacetats die Eliminierung des Acetatprodukts zum Dien nicht verhindern können. Trotzdem handelt es sich hierbei um eine interessante Transformation mit einer guten Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und allgemein sehr guten Ausbeuten und Diastereoselektivitäten.

Um die Eliminierung des Acetats komplett zu unterbinden, wurden Eninacetat **429** und Enincarbonat **430** hergestellt, die eine geminal disubstituierte Doppelbindung aufweisen (Schema 60).



**Schema 60:** Synthese des Eninacetats **429** und Enincarbonats **430**. Für mehr Details siehe Experimenteller Teil.

Die Synthese wurde dabei in den bereits beschriebenen Reaktionsschritten durchgeführt. Anschließend wurden die beiden Substrate in der Fe-katalysierten ringerweiternden Cycloisomerisierung getestet (Schema 61).

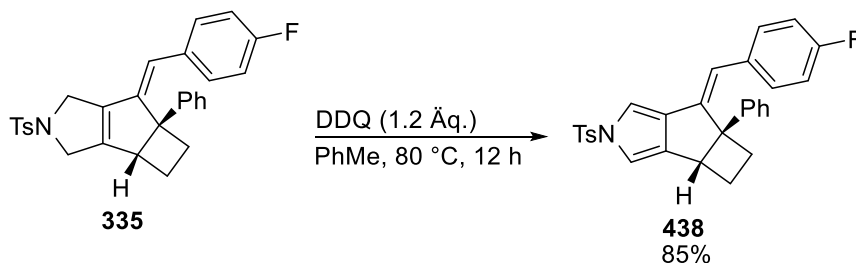


**Schema 61:** Fe-katalysierte ringerweiternde Cycloisomerisierungen von **429** und **430**. a) Es folgte zum Teil Bildung des entsprechenden Alkohols **437**, welcher anschließend zu Acetat **435** verestert wurde. Für mehr Details siehe Experimenteller Teil.

In der Tat konnte Acetat **429** in einer sehr guten Ausbeute von 75% in das tricyclische Acetat **435** überführt werden (Schema 61, Gleichung 1). Das Produkt wurde hierbei in exklusiver Diastereoselektivität gebildet, welche per Röntgenkristallstruktur bewiesen werden konnte. Auch das Enincarbonat **430** wurde durch den Fe-Katalysator **51** in einer exzellenten Ausbeute von 82% in Methylether **436** umgewandelt (Schema 61, Gleichung 2). Es erfolgte exklusiv die Decarboxylierung; die Bildung des entsprechenden Carbonatprodukts wurde nicht beobachtet.

### 3.4.7 Folgeumwandlungen

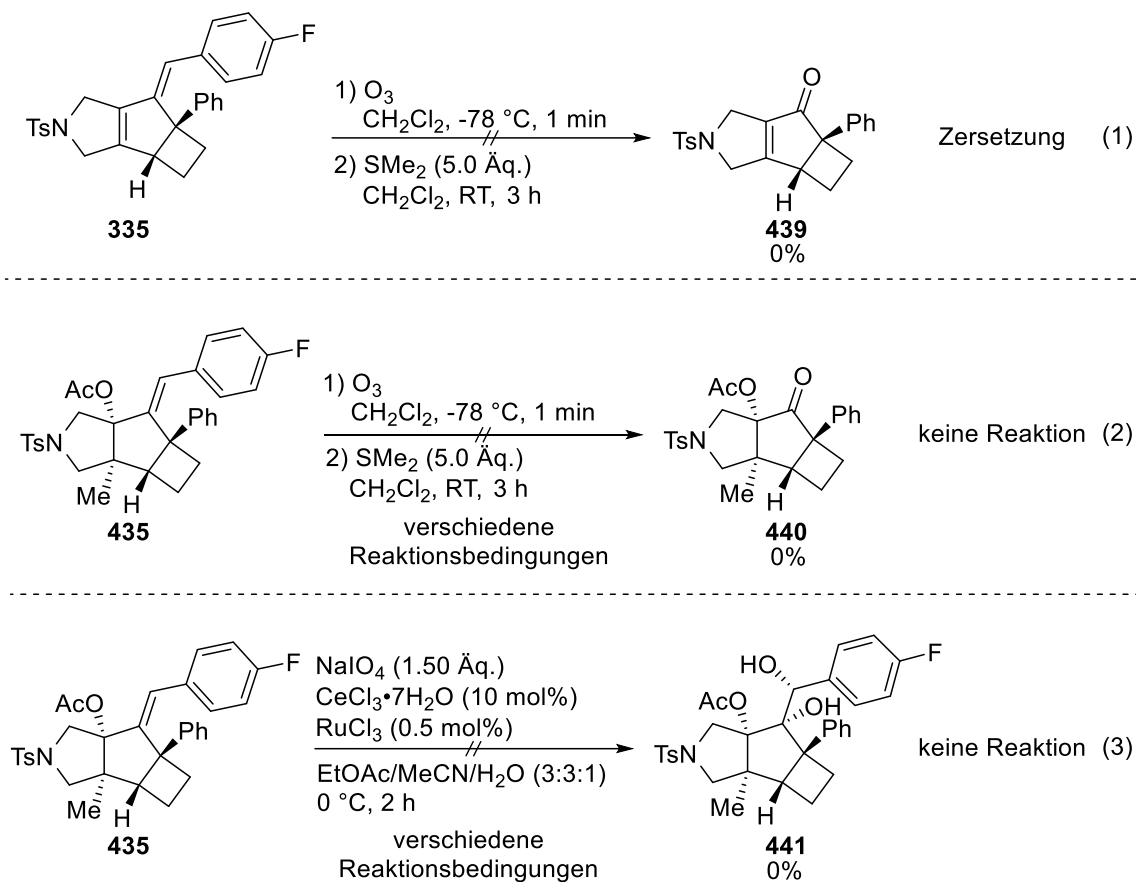
Die Autooxidation des Diens **419** zu Pyrrol **428** an Luft legte nahe, dass die Aromatisierung der Katalyseprodukte durch Oxidation leicht ablaufen sollte. Daher setzte *Zheng* das Dien **335** mit dem Oxidationsmittel DDQ um (Schema 62).



**Schema 62:** Oxidation des Diens **335** zu Pyrrol **438** mit DDQ. Experiment von *Zheng* durchgeführt.

In der Tat erfolgte die Aromatisierung zu Pyrrol **438** in einer sehr guten Ausbeute von 85%. Somit sind durch die vorgestellte Fe-katalysierte ringerweiternde Cycloisomerisierung ebenfalls biologisch relevante Pyrrole zugänglich.

Anschließend sollte die exocyclische Doppelbindung der Katalyseprodukte funktionalisiert werden (Schema 63).

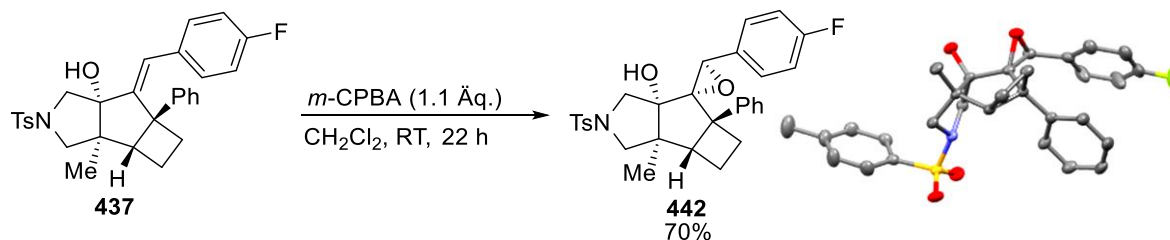


**Schema 63:** Versuchte Funktionalisierungen der exocyclischen Doppelbindung.

Zunächst wurde eine Ozonolyse des Diens **335** versucht, welche selbst bei einer Reaktionszeit von nur einer Minute zur kompletten Zersetzung des Startmaterials führte; wahrscheinlich aufgrund der Anwesenheit der zweiten konjugierten Doppelbindung (Schema 63, Gleichung 1). Bei Verwendung des Acetats **435** anstelle des Diens **335** kam es hingegen sowohl bei der Ozonolyse (Schema 63, Gleichung 2) als auch bei der Ru-katalysierten Dihydroxylierung (Schema 63, Gleichung 3) zu keiner Reaktion. Offensichtlich schirmt die Acetat-Gruppe die exocyclische Doppelbindung sterisch derart ab, dass sich kein Reagenz dieser mehr nähern kann. *Sharpless*-Dihydroxylierungs-Bedingungen als auch Epoxidierung durch *m*-CPBA führten ebenfalls zu keinem Umsatz des Startmaterials.

Um den sterischen Druck auf der Doppelbindung zu verringern, wurde deshalb anstelle des Acetats **435** der Alkohol **437** verwendet, welcher bei der Cycloisomerisierung von 1,6-

Eninacetat **429** als Nebenprodukt entstanden ist. In der Tat konnte **437** durch *m*-CPBA in einer guten Ausbeute von 70% zu dem Oxiran **442** epoxidiert werden (Schema 64).



**Schema 64:** Epoxidierung des Alkohols **437** mit *m*-CPBA und Röntgenkristallstruktur von **442**.

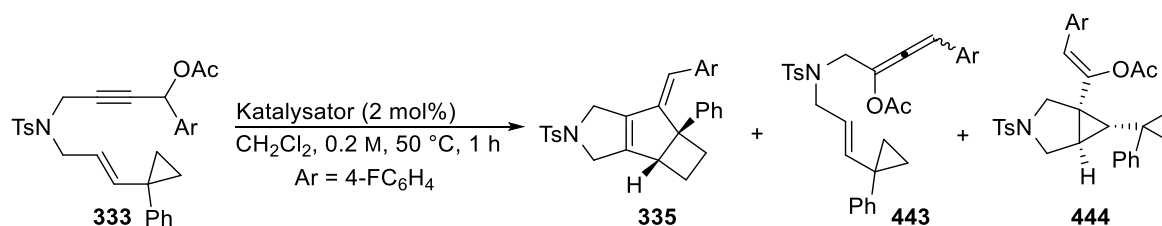
Der Angriff der Percarbonsäure erfolgte hierbei exklusiv von derselben Seite wie der Hydroxygruppe, was durch eine Röntgenkristallstruktur bestätigt werden konnte. Die Diastereoselektivität lässt sich entweder durch sterische Wechselwirkungen mit der Phenyl-Gruppe oder attraktive Interaktionen zwischen der Hydroxy-Gruppe und *m*-CPBA erklären.<sup>[126–128]</sup> Somit konnten selektiv vier benachbarte quartäre Kohlenstoffzentren mit absoluter Diastereoselektivität aufgebaut werden.

### 3.4.8 Mechanistische Experimente

#### 3.4.8.1 Vergleich mit Edelmetall-Katalysatoren

Zunächst wurde die Reaktivität des Fe-Katalysators **51** mit der von Edelmetall-Katalysatoren verglichen (Tabelle 32).

**Tabelle 32:** Vergleich mit Edelmetall-Katalysatoren.



Eintrag	Katalysator	Ausbeute <sup>a)</sup>	Ausbeute <sup>a)</sup>	Ausbeute <sup>a)</sup>	Ausbeute <sup>a)</sup>
		<b>333</b>	<b>335</b>	<b>443</b>	<b>444</b>
1 <sup>b)</sup>	[Fe][BF <sub>4</sub> ] <b>51</b>	0%	40%	0%	0%
2 <sup>c)</sup>	<i>Echavarrens</i> Katalysator <b>19</b>	0%	0%	0%	0%
3	AuCl <sub>3</sub>	27%	0%	18%	29%

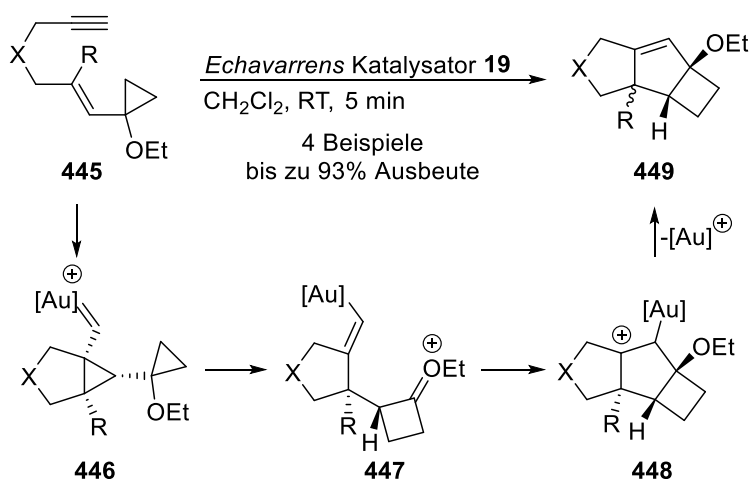
4	(RhCl(CO) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	71%	0%	0%	0%
5	AgBF <sub>4</sub>	0%	47%	0%	0%
6	AgBF <sub>4</sub> (10 mol%)	0%	11%	0%	0%

Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab unter einer Schutzgasatmosphäre von N<sub>2</sub> mit einer Katalysatorladung von 2 mol% durchgeführt, wenn nicht anders angegeben. a) Die Ausbeuten wurden per <sup>19</sup>F-NMR mit 4,4'-Difluorbenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) als internem Standard ermittelt. b) Zusätzlich wurde Acetat **334** in 35% Ausbeute gebildet. c) Es erfolgte ausschließlich Zersetzung.

So führte die Verwendung von *Echavarrens* Katalysator **19** zur vollständigen Zersetzung des Startmaterials (Eintrag 2), während AuCl<sub>3</sub> ein Gemisch aus Allenylacetat **443** und Azabicyclo[3.1.0]hexan **444** ergab (Eintrag 3). Interessanterweise ging der Cyclopropanring keine Ringöffnung ein, sondern blieb intakt. Der Rh(I)-Komplex (RhCl(CO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> konnte das Eninacetat **333** nicht umsetzen (Eintrag 4), obwohl dieser Katalysator schon effektiv bei Cycloisomerisierungen von cyclopropyl-substituierten Eninen und Enallenen eingesetzt wurde.<sup>[129–133]</sup> Einzig AgBF<sub>4</sub> zeigte eine vergleichbare Reaktivität wie der kationische Fe-Komplex **51**, wengleich in geringerer Ausbeute (Eintrag 5). Eine höhere Katalysatorladung führte zu einer schlechteren Ausbeute aufgrund von zunehmender Zersetzung (Eintrag 6).

### 3.4.8.2 Literaturpräzedenz

*Echavarren* veröffentlichte 2006 eine Au(I)-katalysierte Cycloisomerisierung von cyclopropyl-substituierten Eninen zu ähnlichen tricyclischen Systemen<sup>[134]</sup>, welche auch für die Totalsynthese von Repraesentin F<sup>[28]</sup> genutzt wurde (Schema 65).



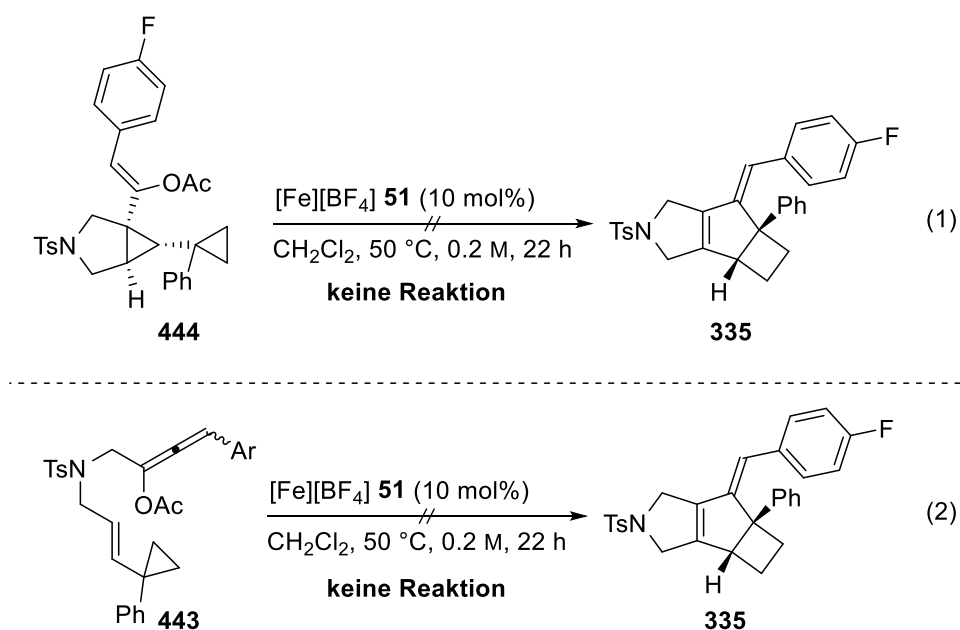
**Schema 65:** Au(I)-katalysierte Cycloisomerisierung zu tricyclischen Systemen von *Echavarren*.

Es wurde ein Mechanismus postuliert, der über Au-Carben **446** verläuft, welches starke Ähnlichkeit zu dem Produkt **444** aufweist, welches aus der AuCl<sub>3</sub>-katalysierten



Cycloisomerisierung erhalten wurde (Tabelle 32). Von dort kann durch Ringerweiterung Intermediat **447** entstehen, welches in einer anschließenden *Prins*-Reaktion und Deaurierung die Produkte **449** freisetzt.

Angelehnt an diese Studien wurde überprüft, ob Azabicyclo[3.1.0]hexan **444** ein potenzielles Intermediat des Reaktionsmechanismus der Fe-katalysierten ringöffnenden Cycloisomerisierung von Eninacetaten darstellt (Schema 66).

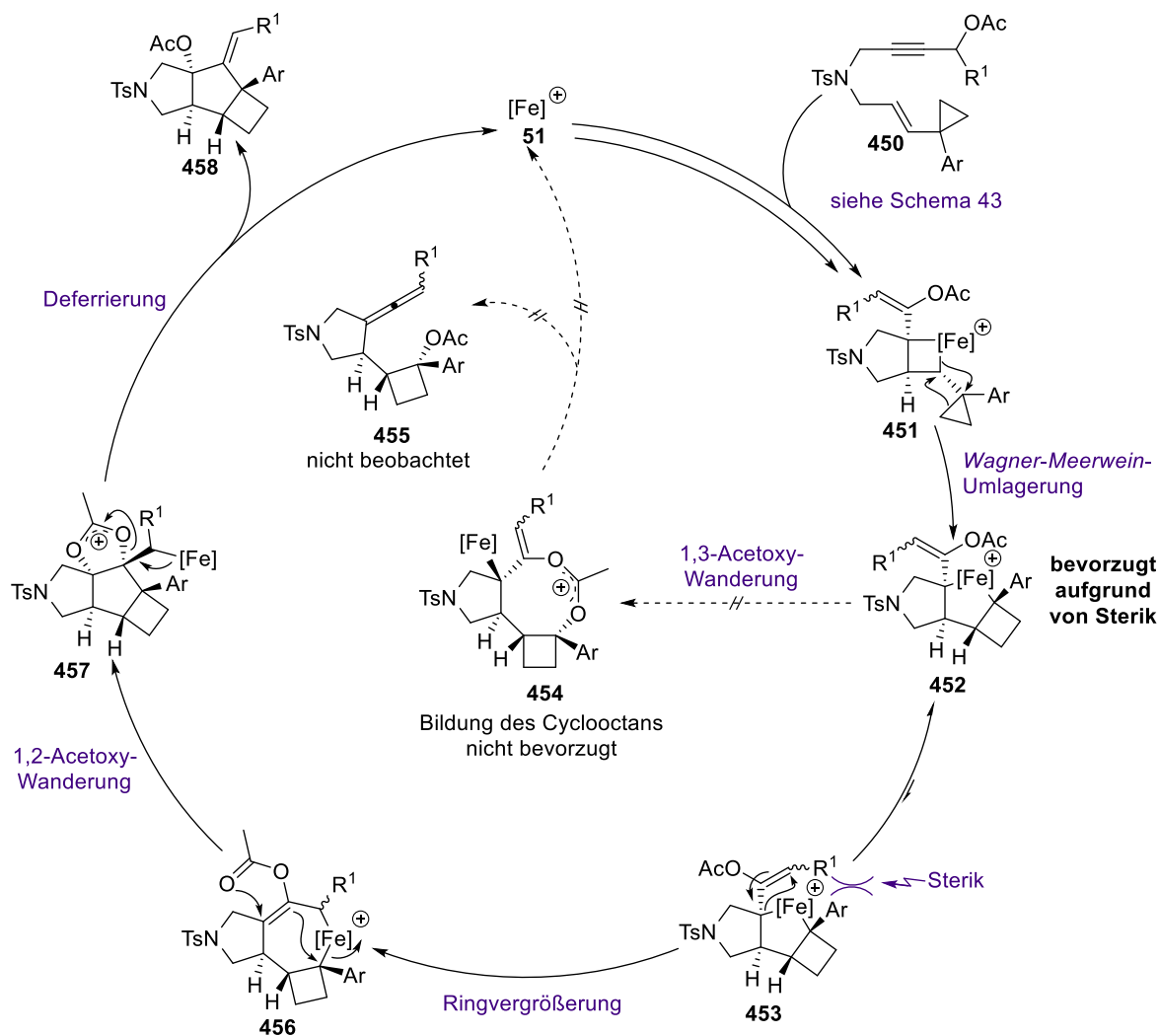


**Schema 66:** Untersuchung potenzieller Intermediate.

Es zeigte sich, dass weder Azabicyclo[3.1.0]hexan **444** noch Allenylacetat **443** potenzielle Intermediate der Katalyse darstellen.

### 3.4.8.3 Postulierter Mechanismus der Fe-katalysierten ringerweiternden Cycloisomerisierung von Eninestern

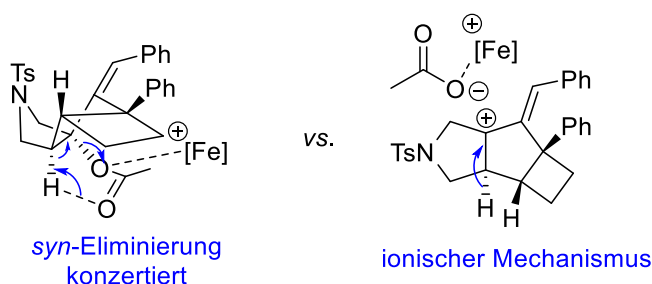
Auf Grundlage des vorgeschlagenen Mechanismus für die Bildung der Azabicycloalkane (Schema 45) wurde folgender Ablauf für die Fe-katalysierte ringöffnende Cycloisomerisierung von Eninestern postuliert (Schema 67).



**Schema 67:** Postulierter Mechanismus für die Fe-katalysierte ringöffnende Cycloisomerisierung von Eninestern.

Zunächst wird analog des Mechanismus für die Bildung der Azabicycloalkane (Schema 45) Ferracyclobutan **451** generiert. Von diesem Intermediat ausgehend kann durch die Anwesenheit des Cyclopropanrings eine ringöffnende *Wagner-Meerwein-Umlagerung* zu den Ferracyclopentanen **452** und **453** stattfinden. Wie für *Wagner-Meerwein-Umlagerungen* üblich erfolgt die Wanderung des Cyclopropanrings unter Retention der Konfiguration, was die exklusive Diastereoselektivität dieser Transformation erklärt. Die beiden Ferracyclopentane **452** und **453** stehen im chemischen Gleichgewicht miteinander, wobei das Gleichgewicht aufgrund sterischer Effekte sehr weit auf Seiten des Ferracyclopentans **452** liegen sollte. Von diesem Intermediat könnte eine 1,3-Acetoxy-Wanderung in einer 8-*endo-tet*-Cyclisierung zu dem tricyclischen Cyclooctan **454** stattfinden, was jedoch aufgrund der *Baldwin-Regeln*<sup>[135]</sup> nicht bevorzugt ist. Das erklärt, weshalb die Bildung der Allenylpyrrolidine **455** nicht beobachtet wurde.

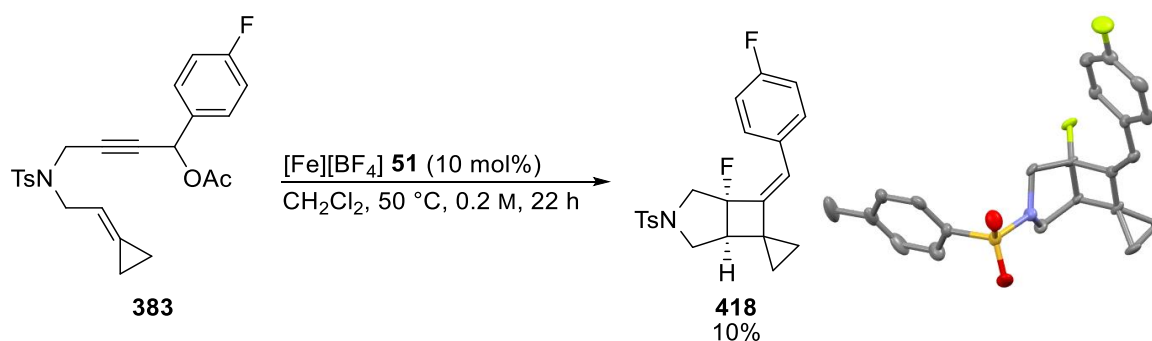
Obwohl im Gleichgewicht nur geringe Mengen des Ferracyclopentans **453** vorliegen, kann lediglich dieses Intermediat eine Ringvergrößerung zu Ferracycloheptan **456** eingehen. 1,2-Acetoxy-Wanderung und letztendliche Deferrierung liefern das tricyclische Acetat **458** und regenerieren den kationischen Fe-Komplex. Durch die kinetischen Experimente (Abbildung 11 und Abbildung 12) konnte gezeigt werden, dass das Acetat das initiale Produkt der Katalyse ist und in einem unabhängigen, Fe-katalysierten Prozess die Eliminierung zu dem Dien einght. Ob die Säure in einer konzertierten *syn*-Eliminierung ähnlich zu einer Esterpyrolyse<sup>[136]</sup> oder über kationische Zwischenstufen eliminiert wird, konnte nicht abschließend geklärt werden. Die beiden Möglichkeiten sind in Schema 68 veranschaulicht.



**Schema 68:** Möglichkeiten der Fe-katalysierten Eliminierung zu den Dienen.

### 3.4.9 Cycloisomerisierung von Alkyldicyclopropan **383**

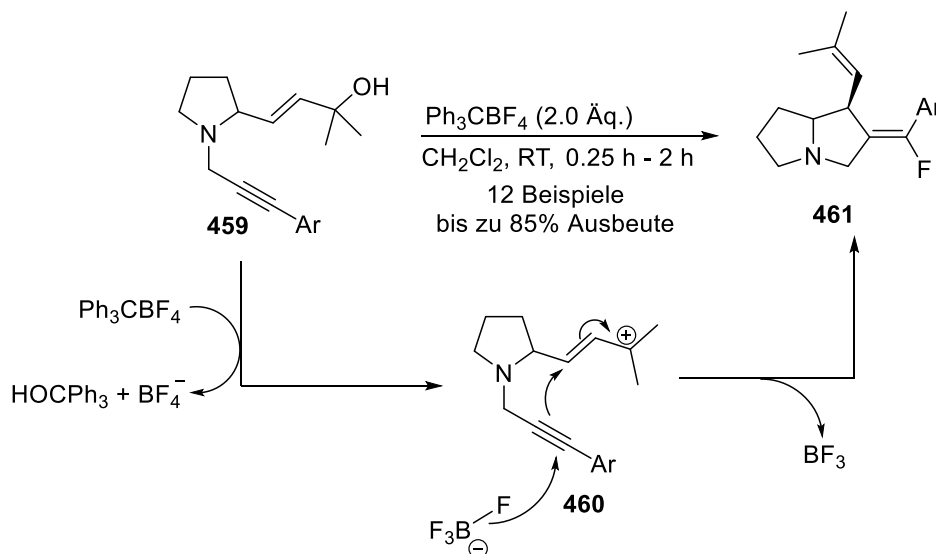
Eine äußerst interessante Reaktivität in der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung wies das Alkyldicyclopropan **383** auf (Tabelle 31, Eintrag 14). Es wurde das fluoridierte Azabicyclo[3.2.0]heptan **418** gebildet, dessen Struktur eindeutig per Röntgenkristallstruktur bestätigt werden konnte (Schema 69).



**Schema 69:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Alkyldicyclopropan **383**.

Trotz der großen Ringspannung blieb der Cyclopropanring während der Katalyse intakt. Der Grund für die Fluorierung konnte bislang nicht geklärt werden. Da das Produkt in genau 10% Ausbeute isoliert wurde, liegt es nahe, dass das  $\text{BF}_4^-$ -Gegenion für die Fluorierung verantwortlich ist. Eine Fluorierung mit dem  $\text{BF}_4^-$ -Ion ist in der chemischen Literatur äußerst

selten vertreten, was mit der hohen B–F-Bindungsstärke (ca. 700 kJ/mol) in Verbindung steht.<sup>[137–139]</sup> Ein Beispiel für eine ähnliche Reaktivität wurde von *Weng* veröffentlicht (Schema 70).<sup>[140]</sup>



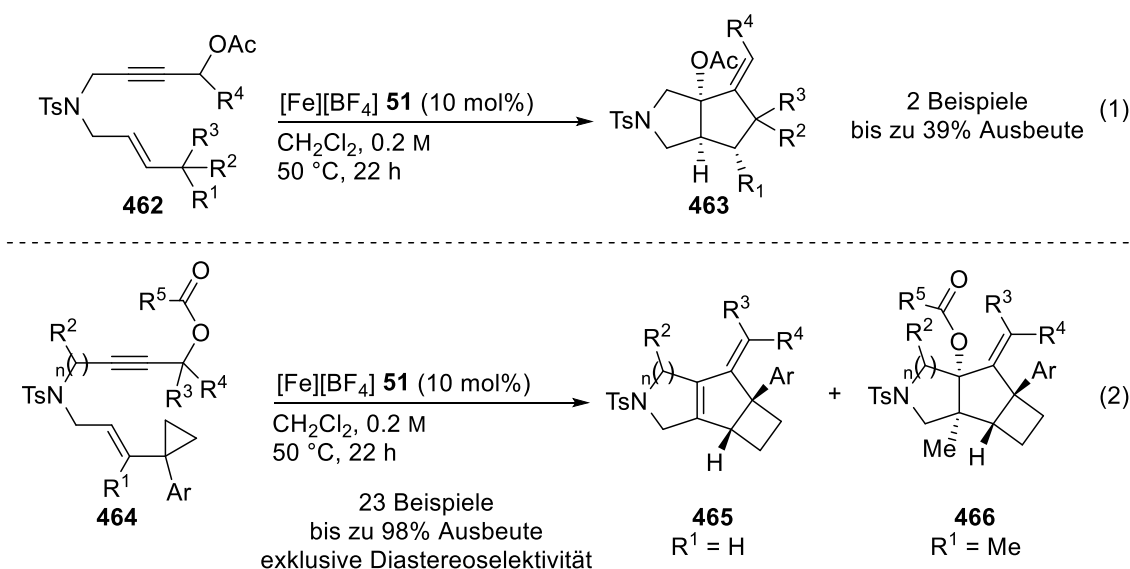
**Schema 70:** Lewis-Säure-vermittelte fluorierende Cyclisierung von Eninen nach *Weng*.

Dabei wurden durch den Zusatz von Trityltetrafluorborat ( $\text{Ph}_3\text{CBF}_4$ ) diastereoselektiv die fluorierten Pyrrolizidine **461** erzeugt. Es wurde ein Mechanismus postuliert, bei dem zunächst die Lewis-Säure die Hydroxy-Gruppe abstrahiert. Anschließend induziert  $\text{BF}_4^-$  unter Bruch einer B–F-Bindung die Cyclisierung zu dem Produkt **461**.

Ein ähnlicher Mechanismus könnte zur Bildung des Azabicyclo[3.2.0]heptans **418** geführt haben. Weitere Studien zu diesem interessanten Thema wurden im Laufe der Dissertation nicht weiter bearbeitet und werden im Arbeitskreis *Plietker* fortgeführt.

### 3.4.10 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte erfolgreich die Hypothese bewiesen werden, dass kationische Zwischenstufen der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern synthetisch für Folgereaktionen genutzt werden können. So konnte durch geeignete Wahl der Substituenten an der Alkeneinheit die Cycloisomerisierung mit einer *Wagner-Meerwein*-Umlagerung gekoppelt werden (Schema 71).



**Schema 71:** Fe-katalysierte *Wagner-Meerwein*-Umlagerung-gekoppelte Cycloisomerisierung von Eninestern.

Dabei zeigte sich zunächst, dass die Transformation zu den Azabicyclo[3.3.0]octanen **463** starke Limitierungen hinsichtlich funktioneller Gruppentoleranz und Ausbeuten aufwies (Schema 71, Gleichung 1). Durch Einführung eines Cyclopropyl-Substituenten konnte die thermodynamische Triebkraft der Reaktion durch Ringerweiterung jedoch so erhöht werden, dass die tricyclischen Diene **465** in exzellenten Ausbeuten und Diastereoselektivitäten erzeugt wurden (Schema 71, Gleichung 2). Kinetische NMR-Experimente zeigten, dass initial der tricyclische Ester gebildet wird, welcher im Anschluss eine schnelle Eliminierung zu den Dienen eingeht. Durch das Blocken des  $\beta$ -Wasserstoffatoms mit einer Methyl-Gruppe konnte die Eliminierung verhindert und Ester **466** als Hauptprodukte isoliert werden.

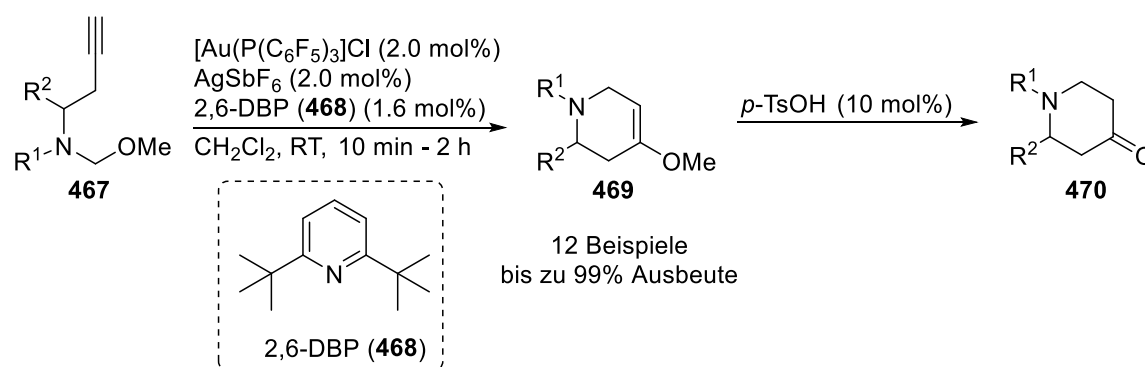
Für die Bildung der Produkte wurde ein Mechanismus postuliert, welcher eindrücklich die exklusive Diastereoselektivität erklärt und im Einklang zu dem bereits in Kapitel 3.3.6.3 vorgeschlagenen Mechanismus steht. Durch Vergleich mit anderen Edelmetall-Katalysatoren konnte veranschaulicht werden, dass ausschließlich  $\text{AgBF}_4$  eine vergleichbare (wenn auch geringere) Reaktivität aufwies. Au(I)- und Au(III)-Katalysatoren zeigten eine andersartige Reaktivität.

## 4 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von anderen Systemen

Im folgenden Kapitel sollte der kationische Fe-Komplex in literaturbekannten Cycloisomerisierungen getestet werden und die Reaktivität mit der von Edelmetall-Katalysatoren verglichen werden.

### 4.1 Alkin Aza-Prins-Cyclisierung

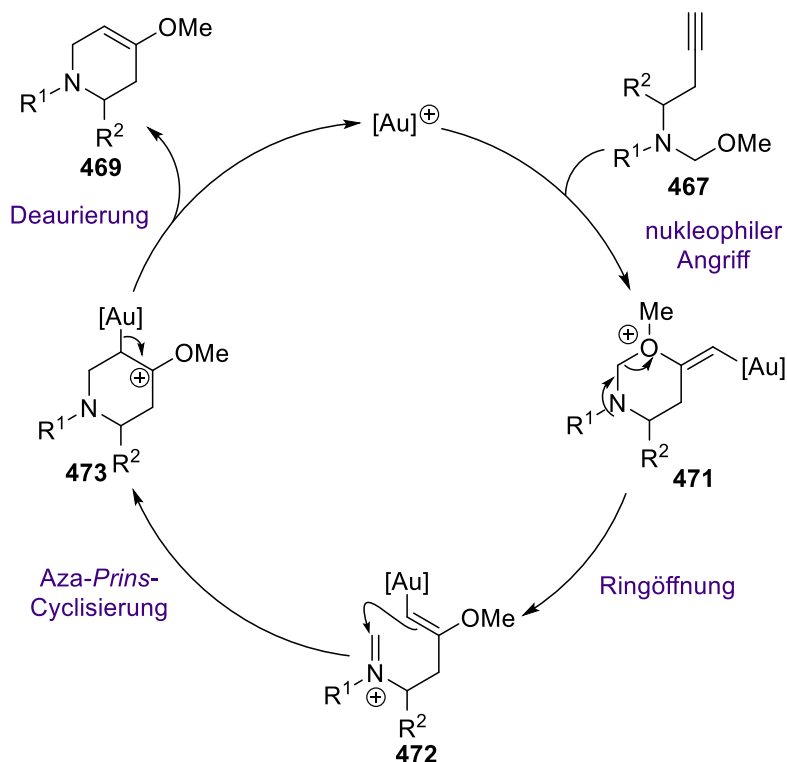
Im Jahr 2009 veröffentlichte *Rhee*<sup>[141]</sup> eine formale Au(I)-katalysierte Alkin Aza-Prins-Cyclisierung zu substituierten Piperidonen **470** (Schema 72).



**Schema 72:** Au(I)-katalysierte formale Alkin Aza-Prins-Cyclisierung von *Rhee*.

Auf diese Weise konnten zunächst durch geringe Mengen des elektronenarmen Au(I)-Komplexes  $[\text{Au}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\text{SbF}_6]$  die Piperidine **469** hergestellt werden, die in einem nachfolgenden säurekatalysierten Schritt zu den Piperidonen **470** umgewandelt wurden. In weiterführenden Studien konnten zahlreiche unterschiedliche Ausgangsverbindungen für diese Transformation genutzt werden.<sup>[142–144]</sup>

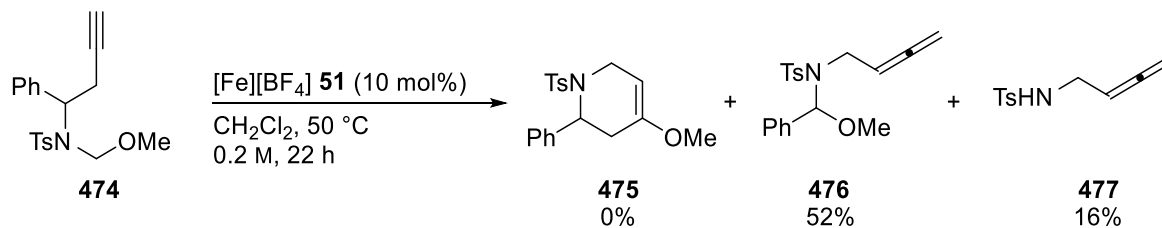
Es wurde ein Mechanismus postuliert, bei dem zunächst das Alkin durch  $\pi$ -Aktivierung des Au(I)-Katalysators nukleophil von der Ether-Gruppe angegriffen wird (**471**). Durch eine Abfolge von Ringöffnung und Aza-Prins-Reaktion kann durch abschließende Deuaurierung das Produkt **469** freigesetzt werden (Schema 73).



**Schema 73:** Mechanismus für die Au(I)-katalysierte Alkin Aza-Prins-Cyclisierung.

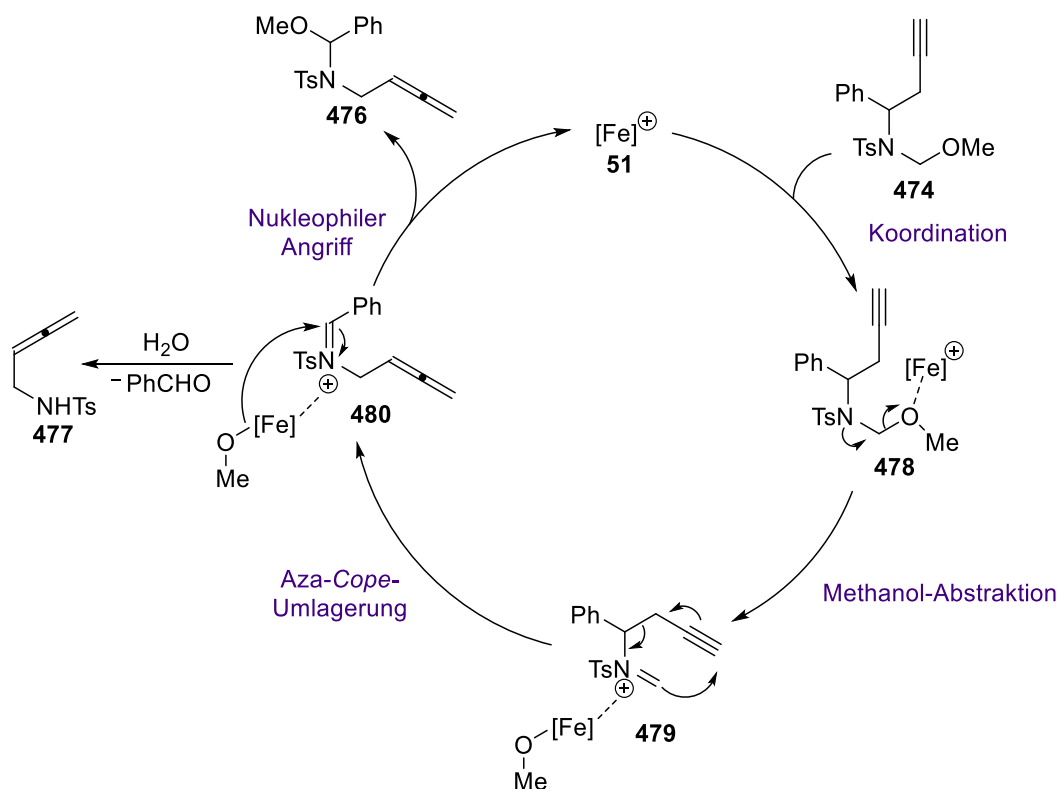
Da der kationische Fe-Komplex **51** sich in den vorherigen Transformationen als sehr reaktive  $\pi$ -Lewis-Säure erwiesen hat, lag es nahe, dass N,O-Acetale **467** ebenfalls geeignete Substrate für den Fe-Katalysator darstellen sollten.

Tatsächlich setzte der kationische Fe-Komplex **51** das N,O-Acetal **474** (für dessen Darstellung siehe Experimenteller Teil) unter den üblichen Reaktionsbedingungen effektiv um. Es entstand jedoch nicht das erwartete Piperidin **475**, sondern ein Gemisch der beiden umgelagerten Allene **476** und **477** (Schema 74).



**Schema 74:** Versuch einer Fe-katalysierten Alkin Aza-Prins-Cyclisierung.

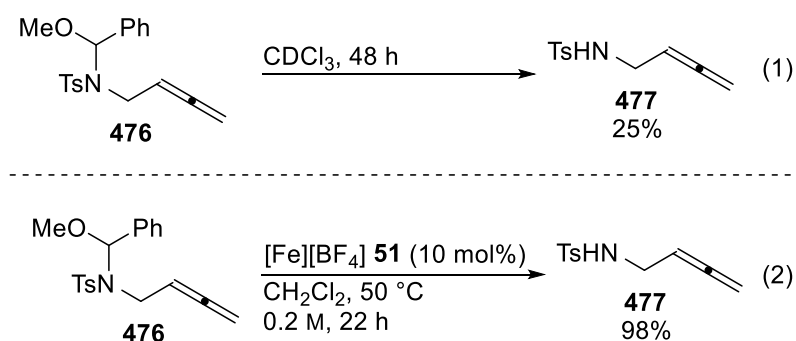
Ein möglicher Mechanismus für diese Reaktion ist in Schema 75 dargestellt.



**Schema 75:** Mechanistischer Vorschlag für die Bildung der Allene **476** und **477**.

So könnte der elektrophile Fe-Komplex **51** zunächst den Ether koordinieren und für eine Abspaltung von Methanol zu Iminium-Ion **479** sorgen, welches durch das [Fe]–OMe-Addukt stabilisiert wird. Anschließend könnte eine Aza-Cope-Umlagerung zu Allen **480** stattfinden. Entweder es erfolgt nun nukleophiler Angriff des Methanols zu *N,O*-Acetal **476** oder Hydrolyse durch Spuren von H<sub>2</sub>O zu Allen **477**. Benzaldehyd (PhCHO) konnte in der Tat als Nebenprodukt der Reaktion isoliert werden.

Durch ein NMR-Experiment konnte gezeigt werden, dass sich das *N,O*-Acetal **476** gelöst in CDCl<sub>3</sub> ohne Einwirkung des Katalysators langsam in Allen **477** umwandelt (Schema 76, Gleichung 1).



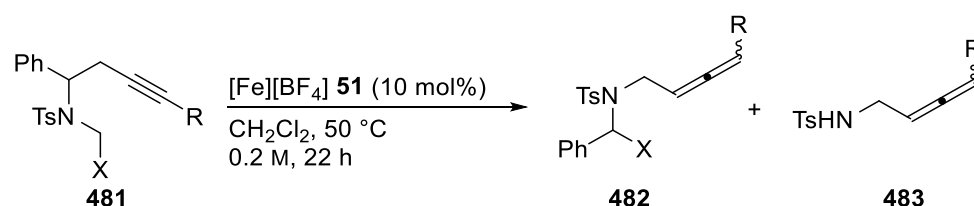
**Schema 76:** Stabilität des *N,O*-Acetals **476**.



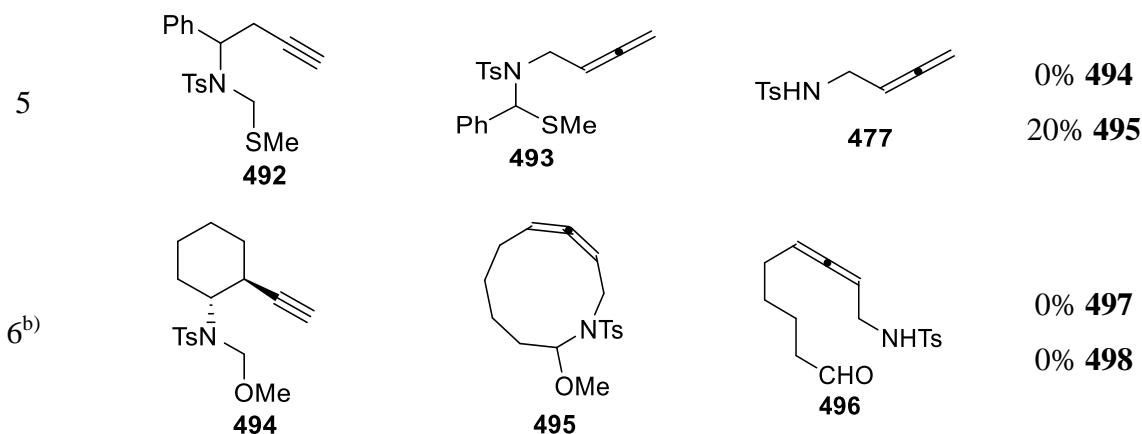
Trotzdem katalysiert  $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$  die Umwandlung deutlich effektiver, was wahrscheinlich auf die Fähigkeit als *Lewis*-Säure zurückzuführen ist (Schema 76, Gleichung 2). Interessanterweise zeigte erneut nur  $\text{AgBF}_4$  eine ähnliche Reaktivität wie  $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$  **51**, während  $\text{Au(I)}$ -Komplexe die Cycloisomerisierung zu den Piperidinen katalysierte.

In der Folge wurden ausgiebig verschiedene Reaktionsbedingungen für die Transformation getestet, ohne dabei jedoch die Ausbeute zu verbessern. Somit wurden direkt verschiedene Acetale hergestellt (für deren Synthese siehe Experimenteller Teil) und in der Katalyse getestet (Tabelle 33).

**Tabelle 33:** Substratspektrum für die Fe-katalysierte Synthese von Allenen.



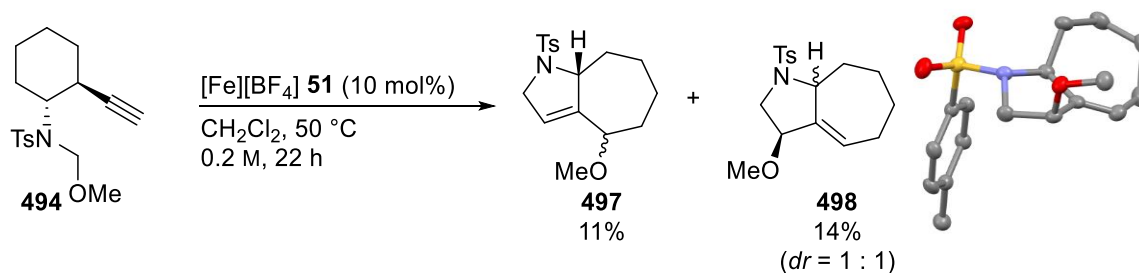
Eintrag	Substrat	Produkte	Ausbeute <sup>a)</sup>
1		 	52% <b>476</b> 16% <b>477</b>
2		 	keine Reaktion
3		 	keine Reaktion
4		 	34% <b>491</b> 31% <b>492</b>



Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab unter einer Schutzgasatmosphäre von N<sub>2</sub> durchgeführt. a) Isolierte Ausbeuten. b) Siehe Schema 77.

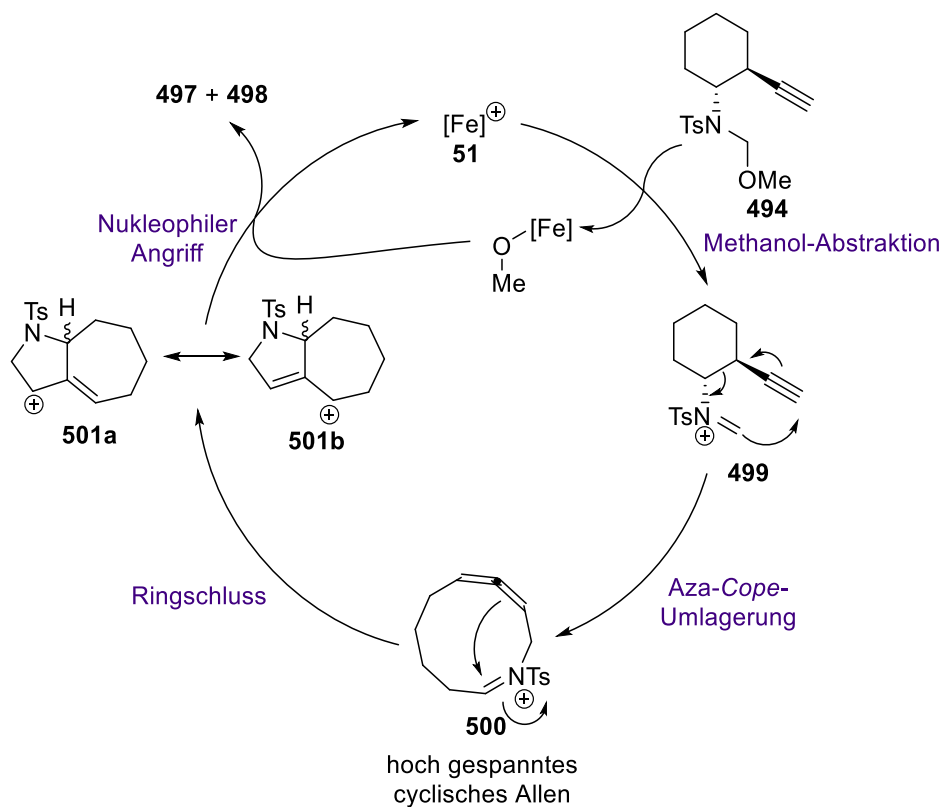
Es zeigte sich, dass nur terminale Alkine eine Reaktion eingehen. So führte sowohl die sperrige TMS-Gruppe als auch eine recht kleine Methyl-Gruppe am Alkin zum vollständigen Einbruch der katalytischen Aktivität (Einträge 2-3); wahrscheinlich, weil die sterische Abschirmung für die Aza-Cope-Reaktion zu groß ist. Bei Verwendung eines Allyl ethers **490** anstelle des Methylethers **474** kam es vermehrt zur Bildung des hydrolysierten Allens **477** (Eintrag 4). *N,S*-Acetal **492** zeigte sich äußerst unreaktiv (80% Startmaterial reisoliert), sodass lediglich 20% Allen **477** erhalten werden konnten (Eintrag 5). Offensichtlich koordiniert der Schwefel den Fe-Katalysator zu stark, um ausreichend Umsatz zu generieren.

Eine interessante Reaktivität zeigte das Cyclohexan-annelierte *N,O*-Acetal **494** (Eintrag 6). Hierbei kam es nicht zur Bildung des erwarteten cyclischen Allens **495** und Aldehyds **496**, sondern zur Bildung der Azabicyclo[3.5.0]decane **497** und **498** als Gemisch von Diastereomeren. Die Struktur eines Diastereomers konnte eindeutig per Röntgenkristallstruktur verifiziert werden (Schema 77).



**Schema 77:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung zu Azabicyclo[3.5.0]decanen **497** und **498** und Röntgenkristallstruktur eines Diastereomers.

Analog zu dem bereits vorgeschlagenen Mechanismus könnte die Bildung der Azabicyclo[3.5.0]decane folgendermaßen erklärt werden (Schema 78).



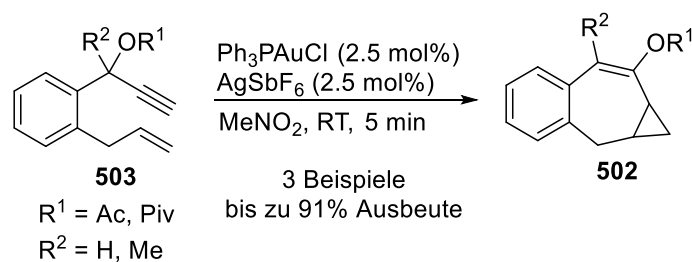
**Schema 78:** Mechanistischer Vorschlag für die Bildung der Azabicyclo[3.5.0]decane **497** und **498**.

Nach erfolgreicher Bildung des Iminium-Ions **499** durch Methanol-Abstraktion könnte eine Aza-Cope-Umlagerung zu dem hoch gespannten cyclischen Allen **500** stattfinden. Durch einen Ringschluss würde das Grundgerüst der Azabicyclo[3.5.0]decane in Form der mesomeriestabilisierten allylischen Kationen **501a** und **501b** aufgebaut werden. Methanol könnte anschließend an beiden kationischen Positionen nukleophil angreifen, um die Produkte zu bilden und den Fe-Katalysator **51** zu regenerieren.

Ob die Produkte tatsächlich über diesen Mechanismus gebildet werden, wurde nicht eingehender untersucht. Beispielsweise könnte durch  $^{13}\text{C}$ -Isotopenmarkierung des terminalen Alkin-Kohlenstoffs von **474** untersucht werden, ob tatsächlich eine Aza-Cope-Umlagerung stattfindet. Das hochgespannte cyclische Allen **500** könnte mit Furan in einer Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden, um eine Involvierung dieses Intermediats nachzuweisen.<sup>[145]</sup> Weitere Studien zu diesem Thema werden im Arbeitskreis *Plietker* durchgeführt.

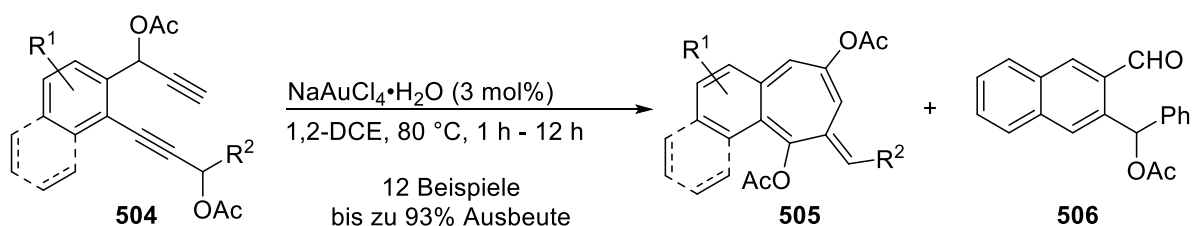
## 4.2 Aufbau von Cycloheptanen

Sowohl  $\text{PtCl}_2$  als auch  $\text{AuCl}_3$  und Au(I)-Komplexe haben sich bei geeigneter Wahl des Substrats als effektive Katalysatoren für den Aufbau von Cycloheptanen erwiesen.<sup>[12,146,147]</sup> So demonstrierte beispielsweise *Toste*, dass die Benzol-annelierten Eninester **502** durch Au(I)-Katalysatoren in die Bicyclo[6.1.0]octane **503** überführt werden können (Schema 79).<sup>[148]</sup>



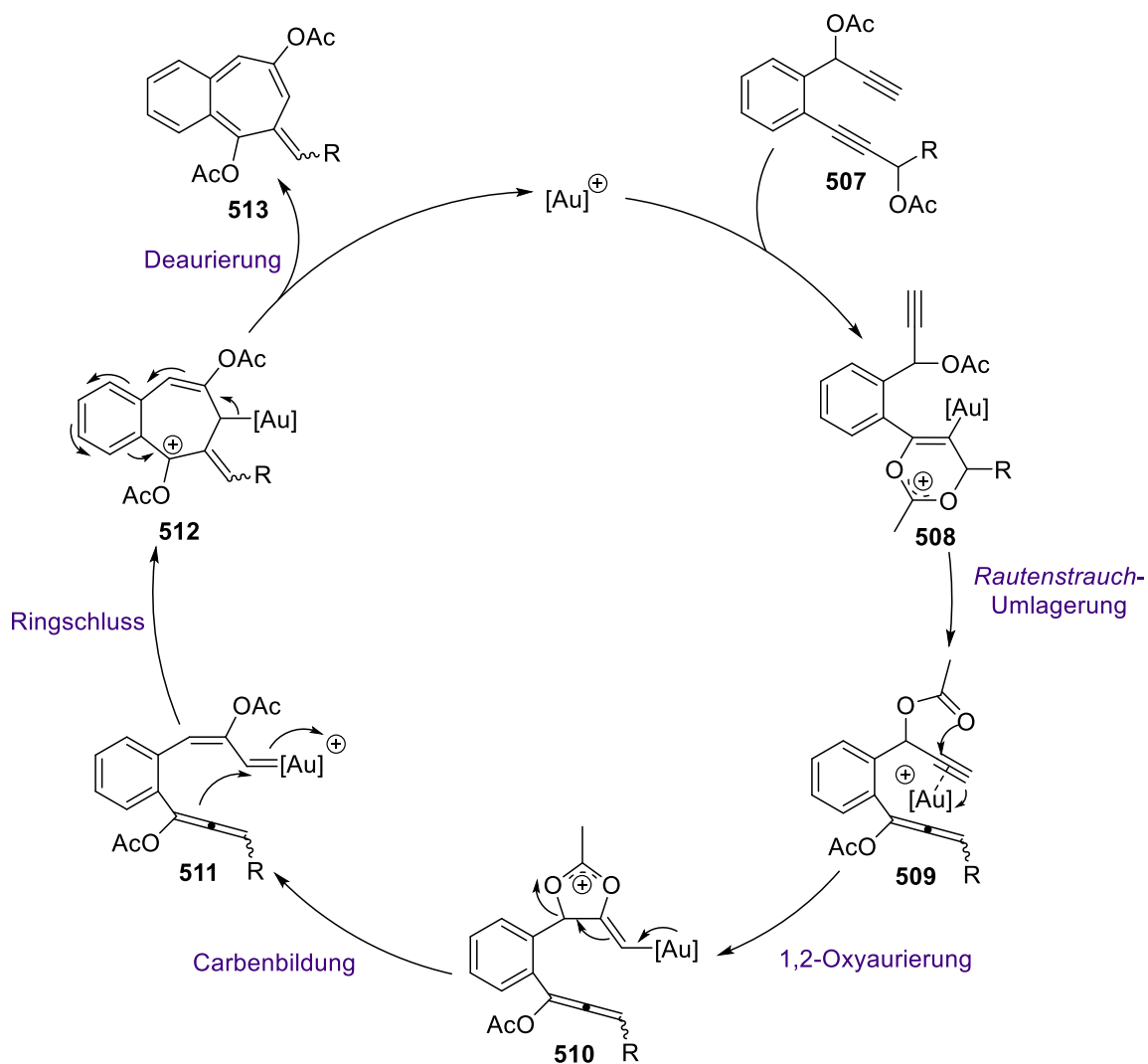
**Schema 79:** Au(I)-katalysierte Cycloisomerisierung zu Cycloheptanen **502** von *Toste*.

Ein weiteres Beispiel stellt die Au-katalysierte Cycloisomerisierung von Diinacetaten **504** zu Benzo[7]annulenen **505** von *Lee* dar (Schema 80).<sup>[149]</sup>



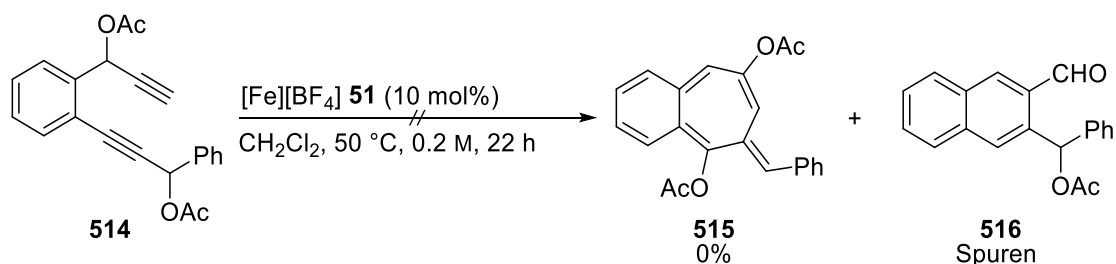
**Schema 80:** Au(III)-katalysierte Cycloisomerisierung von Diinacetaten **504** zu Benzo[7]annulenen **505**.

Interessanterweise führte die Verwendung von  $\text{PtCl}_2$ , Au(III)- und Au(I)-Komplexen zum Aufbau der Benzo[7]annulene **505**, während  $\text{AgOTf}$  die Bildung der Naphthaline **506** bewirkte. Diese Dichotomie bot eine gute Gelegenheit, die Reaktivität des kationischen Fe-Komplexes mit der von Au- und Ag-Komplexen zu vergleichen. Der Mechanismus der Transformation ist in Schema 81 dargestellt.



**Schema 81:** Mechanismus zur Au-katalysierten Cycloisomerisierung von Diacetaten **507** zu Benzo[7]annulenen **513**.

Zunächst erfolgt durch eine *Rautenstrauch*-Umlagerung die Bildung des Allenylacetats **509**, welches anschließend zu dem Au-Carben **511** über 1,2-Oxyaurierung weiterreagiert. Die Benzo[7]annulene **513** werden durch einen Ringschluss und nachfolgende Deaurierung aufgebaut. Der vorgeschlagene Mechanismus verläuft ähnlich zu bereits besprochenen Mechanismen und könnte somit theoretisch ebenfalls mit dem kationischen Fe-Komplex **51** durchlaufen werden. Um das zu testen, wurde Diacetat **514** hergestellt und unter den üblichen Reaktionsbedingungen mit  $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$  **51** umgesetzt (Schema 82).

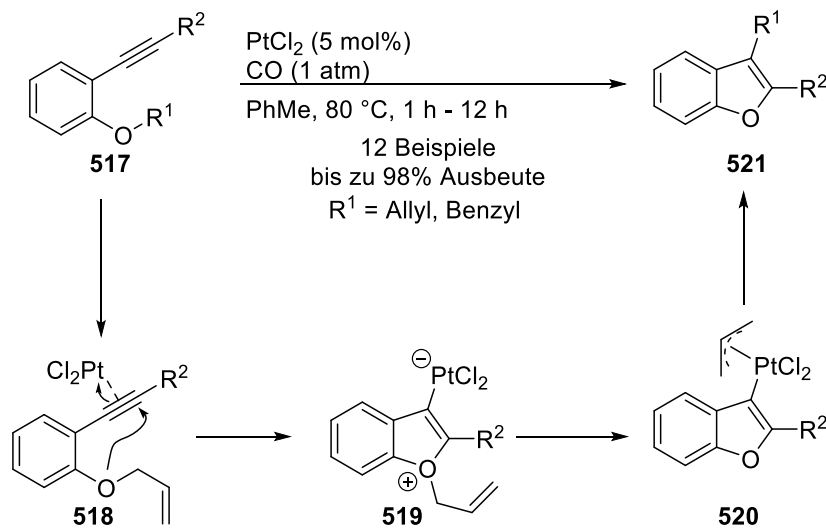


**Schema 82:** Versuch einer Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Diacetat **514** zu Benzo[7]annulen **515**.

Es zeigte sich jedoch, dass der Fe-Komplex **51** kein geeigneter Katalysator für die Transformation darstellt. Es erfolgte hauptsächlich Zersetzung des Startmaterials. Die Bildung des gewünschten Produkts **515** konnte nicht beobachtet werden, während Spuren des für Ag(I)-Komplexe üblichen Naphthalin-Derivats **516** gefunden wurden. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen könnte eventuell eine bessere Reaktivität erreicht werden, was jedoch im Laufe der Dissertation nicht mehr untersucht werden konnte.

### 4.3 Intramolekulare Carboalkoxylierung

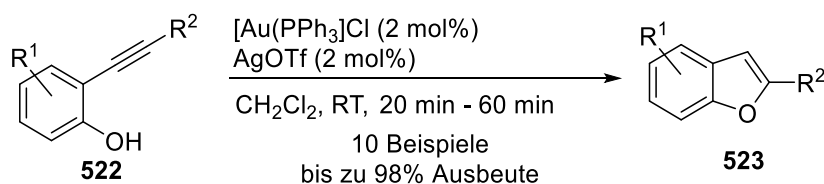
*Fürstner* zeigte, dass katalytische Mengen von  $\text{PtCl}_2$  effizient die Carboalkoxylierung von *o*-Alkinylphenoletern **517** zu Benzofuranen **521** katalysieren (Schema 83).<sup>[150]</sup>



**Schema 83:** Pt-katalysierte Carboalkoxylierung zu Benzofuranen von *Fürstner*.

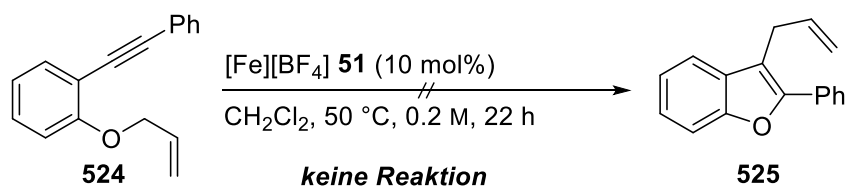
Dabei erfolgt zunächst  $\pi$ -Aktivierung durch das elektrophile  $\text{PtCl}_2$  und anschließenden nukleophilen Angriff des Sauerstoffs zum *O*-substituierten Benzofuran **519**. Der Rest  $\text{R}^1$  kann dann an die nukleophilste Stelle des Moleküls migrieren, um das Intermediat **520** zu generieren. Der Substituent ( $\text{R}^1$ ) am Sauerstoff muss hierbei die Fähigkeit besitzen, positive Ladungen zu stabilisieren, sodass sich nur Allyl- und Benzylgruppen bewährt haben.

Durch Au-Katalyse kann die gleiche Transformation bei deutlich mildereren Reaktionsbedingungen durchgeführt werden; auch wenn nur freie Hydroxy-Gruppen toleriert werden (Schema 84).<sup>[151]</sup>



**Schema 84:** Au-katalysierte Carboalkoxylierung von Phenolen **522**.

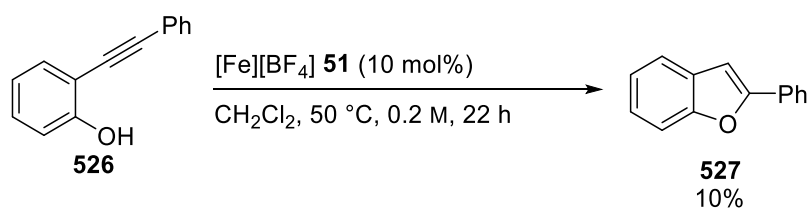
Zunächst wurde untersucht, ob *o*-Alkynylphenoether **524** sich analog zu PtCl<sub>2</sub> ebenfalls durch den kationischen Fe-Komplex **51** umsetzen lässt (Schema 85).



**Schema 85:** Versuch einer Fe-katalysierten Carboalkoxylierung von Alkynylphenoether **524**.

Es konnte jedoch keine Reaktion festgestellt werden, was vermutlich daran liegt, dass das Fe-analoge Intermediat **520** aufgrund elektronischer Übersättigung nicht zugänglich ist.

Anschließend wurde das freie Phenol **526** unter den üblichen Reaktionsbedingungen getestet (Schema 86).

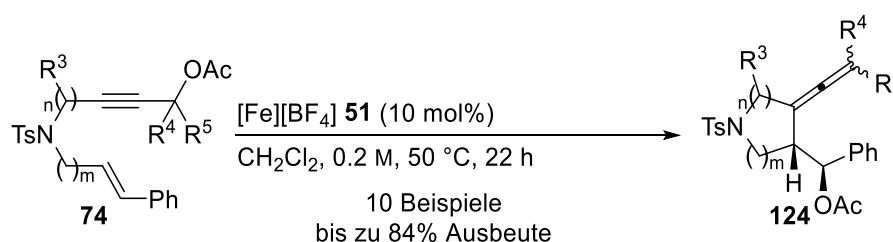


**Schema 86:** Fe-vermittelte Carboalkoxylierung von Phenol **526** zu Benzofuran **527**. Eine thermische Hintergrundreaktivität konnte durch ein Experiment ausgeschlossen werden.

Das gewünschte Benzofuran **527** konnte in der Tat in 10% Ausbeute isoliert werden, welches exakt der eingesetzten Katalysatorladung des Fe-Komplexes entspricht. Dieses Ergebnis legte nahe, dass der Katalysator nach einem „Turnover“ irreversibel deaktiviert wird, die Reaktion prinzipiell jedoch möglich ist. Aus Zeitgründen konnten mögliche Lösungsansätze wie der Zusatz von Oxidationsmitteln als Additive nicht mehr untersucht werden.

## 5 Zusammenfassung

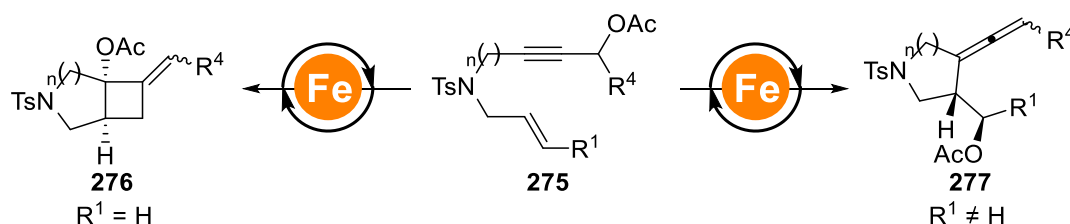
In dieser Dissertation wurden auf Basis der Vorarbeiten von *Teske* zu Cycloisomerisierungen von Eninestern zu Allenylpyrrolidinen und -tetrahydrofuranen die katalytischen Eigenschaften des verwendeten kationischen Fe-Komplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  (**51**) in weiteren Cycloisomerisierungsreaktionen untersucht. Dazu wurde zunächst das Substratspektrum der von *Teske* entwickelten Methodik erfolgreich anhand von 10 Beispielen auf die analogen Allenylpiperidine erweitert (Schema 87).



**Schema 87:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern **74** zu Allenylpiperidinen **124**.

Die Einführung von Substituenten ( $\text{R}^3$ ) an der Verbrückung erwies sich hierbei als entscheidend, um die gewünschten Produkte in guten Ausbeuten unter Ausnutzung des *Thorpe-Ingold*-Effekts zu erhalten.

Während dieser Untersuchungen wurde die Bildung von interessanten Azabicyclo[4.2.0]octanen als Nebenprodukte beobachtet. In weiteren Studien konnte gezeigt werden, dass das Substitutionsmuster der Alkeneinheit des Eninesters über die Produktselektivität entscheidet (Schema 88).

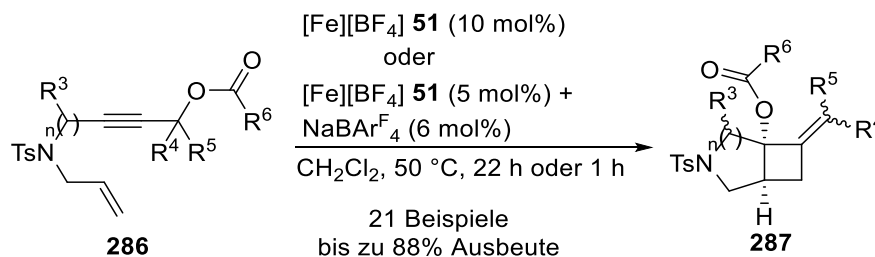


**Schema 88:** Produktdichotomie bei der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern. Für  $\text{R}^1 = \text{H}$  wurden die Azabicycloalkane **276** gebildet, während für  $\text{R}^1 \neq \text{H}$  die Allene **277** gebildet wurden.

So wurden für sterisch anspruchsvolle Reste ( $\text{R}^1$ ) wie Phenyl- oder Methylgruppen bevorzugt die Allene **277** gebildet, während für  $\text{R}^1 = \text{H}$  ausschließlich die Azabicycloalkane **276** isoliert wurden. Auf Basis dieser Beobachtung, mechanistischen Experimenten und Vergleichen mit der Literatur konnte ein einheitlicher Mechanismus erarbeitet werden, der die Produktdichotomie und die resultierende Diastereoselektivität plausibel erklärt. In



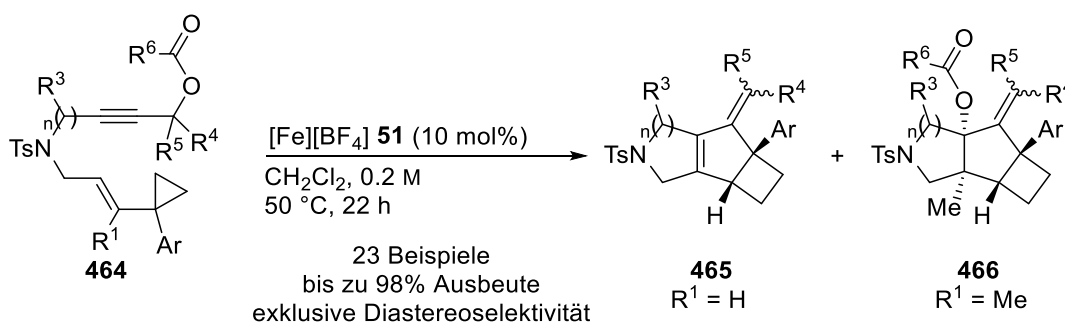
Zusammenarbeit mit *Teske* und *Ullwer* wurde der synthetische Nutzen der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung zu Azabicycloalkanen anhand von 21 Beispielen aufgezeigt (Schema 89).



**Schema 89:** Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern **286** zu Azabicycloalkanen **287**. Für  $n=1$ : 5 mol%  $[\text{Fe}][\text{BF}_4] \text{ 51}$  und 6 mol%  $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$  bei einer Reaktionszeit von 1 h; für  $n=2$ : 10 mol%  $[\text{Fe}][\text{BF}_4] \text{ 51}$  bei einer Reaktionszeit von 22 h.

Die gewünschten Produkte wurden hierbei generell in sehr guten Ausbeuten und guten Diastereoselektivitäten erhalten. Durch Ozonolyse der Azabicycloalkane konnten ebenfalls Cyclobutanone zugänglich gemacht werden, was den Wert dieser Transformation für die organische Synthese weiter steigert.

In der Folge konnte demonstriert werden, dass kationische Intermediate in Form einer *Wagner-Meerwein*-Umlagerung für Folgereaktionen synthetisch nutzbar gemacht werden können. So erwiesen sich insbesondere cyclopropyl-substituierte Eninester als hochreaktive Substrate für eine Fe-katalysierte ringerweiternde Cycloisomerisierung zu tricyclischen Cyclobutanen (Schema 90).

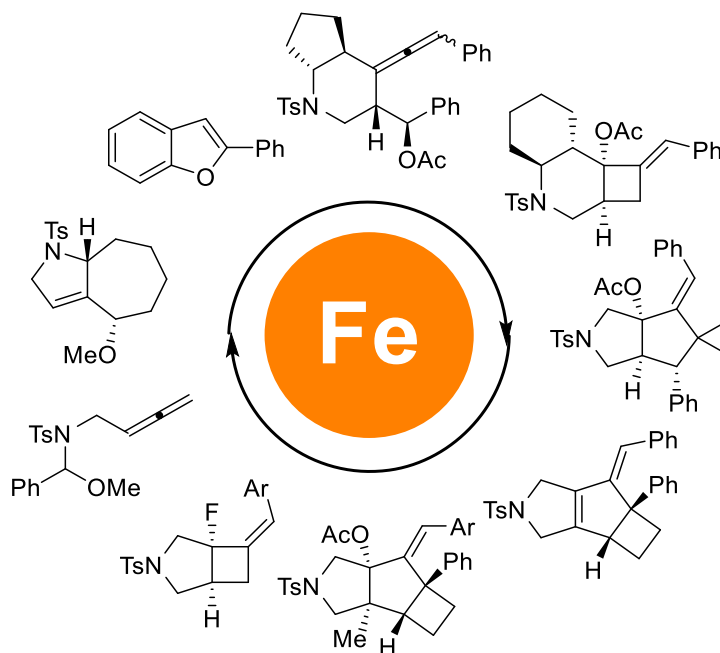


**Schema 90:** Fe-katalysierte ringerweiternde Cycloisomerisierung von cyclopropyl-substituierten Eninestern **464** zu tricyclischen Cyclobutanen **465** und **466**.

Durch Zusammenarbeit mit *Ullwer* und *Zheng* konnte bei dieser Transformation erneut ein äußerst breites Substratspektrum mit exzellenten Ausbeuten demonstriert werden. So wurden sowohl Ether, Amide, Ester, Carbonate als auch Halogenide toleriert. Durch kinetische NMR-Experimente konnte gezeigt werden, dass für  $\text{R}^1 = \text{H}$  eine sehr schnelle Eliminierung des initial gebildeten Acetats zu den Dienen **465** erfolgt. Die Bildung der Katalyseprodukte konnte durch einen schlüssigen Mechanismus erklärt werden.

Die Reaktivität des kationischen Fe-Komplexes **51** in literaturbekannten, edelmetall-katalysierten Prozessen zeigte, dass dieser Ähnlichkeiten – aber auch entscheidende Unterschiede – zu Au- und Ag-Katalysatoren aufweist.

Zusammenfassend konnte die vorliegende Dissertation demonstrieren, dass der kationische Fe-Komplex **51** interessante und einzigartige Reaktivität auf dem Gebiet der Cycloisomerisierungen zeigt. Dadurch konnten zahlreiche neuartige und komplexe Struktur motive zugänglich gemacht werden (Abbildung 14).



**Abbildung 14:** Beispiele für zugängliche Struktur motive durch den kationischen Fe-Komplex **51**.

Es sind jedoch weitere Studien – insbesondere DFT Kalkulationen – notwendig, um die postulierten Mechanismen zu verifizieren und die komplexe Reaktivität dieses Katalysators vollständig zu verstehen.

## II EXPERIMENTELLER TEIL

## 6 Allgemeine Anmerkungen

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Reaktionen unter einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff) mittels Standard *Schlenk*-Technik durchgeführt. Glasgeräte wurden mit Hilfe einer Heißluftpistole (650 °C) unter Hochvakuum getrocknet. Angegebene Reaktionstemperaturen beziehen sich auf die extern gemessene Temperatur des Ölbad. Sofern nicht genauer spezifiziert, entsprechen Ausbeuten isolierten Ausbeuten.

### 6.1 Lösungsmittel und Reagenzien

Lösungsmittelgemische sind in Volumenverhältnissen angegeben. Die folgenden Lösungsmittel wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet: demin. H<sub>2</sub>O und *n*-Pentan. Acetonitril, Dichlormethan, Diethylether, Toluol und MTBE wurden sauerstofffrei und getrocknet über eine Lösungsmitteltrocknungsanlage (SPS) *MB-SPS-800* der Firma *MBraun* erhalten. Tetrahydrofuran wurde über Natrium mit Benzophenon als Indikator getrocknet. Benzol, Ethylacetat, Diisopropylamin, Triethylamin und 1,2-Dichlorethan wurden über CaH<sub>2</sub> getrocknet und destilliert. Sowohl Dimethylformamid als auch Essigsäureanhydrid wurden über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und anschließend destilliert. Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden von *Sigma Aldrich*, *TCI*, *Acros Organics*, *Fluka*, *Alfa Aesar*, *Merck* oder *ChemPur* erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Lösungsmittel wurden nach der *Freeze-Pump-Thaw*-Methode entgast sofern erforderlich.

### 6.2 Verwendete Geräte

#### 6.2.1 NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden entweder mit dem *Avance 300*, *Ascend 400*, *Avance 500* oder *Avance 700* der Firma *Bruker* aufgenommen. Die chemische Verschiebung der Signale wurde in ppm angegeben und von Tieffeld nach Hochfeld berichtet. Hierbei wurde auf das entsprechende deuterierte Lösungsmittel<sup>[152]</sup> oder auf Tetramethylsilan als internen Standard referenziert. Die Signale wurden in folgender Reihenfolge dokumentiert: Chemische Verschiebung in ppm (Multiplizität, Kopplungskonstante in Hz, Signalintegral). Die folgenden Abkürzungen für die Angabe der Signalmultiplizität wurden verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, m = Multipllett, s<sub>br</sub> = breites Singulett). Kombinationen der genannten Abkürzung wurden aufgeführt, falls mehr als eine Kopplung beobachtet wurde. <sup>1</sup>H-NMR-Ausbeuten wurden durch Verwendung

von Mesitylen oder 1,3,5-Trimethoxybenzol und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Ausbeuten durch Verwendung von 4,4'-Difluorbenzophenon als interne Standards ermittelt.

### 6.2.2 Massenspektrometrie

Für hochaufgelöste Massenspektren (HRMS) wurden folgende Geräte verwendet: *MAT 95* von *Finnigan* für Elektronenstoßionisation (EI) und *micro-TOF-Q* von *Bruker* für Elektrospray-Ionisation (ESI). Für niedrigaufgelöste Massenspektren wurde die relative Signalintensität in Klammern angegeben.

### 6.2.3 Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden mit Hilfe des FT-IR Spektrometers *Vector 22* der Firma *Bruker* gemessen, wobei die Proben in der Regel in Chloroform gelöst wurden. Die Messwerte wurden mit Wellenzahlen ( $\tilde{\nu}$ ) in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben und hinsichtlich ihrer Intensität in die Kategorien stark (s), mittelstark (m) und schwach (w) eingeteilt. Die Zusatzabkürzung br bezeichnet in diesem Fall das Vorhandensein breiter Banden.

### 6.2.4 Einkristall-Röntgendiffraktometrie

Kristallstrukturanalyse erfolgte durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie an dem Gerät *Kappa APEXII Duo* der Firma *Bruker* von *Dr. Wolfgang Frey*. Einzelheiten zu den Messdaten können dem Anhang dieser Arbeit oder der Datenbank der *Cambridge Crystallographic Data Centre* unter Angabe der CCDC-Nummern der entsprechenden Verbindungen entnommen werden.

## 6.3 Chromatographie

### 6.3.1 Dünnschicht- und Säulenchromatographie

Dünnschichtchromatographie (DC)-Platten (Kieselgel 60) auf Aluminiumfolie mit Fluorenzindikator F-254 der Firma *Macherey-Nagel* wurden zur Reaktionskontrolle und Analyse von Säulenchromatographie-Fractionen verwendet. Die DC-Platten wurden entweder durch UV-Licht ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) oder eine der folgenden Anfärbereagenzien analysiert:

- $\text{KMnO}_4$ : 2%  $\text{KMnO}_4$  in 0.2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Phosphomolybdänsäure: 10 g Phosphomolybdänsäure in 100 mL Ethanol
- Dinitrophenylhydrazin: 12 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 60 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 80 mL demin.  $\text{H}_2\text{O}$  und 200 mL Ethanol

Nach dem Anfärben wurden die DC-Platten mit einer Heißluftpistole bei 300 °C erwärmt, bis sie trocken waren. Säulenchromatographische Auftrennung erfolgte an Kieselgel (60, Dm 0.04 – 0.063 mm) von *Machery-Nagel* und beinhaltet Einengen der entsprechenden Fraktionen unter vermindertem Druck.

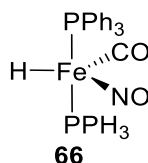
### 6.3.2 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Auftrennung per HPLC erfolgte mit dem *K 2400 RI*-Detektor und der *K-501* Pumpe der Firma *Knauer* unter Verwendung der Säulen vom Typ *VP 250/21 Nucleodur 100-5* der Firma *Machery-Nagel*.

## 7 Synthese des Eisenkomplexes 51

Der Eisenkomplex  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  wurde nach der ursprünglich von *Roustan* publizierten<sup>[88–90]</sup> und von *Teske*<sup>[86]</sup> optimierten Syntheseroute hergestellt:

### $\text{HFe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **66**

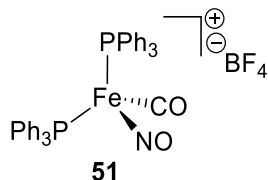


Unter Lichtausschluss wurde zu einer Lösung von  $\text{NaNO}_2$  (2.59 g, 37.6 mmol, 1.01 Äq.) und  $\text{NaOMe}$  (4.70 g, 87.0 mmol, 2.34 Äq.) in entgastem  $\text{MeOH}$  (200 mL)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (5.0 mL, 37 mmol, 1.0 Äq.) getropft und 3 h bei 65 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck mit Hilfe einer Etherbrücke entfernt und der erhaltene Feststoff für 16 h im Hochvakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in entgastem  $\text{Et}_2\text{O}$  (500 mL) gelöst und filtriert, sodass eine klare Lösung entstand. Zu dieser Lösung wurde bei 0 °C Trifluoressigsäure (4.3 mL, 6.4 mmol, 1.5 Äq.) und  $\text{PPh}_3$  (39.0 g, 149 mmol, 4.00 Äq.) zugesetzt und für 2 h bei 0 °C gerührt, ehe der erhaltene Feststoff *via* Schutzgasfritte isoliert, mit entgastem  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Waschen des Niederschlags mit entgastem  $\text{PhMe}$  (200 mL), Entfernung des Lösungsmittels bei vermindertem Druck bei 35 °C und anschließendes Trocknen im Hochvakuum (24 h) führte zu Isolation des Eisenhydrid-Katalysators **66**.

**Ausbeute:** 12.4 g (19.4 mmol, 52%) als orangener Feststoff.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.57 – 7.49 (m, 12H), 7.42 – 7.28 (m, 18H), -4.97 (t,  $J = 77.8$  Hz, 1H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  222.0 (t,  $J = 22.0$  Hz), 138.8 (t,  $J = 23.7$  Hz), 133.9 (t,  $J = 5.5$  Hz),

129.6 (d,  $J = 186$  Hz), 128.9 (t,  $J = 4.3$  Hz) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  77.2 (d,  $J = 186$  Hz) ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3055 (w), 1900 (m), 1673 (s), 1670 (w), 1477 (m), 1432 (s), 1223 (w), 1092 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{FeNO}_2\text{P}_2\text{Na}^+$ : 662.1072, gef.: 662.1060.

### [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] **51**



Unter Lichtausschluss wurde zu einer Lösung von **66** (2.37 g, 3.71 mmol, 1.00 Äq.) in THF (45 mL) bei 0 °C über 10 Minuten  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  (1.51 mL, 11.1 mmol, 3.00 Äq.) getropft und 3 h bei der genannten Temperatur gerührt. Der gebildete Feststoff wurde mittels Schutzgasfritte abfiltriert, mit THF ( $5 \times 10$  mL) gewaschen und nach 24-stündigem Trocknem im Hochvakuum isoliert.

**Ausbeute:** 1.81 g (2.50 mmol, 67%) als gelber Feststoff.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.99 – 7.15 (m, 30H).  $^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  59.0 ppm.

## 8 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern

### 8.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1)

Abgewandelt von Lit.<sup>[103]</sup>: Zu einer Lösung des Amins (1.0 Äq.),  $\text{PPh}_3$  (1.35 Äq.) und dem Alkohol (1.0 Äq.) in THF (0.2 M) wurde bei 0 °C DIAD (1.05 Äq.) getropft. Nachdem das Reaktionsgemisch für 16 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt wurde, konnte das Enin nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel erhalten werden.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2)

Abgewandelt von Lit.<sup>[153]</sup>: Zu einer Lösung der Carbonylverbindung (1.0 Äq.) in THF (0.2 M) wurde bei 0 °C portionsweise  $\text{LiAlH}_4$  (1.2 Äq.) gegeben und die resultierende Lösung 1 h bei RT gerührt. Nach Verdünnen mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 mL/mmol) wurde bei 0 °C demin.

H<sub>2</sub>O (1 mL/g LiAlH<sub>4</sub>), 15% NaOH-Lösung (1 mL/g LiAlH<sub>4</sub>) und erneut demin. H<sub>2</sub>O (3 mL/g LiAlH<sub>4</sub>) zugegeben. Das Gemisch wurde 15 min bei RT gerührt, ehe Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt und das Reaktionsgemisch über Celite filtriert wurde. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel lieferte den gewünschten Alkohol.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3)

Abgewandelt von Lit.<sup>[154]</sup>: Zu einer Lösung des Esters (1.0 Äq.) in THF (0.2 M) wurde bei 0 °C DIBAL-H (1.0 M in Hexan, 2.1 Äq.) getropft und das Reaktionsgemisch für 16 h bei RT gerührt. Nach Verdünnen mit Et<sub>2</sub>O (2 mL/mmol) wurde bei 0 °C demin. H<sub>2</sub>O (0.04 mL/mmol DIBAL-H), 15% NaOH-Lösung (0.04 mL/mmol DIBAL-H) und erneut demin. H<sub>2</sub>O (0.1 mL/mmol DIBAL-H) zugegeben. Das Gemisch wurde 15 min bei RT gerührt, ehe Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt und das Reaktionsgemisch über Celite filtriert wurde. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel lieferte den gewünschten Alkohol.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV 4)

Abgewandelt von Lit.<sup>[155]</sup>: Zu einer Lösung von DMSO (2.0 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.33 M) wurde bei -78 °C Oxalylchlorid (2.0 Äq.) getropft und für 10 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung des Alkohols (1.0 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.33 M) über einen Zeitraum von 10 min zugegeben, ehe NEt<sub>3</sub> (6.5 Äq.) zugegeben wurde. Nach weiterem Rühren für 15 min wurde demin. H<sub>2</sub>O (6 mL/mmol) zugegeben, die wässr. Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 2 mL/mmol) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und anschließende Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel lieferte den gewünschten Aldehyd.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV 5)

Abgewandelt von Lit.<sup>[98]</sup>: Zu einer Suspension von NaH (1.1 Äq.) in THF (0.5 M) wurde bei 0 °C das Wittig-Reagenz (1.2 Äq.) getropft und für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde der Aldehyd (1.0 Äq.) in THF (2 M) zugefügt und das Reaktionsgemisch für weitere 3 h bei RT gerührt, ehe die Reaktion durch Zugabe von demin. H<sub>2</sub>O (2 mL/mmol) abgebrochen wurde. Extraktion der wässr. Phase mit EtOAc (3 × 2 mL/mmol), Trocknen der org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel lieferte den gewünschten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester.



**Allgemeine Arbeitsvorschrift 6 (AAV 6)**

Abgewandelt von Lit.<sup>[102]</sup>: Zu einer Suspension des Nukleophils (1.0 Äq.) und  $K_2CO_3$  (1.5 Äq.) in MeCN (0.2 M) wurde bei RT das allylische Bromid (2.5 Äq.) getropft und das Reaktionsgemisch bei 65 °C für 16 h gerührt. Nach Zugabe von ges.  $NH_4Cl$ -Lösung (5 mL/mmol) und EtOAc (6 mL/mmol) wurde die wässr. Phase mit EtOAc ( $3 \times 4$  mL/mmol) extrahiert und die org. Phasen über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel ergab das gewünschte Enin.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift 7 (AAV 7)**

Abgewandelt von Lit.<sup>[11]</sup>: Zu einer Lösung des Alkins (1.0 Äq.) in THF (0.2 M) wurde bei  $-78$  °C *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.05 Äq.) getropft und anschließend für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Das entsprechende Elektrophil (1.2 Äq.) wurde bei  $-78$  °C zugegeben und die erhaltene Lösung bei RT für 3 h gerührt. Nach Zugabe von wässr.  $NH_4Cl$ -Lösung (4 mL/mmol) wurde die wässr. Phase mit  $Et_2O$  ( $3 \times 4$  mL/mmol) extrahiert und die vereinigten org. Phasen über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Säulenchromatographie an Kieselgel führte zur Isolierung des gewünschten Eninalkohols.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift 8 (AAV 8)**

Abgewandelt von Lit.<sup>[104]</sup>: Zu einer Lösung des Alkohols (1.0 Äq.) in  $CH_2Cl_2$  (0.2 M) wurde bei  $-0$  °C DMAP (0.05 Äq.), Essigsäureanhydrid (1.5 Äq.) und Triethylamin (1.5 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch bei RT für 16 h gerührt. Nach Zugabe von ges.  $NH_4Cl$ -Lösung (5 mL/mmol) wurde die wässr. Phase mit  $Et_2O$  ( $3 \times 5$  mL/mmol) extrahiert und die vereinigten org. Phasen über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel führte zur Isolierung des gewünschten Eninacetats.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift 9 (AAV 9)**

Abgewandelt von Lit.<sup>[99]</sup>: Herstellung des aktivierten Zinks: Zu einer Suspension von Zinkpulver (4 g) in demin.  $H_2O$  (36 mL) wurde konz. HCl (0.4 mL) gegeben und für 1 min gerührt. Anschließend wurde das  $H_2O$  dekantiert, das Zink mit demin.  $H_2O$  ( $3 \times 10$  mL), Aceton ( $3 \times 6$  mL) und  $Et_2O$  ( $2 \times 4$  mL) gewaschen, ehe es im Hochvakuum bei 200 °C für 30 min getrocknet wurde.

Zu einer Lösung des Imins (1.0 Äq.) und des aktivierten Zinks (1.2 Äq.) in THF (1 M) wurde

bei 0 °C Propargylbromid (1.5 Äq.) gegeben und für 30 min bei RT gerührt. Ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (1 mL/mmol) wurde zugegeben und die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 × 2 mL/mmol) extrahiert, ehe das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt wurde. In dem Großteil der Fälle waren die Produkte nach der wässr. Aufarbeitung von ausreichender Reinheit, konnten jedoch bei Bedarf durch Säulenchromatographie an Kieselgel zusätzlich aufgereinigt werden.

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift 10 (AAV 10):**

Zu einem 15 mL Schlenkrohr mit Schraubverschluss, welches für 10 min unter Hochvakuum mittels Heizpistole getrocknet wurde, wurde Eninester (1.0 Äq.) in dem entsprechenden Lösungsmittel vorgelegt und mit den genannten Additiven versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei der angegebenen Temperatur für die genannte Zeit gerührt, ehe es über eine kurze Schicht Kieselgel filtriert wurde (Eluent: Et<sub>2</sub>O/DCM – 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde die Ausbeute entweder mittels <sup>1</sup>H-NMR durch Zugabe von Mesitylen (1.0 Äq.) oder mittels <sup>19</sup>F-NMR durch Zugabe von 4,4'-Difluorbenzophenon (0.50 Äq.) als interne Standards bestimmt.

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift 11 (AAV 11):**

Zu einem 15 mL Schlenkrohr mit Schraubverschluss, welches für 10 min unter Hochvakuum mittels Heizpistole getrocknet wurde, wurde Eninester (1.0 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 M) vorgelegt und mit dem Eisenkatalysator **51** (10 mol%) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 50 °C für 22 h gerührt. Nachdem das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt wurde, erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel.

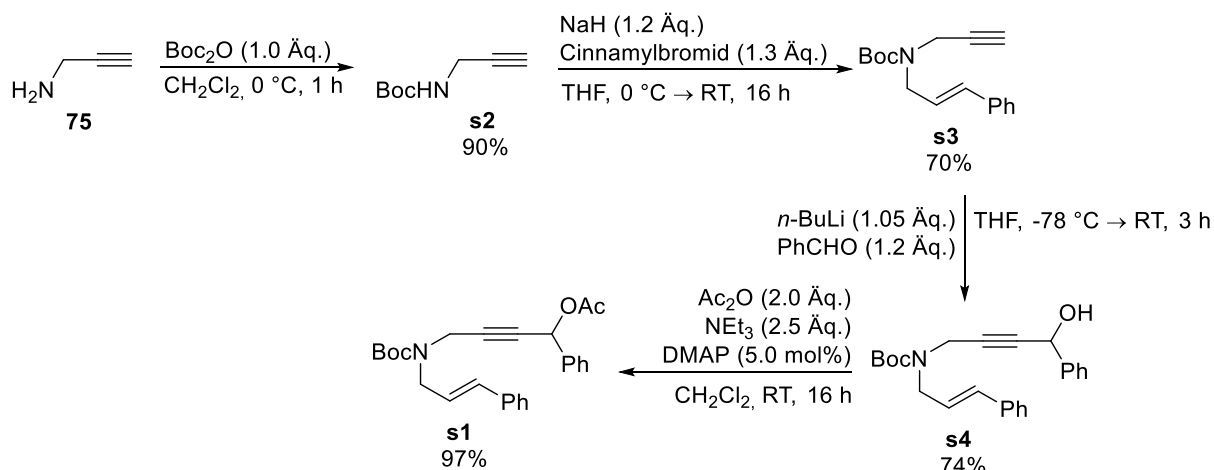
#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift 12 (AAV 12):**

Zu einem 15 mL Schlenkrohr mit Schraubverschluss, welches für 10 min unter Hochvakuum mittels Heizpistole getrocknet wurde, wurde Eninester (1.0 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 M) vorgelegt und mit NaBAr<sup>F</sup><sub>4</sub> (6.0 mol%) und dem Eisenkatalysator **51** (5.0 mol%) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 50 °C für 1 h gerührt. Nachdem das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt wurde, erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel.

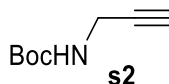
## 8.2 Synthese von Allenylpiperidinen

### 8.2.1 Darstellung der Eninacetate

#### 8.2.1.1 4-((*tert*-Butoxycarbonyl)(cinnamyl)amino)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (s1)



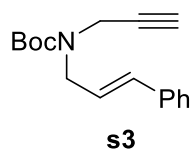
#### *tert*-Butylprop-2-in-1-ylcarbamate (s2)



Abgewandelt von Lit.<sup>[156]</sup>: Zu einer Lösung von Propargylamin (2.20 mL, 34.4 mmol, 1.00 Äq.) wurde bei  $0^\circ\text{C}$   $\text{Boc}_2\text{O}$  (7.50 g, 34.4 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und bei dieser Temperatur für 1 h gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 4.78 g (30.8 mmol, 90%) als gelblicher Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.45 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.74 (s<sub>br</sub>, 1H), 3.91 (d,  $J = 3.1$  Hz, 2H), 2.22 (t,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 1.46 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  155.1, 80.1, 80.0, 71.0, 28.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3318 (w, br), 3001 (w), 2960 (w), 1761 (s), 1599 (w), 1491 (m), 1415 (m), 1400 (w), 1371 (w), 1320 (w), 1296 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_2^+$ : 156.1025, gef.: 156.1018.

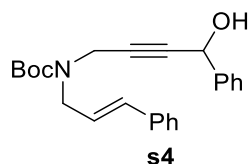
#### *tert*-Butylcinnamyl(prop-2-in-1-yl)carbamate (s3)



Zu einer Lösung von **s2** (1.60 g, 10.3 mmol, 1.00 Äq.) in THF (60 mL) wurde NaH (60% in Mineralöl, 495 mg, 12.4 mmol, 1.20 Äq.) bei 0 °C zugegeben, für 1 h bei 0 °C und anschließend für 1 h bei RT gerührt. Daraufhin wurde Cinnamylbromid (1.98 mL, 13.4 mmol, 1.30 Äq.) in THF (20 mL) zugetropft und für 6 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von demin. H<sub>2</sub>O (20 mL) wurde die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 × 20 mL) extrahiert und die org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 30:1 → 10:1) lieferte das gewünschte Produkt.

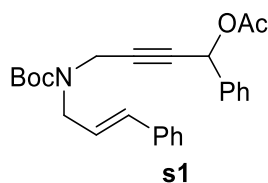
**Ausbeute:** 1.96 g (7.22 mmol, 70%) als gelbliches Öl. **Rf-Wert:** 0.42 (PE/EtOAc – 20:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.40 – 7.20 (m, 5H), 6.52 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 6.15 (td, *J* = 16.1 Hz, 6.6 Hz, 1H), 4.15 – 3.98 (m, 4H), 2.21 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H), 1.49 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 154.6, 131.7, 131.6, 128.3, 128.2, 128.0, 123.4, 86.1, 83.1, 30.1, 27.2, 22.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3318 (w, br), 3001 (w), 2960 (w), 1761 (s), 1599 (w), 1491 (m), 1415 (m), 1400 (w), 1371 (w), 1320 (w), 1296 (w) cm<sup>-1</sup>. **MS** (EI, *m/z*): 271.1 [M]<sup>+</sup> (1), 215.1 [M-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (61), 170.1 [M-Boc]<sup>+</sup> (28).

**tert-Butylcinnamyl(4-hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)carbamate (s4)**



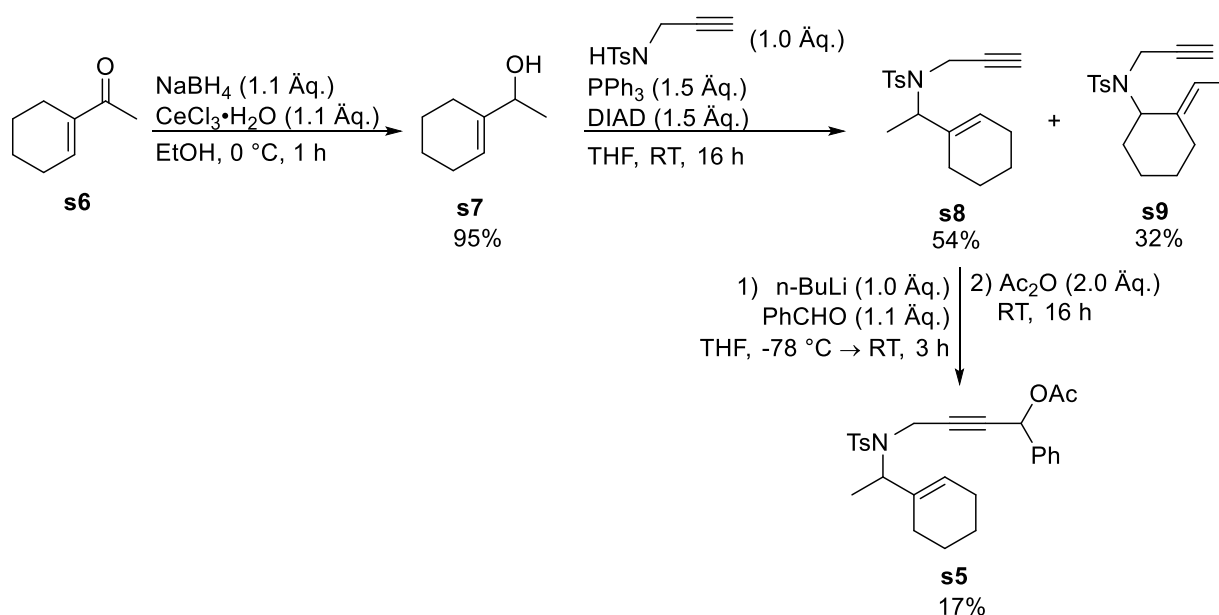
Nach **AAV 7** wurde Alkin **s3** (1.09 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.68 mL, 4.20 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.49 mL, 4.80 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s4** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 3:1) isoliert.

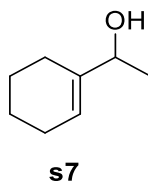
**Ausbeute:** 1.11 g (2.94 mmol, 74%) als gelbes Öl. **Rf-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.54 – 7.49 (m, 2H), 7.40 – 7.20 (m, 8H), 6.49 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 6.15 (td, *J* = 16.1 Hz, 6.1 Hz, 1H), 5.47 (s, 1H), 4.21 – 4.05 (m, 4H), 2.22 (s<sub>br</sub>, 1H), 1.48 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 154.9, 140.6, 136.6, 128.6, 128.6, 128.4, 127.7, 126.6, 126.4, 124.9, 122.8, 82.8, 80.5, 64.7, 48.5, 35.9, 28.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3341 (m, br), 3029 (w), 2976 (w), 1739 (s), 1695 (s), 1452 (m), 1400 (m), 1319 (m), 1280 (s), 1164 (m), 1121 (w), 1067 (w) cm<sup>-1</sup>. **MS** (ESI, *m/z*): 376.20 [M-H]<sup>-</sup>.

4-((*tert*-Butoxycarbonyl)(cinnamyl)amino)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (**s1**)

Nach **AAV 8** wurde Alkohol **s4** (1.10 g, 2.92 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (17.9 mg, 146  $\mu$ mol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.55 mL, 5.85 mmol, 2.00 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (1.02 mL, 7.31 mmol, 2.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **s1** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

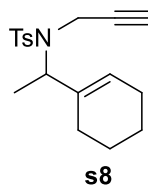
**Ausbeute:** 1.19 g (2.84 mmol, 97%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.63 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.38 – 7.20 (m, 8H), 6.52 – 6.44 (m, 2H), 6.13 (td, *J* = 15.7 Hz, 6.2 Hz, 1H), 4.28 – 4.01 (m, 4H), 2.07 (s, 3H), 1.47 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.7, 154.9, 137.0, 136.7, 128.9, 128.7, 128.6, 127.7, 127.6, 126.4, 124.8, 83.2, 80.5, 65.7, 48.3, 35.9, 28.4, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3431 (w), 3031 (w), 2976 (w), 1740 (s), 1696 (s), 1454 (m), 1406 (m), 1367 (m), 1227 (s), 1164 (m), 1121 (w), 1077 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>: 442.1989, gef.: 442.1978.

8.2.1.2 Synthese von 4-((*N*-(1-(Cyclohex-1-en-1-yl)ethyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (**s5**)

**1-(Cyclohex-1-en-1-yl)ethan-1-ol (s7)**

Abgewandelt von Lit.<sup>[157]</sup>: Zu einer Lösung von Keton **s6** (2.27 g, 18.3 mmol, 1.00 Äq.) und  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (7.49 g, 20.1 mmol, 1.10 Äq.) in EtOH (100 mL) wurde bei 0 °C portionsweise  $\text{NaBH}_4$  (761 mg, 20.1 mmol, 1.10 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 1 h bei 0 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Zugabe von ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (50 mL) und EtOAc (50 mL) wurde über Celite filtriert. Anschließend wurde die wässr. Phase mit EtOAc (3 × 20 mL) extrahiert und die org. Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) führte zur Isolierung des gewünschten Alkohols **s7**.

**Ausbeute:** 2.18 g (17.3 mmol, 95%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.48 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.69 – 5.64 (m, 1H), 4.21 – 4.12 (m, 1H), 2.06 – 1.96 (m, 4H), 1.70 – 1.52 (m, 4H), 1.51 – 1.40 (m, 1H), 1.25 (d,  $J = 6.4$  Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  141.3, 121.5, 72.2, 24.9, 23.7, 22.7, 22.6, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3336 (m, br), 2972 (w), 2926 (w), 1598 (w), 1488 (w), 1437 (m), 1365 (m), 1292 (w), 1058 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (EI, m/z): 126.1  $[\text{M}]^+$  (100), 111.1  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (81).

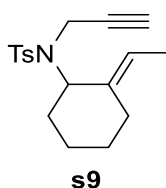
**N-(1-(Cyclohex-1-en-1-yl)ethyl)-4-methyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (s8)**

Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (1.40 g, 6.67 mmol, 1.00 Äq.) mit Alkohol **s7** (1.01 g, 8.00 mmol, 1.20 Äq.),  $\text{PPh}_3$  (2.62 g, 10.0 mmol, 1.50 Äq.) und DIAD (1.57 mL, 10.0 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt, sodass die Enine **s8** und **s9** nach Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) sowie Trennung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) isoliert werden konnten.

**Ausbeute:** 1.14 g (3.59 mmol, 54%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.64 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.84 – 7.79 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 2H),  $\delta$  5.69 – 5.66 (m, 1H),

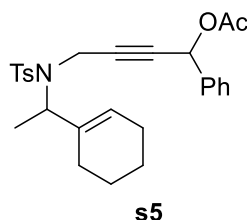
4.34 (q,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 4.07 (dd,  $J = 18.4$  Hz, 2.4 Hz, 1H), 3.77 (dd,  $J = 18.4$  Hz, 2.4 Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.08 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 2.06 – 1.89 (m, 3H), 1.77 – 1.67 (m, 1H), 1.60 – 1.48 (m, 4H), 1.17 (d,  $J = 7.8$  Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.1, 138.2, 136.0, 129.3, 127.6, 125.3, 80.4, 71.9, 57.7, 31.6, 27.0, 25.4, 22.6, 22.2, 21.5, 15.7 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3001 (w), 2935 (w), 1599 (w), 1493 (w), 1340 (w), 1256 (w), 1209 (w), 1156 (s), 1118 (m), 1085 (m), 1041 (w), 1025 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}^+$ : 317.1449, gef.: 317.1445.

**(E)-N-(2-Ethylidenecyclohexyl)-4-methyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (s9)**



**Ausbeute:** 672 mg (2.12 mmol, 32%) als gelbes Öl. **Rf-Wert:** 0.62 (PE/EtOAc – 7:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.83 – 7.79 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 2H),  $\delta$  5.17 (qt,  $J = 6.9$  Hz, 1.8 Hz, 1H), 4.36 (dd,  $J = 18.7$  Hz, 2.3 Hz, 1H), 4.27 (d,  $J = 12.2$  Hz, 1H), 3.83 (dd,  $J = 18.4$  Hz, 2.4 Hz, 1H), 2.73 – 2.66 (m, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.08 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 1.83 – 1.65 (m, 4H), 1.61 – 1.51 (m, 5H), 1.43 – 1.17 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.0, 138.0, 135.2, 129.2, 127.5, 120.0, 80.3, 72.1, 61.9, 33.7, 32.4, 27.6, 26.1, 25.9, 21.5, 12.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3002 (w), 2934 (w), 1601 (w), 1498 (w), 1303 (w), 1298 (w), 1209 (w), 1156 (m), 1118 (s), 1085 (w), 1041 (w), 1025 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}^+$ : 317.1449, gef.: 317.1450.

**4-((N-(1-(Cyclohex-1-en-1-yl)ethyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (s5)**

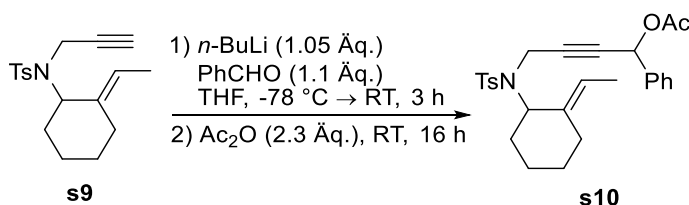


Zu einer Lösung von Enin **s8** (635 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (8 mL) wurde bei  $-78$  °C  $n\text{-BuLi}$  (1.6 M, 1.25 mL, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) getropft und für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von Benzaldehyd (0.22 mL, 2.20 mmol, 1.10 Äq.) bei  $-78$  °C wurde für weitere 3 h bei RT gerührt, ehe  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.38 mL, 4.00 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben wurde und das Reaktionsgemisch für 16 h bei RT gerührt wurde. Anschließend

wurde ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (10 mL) zugegeben und die wässr. Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 10$  mL) extrahiert. Trocknen der kombinierten org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1  $\rightarrow$  3:1) lieferte das gewünschte Eninacetat **s5** als Gemisch aus nicht trennbaren Diastereomeren.

**Ausbeute:** 159 mg (0.341 mmol, 17%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.36 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.80 – 7.75 (m, 2H), 7.37 – 7.32 (m, 5H), 7.17 – 7.11 (m, 2H), 6.32 – 6.29 (m, 1H), 5.68 – 5.63 (m, 1H), 4.38 – 4.29 (m, 1H), 4.25 – 4.16 (m, 1H), 3.91 – 3.82 (m, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.08 – 2.05 (m, 3H), 2.05 – 1.99 (m, 2H), 1.96 – 1.88 (m, 1H), 1.80 – 1.68 (m, 1H), 1.55 – 1.46 (m, 4H), 1.15 – 1.10 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.7, 143.0, 138.2, 136.7, 136.0, 129.3, 128.9, 128.6, 127.7, 127.5, 125.3, 83.9, 80.1, 65.5, 57.6, 31.8, 27.0, 25.3, 22.6, 22.2, 21.5, 21.0, 15.8 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3485 (w), 2936 (m), 2859 (w), 1958 (w), 1740 (s), 1598 (w), 1494 (w), 1338 (m), 1227 (s), 1162 (s), 1091 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 488.1871, gef.: 488.1868.

### 8.2.1.3 (*E*)-4-((*N*-(2-Ethylidenecyclohexyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (**s10**)

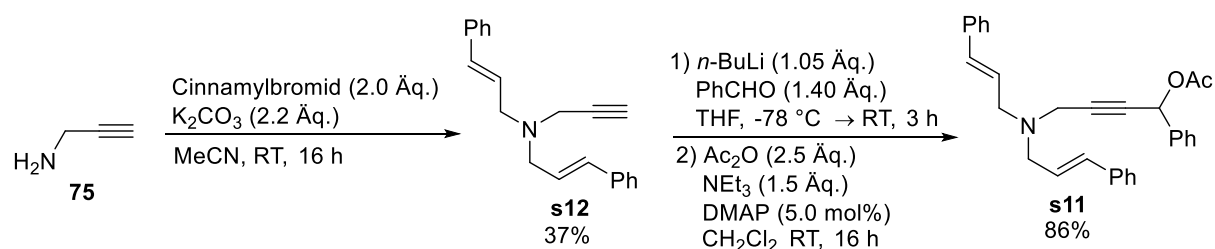


Zu einer Lösung von Enin **s9** (548 mg, 1.73 mmol, 1.00 Äq.) in THF (6 mL) wurde bei  $-78$  °C *n*-BuLi (1.6 M, 1.13 mL, 1.81 mmol, 1.05 Äq.) getropft und für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von Benzaldehyd (0.19 mL, 1.90 mmol, 1.10 Äq.) bei  $-78$  °C wurde für weitere 3 h bei RT gerührt, ehe  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.38 mL, 4.00 mmol, 2.00 Äq.) zugetropft wurde und das Reaktionsgemisch für 16 h bei RT gerührt wurde. Anschließend wurde ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (10 mL) zugegeben und die wässr. Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 10$  mL) extrahiert. Trocknen der kombinierten org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EtOAc – 8:1  $\rightarrow$  4:1) lieferte das gewünschte Eninacetat **s10** als Gemisch aus nicht trennbaren Diastereomeren.

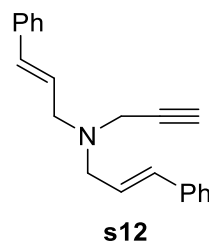


**Ausbeute:** 540 mg (1.16 mmol, 67%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.77 – 7.73 (m, 2H), 7.36 – 7.32 (m, 5H), 7.17 – 7.11 (m, 2H), 6.30 – 6.26 (m, 1H), 5.27 – 5.20 (m, 1H), 4.50 – 4.41 (m, 1H), 4.29 – 4.21 (m, 1H), 3.99 – 3.91 (m, 1H), 2.73 – 2.65 (m, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.79 – 1.30 (m, 10H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.6, 143.0, 137.9, 136.7, 135.2, 129.3, 128.9, 128.5, 127.7, 127.4, 116.1, 83.7, 80.5, 65.5, 61.8, 34.0, 32.4, 27.6, 26.0, 21.5, 21.0, 14.2, 12.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2931 (m), 1991 (w), 1738 (s), 1598 (w), 1494 (w), 1452 (w), 1333 (m), 1225 (s), 1156 (s), 1090 (w), 1016 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 488.1871, gef.: 488.1868.

#### 8.2.1.4 Synthese von 4-(Dicinnamylamino)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (s11)

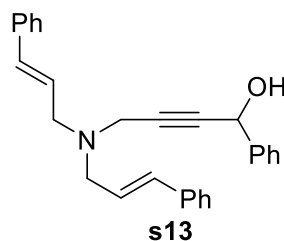


#### (*E*)-*N*-Cinnamyl-3-phenyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)prop-2-en-1-amin (s12)



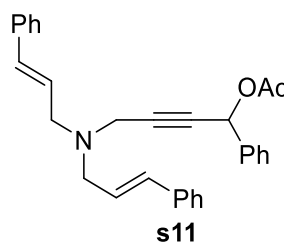
Nach **AAV 6** wurde Propargylamin (0.51 mL, 8.00 mmol, 1.00 Äq.) mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.43 g, 17.6 mmol, 2.20 Äq.) und Cinnamylbromid (2.37 mL, 16.0 mmol, 2.00 Äq.) umgesetzt und das gewünschte Produkt **s12** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) erhalten.

**Ausbeute:** 840 mg (2.92 mmol, 37%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.46 (PE/EtOAc – 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.42 – 7.18 (m, 10H), 6.60 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 6.26 (dt, *J* = 16.0 Hz, 6.8 Hz, 2H), 3.48 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 3.35 (dd, *J* = 6.8 Hz, 1.1 Hz, 4H), 2.26 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 137.0, 133.3, 128.6, 127.5, 126.8, 126.4, 78.5, 73.3, 55.8, 41.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3024 (w), 2918 (w), 2810 (w), 1598 (w), 1494 (m), 1448 (w), 1367 (w), 1223 (s), 1119 (w), 1015 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, m/z): ber. für C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NNa<sup>+</sup>: 310.1572, gef.: 310.1565.

**4-(Dicinnamylamino)-1-phenylbut-2-in-1-ol (s13)**

Nach **AAV 7** wurde Alkin **s12** (834 mg, 2.90 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.90 mL, 3.04 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.41 mL, 4.06 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s13** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.14 g (2.88 mmol, 99%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.62 – 7.57 (m, 2H), 7.42 – 7.18 (m, 13H), 6.56 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 6.26 (dt, *J* = 16.0 Hz, 6.8 Hz, 2H), 5.54 (s, 1H), 3.56 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 3.35 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H), 2.24 (sbr, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 141.0, 136.9, 133.3, 128.7, 128.6, 128.4, 127.6, 126.6, 126.4, 85.4, 81.8, 64.8, 56.0, 42.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3448 (m, br), 3023 (w), 2918 (w), 2810 (w), 1599 (w), 1498 (m), 1448 (w), 1365 (m), 1223 (s), 1119 (w), 1015 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>NONa<sup>+</sup>: 416.1990, gef.: 416.1200.

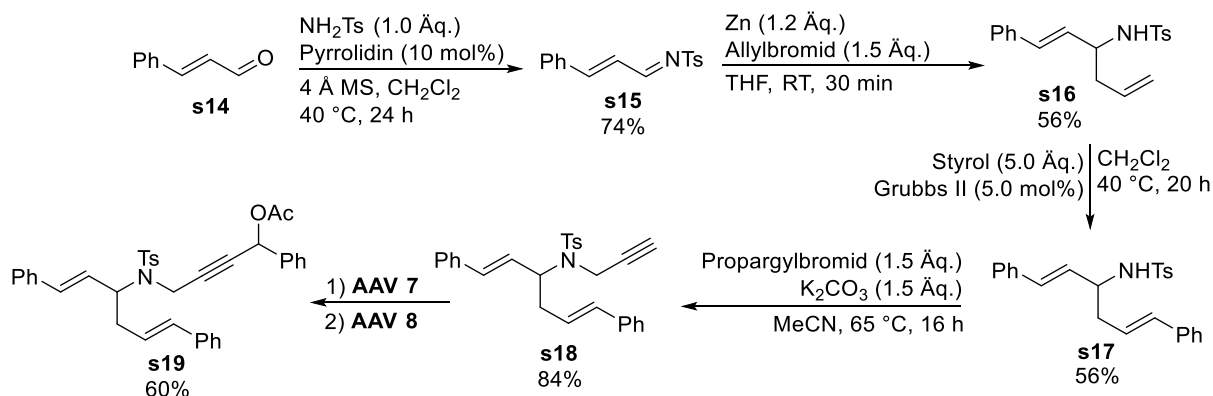
**4-(Dicinnamylamino)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (s11)**

Nach **AAV 8** wurde Alkohol **s13** (1.14 g, 2.90 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (17.7 mg, 145 μmol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.69 mL, 7.25 mmol, 2.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.61 mL, 4.35 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **s11** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) isoliert.

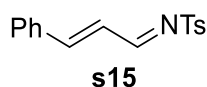
**Ausbeute:** 1.10 g (2.53 mmol, 87%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.61 – 7.55 (m, 2H), 7.44 – 7.20 (m, 13H), 6.55 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 6.25 (dt, *J* = 16.0 Hz, 6.8 Hz, 2H), 5.54 (s, 1H), 3.56 (s, 2H), 3.34 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H), 2.12 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.8, 137.4, 136.9, 133.5, 128.9, 128.7,

128.6, 127.7, 127.6, 126.5, 126.4, 82.4, 82.4, 65.9, 56.0, 41.8, 21.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3026 (w), 2919 (w), 2816 (w), 1738 (s), 1598 (w), 1494 (m), 1449 (m), 1368 (m), 1223 (s), 1119 (w), 1015 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{NO}_2^+$ : 436.2271, gef.: 436.2281.

### 8.2.1.5 Synthese von 4-((N-((1E,5E)-1,6-Diphenylhexa-1,5-dien-3-yl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (**s19**)

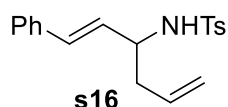


### 4-Methyl-N-((1E,2E)-3-phenylallylidene)benzolsulfonamid (**s15**)



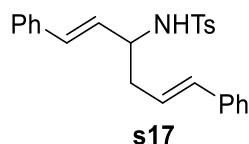
Analog zu Lit.<sup>[158]</sup>: Zu einer Suspension von Tosylamid (5.14 g, 30.0 mmol, 1.00 Äq.) und  $4 \text{ \AA}$  Molsieb (30 g) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL) wurde Zimtaldehyd (3.78 mL, 30.0 mmol, 1.00 Äq.) und  $\text{Pyrrrolidin}$  (0.25 mL, 3.0 mmol, 10 mol%) gegeben und das Reaktionsgemisch bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  für 24 h gerührt. Nach Filtrieren über Celite und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck konnte das gewünscht Imin **s15** ohne weitere Aufreinigung erhalten werden.

**Ausbeute**: 6.33 g (22.2 mmol, 74%) als brauner Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert**: 0.66 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.78 (d,  $J = 9.4 \text{ Hz}$ , 1H), 7.89 – 7.83 (m, 2H), 7.59 – 7.51 (m, 3H), 7.47 – 7.41 (m, 3H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 6.98 (dd,  $J = 16.0 \text{ Hz}$ ,  $9.2 \text{ Hz}$ , 1H), 2.44 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  170.8, 153.8, 144.4, 135.2, 134.0, 131.5, 129.7, 129.0, 128.5, 127.8, 124.5, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3048 (w), 2924 (w), 1622 (s), 1598 (w), 1579 (s), 1448 (w), 1314 (m), 1288 (m), 1154 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 308.0721, gef.: 308.0715.

**(E)-4-Methyl-N-(1-phenylhexa-1,5-dien-3-yl)benzolsulfonamid (s16)**

Nach **AAV 9** wurde Imin **s15** (2.28 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) mit aktiviertem Zink (628 mg, 9.60 mmol, 1.20 Äq.) und Allylbromid (1.08 mL, 12.0 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Tosylamid **s16** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) erhalten.

**Ausbeute:** 6.33 g (22.2 mmol, 74%) als brauner Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.35 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.28 – 7.18 (m, 5H), 7.16 – 7.11 (m, 2H), 6.30 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 5.81 (dd, *J* = 16.0 Hz, 7.0 Hz, 1H), 5.71 – 5.59 (m, 1H), 5.14 – 5.05 (m, 2H), 4.63 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 4.04 (quint, *J* = 7.0 Hz, 1H), 2.34 – 2.30 (m, 5H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.7, 138.3, 136.5, 133.0, 132.1, 130.0, 128.8, 128.8, 128.1, 127.7, 126.7, 119.8, 55.5, 40.5, 21.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3488 (m), 2920 (w), 1598 (w), 1448 (w), 1408 (m), 1388 (w), 1314 (m), 1289 (m), 1154 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 350.1191, gef.: 350.1202.

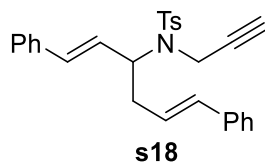
**N-((1E,5E)-1,6-Diphenylhexa-1,5-dien-3-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (s17)**

Zu einer Lösung von Tosylamid **s16** (982 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) und Styrol (1.72 mL, 15.0 mmol, 5.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) wurde Grubbs II-Katalysator (127 mg, 150 μmol, 5.00 mol%) zugegeben und das Reaktionsgemisch in einer Verdünnungsapparatur bei 40 °C für 20 h erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) konnte Tosylamid **s17** erhalten werden.

**Ausbeute:** 683 mg (1.69 mmol, 56%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.28 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.32 – 7.10 (m, 12H), 6.42 – 6.33 (m, 2H), 6.02 – 5.89 (m, 2H), 4.67 (s<sub>br</sub>, 1H), 4.12 (quint, *J* = 6.9 Hz, 1H), 2.52 – 2.45 (m, 2H), 2.31 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.3, 138.0, 136.8, 136.2, 134.3, 131.7, 129.6, 128.5, 128.5, 128.5, 127.8, 127.6, 127.3, 126.5, 126.3, 124.1, 55.5, 39.5, 21.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3480 (m), 2921 (w), 1598 (w), 1448 (w), 1408 (m), 1387 (w),

1314 (m), 1294 (m), 1154 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 426.1498, gef.: 426.1501.

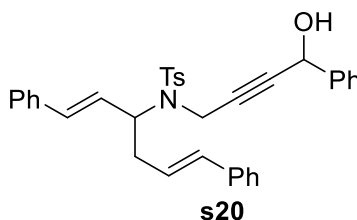
***N*-((1*E*,5*E*)-1,6-Diphenylhexa-1,5-dien-3-yl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (**s18**)**



Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **s17** (646 mg, 1.60 mmol, 1.00 Äq.) mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (332 mg, 2.40 mmol, 1.50 Äq.) und Propargylbromid (80% in PhMe, 0.27 mL, 2.40 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und das gewünschte Alkin **s18** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1  $\rightarrow$  7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 598 mg (1.35 mmol, 84%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.81 – 7.76 (m, 2H), 7.32 – 7.19 (m, 10H), 7.18 – 7.13 (m, 2H), 6.46 – 6.38 (m, 2H), 6.21 – 6.13 (m, 1H), 6.08 – 5.98 (m, 1H), 4.64 (q,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 4.27 – 4.08 (m, 2H), 2.73 – 2.67 (m, 1H), 2.43 – 2.35 (m, 1H), 2.32 (s, 3H), 2.21 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.3, 137.6, 137.2, 136.2, 133.1, 132.8, 129.4, 128.6, 128.5, 128.0, 127.6, 127.3, 126.8, 126.5, 126.2, 125.9, 80.0, 72.5, 59.8, 36.3, 33.0, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3286 (w), 3027 (w), 2921 (w), 1674 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1332 (m), 1289 (w), 1155 (s), 1091 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 464.1655, gef.: 464.1640.

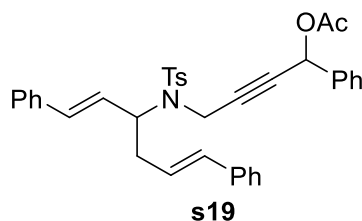
***N*-((1*E*,5*E*)-1,6-Diphenylhexa-1,5-dien-3-yl)-*N*-(4-hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**s20**)**



Nach **AAV 7** wurde Alkin **s18** (596 mg, 1.35 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 0.86 mL, 1.38 mmol, 1.02 Äq.) und Benzaldehyd (0.16 mL, 1.62 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s20** als nicht-trennbares Gemisch aus Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1  $\rightarrow$  3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 533 mg (0.973 mmol, 72%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.30 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.78 – 7.73 (m, 2H), 7.39 – 7.19 (m, 15H), 7.08 – 7.03 (m, 2H), 6.43 – 6.37 (m, 2H), 6.21 – 6.13 (m, 1H), 6.08 – 5.98 (m, 1H), 5.29 – 5.24 (m, 1H), 4.71 – 4.64 (m, 1H), 4.28 – 4.23 (m, 2H), 2.67 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.30 – 2.27 (m, 3H), 1.83 – 1.79 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.3, 140.1, 137.8, 137.8, 137.1, 136.1, 133.0, 132.8, 129.4, 128.6, 128.6, 128.5, 128.4, 128.0, 127.7, 127.3, 127.0, 126.5, 126.2, 125.8, 84.2, 82.7, 64.5, 59.8, 36.2, 33.3, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3473 (m, br), 3059 (w), 3027 (w), 1598 (w), 1493 (w), 1329 (m), 1153 (s), 1090 (s), 1016 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>35</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 570.2073, gef.: 570.2073.

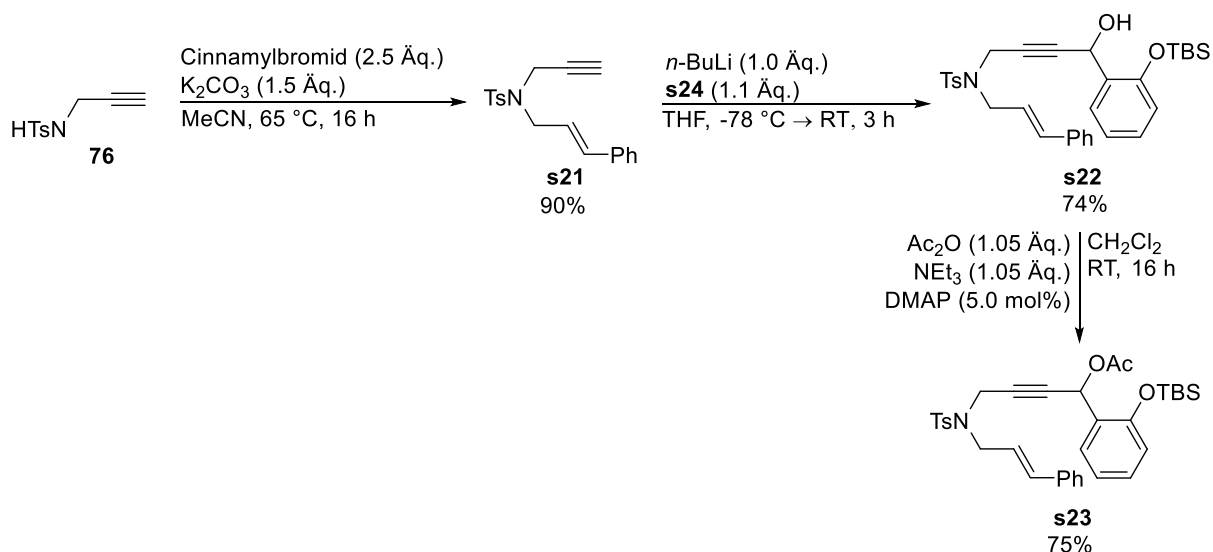
**4-((N-((1*E*,5*E*)-1,6-Diphenylhexa-1,5-dien-3-yl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (s19)**



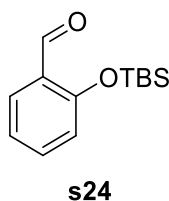
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **s20** (533 mg, 973 μmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (5.9 mg, 49 μmol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.14 mL, 1.46 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.20 mL, 1.46 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **s19** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) isoliert.

**Ausbeute:** 478 mg (0.810 mmol, 83%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.77 – 7.70 (m, 2H), 7.38 – 7.16 (m, 15H), 7.07 – 7.02 (m, 2H), 6.43 – 6.28 (m, 4H), 6.19 – 5.93 (m, 2H), 4.67 – 4.60 (m, 1H), 4.37 – 4.18 (m, 2H), 2.69 – 2.63 (m, 1H), 2.56 – 2.34 (m, 1H), 2.31 – 2.27 (m, 3H), 2.04 – 1.99 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 168.9, 143.2, 140.0, 137.9, 137.9, 137.0, 136.1, 133.0, 132.9, 129.2, 128.5, 128.5, 128.5, 128.4, 128.0, 127.7, 127.3, 127.0, 126.4, 126.0, 125.9, 84.2, 82.7, 69.5, 59.8, 36.2, 33.3, 21.5, 14.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3063 (w), 2926 (w), 1737 (s), 1598 (w), 1494 (w), 1450 (w), 1369 (w), 1335 (m), 1228 (w), 1223 (s), 1156 (s), 1090 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>37</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 612.2179, gef.: 612.2152.

**Synthese von 1-(2-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)phenyl)-4-((*N*-cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat (**s23**)**



**2-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)benzaldehyd (**s24**)**

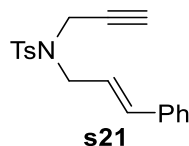


Analog zu Lit.<sup>[159]</sup>: Zu einer Lösung von 2-Hydroxybenzaldehyd (2.12 mL, 20.0 mmol, 1.00 Äq.), NEt<sub>3</sub> (3.35 mL, 24.0 mmol, 1.20 Äq.) und DMAP (39 mg, 0.32 mmol, 2.0 mol%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) wurde bei 0 °C eine Lösung von TBSCl (3.62 g, 24.0 mmol, 1.20 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 mL) getropft und anschließend bei RT für 1 h gerührt. Nach Zugabe von ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (80 mL) wurde die wässr. Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 40 mL) extrahiert, die kombinierten org. Phasen mit ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1 → 10:1) lieferte den gewünschten Aldehyd **s24**.

**Ausbeute:** 2.33 g (9.86 mmol, 49%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.70 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.5 (d, *J* = 0.7 Hz, 1H), 7.81 (dd, *J* = 7.9 Hz, 2.0 Hz, 1H), 7.50 – 7.43 (m, 1H), 7.03 (dt, *J* = 7.5 Hz, 1.0 Hz, 1H), 6.89 (dd, *J* = 8.3 Hz, 0.7 Hz, 1H), 1.02 (s, 9H), 0.28 (s, 6H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 190.1, 158.9, 135.7, 128.3, 127.2, 121.5, 120.2, 25.7, –4.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3072 (w), 2954 (w), 1769

(w), 1686 (s), 1598 (s), 1498 (m), 1457 (m), 1398 (w), 1277 (s), 1186 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI,  $m/z$ ): 259.11  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (100).

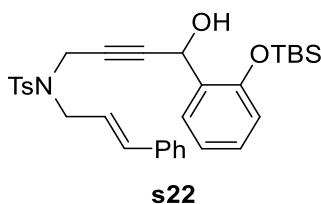
***N*-cinnamyl-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (s21)**



Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **75** (4.19 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) mit Cinnamylbromid (7.41 mL, 50.0 mmol, 2.50 Äq.) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (4.15 g, 30.0 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und das Enin **s21** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) erhalten.

**Ausbeute:** 5.86 g (18.0 mmol, 90%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.30 (PE/EtOAc – 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.75 – 7.73 (m, 2H), 7.35 – 7.25 (m, 7H), 6.57 (dt,  $J = 15.8$  Hz, 1.2 Hz, 1H), 6.08 (dt,  $J = 15.8$  Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.12 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 4.00 (dd,  $J = 6.9$  Hz, 1.2 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 2.05 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.8, 136.1, 136.2, 135.1, 129.9, 128.8, 128.2, 128.0, 126.6, 123.0, 79.1, 74.0, 48.7, 36.0, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3290 (w), 3027 (w), 2856 (w), 1734 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1447 (w), 1326 (m), 1240 (m), 1160 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 348.1029, gef.: 348.1040.

***N*-(4-(2-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)phenyl)-4-hydroxybut-2-yn-1-yl)-*N*-cinnamyl-4-methylbenzolsulfonamid (s22)**



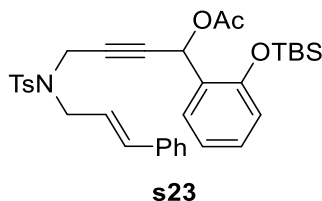
Nach **AAV 7** wurde Alkin **s21** (977 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.88 mL, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) und Aldehyd **s24** (780 mg, 3.30 mmol, 1.10 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s22** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.25 g (2.22 mmol, 74%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.68 – 7.64 (m, 2H), 7.28 – 7.08 (m, 9H), 6.83 (dt,  $J = 7.5$  Hz, 1.0 Hz, 1H), 6.72 (dt,  $J = 8.1$  Hz, 0.8 Hz, 1H), 6.41 (dt,  $J = 15.8$  Hz, 1.2 Hz, 1H), 5.98 (dt,



$J = 15.8$  Hz,  $6.9$  Hz,  $1\text{H}$ ),  $5.40$  (t,  $J = 2.0$  Hz,  $1\text{H}$ ),  $4.18 - 4.06$  (m,  $2\text{H}$ ),  $3.95 - 3.83$  (m,  $2\text{H}$ ),  $2.26$  (s,  $3\text{H}$ ),  $0.92$  (s,  $9\text{H}$ ),  $0.16$  (s,  $3\text{H}$ ),  $0.15$  (s,  $3\text{H}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.9, 143.6, 136.2, 136.1, 134.9, 130.6, 129.5, 128.6, 128.0, 127.9, 126.6, 123.0, 121.4, 118.5, 85.4, 79.0, 60.3, 48.8, 36.4, 25.8, 21.5, 18.2,  $-4.1$ ,  $-4.2$  ppm. 2 Kohlenstoff-Signale wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3496 (m, br), 3062 (w), 2953 (m), 2857 (m), 1598 (w), 1583 (w), 1487 (m), 1453 (m), 1345 (s), 1253 (s), 1157 (s), 1092 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{NO}_4\text{SSiNa}^+$ : 584.2261, gef.: 584.2183.

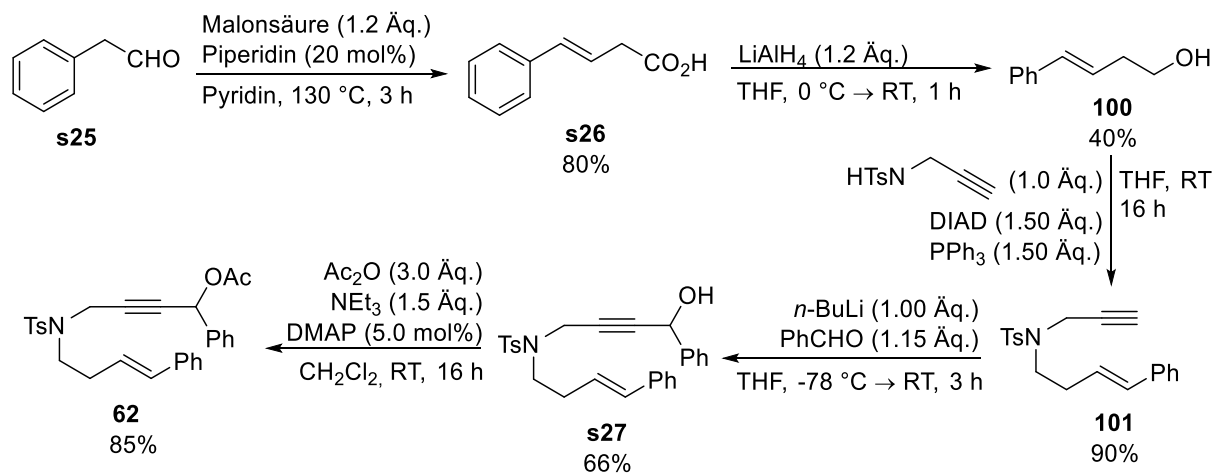
**1-(2-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)phenyl)-4-((*N*-cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat (**s23**)**



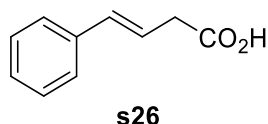
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **s22** (955 mg, 1.70 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (10.4 mg, 85.0  $\mu\text{mol}$ , 5.0 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.17 mL, 1.78 mmol, 1.05 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.25 mL, 1.78 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Acetat **s23** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 995 mg (1.65 mmol, 75%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 7:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.78 – 7.73 (m,  $2\text{H}$ ), 7.34 – 7.20 (m,  $9\text{H}$ ), 6.96 (dt,  $J = 7.5$  Hz,  $1.0$  Hz,  $1\text{H}$ ), 6.85 (dt,  $J = 8.1$  Hz,  $0.8$  Hz,  $1\text{H}$ ), 6.56 – 6.52 (m,  $2\text{H}$ ), 6.08 (dt,  $J = 15.8$  Hz,  $6.9$  Hz,  $1\text{H}$ ), 4.32 – 4.19 (m,  $2\text{H}$ ), 4.04 – 3.93 (m,  $2\text{H}$ ), 2.36 (s,  $3\text{H}$ ), 2.05 (s,  $3\text{H}$ ), 1.01 (s,  $9\text{H}$ ), 0.27 (s,  $3\text{H}$ ), 0.25 (s,  $3\text{H}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.4, 153.1, 143.5, 136.2, 136.0, 135.1, 130.2, 129.5, 129.4, 128.6, 128.0, 127.7, 126.8, 126.6, 122.8, 121.2, 118.5, 82.9, 79.5, 60.6, 48.7, 36.4, 25.7, 21.6, 21.0, 18.2,  $-4.06$ ,  $-4.02$  ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3063 (w), 2929 (w), 1738 (s), 1600 (w), 1490 (m), 1454 (w), 1349 (s), 1255 (s), 1160 (s), 1093 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{NO}_5\text{SSiNa}^+$ : 626.2367, gef.: 626.2349.

### 8.2.1.6 Synthese von (*E*)-4-((4-Methyl-*N*-(4-phenylbut-3-en-1-yl)phenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-en-1-ylacetat (**62**)



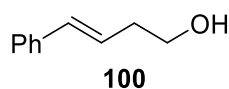
#### (*E*)-4-Phenylbut-3-ensäure (s26)



Abgewandelt von Lit.<sup>[160]</sup>: Eine Lösung aus Phenylacetaldehyd (6.01 g, 50.0 mmol, 1.00 Äq.), Malonsäure (6.24 g, 60.0 mmol, 1.20 Äq.) und Piperidin (852 mg, 0.98 mL, 10.0 mmol, 20 mol%) in Pyridin (38 mL) wurde für 3 h bei 130 °C erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde dann mit demin. H<sub>2</sub>O (150 mL) versetzt und mit konz. HCl (pH = 2) angesäuert. Die wässr. Phase wurde mit Et<sub>2</sub>O (3 × 50 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen mit demin. H<sub>2</sub>O (2 × 60 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck konnte das gewünschte Produkt in ausreichender Reinheit isoliert werden.

**Ausbeute:** 6.49 g (40.0 mmol, 80%) als gräulicher Feststoff. **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 11.4 (s<sub>br</sub>, 1H), 7.40–7.23 (m, 5H), 6.52 (dt, *J* = 15.8 Hz, 1.3 Hz, 1H), 6.29 (td, *J* = 15.8 Hz, 7.2 Hz, 1H), 3.29 (dd, *J* = 7.2 Hz, 1.3 Hz, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 178.1, 136.6, 139.9, 128.7, 127.7, 126.2, 120.8, 38.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3055 (w), 2980 (w), 1703 (s), 1601 (w), 1493 (m), 1415 (m), 1403 (w), 1380 (w), 1325 (w), 1298 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>: 185.0578, gef.: 185.0580.

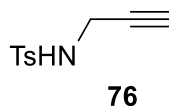
#### (*E*)-4-Phenylbut-3-en-1-ol (100)



Nach **AAV 2** wurde Carbonsäure **s26** (6.00 g, 37.0 mmol, 1.00 Äq.) mit LiAlH<sub>4</sub> (1.68 g, 44.4 mmol, 1.20 Äq.) versetzt und per Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EtOAc – 4:1 → 1:1) aufgereinigt.

**Ausbeute:** 2.18 g (14.7 mmol, 40%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.24 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.39 – 7.17 (m, 5H), 6.50 (dt, *J* = 16.1 Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.20 (td, *J* = 16.1 Hz, 7.2 Hz, 1H), 3.76 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.49 (qd, , *J* = 6.4 Hz, 1.4 Hz, 1H), 2.04 (s, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 137.2, 132.8, 128.6, 127.3, 126.3, 126.1, 62.0, 36.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3030 (w), 2998 (w), 2003 (w), 1599 (w), 1548 (m), 1490 (m), 1410 (m), 1400 (m), 1377 (w), 1315 (m), 1290 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ONa<sup>+</sup>: 171.0786, gef.: 171.0795.

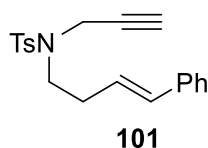
#### 4-Methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (**76**)



Abgewandelt von Lit<sup>[97]</sup>: Zu einer Lösung von Propargylamin (6.40 mL, 100 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 mL) wurde bei 0 °C Toluolsulfonsäurechlorid (18.1 g, 95.0 mmol, 0.95 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (33.3 mL, 250 mmol, 2.50 Äq.) gegeben und das Gemisch für 48 h bei RT gerührt. Es wurde mit Et<sub>2</sub>O (500 mL) verdünnt und die org. Phase mit HCl-Lösung (1 M, 250 mL), ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (250 mL) und ges. NaCl-Lösung (250 mL) gewaschen. Nach Trocknen der org. Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck konnte das gewünschte Produkt erhalten werden.

**Ausbeute:** 19.9 g (95.0 mmol, 95%) als weißer Feststoff. **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.76 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 5.07 (t, *J* = 5.8 Hz, 1H), 3.79 (dd, *J* = 5.8 Hz, 2.5 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.9, 136.7, 129.8, 127.5, 78.0, 72.9, 32.9, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3250 (w), 2933 (w), 2860 (w), 2119 (w), 2008 (w), 1930 (m), 1601 (m), 1498 (w), 1398 (w), 1293 (s), 1092 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>SN<sup>+</sup>: 232.0403, gef.: 232.0412.

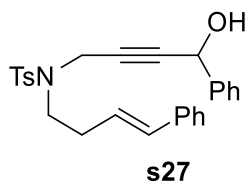
#### (*E*)-4-Methyl-*N*-(4-phenylbut-3-en-1-yl)-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (**101**)



Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (1.22 g, 5.83 mmol, 1.00 Äq.) mit Alkohol **100** (1.04 g, 7.00 mmol, 1.20 Äq.),  $\text{PPh}_3$  (2.30 g, 8.75 mmol, 1.50 Äq.) und DIAD (1.85 mL, 8.75 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und das Enin **101** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

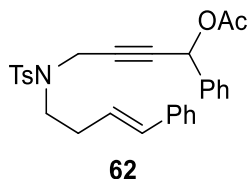
**Ausbeute:** 1.77 g (5.21 mmol, 90%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.64 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.77 – 7.71 (m, 2H), 7.35 – 7.17 (m, 7H), 6.45 (dt,  $J = 15.8$  Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.13 (td,  $J = 15.8$  Hz, 7.2 Hz, 1H), 4.17 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 3.34 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.51 (qd,  $J = 7.2$  Hz, 1.4 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.06 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.6, 137.2, 136.1, 132.5, 129.7, 128.6, 127.8, 127.4, 126.2, 126.1, 76.8, 73.9, 46.2, 36.6, 31.8, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3026 (w), 2930 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1344 (w), 1320 (w), 1156 (s), 1118 (m), 1089 (m), 1045 (w), 1019 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 362.1185, gef.: 362.1191.

**(E)-N-(4-Hydroxy-4-phenylbut-2-en-1-yl)-4-methyl-N-(4-phenylbut-3-en-1-yl)benzolsulfonamid (s27)**



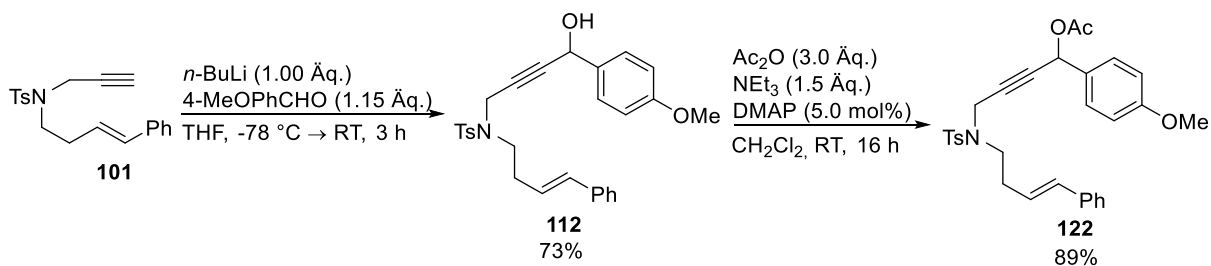
Nach **AAV 7** wurde Alkin **101** (1.36 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 2.50 mL, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) und Benzaldehyd (0.47 mL, 4.60 mmol, 1.15 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s27** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 3:1) isoliert.

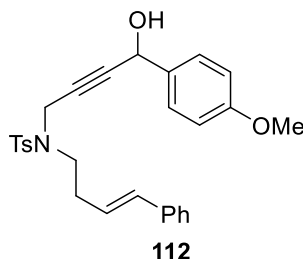
**Ausbeute:** 1.17 g (2.63 mmol, 66%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.16 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 10H), 7.23 – 7.16 (m, 2H), 6.44 (dt,  $J = 15.8$  Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.12 (td,  $J = 15.8$  Hz, 7.2 Hz, 1H), 5.21 (s<sub>br</sub>, 1H), 4.23 (t,  $J = 1.4$  Hz, 2H), 3.33 (td,  $J = 7.1$  Hz, 1.7 Hz, 2H), 2.51 (qd,  $J = 7.2$  Hz, 1.4 Hz, 1H), 2.33 (s, 3H), 1.77 (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.6, 140.2, 137.1, 135.9, 132.2, 129.5, 128.4, 128.3, 127.7, 127.2, 126.4, 126.1, 126.0, 85.6, 79.4, 64.0, 46.2, 37.0, 31.6, 21.4 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3029 (w), 2923 (w), 1599 (w), 1502 (w), 1494 (w), 1451 (m), 1344 (m), 1323 (w), 1157 (w), 1118 (w), 1090 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 468.1604, gef.: 468.1598.

**(E)-4-((4-Methyl-N-(4-phenylbut-3-en-1-yl)phenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (62)**

Nach **AAV 8** wurde Alkohol **s27** (1.17 g, 2.63 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (16.1 mg, 132  $\mu\text{mol}$ , 5.0 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.75 mL, 7.89 mmol, 3.00 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.55 mL, 3.94 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **62** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

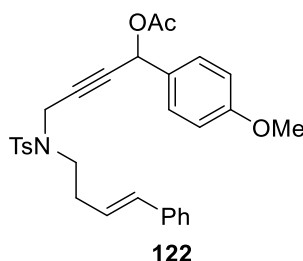
**Ausbeute:** 1.09 g (2.24 mmol, 85%) als orangener Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.64 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.37 – 7.19 (m, 10H), 7.17 – 7.13 (m, 2H), 6.42 (dt,  $J = 15.8$  Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.21 (t,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 6.11 (td,  $J = 15.8$  Hz, 7.2 Hz, 1H), 4.27 (dd,  $J = 18.5$  Hz, 1.7 Hz, 2H), 3.34 – 3.24 (m, 2H), 2.51 (qd,  $J = 7.2$  Hz, 1.4 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.05 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.5, 143.4, 137.2, 136.5, 135.9, 132.4, 129.5, 129.0, 128.6, 128.5, 127.6, 127.6, 127.3, 126.1, 126.0, 82.3, 80.3, 65.3, 46.3, 37.0, 31.7, 21.5, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3028 (w), 2925 (w), 1737 (s), 1598 (m), 1495 (w), 1455 (w), 1344 (w), 1225 (m), 1159 (s), 1090 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 510.1710, gef.: 510.1699.

**Synthese von (E)-1-(4-Methoxyphenyl)-4-((4-methyl-N-(4-phenylbut-3-en-1-yl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat (122)**

**(E)-N-(4-Hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)but-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(4-phenylbut-3-en-1-yl)benzolsulfonamid (112)**

Nach **AAV 7** wurde Alkin **101** (509 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 0.94 mL, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) und 4-Methoxybenzaldehyd (235 mg, 1.72 mmol, 1.15 Äq.) umgesetzt und Alkohol **112** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1 → 1:1) isoliert.

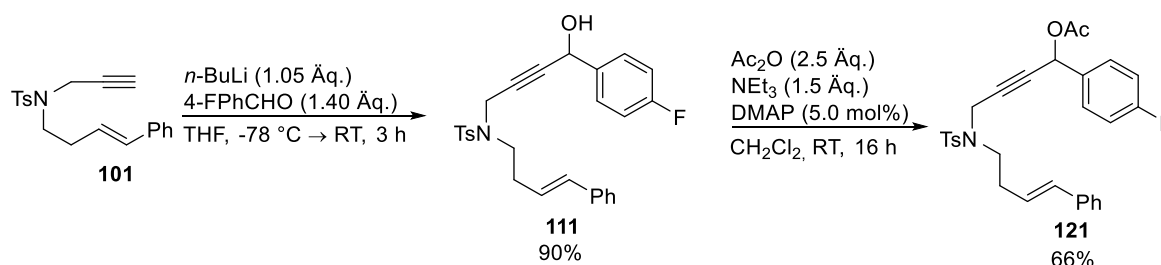
**Ausbeute:** 525 mg (1.10 mmol, 73%) als rotes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.15 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.34 – 7.16 (m, 9H), 6.87 – 6.81 (m, 2H), 6.44 (dt, *J* = 15.8 Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.12 (td, *J* = 15.8 Hz, 7.2 Hz, 1H), 5.16 (s<sub>br</sub>, 1H), 4.26 (t, *J* = 1.4 Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.33 (td, *J* = 7.1 Hz, 1.7 Hz, 2H), 2.51 (qd, *J* = 7.2 Hz, 1.4 Hz, 1H), 2.33 (s, 3H), 1.75 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 160.0, 147.3, 143.5, 137.3, 136.0, 132.2, 129.5, 128.5, 127.9, 127.8, 127.3, 126.1, 126.0, 113.9, 83.9, 79.4, 64.0, 55.3, 46.2, 36.9, 31.7, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3499 (w, br), 2921 (w), 2231 (w), 1638 (w), 1598 (m), 1510 (w), 1423 (w), 1346 (m), 1257 (s), 1161 (s), 1090 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 498.1710, gef.: 498.1700.

**(E)-1-(4-Methoxyphenyl)-4-((4-methyl-N-(4-phenylbut-3-en-1-yl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat (122)**

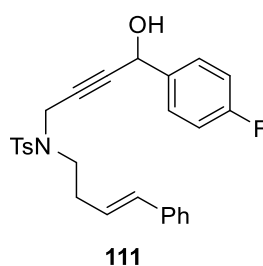
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **112** (512 mg, 1.08 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (6.9 mg, 55 μmol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.31 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.23 mL, 1.66 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **122** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 497 mg (961  $\mu\text{mol}$ , 89%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.25 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.72 – 7.67 (m, 2H), 7.33 – 7.14 (m, 9H), 6.85 – 6.81 (m, 2H), 6.43 (dt,  $J = 15.8$  Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.16 (t,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 6.11 (td,  $J = 15.8$  Hz, 7.2 Hz, 1H), 4.27 (dd,  $J = 18.5$  Hz, 1.7 Hz, 2H), 3.40 (s, 3H), 3.33 – 3.26 (m, 2H), 2.51 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.03 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.6, 160.1, 143.4, 137.2, 135.9, 132.4, 129.5, 129.2, 128.7, 128.5, 127.7, 127.3, 126.1, 126.0, 114.0, 82.6, 80.0, 65.0, 55.3, 46.3, 37.0, 31.7, 21.5, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2930 (w), 1738 (s), 1611 (m), 1513 (m), 1448 (w), 1346 (w), 1250 (m), 1226 (s), 1160 (s), 1090 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>5</sub>SNa<sup>+</sup>: 540.1815, gef.: 540.1801.

**Synthese von (*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-(4-phenylbut-3-en-1-yl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat (**121**)**



**(*E*)-*N*-(4-(4-Fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-*N*-(4-phenylbut-3-en-1-yl)benzolsulfonamid (**111**)**

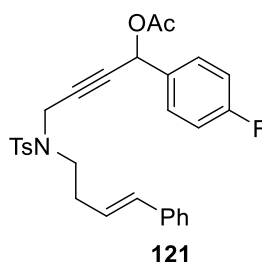


Nach **AAV 7** wurde Alkin **101** (509 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 0.98 mL, 1.58 mmol, 1.05 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.22 mL, 2.10 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt und Alkohol **111** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1 → 1:1) isoliert.

**Ausbeute:** 625 mg (1.35 mmol, 90%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.20 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.87 – 7.82 (m, 1H), 7.42 – 7.34 (m, 3H), 7.31 – 7.11 (m, 5H), 7.05 – 6.94 (m, 4H), 6.70 (s, 1H), 6.47 – 6.39 (m, 1H), 6.12 – 6.01 (m, 1H), 5.34 – 5.25 (m, 1H), 4.42 (dd,  $J = 18.6$  Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.18 – 4.11 (m, 1H), 3.30 – 3.26 (m, 2H), 2.58 – 2.48 (m, 2H), 2.35 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  163.0 (d,  $J = 249$  Hz),

143.4, 137.0, 135.9, 132.4, 129.5, 129.5 (d,  $J = 8.7$  Hz), 128.4, 127.6, 127.4, 126.1, 126.1, 115.8 (d,  $J = 22.0$  Hz), 81.9, 80.7, 64.7, 46.2, 36.9, 31.7, 21.5, 20.9 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -111.9 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3494 (w, br), 2922 (w), 2232 (w), 1638 (w), 1597 (m), 1511 (w), 1420 (w), 1347 (w), 1257 (s), 1161 (s), 1090 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{FNO}_3\text{S}^+$ : 463.1617, gef.: 463.1624.

**(E)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-N-(4-phenylbut-3-en-1-yl)phenyl)sulfonamido)-but-2-in-1-ylacetat (121)**

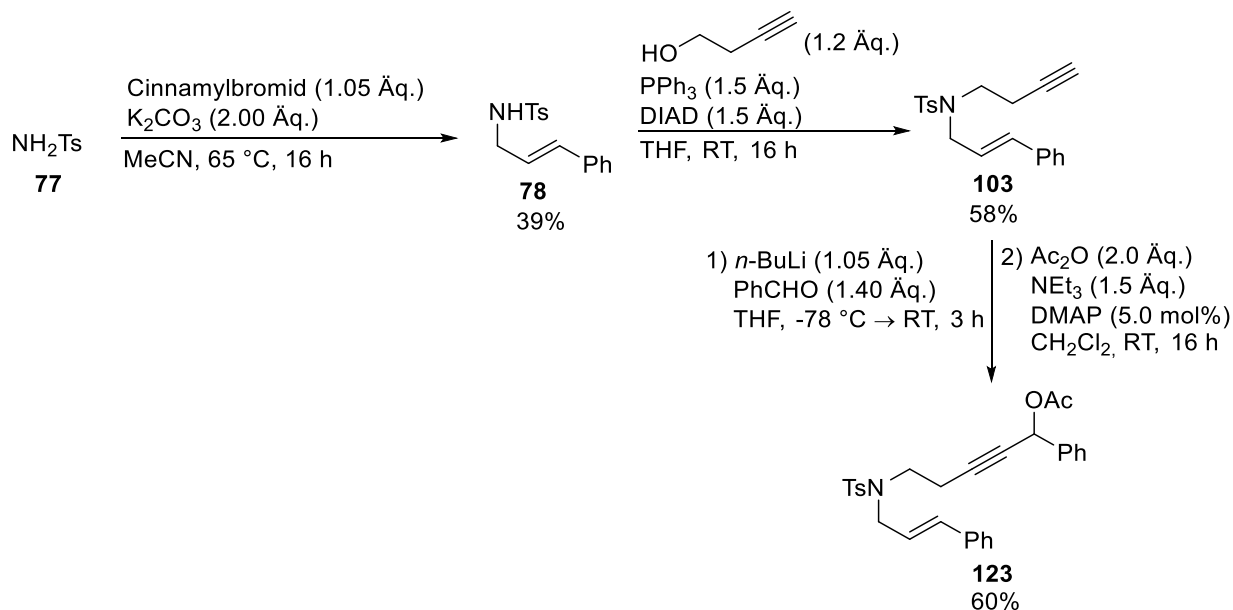


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **111** (779 mg, 1.68 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (10.3 mg, 84  $\mu\text{mol}$ , 5.0 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.40 mL, 4.20 mmol, 2.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.35 mL, 2.52 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **121** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

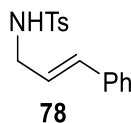
**Ausbeute:** 560 mg (1.11 mmol, 66%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.28 (PE/EtOAc – 5:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.72 – 7.67 (m, 2H), 7.33 – 7.14 (m, 9H), 6.85 – 6.81 (m, 2H), 6.43 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H), 6.21 – 6.06 (m, 2H), 4.33 – 4.21 (m, 2H), 3.34 – 3.25 (m, 2H), 2.49 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.04 (s, 3H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.4, 162.9 (d,  $J = 249$  Hz), 143.5, 137.1, 135.9, 132.5, 129.6 (d,  $J = 8.7$  Hz), 129.5, 128.5, 127.7, 127.4, 126.1, 126.0, 115.9 (d,  $J = 21.9$  Hz), 82.0, 80.6, 64.6, 46.3, 37.0, 31.7, 21.5, 20.9 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -112.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3496 (w), 2925 (w), 1739 (s), 1603 (w), 1509 (m), 1347 (w), 1222 (s), 1159 (s), 1091 (m) 1016 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 528.1615, gef.: 528.1606.



### 8.2.1.7 Synthese von 5-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylpent-2-in-1-ylacetat (**123**)

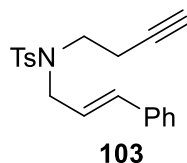


#### *N*-Cinnamyl-4-methylbenzolsulfonamid (**78**)



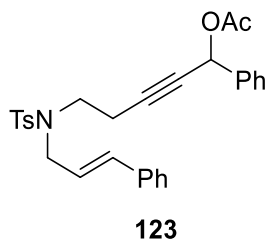
Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **77** (3.42 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) mit Cinnamylbromid (3.11 mL, 21.0 mmol, 1.05 Äq.) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.53 g, 40.0 mmol, 2.00 Äq.) umgesetzt und das Tosylamid **78** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 2.00 g (6.96 mmol, 39%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.16 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.80 – 7.75 (m, 2H), 7.32 – 7.20 (m, 7H), 6.44 (dt, *J* = 16.0 Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.00 (dt, *J* = 16.0 Hz, 6.4 Hz, 1H), 4.70 – 4.59 (m, 1H), 3.74 (td, *J* = 6.4 Hz, 1.5 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.6, 137.1, 136.1, 133.1, 129.8, 128.6, 128.0, 127.2, 126.4, 124.1, 45.5, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3283 (w), 1598 (w), 1498 (w), 1444 (m), 1423 (w), 1325 (m), 1158 (s), 1042 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>SN<sup>+</sup>: 310.0872, gef.: 310.0869.

***N*-(but-3-in-1-yl)-*N*-cinnamyl-4-methylbenzolsulfonamid (103)**

Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **78** (1.15 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Alkohol **102** (0.36 mL, 4.80 mmol, 1.20 Äq.), PPh<sub>3</sub> (1.57 g, 6.00 mmol, 1.50 Äq.) und DIAD (1.27 mL, 6.00 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und das Enin **103** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 782 mg (2.30 mmol, 58%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.77 – 7.72 (m, 2H), 7.32 – 7.24 (m, 7H), 6.47 (dt, *J* = 16.0 Hz, 1.4 Hz, 1H), 5.99 (dt, *J* = 16.0 Hz, 6.7 Hz, 1H), 4.01 (dd, *J* = 6.7 Hz, 1.4 Hz, 2H), 3.34 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 2.49 (td, *J* = 7.7 Hz, 1.5 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H). 1.96 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.5, 137.0, 134.1, 129.8, 128.6, 128.0, 127.3, 124.0, 81.1, 70.2, 50.8, 46.1, 21.5, 19.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2878 (w), 2774 (w), 1598 (w), 1454 (w), 1444 (m), 1401 (w), 1325 (m), 1158 (s), 1042 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 362.1185, gef.: 362.1191.

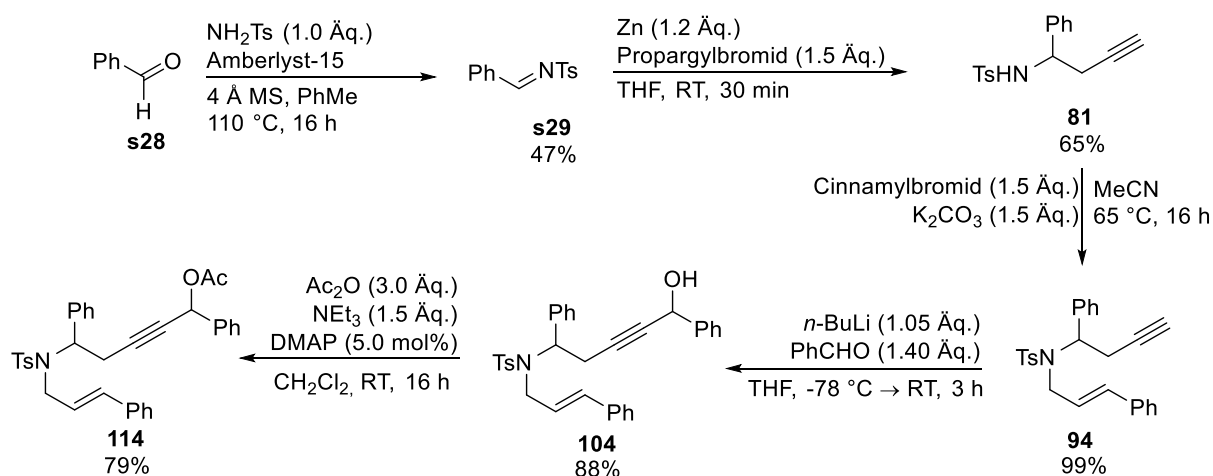
**5-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylpent-2-in-1-ylacetat (123)**

Nach **AAV 7** wurde Alkin **103** (747 mg, 2.20 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.44 mL, 2.31 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.31 mL, 3.08 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt. Der Alkohol **113** wurde ohne weitere Aufreinigung als Rohprodukt in der folgenden Reaktion eingesetzt.

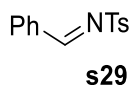
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **113** (980 mg, 2.20 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (13.4 mg, 110 μmol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.41 mL, 4.40 mmol, 2.00 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.46 mL, 3.30 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **123** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 623 mg (1.32 mmol, 60%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.25 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.74 – 7.71 (m, 2H), 7.49 – 7.45 (m, 2H), 7.39 – 7.32 (m, 3H), 7.32 – 7.21 (m, 7H), 6.45 – 6.37 (m, 2H), 5.94 (td, *J* = 15.7 Hz, 6.9 Hz, 1H), 3.99 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 3.35 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.58 (td, *J* = 7.4 Hz, 1.7 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.07 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.8, 143.5, 137.2, 137.1, 136.1, 134.1, 129.8, 128.9, 128.6, 128.6, 128.0, 127.6, 127.2, 126.5, 124.0, 84.6, 78.7, 65.8, 50.8, 45.9, 21.5, 21.1, 20.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3031 (w), 2924 (w), 2242 (w), 1737 (s), 1598 (w), 1494 (w), 1450 (w), 1339 (m), 1223 (s), 1154 (s), 1091 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 510.1720, gef.: 510.1724.

### 8.2.1.8 5-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1,5-diphenylpent-2-in-1-ylacetat (**114**)



#### (*E*)-*N*-benzylidene-4-methylbenzolsulfonamid (**s29**)

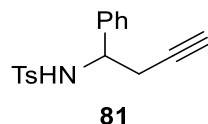


Analog zu Lit.<sup>[161]</sup>: Zu einer Suspension von Benzaldehyd (4.08 mL, 40.0 mmol, 1.00 Äq.), Tosylamid **77** (6.85 g, 40.0 mmol, 1.00 Äq.) und 4 Å Molsieb (1.5 g) in PhMe (60 mL) wurde Amberlyst-15 (50 mg) gegeben und das Reaktionsgemisch bei 110 °C für 16 h gerührt. Anschließend wurde über Celite filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand mit Et<sub>2</sub>O (5 × 20 mL) gewaschen, um das gewünschte Imin **s29** zu erhalten.

**Ausbeute:** 4.87 g (18.8 mmol, 47%) als gelblicher Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.03 (s, 1H), 7.95 – 7.87 (m, 4H), 7.64 – 7.58 (m, 1H), 7.51 – 7.45 (m, 2H), 7.36 – 7.32 (m, 2H), 2.44 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  170.2, 144.7, 135.0, 132.4, 131.3, 129.8, 129.2, 128.1, 126.5, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3030 (w), 2922 (w), 1650 (m), 1570 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1339 (m), 1223 (s), 1154 (s), 1091 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S}$ : 260.0745, gef.: 260.0752.

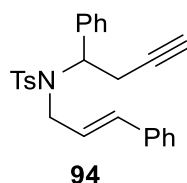
#### 4-Methyl-*N*-(1-phenylbut-3-in-1-yl)benzolsulfonamid (**81**)



Nach **AAV 9** wurde Imin **s29** (3.31 g, 12.0 mmol, 1.00 Äq.) mit aktiviertem Zink (942 mg, 14.4 mmol, 1.20 Äq.) und Propargylbromid (80% in PhMe, 2.00 mL, 18.0 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Tosylamid **81** nach Umkristallisation aus EtOH/*n*-Pentan (1:1, 10 mL) erhalten.

**Ausbeute:** 2.32 g (7.75 mmol, 65%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.32 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.65 – 7.60 (m, 2H), 7.24 – 7.11 (m, 7H), 5.30 – 5.20 (m, 1H), 4.50 (q,  $J = 6.1$  Hz, 2H), 2.63 (dd,  $J = 6.1$  Hz, 2.4 Hz, 2H), 2.38 (s, 3H), 1.98 (t, 2.4 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.4, 139.2, 137.3, 129.5, 128.5, 127.9, 127.2, 126.6, 79.1, 72.2, 55.7, 27.3, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3297 (w), 3258 (w), 1597 (w), 1496 (w), 1461 (m), 1319 (m), 1304 (m), 1157 (s), 1065 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI,  $m/z$ ): 322.09  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (100).

#### *N*-Cinnamyl-4-methyl-*N*-(1-phenylbut-3-in-1-yl)benzolsulfonamid (**94**)

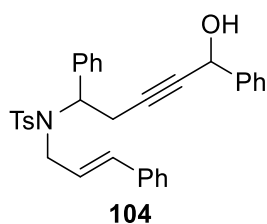


Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **81** (1.20 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Cinnamylbromid (0.89 mL, 6.00 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (829 mg, 6.00 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und das Enin **94** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.65 g (3.98 mmol, 99%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.79 – 7.73 (m, 2H), 7.34 – 7.14 (m, 12H), 6.24 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H), 5.92 – 5.79 (m, 1H), 5.31 (dd,  $J = 9.2$  Hz, 6.2 Hz, 1H), 4.00 (ddd,  $J = 16.2$  Hz, 6.0 Hz, 1.5 Hz, 1H), 3.67 (ddd,  $J = 16.2$  Hz, 7.4 Hz, 0.8 Hz, 1H), 3.00 (ddd,  $J = 16.9$  Hz, 9.2 Hz, 2.8 Hz, 1H), 2.84 (ddd,  $J = 16.9$  Hz, 6.2 Hz, 2.8 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H),

1.91 (t,  $J = 2.8$  Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.3, 138.3, 136.9, 136.3, 132.6, 129.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.2, 127.8, 127.5, 126.4, 126.3, 80.6, 71.4, 59.4, 46.8, 22.7, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2879 (w), 2772 (w), 1597 (w), 1454 (w), 1403 (w), 1325 (m), 1209 (m), 1158 (s), 1042 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 438.1509, gef.: 438.1520.

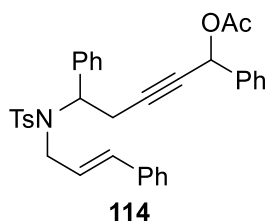
***N*-Cinnamyl-*N*-(5-hydroxy-1,5-diphenylpent-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (104)**



Nach **AAV 7** wurde Alkin **94** (831 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.31 mL, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) und Benzaldehyd (0.28 mL, 2.80 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt und Alkohol **104** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 918 mg (1.76 mmol, 88%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 3:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.77 – 7.71 (m, 2H), 7.40 – 7.14 (m, 17H), 6.24 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H), 6.00 – 5.84 (m, 1H), 5.43 – 5.30 (m, 2H), 4.05 – 3.94 (m, 1H), 3.79 – 3.60 (m, 1H), 3.05 – 2.98 (m, 2H), 2.39 (s, 3H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.2, 138.1, 136.9, 136.9, 136.8, 136.3, 132.6, 132.6, 129.6, 128.7, 128.5, 128.5, 128.4, 128.1, 127.8, 127.7, 127.5, 126.6, 126.4, 126.4, 126.3, 84.3, 84.3, 79.9, 65.7, 64.6, 59.6, 59.6, 46.7, 23.3, 21.5, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3495 (w, br), 3030 (w), 2924 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1450 (m), 1368 (m), 1337 (m), 1224 (s), 1155 (s), 1093 (m), 1015 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 544.1917, gef.: 544.1919.

**5-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1,5-diphenylpent-2-yn-1-ylacetat 114**

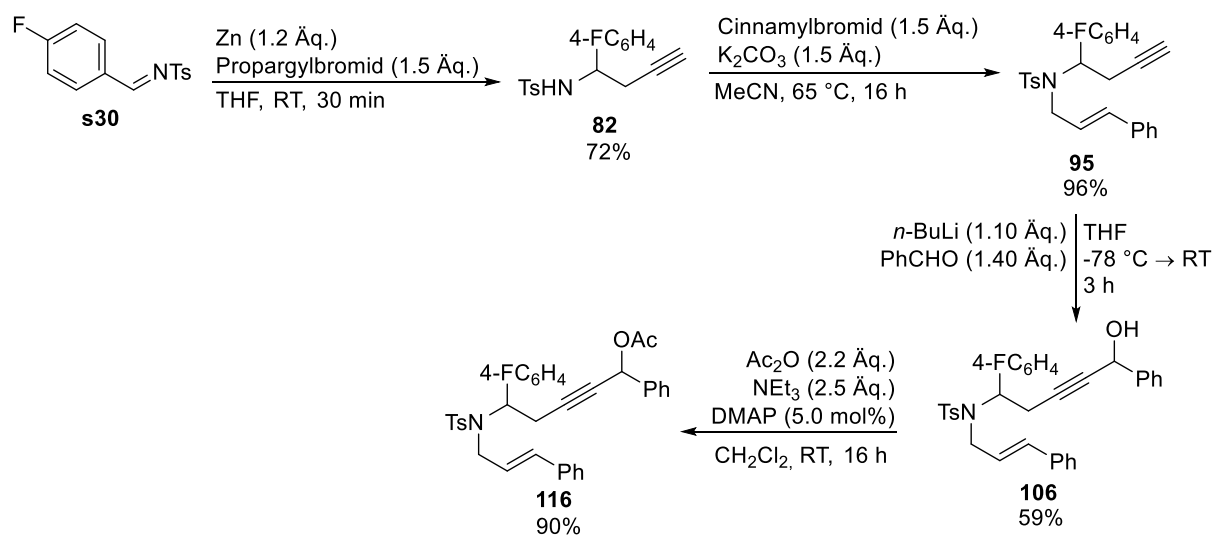


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **104** (887 mg, 1.70 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (10 mg, 85  $\mu\text{mol}$ , 5.0 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.32 mL, 3.40 mmol, 2.00 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.36 mL, 2.55 mmol,

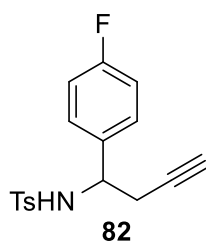
1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **114** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 757 mg (1.34 mmol, 79%) als gelbes Öl. **Rf-Wert:** 0.42 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.33 – 7.19 (m, 15H), 7.18 – 7.13 (m, 2H), 6.32 – 6.18 (m, 2H), 5.90 – 5.79 (m, 1H), 5.35 – 5.27 (m, 1H), 4.06 – 3.97 (m, 1H), 3.70 – 3.61 (m, 1H), 3.14 – 3.05 (m, 1H), 2.93 – 2.90 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.02 – 1.99 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.7, 143.3, 138.2, 137.0, 136.9, 136.8, 136.3, 136.3, 132.6, 132.6, 129.6, 128.7, 128.7, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.1, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.4, 126.4, 126.4, 126.3, 84.3, 84.3, 79.9, 65.7, 65.6, 69.4, 59.4, 46.9, 23.3, 21.5, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3030 (w), 2924 (w), 2242 (w), 1737 (s), 1598 (w), 1494 (w), 1451 (m), 1368 (m), 1337 (m), 1224 (s), 1155 (s), 1093 (m), 1015 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>35</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 586.2023, gef.: 586.2015.

### 8.2.1.9 Synthese von 5-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-5-(4-fluorphenyl)-1-phenylpent-2-in-1-ylacetat (**116**)



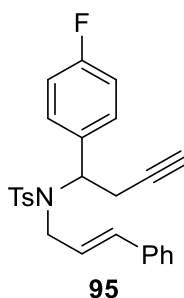
### *N*-(1-(4-Fluorphenyl)but-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**82**)



Nach **AAV 9** wurde Imin **s30** (950 mg, 3.43 mmol, 1.00 Äq.) mit aktiviertem Zink (269 mg, 4.11 mmol, 1.20 Äq.) und Propargylbromid (80% in PhMe, 0.57 mL, 5.14 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Tosylamid **82** ohne weitere Aufreinigung erhalten.

**Ausbeute:** 784 mg (2.47 mmol, 72%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.46 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.63 – 7.58 (m, 2H), 7.21 – 7.01 (m, 4H), 6.92 – 6.85 (m, 2H), 5.32 – 5.21 (m, 1H), 4.50 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H), 2.62 – 2.57 (m, 2H), 2.39 (s, 3H), 2.00 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.3 (d, *J* = 245 Hz), 143.5, 137.2, 135.0 (d, *J* = 3.1 Hz), 129.5, 128.4 (d, *J* = 8.1 Hz), 127.2, 115.3 (d, *J* = 22.0 Hz), 78.8, 72.4, 55.0 (d, *J* = 2.7 Hz), 27.3, 21.5 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –114.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3274 (w), 3258 (w), 1598 (w), 1496 (w), 1461 (m), 1320 (w), 1305 (m), 1157 (s), 1065 (s) cm<sup>-1</sup>. **MS** (ESI, m/z): 340.08 [M+Na]<sup>+</sup> (100).

#### ***N*-Cinnamyl-*N*-(1-(4-fluorphenyl)but-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**95**)**

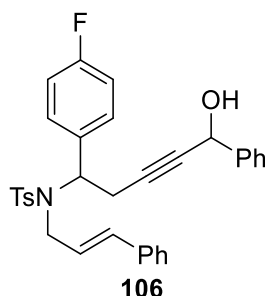


Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **82** (635 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Cinnamylbromid (0.44 mL, 3.00 mmol, 1.50 Äq.) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (414 mg, 3.00 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und das Enin **95** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1 → 5:1) erhalten.

**Ausbeute:** 828 mg (1.91 mmol, 96%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.48 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.76 – 7.72 (m, 2H), 7.32 – 7.15 (m, 9H), 7.01 – 6.94 (m, 2H), 6.24 (d, *J* = 15.2 Hz, 1H), 5.84 (td, *J* = 15.2 Hz, 6.9 Hz, 1H), 5.28 (dd, *J* = 9.3 Hz, 6.2 Hz, 1H), 4.04 – 3.96 (m, 1H), 3.70 (dd, *J* = 16.2 Hz, 7.3 Hz, 1H), 2.95 (ddd, *J* = 16.7 Hz, 9.3 Hz, 2.6 Hz, 1H), 2.82 (ddd, *J* = 16.9 Hz, 6.1 Hz, 2.4 Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 1.91 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.6 (d, *J* = 248 Hz), 143.5, 138.2, 136.2, 134.1, 132.8 (d, *J* = 3.4 Hz), 132.7, 130.1 (d, *J* = 8.1 Hz), 129.6, 128.6, 127.4, 126.4, 126.1, 115.3 (d, *J* = 21.4 Hz), 80.3, 71.6, 58.8, 46.9, 22.8, 21.5 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –113.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2881 (w), 2772 (w), 1598 (w), 1454 (w),

1403 (w), 1325 (m), 1277 (w), 1209 (m), 1161 (s), 1039 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{FNO}_2\text{SNa}^+$ : 456.1404, gef.: 456.1386.

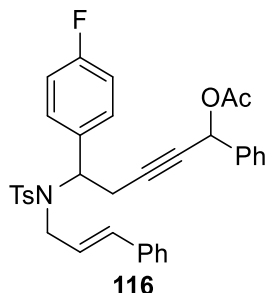
***N*-Cinnamyl-*N*-(1-(4-fluorphenyl)-5-hydroxy-5-phenylpent-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (106)**



Nach **AAV 7** wurde Alkin **95** (800 mg, 1.85 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.27 mL, 2.03 mmol, 1.10 Äq.) und Benzaldehyd (0.26 mL, 2.58 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt und Alkohol **106** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 588 mg (1.09 mmol, 59%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.28 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.77 – 7.70 (m, 2H), 7.38 – 7.14 (m, 14H), 7.00 – 6.94 (m, 2H), 6.27 – 6.21 (m, 1H), 5.95 – 5.84 (m, 1H), 5.37 – 5.30 (m, 2H), 4.04 – 3.95 (m, 1H), 3.70 – 3.61 (m, 1H), 3.05 – 2.92 (m, 2H), 2.42 – 2.38 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  162.5 (d,  $J = 249$  Hz), 143.5, 140.7, 138.1, 138.0, 136.2, 133.0 (d,  $J = 3.3$  Hz), 132.7, 132.6, 130.2 (d,  $J = 8.0$  Hz), 130.2 (d,  $J = 8.0$  Hz), 129.7, 128.6, 128.5, 128.2, 128.2, 127.8, 127.4, 127.0, 126.6, 126.5, 126.4, 126.2, 126.2, 115.4 (d,  $J = 21.4$  Hz), 83.7, 83.6, 83.4, 83.3, 64.6, 64.5, 58.9, 46.8, 46.8, 23.3, 21.5 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –113.7 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3488 (m, br), 3030 (w), 2922 (w), 1598 (w), 1492 (w), 1438 (m), 1368 (m), 1337 (m), 1224 (s), 1155 (s), 1093 (m), 1015 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{FNO}_3\text{SNa}^+$ : 562.1823, gef.: 562.1816.

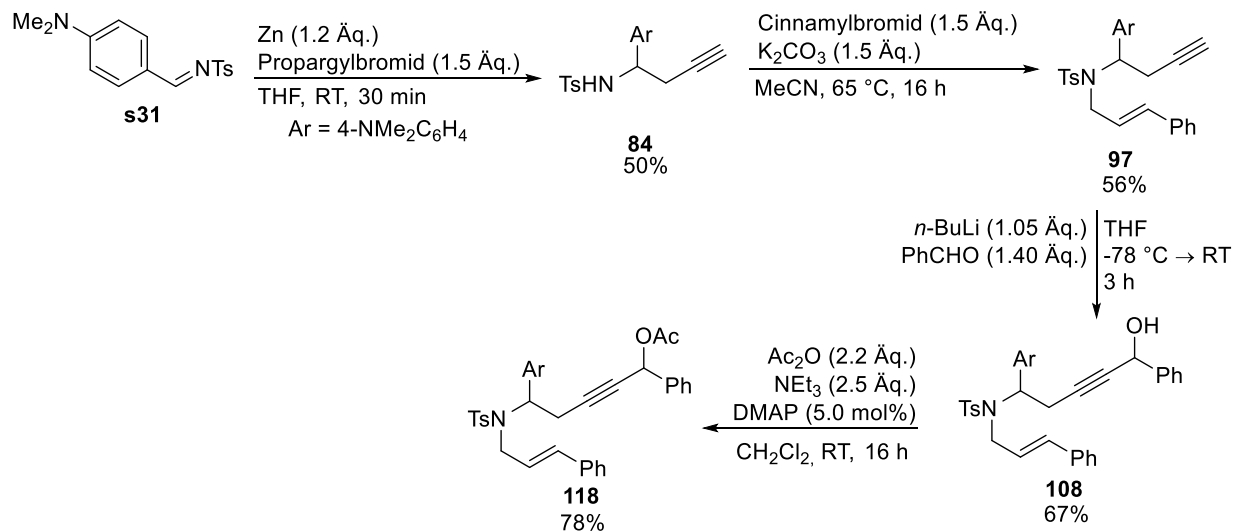


**5-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-5-(4-fluorphenyl)-1-phenylpent-2-in-1-ylacetat (116)**

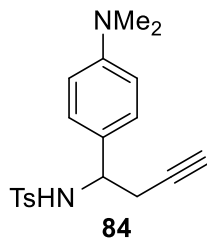
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **106** (580 mg, 1.07 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (6.6 mg, 54  $\mu$ mol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.22 mL, 2.36 mmol, 2.20 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.27 mL, 2.69 mmol, 2.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **116** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 559 mg (960  $\mu$ mol, 90%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.48 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.32 – 7.14 (m, 14H), 7.00 – 6.93 (m, 2H), 6.29 – 6.18 (m, 2H), 5.90 – 5.79 (m, 1H), 5.32 – 5.24 (m, 1H), 4.06 – 3.96 (m, 1H), 3.70 – 3.61 (m, 1H), 3.09 – 3.00 (m, 1H), 2.96 – 2.87 (m, 1H), 2.43 – 2.39 (m, 3H), 2.03 – 1.99 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.7, 162.4 (d,  $J = 249$  Hz), 143.4, 138.1, 138.1, 136.9, 136.9, 136.1, 136.1, 132.8, 132.7 (d,  $J = 3.3$  Hz), 130.4, 130.3, 129.7, 128.8, 128.5 (d,  $J = 9.6$  Hz), 127.9, 127.6, 127.6, 127.3, 126.4, 126.1, 115.3 (d,  $J = 21.5$  Hz), 84.0, 84.0, 80.2, 80.2, 65.6, 58.8, 47.0, 23.4, 21.5, 21.0 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –113.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3062 (w), 3030 (w), 2924 (w), 1737 (s), 1601 (w), 1510 (m), 1450 (m), 1368 (m), 1336 (m), 1222 (s), 1154 (s), 1092 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>FNO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 604.1928, gef.: 604.1899.

### 8.2.1.10 Synthese von 5-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-phenylpent-2-in-1-ylacetat (**118**)



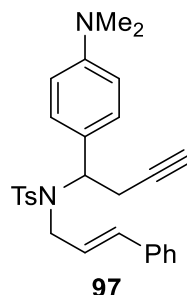
#### *N*-(1-(4-(Dimethylamino)phenyl)but-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**84**)



Nach **AAV 9** wurde Imin **s31** (1.51 g, 1.51 mmol, 1.00 Äq.) mit aktiviertem Zink (393 mg, 6.00 mmol, 1.20 Äq.) und Propargylbromid (80% in PhMe, 0.83 mL, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Tosylamid **84** ohne weitere Aufreinigung erhalten.

**Ausbeute:** 862 mg (2.52 mmol, 50%) als gelber Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.14 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.66 – 7.60 (m, 2H), 7.22 – 7.17 (m, 2H), 7.01 – 6.98 (m, 2H), 6.58 – 6.53 (m, 2H), 5.02 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H), 4.38 (q, *J* = 6.4 Hz, 1H), 2.90 (s, 6H), 2.67 – 2.62 (m, 2H), 2.38 (s, 3H), 1.96 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 150.2, 143.1, 137.5, 129.4, 127.5, 127.2, 112.3, 79.8, 71.7, 55.5, 40.5, 27.1, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3258 (w), 2988 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1461 (m), 1318 (w), 1305 (m), 1157 (s), 1065 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sup>+</sup>: 343.1475, gef.: 343.1452.

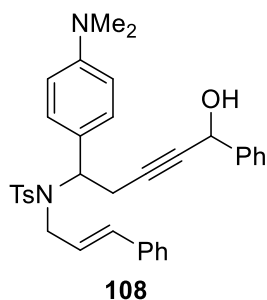
***N*-Cinnamyl-*N*-(1-(4-(dimethylamino)phenyl)but-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (97)**



Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **84** (822 mg, 2.40 mmol, 1.00 Äq.) mit Cinnamylbromid (0.53 mL, 3.60 mmol, 1.50 Äq.) und  $K_2CO_3$  (498 mg, 3.60 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und das Enin **97** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1 → 5:1) erhalten.

**Ausbeute:** 620 mg (1.35 mmol, 56%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.38 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.78 – 7.74 (m, 2H), 7.30 – 7.17 (m, 7H), 7.06 – 7.01 (m, 2H), 6.62 – 6.58 (m, 2H), 6.23 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 5.84 (td,  $J = 16.0$  Hz, 6.0 Hz, 1H), 5.22 (dd,  $J = 9.1$  Hz, 6.0 Hz, 1H), 3.97 (dd,  $J = 16.0$  Hz, 6.0 Hz, 1H), 3.65 (dd,  $J = 16.0$  Hz, 7.7 Hz, 1H), 2.99 – 2.90 (m, 7H), 2.83 (ddd,  $J = 16.7$  Hz, 6.1 Hz, 2.6 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 1.89 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  150.2, 143.1, 138.6, 136.6, 132.2, 129.5, 129.3, 128.5, 127.6, 127.5, 126.9, 126.4, 123.9, 112.0, 81.0, 71.0, 59.2, 46.4, 40.3, 23.0, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $CDCl_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2887 (w), 1597 (w), 1451 (w), 1408 (w), 1324 (m), 1279 (m), 1209 (m), 1161 (s), 1041 (s)  $cm^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $C_{28}H_{30}N_2O_2S^+$ : 459.2101, gef.: 459.2066.

***N*-Cinnamyl-*N*-(1-(4-(dimethylamino)phenyl)-5-hydroxy-5-phenylpent-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (108)**

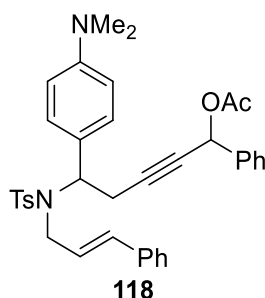


Nach **AAV 7** wurde Alkin **97** (619 mg, 1.35 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 0.89 mL, 1.42 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.19 mL, 1.89 mmol, 1.40 Äq.)

umgesetzt und Alkohol **108** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 508 mg (900  $\mu\text{mol}$ , 67%) als rotes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.32 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.77 – 7.73 (m, 2H), 7.41 – 7.34 (m, 2H), 7.30 – 7.15 (m, 10H), 7.05 – 7.00 (m, 2H), 6.62 – 6.58 (m, 2H), 6.28 – 6.21 (m, 1H), 6.00 – 5.89 (m, 1H), 5.37 – 5.30 (m, 2H), 4.00 – 3.91 (m, 1H), 3.69 – 3.61 (m, 1H), 3.01 – 2.90 (m, 7H), 2.42 – 2.38 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  150.2, 143.1, 141.0, 141.0, 138.4, 136.5, 132.1, 129.6, 129.3, 128.5, 128.4, 128.0, 127.6, 127.5, 127.0, 126.7, 126.7, 126.4, 124.2, 112.1, 84.3, 84.2, 64.6, 64.6, 59.4, 53.4, 40.4, 23.5, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3480 (m, br), 3034 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1426 (m), 1377 (m), 1224 (s), 1155 (s), 1093 (m), 1012 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 587.2339, gef.: 587.2307.

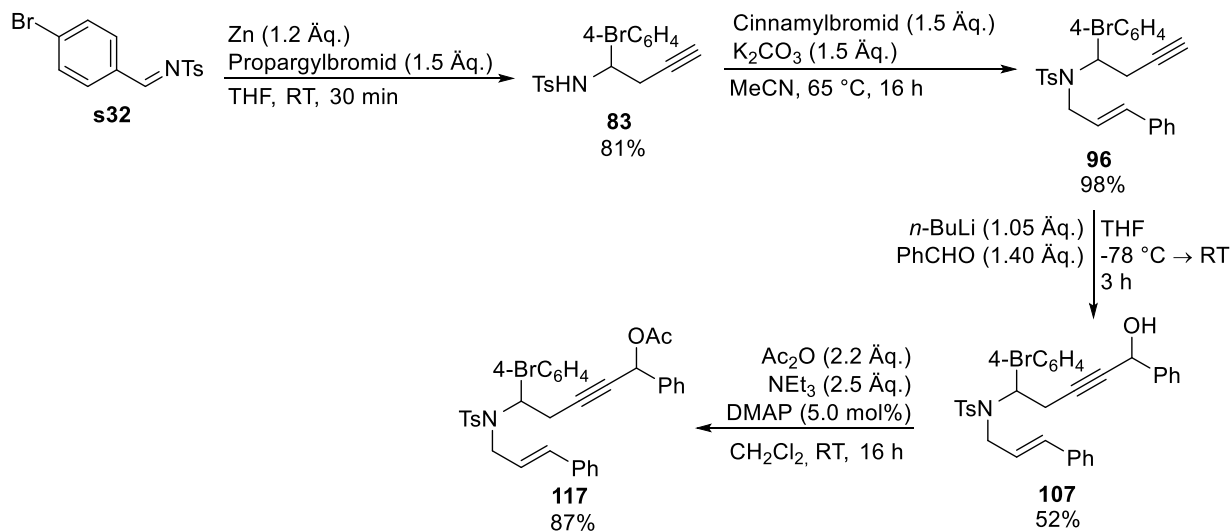
**5-((N-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-5-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-phenylpent-2-in-1-ylacetat (**118**)**



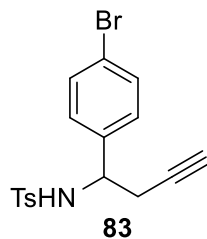
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **108** (508 mg, 900  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit DMAP (5.5 mg, 45  $\mu\text{mol}$ , 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.19 mL, 1.98 mmol, 2.20 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.31 mL, 2.25 mmol, 2.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **118** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 448 mg (700  $\mu\text{mol}$ , 78%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.25 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.32 – 7.14 (m, 14H), 7.00 – 6.93 (m, 2H), 6.29 – 6.18 (m, 2H), 5.90 – 5.79 (m, 1H), 5.32 – 5.24 (m, 1H), 4.06 – 3.96 (m, 1H), 3.70 – 3.61 (m, 1H), 3.09 – 3.00 (m, 1H), 2.96 – 2.87 (m, 1H), 2.43 – 2.39 (m, 3H), 2.03 – 1.99 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.8, 150.2, 143.1, 138.5, 137.1, 136.5, 132.2, 129.6, 129.5, 128.6, 128.5, 128.4, 127.8, 127.8, 127.6, 127.4, 126.9, 126.4, 124.0, 112.1, 84.9, 79.4, 65.7, 59.2, 46.5, 40.4, 23.7, 21.5, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3026 (w), 2953 (w), 2921 (m), 1736 (s), 1612 (m), 1523 (m), 1448 (m), 1334 (m), 1223 (s), 1153 (s), 1091 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>37</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 629.2444, gef.: 629.2423.

### 8.2.1.11 Synthese von 5-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-5-(4-bromphenyl)-1-phenylpent-2-in-1-ylacetat (**117**)

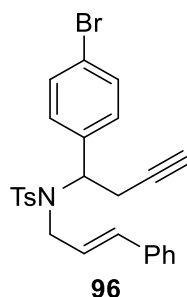


#### *N*-(1-(4-Bromphenyl)but-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**83**)



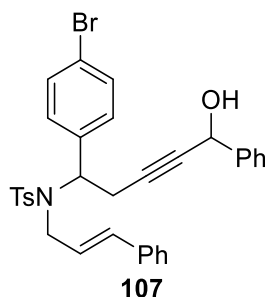
Nach **AAV 9** wurde Imin **s32** (1.69 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) mit aktiviertem Zink (393 mg, 6.00 mmol, 1.20 Äq.) und Propargylbromid (80% in PhMe, 0.83 mL, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Tosylamid **83** ohne weitere Aufreinigung erhalten.

**Ausbeute:** 1.54 g (4.07 mmol, 81%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.34 (PE/EtOAc – 2:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.61 – 7.57 (m, 2H), 7.34 – 7.30 (m, 2H), 7.21 – 7.16 (m, 2H), 7.04 – 7.00 (m, 2H), 5.23 (d,  $J = 6.6$  Hz, 1H), 4.47 (q,  $J = 6.6$  Hz, 1H), 2.67 – 2.53 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.00 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  143.6, 138.2, 137.1, 131.5, 129.5, 128.4, 127.2, 121.9, 78.6, 72.6, 55.1, 27.1, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $CDCl_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3271 (w), 3202 (w), 1597 (w), 1454 (w), 1422 (m), 1321 (w), 1305 (m), 1157 (s), 1060 (s)  $cm^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $C_{17}H_{16}BrNO_2SNa^+$ : 399.9977, gef.: 399.9970.

***N*-Cinnamyl-*N*-(1-(4-bromphenyl)but-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (96)**

Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **83** (908 mg, 2.40 mmol, 1.00 Äq.) mit Cinnamylbromid (0.53 mL, 3.60 mmol, 1.50 Äq.) und  $K_2CO_3$  (498 mg, 3.60 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und das Enin **96** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1 → 5:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.17 g (2.37 mmol, 96%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.46 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.44 – 7.40 (m, 2H), 7.33 – 7.01 (m, 9H), 6.23 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H), 5.84 (td,  $J = 15.9$  Hz, 6.7 Hz, 1H), 5.24 (dd,  $J = 9.2$  Hz, 5.9 Hz, 1H), 3.99 (dd,  $J = 16.2$  Hz, 6.2 Hz, 1H), 3.69 (dd,  $J = 16.2$  Hz, 7.2 Hz, 1H), 2.94 (ddd,  $J = 16.9$  Hz, 9.2 Hz, 2.7 Hz, 1H), 2.80 (ddd,  $J = 16.9$  Hz, 5.9 Hz, 2.7 Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 1.91 (t,  $J = 2.7$  Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  143.5, 138.1, 136.2, 136.1, 132.8, 131.6, 130.1, 129.7, 128.6, 127.9, 127.4, 126.4, 126.0, 122.3, 80.2, 71.8, 58.8, 47.0, 22.5, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $CDCl_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2887 (w), 2775 (w), 1597 (m), 1411 (w), 1403 (w), 1323 (m), 1277 (w), 1209 (m), 1159 (s), 1039 (s)  $cm^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $C_{26}H_{24}BrNO_2SNa^+$ : 516.0603, gef.: 516.0589.

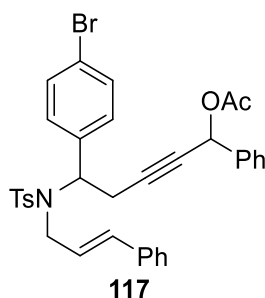
***N*-Cinnamyl-*N*-(1-(4-bromphenyl)-5-hydroxy-5-phenylpent-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (107)**

Nach **AAV 7** wurde Alkin **96** (742 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 0.98 mL, 1.58 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.21 mL, 2.10 mmol, 1.40 Äq.)

umgesetzt und Alkohol **107** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 588 mg (1.09 mmol, 59%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.28 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.42 – 7.21 (m, 12H), 7.19 – 7.14 (m, 2H), 7.10 – 7.06 (m, 2H), 6.27 – 6.20 (m, 1H), 5.96 – 5.84 (m, 1H), 5.34 – 5.28 (m, 2H), 4.70 (s<sub>br</sub>, 1H), 4.04 – 3.95 (m, 1H), 3.70 – 3.61 (m, 1H), 3.05 – 2.89 (m, 2H), 2.43 – 2.39 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.6, 140.9, 140.6, 138.0, 136.3, 136.1, 132.8, 132.7, 131.6, 130.1, 130.1, 129.7, 128.6, 128.6, 128.5, 128.3, 127.9, 127.7, 127.4, 127.0, 126.5, 126.5, 126.4, 83.8, 83.7, 83.2, 83.2, 65.4, 64.6, 64.5, 59.0, 46.9, 23.0, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3499 (m, br), 3026 (w), 2922 (w), 1598 (w), 1454 (w), 1438 (m), 1368 (m), 1221 (s), 1154 (s), 1093 (m), 1015 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>BrNO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 622.1022, gef.: 622.0975.

#### 5-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-5-(4-bromphenyl)-1-phenylpent-2-in-1-ylacetat (**117**)

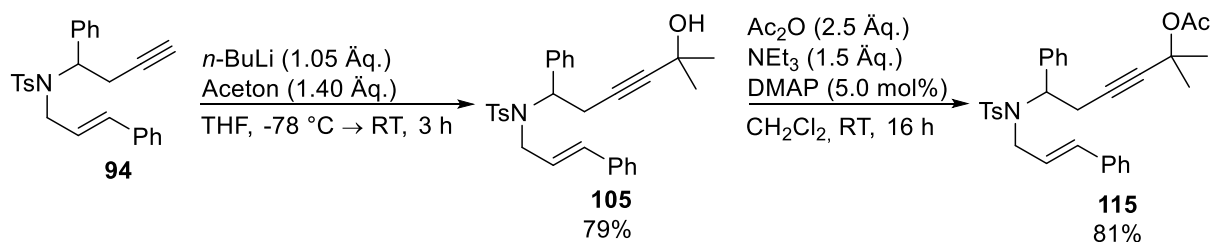


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **107** (450 mg, 749 μmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (4.6 mg, 37 μmol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.16 mL, 1.65 mmol, 2.20 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.26 mL, 1.87 mmol, 2.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **117** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

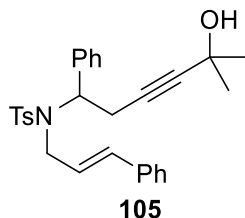
**Ausbeute:** 421 mg (654 μmol, 87%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.42 – 7.37 (m, 2H), 7.34 – 7.12 (m, 12H), 7.10 – 7.05 (m, 2H), 6.29 – 6.18 (m, 2H), 5.90 – 5.79 (m, 1H), 5.32 – 5.24 (m, 1H), 4.04 – 3.96 (m, 1H), 3.70 – 3.61 (m, 1H), 3.09 – 3.00 (m, 1H), 2.96 – 2.87 (m, 1H), 2.43 – 2.39 (m, 3H), 2.03 – 1.99 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.7, 143.5, 138.1, 138.0, 136.8, 136.1, 136.1, 135.9, 132.9, 132.8, 131.6, 130.3, 130.3, 129.7, 128.1, 128.6, 128.5, 127.9, 127.6, 127.5, 127.3, 126.4, 126.0, 83.9, 83.8, 80.4, 80.3, 65.6, 58.9, 58.8, 47.1, 23.1, 21.5, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3058 (w), 3030 (w), 2923 (w), 1736 (s), 1596 (w),

1490 (w), 1401 (w), 1367 (m), 1337 (m), 1223 (s), 1154 (s), 1073 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{BrNO}_4\text{SNa}^+$ : 664.1128, gef.: 664.1075.

### 8.2.1.12 Synthese von 6-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-2-methyl-6-phenylhex-3-in-2-ylacetat (**115**)



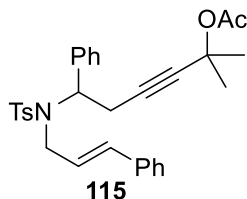
### *N*-cinnamyl-*N*-(5-hydroxy-5-methyl-1-phenylhex-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**105**)



Nach **AAV 7** wurde Alkin **94** (582 mg, 1.40 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 0.92 mL, 1.47 mmol, 1.05 Äq.) und Aceton (0.14 mL, 1.96 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt und Alkohol **105** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 588 mg (1.09 mmol, 59%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.77 – 7.72 (m, 2H), 7.32 – 7.17 (m, 12H), 6.26 (d,  $J = 16.3$  Hz, 1H), 5.99 – 5.90 (m, 1H), 5.37 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 3.98 (ddd,  $J = 16.3$  Hz, 5.6 Hz, 1.1 Hz, 1H), 3.66 (dd,  $J = 16.3$  Hz, 7.7 Hz, 1H), 2.98 – 2.86 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.41 (s, 6H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.3, 138.2, 137.4, 136.4, 132.3, 129.6, 128.5, 128.4, 128.4, 128.1, 127.7, 127.5, 126.6, 126.4, 88.6, 78.9, 65.0, 59.7, 53.4, 46.6, 31.3, 31.2, 23.0, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3454 (m, br), 3021 (w), 2918 (w), 1596 (w), 1477 (w), 1438 (m), 1368 (m), 1154 (s), 1093 (m), 1012 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 496.1917, gef.: 496.2061.

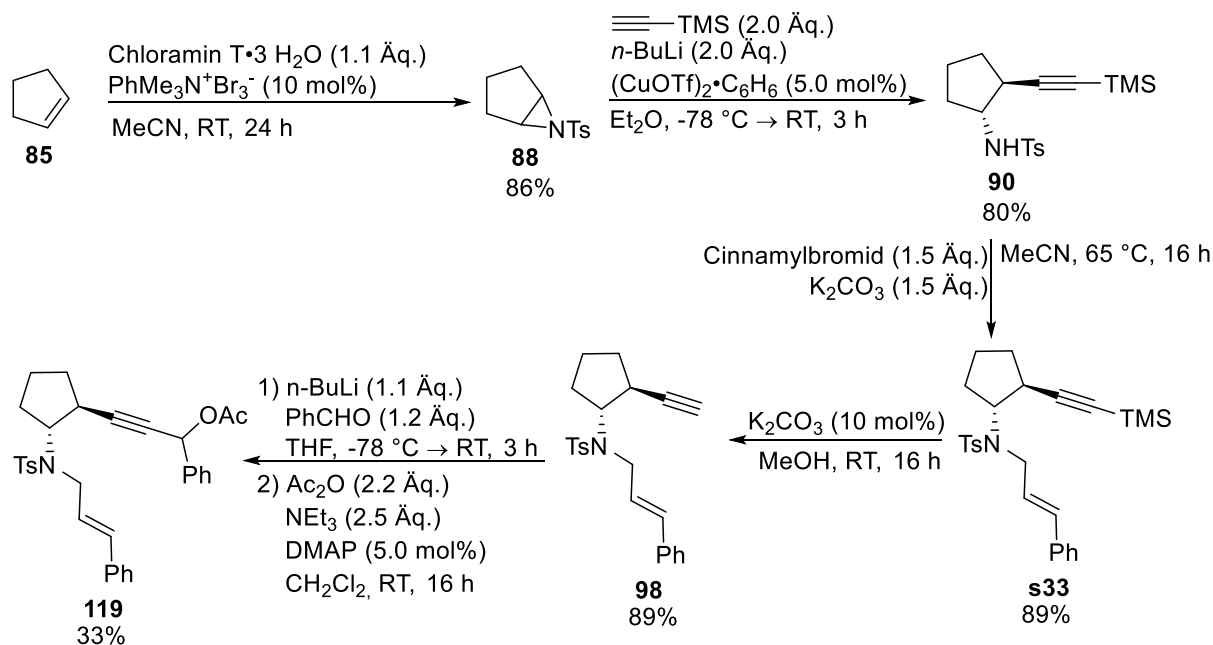


**6-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-2-methyl-6-phenylhex-3-in-2-ylacetat  
(115)**

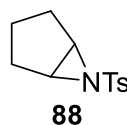
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **105** (521 mg, 1.10 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (6.7 mg, 55  $\mu$ mol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.26 mL, 2.75 mmol, 2.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.23 mL, 1.65 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **115** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 461 mg (894  $\mu$ mol, 81%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.54 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.75 – 7.71 (m, 2H), 7.30 – 7.16 (m, 12H), 6.24 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1H), 5.90 – 5.82 (m, 1H), 5.31 – 5.26 (m, 1H), 4.00 (ddd,  $J$  = 16.2 Hz, 5.8 Hz, 1.1 Hz, 1H), 3.69 (dd,  $J$  = 16.2 Hz, 7.6 Hz, 1H), 2.99 (dd,  $J$  = 16.7 Hz, 9.0 Hz, 1H), 2.87 (dd,  $J$  = 16.7 Hz, 6.1 Hz, 1H), 2.40 (s, 3H), 1.91 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 1.49 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.2, 143.2, 138.4, 137.2, 136.4, 132.5, 129.6, 128.5, 128.5, 128.2, 127.9, 127.7, 127.4, 126.5, 126.4, 84.7, 80.0, 72.2, 59.5, 47.0, 28.9, 28.8, 23.2, 21.9, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3060 (w), 3028 (w), 2985 (w), 1737 (s), 1598 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1337 (m), 1242 (s), 1155 (s), 1093 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 538.2023, gef.: 538.2060.

### 8.2.1.13 Synthese von 3-(2-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclopentyl)-1-phenylprop-2-yn-1-ylacetat (**119**)

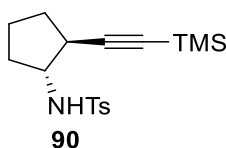


#### 6-Tosyl-6-azabicyclo[3.1.0]hexan (**88**)



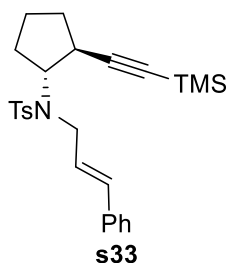
Abgewandelt von Lit.<sup>[100]</sup>: Zu einer Lösung von Cyclopenten (1.83 mL, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) und Chloramin T Trihydrat (6.20 g, 22.0 mmol, 1.10 Äq.) in MeCN (100 mL) wurde bei RT  $\text{Me}_3\text{PhNBr}_3^-$  (752 mg, 2.00 mmol, 10.0 mol%) gegeben und das Reaktionsgemisch für 24 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von EtOAc (100 mL) und demin.  $\text{H}_2\text{O}$  (140 mL) wurde die wässr. Phase mit EtOAc ( $3 \times 50 \text{ mL}$ ) extrahiert und die vereinigten org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) lieferte das gewünschte Aziridin **88**.

**Ausbeute:** 4.06 g (17.1 mmol, 86%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.83 – 7.79 (m, 2H), 7.34 – 7.30 (m, 2H), 3.33 (s, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.98 – 1.90 (m, 2H), 1.67 – 1.53 (m, 3H), 1.46 – 1.34 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  144.0, 136.1, 129.6, 127.6, 46.7, 27.0, 21.6, 19.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3028 (w), 2984 (w), 1596 (w), 1449 (w), 1403 (w), 1317 (w), 1217 (s), 1155 (s), 1093 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 260.0721, gef.: 260.0715.

**4-Methyl-N-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)cyclopentyl)benzolsulfonamid (90)**

Analog von Lit.<sup>[101]</sup>: Zu einer Lösung von *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 12.5 mL, 20.0 mmol, 2.00 Äq.) in Et<sub>2</sub>O (80 mL) wurde bei -78 °C Trimethylsilylacetylen (2.85 mL, 20.0 mmol, 2.00 Äq.) getropft und für 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden Aziridin **88** (2.37 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) und (CuOTf)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (90%, 280 mg, 500 μmol, 5.00 mol%) zugegeben und für weitere 48 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (100 mL) wurde die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 × 40 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) lieferte Tosylamid **90**.

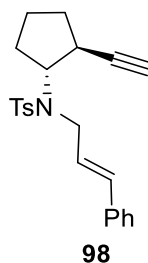
**Ausbeute:** 2.69 g (8.02 mmol, 80%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.65 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.23 – 7.19 (m, 2H), 4.58 (sbr, 1H), 3.33 – 3.25 (m, 1H), 2.42 (q, *J* = 7.8 Hz, 1H), 2.33 (s, 3H), 2.03 – 1.81 (m, 2H), 1.61 – 1.46 (m, 3H), 1.39 – 1.27 (m, 1H), 0.0 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.4, 137.1, 129.6, 127.6, 107.0, 86.4, 60.9, 38.2, 32.6, 30.7, 22.2, 21.5, 0.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3298 (w), 3221 (w), 1598 (w), 1451 (w), 1315 (m), 1251 (m), 1157 (s), 1065 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>SSiNa<sup>+</sup>: 358.1267, gef.: 358.1308.

**N-Cinnamyl-4-methyl-N-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)cyclopentyl)benzolsulfonamid (s33)**

Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **90** (2.68 g, 8.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Cinnamylbromid (1.78 mL, 12.0 mmol, 1.50 Äq.) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.66 g, 12.0 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und das Enin **s33** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1 → 5:1) erhalten.

**Ausbeute:** 3.21 g (7.10 mmol, 89%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.20 – 7.10 (m, 7H), 6.38 (dt, *J* = 16.1 Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.04 (td, *J* = 16.1 Hz, 6.2 Hz, 1H), 4.12 – 3.96 (m, 2H), 3.80 – 3.71 (m, 1H), 2.75 – 2.66 (m, 1H), 2.27 (s, 3H), 1.94 – 1.79 (m, 2H), 1.61 – 1.47 (m, 4H), 0.0 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.8, 138.2, 136.4, 131.9, 129.4, 128.4, 127.6, 127.5, 126.8, 126.4, 107.8, 85.9, 65.2, 46.7, 34.6, 31.2, 29.4, 21.7, 21.4, 0.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3047 (w), 2778 (w), 1598 (w), 1476 (w), 1365 (w), 1323 (m), 1277 (w), 1210 (m), 1161 (s), 1039 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>SSiNa<sup>+</sup>: 474.1893, gef.: 474.1888.

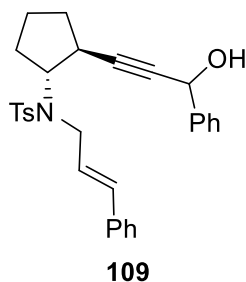
***N*-Cinnamyl-*N*-(2-ethinylcyclopentyl)-4-methylbenzolsulfonamid (98)**



Abgewandelt von Lit.<sup>[162]</sup>: Eine Suspension von **s33** (3.70 g, 8.20 mmol, 1.00 Äq.) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (113 mg, 820 μmol, 10.0 mol%) in MeOH (18 mL) wurde bei RT für 16 h gerührt. Nach Zugabe von ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (20 mL) und EtOAc (30 mL) wurde die wässr. Phase mit EtOAc (3 × 20 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte das gewünschte Enin **98** ohne zusätzliche Aufreinigung.

**Ausbeute:** 2.96 g (7.80 mmol, 95%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.81 – 7.76 (m, 2H), 7.31 – 7.21 (m, 7H), 6.53 (dt, *J* = 15.9 Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.04 (td, *J* = 15.9 Hz, 6.1 Hz, 1H), 4.26 – 4.04 (m, 2H), 3.92 (ddd, *J* = 16.6 Hz, 6.1 Hz, 1.4 Hz, 1H), 2.78– 2.70 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.02 – 1.96 (m, 1H), 1.94 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 1.91 – 1.83 (m, 1H), 1.91 – 1.83 (m, 1H), 1.71 – 1.57 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.8, 138.1, 136.4, 131.9, 129.3, 128.4, 127.5, 127.5, 126.8, 126.4, 84.5, 70.5, 65.1, 46.7, 34.5, 31.0, 29.1, 21.7, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3043 (w), 2781 (w), 1597 (w), 1471 (w), 1399 (w), 1323 (m), 1276 (w), 1210 (m), 1159 (s), 1039 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 402.1498, gef.: 402.1497.

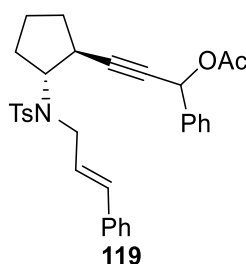
***N*-Cinnamyl-*N*-(2-(3-hydroxy-3-phenylprop-1-in-1-yl)cyclopentyl)-4-methylbenzol-sulfonamid (109)**



Nach **AAV 7** wurde Alkin **98** (814 mg, 2.14 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.47 mL, 2.36 mmol, 1.10 Äq.) und Benzaldehyd (0.26 mL, 2.57 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt und Alkohol **109** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 429 mg (884  $\mu$ mol, 40%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.48 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.78 – 7.73 (m, 2H), 7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.38 – 7.13 (m, 10H), 6.54 – 6.47 (m, 1H), 6.20 – 6.11 (m, 1H), 5.33 – 5.30 (m, 1H), 4.28 – 4.19 (m, 1H), 4.17 – 4.07 (m, 1H), 3.92 – 3.84 (m, 1H), 2.89 – 2.79 (m, 1H), 2.35 – 2.31 (m, 2H), 2.26 – 2.10 (m, 1H), 2.06 – 1.78 (m, 2H), 1.71 – 1.56 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  143.1, 143.1, 140.9, 140.9, 138.2, 136.4, 132.2, 132.2, 129.5, 128.6, 128.5, 128.5, 128.2, 127.7, 127.5, 126.8, 126.8, 126.7, 126.7, 126.4, 88.0, 88.0, 65.2, 65.2, 64.6, 64.6, 46.5, 46.5, 34.0, 30.6, 30.6, 28.6, 28.5, 21.6, 21.6, 21.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3441 (w, br), 3066 (w), 2877 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1450 (w), 1337 (m), 1276 (w), 1215 (m), 1159 (s), 1039 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 508.1917, gef.: 508.1908.

**3-(2-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclopentyl)-1-phenylprop-2-in-1-yl-acetat (119)**

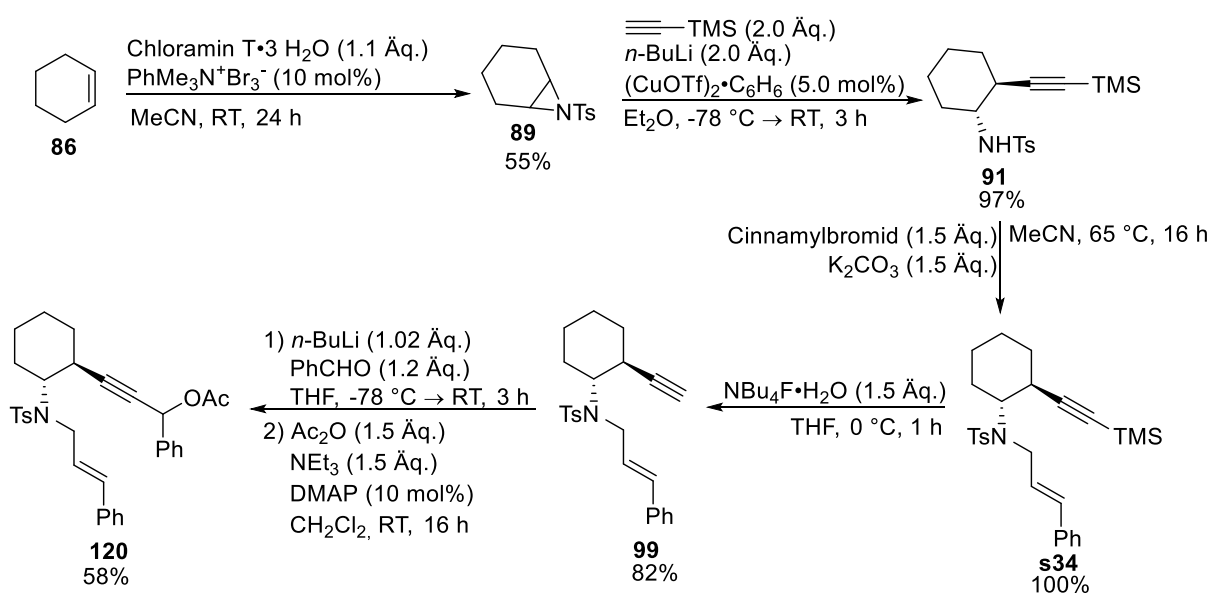


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **109** (410 mg, 844  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) mit DMAP (5.2 mg, 42  $\mu$ mol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.16 mL, 1.69 mmol, 2.00 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.24 mL, 1.69 mmol,

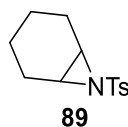
2.00 Äq.) umgesetzt und Acetat **119** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 365 mg (692  $\mu\text{mol}$ , 82%) als gelbes Öl. **R<sub>r</sub>-Wert:** 0.34 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.78 – 7.73 (m, 2H), 7.51 – 7.45 (m, 2H), 7.38 – 7.13 (m, 10H), 6.52 – 6.45 (m, 1H), 6.40 – 6.36 (m, 1H), 6.17 – 6.08 (m, 1H), 4.31 – 4.19 (m, 1H), 4.14 – 4.05 (m, 1H), 3.89 – 3.79 (m, 1H), 2.91 – 2.81 (m, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.09 – 2.05 (m, 3H), 2.04 – 1.97 (m, 1H), 1.92 – 1.83 (m, 1H), 1.71 – 1.60 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.8, 143.0, 138.1, 138.1, 137.3, 137.3, 136.4, 132.2, 132.1, 129.5, 129.5, 128.8, 128.8, 128.6, 128.5, 127.9, 127.8, 127.7, 127.5, 126.8, 126.7, 126.5, 88.8, 78.4, 78.3, 65.8, 65.1, 65.1, 46.8, 46.7, 34.0, 31.0, 30.9, 28.9, 28.9, 21.9, 21.8, 21.4, 21.2, 21.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3061 (w), 3029 (w), 2958 (w), 1735 (s), 1598 (w), 1494 (w), 1451 (w), 1368 (w), 1337 (m), 1223 (s), 1151 (s), 1091 (m), 1014 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 550.2023, gef.: 550.2016.

### Synthese von 3-(2-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclohexyl)-1-phenylprop-2-in-1-ylacetat (**120**)



### 7-Tosyl-6-azabicyclo[4.1.0]heptan (**89**)

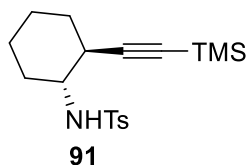


Abgewandelt von Lit.<sup>[100]</sup>: Zu einer Lösung von Cyclohexen (2.53 mL, 25.0 mmol, 1.00 Äq.) und Chloramin T Trihydrat (7.04 g, 25.0 mmol, 1.10 Äq.) in MeCN (125 mL)

wurde bei RT  $\text{Me}_3\text{PhNBr}_3^-$  (940 mg, 2.50 mmol, 10.0 mol%) gegeben und das Reaktionsgemisch für 24 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von EtOAc (100 mL) und demin.  $\text{H}_2\text{O}$  (140 mL) wurde die wässr. Phase mit EtOAc ( $3 \times 50$  mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) lieferte das gewünschte Aziridin **89**.

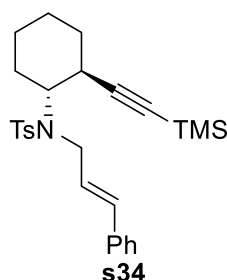
**Ausbeute:** 3.45 g (13.7 mmol, 55%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.83 – 7.79 (m, 2H), 7.34 – 7.30 (m, 2H), 3.00 – 2.94 (m, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.81 – 1.76 (m, 4H), 1.45 – 1.34 (m, 2H), 1.26 – 1.16 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  144.0, 136.0, 129.6, 127.6, 39.8, 22.8, 21.6, 19.4 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3014 (w), 2936 (m), 2849 (w), 1594 (w), 1494 (w), 1442 (w), 1317 (s), 1238 (w), 1157 (s), 1090 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI, m/z): 274.09  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (100).

#### 4-Methyl-N-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)cyclohexyl)benzolsulfonamid (**91**)



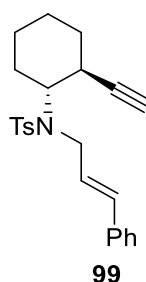
Analog von Lit.<sup>[101]</sup>: Zu einer Lösung von *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 12.5 mL, 20.0 mmol, 2.00 Äq.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (80 mL) wurde bei  $-78$  °C Trimethylsilylacetylen (2.85 mL, 20.0 mmol, 2.00 Äq.) getropft und für 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden Aziridin **89** (2.37 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) und  $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (90%, 280 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 5.00 mol%) zugegeben und für weitere 48 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (100 mL) wurde die wässr. Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 40$  mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte Tosylamid **91**.

**Ausbeute:** 3.39 g (9.70 mmol, 97%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.35 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.78 – 7.73 (m, 2H), 7.26 – 7.20 (m, 2H), 5.44 (d,  $J = 6.7$  Hz, 1H), 3.10 – 3.00 (m, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.30 – 2.22 (m, 1H), 2.00 – 1.81 (m, 3H), 1.60 – 1.48 (m, 2H), 1.40 – 1.29 (m, 1H), 1.24 – 1.07 (m, 3H), 0.00 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (Avance 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.1, 137.9, 129.4, 127.2, 84.9, 70.6, 55.8, 34.9, 32.2, 30.6, 23.6, 23.4, 21.4, 0.0 ppm. **IR** (ATR,  $\text{CHCl}_3$ )  $\nu$  3275 (w), 2935 (m), 1737 (w), 1598 (w), 1448 (m), 1331 (m), 1305 (m), 1155 (s), 1090 (s), 1033 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 300.1029, gef.: 300.1049.

***N*-Cinnamyl-4-methyl-*N*-(2-((trimethylsilyl)ethynyl)cyclohexyl)benzolsulfonamid (s34)**

Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **91** (2.10 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Cinnamylbromid (1.33 mL, 9.00 mmol, 1.50 Äq.) und  $K_2CO_3$  (1.24 g, 9.00 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und das Enin **s34** ohne weitere Aufreinigung erhalten.

**Ausbeute:** 2.79 g (6.00 mmol, 100%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.60 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.29 – 7.08 (m, 7H), 6.34 – 6.23 (m, 1H), 6.12 – 6.04 (m, 1H), 4.04 (dd,  $J = 7.8$  Hz, 0.9 Hz, 1H), 3.93 (ddd,  $J = 16.6$  Hz, 6.8 Hz, 1.2 Hz, 1H), 3.75 (ddd,  $J = 16.6$  Hz, 6.6 Hz, 1.0 Hz, 1H), 3.59 (sbr, 1H), 2.59 (sbr, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.00 – 1.93 (m, 1H), 1.72 – 1.31 (m, 6H), 0.00 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  142.7, 138.7, 136.5, 131.8, 129.3, 128.5, 127.5, 127.5, 126.7, 126.4, 108.3, 86.3, 47.1, 35.4, 33.7, 33.3, 31.8, 25.6, 25.0, 21.4, 0.0 ppm. **IR** (ATR, in  $CDCl_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3027 (w), 2936 (w), 2174 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1448 (m), 1336 (m), 1248 (m), 1154 (s), 1090 (m)  $cm^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $C_{27}H_{35}NO_2SSiNa^+$ : 488.2050, gef.: 488.2019.

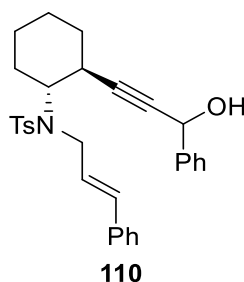
***N*-Cinnamyl-*N*-(2-ethinylcyclohexyl)-4-methylbenzolsulfonamid (99)**

Abgewandelt von Lit.<sup>[163]</sup>: Zu einer Lösung von **s34** (2.79 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (24 mL) wurde bei 0 °C  $Bu_4NF \cdot H_2O$  (2.52 g, 9.00 mmol, 1.50 Äq.) gegeben und anschließend für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von ges.  $NH_4Cl$ -Lösung (20 mL) und EtOAc (30 mL) wurde die wässr. Phase mit EtOAc (3 × 20 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1 → 7:1) lieferte das gewünschte Enin **99**.



**Ausbeute:** 1.93 g (4.90 mmol, 82%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.66 – 7.60 (m, 2H), 7.17 – 7.04 (m, 7H), 6.32 (dt, *J* = 15.9 Hz, 1.3 Hz, 1H), 6.06 (td, *J* = 15.9 Hz, 6.8 Hz, 1H), 3.88 (dt, *J* = 6.8 Hz, 1.3 Hz, 2H), 3.57 (t, *J* = 10.5 Hz, 1H), 2.43 – 2.32 (m, 1H), 2.22 (s, 3H), 1.95 – 1.89 (m, 2H), 1.72 – 1.65 (m, 2H), 1.61 – 1.13 (m, 4H), 0.98 – 0.85 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.8, 138.7, 136.6, 131.9, 129.2, 128.6, 127.7, 127.6, 126.4, 85.4, 70.2, 61.8, 34.1, 33.6, 32.3, 25.6, 25.0, 21.5, 14.2 ppm. Ein Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3304 (w), 2935 (m), 2859 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1448 (w), 1332 (s), 1150 (s), 1090 (m), 1054 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 416.1655, gef.: 416.1639.

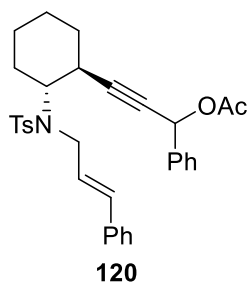
***N*-Cinnamyl-*N*-(2-(3-hydroxy-3-phenylprop-1-in-1-yl)cyclohexyl)-4-methylbenzolsulfonamid (110)**



Nach **AAV 7** wurde Alkin **99** (1.93 g, 4.90 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 3.12 mL, 5.00 mmol, 1.02 Äq.) und Benzaldehyd (0.59 mL, 5.88 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt und Alkohol **110** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.25 g (2.59 mmol, 65%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.78 – 7.73 (m, 2H), 7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.38 – 7.13 (m, 10H), 6.45 – 6.38 (m, 1H), 6.20 – 6.11 (m, 1H), 5.32 (s<sub>br</sub>, 1H), 4.08 – 3.81 (m, 3H), 2.61 (s<sub>br</sub>, 1H), 2.35 – 2.33 (m, 3H), 2.12 – 2.04 (m, 1H), 1.78 – 1.23 (m, 7H), 1.15 – 1.02 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.0, 143.0, 141.3, 141.1, 138.7, 138.6, 136.5, 136.4, 132.1, 132.1, 129.5, 129.5, 128.6, 128.4, 128.0, 128.0, 127.7, 127.7, 127.5, 127.4, 127.0, 126.8, 126.7, 126.4, 126.4, 125.7, 88.3, 83.0, 82.7, 70.3, 64.5, 64.5, 61.9, 53.4, 43.3, 35.0, 34.9, 33.2, 33.1, 31.8, 31.6, 25.7, 25.0, 21.4, 14.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3468 (m, br), 2933 (m), 2858 (w), 1494 (w), 1449 (m), 1326 (s), 1302 (s), 1149 (s), 1089 (m), 1014 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 522.2073, gef.: 522.2061.

### 3-(2-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclohexyl)-1-phenylprop-2-yn-1-yl-acetat (**120**)

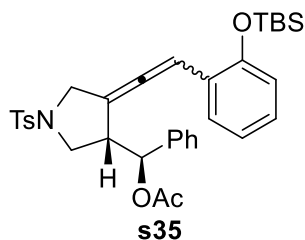


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **110** (1.25 g, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (31 mg, 0.25 mmol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.35 mL, 3.75 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.52 mL, 3.75 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **120** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.21 g (2.23 mmol, 89%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.79 – 7.73 (m, 2H), 7.51 – 7.45 (m, 2H), 7.38 – 7.13 (m, 10H), 6.45 – 6.39 (m, 1H), 6.35 – 6.29 (m, 1H), 6.22 – 6.10 (m, 1H), 4.10 – 3.99 (m, 1H), 3.92 – 3.83 (m, 1H), 3.75 (s<sub>br</sub>, 1H), 2.69 (s<sub>br</sub>, 1H), 2.35 – 2.31 (m, 1H), 2.14 – 2.04 (m, 4H), 1.83 – 1.43 (m, 5H), 1.35 – 1.22 (m, 1H), 1.14 – 1.02 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.8, 142.9, 138.6, 138.6, 137.4, 137.3, 136.5, 136.5, 132.1, 131.9, 129.4, 129.4, 128.7, 128.7, 128.5, 127.9, 127.8, 127.6, 127.6, 127.5, 127.4, 126.4, 89.0, 78.8, 65.8, 65.7, 61.9, 34.7, 34.7, 33.5, 33.5, 31.8, 31.7, 25.6, 25.6, 25.0, 21.4, 21.2, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3062 (w), 2935 (w), 1735 (s), 1598 (w), 1496 (w), 1368 (m), 1336 (m), 1224 (s), 1152 (s), 1090 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 564.2179, gef.: 564.2174.

## 8.2.2 Untersuchung des Substratspektrums

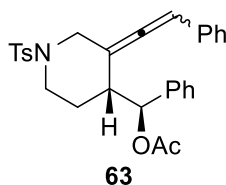
### 8.2.2.1 Synthese von (4-(2-(2-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)phenyl)vinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat (**s35**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **s23** (121 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (14.5 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Allenylpyrrolidin **s35** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren (1.5 : 1.0) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 93.2 mg (154  $\mu\text{mol}$ , 77%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.42 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.58 – 7.51 (m, 3.4H), 7.21 – 7.15 (m, 3.4H), 7.04 – 6.94 (m, 8.5H), 6.88 – 6.83 (m, 1.7H), 6.77 – 6.73 (m, 0.7H), 6.70 – 6.67 (m, 1H), 6.63 – 6.57 (m, 1.7H), 6.55 – 6.50 (m, 1.7H), 6.30 (q,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 6.06 (q,  $J = 3.8$  Hz, 0.7H), 3.85 – 3.64 (m, 3.4H), 3.38 – 3.30 (m, 1.7H), 3.25 – 3.17 (m, 3.4H), 2.28 (s, 5.1H), 1.82 (s, 2.1H), 1.73 (s, 3H), 0.82 – 0.79 (m, 1H), 1.14 – 1.02 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  198.4, 197.9, 169.5, 169.5, 152.3, 152.3, 143.9, 143.9, 138.3, 138.2, 133.1, 133.0, 129.8, 129.8, 128.4, 128.4, 128.3, 128.2, 128.2, 128.0, 127.9, 126.9, 126.8, 124.1, 124.1, 121.2, 119.3, 119.2, 102.0, 101.7, 94.3, 94.0, 75.7, 75.6, 50.2, 50.1, 50.0, 49.8, 47.5, 47.1, 25.8, 25.8, 21.6, 21.0, 18.3, 18.3, –4.2, –4.2, –4.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3064 (w), 2955 (w), 2930 (w), 1744 (m), 1598 (w), 1491 (w), 1347 (m), 1253 (s), 1225 (s), 1162 (s), 1092 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{NO}_5\text{SSiNa}^+$ : 626.2367, gef.: 626.2310.

### 8.2.2.2 Synthese von Phenyl-(3-(2-phenylvinyliden)-1-tosylpiperidin-4-yl)methylacetat (**63**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **62** (97.5 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (14.5 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Allenylpiperidin **63** als Gemisch von Diastereomeren (1.7 : 1.0) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert, welches per HPLC (PE/EtOAc – 4:1) getrennt wurde.

**Ausbeute:** 45 mg (93  $\mu\text{mol}$ , 47%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.42 (PE/EtOAc – 5:1).

#### HPLC Fraktion 1:

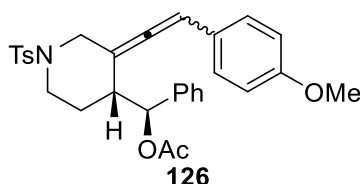
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.66 – 7.64 (m, 2H), 7.31 – 7.29 (m, 2H), 7.28 – 7.23 (m, 5H), 7.22 – 7.14 (m, 5H), 6.18 (t,  $J = 3.0$  Hz, 1H), 5.91 (d,  $J = 4.2$  Hz, 1H), 4.18 (d,  $J = 12.1$  Hz, 1H), 3.78 – 3.73 (m, 1H), 3.21 (dd,  $J = 12.1$  Hz, 2.7 Hz, 1H), 2.50 (dt,

$J = 12.7$  Hz, 3.0 Hz, 1H), 2.44 – 2.39 (m, 4H), 2.02 – 1.94 (m, 1H), 1.80 – 1.74 (m, 1H), 1.53 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  200.8, 170.0, 143.8, 139.5, 133.7, 133.4, 129.9, 128.8, 128.7, 128.0, 128.0, 127.5, 127.4, 126.2, 101.2, 97.6, 74.8, 49.7, 46.0, 44.3, 25.3, 21.8, 20.4 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3031 (w), 2931 (w), 1736 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1337 (w), 1230 (m), 1161 (s), 1092 (s), 1018 (m). **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 510.1710, gef.: 510.1699.

#### HPLC Fraktion 2:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.67 – 7.65 (m, 2H), 7.35 – 7.31 (m, 2H), 7.19 – 7.08 (m, 8H), 6.89 – 6.85 (m, 2H), 6.04 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 5.77 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 4.09 (d,  $J = 12.4$  Hz, 1H), 3.78 – 3.73 (m, 1H), 3.31 (dd,  $J = 12.4$  Hz, 2.1 Hz, 1H), 2.76 – 2.63 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 1.97 – 1.90 (m, 1H), 1.80 – 1.71 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  201.4, 169.9, 143.8, 138.7, 133.6, 130.0, 128.5, 128.5, 128.0, 127.9, 127.4, 127.3, 127.0, 100.1, 97.3, 75.8, 50.0, 45.6, 43.7, 26.6, 21.7, 21.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3032 (w), 2929 (w), 1736 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1459 (w), 1337 (w), 1230 (m), 1161 (s), 1092 (s), 1016 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 510.1710, gef.: 510.1700.

#### 8.2.2.3 Synthese von (3-(2-(4-Methoxyphenyl)vinyliden)-1-tosylpiperidin-4-yl)(phenyl)methylacetat (**126**)

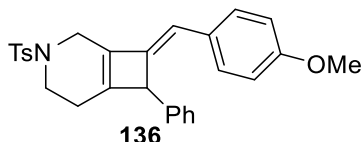


Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **122** (104 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (14.5 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Allenylpiperidin **126** als reines Isomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1  $\rightarrow$  3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 22.1 mg (42.7  $\mu\text{mol}$ , 21%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.12 (PE/EtOAc – 3:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.67 – 7.63 (m, 2H), 7.35 – 7.21 (m, 5H), 7.19 – 7.13 (m, 2H), 7.10 – 7.06 (m, 2H), 6.84 – 6.80 (m, 2H), 6.14 (t,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 5.91 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 4.16 (d,  $J = 12.1$  Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.78 – 3.72 (m, 1H), 3.20 (dd,  $J = 12.1$  Hz, 2.7 Hz, 1H), 2.56 – 2.47 (m, 1H), 2.45 – 2.37 (m, 4H), 2.01 – 1.90 (m, 1H), 1.80 – 1.72 (m, 1H), 1.58 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  200.2, 169.8, 159.1, 143.7, 139.5,

133.3, 129.7, 128.4, 128.4, 127.8, 127.8, 126.1, 126.0, 114.2, 100.9, 96.9, 74.7, 55.3, 49.7, 45.7, 44.4, 25.2, 21.5, 20.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3031 (w), 2931 (w), 2838 (w), 1736 (s), 1606 (m), 1510 (s), 1442 (w), 1372 (w), 1347 (m), 1233 (s), 1163 (s), 1092 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>5</sub>SNa<sup>+</sup>: 540.1815, gef.: 540.1798.

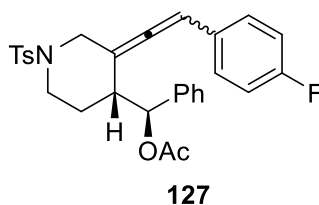
#### 8.2.2.4 Synthese von 8-(4-Methoxybenzyliden)-7-phenyl-3-tosyl-3-azabicyclo[4.2.0]-oct-1-en (136)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **122** (104 mg, 200  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) mit [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (14.5 mg, 20.0  $\mu$ mol, 10.0 mol%) umgesetzt und **136** als reines Isomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1  $\rightarrow$  3:1) isoliert. (Hinweis: **136** zersetzt sich mit der Zeit an Luft.)

**Ausbeute:** 32.9 mg (71.9  $\mu$ mol, 36%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.28 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.72 – 7.68 (m, 2H), 7.33 – 7.29 (m, 3H), 7.21 – 7.15 (m, 2H), 7.08 – 7.04 (m, 2H), 6.94 – 6.90 (m, 2H), 6.78 – 6.73 (m, 2H), 5.73 (t, *J* = 4.3 Hz, 1H), 4.58 (s, 1H), 3.93 (s, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.20 – 3.06 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.23 – 2.06 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  158.3, 149.0, 147.7, 143.5, 142.6, 133.7, 132.6, 129.7, 128.4, 128.4, 127.7, 126.9, 126.4, 125.7, 124.6, 123.6, 121.1, 114.3, 55.2, 55.0, 45.4, 42.4, 25.6, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3027 (w), 2927 (w), 2851 (w), 1598 (w), 1484 (w), 1372 (w), 1347 (m), 1218 (s), 1161 (s), 1092 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 480.1603, gef.: 480.1597.

#### 8.2.2.5 (3-(2-(4-Fluorphenyl)vinyliden)-1-tosylpiperidin-4-yl)(phenyl)methylacetat (127)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **121** (102 mg, 200  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) mit [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (14.5 mg, 20.0  $\mu$ mol, 10.0 mol%) umgesetzt und

Allenylpiperidin **127** als Gemisch von Diastereomeren (2.4 : 1.0) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 3:1) isoliert, welches per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) getrennt wurde.

**Ausbeute:** 66 mg (129  $\mu\text{mol}$ , 65%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.15 (PE/EtOAc – 3:1).

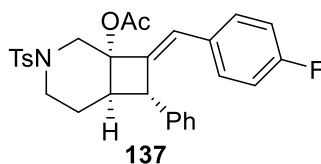
#### HPLC Fraktion 1:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.67 – 7.63 (m, 2H), 7.35 – 7.22 (m, 5H), 7.19 – 7.07 (m, 4H), 7.00 – 6.93 (m, 2H), 6.15 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 5.91 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H), 4.15 (d,  $J = 12.3$  Hz, 1H), 3.78 – 3.70 (m, 1H), 3.23 (dd,  $J = 12.1$  Hz, 2.3 Hz, 1H), 2.59 – 2.50 (m, 1H), 2.47 – 2.40 (m, 4H), 2.02 – 1.91 (m, 1H), 1.82 – 1.75 (m, 1H), 1.58 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  200.5 (d,  $J = 2.4$  Hz), 169.7, 162.1 (d,  $J = 247$  Hz), 143.8, 139.3, 133.2, 129.7, 129.7 (d,  $J = 3.4$  Hz), 128.7 (d,  $J = 7.6$  Hz), 128.5, 127.9, 127.7, 126.1, 115.6 (d,  $J = 21.7$  Hz), 101.3, 96.4, 74.6, 49.5, 45.6, 44.3, 25.2, 21.5, 20.4 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –114.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3032 (w), 2930 (w), 1737 (s), 1599 (s), 1507 (m), 1347 (m), 1304 (w), 1227 (s), 1164 (s), 1092 (w), 1070 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>FNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 528.1615, gef.: 528.1588.

#### HPLC Fraktion 2:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.67 – 7.63 (m, 2H), 7.35 – 7.22 (m, 5H), 7.19 – 7.07 (m, 4H), 7.00 – 6.93 (m, 2H), 6.15 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 5.91 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H), 4.15 (d,  $J = 12.3$  Hz, 1H), 3.78 – 3.70 (m, 1H), 3.23 (dd,  $J = 12.1$  Hz, 2.3 Hz, 1H), 2.59 – 2.50 (m, 1H), 2.47 – 2.40 (m, 4H), 2.02 – 1.91 (m, 1H), 1.82 – 1.75 (m, 1H), 1.58 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  201.0 (d,  $J = 2.4$  Hz), 169.7, 161.9 (d,  $J = 247$  Hz), 143.7, 138.5, 133.6, 129.7, 129.4 (d,  $J = 3.5$  Hz), 128.3 (d,  $J = 7.5$  Hz), 128.3, 127.9, 127.8, 127.4, 115.3 (d,  $J = 22.1$  Hz), 100.4, 96.5, 75.6, 49.9, 45.6, 43.5, 26.8, 21.6, 21.0 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –114.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3034 (w), 2928 (w), 2855 (w), 1736 (s), 1599 (m), 1508 (m), 1346 (m), 1228 (s), 1157 (s), 1091 (m), 1020 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>FNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 528.1615, gef.: 528.1589.

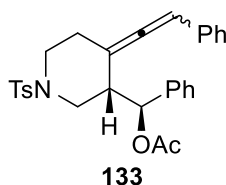
#### 8.2.2.6 8-((*E*)-4-Fluorbenzyliden)-7-phenyl-3-tosyl-3-azabicyclo[4.2.0]octan-1-yl-acetat (**137**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **121** (102 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (14.5 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und **137** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1  $\rightarrow$  3:1) und zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 9.0 mg (18  $\mu\text{mol}$ , 9%) als farbloser kristalliner Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.16 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.70 – 7.63 (m, 2H), 7.28 – 7.23 (m, 3H), 7.20 – 7.10 (m, 4H), 6.96 – 6.90 (m, 2H), 6.79 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 6.74 – 6.67 (m, 2H), 3.90 – 3.81 (m, 2H), 3.49 (d,  $J = 13.0$  Hz, 1H), 3.47 – 3.39 (m, 1H), 3.30 – 3.21 (m, 1H), 2.86 – 2.81 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.28 – 2.18 (m, 1H), 2.08 (s, 3H), 1.85 – 1.77 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  170.3, 161.9 (d,  $J = 248$  Hz), 143.5, 140.4 (d,  $J = 2.2$  Hz), 139.9, 134.7, 130.9 (d,  $J = 3.0$  Hz), 130.5 (d,  $J = 8.7$  Hz), 129.7, 128.6, 127.5 (d,  $J = 12.4$  Hz), 126.8, 126.1, 114.7 (d,  $J = 21.7$  Hz), 79.9, 48.6, 48.1, 46.9, 41.7, 22.9, 21.7, 21.5 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –114.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2923 (m), 2853 (w), 1735 (s), 1600 (w), 1508 (m), 1340 (w), 1237 (s), 1158 (s), 1094 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 528.1615, gef.: 528.1598.

### 8.2.2.7 Synthese von Phenyl(4-(2-phenylvinylidene)-1-tosylpiperidin-3-yl)methylacetat (**133**)

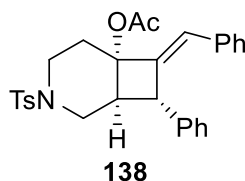


Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **123** (99.5 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (14.5 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Allenylpiperidin **133** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren (4.3 : 1.0) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1  $\rightarrow$  3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 42 mg (84  $\mu\text{mol}$ , 42%) als farbloser kristalliner Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.71 – 7.64 (m, 2.5H), 7.38 – 7.30 (m, 7.4H), 7.24 – 7.06 (m, 5.0H), 6.86 – 6.83 (m, 0.5H), 6.61 – 6.54 (m, 2.0H), 6.05 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1.0H), 5.93 (s<sub>br</sub>, 1.0H), 5.88 (d,  $J = 10.1$  Hz, 0.24H), 5.70 (q,  $J = 1.8$  Hz, 0.24H), 3.71 (dd,  $J = 11.6$  Hz, 5.8 Hz, 1.0H), 3.52 – 3.45 (m, 1.0H), 3.40 – 3.28 (m, 0.5H), 3.23 – 3.18 (m, 0.5H), 3.07 – 2.94 (m, 2.2H), 2.90 – 2.55 (m, 1.0H), 2.48 – 2.43 (m, 3.7H), 2.37 – 2.23 (m, 1.4H), 2.06 (s, 0.7H), 1.89 (s, 3.0H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  201.4, 201.1, 169.9, 169.7, 143.7, 143.6, 139.0, 138.5, 134.0, 133.8, 133.8, 129.8, 129.8, 128.8,

128.4, 128.4, 128.3, 128.3, 128.0, 127.7, 127.7, 127.1, 127.0, 126.9, 126.8, 126.7, 101.2, 100.9, 95.3, 95.2, 74.3, 73.8, 48.3, 47.8, 47.4, 47.2, 45.1, 44.5, 29.5, 29.1, 21.6, 21.1, 20.8 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3032 (w), 2923 (w), 2851 (w), 1741 (s), 1597 (w), 1460 (m), 1338 (m), 1227 (s), 1163 (s), 1090 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 510.1710, gef.: 510.1710.

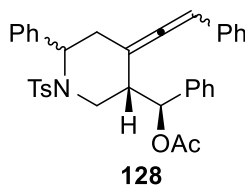
### 8.2.2.8 Synthese von 8-((*E*)-Benzyliden)-7-phenyl-3-tosyl-3-azabicyclo[4.2.0]octan-1-ylacetat (**138**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **123** (99.5 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (14.5 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und **138** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1  $\rightarrow$  3:1) und zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 13 mg (27  $\mu\text{mol}$ , 13%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 7.19 – 7.08 (m, 5H), 7.07 – 6.96 (m, 5H), 6.74 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 4.11 (dd,  $J = 7.5$  Hz, 2.7 Hz, 1H), 3.70 – 3.58 (m, 2H), 3.21 (dd,  $J = 12.4$  Hz, 4.2 Hz, 1H), 3.16 – 3.09 (m, 1H), 2.78 – 2.73 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.41 – 2.29 (m, 2H), 2.05 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  170.2, 143.5, 142.0, 139.5, 134.7, 134.6, 129.8, 128.8, 128.5, 127.8, 127.7, 127.4, 127.2, 126.7, 125.3, 78.3, 49.9, 46.8, 44.3, 42.3, 32.5, 21.7, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3027 (w), 2927 (w), 1733 (s), 1598 (w), 1493 (w), 1449 (w), 1348 (w), 1335 (w), 1229 (s), 1184 (w), 1161 (s), 1028 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 510.1710, gef.: 510.1712.

### 8.2.2.9 Synthese von Phenyl-(6-phenyl-4-(2-phenylvinyliden)-1-tosylpiperidin-3-yl)-methylacetat (**128**)



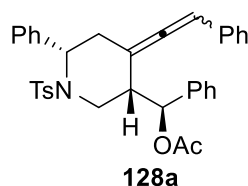
Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **114** (282 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und



Allenylpiperidin **128** als Gemisch von Diastereomeren (8.1 : 5.2 : 1.5 : 1.0) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 5:1) isoliert, welches partiell per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) getrennt werden konnte.

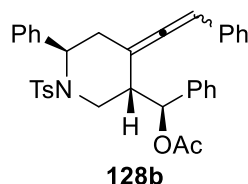
**Ausbeute:** 217 mg (385  $\mu$ mol, 77%) **128a** als kristalliner Feststoff, **128b** als farbloses Öl.  
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 5:1).

**HPLC Fraktion 1 (*dr* = 1.0 : 0.6):**



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.73 – 7.69 (m, 1.2H), 7.50 – 7.41 (m, 4H), 7.38 – 7.26 (m, 9.2H), 7.22 – 7.17 (m, 2H), 7.12 – 7.03 (m, 9.6H), 6.80 – 6.72 (m, 3.2H), 6.03 (t, *J* = 3.8 Hz, 1H), 5.99 (t, *J* = 3.0 Hz, 0.6H), 5.73 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 5.66 (d, *J* = 8.3 Hz, 0.6H), 5.54 – 5.51 (m, 1H), 5.41 – 5.37 (m, 0.6H), 4.10 – 4.04 (m, 0.6H), 3.92 (dd, *J* = 14.3 Hz, 4.1 Hz, 1H), 3.33 – 3.25 (m, 1H), 3.07 – 2.93 (m, 1.6H), 2.86 – 2.77 (m, 1.2H), 2.60 – 2.48 (m, 1.2H), 2.47 (s, 1.8H), 2.44 (s, 3H), 2.29 – 2.22 (m, 1H), 1.99 (s, 1.8H), 1.39 (s, 3H) ppm.  
**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  202.1, 200.8, 169.7, 169.4, 143.5, 143.3, 139.0, 138.8, 138.3, 138.1, 138.0, 137.9, 133.7, 133.7, 129.9, 129.9, 128.9, 128.5, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.0, 127.9, 127.6, 127.4, 127.2, 127.2, 127.1, 127.0, 127.0, 126.9, 126.8, 125.9, 100.8, 100.2, 97.0, 75.2, 74.3, 56.2, 55.6, 43.5, 43.5, 42.9, 42.1, 33.7, 33.6, 21.6, 21.6, 21.0, 20.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3089 (w), 2944 (w), 2851 (w), 1739 (s), 1596 (w), 1461 (m), 1338 (m), 1227 (m), 1163 (s), 1090 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>35</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 586.2023, gef.: 586.2021.

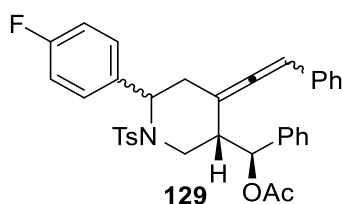
**HPLC Fraktion 2 (*dr* = 1.0 : 0.67):**



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.73 – 7.69 (m, 1.3H), 7.64 – 7.61 (m, 2H), 7.38 – 7.13 (m, 20.8H), 7.09 – 6.83 (m, 6.7H), 6.68 – 6.64 (m, 1.3H), 6.30 – 6.26 (m, 2H), 5.96 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 5.83 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 5.75 (d, *J* = 10.3 Hz, 0.7H), 5.66 (d, *J* = 8.3 Hz, 0.6H), 5.39 – 5.30 (m, 2.4H), 4.32 – 4.19 (m, 1.7H), 3.50 – 3.33 (m, 1.7H), 3.04 – 2.95 (m,

1H), 2.90 – 2.63 (m, 4.4H), 2.43 (s, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.07 (s, 2H), 2.04 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  204.0, 203.8, 169.7, 143.5, 143.3, 139.3, 139.1, 138.3, 138.3, 137.3, 137.3, 133.8, 133.5, 129.7, 129.6, 128.8, 128.6, 128.5, 128.3, 128.3, 128.3, 128.1, 128.0, 127.7, 127.4, 127.3, 127.2, 127.2, 127.0, 126.8, 97.8, 96.8, 94.2, 93.7, 74.7, 74.2, 56.1, 55.5, 45.0, 44.1, 42.3, 41.7, 32.1, 32.1, 21.5, 21.5, 21.1 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3054 (w), 2943 (w), 2851 (w), 1741 (s), 1598 (w), 1488 (w), 1337 (w), 1227 (m), 1163 (s), 1090 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 586.2023, gef.: 586.2014.

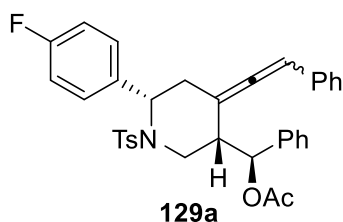
### 8.2.2.10 Synthese von (6-(4-Fluorphenyl)-4-(2-phenylvinyliden)-1-tosylpiperidin-3-yl)-(phenyl)methylacetat (**129**)



Nach AAV **11** wurde Eninacetat **116** (116 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (14.5 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Allenylpiperidin **129** als Gemisch von Diastereomeren (7.1 : 4.2 : 1.9 : 1.0) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1  $\rightarrow$  5:1) isoliert, welches partiell per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) getrennt werden konnte.

**Ausbeute:** 90.2 mg (156  $\mu\text{mol}$ , 78%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.56 (PE/EtOAc – 4:1).

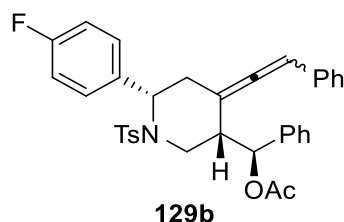
#### HPLC Fraktion 1:



$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.72 – 7.68 (m, 2H), 7.35 – 7.30 (m, 4H), 7.13 – 6.99 (m, 10H), 6.76 – 6.72 (m, 2H), 6.00 (t,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 5.66 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 5.36 (sbr, 1H), 4.07 (dd,  $J = 14.7$  Hz, 4.0 Hz, 1H), 3.03 – 2.96 (m, 1H), 2.81 – 2.72 (m, 2H), 2.57 – 2.51 (m, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.00 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  202.0, 169.7, 162.1 (d,  $J = 246$  Hz), 143.7, 137.9, 137.9, 134.5 (d,  $J = 3.0$  Hz), 133.6, 130.0, 129.2 (d,  $J = 7.5$  Hz), 128.3, 128.3, 128.0, 127.6, 127.1, 127.1, 126.8, 115.3 (d,  $J = 20.6$  Hz), 100.0, 97.1, 75.1, 55.6, 43.4, 42.9, 33.8, 21.6, 21.0 ppm.  $^{19}\text{F}$ -NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –115.2

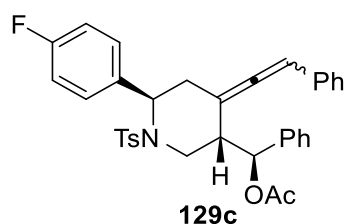
ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3063 (w), 2954 (w), 2923 (w), 1737 (s), 1599 (w), 1509 (w), 1342 (m), 1225 (s), 1158 (s), 1090 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 604.1928, gef.: 604.1898.

### HPLC Fraktion 2:



**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.72 – 7.68 (m, 2H), 7.35 – 7.30 (m, 4H), 7.13 – 6.99 (m, 10H), 6.76 – 6.72 (m, 2H), 6.00 (t,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 5.66 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 5.36 (s<sub>br</sub>, 1H), 4.07 (dd,  $J = 14.7$  Hz, 4.0 Hz, 1H), 3.03 – 2.96 (m, 1H), 2.81 – 2.72 (m, 2H), 2.57 – 2.51 (m, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.00 (s, 3H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  200.7, 169.5, 162.1 (d,  $J = 248$  Hz), 143.5, 138.9, 138.0, 133.9 (d,  $J = 3.5$  Hz), 133.5, 130.0, 129.1 (d,  $J = 8.0$  Hz), 128.5, 128.5, 128.1, 127.3, 127.0, 126.8, 125.8, 115.7 (d,  $J = 21.0$  Hz), 100.7, 97.1, 74.2, 55.1, 43.5, 42.0, 33.6, 21.5, 20.3 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -115.7 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3058 (w), 2943 (w), 2931 (w), 2851 (w), 1737 (s), 1598 (w), 1486 (w), 1337 (w), 1227 (m), 1163 (s), 1089 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 604.1928, gef.: 604.1908.

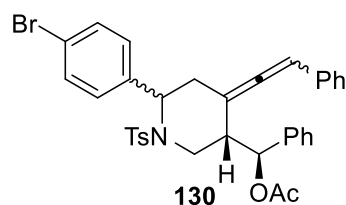
### HPLC Fraktion 3 ( $dr = 1.0 : 0.9$ ):



**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.65 – 7.61 (m, 2H), 7.47 – 7.44 (m, 1.8H), 7.42 – 7.39 (m, 1.8H), 7.37 – 7.29 (m, 8.5H), 7.25 – 7.19 (m, 3.8H), 7.18 – 7.10 (m, 5.7H), 7.09 – 7.00 (m, 6.6H), 6.93 – 6.88 (m, 2H), 6.82 – 6.80 (m, 1.8H), 6.30 – 6.26 (m, 2H), 6.05 (t,  $J = 3.2$  Hz, 0.9H), 5.92 (d,  $J = 10.7$  Hz, 1H), 5.85 (d,  $J = 3.7$  Hz, 1H), 5.73 (d,  $J = 3.7$  Hz, 0.9H), 5.49 (d,  $J = 5.2$  Hz, 0.9H), 5.32 (d,  $J = 5.1$  Hz, 1H), 4.27 (d,  $J = 13.1$  Hz, 1H), 3.92 (dd,  $J = 14.1$  Hz, 3.8 Hz, 0.9H), 3.33 (dd,  $J = 13.2$  Hz, 3.4 Hz, 0.9H), 3.25 (dd,  $J = 13.8$  Hz, 11.5 Hz, 0.9H), 3.01 – 2.96 (m, 1H), 2.92 – 2.85 (m, 1.9H), 2.63 – 2.59 (m, 1H), 2.49 – 2.44 (m, 3.6H), 2.41 (s, 3H), 2.24 – 2.19 (m, 1H), 2.03 (s, 3H), 1.44 (s, 2.7H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**

(101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  203.7, 200.7, 169.7, 169.5, 162.0 (d,  $J = 247$  Hz), 162.0 (d,  $J = 247$  Hz), 143.5, 139.2, 138.9, 138.0, 134.1 (d,  $J = 3.5$  Hz), 133.9 (d,  $J = 3.5$  Hz), 133.5, 133.3, 130.0, 129.6, 129.4 (d,  $J = 7.3$  Hz), 129.1 (d,  $J = 7.4$  Hz), 128.9, 128.5, 128.5, 128.3, 128.1, 127.3, 127.3, 127.3, 127.0, 126.9, 126.8, 125.8, 115.7 (d,  $J = 21.8$  Hz), 115.1 (d,  $J = 21.7$  Hz), 100.6, 97.6, 97.1, 94.3, 74.2, 74.2, 55.5, 55.1, 44.9, 43.5, 42.2, 42.0, 33.6, 32.2, 21.6, 21.5, 21.1, 20.3 ppm. <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -115.0, -115.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3060 (w), 2987 (w), 2932 (w), 1736 (s), 1597 (w), 1509 (w), 1345 (w), 1306 (w), 1225 (s), 1157 (s), 1045 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>35</sub>H<sub>33</sub>FNO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 582.2109, gef.: 582.2075.

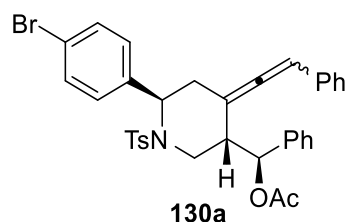
### 8.2.2.11 Synthese von (6-(4-Bromphenyl)-4-(2-phenylvinyliden)-1-tosylpiperidin-3-yl)-(phenyl)methylacetat (**130**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **117** (129 mg, 200  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) mit [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (14.5 mg, 20.0  $\mu$ mol, 10.0 mol%) umgesetzt und Allenylpiperidin **130** als Gemisch von Diastereomeren (3.2 : 1.8 : 1.0) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1  $\rightarrow$  5:1) isoliert, welches partiell per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) getrennt werden konnte. (Hinweis: Das vierte Diastereomer wurde nur in Spuren gebildet.)

**Ausbeute:** 84.8 mg (132  $\mu$ mol, 66%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.36 (PE/EtOAc – 5:1).

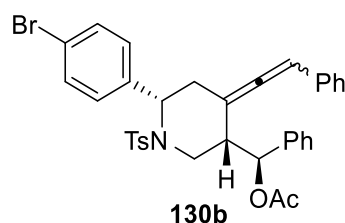
**HPLC Fraktion 1 (dr = 1.0 : 0.32):**



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.65 – 7.62 (m, 0.6H), 7.47 – 7.44 (m, 4H), 7.37 – 7.27 (m, 7.9H), 7.24 – 7.00 (m, 9.2H), 6.77 – 6.74 (m, 2H), 6.27 (d,  $J = 7.1$  Hz, 0.6H), 6.03 (t,  $J = 3.4$  Hz, 1H), 5.92 (d,  $J = 10.7$  Hz, 0.3H), 5.83 (d,  $J = 3.7$  Hz, 0.3H), 5.72 (d,  $J = 3.7$  Hz, 1H), 5.47 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1H), 5.28 (d,  $J = 5.2$  Hz, 0.3H), 4.29 (d,  $J = 13.1$  Hz, 0.3H), 3.93

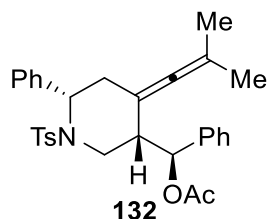
(dd,  $J = 14.5$  Hz, 4.3 Hz, 1H), 3.34 – 3.21 (m, 1.3H), 3.00 – 2.84 (m, 1.6H), 2.64 – 2.60 (m, 0.3H), 2.49 – 2.41 (m, 5.3H), 2.23 – 2.17 (m, 1H), 1.59 (s, 0.9H), 1.42 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  203.7, 200.7, 169.7, 169.5, 143.6, 143.5, 139.1, 138.9, 137.9, 137.3, 137.1, 133.3, 133.3, 132.1, 131.4, 130.0, 129.7, 129.4, 129.1, 129.0, 128.5, 128.5, 128.3, 128.1, 127.4, 127.3, 127.2, 127.0, 126.9, 126.8, 125.8, 121.5, 121.4, 100.5, 97.4, 97.1, 94.4, 74.2, 55.7, 55.3, 44.9, 43.5, 42.3, 42.1, 33.7, 32.0, 21.6, 21.6, 21.1, 20.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3062 (w), 3032 (w), 2921 (w), 1737 (s), 1597 (w), 1489 (w), 1369 (w), 1342 (w), 1229 (s), 1155 (s), 1010 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{BrNO}_4\text{SNa}^+$ : 664.1128, gef.: 664.1096.

### HPLC Fraktion 2:



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.72 – 7.69 (m, 2H), 7.47 – 7.43 (m, 2H), 7.35 – 7.30 (m, 2H), 7.24 – 7.20 (m, 2H), 7.12 – 7.04 (m, 8H), 6.78 – 6.71 (m, 2H), 5.99 (t,  $J = 3.5$  Hz, 1H), 5.66 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 5.32 (s<sub>br</sub>, 1H), 4.07 (dd,  $J = 14.7$  Hz, 4.3 Hz, 1H), 3.03 – 2.96 (m, 1H), 2.81 – 2.72 (m, 2H), 2.57 – 2.51 (m, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.00 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  202.0, 169.7, 143.7, 137.8, 137.8, 133.5, 131.8, 130.0, 129.2, 128.4, 128.3, 128.0, 127.6, 127.1, 126.8, 121.5, 99.9, 97.2, 75.1, 55.8, 43.6, 42.9, 33.6, 21.7, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3062 (w), 3032 (w), 2923 (w), 1743 (s), 1597 (w), 1489 (w), 1341 (w), 1227 (s), 1156 (s), 1090 (w), 1010 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{BrNO}_4\text{SNa}^+$ : 664.1128, gef.: 664.1107.

### 8.2.2.12 Synthese von (4-(2-Methylprop-1-en-1-yliden)-6-phenyl-1-tosylpiperidin-3-yl)(phenyl)methylacetat (132)

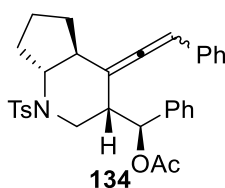


Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **115** (103 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (14.5 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und

Allenylpiperidin **132** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 5:1) und zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 13 mg (25  $\mu\text{mol}$ , 13%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.64 – 7.60 (m, 2H), 7.42 – 7.38 (m, 2H), 7.33 – 7.21 (m, 8H), 7.12 – 7.08 (m, 2H), 5.59 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 5.35 (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H), 3.93 (dd,  $J = 14.1$  Hz, 5.1 Hz, 1H), 3.00 – 2.92 (m, 1H), 2.68 (dd,  $J = 14.1$  Hz, 2.8 Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.43 – 2.33 (m, 2H), 1.97 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.26 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  198.6, 169.7, 143.2, 138.9, 138.9, 138.3, 129.8, 128.3, 128.3, 127.9, 127.7, 127.2, 127.1, 127.0, 98.2, 94.0, 75.2, 55.7, 43.0, 42.3, 33.8, 21.6, 21.0, 20.3, 20.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3063 (w), 2976 (w), 2908 (w), 1737 (s), 1598 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1341 (m), 1228 (s), 1155 (s), 1090 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 538.2023, gef.: 538.2024.

### 8.2.2.13 Synthese von Phenyl-(4-(2-phenylvinyliden)-1-tosyloctahydro-1H-cyclopenta[b]pyridin-3-yl)methylacetat (**134**)

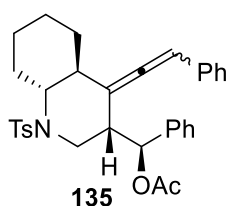


Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **119** (264 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Allenylpiperidin **134** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 5:1) und zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) als Gemisch von nicht-trennbaren Diastereomeren (1.4 : 1.0) isoliert.

**Ausbeute:** 221 mg (419  $\mu\text{mol}$ , 84%) als farbloser kristalliner Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.38 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.73 – 7.68 (m, 3.7H), 7.38 – 7.26 (m, 13.0H), 7.21 – 7.18 (m, 1.7H), 7.15 – 7.11 (m, 1H), 7.06 – 6.99 (m, 4.7H), 6.30 – 6.28 (m, 1.8H), 6.15 (d,  $J = 11.0$  Hz, 1H), 6.00 (d,  $J = 9.7$  Hz, 0.8H), 5.95 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 5.34 (d,  $J = 4.5$  Hz, 0.8H), 4.41 – 4.34 (m, 1.8H), 3.02 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H), 2.89 (d,  $J = 10.0$  Hz, 0.8H), 2.79 (dd,  $J = 12.0$  Hz, 3.0 Hz, 0.8H), 2.63 (dd,  $J = 11.7$  Hz, 3.3 Hz, 1H), 2.55 – 2.49 (m, 1H), 2.45 (s, 2.5H), 2.44 (s, 3H), 2.38 – 2.25 (m, 2.8H), 2.19 – 2.15 (m, 1H), 2.10 (s, 2.5H), 2.08 (s, 3H), 2.05 – 1.96 (m, 1H), 1.81 – 1.55 (m, 5.5H), 1.27 – 1.15 (m, 2.5H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  200.9, 200.1, 169.8, 169.8, 143.6, 143.6, 139.0, 138.9, 134.6, 134.3, 134.0, 133.8, 129.8, 129.7, 128.8, 128.5, 128.4, 128.2, 128.2, 128.1, 127.8, 127.5, 127.2, 127.0, 126.7, 126.6, 126.4, 104.4, 96.3, 95.7, 74.1, 73.9, 66.0, 66.0, 50.8, 49.8, 45.8, 45.1, 45.0, 44.7, 30.9, 30.9, 24.2, 23.9, 21.6, 21.5, 21.0, 19.9, 19.7 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3059 (w), 3028 (w), 2925 (w), 1736 (s), 1598 (w), 1482 (w), 1374 (w), 1342 (w), 1229 (s), 1156 (s), 1010 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 550.2023, gef.: 550.2025.

#### 8.2.2.14 Synthese von Phenyl-(4-(2-phenylvinyliden)-1-tosyldecahydroquinolin-3-yl)-methylacetat (**135**)



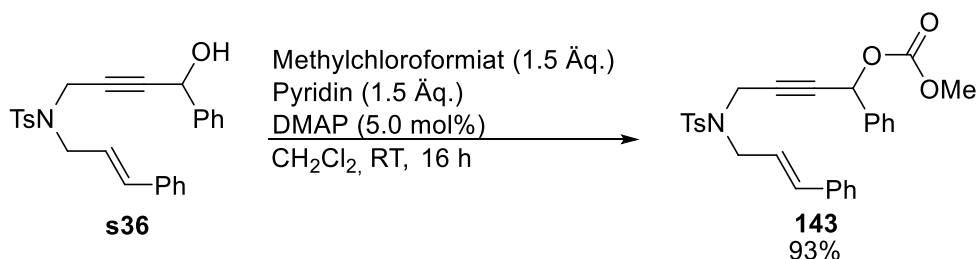
Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **120** (271 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Allenylpiperidin **135** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1  $\rightarrow$  5:1) und zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) als Gemisch von nicht-trennbaren Diastereomeren (1.5 : 1.0) isoliert.

**Ausbeute:** 200 mg (370  $\mu\text{mol}$ , 74%) als farbloser kristalliner Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 4:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.70 – 7.64 (m, 3.4H), 7.34 – 7.18 (m, 12.7H), 7.15 – 7.08 (m, 4H), 7.00 – 6.93 (m, 2H), 6.72 – 6.68 (m, 1.4H), 5.89 – 5.84 (m, 1.4H), 5.78 – 5.71 (m, 2H), 3.78 (dd,  $J = 14.4$  Hz, 8.7 Hz, 0.6H), 3.63 – 3.57 (m, 2.8H), 3.50 (d,  $J = 14.4$  Hz, 5.1 Hz, 0.6H), 3.21 (td,  $J = 10.8$  Hz, 2.7 Hz, 1H), 3.03 (d,  $J = 10.8$  Hz, 3.8 Hz, 0.6H), 2.95 – 2.75 (m, 1.6H), 2.45 (s, 2H), 2.40 – 2.24 (m, 4.6H), 2.19 – 2.10 (m, 2H), 2.09 (s, 3H), 2.02 (s, 2H), 1.84 – 0.98 (m, 13.6H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  201.8, 201.7, 169.8, 143.3, 143.2, 138.1, 137.9, 137.8, 137.7, 134.5, 134.1, 129.8, 129.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.3, 128.1, 127.2, 127.1, 127.0, 127.0, 126.9, 126.6, 126.6, 105.8, 105.6, 97.9, 97.4, 76.6, 76.1, 64.3, 63.5, 44.7, 44.2, 42.3, 42.4, 41.0, 41.0, 34.7, 33.7, 29.7, 29.5, 25.4, 25.2, 21.6, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3061 (w), 3033 (w), 2922 (w), 1737 (s), 1597 (w), 1451 (w), 1374 (w), 1342 (w), 1231 (s), 1156 (s), 1010 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 564.2179, gef.: 564.2180.

## 8.2.3 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Enincarbonaten

### 8.2.3.1 Darstellung der Enincarbonate und -carbamate

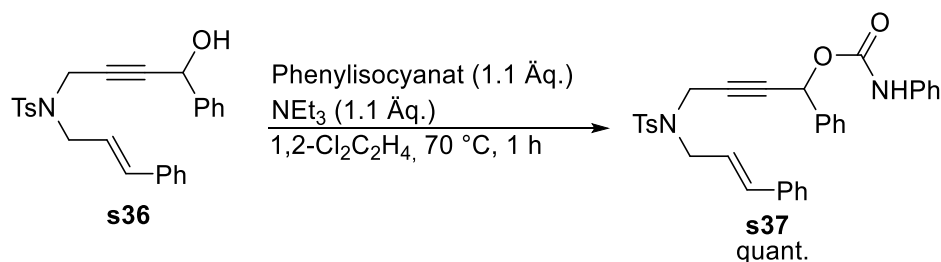
#### 8.2.3.1.1 Synthese von 4-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylmethylcarbonat (**143**)



Nach **AAV 8** wurde Alkohol **s36** (3.45 g, 8.00 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (49 mg, 0.40 mmol, 5.0 mol%), Methylchloroformiat (1.0 mL, 12 mmol, 1.5 Äq.) und Pyridin (0.97 mL, 12 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Carbonat **143** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 3.60 g (7.36 mmol, 92%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.41 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.74 – 7.71 (m, 2H), 7.39 – 7.34 (m, 3H), 7.30 – 7.23 (m, 7H), 7.21 – 7.18 (m, 2H), 6.49 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.08 (dt, *J* = 15.8 Hz, 6.8 Hz, 1H), 6.03 (s, 1H), 4.27 (dd, *J* = 18.4 Hz, 1.1 Hz, 1H), 4.21 (dd, *J* = 18.4 Hz, 1.6 Hz, 1H), 3.98 (dd, *J* = 14.1 Hz, 6.8 Hz, 1H), 3.90 (dd, *J* = 14.1 Hz, 1.6 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.34 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 154.8, 143.9, 136.0, 136.0, 135.8, 135.3, 129.8, 129.4, 128.8, 128.8, 128.2, 127.9, 127.8, 122.8, 82.0, 81.3, 69.5, 55.2, 49.0, 36.4, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3030 (w), 2956 (w), 1746 (s), 1598 (w), 1495 (w), 1440 (w), 1377 (w), 1346 (m), 1337 (w), 1250 (s), 1159 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>5</sub>SN<sup>+</sup>: 515.1502, gef.: 515.1498.

#### 8.2.3.1.2 Synthese von 4-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylphenylcarbamate (**s37**)



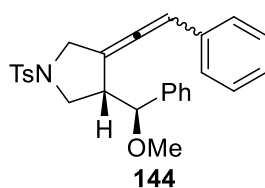


Zu einer Lösung von Alkohol **s36** (432 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in 1,2-DCE (5 mL) wurde Phenylisocyanat (0.12 mL, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.15 mL, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) zugetropft und das Reaktionsgemisch anschließend für 1 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (4 mL) und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL) wurde die wässr. Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 5 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 3:1) lieferte Carbamat **s37**.

**Ausbeute:** 551 mg (1.00 mmol, 100%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.40 – 7.20 (m, 14H), 7.19 – 7.14 (m, 2H), 7.11 – 7.06 (m, 1H), 6.60 – 6.49 (m, 2H), 6.23 (s, 1H), 6.11 – 6.02 (m, 1H), 4.32 – 4.18 (m, 2H), 4.06 – 3.91 (m, 2H), 2.28 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 152.0, 143.6, 137.4, 136.5, 136.1, 135.9, 135.1, 129.6, 129.2, 129.2, 128.7, 128.6, 128.0, 127.8, 127.6, 126.6, 123.9, 122.8, 118.7, 82.5, 80.7, 66.3, 48.9, 36.4, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3392 (w, br), 3058 (w), 3007 (w), 1729 (w), 1702 (w), 1623 (w), 1598 (m), 1488 (m), 1341 (m), 1158 (s), 1092 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 470.1396, gef.: 470.1385.

### 8.2.3.2 Synthese der Allenylpyrrolidine

#### 8.2.3.2.1 Synthese von 3-(Methoxy(phenyl)methyl)-4-(2-phenylvinyliden)-1-tosylpyrrolidin (**144**)



Abgewandelt von **AAV 12** wurde Enincarbonat **143** (97.9 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) mit NaBAR<sup>F</sup><sub>4</sub> (10.6 mg, 12.0 μmol, 6.00 mol%) und [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (7.3 mg, 10 μmol, 5.0 mol%) bei 40 °C für 3 h umgesetzt und Allenylpyrrolidin **144** als Gemisch von Diastereomeren (*dr* = 1.3 : 1:0) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert, welches per HPLC (PE/EtOAc – 5:1) getrennt werden konnte.

**Ausbeute:** 70.4 mg (158 μmol, 79%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.55 (PE/EtOAc – 5:1).

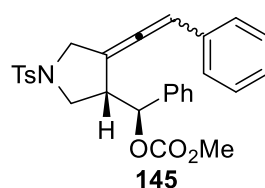
#### HPLC Fraktion 1:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.75 – 7.72 (m, 2H), 7.38 – 7.34 (m, 2H), 7.24 – 7.15 (m, 6H), 7.16 – 7.13 (m, 2H), 7.01 – 6.99 (m, 2H), 6.12 (d,  $J$  = 3.8 Hz, 1H), 4.12 (d,  $J$  = 5.9 Hz, 1H), 4.02 – 3.93 (m, 2H), 3.55 (d,  $J$  = 9.8 Hz, 7.0 Hz, 1H), 3.41 (d,  $J$  = 9.8 Hz, 7.3 Hz, 1H), 3.17 – 3.10 (m, 1H), 3.02 (s, 3H), 2.45 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  197.9, 143.8, 139.7, 133.9, 133.4, 130.0, 128.6, 128.5, 128.1, 128.0, 127.3, 127.3, 127.1, 103.7, 99.6, 83.0, 57.0, 50.0, 49.7, 49.6, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3063 (w), 3038 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1345 (w), 1206 (w), 1201 (m), 1161 (s), 1089 (s), 1029 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>FNO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 468.1604, gef.: 486.1600.

#### HPLC Fraktion 2:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.78 – 7.74 (m, 2H), 7.38 – 7.34 (m, 2H), 7.29 – 7.25 (m, 3H), 7.21 – 7.18 (m, 2H), 7.17 – 7.13 (m, 3H), 7.00 – 6.96 (m, 2H), 5.65 (d,  $J$  = 3.8 Hz, 1H), 4.03 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 4.00 – 3.96 (m, 2H), 3.63 (d,  $J$  = 10.0 Hz, 5.2 Hz, 1H), 3.39 (d,  $J$  = 10.0 Hz, 7.7 Hz, 1H), 3.15 (s, 3H), 3.13 – 3.07 (m, 1H), 2.48 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  198.5, 143.9, 139.6, 133.9, 133.1, 130.0, 128.6, 128.4, 128.1, 128.1, 127.6, 127.5, 127.0, 102.9, 98.8, 83.9, 57.0, 50.4, 49.9, 49.2, 21.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3063 (w), 3038 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1345 (w), 1206 (w), 1201 (m), 1161 (s), 1091 (s), 1030 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>FNO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 468.1604, gef.: 486.1599.

#### 8.2.3.2.2 Synthese von Methyl(phenyl(4-(2-phenylvinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)-methyl)carbonat (**145**)



Abgewandelt von **AAV 12** wurde Enincarbonat **143** (97.9 mg, 200  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) mit NaBAR<sup>F</sup><sub>4</sub> (10.6 mg, 12.0  $\mu$ mol, 6.00 mol%) und [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (7.3 mg, 10  $\mu$ mol, 5.0 mol%) bei RT für 3 h umgesetzt und Allenylpyrrolidin **145** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren ( $dr$  = 1.2 : 1:0) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

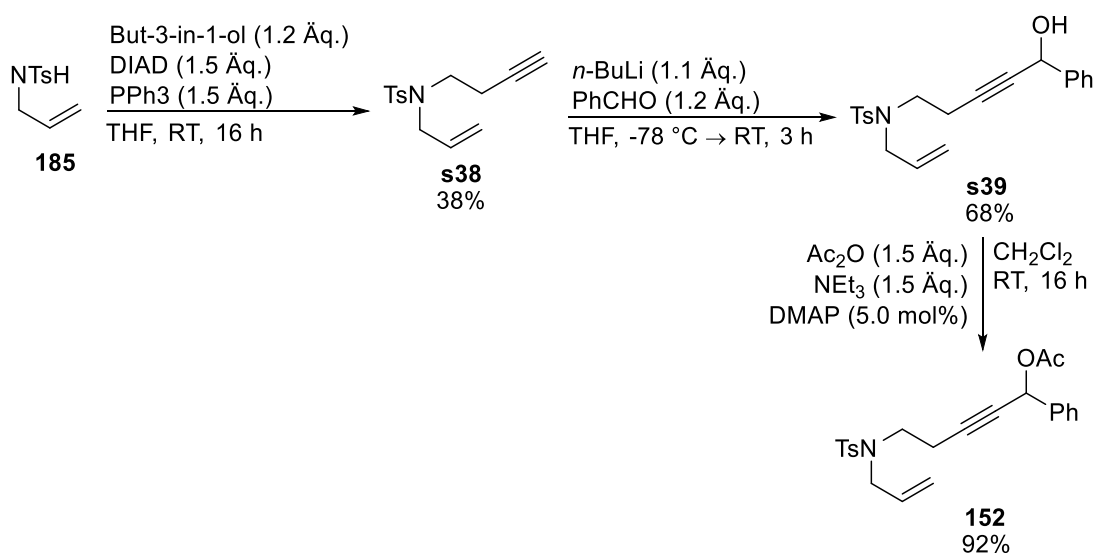
**Ausbeute:** 69 mg (140  $\mu$ mol, 70%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.28 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.75 – 7.72 (m, 4.4H), 7.38 – 7.34 (m, 4.4H), 7.24 – 7.15 (m, 17.6H), 6.99 – 6.95 (m, 4.4H), 6.12 (q,  $J$  = 3.8 Hz, 1H), 5.75 (q,  $J$  = 3.8 Hz, 1.2H), 5.59 (d,  $J$  = 6.2 Hz, 1H), 5.51 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 1.2H), 4.08 – 3.88 (m, 4.4H), 3.73 (s, 3.6H), 3.55 – 3.33

(m, 9.6H), 2.48 (s, 6.6H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  198.5, 197.7, 154.8, 154.6, 144.0, 144.0, 137.8, 137.8, 133.5, 133.3, 133.2, 133.0, 130.1, 128.7, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 128.5, 128.0, 127.9, 127.6, 127.6, 127.2, 127.2, 127.1, 127.1, 126.6, 102.5, 101.9, 100.2, 99.5, 79.8, 78.7, 55.1, 54.9, 50.3, 50.0, 49.9, 47.7, 47.2, 21.7, 21.7 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3033 (w), 3001 (w), 1749 (s), 1598 (w), 1495 (w), 1457 (w), 1441 (w), 1347 (w), 1261 (s), 1161 (s), 1092 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_5\text{SNa}^+$ : 512.1502, gef.: 512.1509.

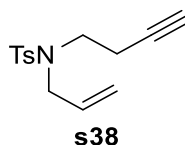
### 8.3 Synthese von Azabicycloheptanen und -octanen

#### 8.3.1 Darstellung der Eninacetate

##### 8.3.1.1 Synthese von 5-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylpent-2-in-1-ylacetat (**152**)



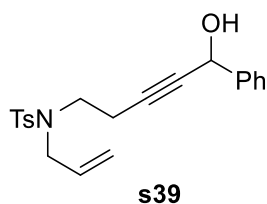
##### *N*-Allyl-*N*-(but-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **s38**



Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **185** (1.27 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) mit But-3-in-1-ol (0.54 mL, 7.2 mmol, 1.2 Äq.),  $\text{PPh}_3$  (2.36 g, 9.00 mmol, 1.50 Äq.) und DIAD (1.9 mL, 9.0 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Enin **s38** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) isoliert.

**Ausbeute:** 600 mg (2.28 mmol, 38%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.71 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 5.72 – 5.61 (m, 1H), 5.23 – 5.14 (m, 2H), 3.85 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 3.32 – 3.27 (m, 2H), 2.49 – 2.44 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.97 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.4, 136.9, 133.0, 127.2, 119.3, 81.0, 70.1, 51.3, 46.0, 21.5, 19.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3287 (m), 2925 (w), 1731 (m), 1598 (w), 1450 (w), 1340 (s), 1288 (w), 1237 (w), 1154 (s), 1090 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 286.0872, gef.: 286.0891.

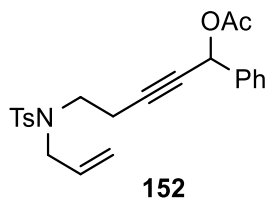
### *N*-Allyl-*N*-(5-hydroxy-5-phenylpent-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **s39**



Nach **AAV 7** wurde Enin **s38** (600 mg, 2.28 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.6 mL, 2.5 mmol, 1.1 Äq.) und Benzaldehyd (0.28 mL, 2.7 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s39** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1 → 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 576 mg (1.56 mmol, 68%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.29 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.70 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.53 – 7.48 (m, 2H), 7.40 – 7.27 (m, 5H), 5.69 – 5.57 (m, 1H), 5.43 – 5.39 (m, 1H), 5.19 – 5.11 (m, 2H), 3.82 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 3.32 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.58 – 2.52 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.25 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.4, 140.9, 136.9, 133.0, 129.8, 128.6, 128.3, 127.2, 126.6, 119.2, 83.9, 82.0, 64.7, 51.2, 46.0, 21.5, 19.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3485 (m), 3031 (w), 2924 (w), 1643 (w), 1598 (m), 1452 (m), 1330 (s), 1306 (m), 1153 (s), 1092 (s) cm<sup>-1</sup>. **MS** (ESI, *m/z*): 370.15 [M+H]<sup>+</sup> (13), 392.13 [M+Na]<sup>+</sup> (100).

### 5-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylpent-2-in-1-ylacetat **152**

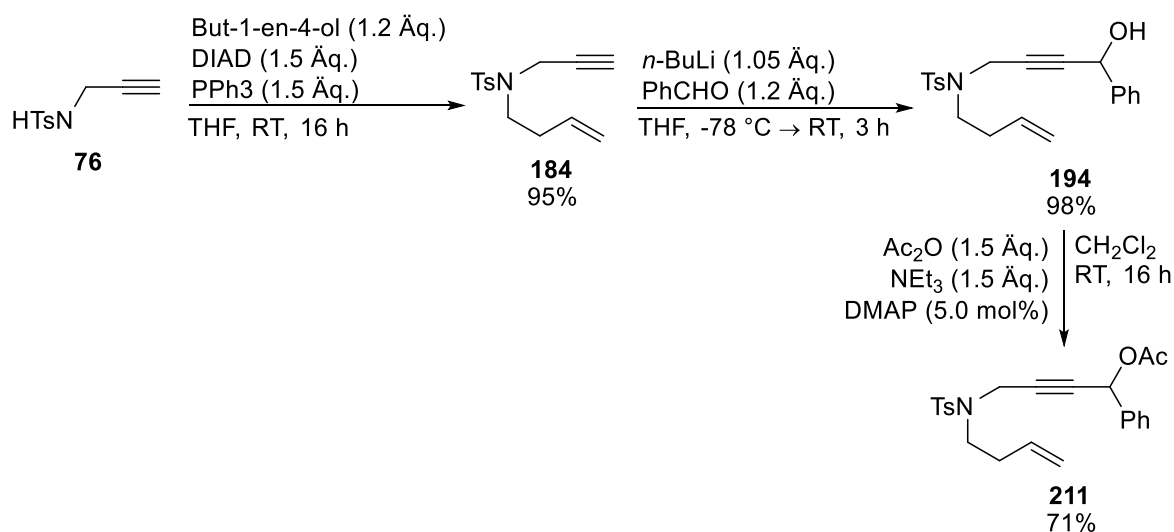


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **s39** (560 mg, 1.52 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (9.3 mg, 76 μmol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.21 mL, 2.3 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.32 mL, 2.3 mmol,

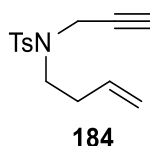
1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **152** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 575 mg (1.40 mmol, 92%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.70 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.50 – 7.46 (m, 2H), 7.40 – 7.33 (m, 3H), 7.29 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.40 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H), 5.69 – 5.57 (m, 1H), 5.19 – 5.10 (m, 2H), 3.82 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 3.29 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.58 – 2.51 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.09 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.8, 143.4, 137.2, 136.9, 133.0, 129.8, 128.9, 128.6, 127.6, 127.2, 119.2, 84.6, 78.6, 65.8, 51.4, 45.9, 21.5, 21.1, 19.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3033 (w), 2925 (w), 1737 (s), 1598 (w), 1453 (m), 1369 (m), 1342 (s), 1223 (s), 1154 (s), 1092 (m), 1015 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 434.1396, gef.: 434.1383.

### 8.3.1.2 4-((*N*-(But-3-en-1-yl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (**211**)



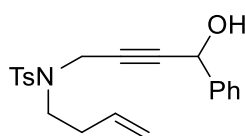
### *N*-(But-3-en-1-yl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (**184**)



Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (1.74 g, 8.33 mmol, 1.00 Äq.) mit But-1-en-4-ol (0.86 mL, 10.0 mmol, 1.20 Äq.), PPh<sub>3</sub> (3.28 g, 12.5 mmol, 1.50 Äq.) und DIAD (2.64 mL, 12.5 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und das Enin **184** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 2.10 g (7.95 mmol, 95%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.42 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.31 – 7.27 (m, 2H), 5.82 – 5.71 (m, 1H), 5.14 – 5.04 (m, 2H), 4.14 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.27 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.34 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.03 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.5, 136.0, 134.5, 129.5, 127.7, 117.2, 73.7, 45.7, 36.4, 32.2, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2876 (w), 2769 (w), 1596 (w), 1454 (w), 1401 (w), 1325 (m), 1204 (m), 1158 (s), 1042 (s) cm<sup>-1</sup>. **MS** (EI, *m/z*): 222 [M-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup> (100), 155 [M-Ts]<sup>-</sup> (91).

***N*-(But-3-en-1-yl)-*N*-(4-hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methylbenzosulfonamid (194)**

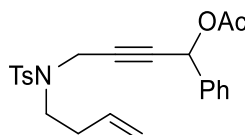


**194**

Nach **AAV 7** wurde Alkin **184** (1.32 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 3.28 mL, 5.25 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.61 mL, 6.00 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt und Alkohol **194** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOA – 5:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.81 g (4.90 mmol, 98%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.34 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.73 – 7.68 (m, 2H), 7.37 – 7.27 (m, 5H), 7.21 – 7.16 (m, 2H), 5.83 – 5.69 (m, 1H), 5.23 – 5.04 (m, 3H), 4.23 (s, 2H), 3.29 – 3.23 (m, 2H), 2.38 – 2.30 (m, 5H), 1.90 (s<sub>br</sub>, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.5, 140.1, 136.0, 134.5, 129.5, 128.6, 128.5, 127.8, 126.4, 117.3, 85.4, 79.5, 64.3, 45.9, 36.7, 32.3, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3483 (m), 3029 (w), 2924 (w), 1597 (m), 1452 (m), 1330 (s), 1306 (m), 1152 (s), 1092 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>SN<sup>+</sup>: 392.1291, gef.: 392.1274.

**4-((*N*-(But-3-en-1-yl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-yn-1-ylacetat (211)**



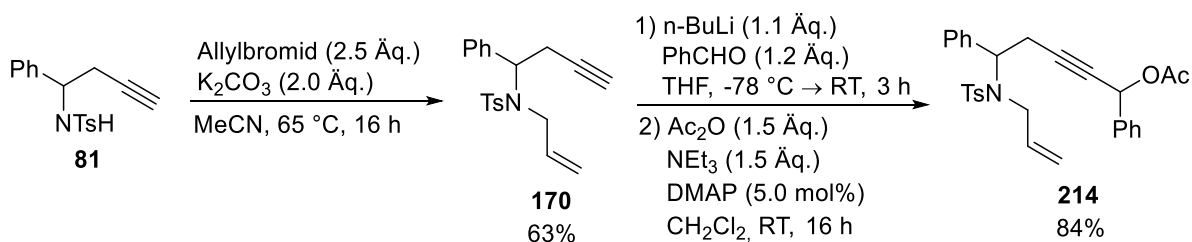
**211**

Nach **AAV 8** wurde Alkohol **194** (1.81 g, 4.90 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (29.9 mg, 245 μmol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.69 mL, 7.35 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (1.02 mL,

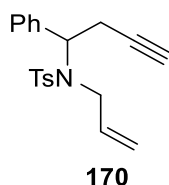
7.35 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **211** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.43 g (3.47 mmol, 71%) als farbloses Öl. **Rf-Wert:** 0.29 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.70 – 7.66 (m, 2H), 7.37 – 7.25 (m, 5H), 7.19 – 7.14 (m, 2H), 6.19 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 5.81 – 5.69 (m, 1H), 5.12 – 5.02 (m, 2H), 4.23 – 4.18 (m, 2H), 3.28 – 3.17 (m, 2H), 2.37 – 2.31 (m, 5H), 2.05 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.5, 143.4, 136.7, 135.8, 134.5, 129.5, 129.0, 128.6, 127.6, 127.6, 117.3, 83.3, 80.2, 65.2, 45.9, 36.8, 32.2, 21.5, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3018 (w), 2925 (w), 1736 (s), 1596 (w), 1449 (m), 1369 (m), 1333 (s), 1223 (s), 1154 (s), 1092 (m), 1015 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 434.1396, gef.: 434.1369.

### 8.3.1.3 Synthese von 5-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1,5-diphenylpent-2-in-1-ylacetat (**214**)



#### *N*-Allyl-4-methyl-*N*-(1-phenylbut-3-in-1-yl)benzolsulfonamid (**170**)

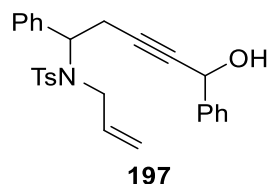


Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **81** (1.80 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Allylbromid (0.62 mL, 7.2 mmol, 1.20 Äq.) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.24 g, 9.00 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Enin **170** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 15:1 → 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.28 g (3.77 mmol, 63%) als farbloses Öl. **Rf-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 – 7.71 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 5H), 7.21 – 7.18 (m, 2H), 5.67 – 5.55 (m, 1H), 5.24 (dd, *J* = 9.3 Hz, 6.0 Hz, 1H), 5.04 – 4.96 (m, 2H), 3.82 (dd, *J* = 16.4 Hz, 7.3 Hz, 1H), 3.49 (dd, *J* = 16.4 Hz, 7.3 Hz, 1H), 2.98 (ddd, *J* = 16.7 Hz, 6.1 Hz, 2.8 Hz, 1H), 2.81 (ddd, *J* = 16.7 Hz, 9.3 Hz, 2.8 Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 1.89 (t, *J* = 2.8 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.3, 138.2, 136.8, 135.5, 129.6, 128.4, 128.4,

128.1, 127.4, 117.5, 80.6, 71.3, 59.6, 47.3, 22.7, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3288 (m), 3065 (w), 2924 (w), 1598 (m), 1496 (m), 1332 (s), 1154 (s), 1121 (m), 1089 (m), 1050 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 362.1185, gef.: 362.1193.

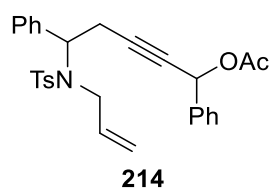
#### ***N*-Allyl-*N*-(5-hydroxy-1,5-diphenylpent-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (197)**



Nach **AAV 7** wurde Enin **170** (1.28 g, 3.77 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 2.6 mL, 4.2 mmol, 1.1 Äq.) und Benzaldehyd (0.45 mL, 4.5 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **197** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/EtOAc – 5:1 → 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.53 g (3.36 mmol, 89%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.29 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.75 – 7.68 (m, 2H), 7.38 – 7.23 (m, 10H), 7.21 – 7.13 (m, 2H), 5.73 – 5.57 (m, 1H), 5.36 – 5.26 (m, 2H), 5.06 – 4.93 (m, 2H), 3.90 – 3.79 (m, 1H), 3.54 – 3.43 (m, 1H), 3.10 – 2.90 (m, 2H), 2.43 – 2.36 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.3, 140.8, 138.0, 136.9, 135.6, 129.6, 128.5, 128.4, 128.1, 128.1, 127.4, 126.6, 126.6, 117.5, 83.8, 83.3, 64.6, 59.8, 47.2, 23.2, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3489 (m), 3062 (w), 3031 (w), 1640 (w), 1598 (m), 1494 (m), 1451 (m), 1329 (s), 1305 (m), 1152 (s), 1088 (m), 1047 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 468.1604, gef.: 468.1641.

#### **5-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1,5-diphenylpent-2-in-1-ylacetat (214)**



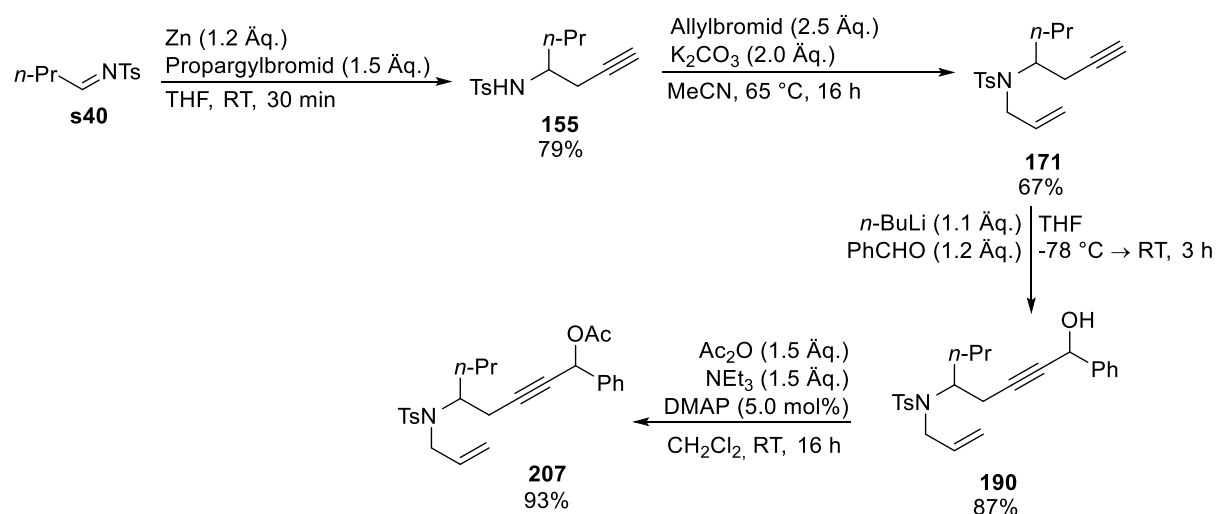
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **197** (1.50 g, 3.36 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (20.5 mg, 168  $\mu\text{mol}$ , 5.00 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.48 mL, 5.0 mmol, 1.5 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.70 mL, 5.0 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **214** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 4:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.56 g (3.19 mmol, 95%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.44 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.72 – 7.67 (m, 2H), 7.30 – 7.20 (m, 10H), 7.20 – 7.14 (m, 2H), 6.32 – 6.28 (m, 1H), 5.66 – 5.52 (m, 1H), 5.28 – 5.18 (m, 1H), 5.04 – 4.94 (m, 2H), 3.91 –

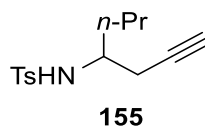


3.82 (m, 1H), 3.53 – 3.43 (m, 1H), 3.15 – 3.04 (m, 1H), 2.96 – 2.87 (m, 1H), 2.44 – 2.40 (m, 3H), 2.04 – 2.01 (m, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.7, 143.3, 138.2, 136.9, 136.7, 135.5, 129.6, 128.6, 128.4, 128.4, 128.1, 127.7, 127.6, 127.3, 117.5, 84.4, 79.8, 65.6, 59.7, 47.4, 23.3, 21.5, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3064 (w), 3032 (w), 2924 (w), 1737 (s), 1598 (m), 1495 (m), 1453 (m), 1369 (m), 1335 (m), 1223 (s), 1155 (s), 1089 (m), 1013 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 510.1710, gef.: 510.1696.

### 8.3.1.4 Synthese von 5-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenyloct-2-in-1-yl-acetat (**207**)



### *N*-(Hept-1-in-4-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**155**)

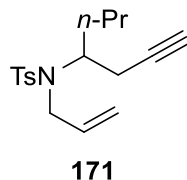


Nach **AAV 9** wurde Imin **s40** (2.25 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) mit aktiviertem Zink (784 mg, 12.0 mmol, 1.20 Äq.) und Propargylbromid (80% in PhMe, 1.67 mL, 15.0 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Tosylamid **155** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) isoliert.

**Ausbeute:** 2.10 g (7.90 mmol, 79%) als farbloser Feststoff. **Rf-Wert:** 0.38 (PE/EtOAc – 3:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.79 – 7.74 (m, 2H), 7.32 – 7.27 (m, 2H), 4.69 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H), 3.42 – 3.30 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.26 (dd,  $J = 4.5$  Hz, 2.7 Hz, 2H), 1.97 (t,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 1.54 – 1.45 (m, 2H), 1.37 – 1.10 (m, 2H), 0.82 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.4, 138.1, 129.7, 127.1, 79.4, 71.5, 51.4, 36.2, 24.9, 21.5, 18.8, 13.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3279 (s), 2959 (m), 2873 (m), 1598 (w), 1495

(w), 1426 (m), 1322 (s), 1289 (m), 1157 (s), 1092 (m), 1032 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 288.1029, gef.: 288.1010.

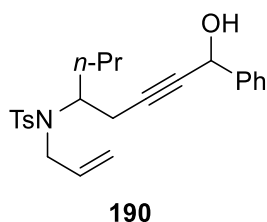
***N*-Allyl-*N*-(hept-1-in-4-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (171)**



Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **155** (1.33 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Allylbromid (1.30 mL, 15.0 mmol, 3.00 Äq.) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.04 g, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Enin **171** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 15:1 → 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.03 g (3.37 mmol, 67%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.76 – 7.70 (m, 2H), 7.30 – 7.24 (m, 2H), 5.92 – 5.77 (m, 1H), 5.24 – 5.06 (m, 2H), 4.01 – 3.91 (m, 1H), 3.90 – 3.74 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.32 (dd,  $J = 6.9$  Hz, 2.7 Hz, 2H), 1.91 (t,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 1.73 – 1.60 (m, 1H), 1.57 – 1.42 (m, 1H), 1.33 – 1.10 (m, 2H), 0.84 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.1, 138.2, 136.0, 129.5, 127.3, 117.3, 81.1, 70.7, 57.2, 46.6, 34.4, 24.0, 21.5, 19.6, 13.7 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3283 (w), 2959 (w), 2872 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1334 (m), 1305 (m), 1156 (s), 1090 (s), 1030 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 328.1342, gef.: 328.1336.

***N*-Allyl-*N*-(8-hydroxy-8-phenyloct-6-in-4-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (190)**

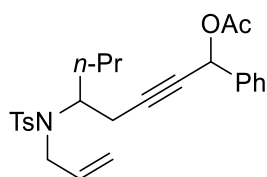


Nach **AAV 7** wurde Enin **171** (1.03 g, 3.37 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 2.3 mL, 3.7 mmol, 1.1 Äq.) und Benzaldehyd (0.41 mL, 4.0 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **190** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/EtOAc – 5:1 → 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.20 g (2.92 mmol, 87%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.42 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.53 – 7.48 (m, 2H), 7.40 – 7.30 (m, 3H),

7.26 – 7.22 (m, 2H), 5.87 – 5.75 (m, 1H), 5.40 – 3.35 (m, 1H), 5.18 – 5.03 (m, 1H), 4.04 (quint,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 3.87 – 3.72 (m, 2H), 2.51 – 2.41 (m, 3H), 2.40 (s, 3H), 2.04 (s, 1H), 1.65 – 1.42 (m, 2H), 1.24 – 1.13 (m, 2H), 0.83 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.1, 141.0, 138.2, 135.9, 129.5, 128.5, 128.2, 127.4, 126.6, 117.3, 84.1, 82.8, 64.7, 57.4, 46.6, 34.9, 24.4, 21.5, 19.7, 13.7 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3474 (m), 2958 (w), 2872 (w), 1598 (w), 1453 (m), 1394 (m), 1328 (s), 1304 (m), 1154 (s), 1089 (s), 1016 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 434.1760, gef.: 434.1761.

### 5-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenyloct-2-in-1-ylacetat (**207**)

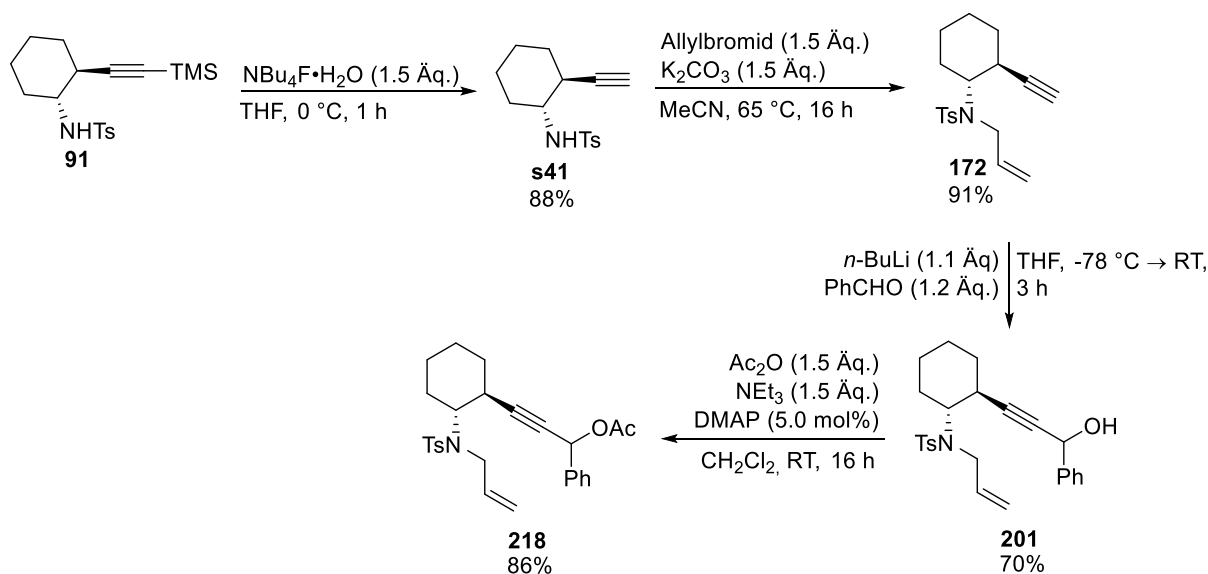


**207**

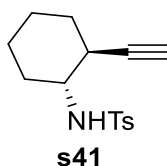
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **190** (1.20 g, 2.92 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (17.8 mg, 146  $\mu\text{mol}$ , 5.00 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.41 mL, 4.4 mmol, 1.5 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.61 mL, 4.4 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **207** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1  $\rightarrow$  4:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.23 g (2.71 mmol, 93%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.55 (PE/EtOAc – 4:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.74 – 7.68 (m, 2H), 7.50 – 7.43 (m, 2H), 7.41 – 7.33 (m, 3H), 7.27 – 7.21 (m, 2H), 6.38 – 6.34 (m, 1H), 5.88 – 5.71 (m, 1H), 5.19 – 5.09 (m, 1H), 5.09 – 5.02 (m, 1H), 4.09 – 3.69 (m, 3H), 2.46 – 2.42 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.71 – 1.41 (m, 2H), 1.34 – 1.09 (m, 2H), 0.82 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.8, 143.1, 138.1, 137.2, 135.9, 129.6, 128.9, 128.6, 127.6, 127.2, 117.3, 84.8, 79.2, 65.8, 57.1, 46.8, 34.4, 24.4, 21.5, 21.1, 19.6, 13.7 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2959 (w), 2932 (w), 1737 (s), 1598 (w), 1455 (w), 1369 (m), 1336 (m), 1223 (s), 1156 (s), 1090 (m), 1015 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 476.1866, gef.: 476.1811.

### 8.3.1.5 Synthese von 3-(2-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclohexyl)-1-phenylprop-2-yn-1-ylacetat (**218**)

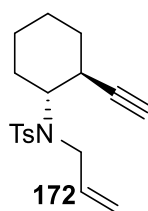


#### *N*-(2-Ethynylcyclohexyl)-4-methylbenzolsulfonamid (**s41**)



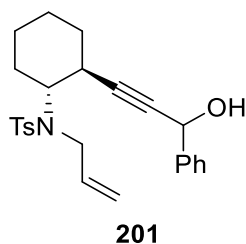
Abgewandelt von Lit.<sup>[163]</sup>: Zu einer Lösung von **91** (10.1 g, 28.9 mmol, 1.00 Äq.) in THF (120 mL) wurde bei 0 °C Bu<sub>4</sub>NF·H<sub>2</sub>O (12.1 g, 43.3 mmol, 1.50 Äq.) gegeben und anschließend für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (100 mL) und EtOAc (100 mL) wurde die wässr. Phase mit EtOAc (3 × 50 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) lieferte das gewünschte Tosylamid **s41**.

**Ausbeute:** 8.01 g (28.9 mmol, 88%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.23 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.78 – 7.73 (m, 2H), 7.26 – 7.20 (m, 2H), 5.44 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 3.10 – 3.00 (m, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.30 – 2.22 (m, 1H), 2.00 – 1.81 (m, 3H), 1.60 – 1.48 (m, 2H), 1.40 – 1.29 (m, 1H), 1.24 – 1.07 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.1, 137.9, 129.4, 127.2, 84.9, 70.6, 55.8, 34.9, 32.2, 30.6, 23.6, 23.4, 21.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3275 (w), 2935 (m), 1737 (w), 1598 (w), 1448 (m), 1331 (m), 1305 (m), 1155 (s), 1090 (s), 1033 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 300.1029, gef.: 300.1049.

***N*-Allyl-*N*-(2-ethinylcyclohexyl)-4-methylbenzolsulfonamid (172)**

Nach **AAV 6** wurde **s41** (4.16 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) mit Allylbromid (3.2 mL, 37 mmol, 2.5 Äq.) und  $K_2CO_3$  (3.11 g, 22.5 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Enin **172** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 15:1 → 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 4.35 g (13.7 mmol, 91%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.62 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.81 – 7.76 (m, 2H), 7.28 – 7.24 (m, 2H), 5.99 – 5.87 (m, 1H), 5.21 (dq,  $J = 17.2$  Hz, 1.3 Hz, 1H), 5.11 (dq,  $J = 10.1$  Hz, 1.3 Hz, 1H), 3.89 (d,  $J = 6.4$  Hz, 1H), 2.58 – 2.48 (m, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.13 – 2.05 (m, 1H), 1.84 – 1.71 (m, 3H), 1.70 – 1.64 (m, 1H), 1.63 – 1.53 (m, 2H), 1.52 – 1.41 (m, 1H), 1.39 – 1.25 (m, 3H), 1.18 – 1.05 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  142.7, 138.5, 136.5, 129.2, 127.6, 117.0, 85.4, 70.1, 51.6, 34.0, 33.6, 33.1, 32.2, 25.7, 25.0, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $CDCl_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3256 (m), 2942 (m), 2959 (m), 1737 (w), 1596 (m), 1448 (m), 1305 (s), 1290 (s), 1153 (s), 1088 (s), 1024 (s)  $cm^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $C_{18}H_{23}NO_2SNa^+$ : 340.1342, gef.: 340.1351.

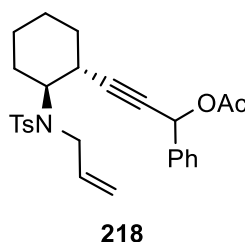
***N*-Allyl-*N*-(2-(3-hydroxy-3-phenylprop-1-yn-1-yl)cyclohexyl)-4-methylbenzolsulfonamid (201)**

Nach **AAV 7** wurde Enin **172** (500 mg, 1.58 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.1 mL, 1.7 mmol, 1.1 Äq.) und Benzaldehyd (0.19 mL, 1.9 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **201** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1 → 3:1) erhalten.

**Ausbeute:** 471 mg (1.11 mmol, 70%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.76 – 7.72 (m, 2H), 7.53 – 7.49 (m, 2H), 7.39 – 7.33 (m, 2H), 7.33 – 7.27 (m, 1H), 7.24 – 7.18 (m, 2H), 5.90 – 5.77 (m, 1H), 5.32 – 5.27 (m, 1H), 5.19 – 5.10 (m, 1H), 5.06 – 5.00 (m, 1H), 3.91 – 3.71 (m, 3H), 2.91 – 2.54 (m, 3H), 2.37 (s,

3H), 2.13 – 2.05 (m, 1H), 1.78 – 1.63 (m, 3H), 1.62 – 1.39 (m, 2H), 1.37 – 1.28 (m, 1H), 1.17 – 1.03 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.0, 141.2, 138.5, 129.5, 128.4, 128.0, 127.4, 126.8, 126.7, 117.2, 88.3, 82.6, 64.5, 34.7, 33.2, 31.7, 25.7, 25.0, 21.5 ppm. 2 Kohlenstoff-Signale wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3469 (m), 2933 (w), 2870 (w), 1595 (w), 1449 (m), 1151 (s), 1087 (s), 1011 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 446.1760, gef.: 446.1766.

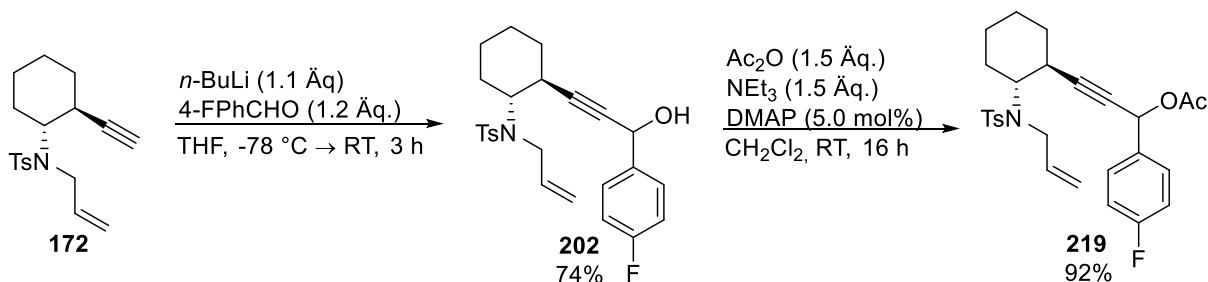
**3-(2-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclohexyl)-1-phenylprop-2-in-1-ylacetat (218)**



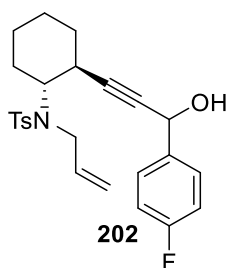
Nach **AAV 7** wurde Alkohol **201** (460 mg, 1.09 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (6.6 mg, 54  $\mu\text{mol}$ , 5.0 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.15 mL, 1.6 mmol, 1.5 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.23 mL, 1.6 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **218** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 437 mg (939  $\mu\text{mol}$ , 86%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 4:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.77 – 7.70 (m, 2H), 7.49 – 7.43 (m, 2H), 7.39 – 7.31 (m, 3H), 7.19 – 7.14 (m, 2H), 6.31 – 6.25 (m, 1H), 5.89 – 5.73 (m, 1H), 5.17 – 5.09 (m, 1H), 5.05 – 4.98 (m, 1H), 3.90 – 3.80 (m, 1H), 3.79 – 3.54 (m, 2H), 2.76 – 2.62 (m, 1H), 2.34 – 2.31 (m, 3H), 2.15 – 2.04 (m, 4H), 1.81 – 1.61 (m, 3H), 1.53 – 1.40 (m, 1H), 1.37 – 1.20 (m, 2H), 1.18 – 1.04 (m, 1H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.8, 142.8, 138.5, 137.3, 129.4, 128.7, 128.5, 127.8, 127.5, 127.4, 117.2, 89.2, 78.6, 65.7, 34.6, 34.5, 33.5, 31.8, 31.7, 25.7, 25.0, 21.5, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2932 (m), 2858 (w), 1736 (s), 1598 (w), 1451 (m), 1336 (m), 1224 (s), 1153 (s), 1090 (m), 1015 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 488.1866, gef.: 488.1865.

### 8.3.1.6 Synthese von 3-(2-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclohexyl)-1-(4-fluorphenyl)prop-2-in-1-ylacetat (**219**)



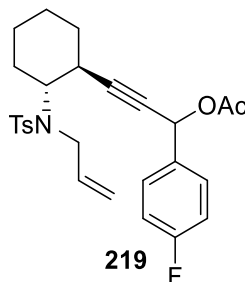
### *N*-Allyl-*N*-(2-(3-(4-fluorphenyl)-3-hydroxyprop-1-in-1-yl)cyclohexyl)-4-methylbenzolsulfonamid (**202**)



Nach **AAV 7** wurde Enin **172** (1.59 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 3.4 mL, 5.5 mmol, 1.1 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.64 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **202** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1 → 3:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.64 g (3.77 mmol, 74%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.47 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.76 – 7.70 (m, 2H), 7.54 – 7.48 (m, 2H), 7.26 – 7.20 (m, 2H), 7.07 – 7.00 (m, 2H), 5.89 – 5.75 (m, 1H), 5.33 – 5.29 (m, 1H), 5.19 – 5.10 (m, 1H), 5.06 – 5.00 (m, 1H), 3.91 – 3.71 (m, 3H), 3.06 – 2.83 (m, 1H), 2.67 – 2.51 (m, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.13 – 2.05 (m, 1H), 1.78 – 1.60 (m, 3H), 1.58 – 1.42 (m, 2H), 1.37 – 1.28 (m, 1H), 1.17 – 1.03 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.5 (d, *J* = 245 Hz), 143.1, 138.5, 137.1 (d, *J* = 6.0 Hz), 129.5, 129.5, 128.6 (d, *J* = 13.7 Hz), 127.3, 117.2, 115.2 (d, *J* = 21.5 Hz), 88.5, 82.5, 63.8, 34.8, 33.1, 31.4, 25.7, 25.0, 21.4 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –112.2, –112.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3476 (m), 2936 (m), 1641 (w), 1602 (m), 1507 (m), 1327 (m), 1304 (m), 1221 (m), 1155 (s), 1090 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>FNO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 464.1666, gef.: 464.1651.

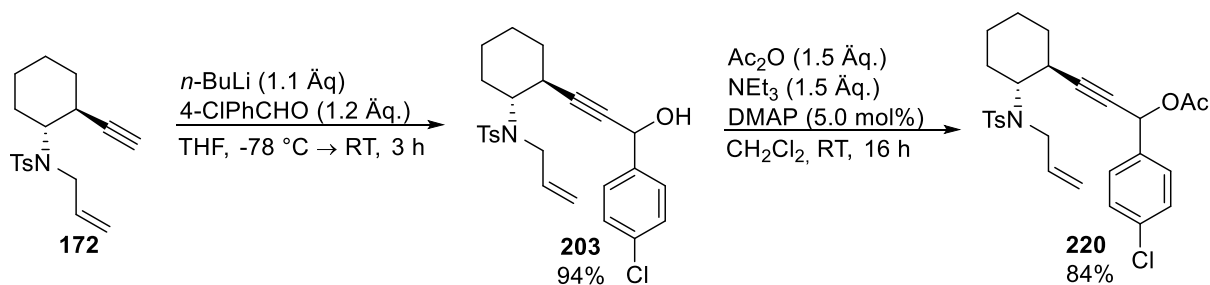
### 3-(2-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclohexyl)-1-(4-fluorphenyl)prop-2-in-1-ylacetat (**219**)



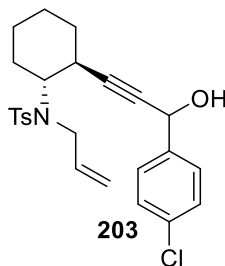
Nach **AAV 7** wurde Alkohol **202** (1.64 g, 3.71 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (22.7 mg, 186  $\mu\text{mol}$ , 5.00 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.53 mL, 5.6 mmol, 1.5 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.76 mL, 5.6 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **219** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.65 g (3.41 mmol, 92%) als farbloses Öl. **Rf-Wert:** 0.37 (PE/EtOAc – 5:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.77 – 7.70 (m, 2H), 7.51 – 7.45 (m, 2H), 7.22 – 7.17 (m, 2H), 7.07 – 7.00 (m, 2H), 6.31 – 6.26 (m, 1H), 5.88 – 5.74 (m, 1H), 5.18 – 5.10 (m, 1H), 5.05 – 5.00 (m, 1H), 3.91 – 3.82 (m, 1H), 3.79 – 3.58 (m, 2H), 2.76 – 2.60 (m, 1H), 2.38 – 2.35 (m, 3H), 2.14 – 2.10 (m, 1H), 2.08 – 2.06 (m, 3H), 1.78 – 1.55 (m, 4H), 1.54 – 1.41 (m, 1H), 1.37 – 1.22 (m, 1H), 1.18 – 1.05 (m, 1H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.8, 162.8 (d,  $J = 246$  Hz), 142.9, 138.6, 133.2 (d,  $J = 6.0$  Hz), 129.9 (d,  $J = 8.0$  Hz), 129.4, 127.4, 127.3, 117.2, 115.4 (d,  $J = 21.5$  Hz), 89.3, 78.5, 65.1, 34.7, 33.4, 31.4, 31.3, 25.6, 25.0, 21.5, 21.1 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –113.0, –113.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2936 (m), 2860 (w), 1738 (s), 1604 (m), 1509 (m), 1449 (w), 1335 (m), 1221 (s), 1155 (s), 1091 (m), 1014 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 506.1772, gef.: 506.1773.

#### 8.3.1.7 Synthese von 3-(2-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclohexyl)-1-(4-chlorphenyl)prop-2-in-1-ylacetat (**220**)

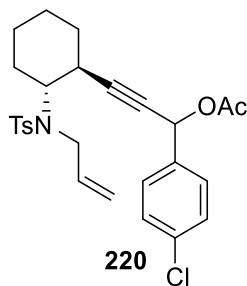




***N*-Allyl-*N*-(2-(3-(4-chlorphenyl)-3-hydroxyprop-1-in-1-yl)cyclohexyl)-4-methylbenzol-sulfonamid (**203**)**

Nach **AAV 7** wurde Enin **172** (700 mg, 2.21 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.5 mL, 2.4 mmol, 1.1 Äq.) und 4-Chlorbenzaldehyd (372 mg, 2.65 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt und Alkohol **203** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1 → 3:1) erhalten.

**Ausbeute:** 946 mg (2.07 mmol, 94%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.32 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.76 – 7.70 (m, 2H), 7.50 – 7.45 (m, 2H), 7.36 – 7.30 (m, 2H), 7.26 – 7.20 (m, 2H), 5.90 – 5.73 (m, 1H), 5.32 – 5.29 (m, 1H), 5.18 – 5.11 (m, 1H), 5.07 – 5.00 (m, 1H), 3.90 – 3.70 (m, 3H), 3.11 – 2.90 (m, 1H), 2.64 – 2.53 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.12 – 2.05 (m, 1H), 1.79 – 1.71 (m, 1H), 1.71 – 1.60 (m, 2H), 1.57 – 1.41 (m, 2H), 1.36 – 1.27 (m, 1H), 1.17 – 1.03 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.1, 139.8, 138.5, 133.7, 129.5, 128.5, 128.2, 128.1, 127.3, 117.2, 88.8, 82.5, 63.8, 53.4, 34.8, 33.1, 31.4, 25.7, 25.0, 21.5 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3464 (w), 2934 (m), 2858 (w), 1643 (w), 1597 (w), 1488 (m), 1327 (m), 1153 (s), 1088 (s), 1029 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>ClNO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 480.1371, gef.: 480.1371.

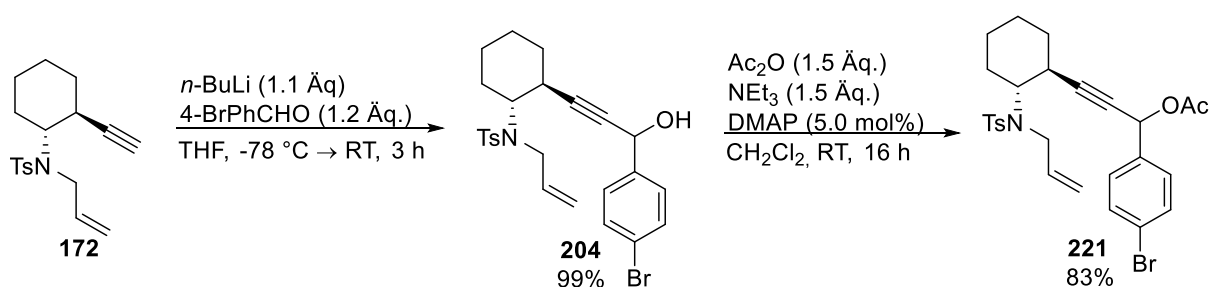
**3-(2-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclohexyl)-1-(4-chlorphenyl)prop-2-in-1-ylacetat (**220**)**

Nach **AAV 7** wurde Alkohol **203** (944 mg, 2.06 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (13.0 mg, 103 µmol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.29 mL, 3.1 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.43 mL, 3.1 mmol,

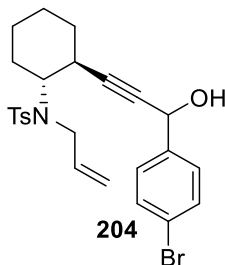
1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **220** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 870 mg (2.06 mmol, 84%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.45 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.77 – 7.70 (m, 2H), 7.46 – 7.40 (m, 2H), 7.35 – 7.30 (m, 2H), 7.22 – 7.17 (m, 2H), 6.30 – 6.26 (m, 1H), 5.88 – 5.74 (m, 1H), 5.18 – 5.10 (m, 1H), 5.06 – 5.00 (m, 1H), 3.91 – 3.82 (m, 1H), 3.78 – 3.60 (m, 2H), 2.75 – 2.60 (m, 1H), 2.39 – 2.35 (m, 3H), 2.14 – 2.06 (m, 4H), 1.77 – 1.62 (m, 3H), 1.54 – 1.41 (m, 2H), 1.33 – 1.21 (m, 1H), 1.18 – 1.04 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.8, 142.9, 138.6, 135.9, 134.7, 129.4, 129.3, 128.7, 127.4, 127.3, 117.2, 89.5, 78.3, 65.1, 34.7, 33.4, 31.4, 31.3, 25.6, 25.0, 21.5, 21.1 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2936 (m), 2860 (w), 1737 (s), 1597 (w), 1490 (m), 1334 (m), 1223 (s), 1154 (s), 1089 (s), 1014 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>ClNO<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>: 522.1476, gef.: 522.1477.

### 8.3.1.8 Synthese von 3-(2-((N-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclohexyl)-1-(4-bromphenyl)prop-2-in-1-ylacetat (**221**)



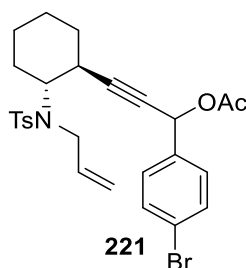
### N-Allyl-N-(2-(3-(4-bromphenyl)-3-hydroxyprop-1-in-1-yl)cyclohexyl)-4-methylbenzolsulfonamid (**204**)



Nach **AAV 7** wurde Enin **172** (700 mg, 2.21 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.5 mL, 2.4 mmol, 1.1 Äq.) und 4-Brombenzaldehyd (490 mg, 2.65 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt und Alkohol **204** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1 → 3:01) erhalten.

**Ausbeute:** 1.10 g (2.19 mmol, 99%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.35 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.51 – 7.46 (m, 2H), 7.44 – 7.39 (m, 2H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 5.89 – 5.74 (m, 1H), 5.30 – 5.27 (m, 1H), 5.17 – 5.10 (m, 1H), 5.07 – 5.00 (m, 1H), 3.91 – 3.70 (m, 3H), 3.13 – 2.91 (m, 1H), 2.66 – 2.51 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.12 – 2.05 (m, 1H), 1.79 – 1.58 (m, 3H), 1.57 – 1.41 (m, 2H), 1.37 – 1.28 (m, 1H), 1.17 – 1.02 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.1, 140.3, 138.4, 131.5, 129.5, 128.5, 128.4, 127.3, 121.9, 117.3, 88.7, 82.3, 63.9, 53.4, 34.9, 34.8, 33.0, 31.3, 25.7, 24.9, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3473 (w), 2935 (m), 2859 (w), 1643 (m), 1587 (m), 1484 (m), 1328 (s), 1304 (s), 1154 (s), 1090 (m), 1010 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>BrNO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 524.0865, gef.: 524.0864.

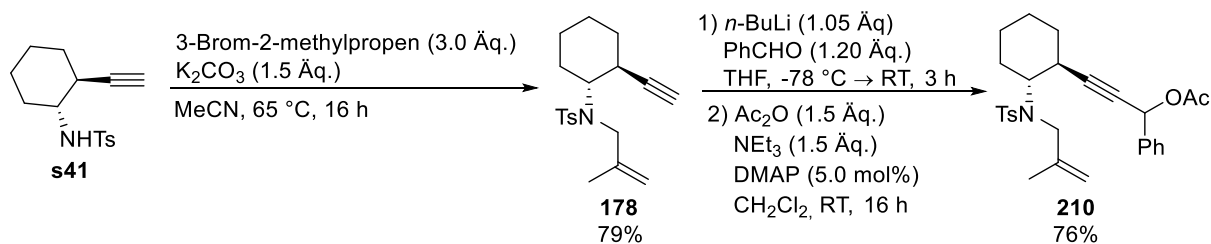
**3-(2-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclohexyl)-1-(4-bromphenyl)prop-2-in-1-ylacetat (**221**)**



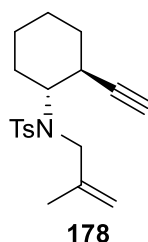
Nach **AAV 7** wurde Alkohol **204** (1.06 g, 2.10 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (13.0 mg, 103 µmol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.30 mL, 3.2 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.44 mL, 3.2 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **221** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 4:1) isoliert.

**Ausbeute:** 947 mg (1.74 mmol, 83%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.45 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.77 – 7.70 (m, 2H), 7.51 – 7.46 (m, 2H), 7.40 – 7.34 (m, 2H), 7.22 – 7.17 (m, 2H), 6.29 – 6.23 (m, 1H), 5.88 – 5.74 (m, 1H), 5.18 – 5.10 (m, 1H), 5.07 – 5.01 (m, 1H), 3.91 – 3.81 (m, 1H), 3.78 – 3.57 (m, 2H), 2.74 – 2.61 (m, 1H), 2.39 – 2.35 (m, 3H), 2.13 – 2.06 (m, 4H), 1.76 – 1.62 (m, 4H), 1.56 – 1.41 (m, 1H), 1.33 – 1.20 (m, 1H), 1.18 – 1.04 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.7, 142.9, 138.6, 136.4, 131.7, 129.6, 129.4, 127.4, 127.3, 122.9, 117.2, 89.5, 78.2, 65.1, 34.7, 33.4, 31.5, 31.4, 25.6, 25.0, 21.5, 21.1 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2935 (m), 2859 (w), 1737 (s), 1596 (w), 1486 (m), 1334 (m), 1290 (m), 1222 (s), 1154 (s), 1011 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>BrNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 566.0971, gef.: 566.0971.

### 8.3.1.9 Synthese von 3-(2-((4-Methyl-*N*-(2-methylallyl)phenyl)sulfonamido)cyclohexyl)-1-phenylprop-2-yn-1-ylacetat (**210**)



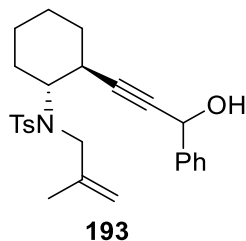
#### *N*-(2-Ethynylcyclohexyl)-4-methyl-*N*-(2-methylallyl)benzolsulfonamid (**178**)



Abgewandelt von **AAV 6** wurde **s41** (1.11 g, 4.00 mmol, 1.00 \u00c4q.) mit 3-Brom-2-methylpropen (1.21 mL, 12.0 mmol, 3.00 \u00c4q.) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (829 mg, 6.00 mmol, 1.50 \u00c4q.) umgesetzt und Enin **178** nach s\u00e4ulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 15:1  $\rightarrow$  7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.04 g (3.14 mmol, 79%) als farbloses \u00d6l. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.60 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.77 – 7.72 (m, 2H), 7.27 – 7.22 (m, 2H), 4.96 (s, 1H), 4.89 (s, 1H), 3.92 (d,  $J = 15.3$  Hz, 1H), 3.80 (d,  $J = 15.3$  Hz, 1H), 3.57 (t,  $J = 10.9$  Hz, 1H), 2.63 – 2.54 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.07 – 2.00 (m, 1H), 1.86 – 1.77 (m, 4H), 1.74 – 1.52 (m, 3H), 1.45 – 1.20 (m, 3H), 1.13 – 1.01 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.3, 142.7, 138.4, 129.2, 127.7, 114.4, 85.5, 69.9, 62.1, 33.8, 33.2, 32.0, 25.8, 25.0, 21.5, 20.0 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zuf\u00e4lliger \u00c4quivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2942 (m), 2888 (w), 1598 (m), 1437 (m), 1337 (s), 1291 (s), 1153 (s), 1088 (m), 1024 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. f\u00fcr  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 354.1498, gef.: 354.1478.

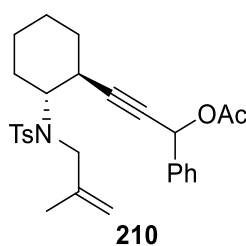
***N*-((2-(3-Hydroxy-3-phenylprop-1-in-1-yl)cyclohexyl)-4-methyl-*N*-(2-methylallyl)-benzolsulfonamid (193)**



Nach **AAV 7** wurde Enin **178** (1.04 g, 3.14 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 2.06 mL, 3.30 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.38 mL, 3.7 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **193** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1 → 3:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.09 g (2.49 mmol, 79%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.48 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.76 – 7.70 (m, 2H), 7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.39 – 7.27 (m, 3H), 7.24 – 7.18 (m, 2H), 5.24 (s, 1H), 4.92 (s, 1H), 4.84 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 3.90 – 3.64 (m, 3H), 2.82 – 2.54 (m, 2H), 2.38 – 2.34 (m, 3H), 2.11 – 2.05 (m, 1H), 1.77 – 1.56 (m, 7H), 1.51 – 1.38 (m, 1H), 1.32 – 1.20 (m, 1H), 1.15 – 1.02 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.9, 142.9, 141.1, 141.0, 138.4, 138.4, 129.4, 129.4, 128.4, 128.0, 128.0, 127.4, 127.4, 126.7, 126.6, 114.7, 88.8, 82.4, 82.3, 64.5, 62.1, 34.1, 33.6, 33.5, 31.3, 31.2, 25.9, 25.0, 21.4, 20.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3484 (m), 2942 (w), 1598 (m), 1448 (m), 1336 (m), 1290 (s), 1153 (s), 1091 (s), 1024 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 460.1917, gef.: 460.1927.

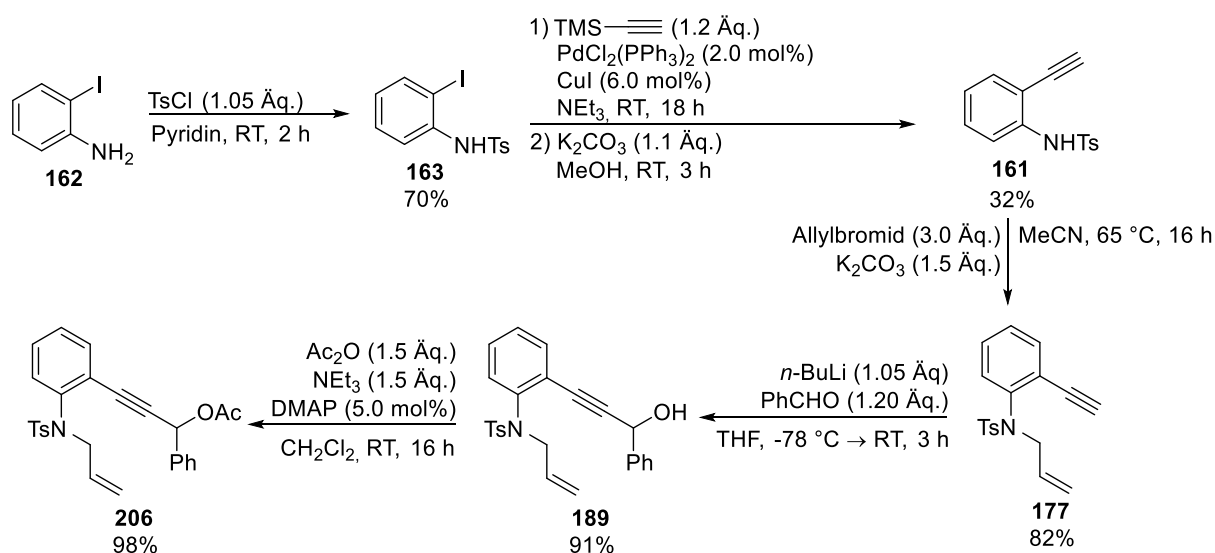
**3-(2-((4-Methyl-*N*-(2-methylallyl)phenyl)sulfonamido)cyclohexyl)-1-phenylprop-2-in-1-ylacetat (210)**



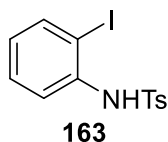
Nach **AAV 7** wurde Alkohol **193** (1.09 g, 2.49 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (15.2 mg, 125 μmol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.35 mL, 3.7 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.52 mL, 3.7 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **210** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.15 g (2.40 mmol, 96%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.44 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.78 – 7.68 (m, 2H), 7.48 – 7.42 (m, 2H), 7.39 – 7.32 (m, 3H), 7.21 – 7.14 (m, 2H), 6.29 – 6.20 (m, 1H), 4.91 (s, 1H), 4.85 (s, 1H), 3.86 – 3.43 (m, 3H), 2.79 (sbr, 1H), 2.38 – 2.31 (m, 3H), 2.13 – 2.03 (m, 4H), 1.81 – 1.58 (m, 7H), 1.49 – 1.37 (m, 1H), 1.30 – 1.04 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.7, 142.8, 138.3, 138.3, 137.3, 137.3, 129.4, 128.7, 128.7, 128.5, 127.9, 127.8, 127.5, 127.5, 114.5, 89.6, 78.5, 65.8, 65.6, 62.1, 34.1, 34.0, 33.9, 33.8, 31.4, 31.3, 25.8, 25.0, 21.4, 21.1, 21.1, 20.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2934 (m), 2853 (w), 1736 (s), 1595 (w), 1486 (m), 1338 (m), 1290 (m), 1221 (s), 1150 (s), 1011 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 502.2023, gef.: 502.2029.

### 8.3.1.10 Synthese von 3-(2-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)phenyl)-1-phenylprop-2-in-1-ylacetat (206)



### *N*-(2-Iodophenyl)-4-methylbenzolsulfonamid (163)

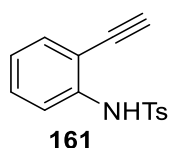


Abgewandelt von Lit.<sup>[164]</sup>: Zu einer Lösung von 2-Iodanilin (3.29 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) in Pyridin (30 mL) wurde bei RT Tosylchlorid (3.00 g, 15.8 mmol, 1.05 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von demin. H<sub>2</sub>O (30 mL) wurde die wässr. Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit 10%iger wässr. CuSO<sub>4</sub>-Lösung (2 × 20 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und

säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) lieferte das gewünschte Produkt **163**.

**Ausbeute:** 3.92 g (10.5 mmol, 70%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.24 (PE/EtOAc – 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.67 – 7.61 (m, 4H), 7.34 – 7.27 (m, 1H), 7.23 – 7.19 (m, 2H), 6.84 – 6.77 (m, 2H), 2.38 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.2, 139.1, 137.5, 135.9, 129.6, 129.5, 127.5, 126.8, 122.4, 92.3, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3286 (m), 1598 (w), 1474 (w), 1394 (w), 1330 (s), 1238 (w), 1158 (s), 1089 (s) cm<sup>-1</sup>. **MS** (EI, m/z): 373 [M]<sup>+</sup> (86), 218 [M-Ts]<sup>+</sup> (58).

#### ***N*-(2-Ethynylphenyl)-4-methylbenzolsulfonamid (161)**



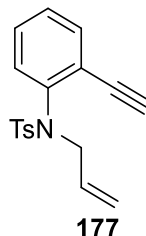
Abgewandelt von Lit.<sup>[115]</sup>: Eine Lösung von **163** (3.73 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (140 mg, 200 μmol, 2.00 mol%) und Trimethylsilylacetylen (1.71 mL, 12.0 mmol, 1.20 Äq.) in entgastem NEt<sub>3</sub> (30 mL) wurde für 5 min bei RT gerührt. Anschließend wurde CuI (114 mg, 600 μmol, 6.00 mol%) zugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 18 h bei dieser Temperatur gerührt wurde, ehe es über Celite filtriert wurde. Nach Zugabe von ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (100 mL) wurde die wässr. Phase mit EtOAc (3 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Dieses Rohprodukt wurde im folgenden Schritt ohne Aufreinigung eingesetzt.

Abgewandelt von Lit.<sup>[162]</sup>: Eine Suspension des oben hergestellten Rohprodukts und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.52 g, 11.0 mmol, 1.10 Äq.) in MeOH (60 mL) wurde bei RT für 3 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde demin. H<sub>2</sub>O (50 mL) und Et<sub>2</sub>O (50 mL) zugegeben. Die wässr. Phase wurde mit Et<sub>2</sub>O (3 × 30 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) lieferte das gewünschte Alkin **161**.

**Ausbeute:** 854 mg (3.15 mmol, 32%) als brauner Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.60 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.49 – 7.45 (m, 2H), 7.39 – 7.35 (m, 1H), 7.13 – 7.04 (m, 2H), 7.02 – 6.97 (m, 3H), 6.81 – 6.76 (m, 1H), 3.14 (s, 1H), 2.12 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.1, 138.5, 136.0, 132.5, 130.2, 129.7, 127.4, 124.1, 119.3, 112.7,

84.4, 78.6, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3281 (w), 3063 (w), 1598 (w), 1578 (m), 1488 (w), 1448 (m), 1398 (m), 1337 (s), 1281 (s), 1091 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (EI, m/z): 271  $[\text{M}]^+$  (100).

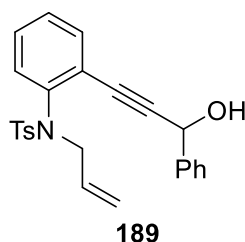
***N*-Allyl-*N*-(2-ethinylphenyl)-4-methylbenzolsulfonamid (177)**



Nach **AAV 6** wurde **161** (814 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Allylbromid (0.78 mL, 9.00 mmol, 3.00 Äq.) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (622 mg, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Enin **177** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 768 mg (2.47 mmol, 82%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.64 – 7.60 (m, 2H), 7.47 (dd,  $J = 7.8$  Hz, 1.9 Hz, 1H), 7.34 – 7.23 (m, 4H), 7.17 (dd,  $J = 7.8$  Hz, 1.4 Hz, 1H), 5.88 – 5.76 (m, 1H), 5.08 – 5.00 (m, 2H), 4.28 (d,  $J = 6.1$  Hz, 1H), 2.96 (s, 2H), 2.42 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.3, 140.6, 136.8, 134.1, 133.1, 131.6, 129.4, 129.3, 128.1, 127.9, 123.4, 118.7, 81.9, 80.3, 53.5, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2941 (m), 2877 (w), 1595 (m), 1484 (m), 1337 (s), 1283 (s), 1149 (s), 1081 (m), 1021 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI, m/z): ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}^+$ : 311.0980, gef.: 311.0971.

***N*-Allyl-*N*-(2-(3-Hydroxy-3-phenylprop-1-yn-1-yl)phenyl)-4-methylbenzolsulfonamid (189)**



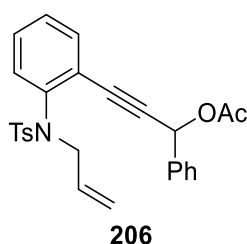
Nach **AAV 7** wurde Enin **177** (769 mg, 2.47 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.62 mL, 2.59 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.30 mL, 2.96 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt und Alkohol **189** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 3:1 → 2:1) erhalten.

**Ausbeute:** 942 mg (2.26 mmol, 91%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.34 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.66 – 7.61 (m, 2H), 7.56 – 7.52 (m, 2H), 7.47 – 7.44 (m, 1H),



7.42 – 7.26 (m, 5H), 7.23 – 7.16 (m, 3H), 5.80 – 5.70 (m, 1H), 5.47 (d,  $J = 6.1$  Hz, 1H), 5.02 – 4.98 (m, 1H), 4.97 (s, 1H), 2.48 – 2.42 (m, 1H), 2.36 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.4, 140.3, 137.3, 133.4, 132.9, 131.4, 129.5, 129.1, 128.6, 128.4, 128.2, 127.8, 126.7, 123.9, 118.8, 93.9, 83.7, 64.9, 53.5, 21.5 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3474 (w), 2931 (w), 1596 (m), 1484 (m), 1337 (m), 1291 (m), 1149 (s), 1089 (s), 1024 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}^+$ : 417.1399, gef.: 417.1390.

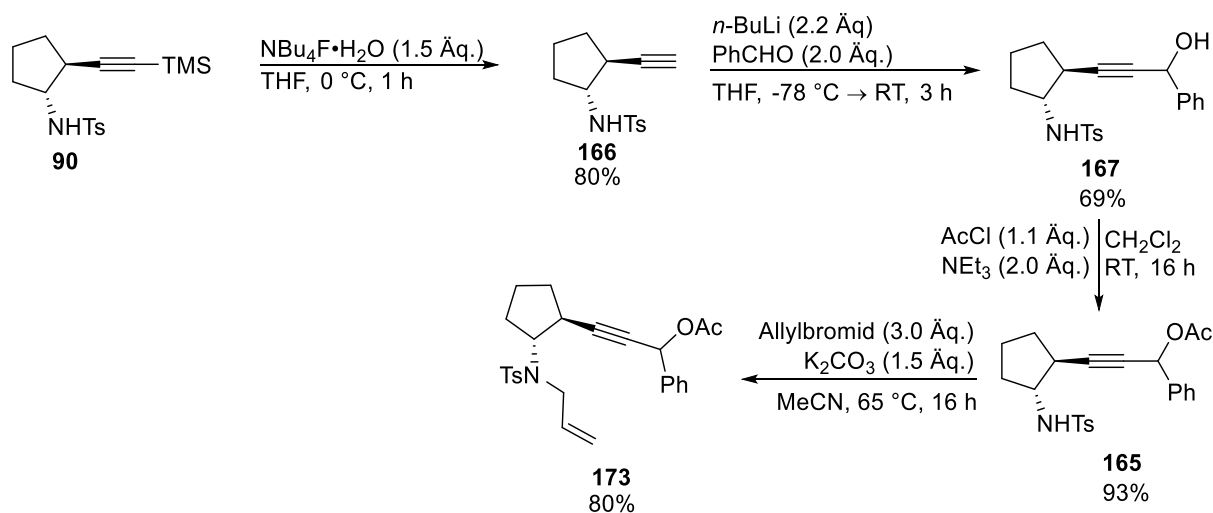
### 3-(2-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)phenyl)-1-phenylprop-2-in-1-ylacetat (206)



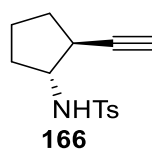
Nach **AAV 7** wurde Alkohol **189** (943 mg, 2.26 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (13.8 mg, 113  $\mu\text{mol}$ , 5.00 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.33 mL, 3.4 mmol, 1.5 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.47 mL, 3.4 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **206** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.02 g (2.22 mmol, 98%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.43 (PE/EtOAc – 4:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.60 – 7.55 (m, 2H), 7.52 – 7.43 (m, 3H), 7.43 – 7.36 (m, 3H), 7.33 – 7.14 (m, 5H), 6.43 (s, 1H), 5.84 – 5.71 (m, 1H), 5.04 – 4.96 (m, 2H), 4.21 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.12 (s, 3H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.7, 143.3, 140.0, 136.9, 136.7, 133.8, 133.2, 131.7, 129.4, 129.3, 129.0, 128.7, 128.0, 127.9, 127.8, 123.2, 118.6, 90.3, 83.9, 65.9, 53.5, 21.4, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2934 (m), 2841 (w), 1737 (s), 1598 (w), 1477 (w), 1338 (w), 1291 (m), 1221 (s), 1137 (s), 1008 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 482.1396, gef.: 482.1387.

#### 8.3.1.11 Synthese von 3-(2-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclopentyl)-1-phenylprop-2-in-1-ylacetat (173)



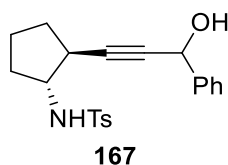
### *N*-(2-Ethynylcyclopentyl)-4-methylbenzolsulfonamid (166)



Abgewandelt von Lit.<sup>[163]</sup>: Zu einer Lösung von **90** (3.07 g, 9.15 mmol, 1.00 Äq.) in THF (36 mL) wurde bei 0 °C Bu<sub>4</sub>NF·H<sub>2</sub>O (3.84 g, 13.7 mmol, 1.50 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (30 mL) und EtOAc (30 mL) wurde die wässr. Phase mit EtOAc (3 × 30 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) lieferte das gewünschte Enin **166**.

**Ausbeute:** 1.93 g (7.32 mmol, 80%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.56 (PE/EtOAc – 2:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.86 – 7.79 (m, 2H), 7.34 – 7.30 (m, 2H), 4.89 (s<sub>br</sub>, 1H), 3.56 – 3.48 (m, 1H), 2.60 – 2.52 (m, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.05 – 1.94 (m, 2H), 1.74 – 1.58 (m, 4H), 1.48 – 1.38 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.4, 137.3, 129.6, 127.3, 84.9, 70.0, 60.9, 37.2, 32.5, 30.6, 22.0, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3447 (w), 3275 (w), 2934 (m), 1597 (w), 1448 (m), 1331 (m), 1305 (m), 1161 (s), 1091 (s), 1017 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>SN<sup>+</sup>: 286.0872, gef.: 286.0870.

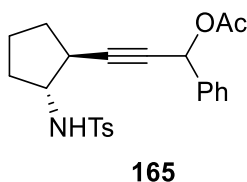
### *N*-(2-(3-Hydroxy-3-phenylprop-1-yn-1-yl)cyclopentyl)-4-methylbenzolsulfonamid (167)



Nach **AAV 7** wurde Alkin **166** (790 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 4.13 mL, 6.60 mmol, 2.20 Äq.) und Benzaldehyd (0.61 mL, 6.0 mmol, 2.0 Äq.) umgesetzt und Alkohol **167** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1 → 3:1) erhalten.

**Ausbeute:** 770 mg (2.08 mmol, 69%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.36 (PE/EtOAc – 2:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.80 – 7.74 (m, 2H), 7.50 – 7.44 (m, 2H), 7.40 – 7.20 (m, 5H), 5.37 – 5.31 (m, 1H), 4.88 (sbr, 1H), 3.53 – 3.44 (m, 1H), 2.64 – 2.56 (m, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.35 – 2.28 (m, 1H), 2.02 – 1.95 (m, 2H), 1.71 – 1.58 (m, 3H), 1.46 – 1.37 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.5, 140.9, 140.8, 137.3, 129.7, 128.5, 128.3, 128.2, 127.3, 126.7, 126.6, 87.6, 87.6, 81.9, 64.6, 64.6, 60.9, 37.5, 32.5, 30.6, 21.9, 21.9, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3455 (w), 2931 (m), 2862 (w), 1595 (m), 1484 (m), 1337 (s), 1304 (s), 1154 (s), 1089 (m), 1010 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 392.1291, gef.: 392.1278.

### 3-(2-((4-Methylphenyl)sulfonamido)cyclopentyl)-1-phenylprop-2-in-1-ylacetat (**165**)

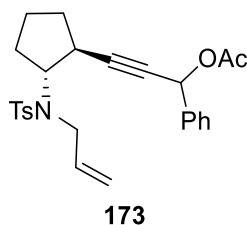


Abgewandelt von **AAV 7**: Alkohol **167** (1.06 g, 2.10 mmol, 1.00 Äq.) wurde mit Acetylchlorid (0.16 mL, 2.2 mmol, 1.1 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.56 mL, 4.0 mmol, 2.0 Äq.) umgesetzt und Acetat **165** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 3:1 → 2:1) isoliert.

**Ausbeute:** 762 mg (1.85 mmol, 93%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.77 – 7.71 (m, 2H), 7.47 – 7.42 (m, 2H), 7.40 – 7.34 (m, 3H), 7.26 – 7.20 (m, 2H), 6.38 – 6.35 (m, 1H), 4.65 – 4.60 (m, 1H), 3.53 – 3.44 (m, 1H), 2.66 – 2.57 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.10 – 1.95 (m, 5H), 1.72 – 1.61 (m, 3H), 1.48 – 1.37 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.8, 169.8, 143.4, 137.3, 137.2, 137.1, 129.7, 128.9, 128.9, 128.6, 128.6, 127.8, 127.7, 127.3, 88.3, 88.2, 78.7, 78.6, 65.7, 65.7, 60.8, 37.5, 32.7, 32.6, 30.6, 30.6, 22.1, 21.5, 21.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3443 (w), 2931 (m),

2856 (w), 1735 (s), 1598 (w), 1495 (m), 1337 (m), 1290 (m), 1154 (s), 1011 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI, m/z): ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{S}^+$ : 411.1504, gef.: 411.1503.

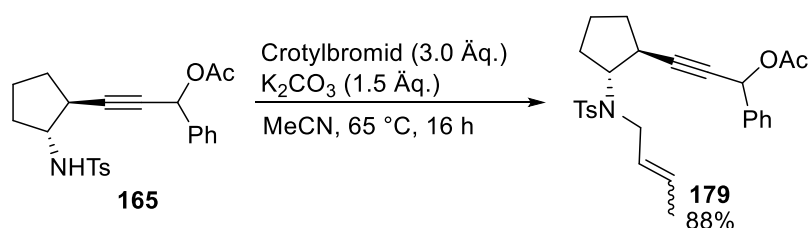
### 3-(2-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclopentyl)-1-phenylprop-2-in-1-ylacetat (173)



Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **165** (761 mg, 1.85 mmol, 1.00 Äq.) mit Allylbromid (0.48 mL, 5.55 mmol, 3.00 Äq.) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (384 mg, 2.77 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **173** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 4:1) isoliert.

**Ausbeute:** 555 mg (1.48 mmol, 80%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.42 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.76 – 7.70 (m, 2H), 7.51 – 7.46 (m, 2H), 7.41 – 7.32 (m, 3H), 7.19 – 7.15 (m, 2H), 6.37 (s<sub>br</sub>, 1H), 5.87 – 5.76 (m, 1H), 5.25 – 5.18 (m, 1H), 5.10 – 5.04 (m, 1H), 4.22 – 4.12 (m, 1H), 3.95 – 3.86 (m, 1H), 3.74 – 3.64 (m, 1H), 2.87 – 2.79 (m, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 2.04 – 1.94 (m, 1H), 1.89 – 1.79 (m, 1H), 1.70 – 1.56 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.8, 143.0, 138.0, 137.9, 137.3, 135.6, 135.6, 129.5, 128.8, 128.6, 127.8, 127.4, 117.2, 117.2, 88.9, 88.9, 78.3, 78.2, 65.8, 65.2, 47.5, 47.4, 33.9, 33.8, 31.1, 31.0, 29.0, 28.9, 21.9, 21.5, 21.2, 15.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2966 (w), 2833 (w), 1762 (s), 1596 (w), 1495 (w), 1337 (m), 1305 (m), 1155 (m), 1090 (s), 1030 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI, m/z): ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{S}^+$ : 451.1817, gef.: 451.1817.

#### 8.3.1.12 Synthese von 3-(2-((*N*-(But-2-en-1-yl)-4-methylphenyl)sulfonamido)cyclopentyl)-1-phenylprop-2-in-1-ylacetat (179)

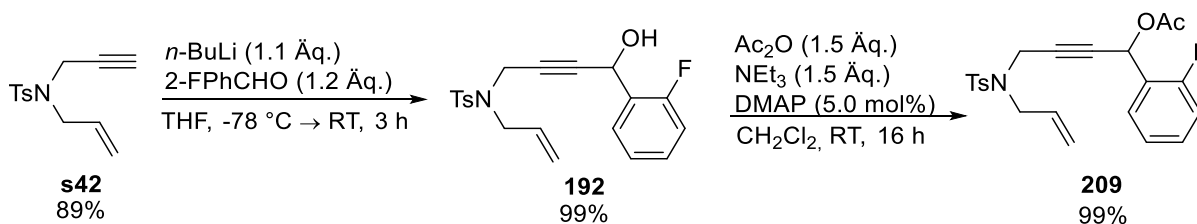


Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **165** (494 mg, 1.20 mmol, 1.00 Äq.) mit Crotylbromid (85%, 0.44 mL, 3.60 mmol, 3.00 Äq.) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (249 mg, 1.80 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt

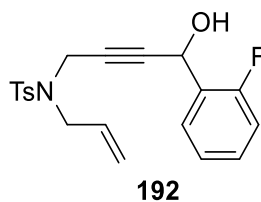
und Acetat **179** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) isoliert.

**Ausbeute:** 495 mg (1.06 mmol, 88%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.46 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.51 – 7.46 (m, 2H), 7.41 – 7.32 (m, 3H), 7.19 – 7.15 (m, 2H), 6.37 (s<sub>br</sub>, 1H), 5.64 – 5.38 (m, 2H), 4.21 – 4.11 (m, 1H), 4.00 – 3.81 (m, 1H), 3.78 – 3.58 (m, 1H), 2.88 – 2.78 (m, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 2.03 – 1.58 (m, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.8, 142.8, 138.2, 138.2, 137.4, 129.4, 129.4, 128.8, 128.6, 128.5, 128.1, 128.1, 127.8, 127.8, 127.4, 127.4, 126.2, 89.0, 88.9, 78.2, 78.1, 65.8, 65.0, 65.0, 46.7, 46.7, 41.6, 41.6, 33.8, 33.8, 31.0, 31.0, 29.1, 29.0, 21.9, 21.8, 21.5, 21.2, 17.6, 12.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3034 (w), 2833 (w), 1760 (s), 1598 (w), 1495 (w), 1337 (s), 1305 (m), 1155 (s), 1090 (s), 1030 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, m/z): ber. für C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub>S<sup>+</sup>: 465.1974, gef.: 465.1975.

### 8.3.1.13 Synthese von 4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(2-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat (**209**)



### *N*-Allyl-*N*-(4-(2-fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-yn-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**192**)

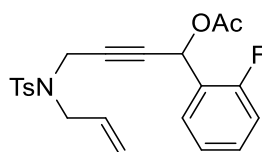


Nach **AAV 7** wurde Enin **s42** (1.25 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 2.2 mL, 5.5 mmol, 1.1 Äq.) und 2-Fluorbenzaldehyd (0.63 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **192** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1 → 3.1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.85 g (4.95 mmol, 99%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.28 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.73 – 7.70 (m, 2H), 7.36 – 7.30 (m, 2H), 7.23 – 7.20 (m, 2H), 7.14 – 7.11 (m, 1H), 7.06 – 7.03 (m, 1H), 5.77 – 5.69 (m, 1H), 5.43 – 5.41 (m, 1H),

5.26 – 5.21 (m, 2H), 4.21 – 4.13 (m, 2H), 3.86 – 3.77 (m, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.01 – 1.98 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  160.0 (d,  $J = 248$  Hz), 143.6, 136.0, 131.9, 130.3 (d,  $J = 8.0$  Hz), 129.5, 128.7 (d,  $J = 3.4$  Hz), 127.8, 127.3 (d,  $J = 13.0$  Hz), 124.3 (d,  $J = 3.8$  Hz), 120.0, 115.6 ( $J = 21.0$  Hz), 84.3, 79.3, 58.7, 49.2, 36.1, 21.5 ppm.  $^{19}\text{F NMR}$  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -119.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3479 (m), 1644 (w), 1597 (w), 1498 (m), 1346 (m), 1160 (s), 1120 (m), 1092 (m), 1033 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{FNO}_3\text{SNa}^+$ : 396.1040, gef.: 396.1039.

#### 4-((N-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(2-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat (**209**)

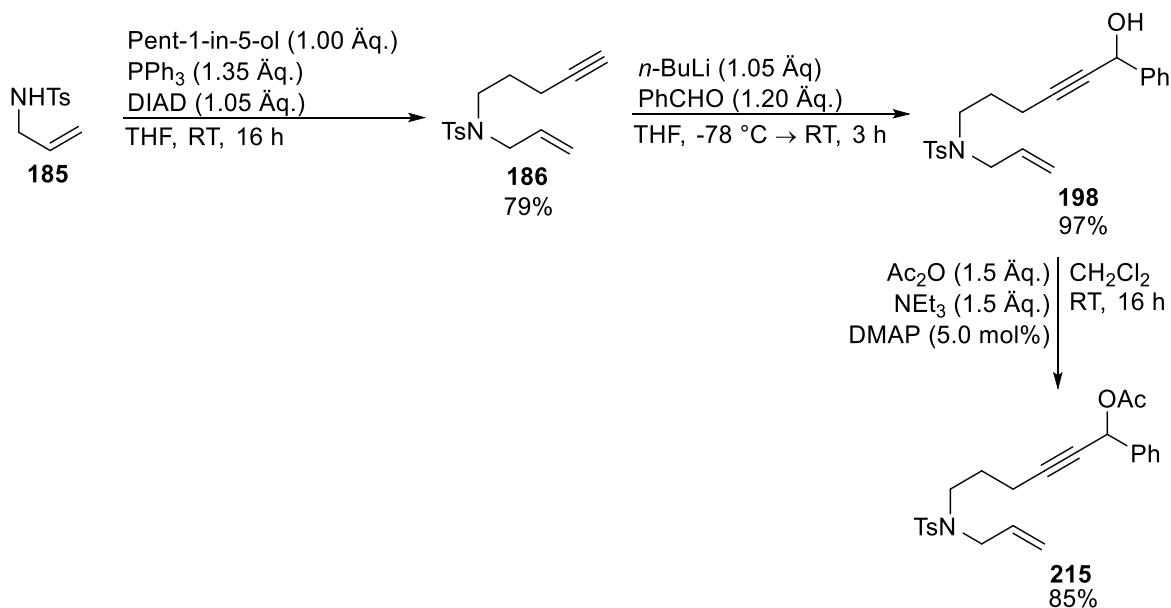


**209**

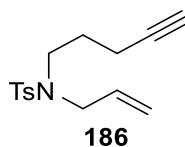
Nach **AAV 7** wurde Alkohol **192** (934 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (15 mg, 0.13 mmol, 5.0 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.35 mL, 3.8 mmol, 1.5 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.52 mL, 3.8 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **209** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.03 g (2.48 mmol, 99%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 4:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.70 – 7.66 (m, 2H), 7.39 – 7.32 (m, 2H), 7.20 – 7.16 (m, 2H), 7.16 – 7.11 (m, 1H), 7.08 – 7.03 (m, 1H), 6.39 – 6.37 (m, 1H), 5.77 – 5.68 (m, 1H), 5.27 – 5.20 (m, 2H), 4.24 – 4.12 (m, 2H), 3.85 – 3.73 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.05 (s, 3H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.2, 160.0 (d,  $J = 249$  Hz), 143.6, 135.8, 131.8, 130.0 (d,  $J = 8.1$  Hz), 129.5, 129.3 (d,  $J = 3.1$  Hz), 127.7, 124.3 (d,  $J = 4.9$  Hz), 123.8 (d,  $J = 13.8$  Hz), 120.1, 115.7 (d,  $J = 21.8$  Hz), 81.3, 80.1, 59.4, 49.2, 36.1, 21.5, 20.8 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (Avance 376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -117.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2923 (w), 1741 (s), 1644 (w), 1492 (m), 1370 (m), 1348 (s), 1218 (s), 1160 (s), 1092 (s), 1016 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 438.1146, gef.: 438.1148.

#### 8.3.1.14 6-((N-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylhex-2-in-1-ylacetat (**215**)



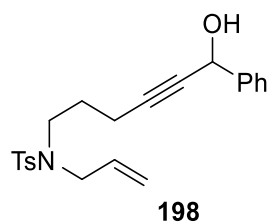
### *N*-Allyl-4-methyl-*N*-(pent-4-in-1-yl)benzolsulfonamid (**186**)



Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **185** (1.39 g, 6.60 mmol, 1.10 Äq.) mit Pent-1-in-5-ol (0.56 mL, 6.00 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (2.12 g, 8.10 mmol, 1.50 Äq.) und DIAD (1.23 mL, 6.30 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und das Enin **186** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 15:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.31 g (4.72 mmol, 79%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.45 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.72 – 7.68 (m, 2H), 7.32 – 7.28 (m, 2H), 5.70 – 5.59 (m, 1H), 5.22 – 5.12 (m, 2H), 3.80 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.21 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.20 (td, *J* = 7.2 Hz, 2.6 Hz, 2H), 1.94 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 1.77 (quint, *J* = 7.2 Hz, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.2, 136.9, 133.1, 129.7, 127.2, 119.0, 83.2, 68.9, 51.1, 46.4, 27.4, 21.5, 15.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3286 (w), 2925 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1335 (s), 1305 (w), 1153 (s), 1120 (w), 1091 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>SN<sup>+</sup>: 300.1029, gef.: 300.1026.

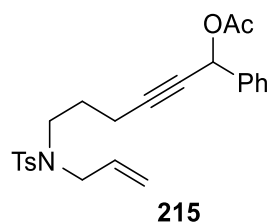
### *N*-Allyl-*N*-(6-hydroxy-6-phenylhex-4-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**198**)



Nach **AAV 7** wurde Alkin **186** (693 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.64 mL, 2.63 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.31 mL, 3.00 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt und Alkohol **198** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 927 mg (2.42 mmol, 97%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.29 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.70 – 7.65 (m, 2H), 7.55 – 7.51 (m, 2H), 7.40 – 7.25 (m, 5H), 5.67 – 5.55 (m, 1H), 5.43 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 5.17 – 5.08 (m, 2H), 3.78 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.22 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.38 (t, *J* = 5.4 Hz, 1H), 2.30 (td, *J* = 7.2 Hz, 1.7 Hz, 2H), 1.78 (quint, *J* = 7.2 Hz, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.3, 141.2, 136.9, 133.1, 129.7, 128.6, 128.2, 127.2, 126.6, 119.0, 86.1, 84.0, 64.7, 51.0, 46.4, 27.2, 21.5, 16.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3494 (m), 3063 (w), 2924 (w), 1641 (w), 1597 (w), 1451 (w), 1331 (s), 1267 (m), 1152 (s), 1091 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>SN<sup>+</sup>: 406.1447, gef.: 406.1447.

#### 6-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylhex-2-in-1-ylacetat (**215**)



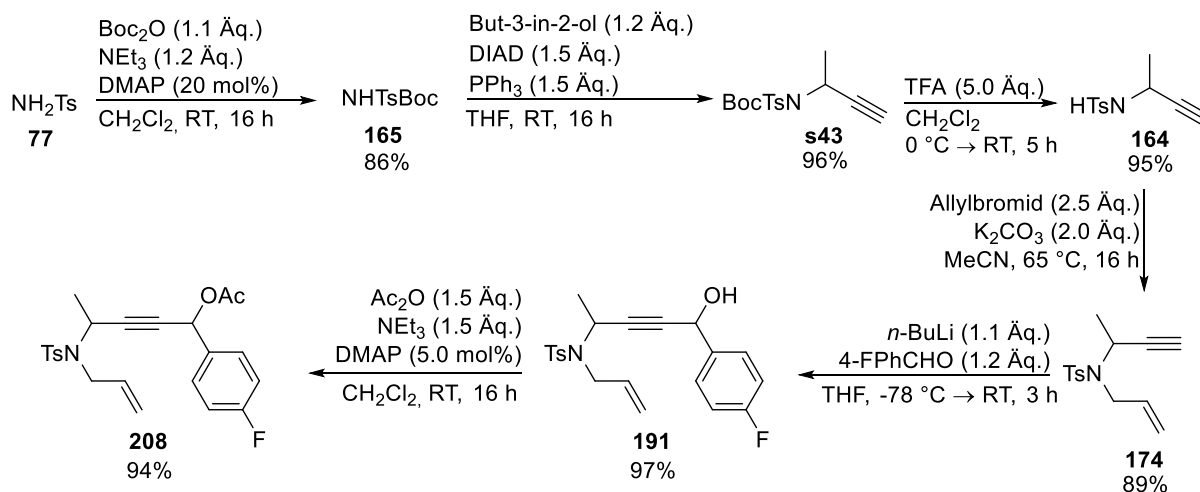
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **198** (901 mg, 2.35 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (14.4 mg, 118 μmol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.33 mL, 3.5 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.49 mL, 3.5 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **215** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 851 mg (2.00 mmol, 85%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.69 – 7.66 (m, 2H), 7.52 – 7.49 (m, 2H), 7.40 – 7.33 (m, 3H), 7.29 – 7.25 (m, 2H), 6.42 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H), 5.67 – 5.55 (m, 1H), 5.17 – 5.08 (m, 2H), 3.78 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.22 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.28 (td, *J* = 7.2 Hz, 1.7 Hz, 2H), 2.09 (s, 3H), 1.78 (quint, *J* = 7.2 Hz, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.8,

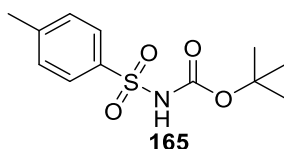


143.2, 137.5, 136.9, 133.1, 129.7, 128.8, 128.6, 127.7, 127.2, 119.0, 86.8, 77.6, 65.9, 51.2, 46.5, 27.3, 21.5, 21.1, 16.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3063 (w), 2930 (w), 1736 (s), 1598 (w), 1494 (w), 1454 (w), 1338 (m), 1287 (w), 1224 (s), 1154 (s), 1091 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 448.1553, gef.: 448.1521.

### 8.3.1.15 Synthese von 4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-fluorphenyl)-pent-2-in-1-ylacetat (**208**)



#### *tert*-Butyltosylcarbamate **165**

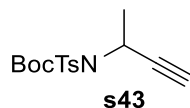


Analog zu Lit.<sup>[165]</sup>: Zu einer Lösung von Tosylamid **77** (6.85 g, 40.0 mmol, 1.00 Äq.), Boc<sub>2</sub>O (9.60 g, 44.0 mmol, 1.10 Äq.) and DMAP (977 mg, 8.00 mmol, 20.0 mol%) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 mL) wurde bei Raumtemperatur NEt<sub>3</sub> (6.7 mL, 48 mmol, 1.2 Äq.) gegeben und für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von HCl-Lösung (1 M, 72 mL) wurde die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 × 50 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Trocknen der org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergab **165**, welches ohne weitere Aufreinigung verwendet wurde.

**Ausbeute**: 9.28 g (34.2 mmol, 86%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert**: 0.15 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.92 – 7.87 (m, 2H), 7.36 – 7.30 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.38 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  149.3, 144.6, 136.1, 129.5, 128.2, 83.9, 27.9, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3249 (m), 2980 (w), 2933 (w), 1742 (s), 1712 (s),

1598 (w), 1432 (m), 1343 (s), 1235 (m), 1141 (s), 1087 (s), 1020 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI,  $m/z$ ) 238.01  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7+\text{Na}]^+$  (100), 294.08  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (71).

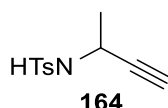
### **tert-Butylbut-3-in-2-yl(tosyl)carbamate **s43****



Nach **AAV 1** wurde **165** (2.71 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) mit But-3-in-2-ol (841 mg, 12.0 mmol, 1.20 Äq.),  $\text{PPh}_3$  (3.93 g, 15.0 mmol, 1.50 Äq.) and DIAD (2.88 mL, 15.0 mmol, 1.50 eq.) umgesetzt und Alkin **s43** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) isoliert.

**Ausbeute:** 3.11 g (9.62 mmol, 96%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.71 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.87 – 7.83 (m, 2H), 7.33 – 7.28 (m, 2H), 5.48 (qd,  $J = 7.0$  Hz, 2.5 Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.37 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 1.75 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.36 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  150.0, 144.1, 137.3, 129.3, 127.8, 84.8, 82.4, 71.3, 45.1, 27.9, 21.9 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3281 (w), 2982 (w), 2939 (w), 1728 (s), 1457 (m), 1340 (s), 1249 (s), 1144 (s), 1086 (m), 1007 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 346.1083, gef.: 346.1075.

### **N-(But-3-in-2-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **164****

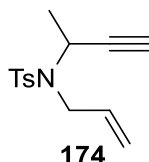


Analog zu Lit.<sup>[166]</sup>: Zu einer Lösung von **s43** (3.10 g, 9.60 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) wurde bei 0 °C Trifluoressigsäure (3.7 mL, 48 mmol, 5.0 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 5 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (30 mL) wurde die wässr. Phase mit EtOAc ( $3 \times 30$  mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (30 mL) gewaschen. Trocknen der org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck führte zur Isolierung des Tosylamids **164**, welches ohne weitere Aufreinigung verwendet wurde.

**Ausbeute:** 2.04 g (9.12 mmol, 95%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.81 – 7.75 (m, 2H), 7.33 – 7.27 (m, 2H), 4.74 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 4.24 – 4.12 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.08 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 1.42 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.6, 137.2, 129.6, 127.4, 82.8, 71.8, 41.2, 23.4, 21.6

ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3273 (s), 2984 (w), 1732 (m), 1598 (m), 1428 (m), 1329 (s), 1306 (m), 1158 (s), 1091 (s), 1054 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 246.0559, gef.: 246.0560.

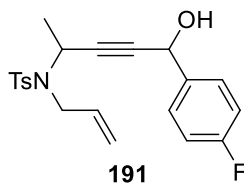
#### ***N*-Allyl-*N*-(but-3-in-2-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **174****



Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **164** (1.34 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Allylbromid (1.3 mL, 15 mmol, 2.5 Äq.) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.66 g, 12.0 mmol, 2.00 Äq.) umgesetzt und Enin **174** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 15:1 → 7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.40 g (5.34 mmol, 89%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.65 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.31 – 7.27 (m, 2H), 5.98 – 5.87 (m, 1H), 5.29 – 5.22 (m, 1H), 5.15 – 5.11 (m, 1H), 4.90 (qd,  $J = 7.1$  Hz, 2.1 Hz, 1H), 3.98 – 3.90 (m, 1H), 3.74 (ddt,  $J = 16.6$  Hz, 7.1 Hz, 1.2 Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.13 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 1.44 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  143.4, 136.4, 135.9, 129.4, 127.6, 117.2, 81.3, 73.3, 47.3, 46.2, 22.7, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3626 (s), 2106 (w), 1597 (w), 1453 (m), 1421 (m), 1333 (s), 1285 (m), 1166 (s), 1149 (s), 1089 (m), 1020 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 286.0872, gef.: 286.0887.

#### ***N*-Allyl-*N*-(5-(4-fluorphenyl)-5-hydroxypent-3-in-2-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **191****

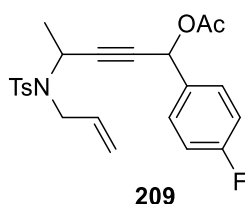


Nach **AAV 7** wurde Enin **174** (658 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.7 mL, 2.8 mmol, 1.1 Äq.) und *p*-Fluorbenzaldehyd (0.32 mL, 3.0 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **191** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) erhalten.

**Ausbeute:** 973 mg (2.42 mmol, 97%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.26 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.74 – 7.69 (m, 2H), 7.28 – 7.18 (m, 4H), 7.03 – 6.96 (m, 2H), 5.96 – 5.82 (m, 1H), 5.28 – 5.17 (m, 2H), 5.14 – 5.07 (m, 1H), 5.02 – 4.94 (m, 1H),

3.97 – 3.87 (m, 1H), 3.75 – 3.64 (m, 1H), 2.37 – 2.34 (m, 3H), 1.98 – 1.86 (m, 1H), 1.47 – 1.43 (m, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  162.5 (d,  $J = 247$  Hz), 162.6 (d,  $J = 247$  Hz), 143.5, 143.4, 136.4, 135.7, 135.7, 129.4, 128.1 (d,  $J = 8.2$  Hz), 128.2 (d,  $J = 8.2$  Hz), 127.8, 127.7, 117.2, 117.2, 115.3 (d,  $J = 22.6$  Hz), 115.4 (d,  $J = 22.6$  Hz), 84.5, 84.5, 63.3, 47.4, 46.3, 22.4, 21.5 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -113.5, -113.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3485 (m), 2986 (w), 2215 (w), 1649 (m), 1597 (m), 1506 (m), 1330 (s), 1222 (m), 1149 (s), 1089 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{FNO}_3\text{SNa}^+$ : 410.1197, gef.: 410.1156.

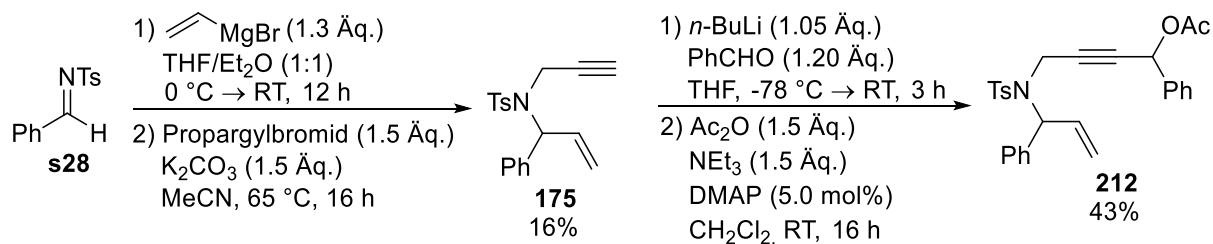
#### 4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-fluorphenyl)pent-2-in-1-ylacetat **209**



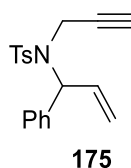
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **191** (930 mg, 2.40 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (15 mg, 0.12 mmol, 5.0 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.34 mL, 3.6 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.50 mL, 3.6 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **209** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 972 mg (2.26 mmol, 94%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.43 (PE/EtOAc – 4:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.72 – 7.66 (m, 2H), 7.28 – 7.18 (m, 4H), 7.04 – 6.97 (m, 2H), 6.23 – 6.19 (m, 1H), 5.95 – 5.81 (m, 1H), 5.27 – 5.17 (m, 1H), 5.13 – 5.06 (m, 1H), 5.04 – 4.96 (m, 1H), 3.95 – 3.86 (m, 1H), 3.74 – 3.63 (m, 1H), 2.38 – 2.35 (m, 3H), 2.06 – 2.03 (m, 3H), 2.38 – 2.35 (m, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.4, 161.8 (d,  $J = 248$  Hz), 143.4, 136.3, 135.6, 132.6 (d,  $J = 3.7$  Hz), 129.6 (d,  $J = 8.0$  Hz), 129.4, 127.7, 127.6, 117.3, 115.5 (d,  $J = 22.1$  Hz), 85.1, 81.5, 64.5, 47.5, 46.3, 22.4, 21.5, 20.9 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -112.2, -112.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3072 (w), 2986 (w), 2936 (w), 1741 (s), 1605 (m), 1509 (s), 1334 (s), 1306 (m), 1220 (s), 1154 (s), 1091 (m), 1013 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 452.1303, gef.: 442.1277.

### 8.3.1.16 Synthese von 4-((4-Methyl-*N*-(1-phenylallyl)phenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (212)



#### 4-Methyl-*N*-(1-phenylallyl)-*N*-(prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid (175)

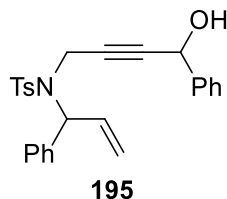


Analog zu Lit.<sup>[114]</sup>: Zu einer Lösung von Imin **s28** (3.89 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) in THF/Et<sub>2</sub>O (1:1, 120 mL) wurde bei 0 °C Vinylmagnesiumbromid (1.00 M, 19.5 mL, 19.5 mmol, 1.30 Äq.) getropft und das Gemisch anschließend für 12 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (100 mL) wurde die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 × 30 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte das rohe Tosylamid, welches ohne weitere Aufreinigung im folgenden Schritt eingesetzt wurde.

Nach **AAV 6** wurde das zuvor hergestellte Rohprodukt mit Propargylbromid (80% in PhMe, 2.49 mL, 22.5 mmol, 1.50 Äq.) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.10 g, 22.5 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Enin **175** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 15:1 → 7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 787 mg (2.42 mmol, 16%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.42 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.82 – 7.77 (m, 2H), 7.34 – 7.23 (m, 7H), 6.28 – 6.14 (m, 1H), 5.62 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 5.28 – 5.12 (m, 2H), 4.12 (dd, *J* = 18.4, 2.4 Hz, 1H), 3.77 (dd, *J* = 18.4, 2.5 Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.03 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.3, 137.8, 137.6, 133.9, 129.2, 128.5, 128.0, 128.0, 127.8, 119.1, 79.3, 72.6, 63.9, 33.8, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3291 (w), 3030 (w), 1595 (w), 1473 (m), 1331 (s), 1244 (m), 1157 (s), 1020 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, *m/z*): ber. für C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S<sup>+</sup>: 325.1136, gef.: 325.1131.

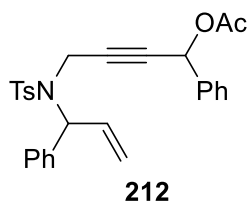
***N*-(4-Hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methyl-*N*-(1-phenylallyl)benzolsulfonamid (195)**



Nach **AAV 7** wurde Enin **175** (788 mg, 2.42 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.59 mL, 2.54 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.29 mL, 2.9 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **195** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) erhalten.

**Ausbeute:** 689 mg (1.60 mmol, 66%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.42 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.81 – 7.75 (m, 2H), 7.35 – 7.14 (m, 12H), 6.19 – 6.07 (m, 1H), 5.67 – 5.62 (m, 1H), 5.26 – 5.14 (m, 3H), 4.23 – 4.14 (m, 1H), 4.01 – 3.93 (m, 1H), 2.36 (s, 3H), 1.76 – 1.70 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.4, 140.0, 138.0, 138.0, 137.7, 137.7, 134.0, 134.0, 129.3, 129.2, 128.6, 128.5, 128.3, 128.3, 128.0, 128.0, 127.9, 126.6, 126.5, 119.3, 119.3, 84.0, 82.3, 82.2, 64.3, 63.5, 34.1, 34.0, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3072 (w), 2985 (w), 2888 (w), 1595 (w), 1334 (s), 1310 (m), 1220 (s), 1150 (s), 1091 (m), 1011 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, m/z): ber. für C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>S<sup>+</sup>: 431.1555, gef.: 431.1549.

**4-((4-Methyl-*N*-(1-phenylallyl)phenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (212)**

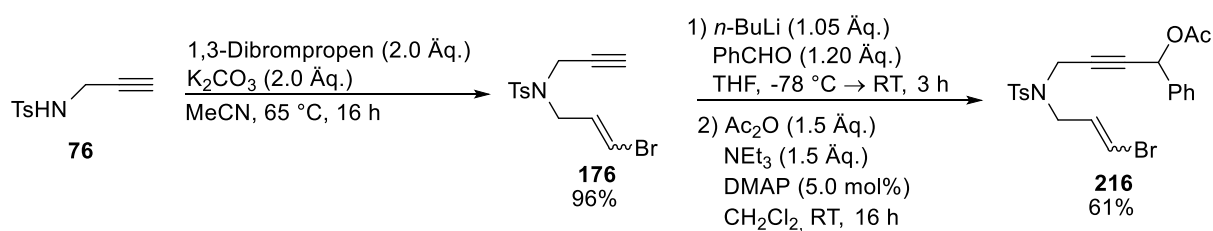


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **195** (682 mg, 1.58 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (9.7 mg, 79 μmol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.22 mL, 2.4 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.33 mL, 2.4 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **212** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

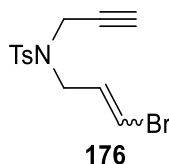
**Ausbeute:** 485 mg (1.02 mmol, 65%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.79 – 7.72 (m, 2H), 7.38 – 7.20 (m, 10H), 7.18 – 7.12 (m, 2H), 6.24 – 6.06 (m, 1H), 5.60 – 5.56 (m, 1H), 5.21 – 5.09 (m, 2H), 4.30 – 4.19 (m, 1H),

3.96 – 3.85 (m, 2H), 2.38 – 2.34 (m, 3H), 2.08 – 2.03 (m, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.5, 143.2, 143.2, 137.7, 137.6, 136.5, 136.5, 134.1, 134.0, 129.3, 129.2, 128.9, 128.9, 128.5, 128.5, 128.5, 128.1, 128.0, 128.0, 127.9, 127.8, 127.8, 127.6, 119.3, 119.2, 82.9, 82.8, 80.9, 80.8, 65.3, 63.7, 34.1, 34.1, 21.5, 21.0, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3485 (m), 2989 (w), 1736 (s), 1597 (m), 1511 (m), 1487 (w), 1330 (s), 1221 (m), 1131 (s), 1077 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 496.1553, gef.: 496.1538.

### 8.3.1.17 Synthese von 4-((*N*-(3-Bromallyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (**216**)



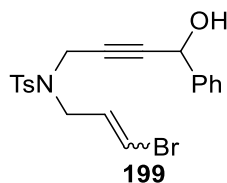
### *N*-(3-Bromallyl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (**176**)



Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **76** (1.67 g, 8.00 mmol, 1.00 Äq.) mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2.21 g, 16.0 mmol, 2.00 Äq.) und 1,3-Dibrompropen (1.60 mL, 16.0 mmol, 2.00 Äq.) umgesetzt und das gewünschte Produkt **176** als nicht-trennbares *E/Z*-Gemisch nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 15:1) erhalten.

**Ausbeute:** 2.52 g (7.68 mmol, 96%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.32 (PE/EtOAc – 10:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.77 – 7.68 (m, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 2H), 6.40 – 6.34 (m, 1H), 6.21 – 6.08 (m, 1H), 4.10 – 4.08 (m, 2H), 4.05 – 4.01 (m, 1H), 3.83 – 3.80 (m, 1H), 2.44 – 2.42 (m, 3H), 2.08 (t,  $J = 2.5$  Hz, 0.5H), 2.05 (t,  $J = 2.5$  Hz, 0.5H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.9, 143.8, 135.8, 131.3, 129.7, 129.6, 127.8, 127.7, 111.6, 110.8, 76.3, 74.2, 74.0, 47.9, 46.2, 37.0, 36.1, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3050 (m), 1595 (w), 1473 (m), 1331 (m), 1244 (m), 1157 (s), 1098 (m), 1020 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2\text{SNa}^+$ : 349.9821, gef.: 349.9825.

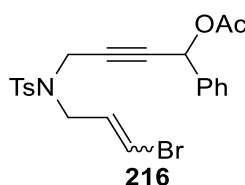
***N*-(3-Bromallyl)-*N*-(4-hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (199)**



Nach **AAV 7** wurde Enin **176** (1.64 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 3.28 mL, 5.25 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.61 mL, 6.00 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt und Alkohol **199** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.74 g (4.00 mmol, 80%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.38 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.76 – 7.68 (m, 2H), 7.38 – 7.27 (m, 5H), 7.25 – 7.20 (m, 2H), 6.36 – 6.25 (m, 1H), 6.18 – 6.07 (m, 1H), 5.23 – 5.18 (m, 1H), 4.19 – 4.16 (m, 2H), 4.06 – 3.72 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.88 – 1.85 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.9, 143.9, 140.0, 140.0, 135.8, 135.8, 131.3, 129.7, 129.6, 128.7, 128.6, 128.4, 127.8, 127.8, 126.5, 126.3, 111.7, 110.8, 86.0, 85.6, 79.5, 79.2, 64.4, 64.3, 48.2, 46.4, 37.3, 36.6, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3050 (m), 3030 (w), 1598 (w), 1445 (m), 1337 (s), 1244 (m), 1157 (s), 1021 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, m/z): ber. für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>BrNO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 456.0239, gef.: 456.0220.

**4-((*N*-(3-Bromallyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (216)**



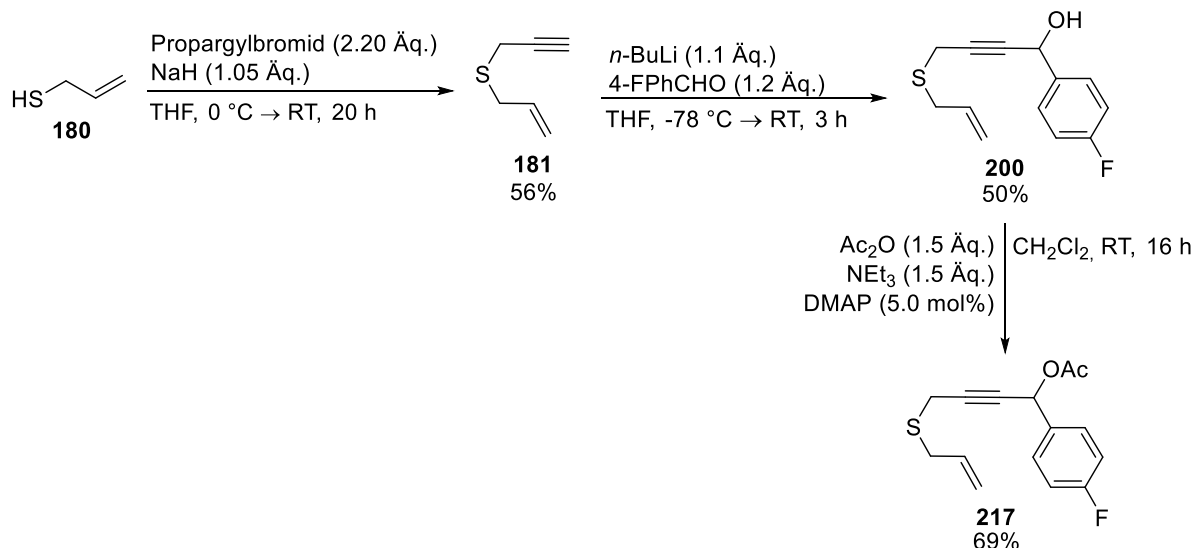
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **199** (682 mg, 1.58 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (9.7 mg, 79 μmol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.22 mL, 2.4 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.33 mL, 2.4 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **216** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.44 g (3.02 mmol, 76%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.32 (PE/EtOAc – 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.73 – 7.65 (m, 2H), 7.39 – 7.25 (m, 5H), 7.21 – 7.15 (m, 2H), 6.34 – 6.28 (m, 1H), 6.22 – 6.05 (m, 2H), 4.26 – 4.13 (m, 2H), 4.01 – 3.99 (m, 1H), 3.83 – 3.70 (m, 1H), 2.38 – 2.33 (m, 3H), 2.08 – 2.04 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

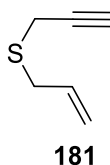


$\delta$  169.5, 169.5, 143.8, 143.8, 136.5, 136.3, 135.7, 135.6, 131.2, 129.7, 129.1, 129.0, 128.7, 128.6, 127.7, 127.7, 127.6, 127.5, 111.7, 110.9, 82.9, 82.5, 80.1, 79.8, 65.2, 65.2, 48.1, 46.4, 37.3, 36.6, 21.6, 21.5, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3050 (m), 1717 (s), 1595 (w), 1473 (m), 1331 (m), 1244 (m), 1157 (s), 1098 (m), 1020 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BrNO}_4\text{SNa}^+$ : 498.0345, gef.: 498.0349.

### 8.3.1.18 Synthese von 4-(Allylthio)-1-(4-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat (**217**)



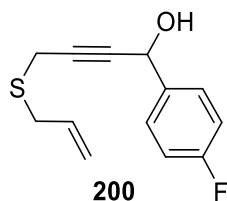
#### Allyl(prop-2-in-1-yl)sulfan (**181**)



Abgewandelt von Lit.<sup>[116]</sup>: Zu einer Suspension von NaH (60% in Mineralöl, 1.26 g, 31.5 mmol, 1.05 Äq.) in THF (140 mL) wurde bei 0 °C tropfenweise Allylmercaptan (**180**) (80%, 3.10 mL, 30.0 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und das Gemisch anschließend für 45 min bei RT gerührt. Propargylbromid (80% in PhMe, 7.35 mL, 66.0 mmol, 2.20 Äq.) wurde bei 0 °C zugetropft und für weitere 19 h bei RT gerührt, ehe das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Nach Zugabe von ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (100 mL) und EtOAc (100 mL) wurde die wässr. Phase mit EtOAc ( $3 \times 30$  mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 40:1) lieferte Enin **181**.

**Ausbeute:** 1.87 g (16.7 mmol, 56%) als gelbe Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.67 (PE/EtOAc – 20:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.83 – 5.71 (m, 1H), 5.21 – 5.12 (m, 2H), 3.30 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.18 (d, *J* = 2.8 Hz, 2H), 2.23 (t, *J* = 2.8 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 132.9, 117.9, 79.9, 71.0, 33.9, 17.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3294 (s), 2920 (s), 2853 (m), 1634 (w), 1426 (m), 1377 (w), 1260 (w), 1230 (m) cm<sup>-1</sup>. **MS** (EI, m/z): 112 [M]<sup>+</sup> (39), 73 [M-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (51).

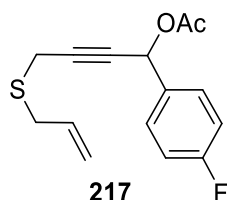
#### 4-(Allylthio)-1-(4-fluorphenyl)but-2-in-1-ol (**200**)



Nach **AAV 7** wurde Enin **181** (898 mg, 8.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 3.36 mL, 8.40 mmol, 1.05 Äq.) und *p*-Fluorbenzaldehyd (1.03 mL, 9.60 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt und Alkohol **200** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) erhalten.

**Ausbeute:** 940 mg (3.98 mmol, 50%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.41 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.54 – 7.48 (m, 2H), 7.48 – 7.03 (m, 2H), 5.83 – 5.70 (m, 1H), 5.48 (s<sub>br</sub>, 1H), 5.16 – 5.09 (m, 2H), 3.29 – 3.24 (m, 4H), 2.20 (s<sub>br</sub>, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.6 (d, *J* = 246 Hz), 136.6 (d, *J* = 3.5 Hz), 133.0, 128.4 (d, *J* = 8.5 Hz), 117.9, 115.5 (d, *J* = 21.3 Hz), 83.2, 82.5, 64.1, 34.2, 18.3 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –113.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3353 (m, br), 2911 (w), 1603 (m), 1506 (s), 1426 (w), 1295 (w), 1221 (s), 1156 (m), 1131 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>FOS<sup>-</sup>: 235.0587, gef.: 235.0584.

#### 4-(Allylthio)-1-(4-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat (**217**)

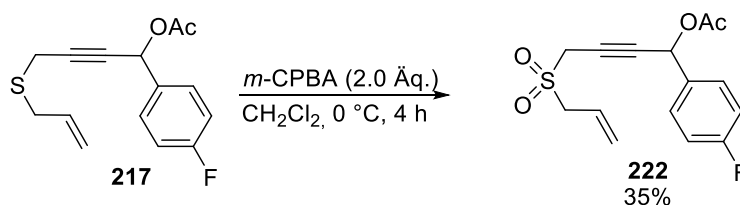


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **200** (945 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (24.4 mg, 200 μmol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.57 mL, 6.0 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.84 mL, 6.0 mmol,

1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **217** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) erhalten.

**Ausbeute:** 772 mg (2.77 mmol, 69%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.54 – 7.48 (m, 2H), 7.48 – 7.03 (m, 2H), 6.45 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 5.81 – 5.69 (m, 1H), 5.14 – 5.07 (m, 2H), 3.28 – 3.23 (m, 4H), 2.09 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.7, 163.0 (d, *J* = 248 Hz), 133.1 (d, *J* = 3.5 Hz), 133.0, 129.7 (d, *J* = 8.5 Hz), 117.9, 115.5 (d, *J* = 21.3 Hz), 83.8, 79.4, 65.1, 34.1, 21.1, 18.2 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –112.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2917 (w), 1716 (s), 1602 (m), 1505 (s), 1426 (w), 1337 (w), 1295 (w), 1218 (s), 1153 (m), 1131 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>FO<sub>3</sub>SK<sup>+</sup>: 317.0618, gef.: 317.0595.

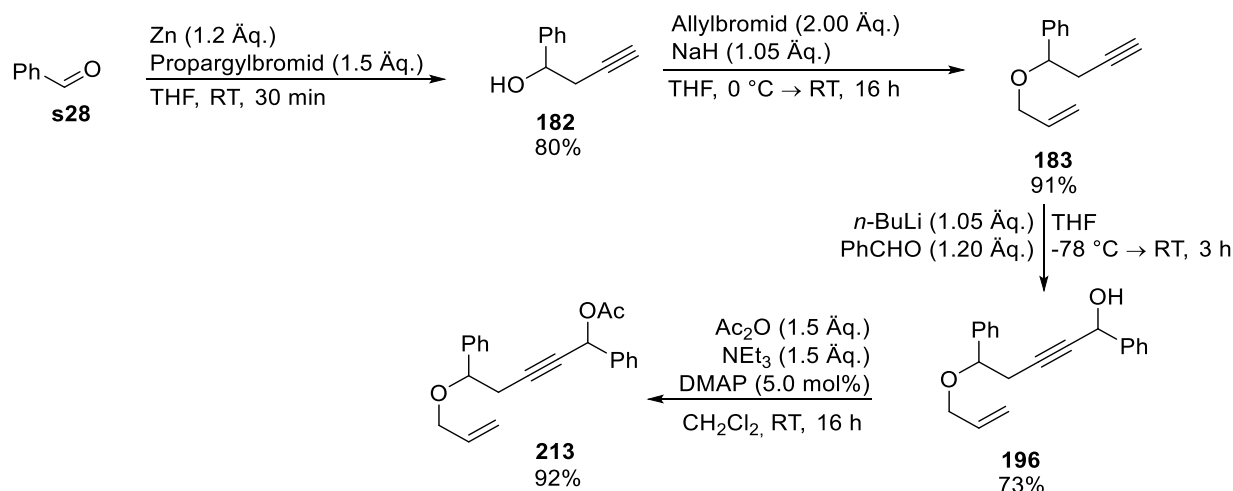
### 8.3.1.19 Synthese von 4-(Allylsulfonyl)-1-(4-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat (**222**)



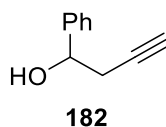
Abgewandelt von Lit.<sup>[167]</sup>: Zu einer Lösung von Acetat **217** (696 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) wurde bei 0 °C *m*-CPBA (863 mg, 5.00 mmol, 2.00 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (40 mL) wurde die wässr. Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 30 mL) extrahiert. Die kombinierten org. Phasen wurden mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (3 × 30 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) lieferte Sulfon **222**.

**Ausbeute:** 275 mg (886 μmol, 35%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.21 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.54 – 7.48 (m, 2H), 7.48 – 7.03 (m, 2H), 6.41 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 5.98 – 5.86 (m, 1H), 5.54 – 5.47 (m, 2H), 3.90 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 3.87 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.11 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.7, 163.0 (d, *J* = 248 Hz), 131.9 (d, *J* = 3.5 Hz), 129.7 (d, *J* = 8.5 Hz), 125.6, 124.5, 115.8 (d, *J* = 21.9 Hz), 84.7, 75.2, 64.8, 56.0, 43.4, 20.9 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –111.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3270 (w), 2130 (w), 1719 (s), 1602 (w), 1594 (w), 1426 (w), 1330 (s), 1218 (s), 1153 (m), 1129 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>FO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 333.0567, gef.: 333.0556.

## 8.3.1.20 Synthese von 5-(Allyloxy)-1,5-diphenylpent-2-in-1-ylacetat (213)



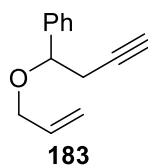
## 1-Phenylbut-3-in-1-ol (182)



Abgewandelt von **AAV 9** wurde Benzaldehyd (**s28**) (3.06 mL, 30.0 mmol, 1.00 Äq.) mit aktiviertem Zink (2.35 g, 36.0 mmol, 1.20 Äq.) und Propargylbromid (80% in PhMe, 5.00 mL, 45.0 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Alkohol **182** ohne zusätzliche Aufreinigung isoliert.

**Ausbeute:** 3.49 g (23.9 mmol, 80%) als gelbe Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.28 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.46 – 7.26 (m, 5H), 4.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 1H), 2.67 – 2.62 (m, 2H), 2.44 (s<sub>br</sub>, 1H), 2.07 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.5, 128.5, 128.0, 125.7, 80.7, 72.3, 71.0, 29.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3488 (w), 2959 (m), 1595 (w), 1488 (w), 1426 (m), 1322 (s), 1201 (m), 1161 (s), 1091 (m), 1012 (m) cm<sup>-1</sup>. **MS** (EI, m/z): 107 [M-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

## (1-(Allyloxy)but-3-in-1-yl)benzol (183)

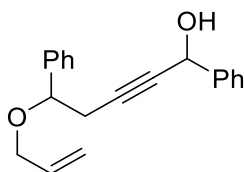


Abgewandelt von Lit.<sup>[116]</sup>: Zu einer Lösung von Alkohol **182** (1.46 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) wurde bei 0 °C NaH (60% in Mineralöl, 420 mg, 10.5 mmol, 1.05 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 1 h bei dieser Temperatur gerührt.

Anschließend wurde Allylbromid (1.73 mL, 20.0 mmol, 2.00 Äq.) zugetropft und für weitere 18 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (60 mL) wurde die wässr. Phase mit EtOAc (3 × 30 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 40:1) lieferte Enin **183**.

**Ausbeute:** 1.70 g (9.10 mmol, 91%) als gelbe Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.73 (PE/EtOAc – 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.39 – 7.27 (m, 5H), 5.97 – 5.84 (m, 1H), 5.30 – 5.14 (m, 2H), 4.49 (t, *J* = 6.6 Hz, 1H), 4.00 – 3.94 (m, 1H), 3.86 – 3.80 (m, 1H), 2.72 (ddd, *J* = 16.8 Hz, 6.8 Hz, 2.8 Hz, 1H), 2.56 (ddd, *J* = 16.8 Hz, 6.7 Hz, 2.8 Hz, 1H), 1.96 (t, *J* = 2.8 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 140.7, 134.6, 128.4, 128.0, 126.8, 117.0, 80.9, 79.3, 70.0, 69.8, 28.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3026 (w), 2853 (m), 1655 (w), 1594 (w), 1505 (w), 1426 (m), 1388 (w), 1261 (w), 1230 (m), 1108 (m), 1028 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, *m/z*): ber. für C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sup>+</sup>: 187.1123, gef.: 187.1127.

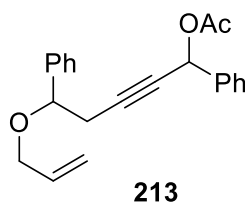
#### 5-(Allyloxy)-1,5-diphenylpent-2-in-1-ol (**196**)



**196**

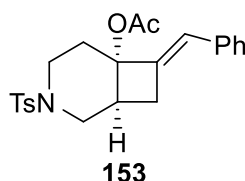
Nach **AAV 7** wurde Enin **183** (931 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 3.28 mL, 5.25 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.61 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **196** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.07 g (3.66 mmol, 73%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.35 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.46 – 7.40 (m, 2H), 7.37 – 7.28 (m, 8H), 5.91 – 5.81 (m, 1H), 5.42 – 5.36 (m, 1H), 5.29 – 5.12 (m, 2H), 4.52 – 4.46 (m, 1H), 4.00 – 3.92 (m, 1H), 3.86 – 3.80 (m, 1H), 2.82 – 2.76 (m, 1H), 2.71 – 2.61 (m, 1H), 2.08 – 2.05 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 140.9, 140.8, 134.6, 128.5, 128.4, 128.2, 128.0, 126.8, 126.7, 117.1, 84.0, 81.7, 79.5, 69.8, 64.7, 28.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3389 (w, br), 3059 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1352 (w), 1203 (w), 1178 (s), 1107 (s), 1012 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>ONa<sup>+</sup>: 315.1356, gef.: 315.1357.

**5-(Allyloxy)-1,5-diphenylpent-2-in-1-ylacetat (213)**

Nach **AAV 8** wurde Alkohol **196** (1.07 g, 3.66 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (22.4 mg, 183  $\mu\text{mol}$ , 5.00 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.52 mL, 5.5 mmol, 1.5 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.77 mL, 5.5 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **213** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.13 g (3.37 mmol, 92%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.67 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.43 – 7.38 (m, 2H), 7.35 – 7.29 (m, 8H), 6.42 – 6.39 (m, 1H), 5.93 – 5.82 (m, 1H), 5.28 – 5.12 (m, 2H), 4.52 – 4.46 (m, 1H), 3.99 – 3.92 (m, 1H), 3.86 – 3.79 (m, 1H), 2.84 – 2.76 (m, 1H), 2.69 – 2.59 (m, 1H), 2.07 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.8, 140.7, 137.3, 134.6, 128.7, 128.5, 128.4, 128.0, 127.7, 126.8, 126.8, 117.0, 84.7, 79.4, 78.5, 78.5, 69.8, 65.9, 28.5, 28.4, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3060 (w), 2849 (m), 1718 (s), 1594 (w), 1491 (w), 1426 (m), 1388 (w), 1220 (m), 1200 (m), 1129 (s), 1014 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ONa}^+$ : 357.1461, gef.: 357.1465.

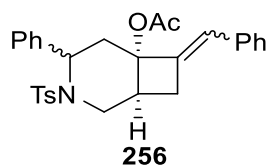
**8.3.2 Untersuchung des Substratspektrums****8.3.2.1 Synthese von 7-((E)-Benzyliden)-3-tosyl-3-azabicyclo[4.2.0]octan-6-ylacetat (153)**

Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **152** (206 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Azabicyclooctan **153** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 101 mg (245  $\mu\text{mol}$ , 49%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.29 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.68 – 7.66 (m, 2H), 7.33 – 7.29 (m, 4H), 7.24 – 7.20

(m, 3H), 6.51 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 3.53 (dd,  $J = 12.4, 2.8$  Hz, 1H), 3.46 – 3.41 (m, 1H), 3.31 (dd,  $J = 12.4, 4.0$  Hz, 1H), 3.17 – 3.12 (m, 1H), 3.01 (ddd,  $J = 16.0, 9.8, 2.3$  Hz, 1H), 2.95 – 2.91 (m, 1H), 2.45 (ddd,  $J = 16.0, 7.2, 2.6$  Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.29 – 2.21 (m, 2H), 2.02 (s, 3H). ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  170.1, 143.4, 140.6, 136.3, 134.5, 129.8, 128.5, 128.0, 127.3, 127.2, 123.3, 80.9, 45.2, 42.0, 39.2, 31.2, 29.8, 21.7, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2924 (w), 2240 (w), 1738 (s), 1598 (w), 1451 (m), 1335 (s), 1225 (s), 1154 (s), 1091 (m), 1016 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 434.1396, gef.: 434.1373.

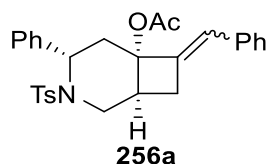
### 8.3.2.2 Synthese von 7-Benzyliden-4-phenyl-3-tosyl-3-azabicyclo[4.2.0]octan-6-ylacetat (**256**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **214** (244 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Azabicyclooctan **256** als Gemisch von Diastereomeren (3.2 : 1.2 : 1.0) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert, welches partiell per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) getrennt werden konnte.

**Ausbeute:** 141 mg (289  $\mu\text{mol}$ , 58%) **256a** als farbloser Feststoff, **256b** als farbloses Öl. **Rf-Wert:** 0.44 (PE/EtOAc – 4:1).

**HPLC Fraktion 1 (E/Z = 2.7 : 1.0):**

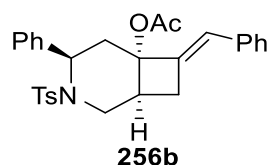


$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.45 – 7.42 (m, 2.0H), 7.39 – 7.34 (m, 11.8H), 7.31 – 7.24 (m, 7.4H), 7.23 – 7.18 (m, 2.0H), 7.14 – 7.06 (m, 15.5H), 7.04 – 6.98 (m, 3.7H), 6.97 – 6.91 (m, 7.4H), 6.86 – 6.83 (m, 2.0H), 6.62 (t,  $J = 2.7$  Hz, 2.7H), 6.52 (t,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 4.97 (dd,  $J = 12.4$  Hz, 5.4 Hz, 2.7H), 4.77 ( $J = 12.8$  Hz, 5.4 Hz, 1.0H), 4.12 – 3.94 (m, 7.4H), 3.32 – 3.22 (m, 2.7H), 3.19 – 3.04 (m, 7.4H), 3.00 – 2.92 (m, 1.0H), 2.61 (t,  $J = 13.5$  Hz, 2.7H), 2.53 (t,  $J = 13.5$  Hz, 1.0H), 2.31 (s, 8.1H), 2.30 (s, 3.0H), 2.17 (dd,  $J = 13.5$  Hz, 5.4 Hz, 2.7H), 2.09 (dd,  $J = 13.5$  Hz, 5.5 Hz, 1.0H), 2.06 (s, 3H), 1.98 (s, 8.1H) ppm.  $^{13}\text{C-}$

**NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  170.2, 169.7, 142.2, 142.1, 141.8, 141.3, 139.4, 139.0, 138.8, 137.6, 136.3, 135.7, 129.8, 129.5, 128.9, 128.8, 128.6, 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 127.4, 127.3, 127.3, 127.2, 127.1, 127.1, 126.5, 126.4, 126.0, 83.3, 83.3, 56.9, 56.8, 45.0, 44.8, 39.5, 37.5, 37.3, 34.2, 29.8, 29.1, 21.9, 21.8, 21.4, 21.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3031 (w), 2970 (w), 2924 (w), 1720 (s), 1598 (m), 1493 (m), 1367 (m), 1332 (s), 1236 (s), 1157 (s), 1096 (m), 1020 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>4</sub>S<sup>+</sup>: 488.1890, gef.: 488.1872.

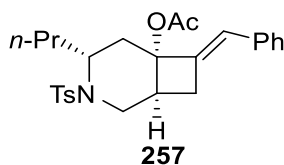
**Kristallstruktur:** Die Kristallstruktur der Verbindung **E-256a** wurde dem “*Cambridge Crystallographic Data Centre*” ([www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)) unter der CCDC-Nummer 1845082 hinterlegt.

#### HPLC Fraktion 2:



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.59 – 7.54 (m, 2H), 7.29 – 7.25 (m, 5H), 7.23 – 7.19 (m, 7H), 6.38 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 4.85 (dd,  $J = 12.2$  Hz, 5.2 Hz, 1H), 4.25 (dd,  $J = 14.6$  Hz, 7.9 Hz, 1H), 3.34 – 3.22 (m, 2H), 3.16 – 3.04 (m, 1H), 2.60 (ddd,  $J = 15.5$  Hz, 5.2 Hz, 1.1 Hz, 1H), 2.50 – 2.42 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.17 – 2.08 (m, 1H), 1.95 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.6, 143.0, 143.0, 141.9, 137.6, 136.4, 129.4, 128.6, 128.5, 127.9, 127.3, 127.3, 127.1, 125.8, 124.1, 81.5, 53.9, 45.0, 38.1, 36.8, 31.3, 21.8, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3027 (w), 2924 (w), 1734 (s), 1598 (w), 1493 (w), 1449 (m), 1368 (m), 1342 (m), 1233 (s), 1212 (m), 1152 (s), 1090 (m), 1024 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 510.1710, gef.: 510.1676.

#### 8.3.2.3 Synthese von 7-((*E*)-Benzyliden)-4-propyl-3-tosyl-3-azabicyclo[4.2.0]octan-6-ylacetat (**257**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **207** (227 mg, 500  $\mu$ mol, 1.00  $\ddot{A}$ q.) mit [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (36.3 mg, 50.0  $\mu$ mol, 10.0 mol%) umgesetzt und

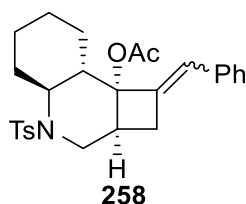


Azabicyclooctan **257** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 105 mg (231  $\mu\text{mol}$ , 47%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.58 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.69 – 7.65 (m, 2H), 7.33 – 7.28 (m, 2H), 7.25 – 7.18 (m, 5H), 6.52 (t,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 4.04 – 3.96 (m, 1H), 3.68 (dd,  $J = 14.0$  Hz, 2.2 Hz, 1H), 3.47 (dd,  $J = 14.0$  Hz, 3.6 Hz, 1H), 3.03 – 2.95 (m, 1H), 2.95 – 2.88 (m, 1H), 2.65 – 2.56 (m, 1H), 2.46 – 2.41 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.12 (dd,  $J = 14.7$  Hz, 5.5 Hz, 1H), 2.04 (s, 3H), 1.56 – 1.47 (m, 2H), 1.27 – 1.07 (m, 2H), 0.79 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  170.0, 142.9, 141.0, 138.7, 136.5, 129.6, 128.4, 128.1, 127.1, 126.8, 123.7, 82.0, 51.4, 41.6, 37.7, 34.8, 32.5, 29.3, 22.0, 21.5, 18.5, 13.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3027 (w), 2958 (m), 1732 (s), 1449 (m), 1333 (s), 1231 (s), 1152 (s), 1118 (m), 1047 (s), 1019 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 476.1866, gef.: 476.1863.

**Kristallstruktur:** Die Kristallstruktur der Verbindung **257** wurde dem “*Cambridge Crystallographic Data Centre*” ([www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)) unter der CCDC-Nummer 1845083 hinterlegt.

#### 8.3.2.4 Synthese von 1-Benzyliden-4-tosyldecahydrocyclobuta[*c*]quinolin-8b(1*H*)-yl-acetat (**258**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **218** (233 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Azabicyclooctan **258** als Gemisch von Diastereomeren ( $E/Z = 3.4 : 1.0$ ) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert, welches per HPLC (PE/EtOAc – 5:1) getrennt werden konnte.

**Ausbeute:** 137 mg (295  $\mu\text{mol}$ , 59%) **E-258** als farbloser Feststoff, **Z-258** als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.27 (PE/EtOAc – 5:1).

#### HPLC Fraktion 1 (**E-258**):

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.69 – 7.65 (m, 2H), 7.29 – 7.26 (m, 4H), 7.18 – 7.15 (m, 3H), 6.06 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 3.97 (dd,  $J = 14.8$  Hz, 8.2 Hz, 1H), 3.44 – 3.40 (m, 1H), 3.26 –

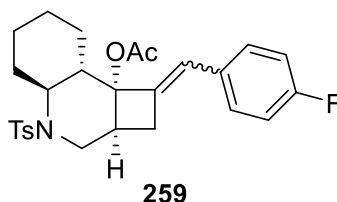
3.20 (m, 1H), 3.17 (ddd,  $J = 16.5$  Hz, 9.7 Hz, 2.6 Hz, 1H), 3.10 (dd,  $J = 14.8$  Hz, 11.2 Hz, 1H), 2.46 – 2.43 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.39 – 2.34 (m, 1H), 1.96 – 1.91 (m, 1H), 1.81 – 1.76 (m, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.47 – 1.42 (m, 2H), 1.40 – 1.33 (m, 1H), 1.27 – 1.18 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.7, 143.0, 141.7, 137.8, 136.4, 129.6, 128.4, 127.8, 127.3, 126.9, 122.0, 81.3, 54.4, 43.7, 43.6, 36.6, 35.0, 31.1, 25.8, 25.2, 24.2, 21.6, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2936 (w), 1738 (s), 1598 (w), 1449 (m), 1338 (m), 1220 (m), 1168 (s), 1150 (s), 1090 (m), 1027 (m), 1005 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 488.1866, gef.: 488.1832.

**Kristallstruktur:** Die Kristallstruktur der Verbindung **E-258** wurde dem “*Cambridge Crystallographic Data Centre*” ([www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)) unter der CCDC-Nummer 1841269 hinterlegt.

#### HPLC Fraktion 2 (**Z-258**):

$^1\text{H-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.76 – 7.73 (m, 2H), 7.29 – 7.27 (m, 2H), 7.23 – 7.12 (m, 5H), 6.10 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 3.92 (dd,  $J = 14.8$  Hz, 8.6 Hz, 1H), 3.59 – 3.54 (m, 1H), 3.37 – 3.31 (m, 1H), 3.17 (dd,  $J = 14.7$  Hz, 10.9 Hz, 1H), 2.88 – 2.85 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.40 – 2.36 (m, 1H), 2.20 – 2.15 (m, 1H), 1.94 – 1.89 (m, 1H), 1.77 – 1.73 (m, 4H), 1.69 – 1.63 (m, 2H), 1.48 – 1.36 (m, 3H), 1.19 – 1.11 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.5, 142.9, 139.2, 138.0, 135.4, 129.7, 128.2, 128.2, 127.2, 126.9, 125.6, 82.7, 54.1, 45.2, 43.8, 34.6, 34.4, 30.2, 27.5, 26.1, 25.0, 21.5, 21.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2928 (m), 2259 (w), 1741 (m), 1450 (m), 1338 (m); 1216 (m), 1166 (s), 1151 (s), 1090 (m), 1039 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 488.1866, gef.: 488.1853.

#### 8.3.2.5 Synthese von 1-(4-Fluorbenzyliden)-4-tosyldecahydrocyclobuta[*c*]quinolin-8b(1*H*)-ylacetat (**259**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **219** (242 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Azabicyclooctan **259** als Gemisch von Diastereomeren ( $E/Z = 2.8 : 1:0$ ) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert, welches per HPLC (PE/EtOAc – 5:1) getrennt werden konnte.

**Ausbeute:** 169 mg (350  $\mu\text{mol}$ , 70%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.25 (PE/EtOAc – 5:1).

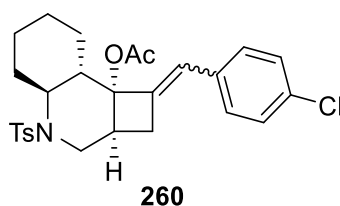
**HPLC Fraktion 1 (E-259):**

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.77 – 7.74 (m, 2H), 7.30 – 7.27 (m, 2H), 7.14 – 7.11 (m, 2H), 6.98 – 6.94 (m, 2H), 6.02 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 3.97 (dd,  $J = 14.8$  Hz, 8.2 Hz, 1H), 3.44 – 3.40 (m, 1H), 3.26 – 3.20 (m, 1H), 3.15 – 3.07 (m, 2H), 2.46 – 2.42 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.36 – 2.31 (m, 1H), 1.93 – 1.90 (m, 1H), 1.81 – 1.76 (m, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.48 – 1.41 (m, 2H), 1.40 – 1.33 (m, 1H), 1.27 – 1.19 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  168.8, 161.6 (d,  $J = 246$  Hz), 143.0, 141.2 (d,  $J = 2.6$  Hz), 137.8, 132.6 (d,  $J = 3.4$  Hz), 129.6, 129.3 (d,  $J = 7.9$  Hz), 127.3, 120.8, 115.3 (d,  $J = 21.9$  Hz), 81.2, 54.4, 43.6, 43.6, 36.6, 35.0, 30.9, 25.8, 25.2, 24.2, 21.6, 21.5 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –114.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2937 (m), 2257 (w), 1737 (s), 1600 (w), 1508 (s), 1451 (w), 1338 (m), 1241 (m), 1217 (s), 1168 (s), 1150 (s), 1029 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>FNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 506.1772, gef.: 506.1791.

**HPLC Fraktion 2 (Z-259):**

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.75 – 7.73 (m, 2H), 7.30 – 7.27 (m, 2H), 7.17 – 7.14 (m, 2H), 6.92 – 6.89 (m, 2H), 6.06 (t,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 3.97 (dd,  $J = 14.8$  Hz, 8.6 Hz, 1H), 3.59 – 3.54 (m, 1H), 3.37 – 3.31 (m, 1H), 3.03 (dd,  $J = 14.8$  Hz, 10.7 Hz, 1H), 2.84 (ddd,  $J = 16.0$  Hz, 9.9 Hz, 1.6 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.39 – 2.35 (m, 1H), 2.16 (ddd,  $J = 16.0$  Hz, 6.5 Hz, 2.0 Hz, 1H), 1.91 (td,  $J = 11.4$  Hz, 2.9 Hz, 1H), 1.77 – 1.74 (m, 4H), 1.70 – 1.65 (m, 1H), 1.63 – 1.58 (m, 1H), 1.48 – 1.39 (m, 3H), 1.20 – 1.13 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  168.5, 161.6 (d,  $J = 246$  Hz), 143.0, 138.8 (d,  $J = 2.4$  Hz), 138.0, 131.6 (d,  $J = 3.4$  Hz), 129.7, 129.7 (d,  $J = 7.8$  Hz), 127.2, 124.4, 115.1 (d,  $J = 21.6$  Hz), 82.7, 54.0, 45.1, 43.8, 34.5, 34.4, 30.2, 27.5, 26.0, 25.0, 21.5, 21.2 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –114.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2934 (m), 2256 (w), 1741 (s), 1600 (m), 1508 (s), 1452 (w), 1338 (m), 1252 (w), 1219 (s), 1151 (s), 1040 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>FNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 506.1772, gef.: 506.1763.

**8.3.2.6 Synthese von 1-(4-Chlorbenzyliden)-4-tosyldecahydrocyclobuta[c]quinolin-8b(1H)-ylacetat (260)**



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **220** (250 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Azabicyclooctan **260** als Gemisch von Diastereomeren ( $E/Z = 2.7 : 1 : 0$ ) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert, welches per HPLC (PE/EtOAc – 5:1) getrennt werden konnte.

**Ausbeute:** 140 mg (280  $\mu\text{mol}$ , 56%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.36 (PE/EtOAc – 4:1).

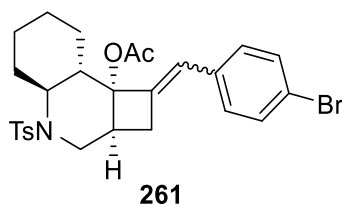
**HPLC Fraktion 1 (E-260):**

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.76 – 7.73 (m, 2H), 7.30 – 7.27 (m, 2H), 7.24 – 7.22 (m, 2H), 7.10 – 7.07 (m, 2H), 6.01 (t,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 3.97 (dd,  $J = 15.0$  Hz, 8.2 Hz, 1H), 3.44 – 3.39 (m, 1H), 3.26 – 3.20 (m, 1H), 3.15 – 3.07 (m, 2H), 2.45 – 2.42 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.34 (ddd,  $J = 16.7$  Hz, 5.5 Hz, 2.5 Hz, 1H), 1.92 – 1.89 (m, 1H), 1.81 – 1.76 (m, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.47 – 1.41 (m, 2H), 1.40 – 1.33 (m, 1H), 1.27 – 1.19 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.7, 143.0, 142.5, 137.8, 134.8, 132.5, 129.6, 129.0, 128.6, 127.3, 120.8, 81.2, 54.3, 43.6, 43.5, 36.7, 35.0, 31.0, 25.8, 25.2, 24.2, 21.6, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2936 (m), 2256 (w), 1737 (s), 1598 (w), 1491 (m), 1338 (m), 1241 (m), 1220 (s), 1168 (s), 1151 (s), 1090 (m), 1019 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{ClNO}_4\text{SNa}^+$ : 522.1476, gef.: 522.1488.

**HPLC Fraktion 2 (Z-260):**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 7.20 – 7.17 (m, 2H), 7.14 – 7.10 (m, 2H), 6.04 (t,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 3.97 (dd,  $J = 14.8$  Hz, 8.5 Hz, 1H), 3.61 – 3.54 (m, 1H), 3.41 – 3.30 (m, 1H), 3.03 (dd,  $J = 14.8$  Hz, 10.6 Hz, 1H), 2.85 (ddd,  $J = 16.1$  Hz, 9.8 Hz, 1.9 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.39 – 2.34 (m, 1H), 2.16 (ddd,  $J = 16.1$  Hz, 6.6 Hz, 2.2 Hz, 1H), 1.91 (td,  $J = 11.4$  Hz, 3.0 Hz, 1H), 1.75 (s, 3H), 1.71 – 1.58 (m, 3H), 1.47 – 1.38 (m, 3H), 1.20 – 1.09 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.5, 143.0, 140.2, 138.0, 133.9, 132.6, 129.7, 129.4, 128.4, 127.3, 124.4, 82.6, 54.0, 45.1, 43.8, 34.6, 34.4, 30.2, 27.5, 26.0, 25.0, 21.5, 21.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2933 (m), 2256 (w), 1741 (m), 1491 (m), 1367 (m), 1338 (m), 1311 (w), 1214 (m), 1167 (s), 1150 (s), 1090 (s), 1040 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{ClNO}_4\text{SNa}^+$ : 522.1476, gef.: 522.1455.

### 8.3.2.7 Synthese von 1-(4-Brombenzyliden)-4-tosyldecahydrocyclobuta[*c*]quinolin-8b(1*H*)-ylacetat (**261**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **221** (273 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Azabicyclooctan **261** als Gemisch von Diastereomeren ( $E/Z = 3.6 : 1.0$ ) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert, welches per HPLC (PE/EtOAc – 5:1) getrennt werden konnte.

**Ausbeute:** 164 mg (301  $\mu\text{mol}$ , 60%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.38 (PE/EtOAc – 4:1).

#### HPLC Fraktion 1 (*E*-**261**):

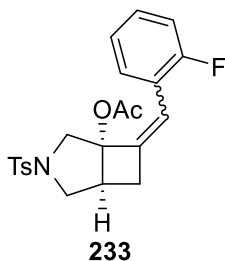
**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.78 – 7.72 (m, 2H), 7.41 – 7.36 (m, 2H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 7.04 – 7.00 (m, 2H), 6.00 (t,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 3.97 (dd,  $J = 14.7$  Hz, 8.0 Hz, 1H), 3.48 – 3.38 (m, 1H), 3.27 – 3.18 (m, 1H), 3.16 – 3.05 (m, 2H), 2.46 – 2.42 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.33 (ddd,  $J = 16.6$  Hz, 5.2 Hz, 2.5 Hz, 1H), 1.94 – 1.86 (m, 1H), 1.82 – 1.76 (m, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.48 – 1.33 (m, 3H), 1.28 – 1.18 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.7, 143.0, 142.8, 137.8, 135.3, 131.5, 129.6, 129.3, 127.3, 120.9, 120.7, 81.2, 54.4, 43.6, 43.5, 36.7, 35.0, 31.1, 25.8, 25.2, 24.2, 21.6, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2936 (m), 2258 (w), 1737 (s), 1598 (w), 1488 (m), 1367 (m), 1338 (m), 1220 (m), 1168 (s), 1151 (s), 1090 (m), 1073 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{BrNO}_4\text{S}^+$ : 544.1152, gef.: 555.1130.

#### HPLC Fraktion 2 (*Z*-**261**):

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.36 – 7.32 (m, 2H), 7.30 – 7.27 (m, 2H), 7.08 – 7.04 (m, 2H), 6.03 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 3.91 (dd,  $J = 14.9$  Hz, 8.6 Hz, 1H), 3.62 – 3.53 (m, 1H), 3.41 – 3.30 (m, 1H), 3.02 (dd,  $J = 14.9$  Hz, 10.6 Hz, 1H), 2.84 (ddd,  $J = 16.2$  Hz, 9.8 Hz, 1.7 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.39 – 2.33 (m, 1H), 2.19 – 2.11 (m, 1H), 1.91 (td,  $J = 11.4$  Hz, 2.8 Hz, 1H), 1.76 (s, 3H), 1.73 – 1.57 (m, 3H), 1.50 – 1.37 (m, 3H), 1.21 – 1.11 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.5, 143.0, 140.4, 138.0, 134.3, 131.3, 129.7, 129.7, 127.2, 124.4, 120.7, 82.6, 54.0, 45.1, 43.7, 34.6, 34.4, 30.2, 27.5, 26.0,

25.0, 21.5, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2933 (m), 2257 (w), 1740 (s), 1598 (w), 1488 (m), 1338 (m), 1224 (m), 1166 (s), 1151 (s), 1090 (m), 1008 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{BrNO}_4\text{S}^+$ : 544.1152, gef.: 555.1130.

### 8.3.2.8 Synthese von 7-(2-Fluorbenzyliden)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-yl-acetat (**233**)



Nach **AAV 12** wurde Eninacetat **209** (208 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $\text{NaBAr}^{\text{F}_4}$  (26.6 mg, 30.0  $\mu\text{mol}$ , 6.00 mol%) und  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (18.1 mg, 25.0  $\mu\text{mol}$ , 5.00 mol%) umgesetzt und Azabicycloheptan **233** als Gemisch von Diastereomeren ( $E/Z = 1.0 : 1.5$ ) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert, welches partiell per HPLC (PE/EtOAc – 5:1) getrennt werden konnte.

**Ausbeute:** 158 mg (380  $\mu\text{mol}$ , 76%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.26 (PE/EtOAc – 4:1).

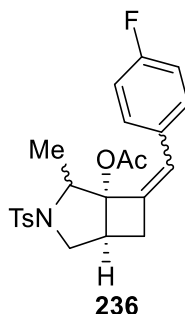
#### HPLC Fraktion 1 (**Z-233**):

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.72 – 7.69 (m, 2H), 7.35 – 7.33 (m, 2H), 7.32 – 7.28 (m, 1H), 7.22 – 7.18 (m, 1H), 7.08 – 7.05 (m, 1H), 7.04 – 7.01 (m, 1H), 6.38 – 6.36 (m, 1H), 3.99 (d,  $J = 9.8$  Hz, 1H), 3.52 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H), 3.32 – 3.28 (m, 1H), 3.13 – 3.08 (m, 2H), 3.06 (d,  $J = 9.8$  Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.43 – 2.38 (m, 1H), 1.82 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.6, 159.9 (d,  $J = 248$  Hz), 143.9, 140.1 (d,  $J = 1.1$  Hz), 132.2, 129.7, 128.8 (d,  $J = 8.7$  Hz), 128.7 (d,  $J = 2.7$  Hz), 127.9, 123.8 (d,  $J = 3.6$  Hz), 122.9 (d,  $J = 12.5$  Hz), 117.5 (d,  $J = 5.4$  Hz), 115.6 (d,  $J = 22.5$  Hz), 88.0, 55.4, 53.1, 30.8, 21.6, 20.9 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –116.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2921 (w), 2853 (w), 1744 (s), 1487 (m), 1456 (m), 1346 (s), 1225 (s), 1185 (s), 1164 (s), 1104 (m), 1067 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 438.1146, gef.: 438.1143.

#### HPLC Fraktion 2 ( $E/Z = 1.0 : 1.1$ ):

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.73 – 7.68 (m, 4.2H), 7.37 – 7.27 (m, 5.3H), 7.25 – 7.17 (m, 3.2H), 7.11 – 6.99 (m, 4.2H), 6.74 – 6.71 (m, 1.0H), 6.40 – 6.37 (m, 1.1H), 4.08 (d,  $J = 9.9$  Hz, 1.0H), 3.99 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1.1H), 3.57 (d,  $J = 9.9$  Hz, 1.0H), 3.52 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1.1H), 3.25 – 3.15 (m, 2.0H), 3.12 – 3.04 (m, 4.2H), 2.98 (d,  $J = 9.9$  Hz, 1.0H), 2.62 – 2.51 (m, 1.0H), 2.47 – 2.36 (m, 7.4H), 2.03 (s, 3.0H), 1.82 (s, 3.3H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.7, 168.6, 160.0 (d,  $J = 249$  Hz), 159.9 (d,  $J = 248$  Hz), 143.9, 143.8, 141.8, 140.1, 132.4, 132.2, 129.7, 129.7, 128.8 (d,  $J = 8.7$  Hz), 128.7 (d,  $J = 2.7$  Hz), 128.4 (d,  $J = 3.1$  Hz), 127.9, 127.9, 123.9 (d,  $J = 3.5$  Hz), 123.9, 123.8, 123.8 (d,  $J = 3.6$  Hz), 122.9 (d,  $J = 12.5$  Hz), 117.5 (d,  $J = 5.4$  Hz), 116.8 (d,  $J = 5.5$  Hz), 115.6 (d,  $J = 22.5$  Hz), 115.7 (d,  $J = 21.9$  Hz), 88.4, 88.0, 57.0, 55.4, 55.3, 53.1, 52.8, 41.9, 40.5, 31.8, 30.8, 21.6, 21.6, 21.3, 20.9 ppm. 3 Kohlenstoff-Signale wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -116.2, -117.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2922 (w), 2854 (w), 1741 (s), 1486 (m), 1455 (m), 1345 (s), 1224 (s), 1184 (s), 1164 (s), 1126 (m), 1065 (s), 1023 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 438.1146, gef.: 438.1144.

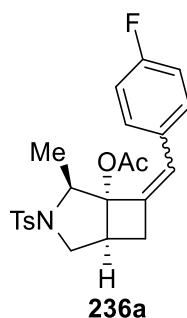
### 8.3.2.9 Synthese von 7-(4-Fluorbenzyliden)-2-methyl-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat (**236**)



Nach **AAV 12** wurde Eninacetat **208** (215 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$  (26.6 mg, 30.0  $\mu\text{mol}$ , 6.00 mol%) und  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (18.1 mg, 25.0  $\mu\text{mol}$ , 5.00 mol%) umgesetzt und Azabicycloheptan **236** als Gemisch von Diastereomeren ( $dr = 9.2 : 5.9 : 2.1 : 1.0$ ) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert, welches partiell per HPLC (PE/EtOAc – 5:1) getrennt werden konnte.

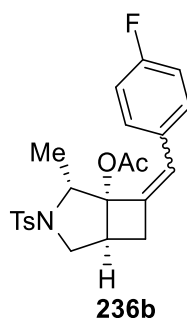
**Ausbeute:** 188 mg (438  $\mu\text{mol}$ , 88%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.26 (PE/EtOAc – 4:1).

**HPLC Fraktion 1 (E/Z = 1.0 : 1.9):**



**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.72 – 7.69 (m, 5.8H), 7.37 – 7.30 (m, 9.6H), 7.24 – 7.21 (m, 2.0H), 7.04 – 7.01 (m, 2.0H), 6.98 – 6.94 (m, 3.8H), 6.30 – 6.27 (m, 2.9H), 3.66 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1.0H), 3.58 (d,  $J = 9.7$  Hz, 2.0H), 3.37 – 3.31 (m, 3.8H), 3.28 – 3.21 (m, 2.9H), 3.19 (dd,  $J = 9.6$  Hz, 9.6 Hz, 1.0H), 3.14 – 3.09 (m, 1.0H), 3.03 (q,  $J = 6.3$  Hz, 1.0H), 2.96 – 2.91 (m, 1.9H), 2.68 – 2.63 (m, 1.0H), 2.46 – 2.44 (m, 8.7H), 2.44 – 2.40 (m, 1.9H), 1.97 (s, 3.0H), 1.91 (s, 5.7H), 1.50 ( $J = 6.3$  Hz, 3.0H), 1.40 ( $J = 6.4$  Hz, 5.7H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.1, 168.5, 161.7 (d,  $J = 248$  Hz), 161.8 (d,  $J = 248$  Hz), 143.9, 143.8, 136.3 (d,  $J = 2.3$  Hz), 134.6 (d,  $J = 2.3$  Hz), 132.6, 132.4 (d,  $J = 3.3$  Hz), 131.8, 131.7 (d,  $J = 3.4$  Hz), 130.0 (d,  $J = 7.9$  Hz), 129.7, 129.6 (d,  $J = 7.9$  Hz), 129.6, 128.0, 128.0, 126.7, 123.8, 115.4 (d,  $J = 21.5$  Hz), 115.2 (d,  $J = 21.4$  Hz), 93.6, 91.9, 63.1, 61.1, 54.8, 54.4, 39.6, 38.1, 31.5, 30.3, 21.6, 21.6, 21.5, 21.2, 16.7, 16.1 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -114.2, -114.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2985 (w), 2938 (w), 1741 (s), 1600 (m), 1508 (s), 1368 (m), 1345 (s), 1221 (s), 1183 (m), 1160 (s), 1079 (m), 1012 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>FNO<sub>4</sub>S<sup>+</sup>: 430.1483, gef.: 430.1455.

**HPLC Fraktion 2 (*E/Z* = 1.9 : 1.0):**



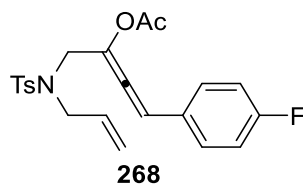
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.65 – 7.63 (m, 2.0H), 7.62 – 7.60 (m, 3.8H), 7.24 – 7.21 (m, 2.0H), 7.16 – 7.12 (m, 2.0H), 7.02 – 7.00 (m, 2.0H), 6.99 – 6.96 (m, 7.6H), 6.91 – 6.88 (m, 3.8H), 6.47 – 6.46 (m, 1.9H), 5.79 (t,  $J = 2.0$  Hz, 1.0H), 4.57 (q,  $J = 6.6$  Hz, 1.9H), 4.35 (q,  $J = 6.8$  Hz, 1.0H), 3.66 – 3.63 (m, 1.9H), 3.55 (dd,  $J = 11.6$  Hz, 5.6 Hz, 1.0H), 3.48 (d,  $J = 11.6$  Hz, 1.0H), 3.45 (d,  $J = 11.8$  Hz, 1.9H), 3.33 – 3.29 (m, 1.0H), 3.20 – 3.13 (m, 3.8H),



3.12 – 3.07 (m, 1.0H), 2.43 (s, 3.0H), 2.14 (s, 5.7H), 2.06 – 2.04 (m, 6.7H), 2.00 (s, 3.0H), 1.91 (s, 3.0H), 1.31 ( $J = 6.8$  Hz, 3.0H), 1.23 ( $J = 6.6$  Hz, 5.7H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  170.0, 168.7, 161.8 (d,  $J = 247$  Hz), 161.7 (d,  $J = 247$  Hz), 143.2, 142.9, 140.1 (d,  $J = 2.5$  Hz), 139.1 (d,  $J = 2.5$  Hz), 137.5, 137.3, 132.7 (d,  $J = 3.3$  Hz), 131.3 (d,  $J = 3.4$  Hz), 129.8 (d,  $J = 7.9$  Hz), 129.4, 129.4 (d,  $J = 7.9$  Hz), 129.3, 127.1, 126.7, 125.3, 125.0, 115.5 (d,  $J = 21.5$  Hz), 115.3 (d,  $J = 21.5$  Hz), 90.6, 89.0, 62.7, 61.1, 50.2, 49.7, 41.7, 40.4, 33.1, 31.3, 21.6, 21.3, 21.3, 21.0, 16.1, 16.0 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -114.2, -114.4 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3068 (w), 2920 (w), 1743 (s), 1598 (m), 1508 (s), 1453 (m), 1369 (m), 1337 (s), 1220 (s), 1195 (s), 1068 (s), 1013 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 452.1302, gef.: 452.1302.

### 8.3.3 Kontrollexperimente

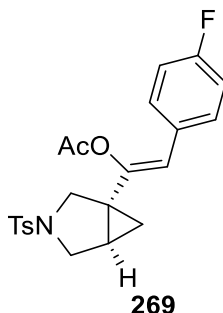
#### 8.3.3.1 Synthese von 1-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-4-(4-fluorphenyl)-buta-2,3-dien-2-ylacetat (**268**)



Abgewandelt von **AAV 11**: Zu einem 15 mL Schlenkrohr mit Schraubverschluss, welches für 10 min unter Hochvakuum mittels Heizpistole getrocknet wurde, wurde Eninacetat **227** (83.1 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA}$ q.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.0 mL) gelöst. Anschließend wurde bei RT *Echavarrens* Katalysator **19** (7.7 mg, 10  $\mu\text{mol}$ , 5.0 mol%) zugegeben und das Gemisch für 1 h bei 50  $^\circ\text{C}$  gerührt, ehe es direkt per Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) aufgereinigt wurde, um Allenylacetat **268** zu erhalten. Anmerkung: Das Produkt zersetzt sich innerhalb weniger Stunden in Chloroform, weshalb kein  $^{13}\text{C}$ -Spektrum aufgenommen werden konnte. Für nachfolgende Reaktionen muss **268** schnellstmöglich verwendet werden.

**Ausbeute**: 59.0 mg (142  $\mu\text{mol}$ , 71%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert**: 0.48 (PE/EtOAc – 5:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.73 – 7.69 (m, 2H), 7.40 – 7.34 (m, 2H), 7.29 – 7.26 (m, 2H), 7.05 – 7.00 (m, 2H), 6.49 (t,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 5.60 – 5.49 (m, 1H), 5.11 – 5.01 (m, 2H), 4.08 (d,  $J = 1.8$  Hz, 2H), 3.89 (d,  $J = 6.7$  Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.12 (s, 3H) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -112.6 ppm.

### 8.3.3.2 (Z)-2-(4-Fluorphenyl)-1-(3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)vinylacetat (269)

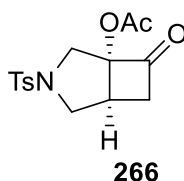


Abgewandelt von **AAV 11**: Zu einem 15 mL Schlenkrohr mit Schraubverschluss, welches für 10 min unter Hochvakuum mittels Heizpistole getrocknet wurde, wurde Eninacetat **227** (83.1 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.0 mL) gelöst. Anschließend wurde bei RT *Echavarrens* Katalysator **19** (7.7 mg, 10  $\mu\text{mol}$ , 5.0 mol%) zugegeben und das Gemisch für 1 h bei 50 °C gerührt, ehe es direkt per Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) aufgereinigt wurde, um Azabicyclohexan **269** zu erhalten.

**Ausbeute:** 12 mg (28  $\mu\text{mol}$ , 14%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.26 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.72 – 7.68 (m, 2H), 7.37 – 7.33 (m, 2H), 7.26 – 7.22 (m, 2H), 7.00 – 6.39 (m, 2H), 5.95 (s, 1H), 3.67 (d,  $J = 9.1$  Hz, 1H), 3.57 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H), 3.24 (d,  $J = 9.1$  Hz, 1H), 3.14 (d,  $J = 9.1$  Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.74 – 1.69 (m, 1H), 1.12 – 1.07 (m, 1H), 0.96 – 0.92 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.1, 161.9 (d,  $J = 247$  Hz), 146.3 (d,  $J = 1.9$  Hz), 143.7, 133.4, 129.9 (d,  $J = 3.6$  Hz), 129.7 (d,  $J = 7.8$  Hz), 129.7, 127.6, 116.0, 115.5 (d,  $J = 21.3$  Hz), 51.2, 49.6, 30.9, 23.8, 21.5, 20.8, 14.2 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –113.7 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2985 (w), 2938 (w), 1741 (s), 1600 (m), 1508 (s), 1368 (m), 1345 (s), 1221 (s), 1183 (m), 1160 (s), 1079 (m), 1012 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 438.1146, gef.: 438.1109.

### 8.3.4 Folgeumwandlungen

#### 8.3.4.1 Synthese von 7-Oxo-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat (266)



Durch eine Lösung aus **228** (83.1 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  für 3 min Ozon geblubbert, bis die Lösung sich leicht bläulich verfärbte. Anschließend wurde bei dieser Temperatur Dimethylsulfid (74  $\mu\text{L}$ , 1.0 mmol, 5.0 Äq.) zugetropft und das Gemisch für 3 h bei RT gerührt, ehe es über Celite filtriert wurde. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1  $\rightarrow$  3:1) lieferte Cyclobutanon **266**.

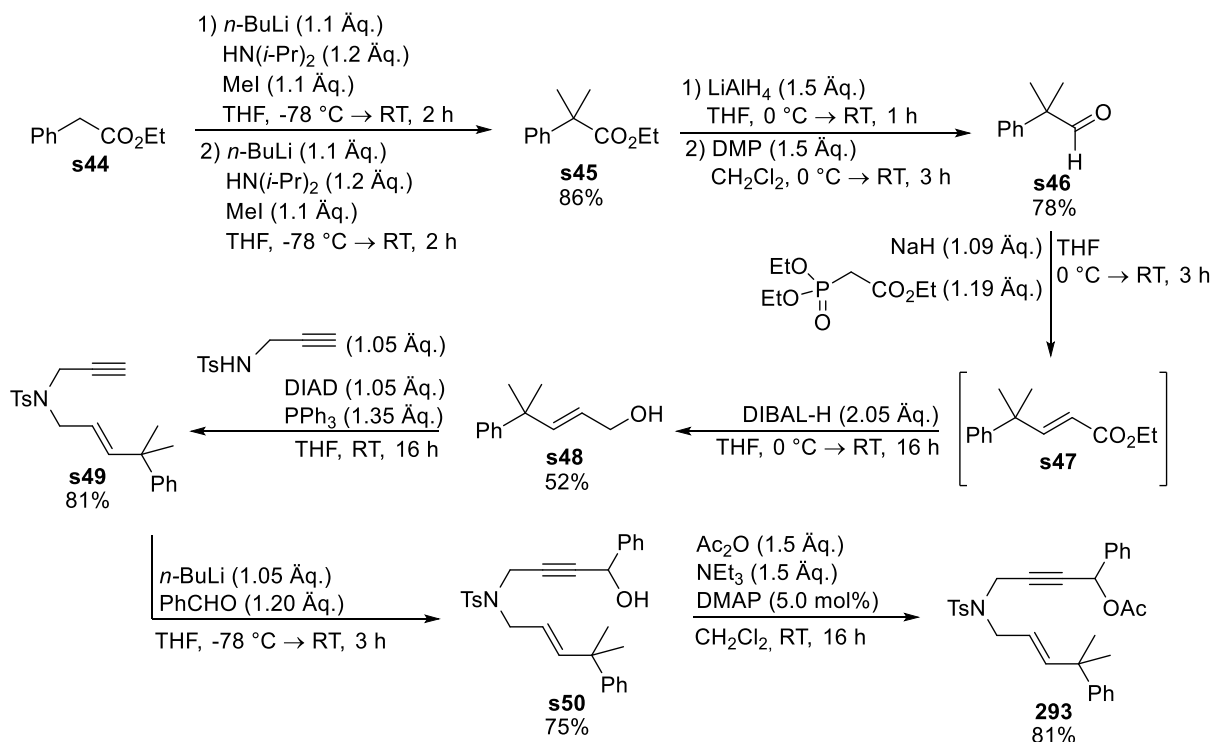
**Ausbeute:** 53.0 mg (164  $\mu\text{mol}$ , 82%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 2:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.73 – 7.68 (m, 2H), 7.40 – 7.35 (m, 2H), 3.94 (d,  $J = 10.5$  Hz, 1H), 3.66 (d,  $J = 9.8$  Hz, 1H), 3.51 (dd,  $J = 18.1$  Hz, 9.8 Hz, 1H), 3.22 – 3.16 (m, 1H), 3.00 (dd,  $J = 9.8, 5.2$  Hz, 1H), 2.85 (d,  $J = 10.5$  Hz, 1H), 2.67 (dd,  $J = 18.1$  Hz, 5.2 Hz, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.04 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  202.1, 169.5, 144.4, 131.4, 129.9, 128.1, 96.7, 52.9, 52.7, 46.9, 36.2, 21.6, 20.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2926 (w), 1793 (s), 1740 (s), 1598 (w), 1373 (m), 1347 (s), 1235 (s), 1183 (m), 1162 (s), 1077 (s), 1019 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{SNa}^+$ : 346.0720, gef.: 346.0724.

## 8.4 Wagner-Meerwein-Umlagerung-gekoppelte Cycloisomerisierung von Eninestern

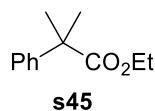
### 8.4.1 Darstellung der Eninester

#### 8.4.1.1 Synthese von (*E*)-4-((4-Methyl-*N*-(4-methyl-4-phenylpent-2-en-1-yl)phenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (**293**)

## Syntheseroute 1:



## Ethyl-2-methyl-2-phenylpropanoat (s45)

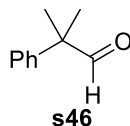


Adaptiert von Lit.<sup>[168]</sup>: Zu einer Lösung von HN(*i*-Pr)<sub>2</sub> (3.39 mL, 24.0 mmol, 1.20 Äq.) in THF (60 mL) wurde bei -78 °C *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 8.80 mL, 22.0 mmol, 1.10 Äq.) getropft und für 1 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von Ethyl-2-phenylethanoat (**s44**) (3.19 mL, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) bei -78 °C zu der LDA-Lösung gegeben und für weitere 10 Minuten gerührt, ehe Methyljodid (1.37 mL, 22.0 mmol, 1.10 Äq.) zugetropft wurde. Nachdem das Gemisch für 2 h bei RT gerührt wurde, wurde ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (40 mL) zugeführt und die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 × 30 mL) extrahiert. Die kombinierten org. Phasen wurden mit demin. H<sub>2</sub>O (30 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das oben genannte Protokoll ein weiteres Mal auf dem Rohprodukt durchgeführt, um schließlich das gewünschte Produkt **s45** ohne zusätzliche Aufreinigung zu isolieren.

**Ausbeute:** 3.33 g (17.3 mmol, 86%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.65 (PE/EtOAc – 20:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.36 – 7.28 (m, 4H), 7.26 – 7.20 (m, 1H), 4.12 (q,

$J = 7.2$  Hz, 2H), 1.57 (s, 6H), 1.18 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  176.7, 144.9, 128.3, 126.6, 125.6, 60.8, 46.5, 26.5, 14.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2977 (w), 2935 (w), 1724 (s), 1601 (w), 1497 (w), 1471 (w), 1251 (m), 1143 (s), 1099 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (EI, m/z): 192  $[\text{M}]^+$  (25), 119  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2]^+$  (100).

### 2-Methyl-2-phenylpropanal (s46)

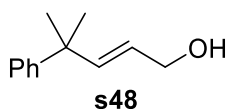


Nach **AAV 2** wurde Ester **s45** (3.33 g, 17.3 mmol, 1.00 Äq.) mit  $\text{LiAlH}_4$  (984 mg, 26.0 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und der erhaltene Alkohol ohne Aufreinigung direkt im nachfolgenden Schritt eingesetzt.

Abgewandelt von Lit.<sup>[169]</sup>: Zu einer Lösung des rohen Alkohols in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (70 mL) wurde bei 0 °C DMP (11.0 g, 26.0 mmol, 1.50 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 mL) verdünnt, ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (100 mL) und ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (100 mL) zugegeben und für 30 min gerührt. Anschließend wurde die wässr. Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 50$  mL) extrahiert, die kombinierten org. Phasen mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ( $2 \times 50$  mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) lieferte Aldehyd **s46**.

**Ausbeute:** 2.00 g (13.5 mmol, 78%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.90 (PE/EtOAc – 3:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.50 (s, 1H), 7.41 – 7.35 (m, 2H), 7.31 – 7.25 (m, 3H), 1.47 (s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  202.2, 141.2, 129.1, 127.2, 126.7, 50.5, 22.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3405 (m, br), 3060 (w), 1717 (w), 1496 (w), 1447 (w), 1227 (w), 1202 (w), 1152 (w), 1029 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (EI, m/z): 148  $[\text{M}]^+$  (7), 119  $[\text{M}-\text{CHO}]^+$  (100).

### (E)-4-Methyl-4-phenylpent-2-en-1-ol (s48)



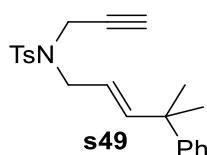
Nach **AAV 5** wurde Aldehyd **s46** (2.26 g, 15.3 mmol, 1.00 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 665 mg, 16.6 mmol, 1.09 Äq.) und Triethylphosphonoacetat (3.60 mL,

18.2 mmol, 1.19 Äq.) umgesetzt und Ester **s47** ohne zusätzliche Aufreinigung direkt im folgenden Schritt eingesetzt.

Nach **AAV 3** wurde das Rohprodukt aus der vorherigen Reaktion mit DIBAL-H (1 M in Hexan, 31.4 mL, 31.4 mmol, 2.05 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s48** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) isoliert.

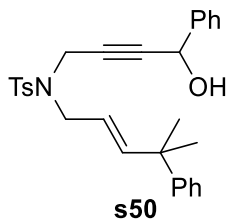
**Ausbeute:** 1.60 g (8.00 mmol, 52%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 20:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.37 – 7.28 (m, 4H), 7.22 – 7.14 (m, 1H), 5.90 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.64 (dt, *J* = 15.4 Hz, 5.8 Hz, 1H), 4.16 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H), 1.42 (s, 6H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 148.5, 142.4, 128.2, 126.1, 125.9, 125.3, 63.9, 40.2, 28.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3321 (m, br), 2964 (w), 1600 (w), 1494 (w), 1448 (w), 1384 (w), 1232 (w), 1086 (w), 1029 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, m/z): ber. für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sup>+</sup>: 176.1201, gef.: 176.1201.

**(E)-4-Methyl-N-(4-methyl-4-phenylpent-2-en-1-yl)-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (s49)**



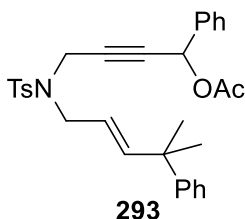
Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (1.99 g, 9.53 mmol, 1.05 Äq.) mit Alkohol **s48** (1.60 g, 9.08 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (3.21 g, 12.3 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (1.87 mL, 9.53 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **s49** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) isoliert.

**Ausbeute:** 2.81 g (7.37 mmol, 81%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.42 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 – 7.71 (m, 2H), 7.31 – 7.25 (m, 5H), 7.21 – 7.15 (m, 2H), 5.90 (dt, *J* = 15.7 Hz, 1.2 Hz, 1H), 5.38 (dt, *J* = 15.7 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.08 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 3.84 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.98 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H), 1.37 (s, 6H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 148.1, 146.2, 143.5, 136.1, 129.5, 128.2, 127.8, 126.0, 119.9, 73.6, 48.6, 40.6, 35.7, 28.6, 21.5 ppm. 2 Kohlenstoff-Signale konnten aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet werden. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3280 (w), 2966 (w), 1733 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1445 (w), 1348 (s), 1306 (w), 1160 (s), 1093 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 390.1498, gef.: 390.1476.

**(E)-N-(4-Hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(4-methyl-4-phenylpent-2-en-1-yl)benzolsulfonamid (s50)**

Nach **AAV 7** wurde Enin **s49** (1.53 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.68 mL, 4.20 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.49 mL, 4.8 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s50** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 8:1 → 4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.41 g (2.98 mmol, 75%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.49 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.31 – 7.15 (m, 12H), 5.81 (dt, *J* = 15.5 Hz, 1.0 Hz, 1H), 5.38 (dt, *J* = 15.5 Hz, 6.9 Hz, 1H), 5.12 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 4.18 (t, *J* = 2.0 Hz, 2H), 3.87 – 3.76 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.30 (s, 6H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 148.1, 146.4, 143.6, 140.1, 136.1, 129.5, 128.5, 128.4, 128.2, 127.9, 126.3, 126.0, 125.9, 119.7, 85.4, 79.5, 64.3, 48.8, 40.5, 36.1, 28.5, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3492 (m, br), 2966 (w), 2869 (w), 1598 (w), 1493 (w), 1449 (w), 1347 (m), 1161 (s), 1093 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>29</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 496.1917, gef.: 496.1912.

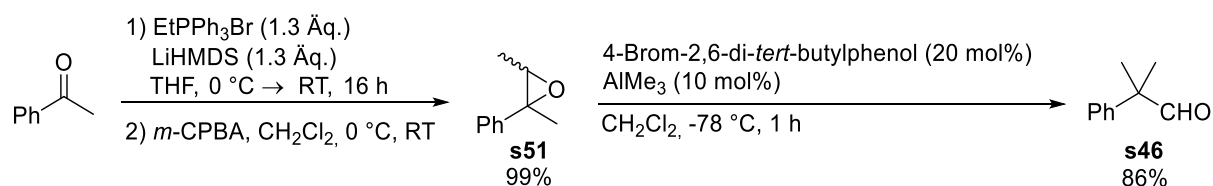
**(E)-4-((4-Methyl-N-(4-methyl-4-phenylpent-2-en-1-yl)phenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (293)**

Nach **AAV 8** wurde Alkohol **s50** (1.41 g, 2.98 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (18.2 mg, 149 µmol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.42 mL, 4.5 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.62 mL, 4.5 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **293** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) erhalten.

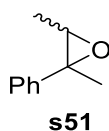
**Ausbeute:** 1.25 g (2.42 mmol, 81%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.29 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.36 – 7.17 (m, 12H), 6.13 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 5.81 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H), 5.36 (dt, *J* = 15.6 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.25 – 4.11 (m, 2H), 3.85

– 3.72 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 1.34 (s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.4, 158.1, 146.4, 143.4, 136.5, 135.9, 129.5, 129.0, 128.6, 128.2, 127.7, 127.5, 126.0, 125.9, 119.7, 82.4, 80.1, 65.2, 48.8, 40.5, 36.1, 28.5, 21.5, 20.9 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3032 (w), 2966 (w), 1739 (s), 1598 (w), 1494 (w), 1446 (w), 1369 (m), 1348 (m), 1224 (s), 1161 (s), 1093 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 538.2023, gef.: 538.2010.

### Syntheseroute 2:



### 2,3-Dimethyl-2-phenyloxiran (s51)



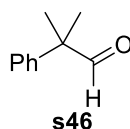
Abgewandelt von Lit.<sup>[170]</sup>: Zu einer Lösung von  $\text{Et}_3\text{PPh}_3\text{Br}$  (9.65 g, 26.0 mmol, 1.30 Äq.) in THF (20 mL) wurde bei 0 °C  $\text{LiHMDS}$  (1.0 M in THF, 26.0 mL, 26.0 mmol, 1.30 Äq.) getropft und bei dieser Temperatur für 1 h gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von Acetophenon (2.33 mL, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) in THF (12 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von demin.  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL) wurde die wässr. Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 30$  mL) extrahiert, die kombinierten org. Phasen mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte das Alken, welches im nachfolgenden Schritt ohne Aufreinigung eingesetzt wurde.

Abgewandelt von Lit.<sup>[171]</sup>: Zu einer Lösung des Rohprodukts aus dem vorherigen Schritt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) wurde bei 0 °C *m*-CPBA (3.80 g, 22.0 mmol, 1.10 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von *n*-Pentan (200 mL) wurde die org. Phase mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ( $3 \times 100$  mL) und demin.  $\text{H}_2\text{O}$  (100 mL) gewaschen. Trocknen der org. Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte Epoxid **s51** als Gemisch von Diastereomeren ( $E/Z = 1.0 : 0.7$ ) ohne zusätzliche Aufreinigung.



**Ausbeute:** 2.95 g (19.9 mmol, 99%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.28 (PE/EtOAc – 20:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.36 – 7.23 (m, 6.1H), 7.22 – 7.17 (m, 2.4H), 3.17 (q, *J* = 5.4 Hz, 0.7H), 2.94 (q, *J* = 5.4 Hz, 1H), 1.66 – 1.63 (m, 5.1H), 1.42 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 0.97 (d, *J* = 5.4 Hz, 0.7H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.3, 143.1, 139.7, 128.3, 128.0, 127.9, 127.2, 127.1, 126.5, 125.6, 125.1, 62.5, 61.3, 28.9, 24.5, 17.4, 15.6, 14.5, 14.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3473 (w, br), 3062 (w), 2991 (m), 1722 (s), 1603 (w), 1447 (w), 1290 (m), 1259 (s), 1072 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, m/z): ber. für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sup>+</sup>: 148.0888, gef.: 148.0881.

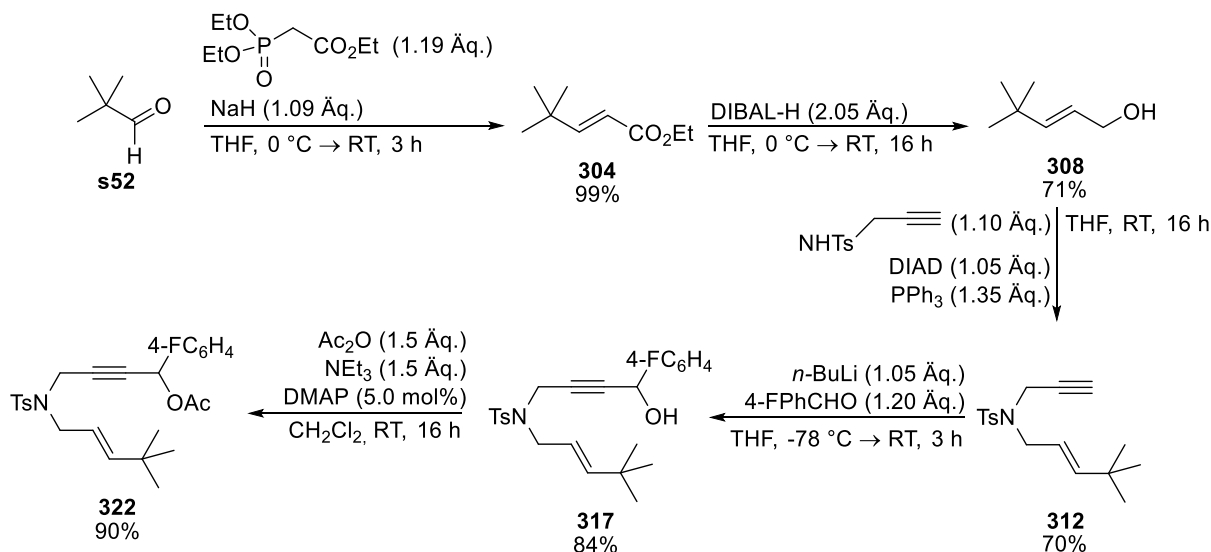
### 2-Methyl-2-phenylpropanal (s46)



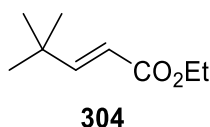
Abgewandelt von Lit.<sup>[172]</sup>: Zu einer Lösung von 4-Brom-2,6-di-*tert*-butylphenol (570 mg, 2.00 mmol, 20.0 mol%) in entgastem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) wurde AlMe<sub>3</sub> (2 M in PhMe, 0.50 mL, 1.0 mmol, 10 mol%) gegeben und das Gemisch für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde bei –78 °C eine Lösung von Epoxid **s51** (1.48 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in entgastem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) zugetropft und bei dieser Temperatur für 1 h gerührt. Nach Zugabe von NaF (170 mg) und demin. H<sub>2</sub>O (40 µL) wurde das Gemisch für 20 min bei 0 °C gerührt, ehe es über Celite filtriert wurde. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) lieferte Aldehyd **s46**. Anmerkung: Für analytische Daten siehe oben.

**Ausbeute:** 1.28 g (8.63 mmol, 86%) als farblose Flüssigkeit.

### 8.4.1.2 Synthese von (*E*)-4-((*N*-(4,4-Dimethylpent-2-en-1-yl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat (**322**)



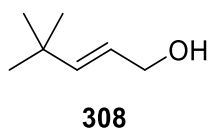
#### Ethyl-(*E*)-4,4-dimethylpent-2-enoat (**304**)



Nach **AAV 5** wurde Aldehyd **s52** (2.17 mL, 20.0 mmol, 1.00 \u00c4q.) mit NaH (60% in Mineral\u00f6l, 872 mg, 21.8 mmol, 1.09 \u00c4q.) und Triethylphosphonoacetat (4.72 mL, 23.8 mmol, 1.19 \u00c4q.) umgesetzt und Ester **304** nach s\u00e4ulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) isoliert.

**Ausbeute:** 3.09 g (19.9 mmol, 99%) als farblose Fl\u00fcssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.59 (PE/EtOAc – 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.97 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H), 5.73 (d,  $J = 15.7$  Hz, 1H), 4.19 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 1.30 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 1.08 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  167.3, 159.1, 116.7, 60.2, 33.7, 28.6, 14.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2957 (s), 2923 (s), 2854 (s), 1721 (s), 1651 (w), 1462 (m), 1366 (w), 1298 (m), 1202 (m), 1163 (s), 1045 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI,  $m/z$ ): ber. f\u00fcr C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 156.1150, gef.: 156.1153.

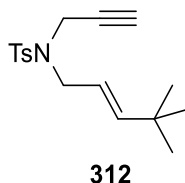
#### (*E*)-4,4-Dimethylpent-2-en-1-ol (**308**)



Nach **AAV 3** wurde Ester **304** (2.34 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) mit DIBAL-H (1 M in Hexan, 30.8 mL, 30.8 mmol, 2.05 Äq.) umgesetzt und Alkohol **308** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) isoliert.

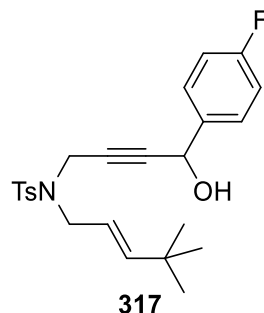
**Ausbeute:** 1.15 g (10.7 mmol, 71%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.30 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.71 (dt, *J* = 15.8 Hz, 1.2 Hz, 1H), 5.55 (dt, *J* = 15.8 Hz, 6.0 Hz, 1H), 4.10 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 0.93 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.2, 123.7, 64.1, 32.8, 29.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3315 (m, br), 2956 (s), 2903 (m), 2866 (m), 1462 (w), 1362 (w), 1226 (w), 1093 (w), 1030 (w), 1006 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, m/z): ber. für C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sup>+</sup>: 114.1045, gef.: 114.1043.

**(*E*)-*N*-(4,4-Dimethylpent-2-en-1-yl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid**  
**(312)**



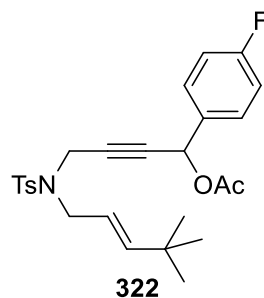
Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (1.15 g, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) mit Alkohol **308** (571 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (1.77 g, 6.75 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (1.03 mL, 5.25 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **312** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.07 g (3.50 mmol, 70%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.43 (PE/EtOAc – 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 – 7.71 (m, 2H), 7.31 – 7.27 (m, 2H), 5.70 (dt, *J* = 15.7 Hz, 1.0 Hz, 1H), 5.24 (dt, *J* = 15.7 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.06 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.77 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.00 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 0.98 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 147.9, 143.4, 136.3, 129.4, 127.8, 118.0, 73.4, 48.6, 35.4, 33.1, 29.3, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3275 (w), 2957 (w), 2865 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1347 (s), 1288 (w), 1158 (s), 1093 (m), 1019 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>S<sup>+</sup>: 306.1522, gef.: 306.1527.

**(E)-N-(4,4-Dimethylpent-2-en-1-yl)-N-(4-(4-fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (317)**

Nach **AAV 7** wurde Enin **312** (766 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.05 mL, 2.63 mmol, 1.05 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.32 mL, 3.0 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **317** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 902 mg (2.10 mmol, 84%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.28 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.31 – 7.25 (m, 2H), 7.24 – 7.19 (m, 2H), 7.04 – 6.98 (m, 2H), 5.63 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 5.31 – 5.15 (m, 2H), 4.14 (s, 2H), 3.81 – 3.70 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.80 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H), 0.96 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.4 (d, *J* = 249 Hz), 148.0, 143.5, 136.3, 136.0 (d, *J* = 3.0 Hz), 129.4, 128.3 (d, *J* = 8.3 Hz), 127.9, 118.0, 115.4 (d, *J* = 21.3 Hz), 84.9, 80.0, 63.6, 48.9, 35.7, 33.1, 29.3, 21.5 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –113.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3487 (w, br), 2958 (m), 2866 (w), 1650 (w), 1599 (m), 1507 (m), 1413 (w), 1346 (m), 1223 (w), 1156 (s), 1093 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>FNO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 452.1666, gef.: 452.1653.

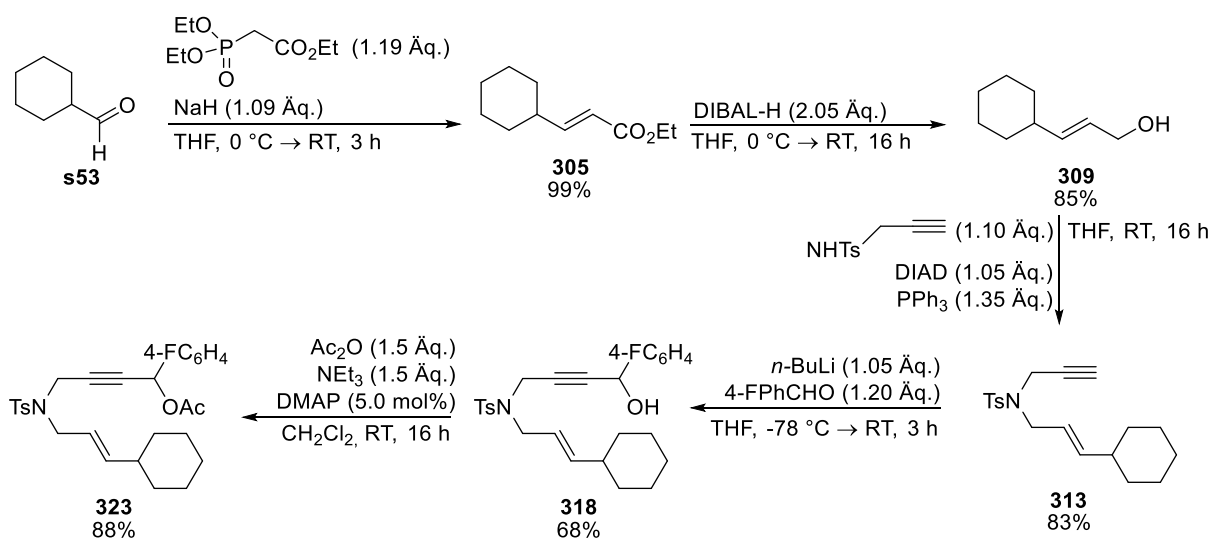
**(E)-4-((N-(4,4-Dimethylpent-2-en-1-yl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat (322)**

Nach **AAV 8** wurde Alkohol **317** (902 mg, 2.10 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (12.8 mg, 105 μmol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.30 mL, 3.2 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.44 mL, 3.2 mmol,

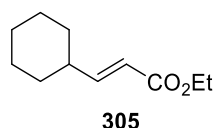
1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **322** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) erhalten.

**Ausbeute:** 894 mg (1.90 mmol, 90%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.54 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.72 – 7.67 (m, 2H), 7.29 – 7.24 (m, 2H), 7.21 – 7.17 (m, 2H), 7.05 – 6.98 (m, 2H), 6.17 (s, 1H), 5.62 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 5.27 – 5.19 (m, 1H), 4.21 – 4.09 (m, 2H), 3.78 – 3.67 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 0.96 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.4, 162.9 (d, *J* = 249 Hz), 148.1, 143.4, 136.1, 132.6 (d, *J* = 4.1 Hz), 129.6 (d, *J* = 8.2 Hz), 129.4, 127.7, 117.9, 115.5 (d, *J* = 21.9 Hz), 81.8, 80.6, 64.6, 48.8, 35.8, 33.1, 29.3, 21.5, 20.9 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –112.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2958 (w), 2867 (w), 1743 (s), 1604 (w), 1510 (m), 1424 (w), 1349 (m), 1306 (w), 1222 (s), 1159 (s), 1094 (m), 1015 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>FNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 494.1772, gef.: 494.1773.

#### 8.4.1.3 Synthese von (*E*)-4-((*N*-(3-Cyclohexylallyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat (**323**)



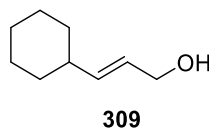
#### Ethyl-(*E*)-3-cyclohexylacrylat (**305**)



Nach **AAV 5** wurde Aldehyd **s53** (2.42 mL, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 872 mg, 21.8 mmol, 1.09 Äq.) und Triethylphosphonoacetat (4.72 mL, 23.8 mmol, 1.19 Äq.) umgesetzt und Ester **305** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 40:1) isoliert.

**Ausbeute:** 3.60 g (19.9 mmol, 99%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.54 (PE/EtOAc – 20:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.91 (dd, *J* = 15.9 Hz, 6.9 Hz, 1H), 5.76 (dd, *J* = 15.9 Hz, 1.4 Hz, 1H), 4.18 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.18 – 2.08 (m, 1H), 1.81 – 1.63 (m, 5H), 1.33 – 1.09 (m, 8H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 167.2, 154.3, 118.9, 60.1, 40.4, 31.7, 25.9, 25.7, 14.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2980 (w), 2925 (s), 2825 (m), 1718 (s), 1650 (m), 1448 (w), 1368 (w), 1298 (w), 1263 (m), 1225 (w), 1167 (s), 1136 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 183.1380, gef.: 183.1361.

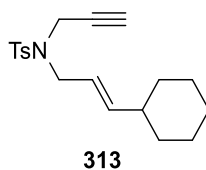
**(*E*)-3-Cyclohexylprop-2-en-1-ol (309)**



Nach **AAV 3** wurde Ester **305** (2.73 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) mit DIBAL-H (1 M in Hexan, 30.8 mL, 30.8 mmol, 2.05 Äq.) umgesetzt und Alkohol **309** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.79 g (12.8 mmol, 85%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.18 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.68 – 5.34 (m, 2H), 4.08 (dd, *J* = 5.3 Hz, 2H), 2.02 – 1.91 (m, 1H), 1.78 – 1.60 (m, 5H), 1.42 (s<sub>br</sub>, 1H), 1.37 – 1.00 (m, 5H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 139.2, 126.5, 64.0, 40.3, 32.8, 26.1, 25.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3324 (m, br), 2920 (s), 2849 (s), 1667 (w), 1447 (m), 1232 (w), 1143 (w), 1082 (w), 1007 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, *m/z*): ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sup>+</sup>: 140.1201, gef.: 140.1205.

**(*E*)-*N*-(3-Cyclohexylallyl)-4-methyl-*N*-(prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid (313)**

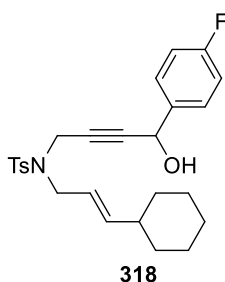


Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (1.84 g, 8.80 mmol, 1.10 Äq.) mit Alkohol **309** (1.12 g, 8.00 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (2.83 g, 10.8 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (1.67 mL, 8.40 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **313** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) isoliert.

**Ausbeute:** 2.21 g (6.66 mmol, 83%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.66 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.31 – 7.26 (m, 2H), 5.64 (dd, *J* = 15.6 Hz, 6.7 Hz, 1H), 5.33 – 5.22 (m, 1H), 4.07 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 3.76 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.43 (s,

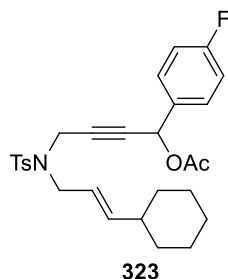
3H), 1.98 – 1.86 (m, 2H), 1.74 – 1.56 (m, 5H), 1.30 – 0.92 (m, 5H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.4, 143.0, 136.2, 129.4, 127.8, 120.5, 76.8, 73.4, 48.5, 40.3, 35.4, 32.6, 26.1, 25.9, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3277 (w), 2922 (m), 2850 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1448 (w), 1357 (s), 1306 (w), 1158 (s), 1092 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Na}^+$ : 354.1498, gef.: 354.1467.

**(E)-N-(3-Cyclohexylallyl)-N-(4-(4-fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-yn-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (318)**



Nach **AAV 7** wurde Enin **313** (1.66 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 2.10 mL, 5.25 mmol, 1.05 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.64 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **318** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.55 g (3.40 mmol, 68%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.32 (PE/EtOAc – 3:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.74 – 7.69 (m, 2H), 7.30 – 7.19 (m, 4H), 7.05 – 6.98 (m, 2H), 5.57 (dd,  $J = 15.9$  Hz, 5.9 Hz, 1H), 5.32 – 5.24 (m, 1H), 5.16 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1H), 4.15 (s, 2H), 3.79 – 3.69 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.97 – 1.87 (m, 1H), 1.80 (d,  $J = 5.9$  Hz, 1H), 1.72 – 1.59 (m, 5H), 1.30 – 0.89 (m, 5H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  162.7 (d,  $J = 247$  Hz), 143.5, 143.0, 136.2, 136.0 (d,  $J = 3.2$  Hz), 129.4, 128.3 (d,  $J = 8.5$  Hz), 127.9, 120.5, 115.3 (d,  $J = 21.7$  Hz), 84.9, 80.0, 63.6, 48.8, 40.3, 35.7, 32.6, 26.1, 25.9, 21.5 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –113.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3488 (w, br), 2923 (m), 2851 (w), 1602 (w), 1507 (m), 1448 (w), 1348 (m), 1306 (w), 1222 (m), 1155 (s), 1091 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{FNO}_3\text{SNa}^+$ : 478.1823, gef.: 478.1806.

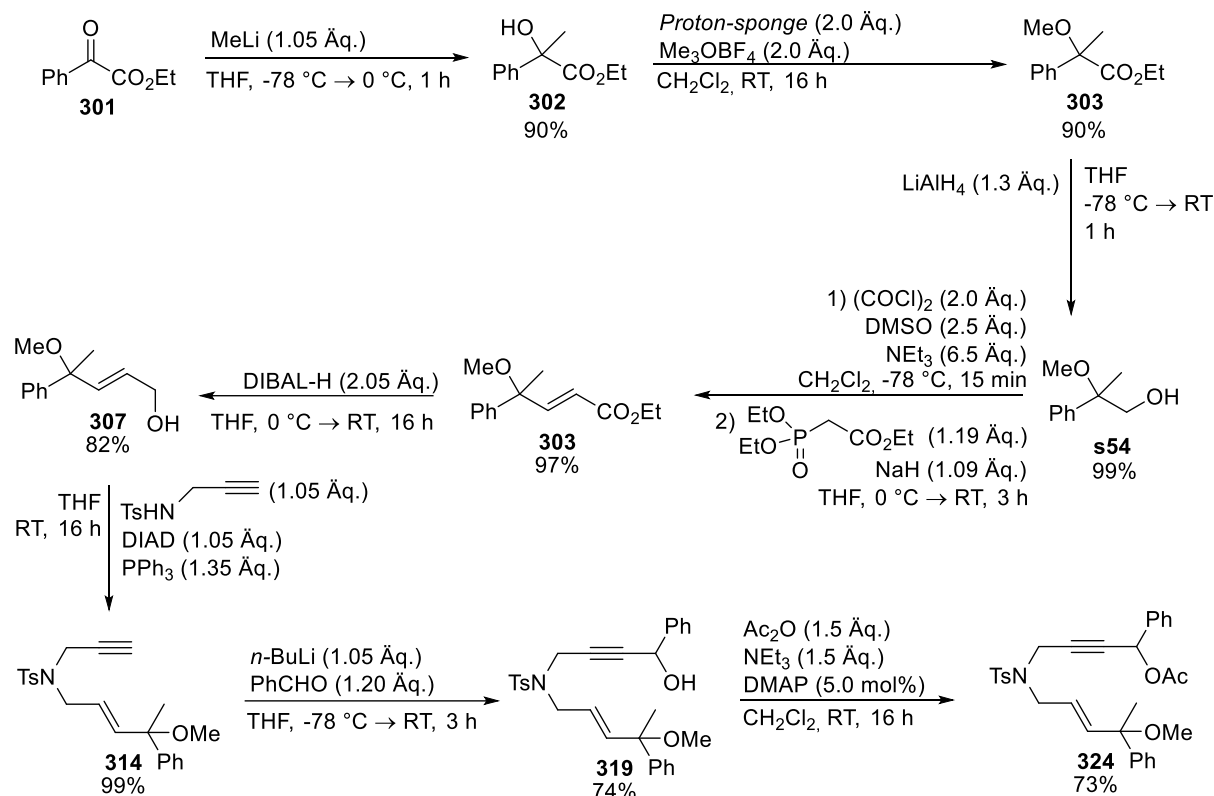
**(E)-4-((N-(3-Cyclohexylallyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat (323)**

Nach **AAV 8** wurde Alkohol **318** (1.55 g, 3.40 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (20.8 mg, 170  $\mu\text{mol}$ , 5.00 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.48 mL, 5.1 mmol, 1.5 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.71 mL, 5.1 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **323** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) erhalten.

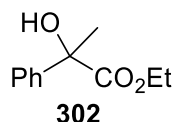
**Ausbeute:** 1.49 g (2.99 mmol, 88%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.48 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.72 – 7.66 (m, 2H), 7.29 – 7.16 (m, 4H), 7.05 – 6.98 (m, 2H), 6.16 (s, 1H), 5.56 (dd,  $J = 16.0$  Hz, 6.3 Hz, 1H), 5.31 – 5.22 (m, 1H), 4.21 – 4.10 (m, 2H), 3.77 – 3.66 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.97 – 1.87 (m, 1H), 1.73 – 1.59 (m, 5H), 1.30 – 0.89 (m, 5H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.4, 163.0 (d,  $J = 247$  Hz), 143.4, 143.0, 136.1, 132.6 (d,  $J = 3.0$  Hz), 129.5 (d,  $J = 8.5$  Hz), 129.4, 127.7, 120.5, 115.5 (d,  $J = 22.4$  Hz), 81.2, 80.7, 64.5, 48.8, 40.2, 35.8, 32.6, 26.1, 25.8, 21.5, 21.0 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –112.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2924 (m), 2852 (w), 1741 (s), 1603 (w), 1509 (w), 1448 (w), 1369 (w), 1348 (m), 1220 (s), 1158 (s), 1092 (m), 1015 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 520.1928, gef.: 520.1900.



### 8.4.1.4 Synthese von (*E*)-4-((*N*-(4-Methoxy-4-phenylpent-2-en-1-yl)-4-methylphenyl)-sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (**324**)



### Ethyl-2-hydroxy-2-phenylpropanoat (**302**)

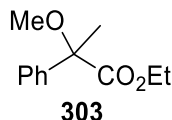


Zu einer Lösung von Phenylglyoxylsäureethylester (**301**) (0.79 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (25 mL) wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  MeLi (1.6 M in Et<sub>2</sub>O, 3.28 mL, 5.25 mmol, 1.00 Äq.) getropft und das Reaktionsgemisch anschließend für 1 h bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe von ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (20 mL) und Et<sub>2</sub>O (20 mL) wurde die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 × 20 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) lieferte Alkohol **302**.

**Ausbeute:** 875 mg (4.50 mmol, 90%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.48 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.58 – 7.53 (m, 2H), 7.38 – 7.26 (m, 3H), 4.29 – 4.16 (m, 2H), 3.77 (s, 1H), 1.78 (s, 3H), 1.25 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  175.6, 142.9, 128.3, 127.7, 125.2, 75.7, 62.4, 26.7, 14.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3499 (m, br), 3061 (w), 2983 (w), 1721 (s), 1601 (w), 1447 (m), 1245 (s), 1144

(s), 1094 (m), 1069 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}^+$ : 217.0835, gef.: 217.0818.

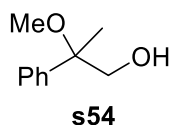
### Ethyl-2-methoxy-2-phenylpropanoat (**303**)



Zu einer Lösung von Alkohol **302** (3.88 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) wurde bei RT *Proton-sponge*<sup>®</sup> (8.57 g, 40.0 mmol, 2.00 Äq.) und  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  (5.91 g, 40.0 mmol, 2.00 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (80 mL) wurde die wässr. Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 50$  mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen mit verd.  $\text{HCl}$ -Lösung (1 M, 20 mL) und demin.  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) gewaschen. Trocknen der org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte Methylether **303** ohne zusätzliche Aufreinigung.

**Ausbeute:** 3.33 g (16.1 mmol, 81%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.61 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.50 – 7.45 (m, 2H), 7.39 – 7.27 (m, 3H), 4.20 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 3.28 (s, 3H), 1.78 (s, 3H), 1.22 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  173.0, 140.9, 128.3, 127.9, 125.9, 81.7, 61.4, 52.0, 22.1, 14.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3061 (w), 2984 (w), 2831 (w), 1727 (s), 1495 (w), 1447 (m), 1247 (s), 1194 (m), 1108 (s), 1048 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}^+$ : 231.0992, gef.: 231.0994.

### 2-Methoxy-2-phenylpropan-1-ol (s54)

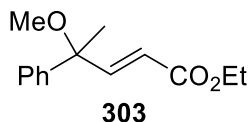


Nach **AAV 2** wurde Ester **303** (2.31 g, 11.1 mmol, 1.00 Äq.) mit  $\text{LiAlH}_4$  (548 mg, 14.4 mmol, 1.30 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s54** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.83 g (11.0 mmol, 99%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.41 – 7.35 (m, 4H), 7.33 – 7.26 (m, 1H), 3.69 – 3.62 (m, 1H), 3.53 – 3.47 (m, 1H), 3.10 (s, 3H), 2.06 (s<sub>br</sub>, 1H), 1.62 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.0, 128.4, 127.5, 126.5, 79.6, 71.4, 50.5, 19.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):

$\tilde{\nu}$  3431 (m, br), 3059 (w), 2939 (w), 1494 (w), 1445 (w), 1373 (w), 1233 (w), 1169 (w), 1071 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Na}^+$ : 189.0886, gef.: 189.0885.

### Ethyl-(*E*)-4-methoxy-4-phenylpent-2-enoat (**303**)

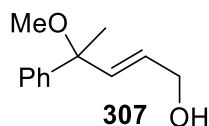


Nach **AAV 4** wurde Alkohol **s54** (2.68 g, 16.1 mmol, 1.00 Äq.) mit DMSO (2.83 mL, 32.2 mmol, 2.00 Äq.), Oxalylchlorid (2.76 mL, 32.2 mmol, 2.00 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (14.6 mL, 105 mmol, 6.50 Äq.) umgesetzt und der entstandene Aldehyd ohne zusätzliche Aufreinigung direkt im folgenden Schritt eingesetzt.

Nach **AAV 5** wurde der zuvor hergestellte Aldehyd mit  $\text{NaH}$  (60% in Mineralöl, 644 mg, 17.5 mmol, 1.09 Äq.) und Triethylphosphonoacetat (3.48 mL, 19.2 mmol, 1.19 Äq.) umgesetzt und Ester **303** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 40:1) isoliert.

**Ausbeute:** 3.41 g (15.6 mmol, 97%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.35 (PE/EtOAc – 20:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.42 – 7.36 (m, 4H), 7.33 – 7.26 (m, 1H), 7.03 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H), 6.06 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H), 4.19 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 3.15 (s, 3H), 1.67 (s, 3H), 1.28 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  166.7, 151.9, 142.2, 128.4, 127.6, 126.5, 119.7, 78.6, 60.4, 51.0, 23.2, 14.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2981 (m), 2934 (w), 1716 (s), 1655 (w), 1300 (m), 1270 (s), 1173 (s), 1100 (w), 1073 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Na}^+$ : 257.1148, gef.: 257.1143.

### (*E*)-4-Methoxy-4-phenylpent-2-en-1-ol (**307**)

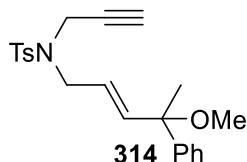


Nach **AAV 3** wurde Ester **303** (2.48 g, 10.6 mmol, 1.00 Äq.) mit DIBAL-H (1 M in Hexan, 21.7 mL, 21.7 mmol, 2.05 Äq.) umgesetzt und Alkohol **307** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) isoliert.

**Ausbeute:** 3.41 g (10.5 mmol, 99%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.28 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.42 – 7.38 (m, 2H), 7.36 – 7.30 (m, 2H), 7.27 – 7.22 (m, 1H), 5.94 – 5.79 (m, 2H), 4.19 (t,  $J = 4.9$  Hz, 2H), 3.17 (s, 3H), 1.62 (s, 3H), 1.50 (s<sub>br</sub>, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  144.4, 136.4, 129.0, 128.2, 127.1, 126.3, 78.7, 63.2, 50.7,

24.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3362 (m, br), 3057 (w), 3026 (w), 2979 (w), 1492 (w), 1446 (w), 1370 (w), 1214 (w), 1181 (w), 1091 (s), 1010 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Na}^+$ : 215.1043, gef.: 215.1040.

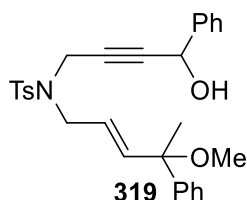
**(E)-N-(4-Methoxy-4-phenylpent-2-en-1-yl)-4-methyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (314)**



Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (1.10 g, 5.25 mmol, 1.05 Äq.) mit Alkohol **307** (961 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{PPh}_3$  (1.77 g, 6.75 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (1.03 mL, 5.25 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **314** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.97 g (4.98 mmol, 99%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.34 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.37 – 7.21 (m, 7H), 5.90 (dt,  $J = 15.8$  Hz, 1.3 Hz, 1H), 5.60 (dt,  $J = 15.8$  Hz, 6.6 Hz, 1H), 4.07 (t,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 3.92 – 3.81 (m, 2H), 3.13 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 1.98 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 1.57 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  144.1, 143.6, 140.8, 136.0, 129.5, 128.2, 127.7, 127.1, 126.2, 123.6, 78.7, 76.5, 73.8, 50.7, 48.2, 36.0, 24.1, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3279 (w), 2980 (w), 1732 (w), 1597 (w), 1492 (w), 1445 (w), 1347 (s), 1288 (w), 1158 (s), 1119 (m), 1091 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 406.1447, gef.: 406.1454.

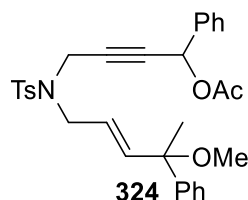
**(E)-N-(4-Hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-N-(4-methoxy-4-phenylpent-2-en-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (319)**



Nach **AAV 7** wurde Enin **314** (1.15 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) mit  $n\text{-BuLi}$  (2.5 M in Hexan, 1.26 mL, 3.15 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.37 mL, 3.6 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **319** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1  $\rightarrow$  4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.09 g (2.23 mmol, 74%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.34 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.73 – 7.68 (m, 2H), 7.35 – 7.17 (m, 12H), 5.87 – 5.80 (m, 1H), 5.64 – 5.55 (m, 1H), 5.17 – 5.12 (m, 1H), 4.17 – 4.12 (m, 2H), 3.90 – 3.77 (m, 2H), 3.11 – 3.07 (m, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.15 – 2.10 (m, 1H), 1.57 – 1.54 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.8, 143.8, 143.6, 140.9, 140.8, 140.1, 136.0, 129.5, 128.5, 128.4, 128.3, 127.8, 127.2, 126.3, 126.2, 123.5, 85.7, 79.5, 78.8, 64.2, 50.7, 48.7, 48.7, 36.6, 23.8, 23.8, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3499 (w, br), 3030 (w), 2979 (w), 2930 (w), 1645 (w), 1598 (w), 1493 (w), 1347 (m), 1159 (s), 1120 (m), 1027 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 512.1866, gef.: 512.1866.

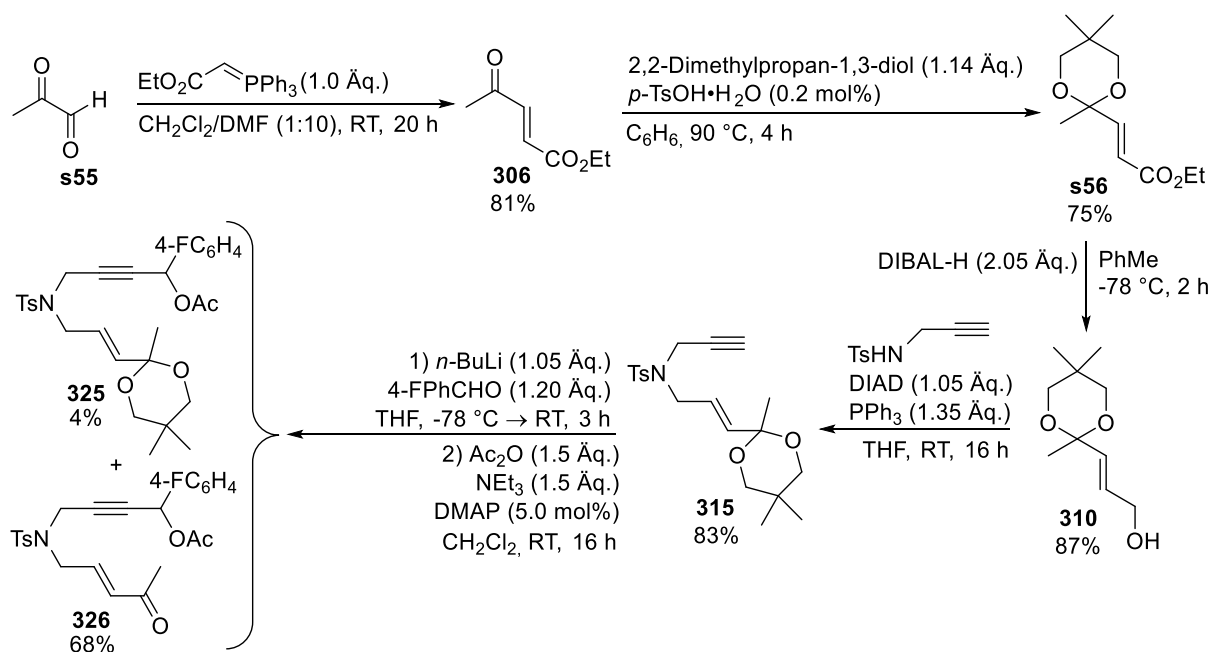
**(E)-4-((N-(4-Methoxy-4-phenylpent-2-en-1-yl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (324)**



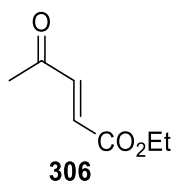
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **319** (1.09 g, 2.23 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (13.6 mg, 112 µmol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.33 mL, 3.4 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.47 mL, 3.4 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **324** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) erhalten.

**Ausbeute:** 864 g (1.63 mmol, 73%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.44 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.71 – 7.66 (m, 2H), 7.36 – 7.14 (m, 12H), 6.13 (s, 1H), 5.87 – 5.80 (m, 1H), 5.64 – 5.55 (m, 1H), 4.24 – 4.10 (m, 2H), 3.90 – 3.77 (m, 2H), 3.11 – 3.07 (m, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 1.54 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.5, 144.1, 144.1, 143.5, 141.0, 140.9, 136.5, 135.8, 129.5, 129.0, 128.6, 128.2, 127.7, 127.5, 127.2, 126.1, 123.5, 123.4, 82.5, 80.0, 78.6, 65.2, 50.7, 48.3, 36.3, 24.1, 24.1, 21.5, 20.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3031 (w), 2980 (w), 2933 (w), 1739 (s), 1598 (w), 1494 (w), 1447 (w), 1349 (m), 1225 (s), 1161 (s), 1092 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>5</sub>SNa<sup>+</sup>: 554.1972, gef.: 554.1972.

### 8.4.1.5 (*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-(4-(2,5,5-trimethyl-1,3-dioxan-2-yl)but-2-en-1-yl)phenyl)sulfonamido)but-2-en-1-ylacetat (**325**)

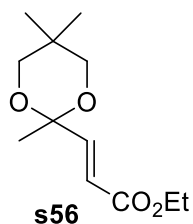


### Ethyl-(*E*)-4-oxopent-2-enoat (**306**)



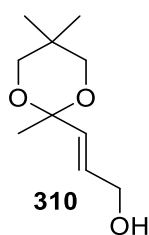
Analog zu Lit.<sup>[173]</sup>: Zu einer Lösung von Ethyl-(triphenylphosphoranyliden)acetat (10.5 g, 30.0 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}$  (1:10, 16.5 mL) wurde Glyoxal (**s55**) (40% in  $\text{H}_2\text{O}$ , 22.3 mL, 147 mmol, 4.90 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch bei RT für 20 h gerührt. Nach Zugabe von demin.  $\text{H}_2\text{O}$  (60 mL) und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) wurde die org. Phase mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \times 20$  mL) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (20 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) lieferte Ester **306**.

**Ausbeute:** 3.47 g (24.4 mmol, 81%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.28 (PE/EtOAc – 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.02 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H), 6.64 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H), 4.28 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.33 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  197.6, 165.4, 139.9, 131.8, 61.4, 28.1, 14.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2985 (w), 1721 (s), 1701 (s), 1683 (s), 1447 (w), 1365 (m), 1290 (s), 1257 (s), 1182 (s), 1027 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3^+$ : 143.0703, gef.: 143.0705.

**Ethyl-(*E*)-3-(2,5,5-trimethyl-1,3-dioxan-2-yl)acrylat (s56)**

Analog zu Lit.<sup>[174]</sup>: Zu einer Lösung von **306** (2.84 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) in Benzol (37 mL) wurde bei RT 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol (2.37 g, 22.8 mmol, 1.14 Äq.) und *p*-TsOH·H<sub>2</sub>O (7.6 mg, 40 μmol, 0.2 mol%) gegeben und das Reaktionsgemisch für 4 h bei 90 °C in einer *Dean-Stark*-Apparatur erwärmt. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) lieferte Acetal **s56**.

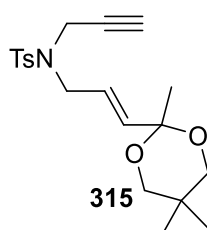
**Ausbeute:** 3.43 g (15.0 mmol, 75%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.81 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.85 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H), 6.13 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H), 4.22 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.52 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 3.39 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 1.45 (s, 3H), 1.32 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.18 (s, 3H), 0.71 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 166.0, 148.1, 124.4, 98.2, 72.1, 60.7, 30.1, 28.1, 22.6, 21.9, 14.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2955 (w), 2870 (w), 1719 (s), 1656 (w), 1473 (w), 1368 (w), 1301 (m), 1268 (s), 1173 (s), 1111 (m), 1079 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>: 251.1254, gef.: 251.1235.

**(*E*)-3-(2,5,5-Trimethyl-1,3-dioxan-2-yl)prop-2-en-1-ol (310)**

Analog zu Lit.<sup>[174]</sup>: Zu einer Lösung von Ester **s56** (2.28 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in PhMe wurde bei –78 °C DIBAL-H (1 M in Hexan, 20.5 mL, 20.5 mmol, 2.05 Äq.) getropft und bei dieser Temperatur für 2 h gerührt. Nach Verdünnen mit Et<sub>2</sub>O (20 mL) wurde bei 0 °C demin. H<sub>2</sub>O (0.8 mL), 15% NaOH-Lösung (0.8 mL) und erneut demin. H<sub>2</sub>O (2.4 mL) zugegeben. Das Gemisch wurde 15 min bei RT gerührt, ehe Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt und das Reaktionsgemisch über Celite filtriert wurde. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) lieferte Alkohol **310**.

**Ausbeute:** 1.62 g (8.70 mmol, 87%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.16 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.97 (dt, *J* = 16.1 Hz, 5.0 Hz, 1H), 5.68 (dt, *J* = 16.1 Hz, 1.7 Hz, 1H), 4.23 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H), 3.58 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 3.34 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 1.61 (s<sub>br</sub>, 1H), 1.42 (s, 3H), 1.16 (s, 3H), 0.73 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 132.7, 131.1, 98.4, 71.5, 62.7, 30.1, 28.6, 22.7, 22.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3403 (m, br), 2987 (w), 2952 (m), 1472 (w), 1396 (w), 1370 (w), 1257 (w), 1174 (s), 1078 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>: 187.1329, gef.: 187.1315.

**(*E*)-4-Methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)-*N*-(3-(2,5,5-trimethyl-1,3-dioxan-2-yl)allyl)benzolsulfonamid (315)**

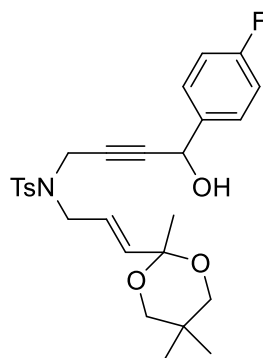


Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (1.26 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Alkohol **310** (1.12 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (2.12 g, 8.10 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (1.24 mL, 6.30 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **315** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.89 g (5.00 mmol, 83%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.23 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.77 – 7.71 (m, 2H), 7.33 – 7.28 (m, 2H), 5.78 – 5.67 (m, 2H), 4.10 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 3.89 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H), 3.50 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 3.32 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.05 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H), 1.38 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 0.70 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.7, 136.3, 135.9, 129.6, 127.7, 127.2, 98.1, 76.4, 73.9, 71.7, 47.8, 36.1, 30.0, 28.6, 22.7, 22.1, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3273 (w), 2957 (w), 2119 (w), 1678 (w), 1634 (w), 1428 (w), 1347 (m), 1158 (s), 1091 (m), 1041 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>4</sub>S<sup>+</sup>: 378.1734, gef.: 378.1723.



**(*E*)-*N*-(4-(4-Fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-(2,5,5-trimethyl-1,3-dioxan-2-yl)allyl)benzolsulfonamid (320)**

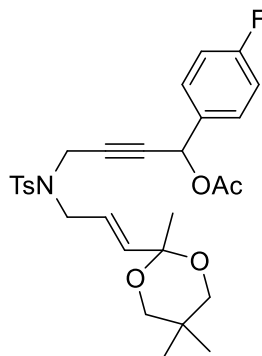


**320**

Nach **AAV 7** wurde Enin **315** (1.13 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.26 mL, 3.15 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.37 mL, 3.6 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **320** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.19 g (2.37 mmol, 79%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.23 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 – 7.71 (m, 2H), 7.31 – 7.21 (m, 4H), 7.05 – 6.98 (m, 2H), 5.79 – 5.70 (m, 1H), 5.61 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 5.19 (s<sub>br</sub>, 1H), 4.18 (s, 2H), 3.92 – 3.81 (m, 2H), 3.45 (d, *J* = 10.2 Hz, 2H), 3.32 (d, *J* = 10.2 Hz, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.11 (s<sub>br</sub>, 1H), 1.36 (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 0.70 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.6 (d, *J* = 247 Hz), 143.8, 136.2, 136.0, 136.0 (d, *J* = 3.0 Hz), 129.6, 128.2 (d, *J* = 8.1 Hz), 127.8, 127.1, 115.5 (d, *J* = 21.4 Hz), 98.1, 85.5, 79.7, 71.6, 63.6, 48.2, 36.5, 30.0, 28.0, 22.6, 22.1, 21.5 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –113.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3421 (w, br), 2954 (w), 2869 (w), 1602 (w), 1508 (m), 1472 (w), 1348 (m), 1276 (w), 1178 (m), 1157 (s), 1079 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>FNO<sub>5</sub>SNa<sup>+</sup>: 524.1877, gef.: 524.1869.

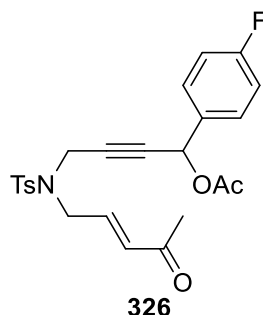
**(E)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-N-(3-(2,5,5-trimethyl-1,3-dioxan-2-yl)allyl)phenyl)sulfonamido)but-2-yn-1-ylacetat (325)**



**325**

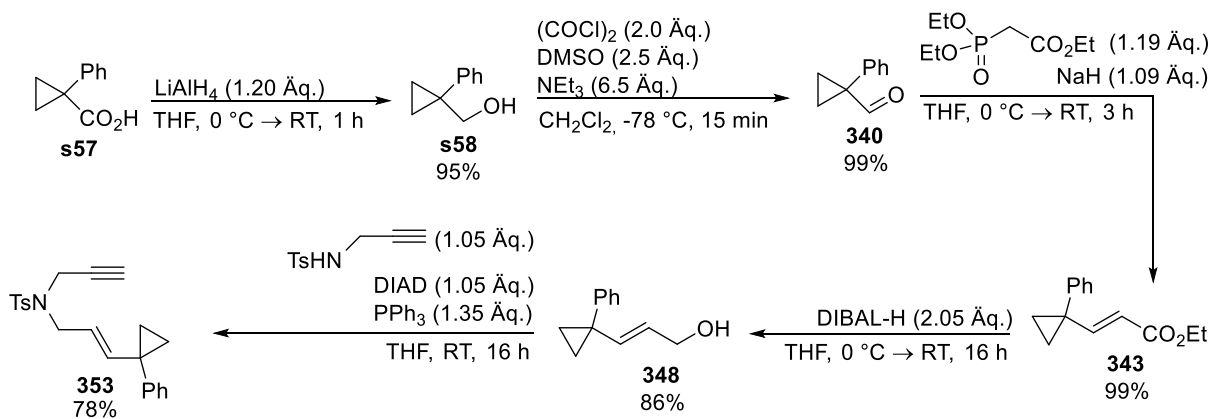
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **320** (1.19 g, 2.37 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (14.5 mg, 119  $\mu\text{mol}$ , 5.00 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.34 mL, 3.6 mmol, 1.5 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.50 mL, 3.6 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **325** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) erhalten. Anmerkung: Acetal **325** wandelte sich bei der Säulenchromatographie in Keton **326** um und zersetzte sich innerhalb weniger Stunden in  $\text{CDCl}_3$ , weshalb kein IR- und Massenspektrum aufgenommen werden konnte. Acetal **325** wurde sofort in der nächsten Reaktion eingesetzt.

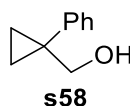
**Ausbeute:** 71 mg (130  $\mu\text{mol}$ , 6%) als farbloses Öl. **Rf-Wert:** 0.36 (PE/EtOAc – 4:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.73 – 7.68 (m, 2H), 7.29 – 7.18 (m, 4H), 7.06 – 6.99 (m, 2H), 6.16 (s, 1H), 5.76 – 5.57 (m, 2H), 4.25 – 4.15 (m, 2H), 3.90 – 3.78 (m, 2H), 3.46 (d,  $J = 11.0$  Hz, 2H), 3.31 (d,  $J = 11.0$  Hz, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 0.69 (s, 3H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.4, 162.9 (d,  $J = 249$  Hz), 143.7, 136.6, 135.8, 132.4 (d,  $J = 8.1$  Hz), 129.6, 129.5 (d,  $J = 3.1$  Hz), 127.7, 127.0, 115.6 (d,  $J = 22.0$  Hz), 98.1, 82.4, 80.1, 71.7, 64.5, 47.9, 36.4, 30.0, 28.5, 22.6, 22.1, 21.5, 20.9 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –112.1 ppm.

**(E)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-N-(4-oxopent-2-en-1-yl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat 326**

Nach **AAV 8** wurde Alkohol **320** (1.19 g, 2.37 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (14.5 mg, 119  $\mu\text{mol}$ , 5.00 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.34 mL, 3.6 mmol, 1.5 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.50 mL, 3.6 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt. Während der säulenchromatographischen Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1), wandelte sich Acetal **325** in Keton **326** um.

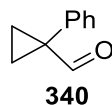
**Ausbeute:** 734 mg (1.60 mmol, 68%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.37 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.72 – 7.67 (m, 2H), 7.29 – 7.19 (m, 4H), 7.06 – 6.99 (m, 2H), 6.66 – 6.58 (m, 1H), 6.23 – 6.13 (m, 2H), 4.26 – 4.17 (m, 2H), 4.03 – 3.89 (m, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.05 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  197.6, 169.4, 163.0 (d,  $J = 246$  Hz), 144.0, 140.1, 135.6, 133.4, 132.3 (d,  $J = 3.1$  Hz), 129.7, 129.5 (d,  $J = 8.5$  Hz), 127.7, 115.6 (d,  $J = 21.8$  Hz), 82.7, 79.9, 64.5, 47.7, 37.2, 27.2, 21.5, 20.9 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –112.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3068 (w), 2923 (w), 1738 (s), 1699 (m), 1679 (m), 1509 (m), 1424 (w), 1349 (m), 1252 (w), 1219 (s), 1157 (s), 1092 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{FNO}_5\text{S}^+$ : 480.1251, gef.: 480.1261.

**8.4.1.6 Synthese von (E)-4-Methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (353)**

**(1-Phenylcyclopropyl)methanol (s58)**

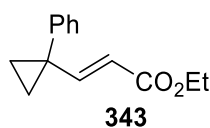
Nach **AAV 2** wurde Carbonsäure **s57** (5.00 g, 30.8 mmol, 1.00 Äq.) mit LiAlH<sub>4</sub> (1.37 g, 37.0 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s58** ohne zusätzliche Aufreinigung isoliert.

**Ausbeute:** 4.22 g (28.5 mmol, 95%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.14 (PE/EtOAc – 20:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.42 – 7.27 (m, 4H), 7.27 – 7.19 (m, 1H), 3.67 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H), 1.45 (sbr, 1H), 0.91 – 0.82 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.7, 129.0, 128.4, 126.6, 70.8, 28.1, 11.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3333 (m, br), 3080 (w), 3058 (w), 3025 (w), 3002 (w), 2920 (w), 2869 (w), 1602 (w), 1579 (w), 1495 (w), 1445 (w), 1428 (w), 1218 (w), 1159 (w), 1109 (w), 1078 (w), 1027 (s) cm<sup>-1</sup>. **MS** (EI, m/z): 148.1 [M]<sup>+</sup> (59), 117.1 [M-CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> (100).

**1-Phenylcyclopropan-1-carbaldehyd (340)**

Nach **AAV 4** wurde Alkohol **s58** (4.45 g, 30.0 mmol, 1.00 Äq.) mit DMSO (5.30 mL, 75.0 mmol, 2.50 Äq.), Oxalylchlorid (5.15 mL, 60.0 mmol, 2.00 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (27.2 mL, 195 mmol, 6.50 Äq.) umgesetzt und Aldehyd **340** ohne zusätzliche Aufreinigung isoliert.

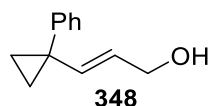
**Ausbeute:** 4.38 g (29.8 mmol, 99%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.55 (PE/EtOAc – 20:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.30 (s, 1H), 7.45 – 7.28 (m, 5H), 1.61 – 1.55 (m, 2H), 1.43 – 1.38 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 201.0, 137.6, 130.1, 128.6, 127.7, 30.9, 16.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3087 (w), 3059 (w), 3028 (w), 3006 (w), 2824 (w), 2750 (w), 2708 (w), 1705 (s), 1603 (w), 1581 (w), 1499 (w), 1446 (w), 1428 (w), 1416 (w), 1396 (w), 1346 (w), 1319 (w), 1287 (w), 1248 (w), 1157 (w), 1116 (w), 1102 (w), 1066 (w), 1029 (w), 1001 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sup>+</sup>: 146.0732, gef.: 146.0731.

**Ethyl-(E)-3-(1-phenylcyclopropyl)acrylat (343)**

Nach **AAV 5** wurde Aldehyd **340** (4.17 g, 28.5 mmol, 1.00 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 1.24 g, 31.1 mmol, 1.09 Äq.) und Triethylphosphonoacetat (6.73 mL, 33.9 mmol, 1.19 Äq.) umgesetzt und Ester **343** ohne zusätzliche Aufreinigung isoliert.

**Ausbeute:** 6.12 g (28.4 mmol, 99%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.42 (PE/EtOAc – 20:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.40 – 7.22 (m, 5H), 6.70 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 5.29 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 4.12 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.36 – 1.19 (m, 7H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 166.9, 156.9, 141.0, 130.3, 128.5, 127.1, 118.9, 60.1, 29.1, 16.3, 14.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3085 (w), 3060 (w), 3027 (w), 2981 (w), 2928 (w), 2871 (w), 1712 (s), 1639 (m), 1603 (w), 1581 (w), 1497 (w), 1446 (w), 1426 (w), 1392 (w), 1367 (w), 1313 (m), 1262 (m), 1224 (s), 1163 (s), 1114 (w), 1096 (w), 1027 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>: 239.1043, gef.: 239.1042.

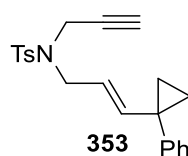
**(E)-3-(1-Phenylcyclopropyl)prop-2-en-1-ol (348)**



Nach **AAV 3** wurde Ester **343** (6.12 g, 28.4 mmol, 1.00 Äq.) mit DIBAL-H (1 M in Hexan, 58.2 mL, 58.2 mmol, 2.05 Äq.) umgesetzt und Alkohol **348** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) isoliert.

**Ausbeute:** 4.29 g (24.6 mmol, 86%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.17 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.31 – 7.28 (m, 4H), 7.25 – 7.19 (m, 1H), 5.65 – 5.56 (m, 1H), 5.22 (dt, *J* = 15.3 Hz, 6.0 Hz, 1H), 4.06 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 1.18 (s<sub>br</sub>, 1H), 1.13 – 1.08 (m, 2H), 1.00 – 0.94 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.2, 140.1, 129.8, 128.3, 127.0, 126.5, 63.6, 27.7, 14.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3308 (m, br), 3081 (w), 3059 (w), 3025 (w), 3002 (w), 2919 (w), 2861 (w), 1661 (w), 1602 (w), 1496 (w), 1445 (w), 1424 (w), 1261 (w), 1090 (m), 1052 (w), 1022 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ONa<sup>+</sup>: 197.0937, gef.: 197.0937.

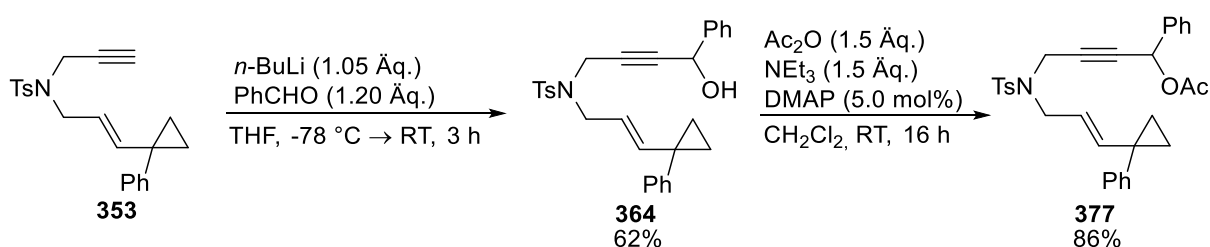
**(E)-4-Methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (353)**



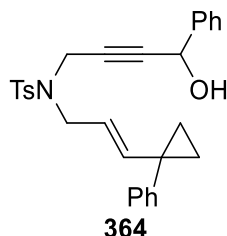
Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (1.26 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Alkohol **348** (1.05 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (2.12 g, 8.10 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (1.23 mL, 6.30 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **353** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.71 g (4.68 mmol, 78%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.69 – 7.65 (m, 2H), 7.32 – 7.17 (m, 7H), 5.57 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 4.90 (dt, *J* = 15.2 Hz, 6.9 Hz, 1H), 4.02 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.75 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 1.97 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 1.12 – 1.05 (m, 2H), 0.96 – 0.91 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.7, 143.4, 142.8, 136.2, 129.6, 129.4, 128.3, 127.7, 126.5, 121.2, 76.8, 73.5, 48.2, 35.6, 27.7, 21.5, 14.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3284 (w), 3027 (w), 2923 (w), 1658 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1445 (w), 1427 (w), 1346 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1261 (w), 1159 (s), 1118 (w), 1093 (m), 1056 (w), 1025 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 388.1342, gef.: 388.1343.

#### 8.4.1.7 Synthese von (*E*)-4-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (**377**)



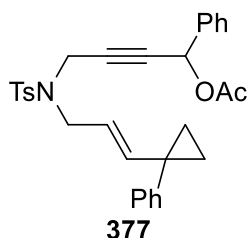
#### (*E*)-*N*-(4-Hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)-benzolsulfonamid (**364**)



Nach **AAV 7** wurde Enin **353** (1.52 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.68 mL, 4.20 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.49 mL, 4.8 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **364** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 3:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.17 g (2.48 mmol, 62%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.69 – 7.65 (m, 2H), 7.40 – 7.23 (m, 8H), 7.22 – 7.16 (m, 4H), 5.49 (d, *J* = 14.9 Hz, 1H), 5.14 (s, 1H), 4.94 – 4.85 (m, 1H), 4.15 – 4.08 (m, 2H), 3.79 – 3.67 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.75 (s, 1H), 1.08 – 1.03 (m, 2H), 0.90 – 0.87 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.8, 143.5, 142.7, 140.2, 136.2, 129.6, 129.4, 128.6, 128.4, 128.3, 127.8, 126.6, 126.4, 121.1, 85.3, 79.7, 64.3, 48.4, 36.0, 27.8, 21.5, 14.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3493 (m, br), 3061 (w), 2922 (w), 1657 (w), 1598 (w), 1451 (m), 1344 (s), 1329 (s), 1156 (s), 1092 (m), 1019 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 494.1760, gef.: 494.1782.

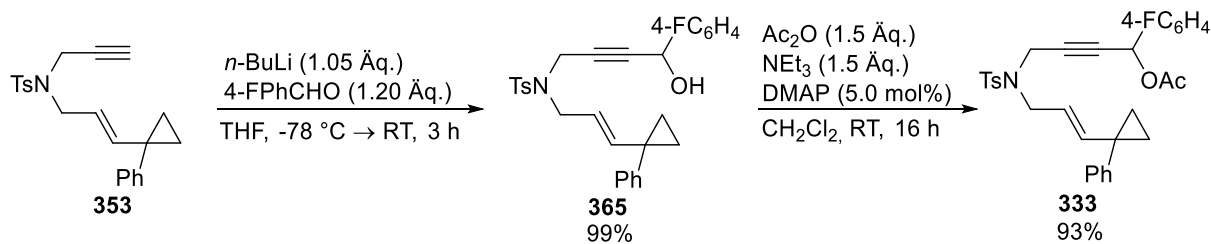
**(*E*)-4-((4-Methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (377)**



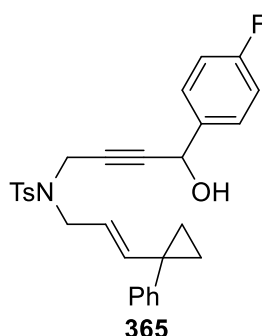
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **364** (1.17 g, 2.48 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (15.2 mg, 120 µmol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.35 mL, 3.7 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.52 mL, 3.7 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **377** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) sowie zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.09 g (2.13 mmol, 86%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.62 – 7.58 (m, 2H), 7.36 – 7.30 (m, 3H), 7.29 – 7.23 (m, 4H), 7.22 – 7.17 (m, 3H), 7.14 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.15 (s, 1H), 5.49 (d, *J* = 15.1 Hz, 1H), 4.92 – 4.83 (m, 1H), 4.18 – 4.06 (m, 2H), 3.75 – 3.71 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.08 – 1.05 (m, 2H), 0.91 – 0.86 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.5, 143.9, 143.4, 142.7, 136.6, 135.9, 129.6, 129.4, 129.0, 128.6, 128.3, 127.7, 127.5, 126.5, 121.0, 82.3, 80.2, 65.3, 48.3, 35.9, 27.7, 21.5, 21.0, 14.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3029 (w), 2923 (w), 1738 (s), 1598 (w), 1495 (w), 1368 (w), 1347 (s), 1223 (s), 1159 (s), 1092 (m), 1017 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 536.1866, gef.: 536.1863.

### 8.4.1.8 Synthese von (*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat (**333**)



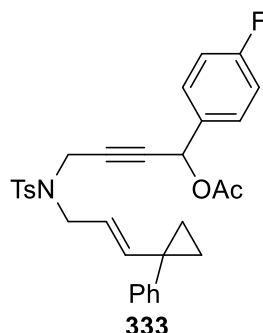
#### (*E*)-*N*-(4-(4-Fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid (**365**)



Nach **AAV 7** wurde Enin **353** (1.01 g, 2.77 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.16 mL, 2.90 mmol, 1.05 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.36 mL, 3.3 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **365** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 8:1 → 4:1) erhalten.

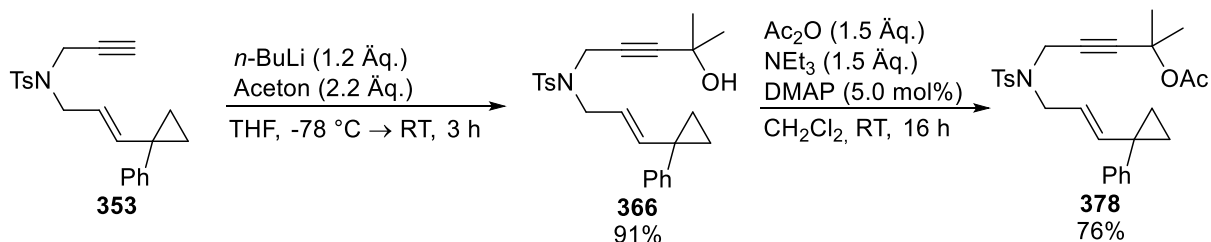
**Ausbeute:** 1.34 g (2.74 mmol, 99%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.35 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.65 – 7.61 (m, 2H), 7.30 – 7.17 (m, 9H), 7.02 – 6.96 (m, 2H), 5.50 (d, *J* = 14.9 Hz, 1H), 5.16 – 5.10 (m, 1H), 4.94 – 4.85 (m, 1H), 4.14 – 4.09 (m, 2H), 3.75 – 3.71 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.87 – 1.81 (m, 1H), 1.08 – 1.03 (m, 2H), 0.90 – 0.87 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.6 (d, *J* = 248 Hz), 143.7, 143.5, 142.7, 136.2, 136.0 (d, *J* = 3.1 Hz), 129.6, 129.4, 128.3, 128.2 (d, *J* = 8.3 Hz), 127.8, 126.6, 121.0, 115.4 (d, *J* = 21.3 Hz), 85.1, 80.0, 63.6, 48.5, 35.9, 27.7, 21.5, 14.9 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –113.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3492 (w, br), 3059 (w), 3081 (w), 2964 (w), 1651 (w), 1600 (m), 1507 (s), 1445 (m), 1344 (s), 1328 (s), 1221 (s), 1154 (s), 1091 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>FNO<sub>3</sub>SN<sup>+</sup>: 512.1666, gef.: 512.1672.

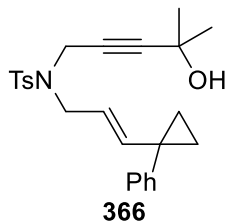


**(E)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat (333)**

Nach **AAV 8** wurde Alkohol **365** (1.34 g, 2.74 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (16.7 mg, 140  $\mu$ mol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.39 mL, 4.1 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.57 mL, 4.1 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **333** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 5:1) sowie zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

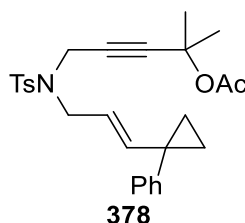
**Ausbeute:** 1.36 g (2.55 mmol, 93%) als farbloses Öl. **Rf-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.65 – 7.61 (m, 2H), 7.30 – 7.13 (m, 9H), 7.03 – 6.97 (m, 2H), 6.13 (s, 1H), 5.50 (d,  $J$  = 14.9 Hz, 1H), 4.92 – 4.83 (m, 1H), 4.18 – 4.06 (m, 2H), 3.76 – 3.64 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.08 – 1.05 (m, 2H), 0.91 – 0.86 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.4, 163.0 (d,  $J$  = 248 Hz), 143.9, 143.4, 142.7, 136.0, 132.5 (d,  $J$  = 3.2 Hz), 129.6, 129.5 (d,  $J$  = 8.2 Hz), 129.4, 128.3, 127.7, 126.6, 120.9, 115.6 (d,  $J$  = 21.7 Hz), 81.9, 80.5, 64.5, 48.3, 35.9, 27.7, 21.5, 20.9, 14.9 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –112.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3026 (w), 2864 (w), 1739 (s), 1603 (m), 1509 (m), 1445 (w), 1369 (m), 1220 (s), 1157 (s), 1092 (m), 1015 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>FNO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 554.1772, gef.: 554.1797.

**8.4.1.9 Synthese von (E)-2-Methyl-5-((4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)pent-3-in-2-ylacetat (378)**

**(E)-N-(4-Hydroxy-4-methylpent-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid (366)**

Nach **AAV 7** wurde Enin **353** (730 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.96 mL, 2.4 mmol, 1.2 Äq.) und Aceton (0.33 mL, 4.4 mmol, 2.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **366** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 8:1 → 4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 770 mg (1.82 mmol, 91%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.46 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.70 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.30 – 7.19 (m, 7H), 5.59 (d, *J* = 15.0 Hz, 1H), 4.93 (td, *J* = 15.0 Hz, 6.8 Hz, 1H), 4.03 (s, 2H), 3.74 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.24 (s, 6H), 1.10 – 1.07 (m, 2H), 0.96 – 0.92 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.5, 143.4, 142.8, 136.4, 129.5, 129.5, 128.3, 128.0, 127.9, 126.6, 121.2, 90.3, 74.8, 64.7, 48.3, 35.8, 31.0, 27.7, 21.5, 14.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3511 (m, br), 2980 (w), 1658 (w), 1496 (w), 1446 (w), 1346 (m), 1233 (w), 1159 (s), 1093 (m), 1056 (w), 1025 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, *m/z*): ber. für C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>: 446.1760, gef.: 446.1761.

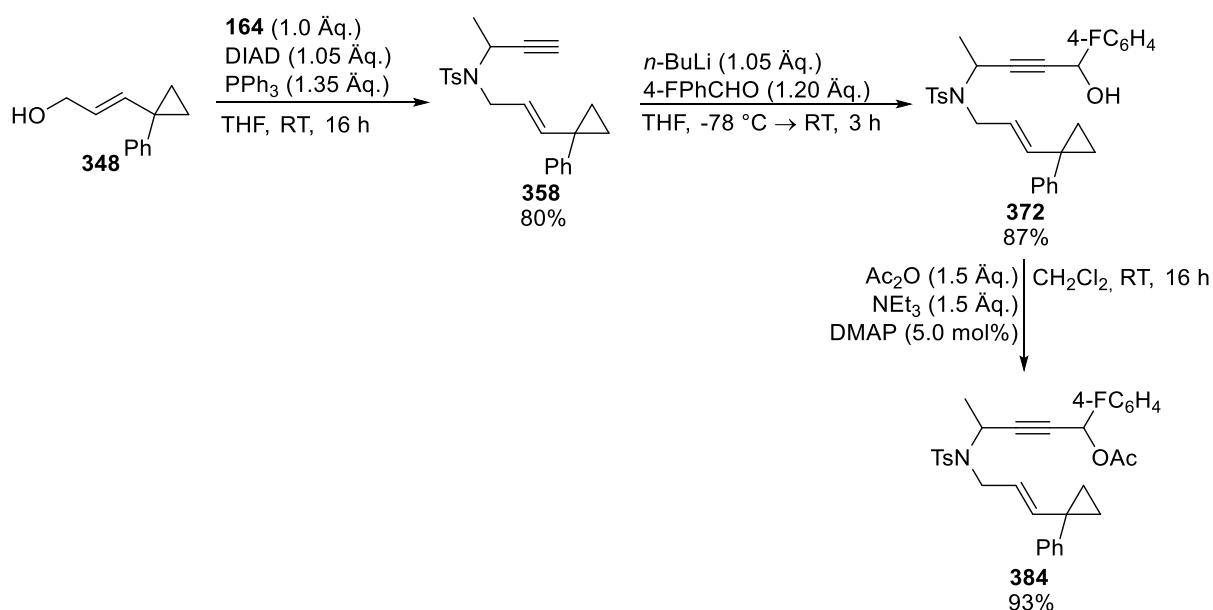
**(E)-2-Methyl-5-((4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)pent-3-in-2-ylacetat (378)**

Nach **AAV 8** wurde Alkohol **366** (770 mg, 1.82 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (11.1 mg, 90.0 μmol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.27 mL, 2.7 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.38 mL, 2.7 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **378** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) erhalten.

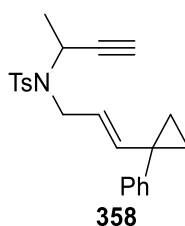
**Ausbeute:** 643 mg (1.38 mmol, 76%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.68 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.30 – 7.17 (m, 7H), 5.66 (d, *J* = 14.5 Hz, 1H), 4.93 – 4.84 (m, 1H), 4.06 (s, 2H), 3.76 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.40 (s,

3H), 1.93 (s, 3H), 1.37 (s, 6H), 1.10 – 1.06 (m, 2H), 0.97 – 0.91 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.9, 143.9, 143.1, 142.9, 136.3, 129.6, 129.4, 128.3, 127.7, 126.5, 121.0, 86.7, 76.9, 71.4, 48.0, 35.8, 28.6, 27.7, 21.8, 21.5, 15.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2988 (w), 2924 (w), 1738 (s), 1658 (w), 1599 (w), 1362 (m), 1348 (s), 1288 (m), 1242 (s), 1160 (s), 1134 (s), 1094 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 488.1866, gef.: 488.1669.

#### 8.4.1.10 Synthese von (*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)pent-2-in-1-ylacetat (**384**)



#### (*E*)-*N*-(But-3-yn-2-yl)-4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid (**358**)

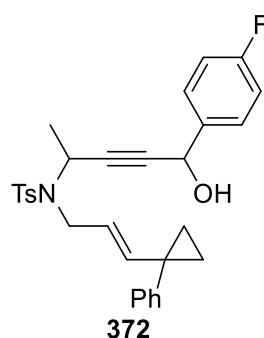


Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **164** (1.33 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Alkohol **348** (1.05 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{PPh}_3$  (2.12 g, 8.10 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (1.23 mL, 6.30 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **358** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.82 g (4.80 mmol, 80%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.45 (PE/EtOAc – 7:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.69 – 7.64 (m, 2H), 7.29 – 7.15 (m, 7H), 5.55 (d,  $J = 14.4$  Hz,

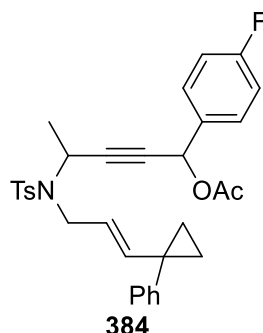
1H), 5.14 – 5.03 (m, 1H), 4.86 (qd,  $J = 7.0$  Hz, 2.3 Hz, 1H), 3.94 (dd,  $J = 16.0$  Hz, 5.6 Hz, 1H), 3.73 (dd,  $J = 16.0$  Hz, 7.7 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.09 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 1.40 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.07 – 1.02 (m, 2H), 0.94 – 0.91 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.2, 140.5, 137.0, 129.5, 129.4, 128.2, 127.5, 126.4, 125.0, 120.0, 81.6, 73.2, 46.6, 45.7, 27.6, 22.7, 21.5, 14.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3205 (w), 2987 (w), 1662 (w), 1599 (m), 1495 (m), 1335 (s), 1306 (m), 1150 (s), 1101 (m), 1089 (m), 1023 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ) ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 402.1498, gef.: 402.1497.

**(*E*)-*N*-(5-(4-Fluorphenyl)-5-hydroxypent-3-in-2-yl)-4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid (372)**



Nach **AAV 7** wurde Enin **358** (1.14 g, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.26 mL, 3.15 mmol, 1.05 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.42 mL, 3.6 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **372** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 8:1 → 4:1) erhalten.

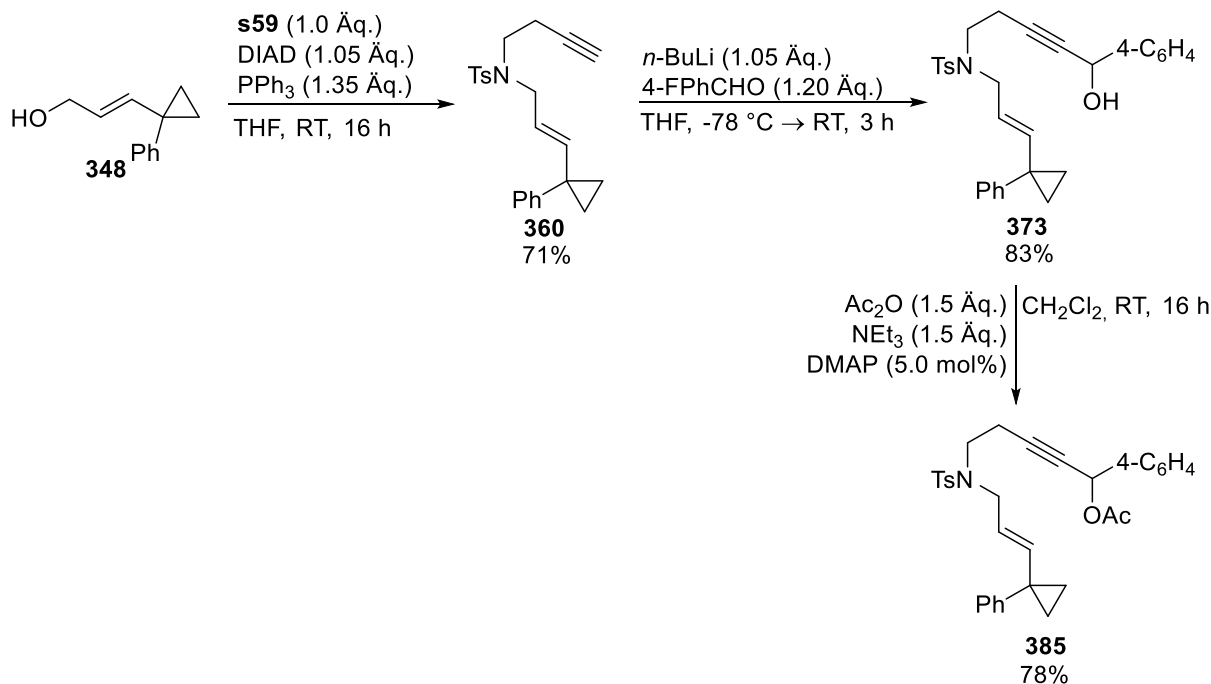
**Ausbeute:** 1.32 g (2.62 mmol, 87%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.29 (PE/EtOAc – 3:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.69 – 7.62 (m, 2H), 7.29 – 7.16 (m, 9H), 7.02 – 6.96 (m, 2H), 5.55 – 5.45 (m, 1H), 5.16 – 5.12 (m, 1H), 5.12 – 5.03 (m, 1H), 4.97 – 4.90 (m, 1H), 3.94 – 3.87 (m, 1H), 3.73 – 3.60 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 1.75 (sbr, 1H), 1.43 – 1.39 (m, 3H), 1.06 – 1.01 (m, 2H), 0.93 – 0.87 (m, 2H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  161.3 (d,  $J = 248$  Hz), 143.2, 143.1, 140.8, 140.7, 136.9 (d,  $J = 5.1$  Hz), 136.0, 129.5, 129.5, 129.4, 128.3 (d,  $J = 7.8$  Hz), 128.2, 127.6, 126.4, 124.8, 115.4 (d,  $J = 21.5$  Hz), 115.4 (d,  $J = 21.5$  Hz), 84.7, 84.4, 63.6, 53.4, 46.8, 46.0, 27.6, 22.5, 21.5, 14.6 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –113.5, –113.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3486 (m, br), 2987 (w), 1730 (w), 1649 (w), 1597 (m), 1507 (m), 1411 (w), 1335 (m), 1223 (s), 1150 (s), 1089 (m), 1013 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{FNO}_3\text{SNa}^+$ : 526.1823, gef.: 526.1804.

**(E)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)pent-2-in-1-ylacetat (384)**

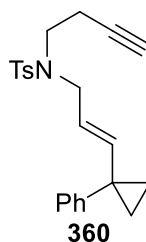
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **372** (1.32 g, 2.62 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (16.0 mg, 130  $\mu$ mol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.38 mL, 3.9 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.55 mL, 3.9 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **384** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1  $\rightarrow$  7:1) sowie zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/ EtOAc – 10:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.40 g (2.57 mmol, 98%) als gelbliches Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.43 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.67 – 7.61 (m, 2H), 7.29 – 7.16 (m, 9H), 7.02 – 6.96 (m, 2H), 6.21 – 6.17 (m, 1H), 5.58 – 5.46 (m, 1H), 5.12 – 5.03 (m, 1H), 5.00 – 4.92 (m, 1H), 3.93 – 3.87 (m, 1H), 3.66 – 3.53 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.03 – 2.00 (m, 3H), 1.44 – 1.39 (m, 3H), 1.06 – 1.01 (m, 2H), 0.93 – 0.87 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.4, 162.9 (d,  $J = 247$  Hz), 162.9 (d,  $J = 247$  Hz), 143.2, 143.1, 140.7, 140.6, 136.6, 132.7 (d,  $J = 3.7$  Hz), 132.6 (d,  $J = 3.7$  Hz), 129.6, 129.5, 129.4 (d,  $J = 8.5$  Hz), 129.4, 128.2, 127.5, 127.5, 126.4, 124.8, 115.5 (d,  $J = 21.9$  Hz), 85.1, 85.1, 81.6, 81.5, 64.5, 46.9, 46.1, 27.5, 22.7, 21.5, 20.9, 14.6, 14.6 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –112.2 –112.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2999 (w), 2937 (w), 1741 (s), 1604 (m), 1509 (m), 1368 (m), 1337 (m), 1220 (s), 1153 (s), 1098 (m), 1014 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>FNO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 568.1928, gef.: 568.1929.

### 8.4.1.11 Synthese von (*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-5-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)pent-2-in-1-ylacetat (**385**)



### (*E*)-*N*-(But-3-in-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid (**360**)

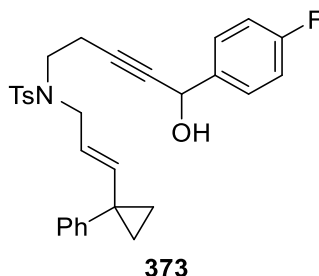


Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **s59** (670 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Alkohol **348** (522 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (1.06 g, 4.05 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (0.62 mL, 3.15 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **360** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 807 mg (2.13 mmol, 71%) als gelbliches Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.64 – 7.60 (m, 2H), 7.29 – 7.16 (m, 7H), 5.45 (dt,  $J = 15.3$  Hz, 1.1 Hz, 1H), 4.80 (td,  $J = 15.3$  Hz, 6.9 Hz 1H), 3.76 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 3.24 – 3.19 (m, 2H), 2.44 – 2.38 (m, 5H), 1.96 (t,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 1.08 – 1.04 (m, 2H), 0.91 – 0.88 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  143.2, 142.9, 142.7, 136.9, 129.6, 128.3, 127.5, 127.1, 126.5, 122.2, 81.1, 70.0, 50.4, 45.8, 27.7, 21.5, 19.5, 14.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3292 (m), 2923 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1446 (m), 1337 (s), 1235 (w), 1155 (s),

1095 (m), 1055 (w), 1024 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 402.1498, gef.: 402.1500.

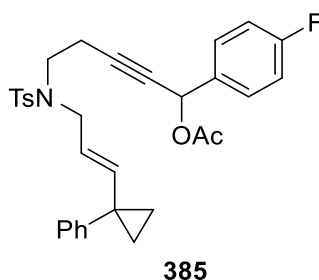
**(E)-N-(5-(4-Fluorphenyl)-5-hydroxypent-3-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid (373)**



Nach **AAV 7** wurde Enin **360** (804 mg, 2.12 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.89 mL, 2.23 mmol, 1.05 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.30 mL, 2.5 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **373** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 8:1 → 4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 884 mg (1.76 mmol, 83%) als gelbliches Öl. **Rf-Wert:** 0.32 (PE/EtOAc – 3:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.63 – 7.59 (m, 2H), 7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.27 – 7.14 (m, 7H), 7.08 – 7.01 (m, 2H), 5.45 – 5.37 (m, 2H), 4.77 (td,  $J = 15.2$  Hz, 6.9 Hz, 1H), 3.74 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 3.24 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.50 (td,  $J = 7.6$  Hz, 1.9 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.32 – 2.28 (m, 1H), 1.01 – 0.97 (m, 2H), 0.83 – 0.78 (m, 2H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  162.3 (d,  $J = 249$  Hz), 143.2, 142.8, 142.7, 137.0, 136.7 (d,  $J = 3.3$  Hz), 129.7, 129.6, 128.4 (d,  $J = 8.1$  Hz), 128.3, 127.1, 126.5, 122.1, 115.4 (d,  $J = 21.2$  Hz), 84.2, 81.8, 64.0, 50.2, 45.7, 27.7, 21.5, 19.8, 14.7 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –114.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3487 (m, br), 3027 (w), 2250 (w), 1685 (w), 1602 (w), 1507 (m), 1424 (m), 1333 (m), 1221 (m), 1154 (s), 1094 (m), 1071 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{FNO}_3\text{SNa}^+$ : 526.1823, gef.: 526.1823.

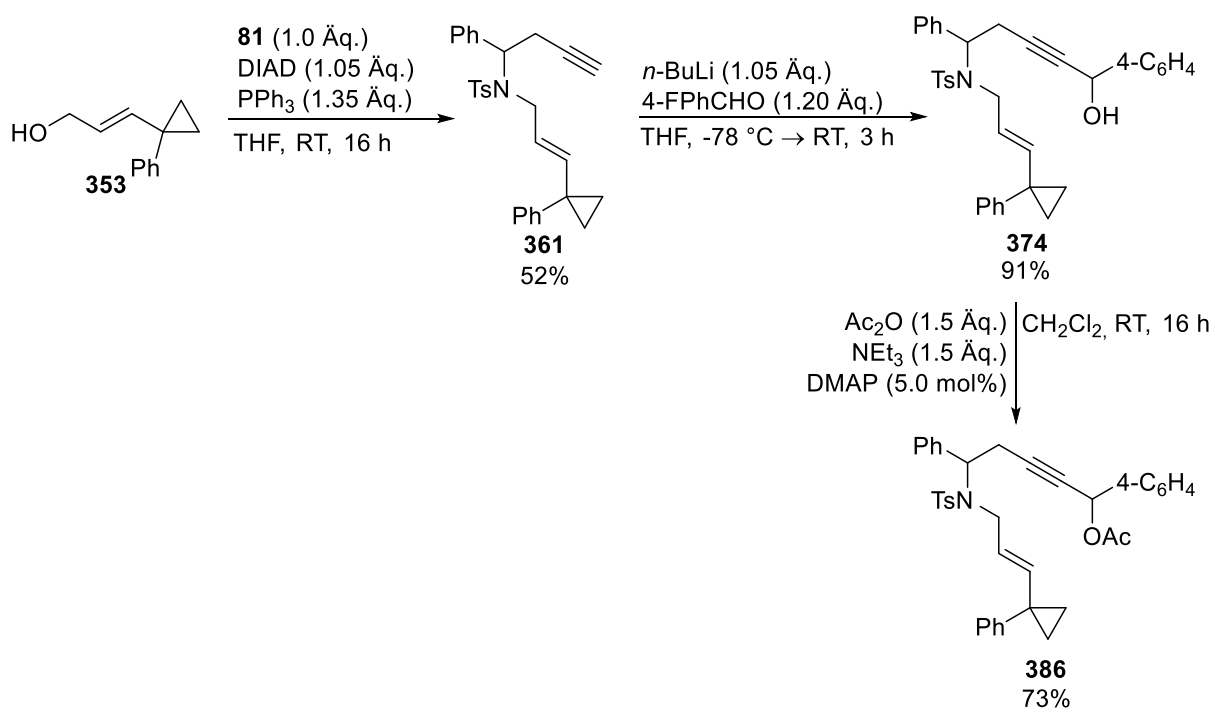
**(E)-1-(4-Fluorphenyl)-5-((4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)pent-2-in-1-ylacetat (385)**



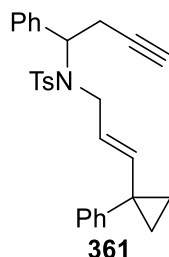
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **373** (886 mg, 1.76 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (11 mg, 88  $\mu$ mol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.26 mL, 2.6 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.37 mL, 2.6 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **385** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 750 mg (1.37 mmol, 78%) als gelbliches Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.30 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.63 – 7.59 (m, 2H), 7.51 – 7.45 (m, 2H), 7.28 – 7.18 (m, 5H), 7.18 – 7.13 (m, 2H), 7.08 – 7.01 (m, 2H), 6.40 (s, 1H), 5.42 (d,  $J = 15.4$  Hz, 1H), 4.80 – 4.72 (m, 1H), 3.74 (d,  $J = 6.7$  Hz, 1H), 3.82 – 3.71 (m, 1H), 3.22 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 2.50 (td,  $J = 8.0$  Hz, 1.8 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 1.07 – 1.02 (m, 2H), 0.89 – 0.84 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.7, 163.0 (d,  $J = 248$  Hz), 143.2, 142.9, 142.7, 137.0, 133.2 (d,  $J = 3.6$  Hz), 129.7 (d,  $J = 8.6$  Hz), 129.7, 129.6, 128.3, 127.1, 126.5, 122.1, 115.5 (d,  $J = 21.8$  Hz), 84.9, 78.4, 65.1, 50.4, 45.5, 27.7, 21.5, 21.1, 19.9, 14.8 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –112.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3027 (w), 2924 (w), 1737 (m), 1604 (w), 1510 (m), 1338 (w), 1224 (s), 1157 (s), 1095 (m), 1016 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>FNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 568.1928, gef.: 568.1929.

#### 8.4.1.12 Synthese von (*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-5-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)-allyl)phenyl)sulfonamido)-5-phenylpent-2-in-1-ylacetat (**386**)

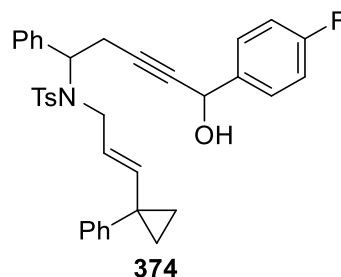




**(E)-4-Methyl-N-(1-phenylbut-3-yn-1-yl)-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid (361)**

Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **81** (1.05 g, 3.50 mmol, 1.00 Äq.) mit Alkohol **353** (610 mg, 3.50 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (1.24 g, 4.72 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (0.72 mL, 3.68 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **361** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 849 mg (1.81 mmol, 52%) als gelbliches Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.38 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.67 – 7.63 (m, 2H), 7.27 – 7.19 (m, 8H), 7.18 – 7.10 (m, 4H), 5.24 – 5.14 (m, 2H), 4.68 (tdd, *J* = 15.1 Hz, 6.4 Hz, 1.0 Hz, 1H), 3.79 (dd, *J* = 16.0 Hz, 6.4 Hz, 1H), 3.49 (dd, *J* = 16.0 Hz, 7.4 Hz, 1H), 2.90 (ddd, *J* = 17.0 Hz, 9.5 Hz, 2.7 Hz, 1H), 2.71 (ddd, *J* = 17.0 Hz, 6.2 Hz, 2.7 Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 1.85 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.02 – 0.98 (m, 2H), 0.83 – 0.78 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.0, 142.8, 140.9, 138.4, 137.0, 129.7, 129.5, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0, 127.4, 126.4, 124.5, 80.7, 71.3, 59.3, 46.6, 27.6, 22.6, 21.5, 14.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3293 (m), 3028 (w), 1659 (w), 1599 (w), 1496 (m), 1447 (m), 1334 (s), 1305 (m), 1154 (s), 1092 (m), 1054 (w), 1021 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 478.1811, gef.: 478.1813.

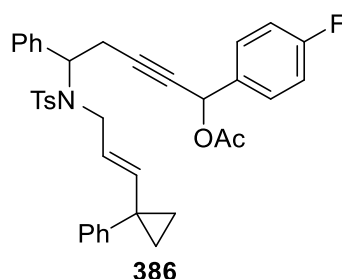
**(E)-N-(5-(4-Fluorphenyl)-5-hydroxy-1-phenylpent-3-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid (374)**

Nach **AAV 7** wurde Enin **361** (825 mg, 1.81 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.76 mL, 1.90 mmol, 1.05 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.26 mL, 2.2 mmol,

1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **374** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 8:1 → 4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 956 mg (1.65 mmol, 91%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.29 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.67 – 7.61 (m, 2H), 7.33 – 7.15 (m, 10H), 7.14 – 7.07 (m, 4H), 6.98 – 6.90 (m, 2H), 5.29 – 5.20 (m, 3H), 4.76 – 4.64 (m, 1H), 3.80 – 3.72 (m, 1H), 3.53 – 3.45 (m, 1H), 3.00 – 2.83 (m, 2H), 2.46 – 2.38 (m, 4H), 1.01 – 0.97 (m, 2H), 0.83 – 0.78 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.4 (d, *J* = 246 Hz), 143.1, 142.8, 140.8, 140.8, 138.0 (d, *J* = 4.6 Hz), 137.0, 136.7, 129.6, 129.5, 128.5 (d, *J* = 8.0 Hz), 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 127.4, 126.4, 124.4, 124.4, 115.2 (d, *J* = 21.8 Hz), 84.0, 83.1, 63.9, 59.4, 53.4, 46.3, 27.6, 23.0, 21.5, 14.5 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –114.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3470 (m, br), 3028 (w), 1658 (w), 1602 (m), 1507 (m), 1447 (m), 1330 (m), 1222 (m), 1153 (s), 1093 (m), 1016 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>FNO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 602.2136, gef.: 602.2138.

**(*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-5-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-5-phenylpent-2-in-1-ylacetat (**386**)**

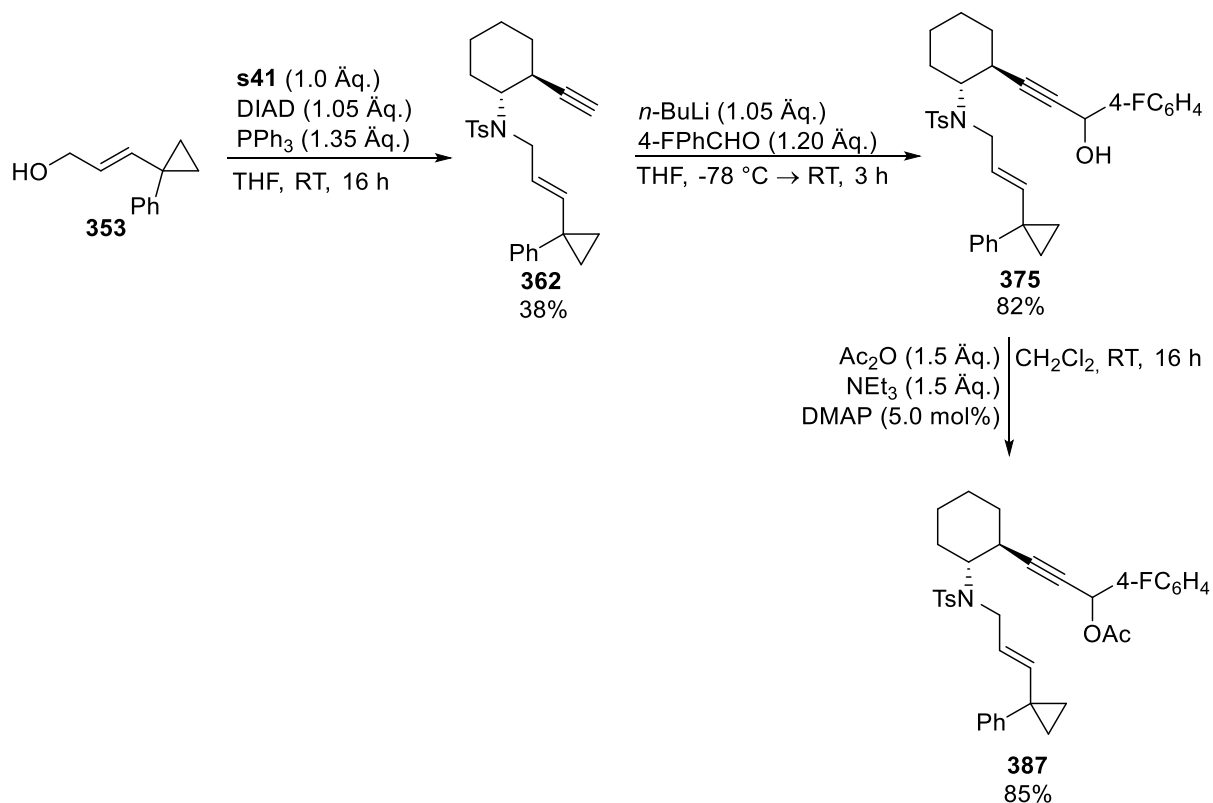


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **374** (957 mg, 1.65 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (10 mg, 80 μmol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.23 mL, 2.5 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.34 mL, 2.5 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **386** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 7:1) sowie zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/ EtOAc – 10:1) erhalten.

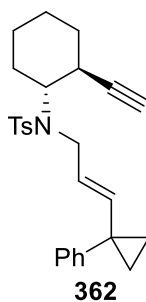
**Ausbeute:** 746 mg (1.20 mmol, 73%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.64 – 7.57 (m, 2H), 7.29 – 7.06 (m, 14H), 6.93 – 6.85 (m, 2H), 6.29 – 6.26 (m, 1H), 5.26 – 5.10 (m, 2H), 4.70 – 4.60 (m, 1H), 3.82 – 3.71 (m, 1H), 3.53 – 3.43 (m, 1H), 3.08 – 2.98 (m, 1H), 2.86 – 2.76 (m, 1H), 2.45 – 2.40 (m, 3H), 2.04 – 2.00 (m, 3H), 1.03 – 0.95 (m, 2H), 0.83 – 0.75 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.7, 169.7, 162.7 (d, *J* = 248 Hz), 143.1, 143.1, 142.8, 142.8, 141.0, 141.0, 138.3, 138.3, 136.6, 136.6, 133.0 (d, *J* = 3.3 Hz), 133.0 (d, *J* = 3.3 Hz), 129.7, 129.7, 129.6, 129.5, 128.6,

128.6, 128.2, 128.2 (d,  $J = 8.3$  Hz), 128.0, 127.3, 126.4, 124.4, 115.3 (d,  $J = 21.8$  Hz), 115.3 (d,  $J = 21.8$  Hz), 84.7, 84.7, 79.6, 65.0, 65.0, 59.3, 59.3, 46.6, 27.6, 23.1, 23.1, 21.5, 21.0, 14.5, 14.4 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -112.9, -113.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3029 (w), 2926 (w), 1737 (s), 1664 (w), 1509 (m), 1497 (w), 1335 (m), 1221 (s), 1155 (s), 1093 (m), 1013 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 644.2241, gef.: 644.2241.

#### 8.4.1.13 Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)-3-(2-((4-methyl-*N*-((*E*)-3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)cyclohexyl)prop-2-in-1-ylacetat (**387**)



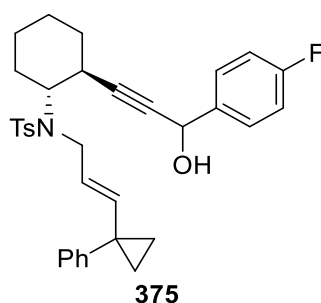
#### *N*-(2-Ethynylcyclohexyl)-4-methyl-*N*-((*E*)-3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid (**362**)



Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **s41** (1.11 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Alkohol **353** (697 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (1.42 g, 5.40 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (0.82 mL, 4.20 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **362** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 677 mg (1.51 mmol, 38%) als gelbliches Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.35 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.73 – 7.69 (m, 2H), 7.28 – 7.14 (m, 7H), 5.51 (d, *J* = 14.8 Hz, 1H), 5.14 – 5.04 (m, 1H), 3.85 (dd, *J* = 16.2 Hz, 7.4 Hz, 1H), 3.77 (dd, *J* = 16.2 Hz, 6.4 Hz, 1H), 3.59 (sbr, 1H), 2.51 – 2.36 (m, 4H), 2.08 – 2.00 (m, 2H), 1.77 – 1.33 (m, 7H), 1.07 – 1.02 (m, 2H), 0.94 – 0.91 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.2, 142.5, 139.9, 138.8, 129.5, 129.1, 128.2, 127.6, 126.4, 125.6, 85.5, 70.1, 34.0, 33.6, 32.1, 27.6, 25.6, 25.0, 21.5, 14.5, 14.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3254 (m), 2943 (m), 2958 (m), 1732 (w), 1598 (m), 1450 (m), 1305 (s), 1290 (s), 1153 (s), 1087 (s), 1024 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 456.1968, gef.: 456.1964.

***N*-(2-(3-(4-Fluorphenyl)-3-hydroxyprop-1-yn-1-yl)cyclohexyl)-4-methyl-*N*-((*E*)-3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid (**375**)**

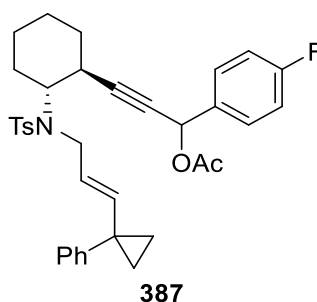


Nach **AAV 7** wurde Enin **362** (654 mg, 1.51 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.64 mL, 1.59 mmol, 1.05 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.22 mL, 1.8 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **375** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 8:1 → 4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 694 mg (1.24 mmol, 82%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.69 – 7.64 (m, 2H), 7.52 – 7.46 (m, 2H), 7.25 – 7.11 (m, 7H), 7.06 – 6.99 (m, 2H), 5.52 – 5.45 (m, 1H), 5.26 – 5.23 (m, 1H), 5.07 – 4.94 (m, 1H), 3.84 – 3.67 (m, 2H), 3.04 – 2.79 (m, 1H), 2.65 – 2.44 (m, 1H), 2.40 – 2.36 (m, 3H), 2.11 – 2.06 (m, 1H), 1.77 – 1.39 (m, 5H), 1.38 – 1.28 (m, 1H), 1.11 – 0.97 (m, 3H), 0.91 – 0.82 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.5 (d, *J* = 246 Hz), 143.1, 142.8, 140.2, 138.8, 137.1 (d, *J* = 4.0 Hz), 129.4, 129.4, 129.3, 128.6 (d, *J* = 8.1 Hz), 128.4, 128.3, 127.2, 127.2,

126.4, 115.2 (d,  $J = 21.8$  Hz), 88.4, 82.5, 63.4, 53.4, 34.8, 33.0, 31.5, 27.5, 25.8, 25.0, 21.5, 21.0, 14.5 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta -114.8, -114.8$  ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3472 (m, br), 2934 (m), 1659 (w), 1602 (m), 1507 (m), 1447 (m), 1327 (m), 1221 (s), 1153 (s), 1090 (m), 1023 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{FNO}_3\text{SNa}^+$ : 580.2292, gef.: 580.2297.

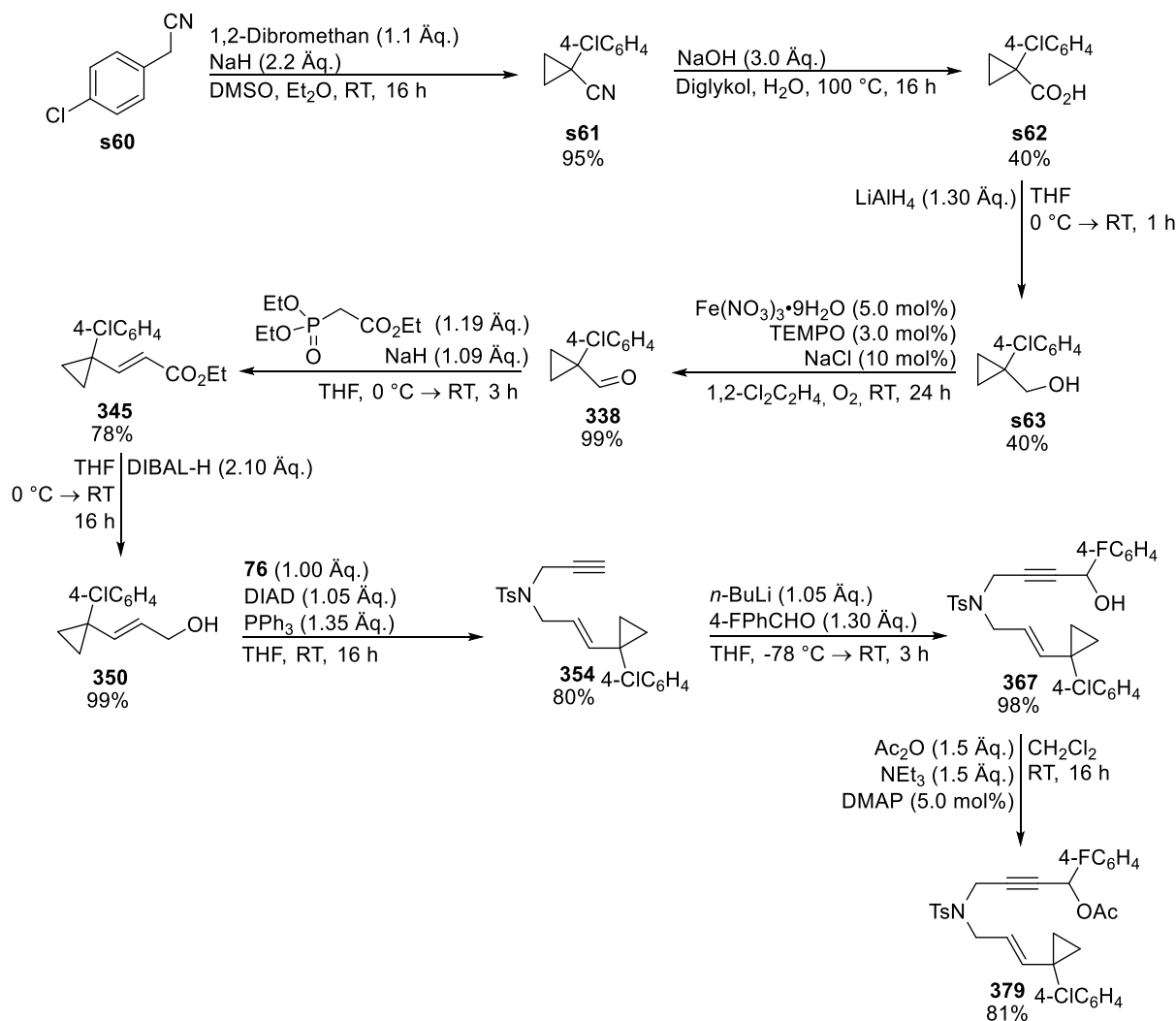
**1-(4-Fluorphenyl)-3-(2-((4-methyl-*N*-((*E*)-3-(1-phenylcyclopropyl)-allyl)phenyl)sulfonamido)cyclohexyl)prop-2-yn-1-ylacetat (387)**



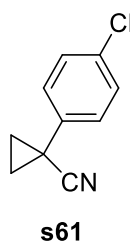
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **375** (694 mg, 1.24 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (7.6 mg, 64  $\mu\text{mol}$ , 5.0 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.18 mL, 1.9 mmol, 1.5 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.26 mL, 1.9 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **387** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1  $\rightarrow$  7:1) sowie zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 10:1) erhalten.

**Ausbeute:** 634 mg (1.06 mmol, 85%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 4:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.70 – 7.65 (m, 2H), 7.50 – 7.43 (m, 2H), 7.25 – 7.21 (m, 2H), 7.20 – 7.13 (m, 5H), 7.06 – 6.99 (m, 2H), 6.31 – 6.25 (m, 1H), 5.58 – 5.52 (m, 1H), 5.12 – 5.03 (m, 1H), 3.86 – 3.78 (m, 1H), 3.72 – 3.63 (m, 1H), 2.75 – 2.53 (m, 1H), 2.39 – 2.35 (m, 3H), 2.14 – 2.03 (m, 4H), 1.75 – 1.40 (m, 6H), 1.30 – 1.18 (m, 1H), 1.13 – 1.04 (m, 1H), 1.03 – 0.98 (m, 2H), 0.91 – 0.84 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.8, 162.9 (d,  $J = 248$  Hz), 162.9 (d,  $J = 248$  Hz), 143.3, 143.2, 142.7, 142.7, 138.8, 138.8, 133.3 (d,  $J = 3.1$  Hz), 133.2 (d,  $J = 3.1$  Hz), 130.0 (d,  $J = 8.1$  Hz), 129.4, 129.2, 129.2, 128.2, 127.3, 126.4, 115.4 (d,  $J = 21.4$  Hz), 115.4 (d,  $J = 21.4$  Hz), 89.2, 78.3, 65.1, 65.1, 34.7, 33.5, 31.6, 29.7, 27.5, 27.5, 25.7, 25.0, 21.5, 21.2, 21.2, 14.6 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta -113.1, -113.1$  ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3025 (w), 2934 (m), 1738 (s), 1603 (m), 1447 (w), 1368 (m), 1304 (m), 1221 (s), 1154 (s), 1090 (m), 1014 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 622.2398, gef.: 622.2396.

### 8.4.1.14 Synthese von (*E*)-4-((*N*-(3-(1-(4-chlorphenyl)cyclopropyl)allyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat (**379**)



#### 1-(4-Chlorphenyl)cyclopropan-1-carbonitril (**s61**)

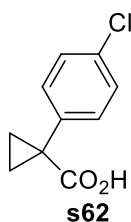


Analog zu Lit.<sup>[175]</sup>: Zu einer Suspension von NaH (60% in Mineralöl, 3.52 g, 88.0 mmol, 2.20 Äq.) in DMSO (40 mL) wurde bei 0 °C langsam eine Lösung von Nitril **s60** (5.10 mL, 40.0 mmol, 1.00 Äq.) und 1,2-Dibromethan (3.81 mL, 44.0 mmol, 1.10 Äq.) in Et<sub>2</sub>O (12 mL) getropft und das Reaktionsgemisch anschließend für 16 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 2-Propanol (2 mL), demin. H<sub>2</sub>O (40 mL) und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 mL) bei 0 °C wurde

die org. Phase abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Et<sub>2</sub>O (100 mL) aufgenommen, mit demin. H<sub>2</sub>O (100 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) lieferte Cyclopropan **s61**.

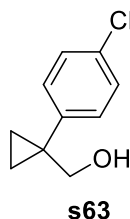
**Ausbeute:** 6.74 g (37.9 mmol, 95%) als bräunlicher Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.34 – 7.30 (m, 2H), 7.25 – 7.20 (m, 2H), 1.77 – 1.71 (m, 2H), 1.41 – 1.35 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 134.6, 133.6, 129.1, 127.2, 122.1, 18.2, 13.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3018 (w), 2235 (m), 1493 (s), 1452 (w), 1401 (w), 1285 (w), 1102 (s), 1040 (w), 1012 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>ClN<sup>+</sup>: 200.0237, gef.: 200.0236.

#### 1-(4-Chlorphenyl)cyclopropan-1-carbonsäure (**s62**)



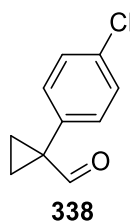
Abgewandelt von Lit.<sup>[176]</sup>: Zu einer Lösung von NaOH (4.55 g, 114 mmol, 3.00 Äq.) in demin. H<sub>2</sub>O (10 mL) wurde eine Lösung von Nitril **s61** (6.73 g, 37.9 mmol, 1.00 Äq.) in Diethylglykol (60 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h bei 100 °C gerührt. Nach Zugabe von demin. H<sub>2</sub>O (40 mL) und Et<sub>2</sub>O (50 mL) wurde die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 × 30 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte Carbonsäure **s62**, welche ohne zusätzliche Aufreinigung weiterverwendet wurde.

**Ausbeute:** 3.01 g (15.3 mmol, 40%) als gelblicher Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.05 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.27 (s, 4H), 1.69 – 1.65 (m, 2H), 1.25 – 1.21 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 180.2, 137.3, 133.3, 131.8, 128.4, 28.2, 17.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2877 (m), 1688 (s), 1493 (w), 1431 (m), 1400 (w), 1303 (m), 1205 (m), 1101 (w), 1014 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ClO<sub>2</sub><sup>+</sup>: 195.0207, gef.: 195.0222.

**(1-(4-Chlorphenyl)cyclopropyl)methanol (s63)**

Nach **AAV 2** wurde Carbonsäure **s62** (3.01 g, 15.3 mmol, 1.00 Äq.) mit LiAlH<sub>4</sub> (755 mg, 19.9 mmol, 1.30 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s63** ohne zusätzliche Aufreinigung isoliert.

**Ausbeute:** 2.37 g (13.0 mmol, 85%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.31 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.31 – 7.25 (m, 4H), 3.65 (s, 2H), 2.27 (sbr, 1H), 0.86 (s, 4H), ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 141.4, 132.3, 130.3, 127.9, 70.5, 27.5, 11.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3335 (m, br), 2869 (w), 2067 (w), 1897 (w), 1663 (m), 1570 (w), 1494 (s), 1428 (m), 1369 (m), 1107 (m), 1032 (s), 1012 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, m/z): ber. für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ClO<sup>+</sup>: 182.0498, gef.: 182.0504.

**1-(4-Chlorphenyl)cyclopropan-1-carbaldehyd (338)**

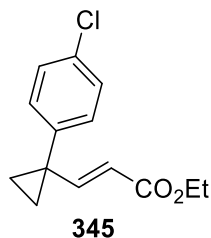
Abgewandelt von Lit.<sup>[177]</sup>: Unter einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre wurde eine Lösung von Alkohol **s62** (2.37 g, 13.0 mmol, 1.00 Äq.), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (263 mg, 650 μmol, 5.00 mol%), TEMPO (60.9 mg, 390 μmol, 3.00 mol%) und NaCl (76.0 mg, 1.30 mmol, 10.0 mol%) in 1,2-DCE (52 mL) bei RT für 24 h gerührt. Nach Zugabe von demin. H<sub>2</sub>O (40 mL) wurde die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 × 30 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) lieferte Aldehyd **338**.

**Ausbeute:** 2.33 g (12.9 mmol, 99%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.16 (s, 1H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 1.60 – 1.56 (m, 2H), 1.41 – 1.37 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 200.1, 135.9, 133.6, 131.8, 128.8, 42.5, 15.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3011 (w), 2708 (w), 1705



(s), 1494 (m), 1439 (w), 1397 (w), 1317 (w), 1090 (m), 1015 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClO}^+$ : 180.0342, gef.: 180.0340.

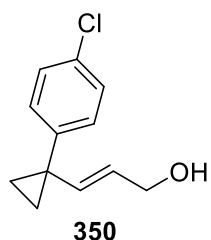
### Ethyl-(*E*)-3-(1-(4-chlorphenyl)cyclopropyl)acrylat (**345**)



Nach **AAV 5** wurde Aldehyd **338** (2.35 g, 13.0 mmol, 1.00 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 567 mg, 14.2 mmol, 1.09 Äq.) und Triethylphosphonoacetat (3.07 mL, 15.5 mmol, 1.19 Äq.) umgesetzt und Ester **345** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) isoliert.

**Ausbeute:** 2.52 g (10.1 mmol, 78%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.64 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.32 – 7.28 (m, 2H), 7.24 – 7.20 (m, 2H), 6.60 (d,  $J = 15.8$ , 1H), 5.27 (d,  $J = 15.8$ , 1H), 4.13 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 1.29 – 1.19 (m, 7H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  166.7, 156.2, 139.5, 133.0, 131.7, 128.7, 119.1, 60.1, 28.5, 16.3, 14.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2930 (w), 1710 (s), 1639 (s), 1493 (m), 1427 (w), 1313 (s), 1263 (m), 1226 (m), 1163 (s), 1094 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClO}_2^+$ : 273.0653, gef.: 273.0652.

### (*E*)-3-(1-(4-Chlorphenyl)cyclopropyl)prop-2-en-1-ol (**350**)

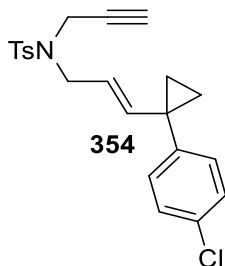


Nach **AAV 3** wurde Ester **345** (2.52 g, 10.1 mmol, 1.00 Äq.) mit DIBAL-H (1 M in Hexan, 21.2 mL, 21.2 mmol, 2.10 Äq.) umgesetzt und Alkohol **350** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 3:1) isoliert.

**Ausbeute:** 2.08 g (10.0 mmol, 99%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.29 – 7.20 (m, 4H), 5.56 (d,  $J = 15.1$  Hz, 1H), 5.23 – 5.15 (m, 1H), 4.05 (d,  $J = 4.1$  Hz, 2H), 1.32 (sbr, 1H), 1.09 – 1.04 (m, 2H), 1.00 – 0.96 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  141.7, 139.4, 132.2, 131.2, 128.4, 127.3, 63.4,

27.2, 14.8 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3324 (m, br), 2925 (w), 1662 (w), 1493 (s), 1426 (w), 1092 (s), 1055 (w), 1014 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClO}^+$ : 231.0547, gef.: 231.0557.

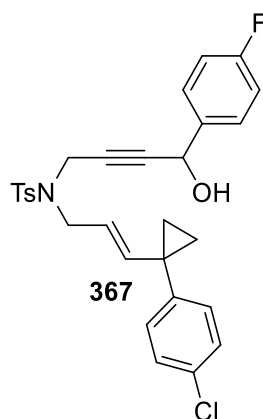
**(E)-N-(3-(1-(4-Chlorphenyl)cyclopropyl)allyl)-4-methyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (354)**



Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (837 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Alkohol **350** (835 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{PPh}_3$  (1.42 g, 5.40 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (0.82 mL, 4.2 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **354** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.27 g (3.18 mmol, 80%) als gelbliches Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.69 – 7.65 (m, 2H), 7.28 – 7.22 (m, 4H), 7.17 – 7.13 (m, 2H), 5.53 (d,  $J = 15.1$  Hz, 1H), 4.91 – 4.82 (m, 1H), 4.02 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 3.75 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.99 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 1.07 – 1.02 (m, 2H), 0.97 – 0.92 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.5, 143.1, 141.2, 136.1, 132.3, 131.1, 129.4, 128.4, 127.7, 121.5, 73.6, 60.4, 48.1, 35.7, 27.2, 21.6, 14.9 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3296 (w), 1659 (w), 1494 (m), 1347 (m), 1159 (s), 1093 (s), 1059 (w), 1029 (w), 1015 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2\text{SNa}^+$ : 422.0952, gef.: 422.0954.

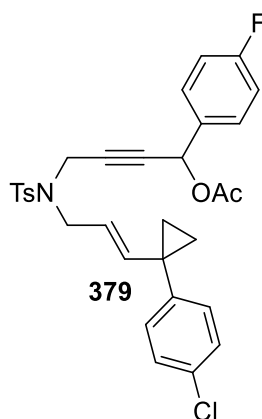
**(E)-N-(3-(1-(4-Chlorphenyl)cyclopropyl)allyl)-N-(4-(4-fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (367)**



Nach **AAV 7** wurde Enin **354** (1.27 g, 3.18 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.34 mL, 3.34 mmol, 1.05 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.44 mL, 4.1 mmol, 1.3 Äq.) umgesetzt und Alkohol **367** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 8:1 → 4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.64 g (3.13 mmol, 98%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.29 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.69 – 7.64 (m, 2H), 7.29 – 7.16 (m, 6H), 7.15 – 7.11 (m, 2H), 7.03 – 6.97 (m, 2H), 5.45 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 5.14 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 4.92 – 4.83 (m, 1H), 4.10 – 4.07 (m, 2H), 3.76 – 3.71 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.05 – 1.01 (m, 2H), 0.91 – 0.88 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.6 (d, *J* = 247 Hz), 143.6, 143.1, 141.2, 136.2, 136.0 (d, *J* = 3.0 Hz), 132.4, 131.0, 129.4, 128.5, 128.2 (d, *J* = 8.2 Hz), 127.8, 121.4, 115.4 (d, *J* = 21.5 Hz), 85.1, 79.9, 63.6, 48.4, 36.0, 27.2, 21.4, 14.9 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –113.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3491 (m, br), 1601 (w), 1507 (w), 1494 (w), 1427 (w), 1345 (m), 1223 (m), 1157 (s), 1093 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>ClFNO<sub>3</sub>SN<sup>+</sup>: 546.1276, gef.: 546.1284.

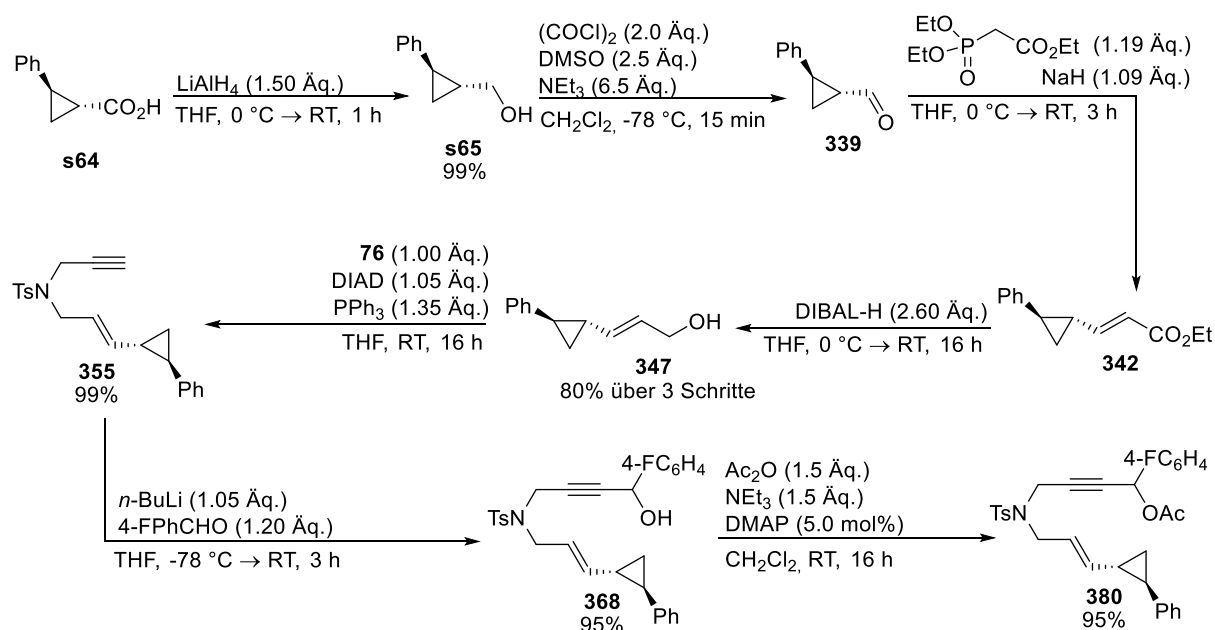
**(*E*)-4-((*N*-(3-(1-(4-Chlorphenyl)cyclopropyl)allyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat (**379**)**



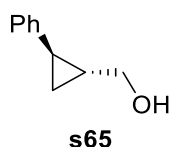
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **367** (1.58 g, 3.13 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (19.1 mg, 157  $\mu\text{mol}$ , 5.00 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.46 mL, 4.7 mmol, 1.5 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.65 mL, 4.7 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **379** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1  $\rightarrow$  7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.43 g (2.52 mmol, 81%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.69 – 7.64 (m, 2H), 7.29 – 7.21 (m, 4H), 7.19 – 7.10 (m, 4H), 7.04 – 6.97 (m, 2H), 6.14 (s, 1H), 5.46 (d,  $J = 15.5$  Hz, 1H), 4.90 – 4.80 (m, 1H), 4.18 – 4.04 (m, 2H), 3.78 – 3.64 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.06 – 1.01 (m, 2H), 0.92 – 0.88 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.4, 163.0 (d,  $J = 248$  Hz), 143.5, 143.3, 141.2, 136.0, 132.5 (d,  $J = 3.0$  Hz), 132.3, 131.0, 129.5 (d,  $J = 8.5$  Hz), 129.4, 128.5, 127.7, 121.2, 115.6 (d,  $J = 21.8$  Hz), 82.0, 80.5, 64.6, 48.3, 36.0, 27.2, 21.5, 20.9, 14.9 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –112.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2925 (w), 1743 (s), 1605 (w), 1510 (m), 1494 (m), 1369 (m), 1349 (m), 1224 (s), 1162 (s), 1095 (w), 1015 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{ClFNO}_4\text{SNa}^+$ : 588.1382, gef.: 588.1392.

#### 8.4.1.15 Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-((*E*)-3-(2-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat (**380**)



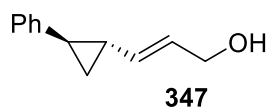
### (2-Phenylcyclopropyl)methanol (**s65**)



Nach **AAV 2** wurde Carbonsäure **s64** (4.05 g, 25.0 mmol, 1.00 Äq.) mit  $\text{LiAlH}_4$  (1.42 g, 37.5 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s65** ohne zusätzliche Aufreinigung isoliert.

**Ausbeute:** 3.70 g (24.9 mmol, 99%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.32 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.29 – 7.04 (m, 5H), 3.67 – 3.55 (m, 2H), 1.83 – 1.79 (m, 1H), 1.59 (sbr, 1H), 1.49 – 1.41 (m, 1H), 0.99 – 0.89 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.5, 128.3, 125.8, 125.6, 66.4, 30.9, 25.3, 13.8 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3314 (m, br), 3063 (w), 3026 (w), 3003 (w), 1604 (w), 1497 (w), 1218 (w), 1091 (m), 1017 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI, m/z): 171.08 [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> (100).

### (*E*)-3-(2-Phenylcyclopropyl)prop-2-en-1-ol (**347**)



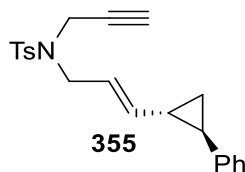
Nach **AAV 4** wurde Alkohol **s65** (3.71 g, 25.0 mmol, 1.00 Äq.) mit DMSO (4.40 mL, 50.0 mmol, 2.00 Äq.), Oxalylchlorid (4.29 mL, 50.0 mmol, 2.00 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (22.7 mL, 163 mmol, 6.50 Äq.) umgesetzt und der entstandene Aldehyd **339** ohne zusätzliche Aufreinigung direkt im folgenden Schritt eingesetzt.

Nach **AAV 5** wurde der zuvor hergestellte Aldehyd mit NaH (60% in Mineralöl, 1.09 g, 27.3 mmol, 1.09 Äq.) und Triethylphosphonoacetat (5.90 mL, 29.8 mmol, 1.19 Äq.) umgesetzt und Ester **342** ohne zusätzliche Aufreinigung direkt im folgenden Schritt eingesetzt.

Nach **AAV 3** wurde der nicht-aufgereinigte Ester **342** mit DIBAL-H (1 M in Hexan, 65.0 mL, 65.0 mmol, 2.60 Äq.) umgesetzt und Alkohol **347** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 4:1) isoliert.

**Ausbeute:** 3.46 g (19.9 mmol, 80%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.21 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.28 – 7.23 (m, 2H), 7.17 – 7.12 (m, 1H), 7.09 – 7.04 (m, 2H), 5.74 (dt, *J* = 15.6 Hz, 6.1 Hz, 1H), 5.41 (ddt, *J* = 15.6 Hz, 8.4 Hz, 1.2 Hz, 1H), 4.10 (dd, *J* = 6.1 Hz, 1.2 Hz, 2H), 1.95 – 1.89 (m, 1H), 1.73 – 1.64 (m, 1H), 1.36 (s<sub>br</sub>, 1H), 1.24 – 1.18 (m, 1H), 1.12 – 1.06 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.1, 135.3, 128.4, 127.4, 125.7, 63.6, 26.1, 25.3, 16.7 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3326 (m, br), 3063 (w), 3025 (w), 1666 (w), 1603 (w), 1496 (w), 1080 (w), 1029 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ONa<sup>+</sup>: 197.0937, gef.: 197.0921.

#### 4-Methyl-*N*-((*E*)-3-(2-phenylcyclopropyl)allyl)-*N*-(prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid (**355**)

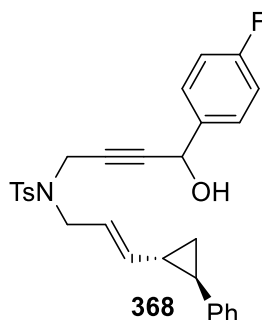


Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (2.00 g, 9.58 mmol, 1.00 Äq.) mit Alkohol **347** (1.67 g, 9.58 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (3.39 g, 12.9 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (1.97 mL, 10.1 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **355** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 3.60 g (9.50 mmol, 99%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.31 – 7.21 (m, 4H), 7.19 – 7.13 (m, 1H), 7.06 – 7.01 (m, 2H), 5.43 – 5.40 (m, 2H), 4.10 – 4.07 (m, 2H), 3.81 – 3.77 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.00 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H), 1.91 – 1.86 (m, 1H), 1.69 – 1.61 (m, 1H), 1.22 – 1.15 (m, 1H), 1.09 – 1.03 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.5, 141.9, 138.7, 129.4, 128.4, 127.8, 127.7, 125.8, 125.7, 121.5, 82.1, 76.8, 48.2, 36.0, 25.9, 25.3, 21.5, 16.9 ppm. **IR**

(ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3292 (w), 1732 (w), 1599 (w), 1345 (m), 1306 (w), 1157 (s), 1119 (w), 1091 (m), 1038 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (ESI, m/z): 388.13  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (100), 399.17  $[\text{M}+\text{K}]^+$  (8).

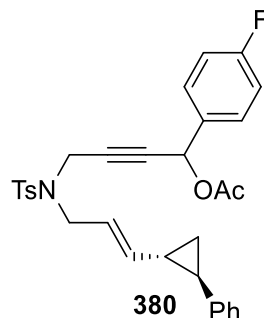
***N*-(4-(4-Fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-yn-1-yl)-4-methyl-*N*-((*E*)-3-(2-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid (368)**



Nach **AAV 7** wurde Enin **355** (1.52 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.68 mL, 4.20 mmol, 1.05 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.58 mL, 4.8 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **368** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 8:1 → 4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.86 g (3.80 mmol, 95%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.18 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.74 – 7.68 (m, 2H), 7.32 – 7.10 (m, 7H), 7.06 – 7.00 (m, 4H), 5.47 – 5.30 (m, 2H), 4.17 – 4.14 (m, 2H), 3.80 – 3.76 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.89 – 1.79 (m, 2H), 1.69 – 1.52 (m, 2H), 1.21 – 1.14 (m, 1H), 1.06 – 0.97 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  162.6 (d,  $J = 248$  Hz), 143.6, 141.8, 138.8, 137.1, 136.3, 135.1 (d,  $J = 3.3$  Hz), 129.4, 128.4, 128.2 (d,  $J = 8.2$  Hz), 127.9, 125.8, 125.6, 121.5, 115.1 (d,  $J = 22.0$  Hz), 115.1 (d,  $J = 22.1$  Hz), 85.1, 80.1, 63.6, 48.6, 36.0, 25.9, 25.3, 21.5, 16.9 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -113.4, -113.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3482 (m, br), 3029 (w), 2245 (w), 1650 (w), 1601 (m), 1507 (m), 1344 (m), 1328 (m), 1221 (m), 1154 (s), 1098 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{FNO}_3\text{SNa}^+$ : 512.1666, gef.: 512.1645.

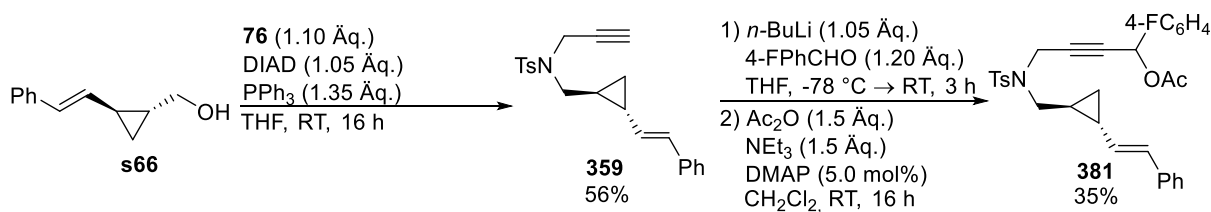
**1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-((*E*)-3-(2-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat (380)**



Nach **AAV 8** wurde Alkohol **368** (1.96 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (24.4 mg, 200  $\mu$ mol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.58 mL, 6.0 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.84 mL, 6.0 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **380** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1  $\rightarrow$  7:1) und zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

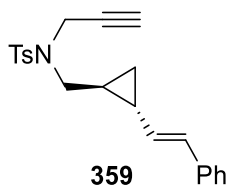
**Ausbeute:** 1.60 g (3.16 mmol, 79%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.39 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.29 – 7.23 (m, 4H), 7.21 – 7.14 (m, 3H), 7.06 – 6.98 (m, 4H), 6.16 (s, 1H), 5.44 – 5.29 (m, 2H), 4.25 – 4.13 (m, 2H), 3.80 – 3.76 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.06 – 2.04 (m, 3H), 1.88 – 1.81 (m, 1H), 1.66 – 1.57 (m, 1H), 1.21 – 1.14 (m, 1H), 1.04 – 0.99 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.4, 162.8 (d,  $J$  = 248 Hz), 143.4, 141.8, 138.9, 136.1, 132.5 (d,  $J$  = 3.1 Hz), 129.5 (d,  $J$  = 8.1 Hz), 129.5, 128.4, 127.7, 125.8, 125.6, 121.4, 115.5 (d,  $J$  = 22.0 Hz), 81.9, 80.7, 64.6, 48.5, 36.0, 25.8, 25.3, 21.5, 21.0, 16.9 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –112.2, –112.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3028 (w), 2923 (w), 1740 (s), 1664 (w), 1604 (w), 1509 (w), 1424 (w), 1368 (w), 1347 (w), 1263 (w), 1221 (s), 1158 (s), 1093 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>FNO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 554.1772, gef.: 554.1775.

**8.4.1.16 Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-((2-((*E*)-styryl)cyclopropyl)-methyl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat (381)**





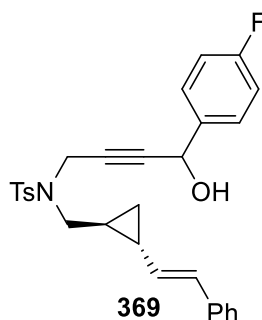
**4-Methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)-*N*-((2-((*E*)-styryl)cyclopropyl)methyl)benzolsulfonamid (359)**



Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (999 mg, 4.77 mmol, 1.10 Äq.) mit Alkohol **s66** (756 mg, 4.34 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (1.54 g, 5.86 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (0.89 mL, 4.56 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **359** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) isoliert.

**Ausbeute:** 888 mg (2.43 mmol, 56%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.74 – 7.69 (m, 2H), 7.31 – 7.23 (m, 6H), 7.21 – 7.15 (m, 1H), 6.42 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 5.71 (dd, *J* = 16.0 Hz, 8.7 Hz, 1H), 4.37 – 4.17 (m, 2H), 3.38 (dd, *J* = 13.4 Hz, 6.0 Hz, 1H), 3.03 (dd, *J* = 13.4 Hz, 7.6 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.03 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 1.56 – 1.48 (m, 1H), 1.13 – 1.04 (m, 1H), 0.79 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.5, 137.3, 136.0, 132.1, 129.5, 128.5, 128.5, 127.7, 126.9, 125.9, 76.6, 74.0, 49.6, 36.1, 21.6, 21.4, 18.8, 12.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3284 (w), 3025 (w), 2923 (w), 1703 (w), 1649 (w), 1597 (w), 1492 (w), 1448 (w), 1344 (m), 1155 (s), 1091 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 388.1342, gef.: 388.1325.

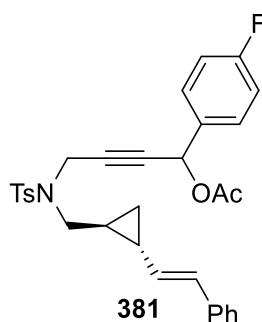
***N*-(4-(4-Fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-*N*-((2-((*E*)-styryl)cyclopropyl)methyl)benzolsulfonamid (369)**



Nach **AAV 7** wurde Enin **359** (756 mg, 2.07 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.87 mL, 2.17 mmol, 1.05 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.37 mL, 3.6 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **369** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 516 mg (1.05 mmol, 51%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.22 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.74 – 7.67 (m, 2H), 7.30 – 7.12 (m, 10H), 7.06 – 6.96 (m, 2H), 6.40 – 6.36 (m, 1H), 5.74 – 5.66 (m, 1H), 5.19 – 5.15 (m, 1H), 4.43 – 4.25 (m, 2H), 3.39 – 3.30 (m, 1H), 3.08 – 2.98 (m, 1H), 2.35 (s, 3H), 1.82 (s<sub>br</sub>, 1H), 1.52 – 1.43 (m, 1H), 0.81 – 0.73 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.8 (d, *J* = 248 Hz), 143.6, 137.2, 136.2, 135.9 (d, *J* = 3.0 Hz), 132.0, 129.5, 128.6, 128.2 (d, *J* = 8.2 Hz), 127.8, 127.0, 125.7, 115.5 (d, *J* = 21.8 Hz), 115.4 (d, *J* = 21.8 Hz), 85.3, 80.0, 63.6, 50.0, 36.5, 21.5, 18.9, 12.3 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –113.0, –113.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3480 (w, br), 3025 (w), 1649 (w), 1601 (m), 1507 (m), 1448 (w), 1343 (w), 1221 (w), 1154 (s), 1091 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>FNO<sub>3</sub>S<sup>+</sup>: 490.1847, gef.: 490.1832.

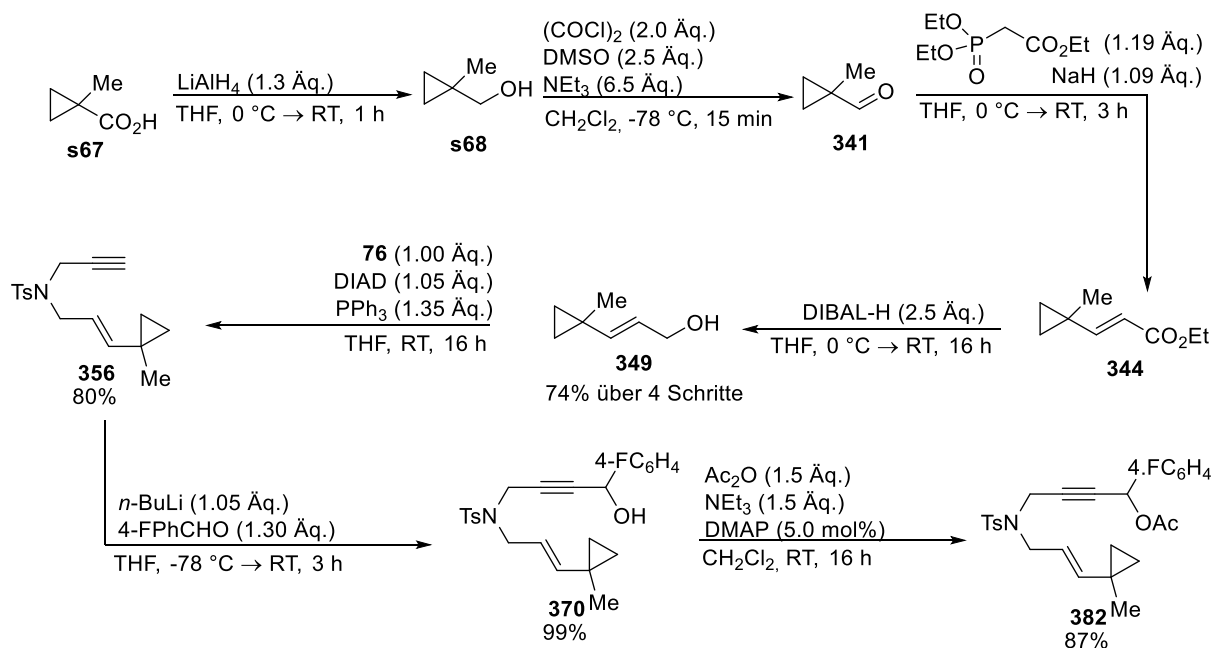
**1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-((2-((*E*)-styryl)cyclopropyl)methyl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat (**381**)**



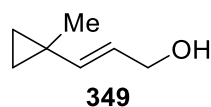
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **369** (516 mg, 1.05 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (6.4 mg, 53 μmol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.15 mL, 1.6 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.22 mL, 1.6 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **381** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 384 mg (722 μmol, 69%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.70 – 7.65 (m, 2H), 7.31 – 7.13 (m, 9H), 7.05 – 6.97 (m, 2H), 6.43 – 6.36 (m, 1H), 6.18 – 6.14 (m, 1H), 5.75 – 5.65 (m, 1H), 4.47 – 4.24 (m, 2H), 3.38 – 3.30 (m, 1H), 3.06 – 3.00 (m, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.06 – 2.04 (m, 3H), 1.51 – 1.42 (m, 1H), 1.12 – 1.02 (m, 1H), 0.81 – 0.73 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.4, 162.7 (d, *J* = 247 Hz), 143.4, 137.3, 136.0 (d, *J* = 3.1 Hz), 132.4, 132.0, 129.6, 129.6, 129.5, 128.6, 128.5, 127.7, 126.9, 126.7, 115.5 (d, *J* = 22.2 Hz), 82.3, 80.6, 64.6, 49.9, 36.5, 21.5, 21.4, 20.9, 18.8, 12.7, 12.6 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –112.1, –112.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3025 (w), 2924 (w), 2260 (w), 1739 (s), 1604 (w), 1509 (w), 1369 (w), 1347 (w), 1269 (w), 1220 (s), 1157 (s), 1092 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>FNO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 554.1772, gef.: 554.1766.

### 8.4.1.17 Synthese von (*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-(3-(1-methylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)but-2-en-1-ylacetat (**382**)



### (*E*)-3-(1-Methylcyclopropyl)prop-2-en-1-ol (**349**)



Nach **AAV 2** wurde Carbons\u00e4ure **s67** (2.50 g, 25.0 mmol, 1.00 \u00c5q.) mit LiAlH<sub>4</sub> (1.23 g, 32.5 mmol, 1.30 \u00c5q.) umgesetzt und Alkohol **s68** ohne zus\u00e4tzliche Aufreinigung im folgenden Schritt eingesetzt.

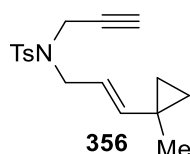
Nach **AAV 4** wurde der zuvor hergestellte Alkohol mit DMSO (4.40 mL, 50.0 mmol, 2.00 \u00c5q.), Oxalylchlorid (4.29 mL, 50.0 mmol, 2.00 \u00c5q.) und NEt<sub>3</sub> (22.7 mL, 163 mmol, 6.50 \u00c5q.) umgesetzt und der entstandene Aldehyd **341** ohne zus\u00e4tzliche Aufreinigung im folgenden Schritt eingesetzt.

Nach **AAV 5** wurde der zuvor hergestellte Aldehyd mit NaH (60% in Mineral\u00f6l, 1.09 g, 27.3 mmol, 1.09 \u00c5q.) und Triethylphosphonoacetat (5.90 mL, 29.8 mmol, 1.19 \u00c5q.) umgesetzt und Ester **344** ohne zus\u00e4tzliche Aufreinigung im folgenden Schritt eingesetzt.

Nach **AAV 3** wurde der nicht-aufgereinigte Ester mit DIBAL-H (1 M in Hexan, 65.0 mL, 65.0 mmol, 2.60 \u00c5q.) umgesetzt und Alkohol **349** nach s\u00e4ulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O – 4:1) isoliert. Anmerkung: Das Produkt war leicht fl\u00fcchtig.

**Ausbeute:** 2.06 g (18.4 mmol, 74%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.28 (*n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.59 (dt, *J* = 15.5 Hz, 6.1 Hz, 1H), 5.31 (dt, *J* = 15.5 Hz, 1.4 Hz, 1H), 4.10 (dd, *J* = 6.1 Hz, 1.4 Hz, 2H), 1.18 (s, 3H), 0.58 (s, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 141.2, 124.6, 65.8, 21.3, 15.3, 15.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3311 (m, br), 3077 (w), 2867 (w), 1668 (w), 1454 (w), 1426 (w), 1251 (w), 1089 (w), 1039 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, *m/z*): ber. für C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sup>+</sup>: 112.0888, gef.: 112.0890.

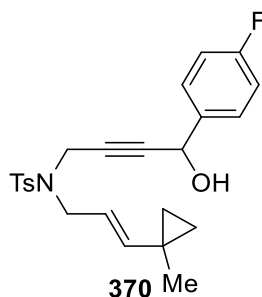
**(*E*)-4-Methyl-*N*-(3-(1-methylcyclopropyl)allyl)-*N*-(prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid (356)**



Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (1.26 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) mit Alkohol **349** (673 mg, 6.00 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (2.12 g, 8.10 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (1.24 mL, 6.30 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **356** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.46 g (4.81 mmol, 80%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.55 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.31 – 7.27 (m, 2H), 5.31 – 5.22 (m, 2H), 4.08 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 3.78 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.99 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H), 1.17 (s, 3H), 0.57 – 0.52 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.6, 143.4, 136.3, 129.4, 127.8, 118.6, 76.8, 73.4, 48.4, 35.5, 21.5, 21.0, 17.1, 15.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3281 (w), 2956 (w), 2868 (w), 1633 (w), 1598 (w), 1427 (w), 1345 (m), 1330 (m), 1157 (s), 1091 (s) cm<sup>-1</sup>. **MS** (ESI, *m/z*): 304.13 [M+H]<sup>+</sup> (9), 326.12 [M+Na]<sup>+</sup> (100).

**(*E*)-*N*-(4-(4-Fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-yn-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-(1-methylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid (370)**

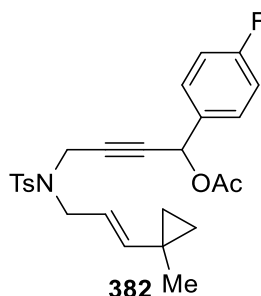


Nach **AAV 7** wurde Enin **356** (1.46 g, 4.81 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 2.02 mL, 5.05 mmol, 1.05 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.67 mL, 6.3 mmol, 1.3 Äq.)

umgesetzt und Alkohol **370** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 8:1 → 4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 2.04 g (4.77 mmol, 99%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.23 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.30 – 7.19 (m, 4H), 7.04 – 6.96 (m, 2H), 5.28 – 5.15 (m, 3H), 4.18 – 4.15 (m, 2H), 3.82 – 3.71 (m, 2H), 2.37 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 0.58 – 0.46 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.6 (d, *J* = 248 Hz), 144.6, 143.5, 136.3, 136.0 (d, *J* = 3.1 Hz), 129.4, 128.2 (d, *J* = 8.7 Hz), 127.9, 118.6, 115.4 (d, *J* = 21.3 Hz), 85.0, 84.1, 63.6, 48.8, 35.8, 21.5, 21.1, 17.1, 15.2 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –113.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3477 (w, br), 2958 (w), 1662 (w), 1602 (w), 1507 (w), 1426 (w), 1343 (m), 1326 (m), 1222 (w), 1154 (s), 1091 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>FNO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 450.1510, gef.: 450.1510.

**(E)-1-(4-fluorphenyl)-4-((4-methyl-N-(3-(1-methylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat (382)**

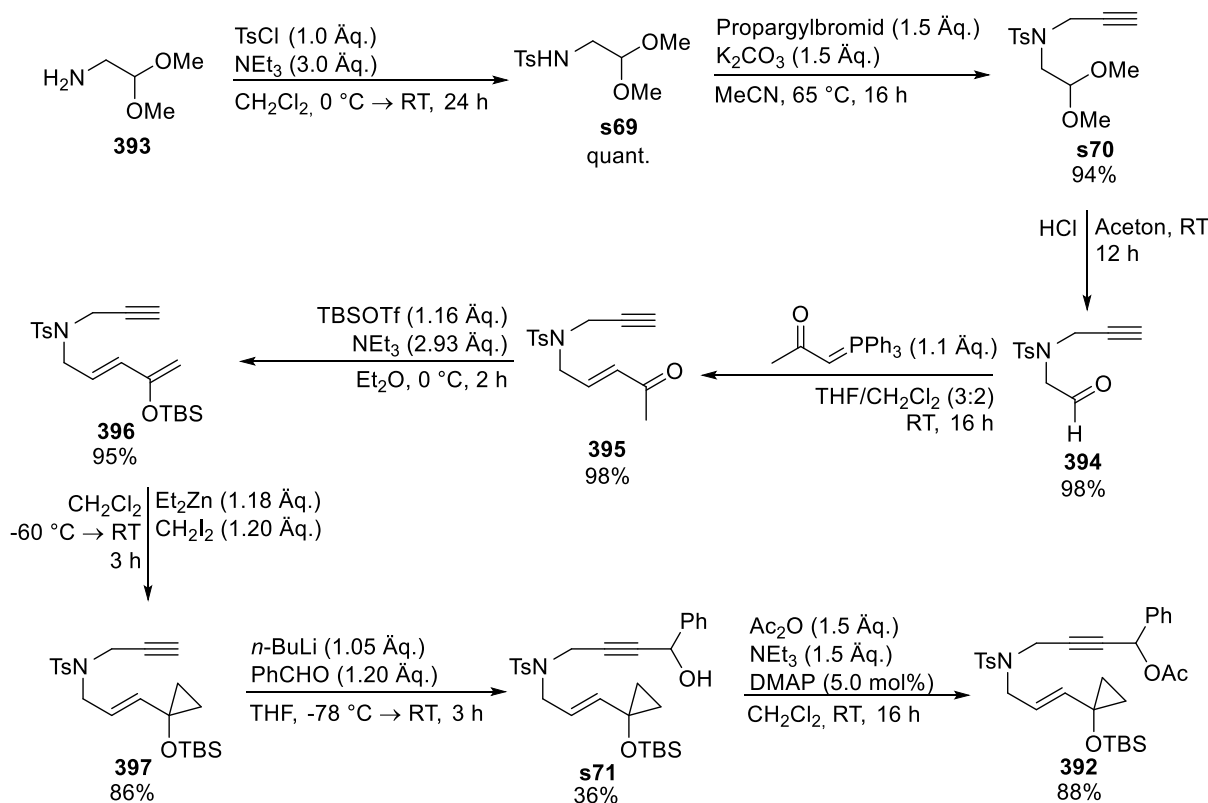


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **370** (2.04 g, 4.77 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (29.1 mg, 238  $\mu$ mol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.70 mL, 7.2 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (1.00 mL, 7.20 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **382** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 7:1) und zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) erhalten. Anmerkung: Trotz mehrfacher Aufreinigung per HPLC konnte die gewünschte Verbindung nicht vollständig von einer Verunreinigung (10% Verunreinigung im finalen Produkt) getrennt werden.

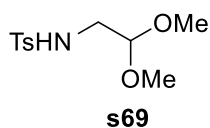
**Ausbeute:** 1.96 g (4.17 mmol, 87%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.44 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.27 – 7.17 (m, 4H), 7.04 – 6.96 (m, 2H), 6.15 (s, 1H), 5.26 – 5.17 (m, 2H), 4.20 – 4.15 (m, 2H), 3.78 – 3.68 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 0.58 – 0.46 (m, 4H) ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –112.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3045 (w), 2988 (w), 1740 (s), 1638 (w), 1602 (w), 1551 (w),

1426 (w), 1337 (m), 1149 (s), 1087 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 492.1621, gef.: 492.1616.

#### 8.4.1.18 Synthese von (*E*)-4-((*N*-(3-(1-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)cyclopropyl)allyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (**392**)



#### *N*-(2,2-Dimethoxyethyl)-4-methylbenzolsulfonamid (**s69**)

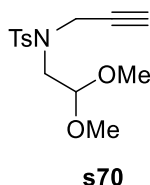


Abgewandelt von Lit.<sup>[178]</sup>: Zu einer Lösung von Amin **393** (1.64 mL, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (6.27 mL, 45.0 mmol, 3.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) wurde bei 0 °C Tosylchlorid (2.86 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und das Gemisch anschließend für 24 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (10 mL) und demin. H<sub>2</sub>O (20 mL) wurde die wässr. Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 30 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte Tosylamid **s69** ohne zusätzliche Aufreinigung.

**Ausbeute:** 3.89 g (15.0 mmol, 100%) als farbloser Feststoff. **R<sub>r</sub>-Wert:** 0.18 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.77 – 7.71 (m, 2H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 4.67 (s<sub>br</sub>,

1H), 4.33 (t,  $J = 5.5$  Hz, 1H), 3.33 (s, 6H), 3.04 (t,  $J = 5.5$  Hz, 2H), 2.43 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.6, 136.8, 129.8, 127.1, 120.6, 54.6, 44.6, 21.5 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3276 (m, br), 2937 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1383 (w), 1327 (m), 1157 (s), 1132 (m), 1087 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 282.0770, gef.: 282.0753.

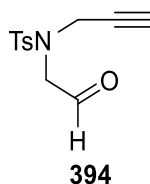
***N*-(2,2-Dimethoxyethyl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (s70)**



Nach **AAV 6** wurde **s69** (3.89 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.) mit Propargylbromid (80% in PhMe, 2.50 mL, 22.5 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3.11 g, 22.5 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Sulfonamid **s70** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 15:1  $\rightarrow$  7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 4.18 g (14.1 mmol, 94%) als farbloses Öl. **Rf-Wert:** 0.39 (PE/EtOAc – 3:1).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.77 – 7.71 (m, 2H), 7.30 – 7.27 (m, 2H), 4.56 (t,  $J = 5.5$  Hz, 1H), 4.27 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 3.41 (s, 6H), 3.27 (t,  $J = 5.5$  Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.00 (t,  $J = 2.3$  Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.6, 136.0, 129.5, 127.7, 104.3, 77.1, 73.6, 54.7, 47.5, 38.2, 21.5 ppm. IR (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3256 (m), 2942 (m), 2959 (m), 1737 (w), 1596 (m), 1448 (m), 1305 (s), 1290 (s), 1153 (s), 1088 (s), 1024 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 320.0932, gef.: 320.0933.

**4-Methyl-*N*-(2-oxoethyl)-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (394)**

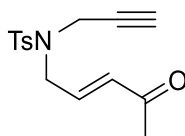


Abgewandelt von Lit.<sup>[179]</sup>: Zu einer Lösung von Tosylamid **s70** (7.43 g, 25.0 mmol, 1.00 Äq.) in Aceton (100 mL) wurde wässr. HCl-Lösung (6 M, 50 mL) getropft und das Reaktionsgemisch für 12 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 40$  mL) extrahiert. Die kombinierten org. Phasen wurden mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  (40 mL) und ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (30 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter

vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) lieferte Aldehyd **394**.

**Ausbeute:** 6.16 g (24.5 mmol, 98%) als farbloses Öl. **Rf-Wert:** 0.32 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.66 (s, 1H), 7.73 – 7.69 (m, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 4.17 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 3.95 (s, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.16 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 197.3, 144.4, 134.9, 129.9, 127.7, 76.1, 74.5, 55.8, 38.7, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3465 (w), 3279 (w), 1732 (m), 1597 (w), 1494 (w), 1436 (w), 1330 (s), 1155 (s), 1108 (w), 1089 (m), 1006 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S<sup>+</sup>: 252.0689, gef.: 252.0685.

**(*E*)-4-Methyl-*N*-(4-oxopent-2-en-1-yl)-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (**395**)**

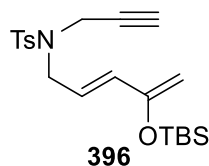


**395**

Abgewandelt von Lit.<sup>[180]</sup>: Zu einer Lösung von Aldehyd **394** (5.40 g, 21.5 mmol, 1.00 Äq.) in THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:2, 25 mL) wurde bei RT 1-(Triphenylphosphoranyliden)aceton (7.53 g, 23.7 mmol, 1.10 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde Keton **395** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) erhalten.

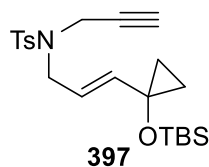
**Ausbeute:** 6.13 g (21.1 mmol, 98%) als gelbliches Öl. **Rf-Wert:** 0.25 (PE/EtOAc – 2:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.76 – 7.72 (m, 2H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 6.67 – 6.60 (m, 1H), 6.23 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 4.09 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 4.00 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.07 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 197.7, 144.0, 140.3, 135.6, 133.3, 129.7, 127.7, 76.1, 74.4, 47.5, 36.9, 27.2, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3273 (w), 2923 (w), 1699 (w), 1678 (m), 1634 (w), 1427 (w), 1331 (m), 1307 (w), 1253 (w), 1156 (s), 1091 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>S<sup>+</sup>: 292.1002, gef.: 292.0985.



**(E)-N-(4-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)penta-2,4-dien-1-yl)-4-methyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (396)**

Abgewandelt von Lit.<sup>[180]</sup>: Zu einer Lösung von Keton **395** (2.33 g, 8.00 mmol, 1.00 Äq.) in Et<sub>2</sub>O (32 mL) wurde bei 0 °C NEt<sub>3</sub> (3.27 mL, 23.4 mmol, 2.93 Äq.) und TBSOTf (2.13 mL, 9.28 mmol, 1.16 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (20 mL) wurde die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 × 30 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc/NEt<sub>3</sub> – 10:1:1%) lieferte Silylenolether **396**.

**Ausbeute:** 3.07 g (7.57 mmol, 95%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.34 (PE/EtOAc – 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.60 – 7.56 (m, 2H), 7.16 – 7.11 (m, 2H), 5.89 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 5.70 – 5.61 (m, 1H), 4.15 (d, *J* = 13.5 Hz, 2H), 3.92 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 3.75 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.26 (s, 3H), 1.86 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H), 0.78 (s, 9H), 0.0 (s, 6H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 154.0, 143.5, 136.1, 133.0, 129.5, 126.8, 123.5, 96.5, 76.6, 73.7, 47.7, 35.9, 25.8, 21.5, 15.3, –4.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3272 (w), 2925 (w), 1679 (m), 1634 (w), 1494 (w), 1348 (m), 1106 (s), 1093 (m), 1018 (w) cm<sup>-1</sup>. **MS** (ESI, *m/z*): 292.10 [M-TBS+H]<sup>+</sup> (51), 314.09 [M-TBS+Na]<sup>+</sup> (100).

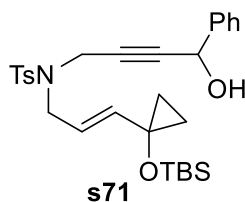
**(E)-N-(3-(1-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)cyclopropyl)allyl)-4-methyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (397)**

Abgewandelt von Lit.<sup>[180]</sup>: Zu einer Lösung von Et<sub>2</sub>Zn (1.0 M in Hexan, 5.90 mL, 5.90 mmol, 1.18 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (36 mL) wurde bei –60 °C CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (0.48 mL, 6.00 mmol, 1.20 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von Silylenolether **396** (2.03 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (12 mL) bei 60 °C zutropft und für 3 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (40 mL) wurde die wässr. Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 30 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen

über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) lieferte Silylenol-ether **397**.

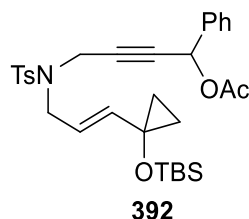
**Ausbeute:** 1.75 g (4.31 mmol, 86%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.41 (PE/EtOAc – 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.68 – 7.63 (m, 2H), 7.23 – 7.19 (m, 2H), 5.47 – 5.33 (m, 2H), 4.00 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 3.75 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.91 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 0.96 – 0.92 (m, 2H), 0.78 (s, 9H), 0.64 – 0.60 (m, 2H), 0.0 (s, 6H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.5, 141.2, 136.1, 129.5, 127.8, 119.4, 76.6, 73.6, 56.3, 47.8, 35.5, 25.8, 21.5, 17.9, 16.0, –3.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2954 (w), 2925 (w), 1668 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1477 (w), 1337 (w), 1321 (w), 1250 (m), 1160 (s), 1033 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub>SSiNa<sup>+</sup>: 442.1848, gef.: 442.1850.

**(*E*)-*N*-(3-(1-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)cyclopropyl)allyl)-*N*-(4-hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**s71**)**



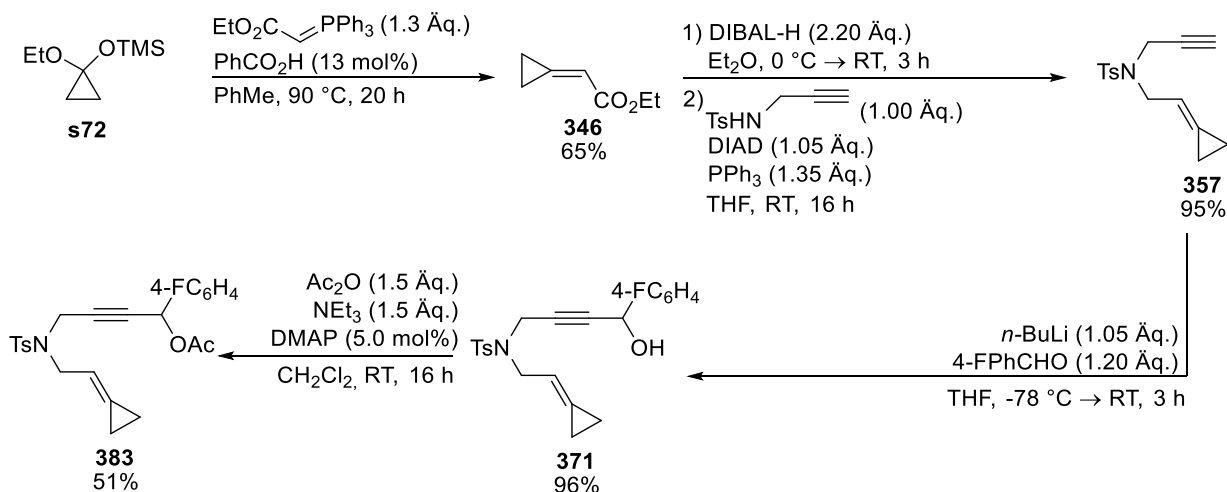
Nach **AAV 7** wurde Enin **397** (1.81 g, 4.31 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.81 mL, 4.53 mmol, 1.05 Äq.) und Benzaldehyd (0.53 mL, 5.2 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s71** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 8:1 → 4:1) erhalten.

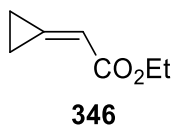
**Ausbeute:** 809 mg (1.54 mmol, 36%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.54 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.68 – 7.64 (m, 2H), 7.29 – 7.21 (m, 5H), 7.17 – 7.13 (m, 2H), 5.47 – 5.30 (m, 2H), 5.10 (s<sub>br</sub>, 1H), 4.16 – 4.06 (m, 2H), 3.80 – 3.69 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.81 (s<sub>br</sub>, 1H), 0.95 – 0.91 (m, 2H), 0.79 (s, 9H), 0.60 – 0.56 (m, 2H), 0.0 (s, 6H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.5, 141.2, 140.2, 136.2, 129.5, 128.6, 128.4, 127.9, 126.3, 119.5, 85.5, 79.6, 64.3, 56.3, 48.2, 36.0, 25.8, 21.5, 17.9, 16.0, –3.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3492 (w, br), 2954 (w), 2929 (w), 2887 (w), 1667 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1472 (w), 1346 (m), 1252 (m), 1157 (s), 1093 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>29</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>4</sub>SSiNa<sup>+</sup>: 548.2261, gef.: 548.2272.

**(E)-4-((N-(3-(1-((tert-Butyldimethylsilyl)oxy)cyclopropyl)allyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (392)**

Nach **AAV 8** wurde Alkohol **s71** (812 mg, 1.54 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (9.4 mg, 77  $\mu$ mol, 5.0 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.22 mL, 2.3 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.32 mL, 2.3 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **392** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 7:1) und zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

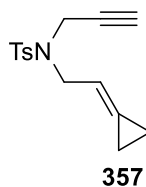
**Ausbeute:** 768 mg (1.35 mmol, 88%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.34 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.64 – 7.61 (m, 2H), 7.30 – 7.23 (m, 3H), 7.22 – 7.17 (m, 2H), 7.13 – 7.08 (m, 2H), 6.08 (s, 1H), 5.45 – 5.31 (m, 2H), 4.18 – 4.05 (m, 2H), 3.77 – 3.63 (m, 2H), 2.27 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 0.94 – 0.91 (m, 2H), 0.79 (s, 9H), 0.60 – 0.56 (m, 2H), 0.0 (s, 6H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.4, 143.4, 141.4, 136.6, 135.9, 129.5, 129.0, 128.6, 127.7, 127.5, 119.2, 82.3, 80.1, 65.2, 56.3, 47.9, 35.9, 25.8, 21.5, 21.0, 17.9, 16.0, –3.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2954 (w), 2929 (w), 2857 (w), 1740 (s), 1598 (w), 1495 (w), 1472 (w), 1349 (m), 1306 (w), 1223 (s), 1160 (s), 1093 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>31</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>5</sub>SSiNa<sup>+</sup>: 590.2367, gef.: 590.2335.

**8.4.1.19 Synthese von 4-((N-(2-Cyclopropylidenethyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat (383)**

**Ethyl-2-cyclopropylidenacetat (346)**

Analog zu Lit.<sup>[181]</sup>: Eine Lösung von Cyclopropan **s72** (4.02 mL, 20.0 mmol, 1.00 Äq.), Ethyl-(triphenylphosphoranyliden)acetat (9.06 g, 26.0 mmol, 1.30 Äq.) und Benzoesäure (317 mg, 2.60 mmol, 13.0 mol%) in PhMe (55 mL) wurde bei 90 °C für 20 h gerührt. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O – 20:1) lieferte Ester **346**.

**Ausbeute:** 1.63 g (12.9 mmol, 65%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.55 (*n*-Pentan/Et<sub>2</sub>O – 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.23 (s<sub>br</sub>, 1H), 4.21 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.49 – 1.42 (m, 2H), 1.30 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H), 1.26 – 1.23 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 166.2, 144.9, 111.0, 60.1, 14.3, 4.6, 2.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3479 (w, br), 2981 (w), 1712 (s), 1637 (w), 1578 (w), 1508 (w), 1449 (w), 1349 (w), 1223 (w), 1202 (m), 1161 (s) cm<sup>-1</sup>. **MS** (EI, *m/z*): 98 [M-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (100), 97 [M-Et]<sup>+</sup> (19), 81 [M-OEt]<sup>+</sup> (25).

***N*-(2-Cyclopropylideneethyl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (357)**

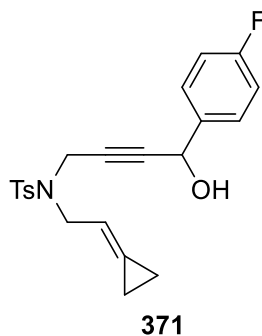
Nach **AAV 3** wurde Ester **346** (1.51 g, 12.0 mmol, 1.00 Äq.) mit DIBAL-H (1 M in Hexan, 26.4 mL, 26.4 mmol, 2.20 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s73** ohne zusätzliche Aufreinigung in der folgenden Reaktion eingesetzt.

Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (2.51 g, 12.0 mmol, 1.00 Äq.) mit dem zuvor hergestellten Alkohol, PPh<sub>3</sub> (4.25 g, 16.2 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (2.47 mL, 12.6 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **357** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) isoliert.

**Ausbeute:** 3.14 g (11.4 mmol, 95%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.48 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.77 – 7.71 (m, 2H), 7.32 – 7.27 (m, 2H), 5.73 – 5.66 (m, 1H), 4.08 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 3.98 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.43 (s, 3H), 1.98 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H), 1.09 (s<sub>br</sub>, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.5, 136.3, 129.5, 128.9, 127.8, 111.9,

76.9, 73.3, 47.8, 35.7, 21.6, 2.7, 2.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3278 (w), 2982 (w), 2924 (w), 1732 (w), 1597 (w), 1332 (s), 1306 (m), 1156 (s), 1090 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}^+$ : 276.1053, gef.: 276.1055.

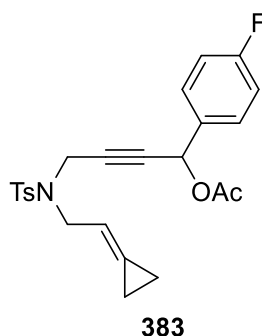
***N*-(2-Cyclopropylidenethyl)-*N*-(4-(4-fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (371)**



Nach **AAV 7** wurde Enin **357** (1.10 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.68 mL, 4.20 mmol, 1.05 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.51 mL, 4.8 mmol, 1.2 Äq.) umgesetzt und Alkohol **371** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 4:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.53 g (3.83 mmol, 96%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.27 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.75 – 7.71 (m, 2H), 7.31 – 7.18 (m, 4H), 7.03 – 6.97 (m, 2H), 5.74 – 5.67 (m, 1H), 5.18 – 5.13 (m, 1H), 4.15 (s, 2H), 4.00 – 3.93 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.90 (s<sub>br</sub>, 1H), 1.11 – 1.05 (m, 2H), 1.00 – 0.95 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  162.7 (d,  $J = 247$  Hz), 143.7, 136.5, 136.1 (d,  $J = 3.1$  Hz), 129.6, 129.0, 128.4 (d,  $J = 8.3$  Hz), 128.0, 115.5 (d,  $J = 21.7$  Hz), 112.0, 85.0, 80.2, 63.7, 48.2, 36.1, 21.6, 2.8, 2.0 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –113.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3485 (w, br), 3058 (w), 2227 (w), 1650 (w), 1599 (w), 1507 (m), 1331 (m), 1222 (m), 1158 (w), 1155 (s), 1118 (w), 1092 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{FNO}_3\text{S}^+$ : 400.1377, gef.: 400.1354.

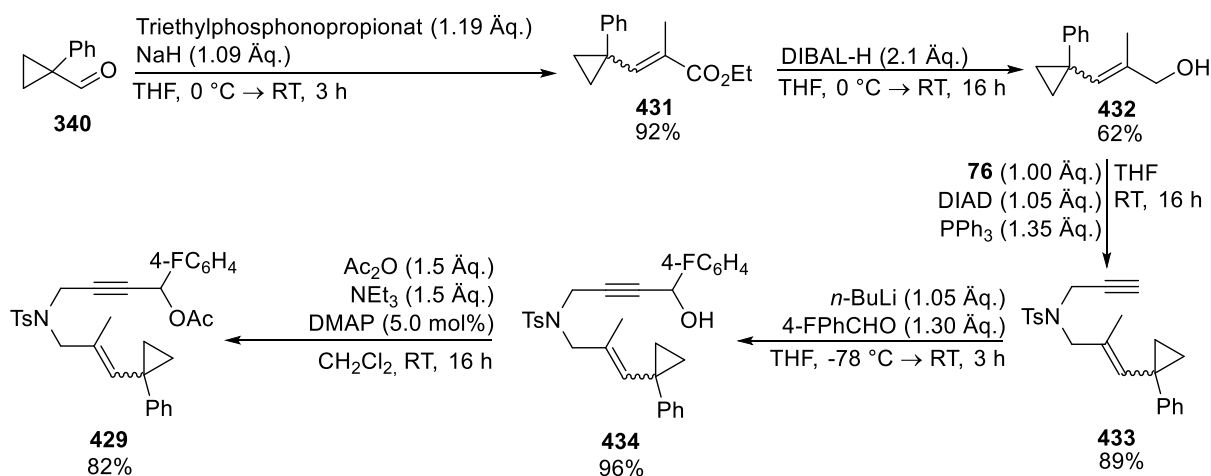
**4-((*N*-(2-Cyclopropylidenethyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-fluorphenyl)but-2-in-1-ylacetat (383)**

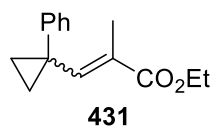


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **371** (1.53 g, 3.83 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (23.4 mg, 192  $\mu$ mol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.54 mL, 5.8 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.80 mL, 5.8 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **383** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) sowie zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 862 mg (1.95 mmol, 51%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.26 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.73 – 7.69 (m, 2H), 7.27 – 7.22 (m, 2H), 7.21 – 7.16 (m, 2H), 7.04 – 6.98 (m, 2H), 6.16 (s, 1H), 5.72 – 5.69 (m, 1H), 4.24 – 4.11 (m, 2H), 4.00 – 3.88 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.11 – 1.05 (m, 2H), 1.00 – 0.95 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.6, 161.1 (d,  $J = 248$  Hz), 143.6, 136.4, 132.8 (d,  $J = 3.2$  Hz), 129.4 (d,  $J = 8.4$  Hz), 129.7, 129.1, 128.0, 115.7 (d,  $J = 21.7$  Hz), 112.0, 81.8, 80.9, 64.8, 48.3, 36.2, 21.7, 21.1, 2.8, 2.0 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –112.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2983 (w), 2926 (w), 1741 (s), 1605 (w), 1509 (m), 1424 (w), 1369 (m), 1347 (w), 1221 (s), 1159 (s), 1096 (m), 1016 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>FNO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 464.1302, gef.: 464.1298.

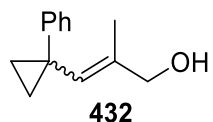
#### 8.4.1.20 Synthese von (*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)-but-2-en-1-yl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat (**429**)



**Ethyl-3-(1-phenylcyclopropyl)but-2-enoat (431)**

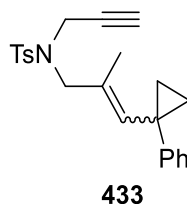
Nach **AAV 5** wurde Aldehyd **340** (1.75 g, 12.0 mmol, 1.00 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 523 mg, 14.3 mmol, 1.09 Äq.) und Triethylphosphonopropionat (3.06 mL, 14.3 mmol, 1.19 Äq.) umgesetzt und Ester **431** als Gemisch von Diastereomeren (*E/Z* = 3.4 : 1.0) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) isoliert. Anmerkung: Es werden nur die NMR-Daten des Hauptisomers angegeben.

**Ausbeute:** 2.55 g (11.0 mmol, 92%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.55 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.30 – 7.12 (m, 5H), 6.91 (s, 1H), 4.19 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.72 (d, *J* = 1.1 Hz, 3H), 1.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.25 – 1.22 (m, 2H), 1.12 – 1.08 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 168.6, 144.6, 139.6, 131.1, 128.4, 127.1, 126.0, 60.6, 24.4, 20.7, 17.5, 14.3, 13.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2981 (w), 1706 (s), 1640 (w), 1602 (w), 1495 (w), 1367 (m), 1258 (s), 1242 (s), 1121 (s), 1101 (m), 1026 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, *m/z*): ber. für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 253.1199, gef.: 253.1198.

**3-(1-Phenylcyclopropyl)but-2-en-1-ol (432)**

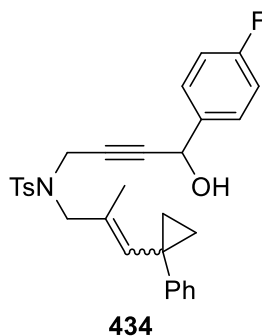
Nach **AAV 3** wurde Ester **431** (2.53 g, 11.0 mmol, 1.00 Äq.) mit DIBAL-H (1 M in Hexan, 23.2 mL, 23.2 mmol, 2.10 Äq.) umgesetzt und Alkohol **432** als Gemisch von Diastereomeren (*E/Z* = 13.2 : 1.00) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 3:1) isoliert. Anmerkung: Es werden nur die NMR-Daten des Hauptisomers angegeben.

**Ausbeute:** 1.28 g (6.80 mmol, 62%) als farblose Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.28 – 7.22 (m, 2H), 7.21 – 7.17 (m, 2H), 7.16 – 7.10 (m, 1H), 5.80 (s, 1H), 4.04 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H), 1.68 (s, 3H), 1.41 (s<sub>br</sub>, 1H), 1.15 – 1.11 (m, 2H), 1.02 – 0.98 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 145.3, 139.6, 128.8, 128.2, 126.3, 125.3, 68.5, 22.9, 17.7, 15.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3307 (m, br), 1600 (w), 1494 (m), 1444 (m), 1426 (w), 1308 (w), 1307 (w), 1009 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (EI, *m/z*): ber. für C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sup>+</sup>: 187.1117, gef.: 187.1106.

**4-Methyl-*N*-(2-methyl-3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)-*N*-(prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid (433)**

Nach **AAV 1** wurde Tosylamid **76** (1.42 g, 6.80 mmol, 1.00 Äq.) mit Alkohol **432** (1.28 g, 6.80 mmol, 1.00 Äq.), PPh<sub>3</sub> (2.41 g, 9.18 mmol, 1.35 Äq.) und DIAD (1.40 mL, 7.14 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und Enin **433** als Gemisch von Diastereomeren (*E/Z* = 14 : 1.0) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1) isoliert. Anmerkung: Es werden nur die NMR-Daten des Hauptisomers angegeben.

**Ausbeute:** 2.30 g (6.06 mmol, 89%) als gelbliches Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.31 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.73 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.31 – 7.21 (m, 4H), 7.17 – 7.09 (m, 3H), 5.58 (s, 1H), 3.99 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.72 (s, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.97 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 1.66 (s, 3H), 1.15 – 1.12 (m, 2H), 0.98 – 0.94 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.8, 143.5, 136.1, 134.9, 134.0, 130.0, 128.3, 127.8, 126.2, 125.5, 76.5, 73.7, 54.1, 35.5, 23.2, 21.5, 17.6, 15.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3282 (w), 2919 (w), 1599 (w), 1494 (w), 1444 (w), 1346 (s), 1329 (s), 1251 (w), 1158 (s), 1119 (m), 1094 (m), 1021 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 402.1498, gef.: 402.1504.

***N*-(4-(4-Fluorphenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methyl-*N*-(2-methyl-3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)benzolsulfonamid (434)**

Nach **AAV 7** wurde Enin **433** (1.52 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.68 mL, 4.20 mmol, 1.05 Äq.) und 4-Fluorbenzaldehyd (0.56 mL, 5.2 mmol, 1.3 Äq.) umgesetzt und Alkohol **434** als Gemisch von Diastereomeren (*E/Z* = 11.3 : 1.00) nach

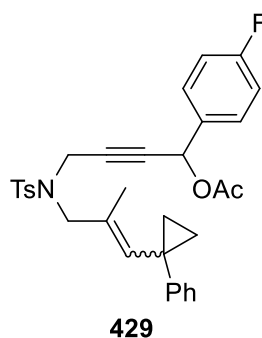


säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 8:1 → 4:1) erhalten. Anmerkung: Es werden nur die NMR-Daten des Hauptisomers angegeben.

**Ausbeute:** 1.93 g (3.83 mmol, 96%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.69 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.27 – 7.10 (m, 9H), 7.03 – 6.97 (m, 2H), 6.13 (s, 1H), 5.70 (s, 1H), 4.15 – 4.03 (m, 2H), 3.72 – 3.62 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.14 – 1.10 (m, 2H), 0.94 – 0.90 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.7 (d, *J* = 247 Hz), 144.7, 143.6, 136.2, 136.0 (d, *J* = 3.3 Hz), 134.1, 133.9, 133.6, 129.4, 128.3, 128.2 (d, *J* = 8.4 Hz), 127.9, 126.2, 125.5, 115.4 (d, *J* = 21.3 Hz), 85.3, 79.7, 63.5, 54.3, 35.7, 23.3, 21.5, 17.6, 15.3 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –113.5 (*E*-Isomer), –113.7 (*Z*-Isomer) ppm.

**IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3488 (m, br), 2921 (w), 1601 (w), 1507 (m), 1444 (w), 1345 (m), 1327 (m), 1222 (m), 1155 (s), 1094 (m), 1016 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>FNO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 526.1823, gef.: 526.1823.

**1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-(2-methyl-3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat (429)**

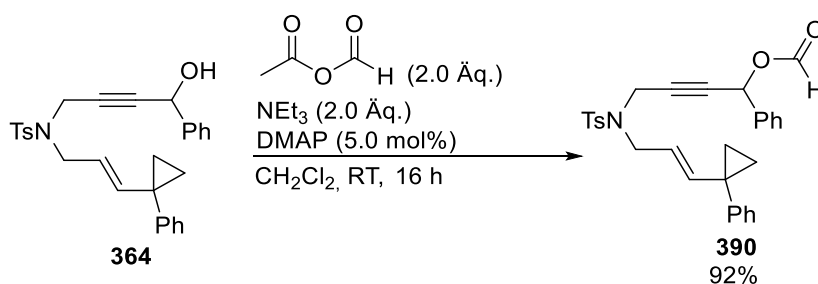


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **434** (1.93 g, 3.83 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (23.4 mg, 192 μmol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.56 mL, 5.8 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.80 mL, 5.8 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **429** als Gemisch von Diastereomeren (*E/Z* = 11 : 1.0) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 7:1) und zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) erhalten. Anmerkung: Es werden nur die NMR-Daten des Hauptisomers angegeben.

**Ausbeute:** 1.72 g (3.15 mmol, 82%) als gelbliches Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.56 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.69 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.26 – 7.10 (m, 9H), 7.02 – 6.97 (m, 2H), 6.16 (s, 1H), 5.70 (s, 1H), 4.14 – 4.03 (m, 2H), 3.79 – 3.63 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.06 – 1.01 (m, 2H), 0.92 – 0.88 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,

CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.4, 163.0 (d,  $J = 248$  Hz), 144.7, 143.5, 135.9, 134.3, 133.8, 132.5 (d,  $J = 3.0$  Hz), 129.5 (d,  $J = 8.8$  Hz), 129.4, 128.3, 127.8, 126.1, 125.5, 115.6 (d,  $J = 21.9$  Hz), 82.2, 80.3, 64.5, 54.2, 35.8, 23.2, 21.5, 20.9, 17.6, 15.3 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -112.2 (*E*-Isomer), -112.3 (*Z*-Isomer) ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2921 (w), 1734 (s), 1602 (w), 1509 (m), 1495 (w), 1348 (s), 1331 (m), 1220 (s), 1158 (s), 1095 (m), 1014 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>FNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 568.1928, gef.: 568.1928.

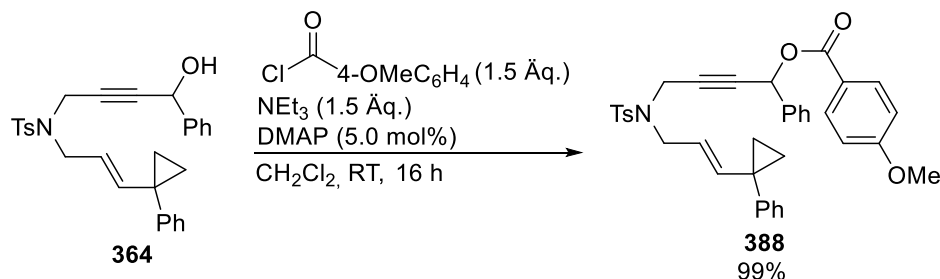
#### 8.4.1.21 Synthese von (*E*)-4-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylformiat (**390**)



Nach **AAV 8** wurde Alkohol **364** (472 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (6.1 mg, 50  $\mu$ mol, 5.00 mol%), Essigsäureameisensäureanhydrid (176 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.28 mL, 2.0 mmol, 2.0 Äq.) umgesetzt und Formiat **390** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1  $\rightarrow$  7:1) und zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 457 mg (915  $\mu$ mol, 92%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.97 (s, 1H), 7.67 – 7.63 (m, 2H), 7.38 – 7.31 (m, 3H), 7.30 – 7.24 (m, 4H), 7.22 – 7.19 (m, 3H), 7.18 – 7.15 (m, 2H), 6.25 (s, 1H), 5.49 (d,  $J = 15.0$  Hz, 1H), 4.93 – 4.85 (m, 1H), 4.19 – 4.07 (m, 2H), 3.77 – 3.64 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.09 – 1.05 (m, 2H), 0.91 – 0.87 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  159.3, 144.0, 143.4, 142.7, 135.9, 129.6, 129.5, 129.3, 128.7, 128.3, 127.7, 127.6, 126.6, 120.9, 81.5, 80.9, 64.8, 48.4, 35.9, 27.7, 21.5, 14.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3030 (w), 1724 (s), 1658 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1347 (s), 1306 (w), 1155 (s), 1092 (s), 1056 (w), 1025 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 522.1710, gef.: 522.1713.

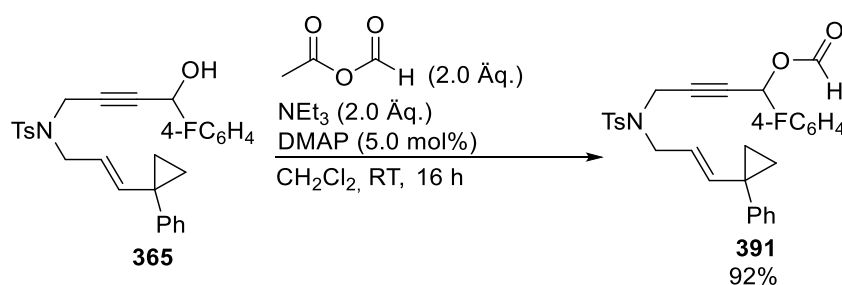
#### 8.4.1.22 Synthese von (*E*)-4-((4-Methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-yl 4-methoxybenzoat (**388**)



Nach **AAV 8** wurde Alkohol **364** (472 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (6.1 mg, 50 µmol, 5.00 mol%), 4-Methoxybenzoylchlorid (0.20 mL, 1.5 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.21 mL, 1.5 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Benzoat **388** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 7:1) und zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 593 mg (980 µmol, 98%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.99 – 7.95 (m, 2H), 7.63 – 7.59 (m, 2H), 7.37 – 7.31 (m, 5H), 7.28 – 7.22 (m, 2H), 7.22 – 7.16 (m, 3H), 7.11 – 7.07 (m, 2H), 6.93 – 6.89 (m, 2H), 6.36 (s, 1H), 5.48 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 4.91 – 4.82 (m, 1H), 4.20 – 4.08 (m, 2H), 3.85 (s, 3H), 3.77 – 3.66 (m, 2H), 2.26 (s, 3H), 1.04 – 0.98 (m, 2H), 0.87 – 0.78 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.9, 163.8, 144.0, 143.4, 142.7, 136.8, 135.8, 131.9, 129.6, 129.5, 128.9, 128.6, 128.4, 128.3, 127.7, 127.4, 126.5, 121.9, 121.0, 113.8, 82.6, 80.2, 65.4, 55.5, 48.3, 36.0, 27.7, 21.5, 14.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3029 (w), 2932 (w), 1714 (m), 1605 (m), 1510 (w), 1422 (w), 1347 (w), 1327 (m), 1251 (s), 1161 (s), 1090 (s), 1027 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>37</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>5</sub>SN<sup>+</sup>: 628.2128, gef.: 628.2126.

#### 8.4.1.23 Synthese von (*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylformiat (**391**)

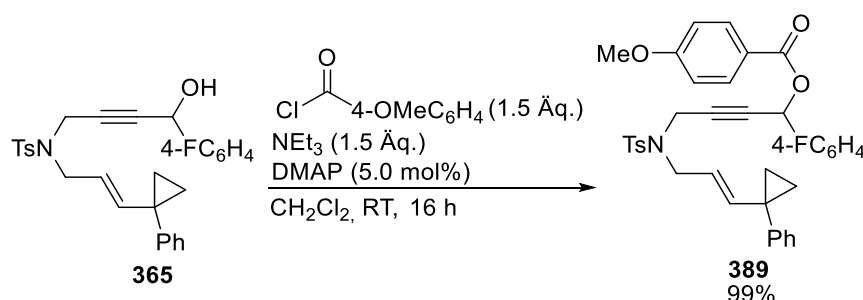


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **365** (588 mg, 1.20 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (7.3 mg, 60 µmol, 5.00 mol%), Essigsäureameisensäureanhydrid (211 mg, 2.40 mmol, 2.00 Äq.) und

NEt<sub>3</sub> (0.33 mL, 2.4 mmol, 2.0 Äq.) umgesetzt und Formiat **391** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 7:1) und zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 570 mg (1.10 mmol, 92%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.38 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.00 (s, 1H), 7.67 – 7.63 (m, 2H), 7.31 – 7.14 (m, 9H), 7.04 – 6.98 (m, 2H), 6.23 (s, 1H), 5.51 (d, *J* = 15.0 Hz, 1H), 4.93 – 4.85 (m, 1H), 4.19 – 4.07 (m, 2H), 3.77 – 3.64 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.09 – 1.05 (m, 2H), 0.91 – 0.87 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 163.1 (d, *J* = 249 Hz), 159.2, 143.9, 143.4, 142.7, 135.9, 131.8 (d, *J* = 3.4 Hz), 129.6 (d, *J* = 8.1 Hz), 129.6, 129.5, 128.3, 127.7, 126.6, 120.9, 115.6 (d, *J* = 21.8 Hz), 81.2, 81.2, 64.1, 48.4, 35.8, 29.7, 27.7, 21.5, 14.9 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –111.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2925 (w), 1728 (s), 1604 (w), 1510 (m), 1349 (m), 1306 (w), 1227 (w), 1160 (s), 1094 (w), 1025 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>FNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 540.1615, gef.: 540.1614.

#### 8.4.1.24 Synthese von (*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)-allyl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-yl 4-methoxybenzoat (**389**)

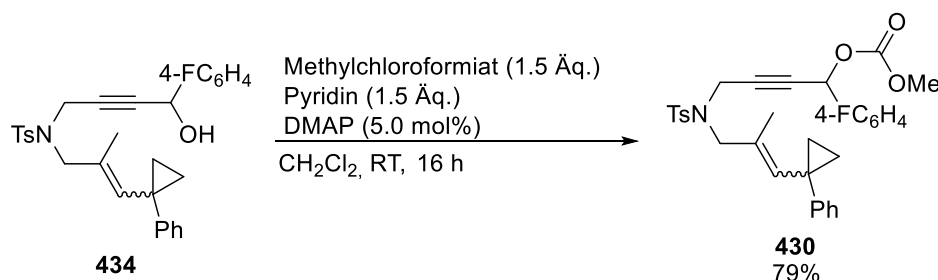


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **365** (979 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (12.2 mg, 100 µmol, 5.00 mol%), 4-Methoxybenzoylchlorid (0.41 mL, 3.0 mmol, 1.5 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (0.42 mL, 3.0 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Benzoat **389** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 7:1) und zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.24 g (1.98 mmol, 99%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.29 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.97 – 7.95 (m, 2H), 7.66 – 7.62 (m, 2H), 7.33 – 7.29 (m, 2H), 7.28 – 7.23 (m, 2H), 7.21 – 7.17 (m, 3H), 7.13 – 7.10 (m, 2H), 7.04 – 6.99 (m, 2H), 6.93 – 6.89 (m, 2H), 6.35 (s, 1H), 5.49 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 4.90 – 4.83 (m, 1H), 4.19 – 4.08 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.77 – 3.66 (m, 2H), 2.28 (s, 3H), 1.05 – 1.00 (m, 2H), 0.86 – 0.80 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.8, 163.8, 163.9 (d, *J* = 248 Hz), 144.0, 143.4,

142.6, 135.8, 132.7 (d,  $J = 3.6$  Hz), 131.9, 129.6, 129.4 (d,  $J = 8.4$  Hz), 129.4, 128.3, 127.7, 126.5, 121.7, 120.9, 115.5 (d,  $J = 22.0$  Hz), 113.8, 82.2, 80.4, 64.7, 55.5, 48.3, 35.9, 27.7, 21.5, 14.9 ppm.  **$^{19}\text{F}$ -NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -112.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2924 (w), 1714 (s), 1604 (s), 1509 (s), 1447 (w), 1347 (m), 1328 (m), 1251 (s), 1226 (m), 1158 (s), 1088 (s), 1025 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{FNO}_5\text{SNa}^+$ : 646.2034, gef.: 646.2020.

#### 8.4.1.25 Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)-4-((4-methyl-*N*-(3-(1-phenylcyclopropyl)but-2-en-1-yl)phenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylmethylcarbonat (**430**)

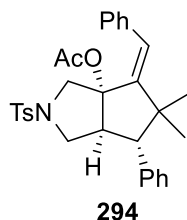


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **434** (997 mg, 1.98 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (12.1 mg, 98.5  $\mu\text{mol}$ , 5.00 mol%), Methylchloroformiat (0.23 mL, 2.9 mmol, 1.5 Äq.) und Pyridin (0.24 mL, 2.9 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Carbonat **430** als Gemisch von Diastereomeren ( $E/Z = 12 : 1.0$ ) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1  $\rightarrow$  7:1) und zusätzlicher Aufreinigung per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) erhalten. Anmerkung: Es werden nur die NMR-Daten des *E*-Isomers angegeben.

**Ausbeute:** 884 mg (1.57 mmol, 79%) als gelbliches Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.41 (PE/EtOAc – 4:1).  **$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.26 – 7.17 (m, 6H), 7.16 – 7.10 (m, 3H), 7.03 – 6.98 (m, 2H), 5.96 (s, 1H), 5.68 (s, 1H), 4.16 – 4.01 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.73 – 3.61 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.14 – 1.09 (m, 2H), 0.94 – 0.90 (m, 2H) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.2 (d,  $J = 249$  Hz), 154.6, 144.7, 143.6, 135.8, 134.3, 133.7, 132.9 (d,  $J = 3.0$  Hz), 129.6 (d,  $J = 8.0$  Hz), 129.5, 128.3, 127.7, 126.2, 125.5, 115.6 (d,  $J = 21.9$  Hz), 81.5, 81.4, 68.5, 55.1, 54.2, 35.7, 23.2, 21.5, 17.6, 15.3 ppm.  **$^{19}\text{F}$ -NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -111.8 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3002 (w), 2920 (w), 1748 (s), 1602 (w), 1510 (m), 1441 (w), 1348 (m), 1329 (m), 1253 (s), 1226 (s), 1158 (s), 1095 (m), 1018 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{FNO}_5\text{SNa}^+$ : 584.1877, gef.: 584.1849.

## 8.4.2 Untersuchung des Substratspektrums

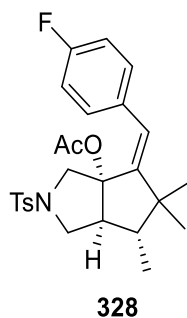
### 8.4.2.1 Synthese von 4-((Z)-Benzyliden)-5,5-dimethyl-6-phenyl-2-tosylhexahydro-cyclopenta[*c*]pyrrol-3a(1*H*)-ylacetat (**294**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **293** (103 mg, 200  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (14.5 mg, 20.0  $\mu$ mol, 10.0 mol%) umgesetzt und Azabicyclooctan **294** als reines Diastereomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 40 mg (78  $\mu$ mol, 39%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.44 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.69 – 7.65 (m, 2H), 7.37 – 7.22 (m, 8H), 7.19 – 7.13 (m, 2H), 6.94 – 6.90 (m, 2H), 6.44 (s, 1H), 3.93 (d,  $J = 11.4$  Hz, 1H), 3.73 – 3.64 (m, 2H), 3.41 – 3.36 (m, 1H), 3.16 (d,  $J = 10.3$  Hz, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.18 (d,  $J = 12.8$  Hz, 1H), 1.31 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 0.96 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.9, 149.1, 143.5, 136.6, 136.3, 133.8, 129.7, 129.5, 128.4, 128.0, 128.0, 127.6, 127.2, 127.1, 124.9, 92.0, 59.3, 56.8, 49.7, 49.1, 46.7, 29.4, 26.7, 21.5, 20.7 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3029 (w), 2959 (w), 1741 (s), 1598 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1347 (m), 1289 (w), 1227 (s), 1155 (s), 1104 (m), 1031 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 538.2023, gef.: 538.2032.

### 8.4.2.2 Synthese von 4-((Z)-4-Fluorbenzyliden)-5,5,6-trimethyl-2-tosylhexahydro-cyclopenta[*c*]pyrrol-3a(1*H*)-ylacetat (**328**)

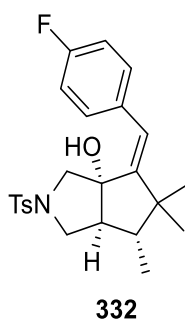


Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **322** (94.3 mg, 200  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (14.5 mg, 20.0  $\mu$ mol, 10.0 mol%) umgesetzt und

Azabicyclooctan **328** als reines Diastereomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 19 mg (40  $\mu\text{mol}$ , 20%) als gelbliches Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.45 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.66 – 7.61 (m, 2H), 7.27 – 7.22 (m, 2H), 7.07 – 7.00 (m, 2H), 6.97 – 6.88 (m, 2H), 6.26 (s, 1H), 3.64 (d,  $J = 11.5$  Hz, 1H), 3.42 (d,  $J = 11.5$  Hz, 1H), 3.33 – 3.26 (m, 2H), 2.75 – 2.68 (m, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.18 (d,  $J = 12.8$  Hz, 1H), 1.25 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 0.96 (s, 3H), 0.75 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  168.5, 161.9 (d,  $J = 248$  Hz), 150.4, 143.6, 133.7, 132.4 (d,  $J = 3.1$  Hz), 129.9 (d,  $J = 8.3$  Hz), 129.5, 127.5, 123.3, 114.8 (d,  $J = 21.0$  Hz), 92.4, 58.7, 52.2, 49.6, 45.5, 44.5, 28.7, 25.2, 21.5, 20.8, 11.9 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –115.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2960 (w), 2874 (w), 1740 (s), 1599 (w), 1507 (m), 1464 (w), 1346 (m), 1220 (s), 1156 (s), 1110 (m), 1015 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>FNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 494.1772, gef.: 494.1766.

#### 8.4.2.3 Synthese von 4-((Z)-4-Fluorbenzyliden)-5,5,6-trimethyl-2-tosylhexahydrocyclopenta[*c*]pyrrol-3a(1*H*)-ol (**332**)

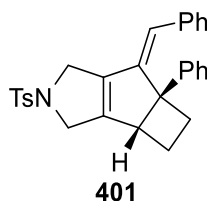


Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **322** (94.3 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (14.5 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Azabicyclooctan **332** als reines Diastereomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 16 mg (39  $\mu\text{mol}$ , 19%) als gelbliches Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.20 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.59 – 7.54 (m, 2H), 7.38 – 7.32 (m, 2H), 7.27 – 7.22 (m, 2H), 6.99 – 6.92 (m, 2H), 6.28 (s, 1H), 3.36 (d,  $J = 10.9$  Hz, 1H), 3.23 – 3.16 (m, 2H), 3.11 (d,  $J = 10.9$  Hz, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.10 – 2.03 (m, 1H), 1.83 (s, 1H), 1.18 – 1.09 (m, 1H), 1.00 (s, 3H), 0.93 (s, 3H), 0.81 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  162.0 (d,  $J = 247$  Hz), 155.0, 143.6, 132.9, 132.3 (d,  $J = 4.1$  Hz), 130.7 (d,  $J = 8.0$  Hz), 129.6, 127.7, 123.8, 115.4 (d,  $J = 21.9$  Hz), 86.8, 59.8, 57.9, 49.8, 46.5, 44.8, 26.6, 24.5, 21.5, 12.1

ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -114.4 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3488 (m, br), 2961 (w), 2871 (w), 1599 (w), 1508 (m), 1461 (w), 1388 (w), 1340 (m), 1260 (w), 1158 (s), 1090 (s), 1014 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{FNO}_3\text{SNa}^+$ : 452.1666, gef.: 452.1673.

#### 8.4.2.4 Synthese von (*E*)-6-Benzyliden-5a-phenyl-2-tosyl-1,2,3,3b,4,5,5a,6-octahydro-cyclobuta[3,4]cyclopenta[1,2-*c*]pyrrol (401)



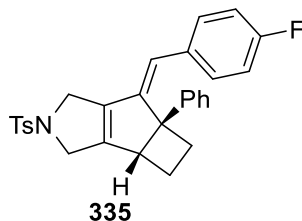
Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **377** (257 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA}$ q.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und **401** als reines Diastereomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 4:1) isoliert.

**Ausbeute:** 159 mg (350  $\mu\text{mol}$ , 70%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.48 (PE/EtOAc – 3:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.81 – 7.77 (m, 2H), 7.38 – 7.35 (m, 2H), 7.32 – 7.29 (m, 2H), 7.19 – 7.14 (m, 2H), 7.10 – 7.04 (m, 1H), 7.03 – 6.96 (m, 3H), 6.93 – 6.89 (m, 2H), 6.14 (s, 1H), 4.38 – 4.28 (m, 2H), 4.26 – 4.19 (m, 1H), 4.12 – 4.06 (m, 1H), 3.19 – 3.11 (m, 1H), 3.06 – 3.01 (m, 1H), 2.57 – 2.45 (m, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.91 – 1.83 (m, 1H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  148.7, 147.0, 146.6, 143.5, 142.9, 135.6, 134.8, 129.9, 128.4, 128.3, 127.8, 127.4, 126.5, 126.1, 125.4, 120.5, 60.7, 51.5, 51.5, 50.0, 30.3, 22.2, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3024 (w), 2941 (w), 2252 (w), 1702 (w), 1597 (w), 1493 (w), 1446 (w), 1343 (m), 1306 (w), 1160 (s), 1095 (m), 1051 (m), 1018 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 476.1655, gef.: 476.1651.

**Kristallstruktur:** Die Kristallstruktur der Verbindung **401** wurde dem “*Cambridge Crystallographic Data Centre*” ([www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)) unter der CCDC-Nummer 1961122 hinterlegt.



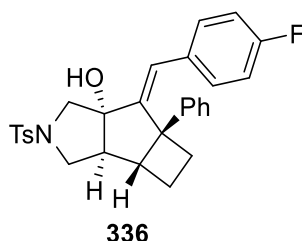
#### 8.4.2.5 Synthese von (*E*)-6-(4-Fluorbenzyliden)-5a-phenyl-2-tosyl-1,2,3,3b,4,5,5a,6-octahydrocyclobuta[3,4]cyclopenta[1,2-*c*]pyrrol (**335**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **333** (265 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und **335** als reines Diastereomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1  $\rightarrow$  4:1) isoliert.

**Ausbeute:** 184 mg (390  $\mu\text{mol}$ , 78%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.48 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.81 – 7.77 (m, 2H), 7.38 – 7.32 (m, 2H), 7.26 – 7.23 (m, 2H), 7.19 – 7.14 (m, 2H), 7.10 – 7.04 (m, 1H), 6.88 – 6.82 (m, 2H), 6.71 – 6.65 (m, 2H), 6.09 (s, 1H), 4.38 – 4.18 (m, 3H), 4.14 – 4.04 (m, 1H), 3.18 – 3.08 (m, 1H), 3.07 – 2.99 (m, 1H), 2.54 – 2.46 (m, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.92 – 1.81 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  161.4 (d,  $J = 247$  Hz), 148.7, 146.8, 146.4 (d,  $J = 2.4$  Hz), 143.6, 143.6, 134.8, 131.9 (d,  $J = 2.9$  Hz), 129.9, 129.9 (d,  $J = 8.1$  Hz), 128.4, 127.4, 126.2, 125.3, 119.2, 114.6 (d,  $J = 21.5$  Hz), 60.5, 51.5, 51.5, 49.9, 30.2, 22.2, 21.6 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –115.2 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3060 (w), 2940 (w), 1709 (w), 1598 (w), 1506 (m), 1446 (w), 1342 (m), 1225 (m), 1157 (s), 1097 (m), 1051 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{FNO}_2\text{S}^+$ : 472.1741, gef.: 472.1725.

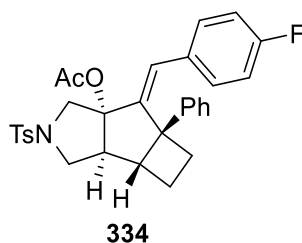
#### 8.4.2.6 Synthese von 6-((*E*)-4-Fluorbenzylidene)-5a-phenyl-2-tosyloctahydrocyclobuta[3,4]cyclopenta[1,2-*c*]pyrrol-6a(1*H*)-ol (**336**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **333** (265 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und **336** als reines Diastereomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1  $\rightarrow$  4:1) isoliert.

**Ausbeute:** 20 mg (40  $\mu\text{mol}$ , 8%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.15 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.49 – 7.42 (m, 2H), 7.24 – 7.16 (m, 5H), 7.10 – 7.04 (m, 2H), 7.00 – 6.94 (m, 2H), 6.80 (s, 1H), 6.83 – 6.76 (m, 2H), 3.71 – 3.65 (m, 1H), 3.37 (d,  $J$  = 11.6 Hz, 1H), 3.08 (d,  $J$  = 11.6 Hz, 1H), 2.95 (dd,  $J$  = 10.2 Hz, 2.8 Hz, 1H), 2.67 – 2.58 (m, 1H), 2.48 – 2.39 (m, 3H), 2.37 (s, 3H), 1.95 – 1.88 (m, 1H), 1.60 (s<sub>br</sub>, 1H), 1.80 – 1.69 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  161.9 (d,  $J$  = 248 Hz), 147.9 (d,  $J$  = 2.6 Hz), 144.3, 143.3, 132.2, 131.4 (d,  $J$  = 8.2 Hz), 130.8 (d,  $J$  = 3.1 Hz), 129.5, 128.6, 127.5, 126.3, 125.7, 124.8, 115.0 (d,  $J$  = 21.4 Hz), 92.3, 59.0, 57.7, 54.0, 53.2, 50.7, 33.8, 24.2, 21.5 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –114.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3473 (m, br), 3053 (w), 3028 (w), 2867 (w), 1704 (w), 1599 (w), 1508 (w), 1446 (w), 1338 (m), 1225 (w), 1158 (s), 1088 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>FNO<sub>3</sub>S<sup>+</sup>: 490.1847, gef.: 490.1847.

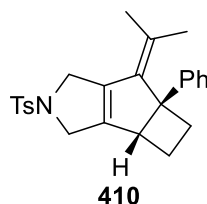
#### 8.4.2.7 Synthese von 6-((*E*)-4-Fluorbenzylidene)-5a-phenyl-2-tosyloctahydrocyclobuta[3,4]cyclopenta[1,2-*c*]pyrrol-6a(1*H*)-ylacetat (**334**)



Nach **AAV 12** wurde Eninacetat **333** (106 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup> (10.6 mg, 12.0  $\mu\text{mol}$ , 6.00 mol%) und [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (7.3 mg, 10  $\mu\text{mol}$ , 5.0 mol%) umgesetzt und **334** als reines Diastereomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 27 mg (52  $\mu\text{mol}$ , 26%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.56 – 7.52 (m, 2H), 7.19 – 7.07 (m, 7H), 6.86 – 6.79 (m, 2H), 6.77 – 6.68 (m, 2H), 6.52 (s, 1H), 3.73 (d,  $J$  = 11.5 Hz, 1H), 3.54 (dd,  $J$  = 9.9 Hz, 7.5 Hz, 1H), 3.48 (d,  $J$  = 11.5 Hz, 1H), 3.30 – 3.24 (m, 1H), 2.87 (dd,  $J$  = 9.9 Hz, 4.1 Hz, 1H), 2.82 – 2.66 (m, 2H), 2.46 – 2.39 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.09 – 2.00 (m, 5H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.6, 161.8 (d,  $J$  = 248 Hz), 145.3, 143.5, 132.4, 131.1 (d,  $J$  = 8.0 Hz), 130.9 (d,  $J$  = 2.8 Hz), 129.5, 128.4, 127.6, 126.1, 125.6, 125.1, 114.7 (d,  $J$  = 21.7 Hz), 98.2, 57.7, 54.7, 52.8, 52.2, 51.8, 31.9, 22.7, 22.1, 21.5 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –114.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2928 (w), 2858 (w), 1740 (m), 1599 (w), 1508 (m), 1347 (m), 1226 (s), 1160 (s), 1090 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>FNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 554.1772, gef.: 554.1765.

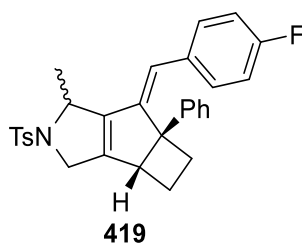
#### 8.4.2.8 Synthese von 5a-Phenyl-6-(propan-2-yliden)-2-tosyl-1,2,3,3b,4,5,5a,6-octahydrocyclobuta[3,4]cyclopenta[1,2-c]pyrrol (**410**)



Nach AAV **11** wurde Eninacetat **378** (233 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und **410** als reines Diastereomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1  $\rightarrow$  4:1) isoliert.

**Ausbeute:** 103 mg (255  $\mu\text{mol}$ , 51%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.79 – 7.75 (m, 2H), 7.36 – 7.32 (m, 2H), 7.31 – 7.22 (m, 4H), 7.18 – 7.13 (m, 1H), 4.50 – 4.39 (m, 2H), 4.14 – 4.06 (m, 1H), 4.03 – 3.95 (m, 1H), 3.02 – 2.98 (m, 1H), 2.87 – 2.80 (m, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.38 – 2.27 (m, 1H), 2.25 – 2.16 (m, 1H), 1.85 – 1.75 (m, 1H), 1.71 (s, 3H), 1.24 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  146.2, 146.1, 143.5, 143.4, 141.5, 135.0, 129.8, 128.3, 127.4, 125.6, 125.5, 123.7, 60.3, 52.6, 50.5, 49.8, 29.5, 23.2, 21.7, 21.5, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2980 (w), 2925 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1446 (w), 1345 (w), 1287 (w), 1162 (s), 1100 (m), 1064 (w), 1018 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{FNO}_2\text{SNa}^+$ : 428.1655, gef.: 428.1656.

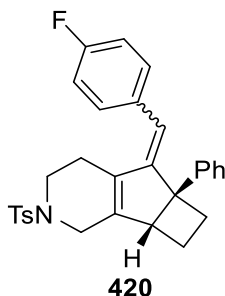
#### 8.4.2.9 Synthese von (E)-6-(4-Fluorbenzyliden)-1-methyl-5a-phenyl-2-tosyl-1,2,3,3b-4,5,5a,6-octahydrocyclobuta[3,4]cyclopenta[1,2-c]pyrrol (**419**)



Nach AAV **11** wurde Eninacetat **384** (233 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und **419** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren ( $dr = 1.4 : 1.0$ ) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1  $\rightarrow$  4:1) und zusätzlicher Aufreinigung an HPLC (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 228 mg (490  $\mu\text{mol}$ , 98%) als gelbliches Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.47 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.80 – 7.74 (m, 2H), 7.35 – 7.26 (m, 3H), 7.23 – 7.17 (m, 1.3H), 7.14 – 7.07 (m, 2.2H), 7.05 – 7.00 (m, 0.42H), 6.90 – 6.80 (m, 2.1H), 6.72 – 6.63 (m, 2H), 6.15 (s, 1H), 4.86 – 4.74 (m, 1H), 4.27 (dd,  $J = 11.5$  Hz, 4.3 Hz, 0.42H), 4.14 – 4.10 (m, 1.16H), 4.02 (d,  $J = 15.5$  Hz, 0.42H), 3.23 – 2.96 (m, 1.59H), 2.94 – 2.88 (m, 0.42H), 2.61 – 2.26 (m, 5.4H), 1.99 – 1.89 (m, 0.42H), 1.69 (d,  $J = 6.4$  Hz 1.26H), 1.67 (d,  $J = 6.4$  Hz 1.74H), 1.65 – 1.55 (m, 0.84H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  161.3 (d,  $J = 247$  Hz), 161.3 (d,  $J = 247$  Hz), 151.3, 150.6, 148.2, 147.8, 146.8, 146.1, 143.5, 143.4, 143.0, 142.5, 135.5, 135.5, 132.0 (d,  $J = 4.0$  Hz), 131.9 (d,  $J = 4.0$  Hz), 130.0, 129.9, 129.9 (d,  $J = 8.2$  Hz), 129.8, 129.8, 128.5, 128.2, 127.3, 126.2, 126.0, 125.3, 125.2, 119.2, 118.9, 114.8 (d,  $J = 21.4$  Hz), 114.5 (d,  $J = 21.4$  Hz), 60.7, 60.5, 59.1, 59.0, 51.1, 50.9, 50.9, 30.1, 29.9, 22.7, 22.0, 21.8, 21.8, 21.6 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –115.2, –115.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2938 (w), 2859 (w), 2255 (w), 1598 (m), 1506 (m), 1447 (m), 1341 (m), 1226 (m), 1157 (s), 1094 (m), 1015 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>FNO<sub>2</sub>SNa<sup>+</sup>: 508.1717, gef.: 508.1717.

#### 8.4.2.10 Synthese von 5-(4-Fluorbenzyliden)-5a-phenyl-2-tosyl-2,3,4,5,5a,6,7,7a-octa-hydro-1*H*-cyclobuta[4,5]cyclopenta[1,2-*c*]pyridin (**420**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **385** (274 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und **420** als Gemisch von Diastereomeren ( $Z/E = 1.3 : 1.0$ ) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 4:1) erhalten, welches per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) getrennt werden konnte.

**Ausbeute:** 167 mg (345  $\mu\text{mol}$ , 69%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.46 (PE/EtOAc – 5:1).

#### HPLC-Fraktion 1 (**Z-420**):

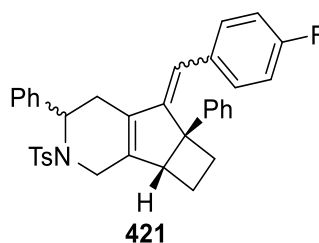
**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.73 – 7.69 (m, 2H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 7.24 – 7.22 (m, 2H), 7.17 – 7.13 (m, 2H), 7.07 – 7.04 (m, 1H), 6.91 – 6.87 (m, 2H), 6.70 – 6.66 (m, 2H),

6.19 (s, 1H), 3.91 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 3.61 – 3.57 (m, 1H), 3.53 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 3.16 – 3.10 (m, 2H), 2.97 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 2.56 – 2.43 (m, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.41 – 2.37 (m, 1H), 1.87 – 1.81 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  161.1 (d,  $J = 247$  Hz), 152.7 (d,  $J = 2.0$  Hz), 143.7, 143.4, 141.0, 138.4, 133.3, 132.3 (d,  $J = 3.3$  Hz), 129.9 (d,  $J = 7.9$  Hz), 129.7, 128.3, 127.7, 125.9, 125.4, 117.1, 114.5 (d,  $J = 21.6$  Hz), 55.2, 54.2, 44.8, 42.9, 30.0, 23.1, 22.3, 21.5 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -116.0 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3030 (w), 2933 (w), 2256 (w), 1598 (m), 1506 (s), 1455 (w), 1341 (m), 1305 (w), 1228 (m), 1157 (s), 1090 (m), 1003 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{FNO}_2\text{SNa}^+$ : 508.1717, gef.: 508.1718.

#### HPLC Fraktion 2 (*E*-420):

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.73 – 7.69 (m, 2H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 7.28 – 7.23 (m, 2H), 7.18 – 7.13 (m, 1H), 7.02 – 6.98 (m, 2H), 6.85 – 6.75 (m, 4H), 6.45 (s, 1H), 3.61 – 3.54 (m, 1H), 3.34 – 3.29 (m, 2H), 3.22 (d,  $J = 15.7$  Hz, 1H), 2.97 (d,  $J = 15.7$  Hz, 1H), 2.61 – 2.51 (m, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.34 – 2.24 (m, 1H), 2.21 – 2.14 (m, 2H), 1.94 – 1.86 (m, 1H), 1.71 – 1.62 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  161.2 (d,  $J = 247$  Hz), 145.7, 144.2, 143.5, 137.0, 135.5, 135.1 (d,  $J = 3.2$  Hz), 131.4, 129.9 (d,  $J = 8.1$  Hz), 129.7, 128.2, 127.2, 126.0, 125.7, 115.0 (d,  $J = 21.0$  Hz), 114.3, 60.7, 46.9, 43.7, 31.3, 30.3, 25.3, 23.1, 21.6 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -117.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3025 (w), 2935 (m), 1697 (w), 1598 (w), 1507 (m), 1446 (w), 1400 (m), 1305 (w), 1222 (m), 1157 (s), 1091 (m), 1010 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{FNO}_2\text{SNa}^+$ : 508.1717, gef.: 508.1715.

#### 8.4.2.11 Synthese von 5-(4-Fluorbenzyliden)-3,5a-diphenyl-2-tosyl-2,3,4,5,5a,6,7,7a-octahydro-1*H*-cyclobuta[4,5]cyclopenta[1,2-*c*]pyridin (**421**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **386** (311 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\ddot{\text{A}}$ q.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und **421** als

Gemisch von Diastereomeren ( $dr = 2.19 : 1.81 : 1.06 : 1.00$ ) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1 → 4:1) erhalten, welches partiell per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) getrennt werden konnte.

**Ausbeute:** 239 mg (425  $\mu$ mol, 85%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.57 (PE/EtOAc – 4:1).

**HPLC-Fraktion 1 (E-421,  $dr = 1.06 : 1.00$ ):**

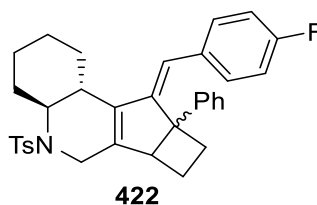
**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.73 – 7.69 (m, 2H), 7.71 – 7.66 (m, 2H), 7.37 – 7.34 (m, 2H), 7.32 – 7.29 (m, 4H), 7.28 – 7.13 (m, 16.48H), 7.10 – 7.07 (m, 1H), 7.07 – 7.04 (m, 1.06H), 6.93 – 6.89 (m, 4.12H), 6.71 – 6.68 (m, 4H), 6.24 (s, 1H), 6.20 (s, 1.06H), 5.57 (d,  $J = 6.5$  Hz, 1.06H), 5.54 (d,  $J = 6.4$  Hz, 1H), 4.29 (d,  $J = 18.9$  Hz, 1.06H), 4.19 (d,  $J = 19.1$  Hz, 1H), 3.47 (d,  $J = 19.1$  Hz, 1H), 3.37 (d,  $J = 18.9$  Hz, 1.06H), 3.17 – 3.10 (m, 2.12H), 2.96 – 2.93 (m, 1H), 2.90 – 2.86 (m, 1.06H), 2.84 (s, 1H), 2.82 (s, 1.06H), 2.60 – 2.54 (m, 1.06H), 2.50 – 2.42 (m, 2.12H), 2.41 (s, 3H), 2.39 (s, 3.18H), 2.37 – 2.32 (m, 2H), 2.29 – 2.24 (m, 1H), 1.77 – 1.72 (m, 1.06H), 1.53 – 1.47 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  161.2 (d,  $J = 246$  Hz), 153.1 (d,  $J = 2.2$  Hz), 142.9 (d,  $J = 2.2$  Hz), 143.4, 143.4, 143.3, 143.2, 142.0, 141.7, 138.8, 138.8, 137.7, 137.5, 137.4, 137.3, 132.2 (d,  $J = 3.3$  Hz), 132.2 (d,  $J = 3.3$  Hz), 130.0 (d,  $J = 7.9$  Hz), 130.0 (d,  $J = 7.9$  Hz), 129.7, 129.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.3, 127.7, 127.6, 127.5, 127.4, 126.9, 125.9, 125.9, 125.4, 125.3, 116.9, 116.8, 114.6 (d,  $J = 21.4$  Hz), 114.6 (d,  $J = 21.4$  Hz), 55.5, 54.8, 54.1, 53.2, 53.1, 41.4, 40.8, 29.7, 29.7, 24.5, 23.5, 22.1, 22.1, 21.6, 21.5 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  –115.8, –115.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3059 (w), 2936 (w), 2253 (w), 1599 (w), 1506 (m), 1494 (m), 1447 (w), 1343 (m), 1220 (m), 1165 (s), 1092 (m), 1001 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>FNO<sub>2</sub>SN<sup>+</sup>: 584.2030, gef.: 584.2026.

**HPLC-Fraktion 1 (Z-421,  $dr = 1.21 : 1.00$ ):**

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.77 – 7.23 (m, 4.3H), 7.33 – 7.26 (m, 11H), 7.24 – 7.19 (m, 6.1H), 7.18 – 7.15 (m, 1.2H), 6.96 – 6.93 (m, 1H), 7.11 – 7.05 (m, 3.6H), 6.91 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 6.73 – 6.66 (m, 6.3H), 6.59 – 6.55 (m, 2.2H), 6.52 – 6.47 (m, 3.6H), 5.36 (d,  $J = 5.7$  Hz, 1H), 5.30 (d,  $J = 5.1$  Hz, 1H), 3.35 (dd,  $J = 9.9$  Hz, 5.8 Hz, 1H), 3.28 (dd,  $J = 9.0$  Hz, 6.6 Hz, 1.2H), 3.21 (d,  $J = 15.2$  Hz, 1H), 3.14 (d,  $J = 15.7$  Hz, 1.2H), 3.00 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1.2H), 3.00 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1.2H), 2.81 (d,  $J = 15.2$  Hz, 1H), 2.72 (dd,  $J = 16.1$  Hz, 1.4 Hz, 1H), 2.62 (dd,  $J = 15.7$  Hz, 1.5 Hz, 1.2H), 2.58 – 2.53 (m, 1.2H), 2.48 (s, 3.6H), 2.44 (s, 3H), 2.43 – 2.40 (m, 1H), 2.30 – 2.24 (m, 1.2H), 2.18 – 2.10 (m, 2.2H), 1.98 (dd,  $J = 15.7$  Hz, 5.6 Hz, 1.2H), 1.90 – 1.85 (m, 1H), 1.66 – 1.60 (m, 2.2H), 1.47 – 1.41

(m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  161.1 (d,  $J = 244$  Hz), 161.0 (d,  $J = 244$  Hz), 146.3, 146.3, 145.7, 145.0, 143.5, 143.5, 139.9, 139.4, 138.4, 137.5, 136.4, 136.3, 134.7 (d,  $J = 3.2$  Hz), 134.4 (d,  $J = 3.1$  Hz), 130.1, 129.8 (d,  $J = 7.8$  Hz), 129.8 (d,  $J = 7.7$  Hz), 129.8, 129.6, 129.6, 128.2, 128.2, 128.1, 128.0, 127.2, 127.2, 127.1, 126.7, 126.4, 126.1, 125.9, 125.7, 127.6, 114.9 (d,  $J = 21.0$  Hz), 112.6, 112.2, 61.1, 60.5, 55.1, 54.8, 47.1, 47.0, 31.2, 31.1, 30.1, 29.7, 29.0, 28.3, 26.8, 24.9, 24.4, 21.6 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -117.3, -117.4 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3030 (w), 2852 (w), 2255 (w), 1598 (w), 1506 (m), 1448 (m), 1339 (m), 1229 (m), 1157 (s), 1088 (w), 1006 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{FNO}_2\text{SNa}^+$ : 584.2030, gef.: 584.2027.

#### 8.4.2.12 Synthese von 9-((Z)-4-Fluorbenzyliden)-8a-phenyl-5-tosyl-2,3,4,4a,5,6,6b,7,8-8a,9,9b-dodecahydro-1H-cyclobuta[4,5]cyclopenta[1,2-c]chinolin (422)

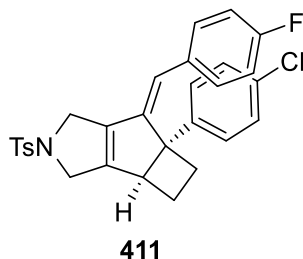


Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **387** (300 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und **422** als nicht-trennbares Gemisch von Diastereomeren ( $dr = 1.0 : 1.0$ ) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1  $\rightarrow$  4:1) isoliert.

**Ausbeute:** 216 mg (400  $\mu\text{mol}$ , 80%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.43 (PE/EtOAc – 5:1).  $^1\text{H-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.72 – 7.68 (m, 2H), 7.37 – 7.34 (m, 2H), 7.29 – 7.23 (m, 6H), 7.18 – 7.15 (m, 1H), 7.06 – 7.03 (m, 2H), 7.01 – 6.98 (m, 2H), 6.96 – 6.93 (m, 1H), 6.93 – 6.90 (m, 2H), 6.77 – 6.72 (m, 2H), 6.60 – 6.63 (m, 2H), 6.58 – 6.55 (m, 2H), 6.02 (s, 1H), 5.99 (s, 1H), 4.52 (d,  $J = 18.4$  Hz, 1H), 4.45 (d,  $J = 18.5$  Hz, 1H), 4.06 (d,  $J = 18.4$  Hz, 1H), 3.79 (d,  $J = 18.5$  Hz, 1H), 3.07 – 3.04 (m, 2H), 3.02 – 2.89 (m, 4H), 2.57 – 2.47 (m, 4H), 2.46 – 2.41 (m, 5H), 2.38 – 2.29 (m, 7H), 2.26 – 2.20 (m, 2H), 2.15 – 2.04 (m, 2H), 1.97 – 1.87 (m, 3H), 1.81 – 1.73 (m, 3H), 1.44 – 1.24 (m, 5H), 1.00 – 0.90 (m, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  161.1 (d,  $J = 246$  Hz), 160.8 (d,  $J = 245$  Hz), 153.5 (d,  $J = 1.0$  Hz), 150.2 (d,  $J = 2.1$  Hz), 144.9, 143.7, 143.1, 142.9, 142.8, 142.7, 141.9, 141.1, 139.3, 139.3, 133.0 (d,  $J = 3.4$  Hz), 132.5 (d,  $J = 3.4$  Hz), 129.8 (d,  $J = 7.7$  Hz), 129.7 (d,  $J = 8.0$  Hz), 129.5, 129.4, 128.6, 127.6, 127.2, 127.1, 126.1, 125.9, 125.5, 125.3, 119.1, 118.8, 114.8 (d,  $J = 21.2$  Hz), 113.9 (d,  $J = 21.2$  Hz), 64.9, 51.2, 55.5, 54.5, 54.0, 53.3, 49.7, 48.4, 38.7, 38.7, 31.5, 31.0, 31.0, 30.4, 29.8, 29.5, 27.2, 27.1, 25.9, 25.7, 23.4, 21.6, 21.5, 20.8

ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -116.2, -116.7 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2937 (w), 2857 (w), 2253 (w), 1697 (w), 1598 (w), 1505 (m), 1446 (w), 1301 (w), 1226 (w), 1154 (s), 1090 (w), 1048 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{FNO}_2\text{SNa}^+$ : 562.2186, gef. 562.2182.

#### 8.4.2.13 Synthese von (*E*)-5a-(4-Chlorphenyl)-6-(4-fluorbenzyliden)-2-tosyl-1,2,3,3b,-4,5,5a,6-octahydrocyclobuta[3,4]cyclopenta[1,2-*c*]pyrrol (411)

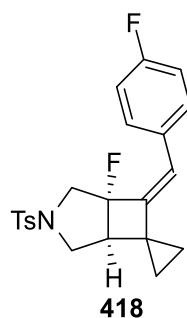


Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **379** (283 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA}$ q.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und **411** als reines Diastereomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1  $\rightarrow$  4:1) isoliert.

**Ausbeute:** 195 mg (385  $\mu\text{mol}$ , 77%) als farbloses Öl. **Rf-Wert:** 0.33 (PE/EtOAc – 5:1).  $^1\text{H-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.81 – 7.78 (m, 2H), 7.39 – 7.29 (m, 2H), 7.20 – 7.16 (m, 2H), 7.15 – 7.10 (m, 2H), 6.87 – 6.81 (m, 2H), 6.74 – 6.67 (m, 2H), 6.10 (s, 1H), 4.37 – 4.28 (m, 2H), 4.28 – 4.07 (m, 2H), 3.11 – 3.04 (m, 1H), 3.03 – 2.97 (m, 1H), 2.56 – 2.45 (m, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.92 – 1.83 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  161.5 (d,  $J = 249$  Hz), 148.6, 146.7, 146.0 (d,  $J = 2.3$  Hz), 143.6, 141.3, 134.8, 131.9, 131.7 (d,  $J = 3.4$  Hz), 129.9, 129.9 (d,  $J = 8.2$  Hz), 128.5, 127.4, 126.8, 119.4, 114.8 (d,  $J = 21.9$  Hz), 60.0, 51.5, 51.5, 50.0, 30.4, 22.2, 21.6 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -114.8 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2941 (w), 2858 (w), 2255 (w), 1710 (w), 1598 (w), 1506 (m), 1492 (m), 1458 (w), 1343 (m), 1290 (w), 1223 (m), 1158 (s), 1093 (s), 1014 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{ClFNO}_2\text{S}^+$ : 528.1171, gef. 528.1171.

#### 8.4.2.14 Synthese von 1-Fluor-7-((*Z*)-4-fluorbenzyliden)-3-tosyl-3-azaspiro[bicyclo-[3.2.0]heptane-6,1'-cyclopropan] (418)

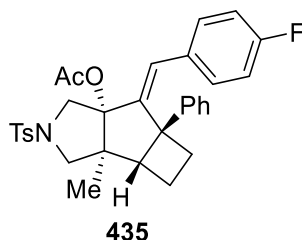




Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **383** (88.3 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (14.5 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und **418** als reines Diastereomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1  $\rightarrow$  4:1) isoliert.

**Ausbeute:** 8.9 mg (20  $\mu\text{mol}$ , 10%) als kristalliner Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.48 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.69 – 7.67 (m, 2H), 7.36 – 7.33 (m, 2H), 7.30 – 7.27 (m, 2H), 7.02 – 6.99 (m, 2H), 5.83 (s, 1H), 3.98 (dd,  $J = 10.0$  Hz, 3.0 Hz, 1H), 3.35 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H), 3.04 – 3.00 (m, 2H), 2.98 – 2.94 (m, 1H), 2.45 (s, 3H), 1.09 – 1.05 (m, 1H), 1.01 – 0.97 (m, 1H), 0.93 – 0.89 (m, 1H), 0.87 – 0.83 (m, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  162.1 (d,  $J = 248$  Hz), 144.4 (dd,  $J = 19.0$  Hz, 2.1 Hz), 144.0, 131.9, 130.9 (m), 129.7, 129.5 (m), 128.0, 119.7 (d,  $J = 2.0$  Hz), 115.7 (d,  $J = 21.6$  Hz), 100.5 (d,  $J = 230$  Hz), 54.1 (d,  $J = 32.5$  Hz), 49.6 (d,  $J = 1.4$  Hz), 48.6 (d,  $J = 18.8$  Hz), 24.7 (d,  $J = 16.7$  Hz), 21.6, 17.1, 12.4 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –114.1, –143.9 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2969 (w), 2925 (w), 2856 (w), 1560 (w), 1508 (m), 1467 (w), 1343 (m), 1158 (s), 1060 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{NO}_2\text{S}^+$ : 402.1334, gef. 402.1316.

#### 8.4.2.15 Synthese von 6-((*E*)-4-Fluorbenzyliden)-3a-methyl-5a-phenyl-2-tosyloctahydrocyclobuta[3,4]cyclopenta[1,2-*c*]pyrrol-6a(1*H*)-ylacetat (**435**)



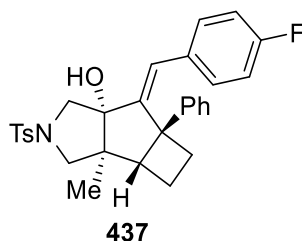
Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **429** (273 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Acetat **435** (134 mg, 245  $\mu\text{mol}$ , 49%) und Alkohol **437** (73 mg, 0.15 mmol, 29%) als reine

Diastereomere nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 4:1) isoliert. Zu einer Lösung von Alkohol **437** (73 mg, 0.15 mmol, 1.00 Äq.) in Et<sub>2</sub>O (1.5 mL) wurde DMAP (0.9 mg, 7 μmol, 5 mol%), Ac<sub>2</sub>O (27 μL, 0.29 mmol, 2.0 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (30 μL, 0.29 mmol, 2.0 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Rohprodukt direkt per Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) aufgereinigt, um Acetat **435** (70 mg, 0.13 mmol, 88%) zu erhalten.

**Kombinierte Ausbeute:** 204 mg (374 μmol, 75%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.31 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.79 – 7.70 (m, 2H), 7.40 – 7.32 (m, 2H), 7.02 (s, 1H), 6.99 – 6.92 (m, 3H), 6.75 – 6.71 (m, 2H), 6.67 – 6.59 (m, 4H), 4.57 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H), 3.84 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H), 3.09 – 3.02 (m, 2H), 2.56 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.42 – 2.38 (m, 1H), 2.37 – 2.28 (m, 2H), 2.24 – 2.17 (m, 1H), 2.06 (s, 3H), 1.18 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.7, 161.5 (d, *J* = 248 Hz), 146.1 (d, *J* = 1.4 Hz), 143.5, 142.9, 133.5, 131.4 (d, *J* = 8.1 Hz), 131.3 (d, *J* = 3.1 Hz), 130.5, 129.7, 128.0, 127.8, 125.7, 125.6, 114.2 (d, *J* = 21.3 Hz), 96.1, 55.4, 54.4, 54.4, 53.8, 53.5, 32.5, 21.8, 21.6, 16.3, 15.3 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –113.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2955 (w), 2863 (w), 1737 (s), 1599 (w), 1507 (m), 1457 (w), 1347 (s), 1290 (w), 1232 (s), 1165 (s), 1095 (w), 1032 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>FNO<sub>4</sub>SN<sup>+</sup>: 568.1928, gef.: 568.1930.

**Kristallstruktur:** Die Kristallstruktur der Verbindung **435** wurde dem “*Cambridge Crystallographic Data Centre*” ([www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)) unter der CCDC-Nummer 1961124 hinterlegt.

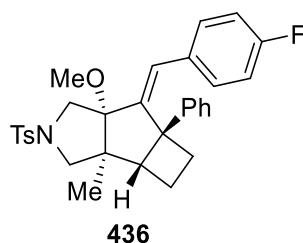
#### 8.4.2.16 Synthese von 6-((*E*)-4-Fluorbenzyliden)-3a-methyl-5a-phenyl-2-tosyloctahydrocyclobuta[3,4]cyclopenta[1,2-*c*]pyrrol-6a(1H)-ol (**437**)



Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **429** (273 mg, 500 μmol, 1.00 Äq.) mit [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (36.3 mg, 50.0 μmol, 10.0 mol%) umgesetzt und Alkohol **437** als reines Diastereomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 4:1) isoliert.

**Ausbeute:** 73 mg (0.15 mmol, 29%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.12 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.79 – 7.70 (m, 2H), 7.20 – 7.12 (m, 7H), 6.98 – 6.93 (m, 2H), 6.89 (s, 1H), 6.82 – 6.77 (m, 2H), 3.39 (s, 2H), 3.10 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 2.79 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 2.70 – 2.59 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.35 – 2.09 (m, 4H), 1.96 – 1.87 (m, 1H), 1.05 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 161.9 (d, *J* = 249 Hz), 149.5 (d, *J* = 2.4 Hz), 143.8, 143.3, 132.2, 131.6 (d, *J* = 8.1 Hz), 130.8 (d, *J* = 2.9 Hz), 129.6, 128.5, 127.5, 126.3, 126.2, 126.0, 115.0 (d, *J* = 21.1 Hz), 91.6, 59.8, 59.7, 55.2, 53.3, 52.0, 33.8, 21.6, 18.9, 15.8 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –114.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3494 (m, broad), 2928 (m), 1599 (w), 1508 (m), 1446 (w), 1338 (m), 1228 (m), 1158 (s), 1092 (m), 1037 (w), 1014 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>FNO<sub>3</sub>S<sup>+</sup>: 526.1823, gef.: 526.1823.

#### 8.4.2.17 Synthese von 6-((*E*)-4-Fluorbenzyliden)-6a-methoxy-3a-methyl-5a-phenyl-2-tosyldecahydrocyclobuta[3,4]cyclopenta[1,2-*c*]pyrrol (436)

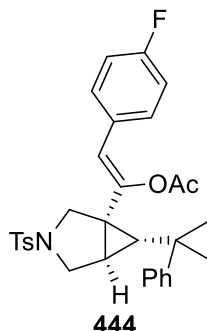


Nach **AAV 11** wurde Eninacetat **430** (273 mg, 500 μmol, 1.00 Äq.) mit [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (36.3 mg, 50.0 μmol, 10.0 mol%) umgesetzt und Methylether **436** als reines Diastereomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1 → 4:1) isoliert.

**Ausbeute:** 212 mg (410 μmol, 82%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.55 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.72 – 7.68 (m, 2H), 7.36 – 7.32 (m, 2H), 6.98 – 6.93 (m, 3H), 6.82 – 6.78 (m, 2H), 6.71 – 6.67 (m, 2H), 6.66 – 6.61 (m, 2H), 6.44 (s, 1H), 3.89 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H), 3.59 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H), 3.31 (s, 3H), 3.10 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 2.95 – 2.88 (m, 1H), 2.68 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.35 – 2.09 (m, 4H), 1.10 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 161.6 (d, *J* = 247 Hz), 144.7 (d, *J* = 1.8 Hz), 143.5, 143.4, 133.5, 131.2 (d, *J* = 3.5 Hz), 131.2 (d, *J* = 8.5 Hz), 129.7, 127.9, 127.7, 126.6, 125.6, 125.5, 114.3 (d, *J* = 22.1 Hz), 94.9, 57.5, 54.5, 53.5, 53.2, 53.2, 52.7, 31.4, 21.6, 16.7, 15.0 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –114.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  2942 (w), 2257 (w), 1599 (w), 1507 (w), 1450 (w), 1343 (m), 1222 (m), 1188 (w), 1163 (s), 1091 (s), 1048 (m), 1017 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>FNO<sub>3</sub>SN<sup>+</sup>: 540.1979, gef.: 540.1978.

#### 8.4.3 Kontrollexperimente

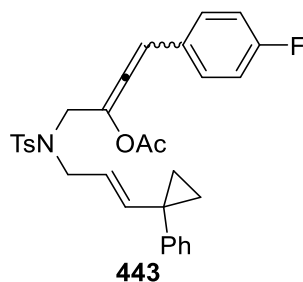
### 8.4.3.1 Synthese von (Z)-2-(4-Fluorphenyl)-1-((1-phenylcyclopropyl)-3-tosyl-3-aza-bicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)vinylacetat (444)



Abgewandelt von **AAV 11**: In einem 15 mL Schlenkrohr mit Schraubverschluss, welches für 10 min unter Hochvakuum mittels Heizpistole getrocknet wurde, wurde Eninacetat **333** (266 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) gelöst. Anschließend wurde bei RT  $\text{AuCl}_3$  (3.0 mg, 10  $\mu\text{mol}$ , 2.0 mol%) zugegeben und das Gemisch für 22 h bei 50 °C gerührt, ehe es direkt per Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EtOAc – 7/1  $\rightarrow$  4/1) aufgereinigt wurde, um **444** zu erhalten.

**Ausbeute:** 77.1 mg (145  $\mu\text{mol}$ , 29%) als farbloses Öl. **R<sub>r</sub>-Wert:** 0.28 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.72 – 7.68 (m, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.27 – 7.08 (m, 7H), 6.98 – 6.91 (m, 2H), 5.78 (s, 1H), 3.77 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H), 3.59 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H), 3.35 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H), 3.14 (dd,  $J = 9.3$  Hz, 3.8 Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 1.95 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 1.85 (s, 3H), 1.34 (t,  $J = 4.1$  Hz, 1H), 0.99 – 0.70 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.5, 162.0 (d,  $J = 247$  Hz), 145.0, 144.3 (d,  $J = 2.2$  Hz), 143.6, 133.8, 129.9 (d,  $J = 7.9$  Hz), 129.7, 128.0, 127.5, 127.1, 125.8, 119.8, 115.4 (d,  $J = 21.5$  Hz), 54.4, 49.9, 36.7, 32.3, 26.1, 21.5, 20.9, 20.6, 15.8, 12.4 ppm. 1 Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –113.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2927 (w), 2256 (w), 1753 (m), 1601 (w), 1508 (m), 1344 (m), 1204 (m), 1160 (s), 1102 (m), 1014 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 554.1772, gef.: 554.1766.

### 8.4.3.2 Synthese von (E)-4-(4-Fluorphenyl)-1-((4-methyl-N-(3-(1-phenylcyclopropyl)allyl)phenyl)sulfonamido)buta-2,3-dien-2-ylacetat (443)

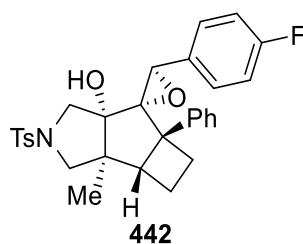


Abgewandelt von **AAV 11**: In einem 15 mL Schlenkrohr mit Schraubverschluss, welches für 10 min unter Hochvakuum mittels Heizpistole getrocknet wurde, wurde Eninacetat **333** (266 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) gelöst. Anschließend wurde bei RT  $\text{AuCl}_3$  (3.0 mg, 10  $\mu\text{mol}$ , 2.0 mol%) zugegeben und das Gemisch für 22 h bei 50 °C gerührt, ehe es direkt per Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EtOAc – 7/1  $\rightarrow$  4/1) und HPLC (PE/EtOAc – 7:1) aufgereingt wurde, um Allenylacetat **443** zu erhalten.

**Ausbeute:** 47.8 mg (90  $\mu\text{mol}$ , 18%) als farbloses Öl. **Rf-Wert:** 0.42 (PE/EtOAc – 4:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.62 – 7.58 (m, 2H), 7.39 – 7.34 (m, 2H), 7.22 – 7.16 (m, 5H), 7.09 – 7.06 (m, 2H), 7.05 – 6.99 (m, 2H), 6.46 (t,  $J = 1.7$  Hz, 1H), 5.29 (d,  $J = 15.3$  Hz, 1H), 4.68 – 4.59 (m, 1H), 4.09 – 3.94 (m, 2H), 3.90 – 3.77 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 0.98 – 0.92 (m, 2H), 0.70 – 0.66 (m, 2H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  197.5 (d,  $J = 247$  Hz), 168.6, 162.8 (d,  $J = 248$  Hz), 143.7, 143.0, 142.6, 137.9, 129.8 (d,  $J = 7.8$  Hz), 129.6, 129.5, 128.9 (d,  $J = 3.7$  Hz), 128.2, 127.1, 126.4, 120.8, 120.2, 115.8 (d,  $J = 21.8$  Hz), 104.1, 48.4, 46.9, 27.5, 21.5, 20.8, 14.8, 14.6 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –112.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2925 (w), 2256 (w), 1758 (m), 1600 (m), 1508 (m), 1445 (w), 1339 (s), 1223 (s), 1157 (s), 1092 (m), 1024 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$ : 554.1772, gef.: 554.1758.

#### 8.4.4 Folgeumwandlungen

##### 8.4.4.1 Synthese von 3'-(4-Fluorphenyl)-3a-methyl-5a-phenyl-2-tosyloctahydro-6aH-spiro[cyclobuta[3,4]cyclopenta[1,2-c]pyrrole-6,2'-oxiran]-6a-ol (**442**)



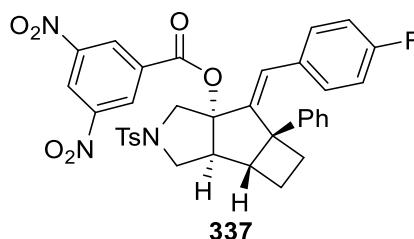
Zu einer Lösung von Alkohol **437** (57 mg, 113  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) wurde bei RT *m*-CPBA (21.5 mg, 125  $\mu\text{mol}$ , 1.10 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch

anschließend für 22 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von *n*-Pentan (10 mL) wurde die org. Phase mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (3 × 10 mL) und demin. H<sub>2</sub>O (10 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 4:1) lieferte Epoxid **442**.

**Ausbeute:** 41 mg (79 μmol, 70%) als kristalliner Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.30 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.66 – 7.62 (m, 2H), 7.29 – 7.25 (m, 2H), 6.97 – 6.94 (m, 3H), 6.91 – 6.87 (m, 2H), 6.83 – 6.80 (m, 2H), 6.77 – 6.72 (m, 2H), 3.97 (s, 1H), 3.94 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H), 3.44 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 3.14 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H), 2.94 (s, 1H), 2.89 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 2.76 – 2.66 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.32 – 2.24 (m, 1H), 2.18 – 2.09 (m, 1H), 1.17 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.2 (d, *J* = 245 Hz), 143.8, 142.4, 132.3, 130.2 (d, *J* = 2.9 Hz), 129.7, 127.8, 127.7 (d, *J* = 8.2 Hz), 127.6, 126.4, 125.7, 115.0 (d, *J* = 22.0 Hz), 87.4, 77.3, 61.3, 60.4, 58.0, 53.4, 51.2, 50.3, 29.0, 21.6, 18.0, 15.4 ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –114.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3498 (m, br), 2956 (w), 1599 (w), 1512 (s), 1474 (w), 1343 (s), 1224 (m), 1157 (s), 1093 (m), 1042 (m), 1015 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, *m/z*): ber. für C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>FNO<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup>: 542.1772, gef.: 542.1772.

**Kristallstruktur:** Die Kristallstruktur der Verbindung **442** wurde dem “*Cambridge Crystallographic Data Centre*” ([www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)) unter der CCDC-Nummer 1962247 hinterlegt.

#### 8.4.4.2 Synthese von 6-((*E*)-4-Fluorbenzyliden)-5a-phenyl-2-tosyloctahydrocyclobuta[3,4]cyclopenta[1,2-*c*]pyrrol-6a(1*H*)-yl-3,5-dinitrobenzoat (**337**)



Nach **AAV 8** wurde Alkohol **336** (17 mg, 35 μmol, 1.0 Äq.) mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (16 mg, 69 μmol, 2.0 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (12 μL, 87 μmol, 2.5 Äq.) umgesetzt und Ester **337** als reines Diastereomer nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) erhalten.

**Ausbeute:** 24 mg (35 μmol, 100%) als kristalliner Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.43 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.21 – 9.18 (m, 1H), 9.11 – 9.08 (m, 2H), 7.53 – 7.48

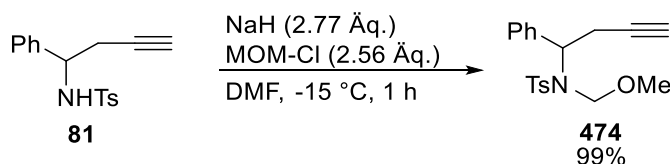
(m, 2H), 7.14 – 7.04 (m, 7H), 6.78 – 6.61 (m, 4H), 6.58 (s, 1H), 3.94 (d,  $J = 12.1$  Hz, 1H), 3.64 – 3.54 (m, 2H), 3.40 – 3.33 (m, 1H), 2.87 – 2.66 (m, 3H), 2.51 – 2.39 (m, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.20 – 2.07 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  161.9 (d,  $J = 247$  Hz), 161.1, 148.8, 144.5, 143.8, 143.0, 133.9, 132.4, 131.3 (d,  $J = 7.3$  Hz), 130.3 (d,  $J = 2.7$  Hz), 129.7, 129.5, 128.5, 127.6, 126.3, 126.2, 125.6, 122.7, 114.8 (d,  $J = 22.1$  Hz), 101.0, 57.6, 55.1, 52.9, 52.8, 51.9, 32.8, 22.8, 21.5 ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -113.4 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3103 (w), 2926 (w), 2854 (w), 1731 (m), 1628 (w), 1543 (s), 1460 (w), 1343 (s), 1160 (s), 1075 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{FN}_3\text{O}_8\text{S}^+$ : 684.1810, gef.: 684.1789.

## 9 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierungen von anderen Systemen

### 9.1 Alkin Aza-Prins-Cyclisierung

#### 9.1.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

##### 9.1.1.1 Synthese von *N*-(Methoxymethyl)-4-methyl-*N*-(1-phenylbut-3-in-1-yl)benzolsulfonamid (**474**)

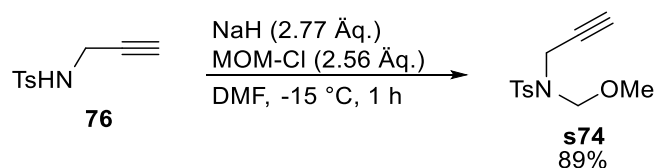


Analog zu Lit.<sup>[141]</sup>: Zu einer Suspension aus NaH (60% in Mineralöl, 554 mg, 13.9 mmol, 2.77 Äq.) in DMF (20 mL) wurde bei -15 °C Tosylamid **81** (1.50 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von (Chlormethyl)methylether (0.97 mL, 12.8 mmol, 2.56 Äq.) wurde für weitere 30 min bei -15 °C gerührt, ehe demin.  $\text{H}_2\text{O}$  (40 mL) zugegeben wurde. Die wässr. Phase wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 30$  mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) lieferte **474**.

**Ausbeute:** 1.70 g (4.98 mmol, 99%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.38 (PE/EtOAc – 7:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.74 – 7.70 (m, 1H), 7.33 – 7.23 (m, 5H), 7.14 – 7.08 (m, 2H), 5.05 (dd,  $J = 9.8$  Hz, 5.2 Hz, 1H), 4.80 (d,  $J = 11.5$  Hz, 1H), 4.23 (d,  $J = 11.5$  Hz, 1H), 3.27

(s, 3H), 3.08 (ddd,  $J = 17.0$  Hz, 9.8 Hz, 2.5 Hz, 1H), 2.89 (ddd,  $J = 17.0$  Hz, 5.2 Hz, 2.5 Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 1.84 (t,  $J = 2.5$  Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.6, 137.9, 136.0, 129.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.5, 80.9, 77.0, 70.8, 59.5, 55.4, 23.2, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3288 (w), 2933 (w), 1598 (w), 1496 (w), 1400 (w), 1338 (s), 1214 (w), 1163 (s), 1057 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 366.1134, gef.: 366.1121.

### 9.1.1.2 Synthese von *N*-(Methoxymethyl)-4-methyl-*N*-(prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid (**s74**)

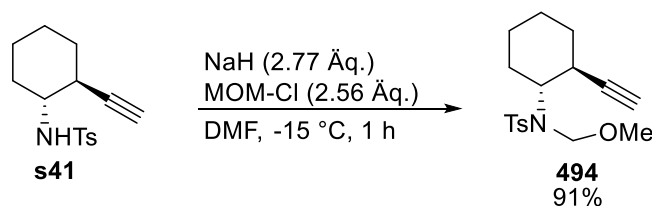


Abgewandelt von Lit.<sup>[141]</sup>: Zu einer Suspension aus NaH (60% in Mineral\u00f6l, 199 mg, 8.31 mmol, 2.77 \u00c5q.) in DMF (12 mL) wurde bei  $-15$   $^\circ\text{C}$  Tosylamid **76** (628 g, 3.00 mmol, 1.00 \u00c5q.) gegeben und f\u00fcr 1 h bei dieser Temperatur ger\u00fchrt. Nach Zugabe von (Chlormethyl)methylether (0.58 mL, 7.7 mmol, 2.6 \u00c5q.) wurde f\u00fcr weitere 30 min bei  $-15$   $^\circ\text{C}$  ger\u00fchrt, ehe demin.  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL) zugegeben wurde. Die w\u00e4ssr. Phase wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 20$  mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL) gewaschen und \u00fcber  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des L\u00f6sungsmittels unter vermindertem Druck und s\u00e4ulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) lieferte **s74**.

**Ausbeute:** 675 mg (2.66 mmol, 89%) als farbloses \u00d6l. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.45 (PE/EtOAc – 7:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.31 – 7.27 (m, 2H), 4.78 (s, 2H), 4.10 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 3.35 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.07 (t,  $J = 2.5$  Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.7, 137.0, 129.6, 127.4, 78.4, 76.9, 73.3, 55.9, 34.9, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3276 (w), 2937 (w), 1597 (w), 1495 (w), 1444 (w), 1399 (w), 1333 (s), 1286 (w), 1160 (s), 1068 (s), 1019 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. f\u00fcr  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 276.0665, gef.: 276.0659.

### 9.1.1.3 Synthese von *N*-(2-ethynylcyclohexyl)-*N*-(methoxymethyl)-4-methylbenzolsulfonamid (**494**)

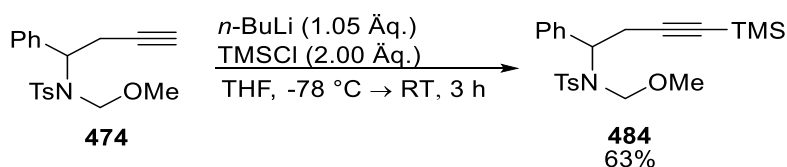




Abgewandelt von Lit.<sup>[141]</sup>: Zu einer Suspension aus NaH (60% in Mineralöl, 388 mg, 9.70 mmol, 2.77 Äq.) in DMF (14 mL) wurde bei -15 °C Tosylamid **s41** (971 mg, 3.50 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von (Chlormethyl)methylether (0.68 mL, 9.0 mmol, 2.6 Äq.) wurde für weitere 30 min bei -15 °C gerührt, ehe demin. H<sub>2</sub>O (30 mL) zugegeben wurde. Die wässr. Phase wurde mit Et<sub>2</sub>O (3 × 20 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen mit demin. H<sub>2</sub>O (50 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) lieferte **494**.

**Ausbeute:** 1.02 g (3.19 mmol, 91%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.54 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.26 – 7.22 (m, 2H), 4.90 (d, *J* = 11.5 Hz, 1H), 4.82 (d, *J* = 11.5 Hz, 1H), 3.53 (td, *J* = 11.8 Hz, 4.0 Hz, 1H), 3.39 (s, 3H), 2.58 – 2.49 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.10 – 2.03 (m, 1H), 1.91 – 1.84 (m, 1H), 1.75 – 1.50 (m, 4H), 1.47 – 1.06 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.0, 138.5, 129.3, 127.4, 84.9, 77.2, 69.8, 61.2, 55.6, 33.5, 33.3, 32.9, 25.7, 24.9, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3307 (w), 2937 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1337 (m), 1251 (w), 1169 (s), 1146 (s), 1042 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 344.1291, gef.: 344.1324.

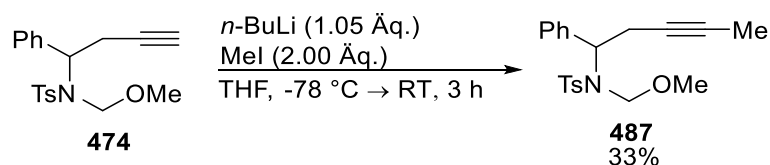
#### 9.1.1.4 Synthese von *N*-(Methoxymethyl)-4-methyl-*N*-(1-phenyl-4-(trimethylsilyl)but-3-in-1-yl)benzolsulfonamid (**484**)



Abgewandelt von **AAV 7** wurde Alkin **474** (343 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.42 mL, 1.05 mmol, 1.05 Äq.) und TMSCl (0.25 mL, 2.0 mmol, 2.0 Äq.) umgesetzt und **484** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) erhalten.

**Ausbeute:** 262 mg (630  $\mu\text{mol}$ , 63%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.31 – 7.22 (m, 5H), 7.14 – 7.09 (m, 2H), 5.04 (dd,  $J = 9.5$  Hz, 6.0 Hz, 1H), 4.80 (d,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 4.34 (d,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 3.28 (s, 3H), 3.10 (dd,  $J = 16.9$  Hz, 10.4 Hz, 1H), 2.94 (dd,  $J = 16.9$  Hz, 5.7 Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 0.00 (s, 9H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  143.7, 138.3, 136.5, 129.8, 128.8, 128.4, 128.2, 127.6, 103.8, 88.0, 77.4, 59.9, 55.6, 25.0, 21.8, 0.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3032 (w), 2957 (w), 2177 (w), 1598 (w), 1453 (w), 1341 (m), 1290 (w), 1249 (w), 1164 (s), 1059 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>SSiNa<sup>+</sup>: 438.1535, gef.: 438.1522.

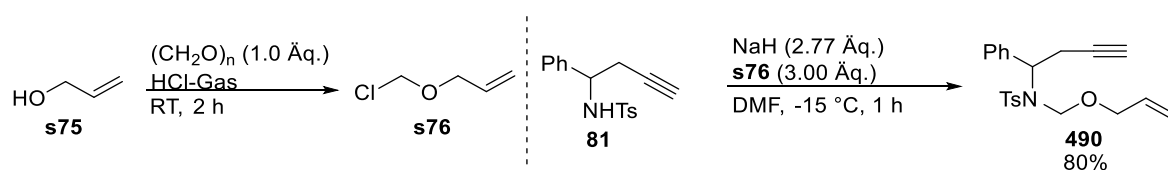
### 9.1.1.5 Synthese von *N*-(Methoxymethyl)-4-methyl-*N*-(1-phenylpent-3-yn-1-yl)benzolsulfonamid (**487**)



Abgewandelt von **AAV 7** wurde Alkin **474** (412 mg, 1.20 mmol, 1.00 Äq.) mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.50 mL, 1.26 mmol, 1.05 Äq.) und MeI (0.15 mL, 2.4 mmol, 2.0 Äq.) umgesetzt und **487** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) sowie HPLC (PE/EtOAc – 10:1) erhalten.

**Ausbeute:** 165 mg (599  $\mu\text{mol}$ , 50%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.42 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.31 – 7.23 (m, 5H), 7.17 – 7.11 (m, 2H), 5.00 (dd,  $J = 10.0$  Hz, 6.5 Hz, 1H), 4.79 (d,  $J = 10.9$  Hz, 1H), 4.30 (d,  $J = 10.9$  Hz, 1H), 3.25 (s, 3H), 3.01 – 2.77 (m, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.60 (t,  $J = 2.5$  Hz, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  143.4, 138.1, 136.8, 129.6, 128.5, 128.3, 128.0, 127.4, 78.1, 77.0, 75.7, 60.0, 55.4, 23.4, 21.5, 3.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3034 (w), 2966 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1337 (m), 1291 (w), 1249 (w), 1162 (s), 1061 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 380.1296, gef.: 380.1300.

### 9.1.1.6 Synthese von *N*-((Allyloxy)methyl)-4-methyl-*N*-(1-phenylbut-3-yn-1-yl)benzolsulfonamid (**490**)

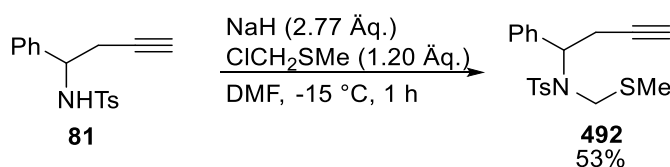


Analog zu Lit.<sup>[182]</sup>: Durch eine Mischung von Allylalkohol **s75** (17.0 mL, 250 mmol, 1.00 Äq.) und Paraformaldehyd (7.51 g, 250 mmol, 1.00 Äq.) wurde bei RT für 1 h trockenes HCl-Gas geleitet. (Achtung: Die Reaktion verläuft stark exotherm. Verwendung eines Eisbads ist zu empfehlen.) Die wässr. Phase wurde mit *n*-Pentan (80 mL) extrahiert und die org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte den gewünschten Ether **s76**, welcher ohne zusätzliche Aufreinigung im nachfolgenden Schritt eingesetzt wurde.

Abgewandelt von Lit.<sup>[141]</sup>: Zu einer Suspension aus NaH (60% in Mineralöl, 332 mg, 8.31 mmol, 2.77 Äq.) in DMF (12 mL) wurde bei -15 °C Tosylamid **81** (898 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von Ether **s76** (0.94 mL, 9.0 mmol, 3.0 Äq.) wurde für weitere 30 min bei -15 °C gerührt, ehe demin. H<sub>2</sub>O (30 mL) zugegeben wurde. Die wässr. Phase wurde mit Et<sub>2</sub>O (3 × 20 mL) extrahiert und die kombinierten org. Phasen mit demin. H<sub>2</sub>O (50 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) lieferte **490**.

**Ausbeute:** 886 mg (2.40 mmol, 80%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.33 – 7.23 (m, 5H), 7.16 – 7.09 (m, 2H), 5.90 – 5.77 (m, 1H), 5.28 – 5.14 (m, 2H), 5.06 (dd, *J* = 10.6 Hz, 5.6 Hz, 1H), 4.90 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.32 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.09 – 4.02 (m, 1H), 3.93 – 3.86 (m, 1H), 3.09 (ddd, *J* = 17.1 Hz, 10.5 Hz, 2.6 Hz, 1H), 2.88 (ddd, *J* = 17.1 Hz, 5.5 Hz, 2.6 Hz, 1H), 2.46 (s, 3H), 1.85 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.6, 137.9, 136.0, 133.8, 129.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.5, 117.2, 80.9, 75.0, 70.8, 68.5, 59.4, 23.2, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3291 (w), 2925 (w), 1598 (w), 1496 (w), 1453 (w), 1340 (s), 1307 (w), 1160 (s), 1134 (m), 1089 (s), 1057 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>: 392.1291, gef.: 392.1297.

#### 9.1.1.7 Synthese von 4-Methyl-*N*-((methylthio)methyl)-*N*-(1-phenylbut-3-in-1-yl)benzolsulfonamid (**492**)



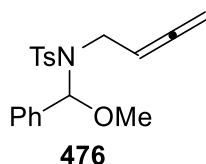
Abgewandelt von Lit.<sup>[143]</sup>: Zu einer Suspension aus NaH (60% in Mineralöl, 332 mg, 8.31 mmol, 2.77 Äq.) in DMF (12 mL) wurde bei -15 °C Tosylamid **81** (898 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von

(Chlormethyl)methylsulfid (0.30 mL, 3.6 mmol, 1.2 Äq.) wurde für weitere 30 min bei  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, ehe demin.  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL) zugegeben wurde. Die wässr. Phase wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 20\text{ mL}$ ) extrahiert und die kombinierten org. Phasen mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) lieferte **492**.

**Ausbeute:** 576 mg (1.60 mmol, 53%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.51 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.74 – 7.68 (m, 2H), 7.34 – 7.21 (m, 5H), 7.06 – 7.01 (m, 2H), 5.04 (dd,  $J = 10.6\text{ Hz}$ ,  $5.9\text{ Hz}$ , 1H), 4.63 (d,  $J = 14.4\text{ Hz}$ , 1H), 3.75 (d,  $J = 14.4\text{ Hz}$ , 1H), 3.50 (ddd,  $J = 17.1\text{ Hz}$ ,  $10.6\text{ Hz}$ ,  $2.6\text{ Hz}$ , 1H), 3.10 (ddd,  $J = 17.1\text{ Hz}$ ,  $5.9\text{ Hz}$ ,  $3.1\text{ Hz}$ , 1H), 2.46 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 1.88 (t,  $J = 2.6\text{ Hz}$ , 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.7, 137.5, 135.2, 129.8, 128.8, 128.5, 128.4, 127.4, 80.9, 71.1, 60.1, 49.7, 23.3, 21.6, 14.3 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3289 (w), 3031 (w), 2921 (w), 1597 (w), 1496 (w), 1338 (s), 1305 (w), 1155 (s), 1119 (m), 1090 (m), 1048 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}_2\text{Na}^+$ : 382.0906, gef.: 382.0905.

## 9.1.2 Untersuchung des Substratspektrums

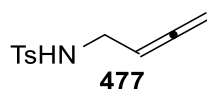
### 9.1.2.1 Synthese von *N*-(Buta-2,3-dien-1-yl)-*N*-(methoxy(phenyl)methyl)-4-methylbenzolsulfonamid (**476**)



Nach **AAV 11** wurde *N,O*-Acetal **474** (68.7 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (14.5 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und Allen **476** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 35.7 mg (104  $\mu\text{mol}$ , 52%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.24 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.84 – 7.80 (m, 2H), 7.37 – 7.27 (m, 7H), 6.16 (s, 1H), 4.74 (quint,  $J = 6.9\text{ Hz}$ , 1H), 4.56 – 4.44 (m, 2H), 3.84 – 3.75 (m, 1H), 3.61 – 3.52 (m, 1H), 3.38 (s, 3H), 2.44 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  208.6, 143.5, 138.1, 137.4, 129.5, 128.4, 128.3, 127.6, 126.7, 89.1, 87.8, 75.6, 56.2, 41.9, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3064 (w), 2930 (w), 2834 (w), 1956 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1452 (w), 1336 (s), 1274 (w), 1158 (s), 1096 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 366.1134, gef.: 366.1129.

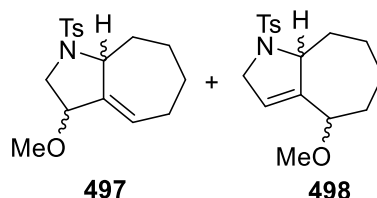
### 9.1.2.2 Synthese von *N*-(Buta-2,3-dien-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**477**)



Nach **AAV 11** wurde *N,O*-Acetal **474** (68.7 mg, 200  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (14.5 mg, 20.0  $\mu$ mol, 10.0 mol%) umgesetzt und Allen **477** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 7.1 mg (32  $\mu$ mol, 16%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.17 (PE/EtOAc – 7:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.77 – 7.73 (m, 2H), 7.33 – 7.29 (m, 2H), 4.68 (quint,  $J = 6.5$  Hz, 1H), 4.78 – 4.74 (m, 2H), 4.56 (s<sub>br</sub>, 1H), 3.62 – 3.57 (m, 1H), 2.43 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  208.0, 143.5, 137.1, 129.7, 127.2, 87.2, 78.0, 41.4, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3278 (m), 3065 (w), 2924 (w), 1957 (w), 1720 (w), 1597 (w), 1423 (w), 1324 (m), 1153 (s), 1091 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{SNa}^+$ : 246.0559, gef.: 246.0556.

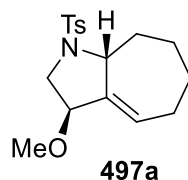
### 9.1.2.3 Synthese von 3-Methoxy-1-tosyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydrocyclohepta[*b*]pyrrol (**497**) und 4-Methoxy-1-tosyl-1,2,4,5,6,7,8,8a-octahydrocyclohepta[*b*]pyrrol (**498**)



Nach **AAV 11** wurde *N,O*-Acetal **494** (160.7 mg, 500  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (36.3 mg, 50.0  $\mu$ mol, 10.0 mol%) umgesetzt und Cyclohepta[*b*]pyrrole **497** und **498** als Gemisch von Diastereomeren und Regioisomeren nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert, welches per HPLC (PE/EtOAc – 7:1) teilweise getrennt werden konnte.

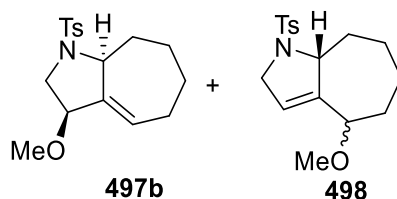
**Ausbeute:** 40.2 mg (125  $\mu$ mol, 25%) **497b** als farbloser Feststoff, **497a** als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.25 (PE/EtOAc – 4:1).

**HPLC Fraktion 1 (497a):**



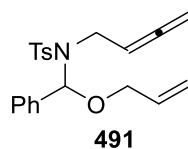
**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.75 – 7.71 (m, 2H), 7.30 – 7.28 (m, 2H), 5.90 – 4.86 (m, 1H), 4.10 (d,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 3.88 (s, 1H), 3.55 (dd,  $J = 11.6$  Hz, 3.9 Hz, 1H), 3.41 (dd,  $J = 11.6$  Hz, 2.5 Hz, 1H), 2.96 (s, 3H), 2.47 – 2.42 (m, 1H), 2.18 (s, 3H), 2.24 – 2.17 (m, 1H), 2.09 – 1.93 (m, 2H), 1.76 – 1.69 (m, 1H), 1.66 – 1.59 (m, 1H), 1.55 – 1.45 (m, 1H), 1.35 – 1.27 (m, 1H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.7, 143.1, 135.1, 129.2, 129.1, 127.9, 81.7, 62.5, 55.5, 52.6, 34.9, 28.5, 28.0, 26.3, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2922 (m), 2853 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1336 (m), 1235 (w), 1211 (w), 1155 (s), 1089 (s), 1008 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 344.1291, gef.: 344.1301.

#### HPLC-Fraktion 2 (497b/498 = 1.00 : 1.23):



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.74 – 7.69 (m, 4.5H), 7.34 – 7.28 (m, 4.5H), 5.89 – 5.86 (m, 1H), 5.46 – 5.43 (m, 1.2H), 4.49 – 4.43 (m, 1.2H), 4.17 – 4.04 (m, 2.5H), 3.97 (d,  $J = 10.6$  Hz, 1H), 3.92 – 3.88 (m, 1.2H), 3.77 – 3.74 (m, 1H), 3.46 (dd,  $J = 11.1$  Hz, 3.7 Hz, 1H), 3.31 (dd,  $J = 10.7$  Hz, 5.2 Hz, 1H), 3.28 (s, 3H), 2.89 (s, 3.7H), 2.44 – 2.37 (m, 7.9H), 2.26 – 2.17 (m, 2.2H), 2.04 – 1.93 (m, 2H), 1.87 – 1.80 (m, 1.2H), 1.77 – 1.43 (m, 11.1H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  144.1, 143.5, 143.4, 143.3, 134.6, 134.2, 129.7, 129.6, 127.9, 127.7, 127.5, 122.5, 79.5, 77.7, 66.7, 63.1, 56.1, 55.7, 54.3, 53.3, 36.7, 34.0, 33.5, 29.1, 28.3, 26.2, 24.7, 23.6, 21.5, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2927 (w), 2855 (w), 2255 (w), 1598 (w), 1493 (w), 1446 (w), 1342 (m), 1290 (w), 1159 (s), 1089 (s), 1016 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 344.1291, gef.: 344.1290.

#### 9.1.2.4 Synthese von *N*-((Allyloxy)(phenyl)methyl)-*N*-(buta-2,3-dien-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (491)



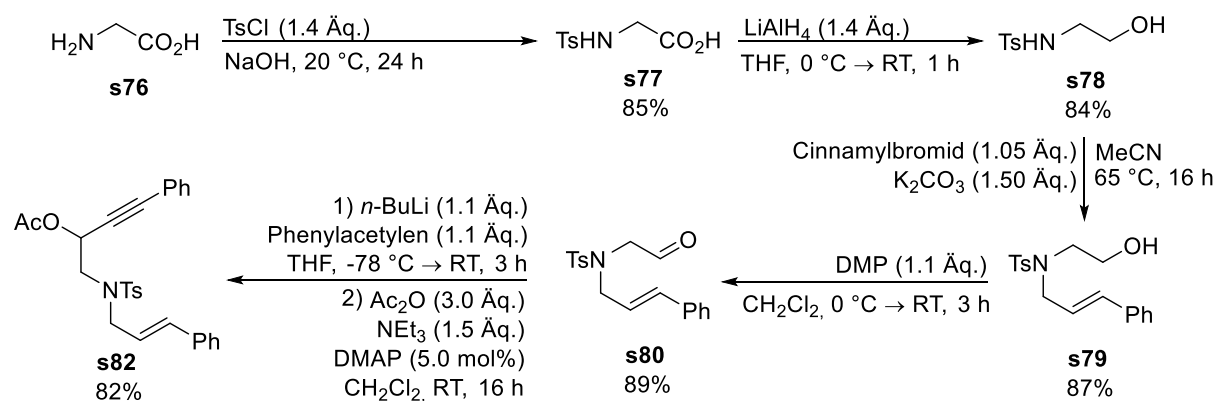
Nach **AAV 11** wurde *N,O*-Acetal **490** (73.9 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  (14.5 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ , 10.0 mol%) umgesetzt und **Allen 491** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 20:1  $\rightarrow$  10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 28.9 mg (67.7  $\mu\text{mol}$ , 34%) als farbloses Öl. **Rf-Wert:** 0.66 (PE/EtOAc – 5:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.84 – 7.80 (m, 2H), 7.36 – 7.26 (m, 7H), 6.30 (s, 1H), 5.96 – 5.84 (m, 1H), 5.34 – 5.26 (m, 1H), 5.21 – 5.16 (m, 1H), 4.78 (quint,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 4.58 – 4.46 (m, 2H), 4.17 – 4.10 (m, 1H), 4.07 – 4.00 (m, 1H), 3.84 – 3.75 (m, 1H), 3.62 – 3.54 (m, 1H), 2.44 (s, 3H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  208.6, 143.5, 138.1, 137.5, 133.7, 129.5, 128.4, 128.3, 127.6, 126.8, 117.0, 87.9, 87.1, 75.6, 68.9, 42.1, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3063 (w), 3032 (w), 2863 (w), 1957 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1338 (s), 1305 (m), 1290 (m), 1159 (s), 1056 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 392.1291, gef.: 392.1290.

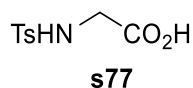
## 9.2 Aufbau von Cycloheptanen

### 9.2.1 Darstellungen der Ausgangsverbindungen

#### 9.2.1.1 Synthese von 1-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-4-phenylbut-3-in-2-ylacetat (**s82**)



#### Tosylglycin (**s77**)

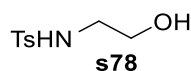


Abgewandelt von Lit.<sup>[183]</sup>: Zu einer Lösung von Glycin (**s76**) (7.51 g, 100 mmol, 1.00 Äq.) in wässr. NaOH (2 M, 50 mL) wurde portionsweise bei 0  $^\circ\text{C}$  Tosylchlorid (26.7 g, 140 mmol, 1.40 Äq.) gegeben. Anschließend wurde über 3 h tropfenweise wässr. NaOH-Lösung (1 M, 80 mL) zugegeben, sodass ein konstanter pH-Wert von 9 gehalten wurde.

Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch für weitere 20 h bei RT gerührt, ehe durch Zugabe von HCl-Lösung (5 M, pH = 2) ein Feststoff ausgefällt wurde, welcher abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wurde, um **s77** zu erhalten.

**Ausbeute:** 19.5 g (85.1 mmol, 85%) als farbloser Feststoff. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO):  $\delta$  12.7 (s, 1H), 7.93 (t,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 7.71 – 7.65 (m, 2H), 7.40 – 7.34 (m, 2H), 3.54 (d,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 2.41 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO):  $\delta$  170.2, 142.6, 137.8, 129.5, 126.5, 43.7, 20.9 ppm. **IR** (ATR, in DMSO):  $\tilde{\nu}$  3356 (w), 1720 (s), 1598 (w), 1495 (m), 1317 (w), 1225 (w), 1149 (s), 1090 (w), 1020 (w) cm<sup>-1</sup>. **MS** (ESI, m/z): 479.06 [(M-H)<sup>-2</sup>Na<sup>+</sup>]<sup>-</sup> (100).

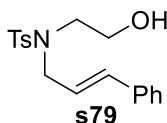
#### ***N*-(2-Hydroxyethyl)-4-methylbenzolsulfonamid (s78)**



Nach **AAV 2** wurde Carbonsäure **s7** (2.29 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) mit LiAlH<sub>4</sub> (532 mg, 14.0 mmol, 1.40 Äq.) umgesetzt und Alkohol **s78** ohne zusätzliche Aufreinigung isoliert.

**Ausbeute:** 1.48 g (8.35 mmol, 84%) als farbloser Flüssigkeit. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.15 (PE/EtOAc – 1:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.79 – 7.73 (m, 2H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 5.19 (s<sub>br</sub>, 1H), 3.72 – 3.67 (m, 2H), 3.11 – 3.05 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.22 (s<sub>br</sub>, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  143.6, 136.6, 129.8, 127.1, 61.3, 45.2, 22.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3489 (m, br), 3275 (m, br), 2926 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1356 (w), 1317 (w), 1209 (m), 1151 (w) cm<sup>-1</sup>. **MS** (ESI, m/z): 238.05 [M+Na]<sup>+</sup> (100).

#### ***N*-Cinnamyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-4-methylbenzolesulfonamid (s79)**



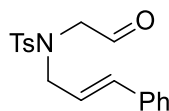
Nach **AAV 6** wurde Tosylamid **s78** (1.08 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.04 g, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) und Cinnamylbromid (0.78 mL, 5.25 mmol, 1.05 Äq.) umgesetzt und das gewünschte Produkt **s79** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 5:1) erhalten.

**Ausbeute:** 1.45 g (4.37 mmol, 87%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.26 (PE/EtOAc – 2:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.77 – 7.71 (m, 2H), 7.36 – 7.21 (m, 7H), 6.46 (dt,  $J = 15.9$  Hz, 1.3 Hz, 1H), 6.00 (dt,  $J = 15.9$  Hz, 6.7 Hz, 1H), 4.02 (dd,  $J = 6.7$  Hz, 1.3 Hz, 2H), 3.76 (t,



$J = 5.3$  Hz, 2H), 3.30 (t,  $J = 5.3$  Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 2.20 (s<sub>br</sub>, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.6, 136.4, 136.0, 134.3, 129.8, 128.6, 128.1, 127.4, 126.5, 123.9, 61.2, 51.7, 49.8, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3489 (m, br), 2926 (m), 2883 (w), 1598 (w), 1499 (w), 1346 (m), 1317 (w), 1209 (m), 1151 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (EI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}^+$ : 331.1242, gef.: 331.1241.

#### ***N*-Cinnamyl-4-methyl-*N*-(2-oxoethyl)benzolsulfonamid (s80)**

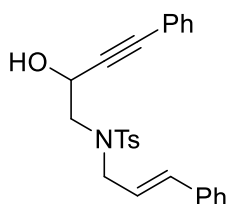


**s80**

Abgewandelt von Lit.<sup>[169]</sup>: Zu einer Lösung von Alkohol **s79** (663 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (12 mL) wurde bei 0 °C DMP (967 mg, 2.28 mmol, 1.14 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) verdünnt, ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (15 mL) und ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (15 mL) zugegeben und für 30 min gerührt. Anschließend wurde die wässr. Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 40$  mL) extrahiert, die kombinierten org. Phasen mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ( $2 \times 15$  mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 3:1) lieferte Aldehyd **s80**.

**Ausbeute:** 583 mg (1.77 mmol, 89%) als gräulicher Feststoff. **Rf-Wert:** 0.40 (PE/EtOAc – 3:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.60 (t,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.38 – 7.25 (m, 7H), 6.44 (dt,  $J = 15.9$  Hz, 1.3 Hz, 1H), 6.00 (dt,  $J = 15.9$  Hz, 6.7 Hz, 1H), 3.98 (dd,  $J = 6.7$  Hz, 1.2 Hz, 2H), 3.86 (d,  $J = 1.2$  Hz, 2H), 2.45 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  198.0, 162.4, 135.7, 135.6, 129.9, 128.7, 128.4, 127.5, 126.6, 122.6, 120.8, 56.0, 51.8, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  2926 (w), 2880 (w), 1730 (s), 1598 (w), 1495 (w), 1361 (m), 1333 (w), 1289 (m), 1151 (w), 1090 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{SNa}^+$ : 352.0978, gef.: 352.0967.

#### ***N*-Cinnamyl-*N*-(2-hydroxy-4-phenylbut-3-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (s81)**

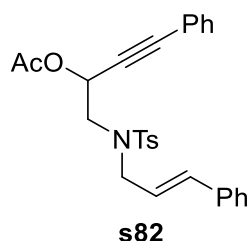


**s81**

Abgewandelt von **AAV 7**: Zu einer Lösung von Phenylacetylen (0.12 mL, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) in THF (7 mL) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  *n*-BuLi (1.6 M, 0.69 mL, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) getropft und das Reaktionsgemisch für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung des Aldehyds **s80** (329 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (3 mL) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zugetropft und für weitere 4 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (10 mL) wurde die wässr. Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 10\text{ mL}$ ) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 3:1) lieferte Alkohol **s81**.

**Ausbeute**: 391 mg (0.907 mmol, 91%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert**: 0.33 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.80 – 7.76 (m, 2H), 7.43 – 7.38 (m, 2H), 7.34 – 7.19 (m, 10H), 6.46 (d,  $J = 16.3\text{ Hz}$ , 1H), 5.97 (dt,  $J = 16.3\text{ Hz}$ , 6.8 Hz, 1H), 4.89 – 4.81 (m, 1H), 4.21 – 4.07 (m, 2H), 3.57 – 3.43 (m, 2H), 2.79 (d,  $J = 4.9\text{ Hz}$ , 1H), 2.43 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.8, 136.6, 136.0, 134.6, 131.8, 129.9, 128.7, 128.6, 128.3, 128.1, 127.4, 126.5, 123.5, 122.1, 86.2, 84.2, 62.3, 53.0, 52.1, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3481 (m), 2246 (w), 1979 (w), 1598 (w), 1491 (w), 1445 (w), 1336 (m), 1157 (s), 1089 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI,  $m/z$ ): ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{S}^-$ : 430.1471, gef.: 430.1476.

### 1-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-4-phenylbut-3-in-2-ylacetat (**s82**)

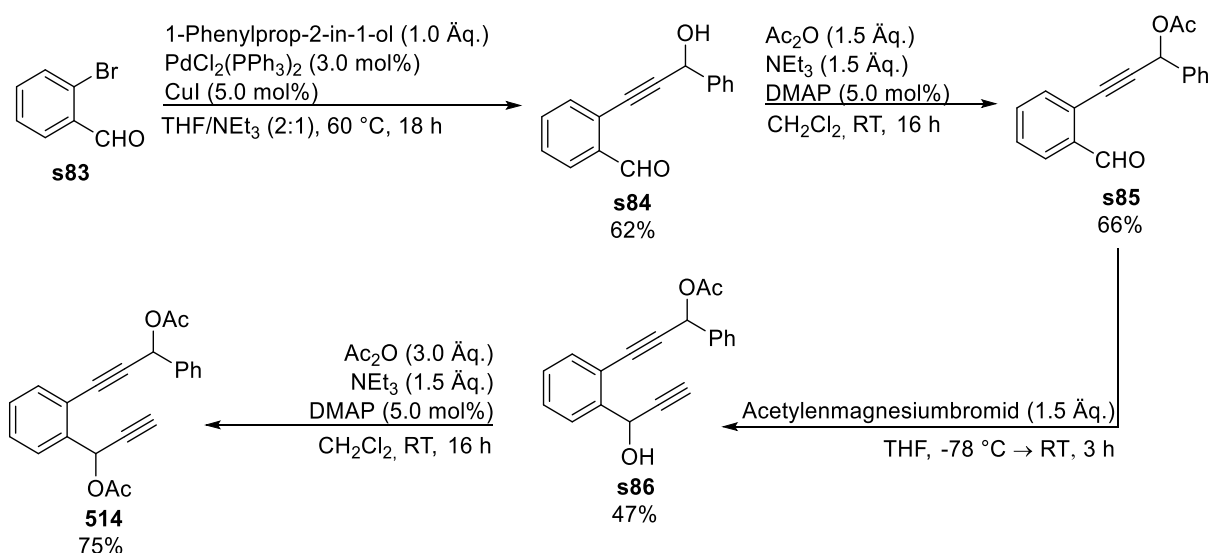


Nach **AAV 8** wurde Alkohol **s81** (906 mg, 906  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit DMAP (5.5 mg, 45  $\mu\text{mol}$ , 5.0 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.26 mL, 2.72 mmol, 3.00 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.19 mL, 1.36 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **s82** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

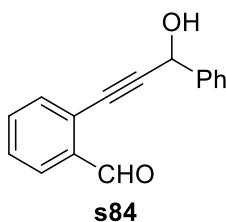
**Ausbeute**: 387 mg (0.818 mmol, 90%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert**: 0.40 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.78 – 7.74 (m, 2H), 7.43 – 7.39 (m, 2H), 7.34 – 7.19 (m, 10H), 6.47 (d,  $J = 16.3\text{ Hz}$ , 1H), 5.93 (dt,  $J = 16.3\text{ Hz}$ , 6.8 Hz, 1H), 5.83 (dd,  $J = 7.9\text{ Hz}$ , 4.9 Hz, 1H), 4.10 (d,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 2H), 3.69 (dd,  $J = 14.9\text{ Hz}$ , 7.9 Hz, 1H), 3.58 (dt,  $J = 14.9\text{ Hz}$ , 4.9 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.07 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  170.0, 143.6, 137.2, 136.0, 134.6, 132.0, 129.8, 128.9, 128.6, 128.3, 128.0, 127.4, 126.5, 123.4, 121.8,

86.8, 84.2, 62.7, 51.2, 49.8, 21.5, 20.9 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3481 (m), 2246 (w), 1799 (w), 1704 (s), 1597 (w), 1495 (w), 1445 (w), 1336 (m), 1157 (s), 1087 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SNa}^+$ : 496.1553, gef.: 496.1536.

### 9.2.1.2 Synthese von 1-(2-(3-acetoxy-3-phenylprop-1-yn-1-yl)phenyl)prop-2-in-1-yl-acetat (**514**)



### 2-(3-Hydroxy-3-phenylprop-1-yn-1-yl)benzaldehyd (**s84**)

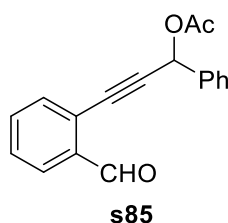


Abgewandelt von Lit.<sup>[149]</sup>: Zu einer Lösung von Aldehyd **s83** (1.85 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) und 1-Phenylprop-2-in-ol (1.21 mL, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in entgastem  $\text{NEt}_3/\text{THF}$  (1:2, 60 mL) wurde bei RT  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (211 mg, 300  $\mu\text{mol}$ , 3.00 mol%) und  $\text{CuI}$  (95.2 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 5.00 mol%) gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 18 h bei 60 °C gerührt. Nach Filtrieren über Celite wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck

entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) lieferte Alkohol **s84**.

**Ausbeute:** 1.47 g (6.22 mmol, 62%) als farbloses Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.23 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.5 (s, 1H), 7.94 – 7.89 (m, 1H), 7.63 – 7.49 (m, 4H), 7.49 – 7.34 (m, 4H), 5.76 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 2.46 (s<sub>br</sub>, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 191.4, 140.2, 136.2, 133.7, 133.5, 129.0, 128.9, 128.7, 127.5, 126.6, 125.8, 95.8, 82.3, 65.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3401 (w, br), 3066 (w), 2958 (w), 1695 (s), 1593 (w), 1453 (w), 1273 (w), 1193 (w), 1160 (w) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>: 259.0730, gef.: 259.0731.

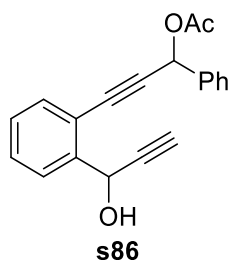
### 3-(2-Formylphenyl)-1-phenylprop-2-in-1-ylacetat (**s85**)



Nach **AAV 8** wurde Alkohol **s84** (1.47 g, 6.22 mmol, 1.00 Äq.) mit DMAP (38.0 mg, 311 μmol, 5.00 mol%), Ac<sub>2</sub>O (0.91 mL, 9.33 mmol, 1.50 Äq.) und NEt<sub>3</sub> (1.30 mL, 9.33 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Acetat **s85** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 1.15 g (4.13 mmol, 66%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.25 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.5 (s, 1H), 7.92 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.61 – 7.53 (m, 4H), 7.49 – 7.36 (m, 4H), 6.71 (s, 1H), 2.15 (s, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 191.3, 169.7, 136.6, 136.4, 133.7, 133.6, 129.2, 128.9, 127.7, 127.3, 125.5, 92.7, 82.6, 66.0, 21.0 ppm. Ein Kohlenstoff-Signal wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3064 (w), 2841 (w), 1737 (s), 1695 (s), 1593 (m), 1494 (w), 1369 (w), 1271 (w), 1216 (s), 1192 (s), 1014 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>: 301.0835, gef.: 301.0833.

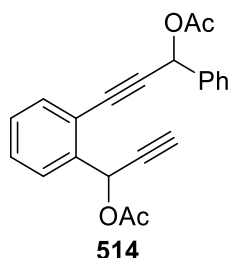
### 3-(2-(1-Hydroxyprop-2-in-1-yl)phenyl)-1-phenylprop-2-in-1-ylacetat (**s86**)



Analog zu Lit.<sup>[149]</sup>: Zu einer Lösung von Aldehyd **s85** (417 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) in THF (6 mL) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  Acetylenmagnesiumbromid (0.5 M, 4.50 mL, 2.25 mmol, 1.50 Äq.) zugetropft und das Reaktionsgemisch anschließend für 1 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (10 mL) wurde die wässr. Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 10\text{ mL}$ ) extrahiert und die kombinierten org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 4:1) lieferte Alkohol **s86** als Gemisch von Diastereomeren.

**Ausbeute:** 213 mg (700  $\mu\text{mol}$ , 47%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.39 (PE/EtOAc – 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.72 – 7.68 (m, 1H), 7.63 – 7.58 (m, 2H), 7.52 – 7.48 (m, 1H), 7.45 – 7.36 (m, 4H), 7.32 – 7.28 (m, 1H), 6.66 – 6.62 (m, 1H) 5.84 – 5.77 (m, 1H), 2.89 – 7.76 (m, 1H), 2.63 – 2.61 (m, 1H), 2.16 – 2.12 (m, 3H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  170.2, 170.1, 142.4, 142.3, 136.6, 136.5, 132.8, 129.5, 129.2, 129.1, 128.8, 128.3, 127.8, 126.8, 126.7, 120.4, 120.4, 91.3, 91.3, 84.5, 84.4, 82.8, 74.8, 74.7, 66.4, 66.4, 62.9, 21.1, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  3435 (w, br), 3288 (m), 1736 (s), 1484 (w), 1451 (w), 1371 (w), 1225 (s), 1192 (w), 1017 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI, m/z): ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}^+$ : 327.0992, gef.: 327.0995.

#### 1-(2-(3-Acetoxy-3-phenylprop-1-in-1-yl)phenyl)prop-2-in-1-ylacetat (**514**)



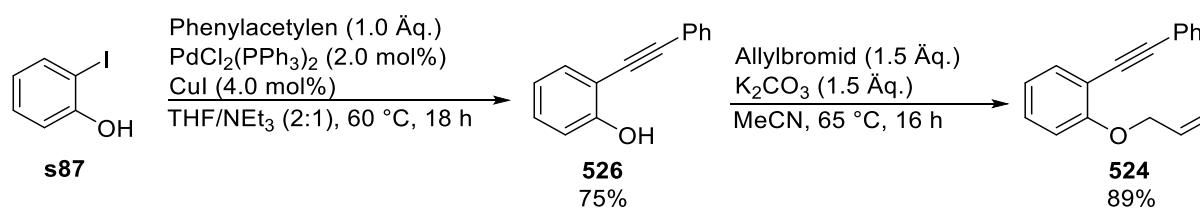
Nach **AAV 8** wurde Alkohol **s86** (213 mg, 700  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) mit DMAP (4.3 mg, 35  $\mu\text{mol}$ , 5.0 mol%),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (0.10 mL, 1.0 mmol, 1.50 Äq.) und  $\text{NEt}_3$  (0.15 mL, 1.0 mmol, 1.5 Äq.) umgesetzt und Acetat **514** als Gemisch von Diastereomeren ( $dr = 1.0 : 1.0$ ) nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 182 mg (525  $\mu\text{mol}$ , 75%) als gelbes Öl. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.46 (PE/EtOAc – 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.78 – 7.74 (m, 1H), 7.61 – 7.56 (m, 2H), 7.53 – 7.49 (m, 1H), 7.43 – 7.31 (m, 5H), 6.76 – 6.67 (m, 2H), 2.64 – 2.61 (m, 1H), 2.16 – 2.13 (m, 3H), 2.07 (s, 1.5H), 2.01 (s, 1.5H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  169.8, 169.3, 137.9, 137.9, 136.9, 136.8, 132.7, 132.7, 129.2, 129.2, 129.0, 129.0, 128.9, 128.7, 127.9, 127.8, 127.8, 121.6, 121.6, 91.5, 91.4, 83.6, 79.6, 75.6, 75.6, 66.0, 65.9, 63.6, 63.6, 20.7, 20.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3287 (w), 3034 (w), 1737 (s), 1486 (w), 1451 (w), 1368 (w), 1213 (s), 1102 (w), 1013 (s) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>: 369.1097, gef.: 369.1097.

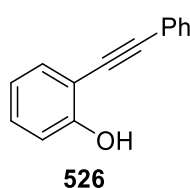
### 9.3 Intramolekulare Carboalkoxylierung

#### 9.3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

##### 9.3.1.1 Synthese von 1-(Allyloxy)-2-(phenylethynyl)benzol (524)



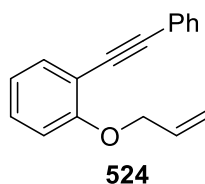
#### 2-(Phenylethynyl)phenol (526)



Abgewandelt von Lit.<sup>[184]</sup>: Zu einer Lösung von 2-Iodphenol (s87) (1.10 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) und Phenylacetylen (0.55 mL, 5.0 mmol, 1.00 Äq.) in entgastem NEt<sub>3</sub>/THF (1:2, 30 mL) wurde bei RT PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (70.2 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 2.00 mol%) und CuI (38.1 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 4.00 mol%) gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 18 h bei RT gerührt. Nach Filtrieren über Celite wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 7:1) lieferte Alkohol 526.

**Ausbeute:** 732 mg (3.77 mmol, 75%) als farblose Flüssigkeit. **Rf-Wert:** 0.52 (PE/EtOAc – 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.57 – 7.51 (m, 2H), 7.44 – 7.40 (m, 1H), 7.40 – 7.34 (m, 3H), 7.30 – 7.24 (m, 1H), 7.03 – 6.88 (m, 2H), 5.83 (s, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 156.5, 131.7, 131.6, 130.5, 128.8, 128.5, 122.9, 120.4, 114.7, 109.6, 96.4, 83.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3423 (w), 3046 (w), 1596 (w), 1570 (m), 1496 (m), 1479 (m), 1195 (s), 1181 (s), 1090 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sup>+</sup>: 195.0804, gef.: 195.0803.

### 1-(Allyloxy)-2-(phenylethynyl)benzol (524)

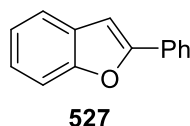


Nach **AAV 6** wurde Alkohol **526** (700 mg, 3.60 mmol, 1.00 Äq.) mit Allylbromid (0.47 mL, 5.4 mmol, 1.5 Äq.) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (747 g, 5.41 mmol, 1.50 Äq.) umgesetzt und Ether **524** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 15:1 → 7:1) isoliert.

**Ausbeute:** 752 g (3.21 mmol, 89%) als farbloses Öl. **Rf-Wert:** 0.44 (PE/EtOAc – 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.57 – 7.48 (m, 3H), 7.37 – 7.24 (m, 4H), 6.97 – 6.88 (m, 2H), 6.16 – 6.05 (m, 1H), 5.58 – 5.51 (m, 1H), 5.32 – 5.28 (m, 1H), 4.66 – 4.62 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 159.0, 133.4, 133.0, 131.5, 129.6, 128.2, 128.0, 123.6, 120.7, 117.1, 113.0, 112.4, 93.5, 85.7, 69.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3061 (w), 2918 (w), 1598 (w), 1572 (w), 1496 (w), 1483 (m), 1277 (s), 1239 (w), 1225 (m), 1012 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ONa<sup>+</sup>: 257.0942, gef.: 257.0940.

## 9.3.2 Eisenkatalysierte Intramolekulare Carboalkoxylierung

### 9.3.2.1 2-Phenylbenzofuran (527)



Nach **AAV 11** wurde Alkohol **526** (38.9 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) mit [Fe(CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (14.5 mg, 20.0 μmol, 10.0 mol%) umgesetzt und **526** nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EtOAc – 10:1) isoliert.

**Ausbeute:** 3.9 mg (20  $\mu\text{mol}$ , 10%) als farbloser Feststoff. **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.34 (PE/EtOAc – 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.99 – 7.95 (m, 2H), 7.70 – 7.29 (m, 7H), 7.13 (s, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  155.9, 154.9, 130.4, 129.1, 128.7, 128.6, 124.9, 124.2, 122.9, 120.9, 111.0, 101.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  3035 (w), 2923 (m), 1561 (w), 1490 (w), 1453 (m), 1207 (m), 1169 (s), 1104 (m), 1019 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI, m/z): ber. für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ONa<sup>+</sup>: 217.0629, gef.: 217.0630.



# 10 Röntgenkristallstrukturen

## 10.1 Röntgenkristallstruktur von 137

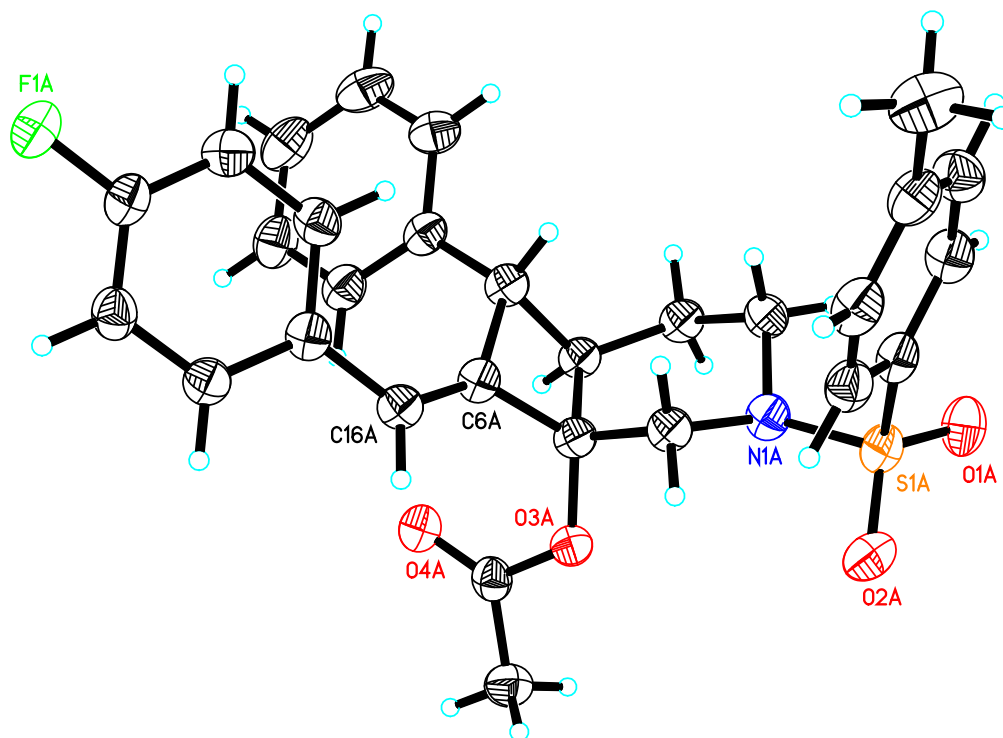


Abbildung 15: Röntgenkristallstruktur von 137.

Tabelle 34: Daten zur Strukturanalyse von 137.

Identifikationsnummer	s24451c
Empirische Formel	$C_{29}H_{28}FNO_4S$
Molgewicht	505.58
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P -1
Gitterkonstanten	$a = 11.8594(8)$ Å, $\alpha = 99.492(4)^\circ$ $b = 13.4000(8)$ Å, $\beta = 102.068(4)^\circ$ $c = 16.4620(11)$ Å, $\gamma = 91.041(3)^\circ$
Volumen	2519.5(3) Å <sup>3</sup>

Z, berechnete Dichte	4, 1.333 Mgm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.505 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1064
Kristallgröße	0.19 × 0.15 × 0.05 mm
θ-Bereich für Datensammlung	2.79° – 64.99°
Bereich für Indizes	-13 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 19
Gesammelte/unabhängige Reflexe	26010 / 8294 [R(int) = 0.0495]
Vollständigkeit für θ = 64.99°	96.7%
Korrektur für Anpassung	semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7428 und 0.6283
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkungen/Parameter	8294 / 0 / 653
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.034
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1228
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0690, wR2 = 0.1311

## 10.2 Röntgenkristallstruktur von 133

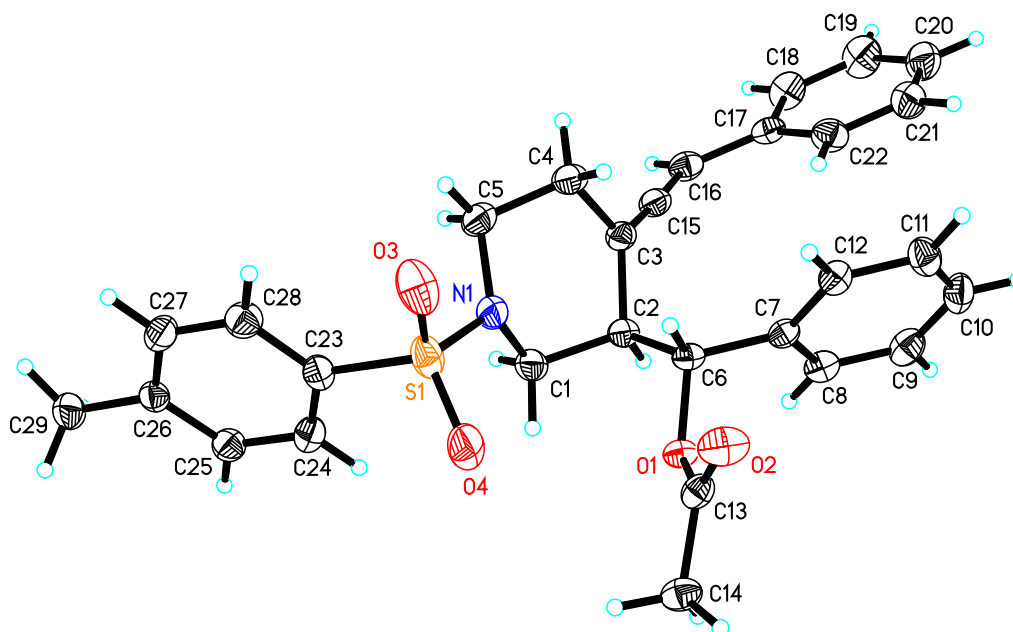


Abbildung 16: Röntgenkristallstruktur von 133.

**Tabelle 35:** Daten zur Strukturanalyse von **133**.

Identifikationsnummer	s2429lm
Empirische Formel	$C_{29}H_{29}NO_4S$
Molgewicht	487.59
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C 2/c
Gitterkonstanten	a = 41.913(2) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 5.7616(4) Å, $\beta = 102.384(3)^\circ$ c = 23.8198(15) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4962.1(5) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	8, 1.305 Mgm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.167 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2064
Kristallgröße	0.53 × 0.22 × 0.22 mm
$\theta$ -Bereich für Datensammlung	1.71° – 28.34°
Bereich für Indizes	-55 ≤ h ≤ 55, -7 ≤ k ≤ 7, -31 ≤ l ≤ 31
Gesammelte/unabhängige Reflexe	40696 / 6147 [R(int) = 0.0459]
Vollständigkeit für $\theta = 28.34^\circ$	99.2%
Korrektur für Anpassung	semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7457 und 0.6916
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkungen/Parameter	6147 / 0 / 318
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.039
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0920
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0675, wR2 = 0.1005

## 10.3 Röntgenkristallstruktur von 128

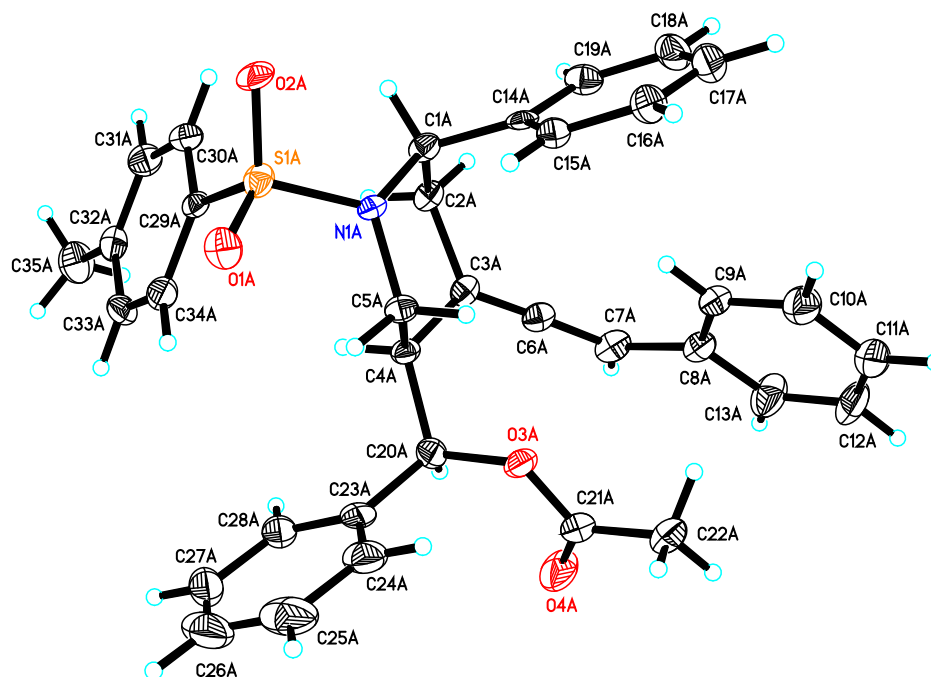


Abbildung 17: Röntgenkristallstruktur von 128.

Tabelle 36: Daten zur Strukturanalyse von 128.

Identifikationsnummer	s2441lm
Empirische Formel	$C_{35}H_{33}NO_4S$
Molgewicht	563.68
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/c
Gitterkonstanten	$a = 37.9416(16)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.3149(3)$ Å, $\beta = 108.251(3)^\circ$ $c = 25.9857(12)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$5912.9(5)$ Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	8, 1.266 Mgm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	$0.149$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	2384
Kristallgröße	$0.30 \times 0.08 \times 0.06$ mm

$\theta$ -Bereich für Datensammlung	1.57° – 25.12°
Bereich für Indizes	-44 ≤ h ≤ 44, -7 ≤ k ≤ 7, -30 ≤ l ≤ 30
Gesammelte/unabhängige Reflexe	39839 / 10532 [R(int) = 0.0990]
Vollständigkeit für $\theta = 25.12^\circ$	99.6%
Korrektur für Anpassung	semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7452 und 0.7003
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkungen/Parameter	10532 / 0 / 744
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.036
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0565, wR2 = 0.0723
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1381, wR2 = 0.0822

## 10.4 Röntgenkristallstruktur von 134

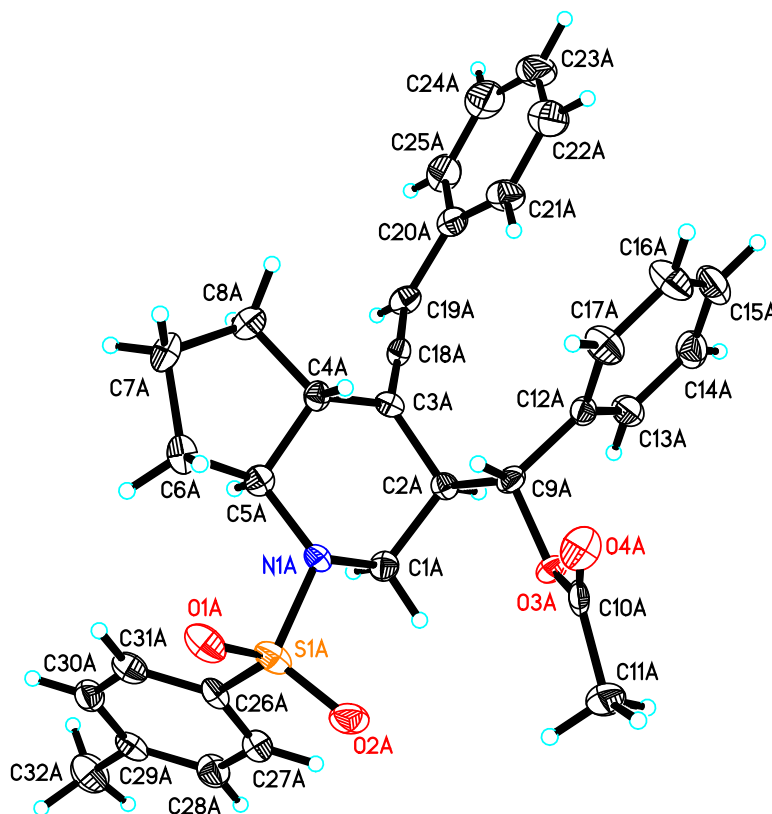


Abbildung 18: Röntgenkristallstruktur von 134.

**Tabelle 37:** Daten zur Strukturanalyse von **134**.

Identifikationsnummer	s2457lm1
Empirische Formel	$C_{32}H_{33}NO_4S$
Molgewicht	527.65
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P -1
Gitterkonstanten	$a = 12.2979(7)$ Å, $\alpha = 94.394(5)^\circ$ $b = 12.5211(9)$ Å, $\beta = 102.849(4)^\circ$ $c = 19.5917(14)$ Å, $\gamma = 107.929(4)^\circ$
Volumen	2764.0(3) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1.268 Mgm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.155 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1120
Kristallgröße	0.21 × 0.09 × 0.03 mm
$\theta$ -Bereich für Datensammlung	1.73° – 25.80°
Bereich für Indizes	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23
Gesammelte/unabhängige Reflexe	41431 / 10617 [R(int) = 0.1129]
Vollständigkeit für $\theta = 25.8^\circ$	99.8%
Korrektur für Anpassung	semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7413 und 0.7169
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkungen/Parameter	10617 / 18 / 688
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.036
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0579, wR2 = 0.0643
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1568, wR2 = 0.0734

## 10.5 Röntgenkristallstruktur von 138

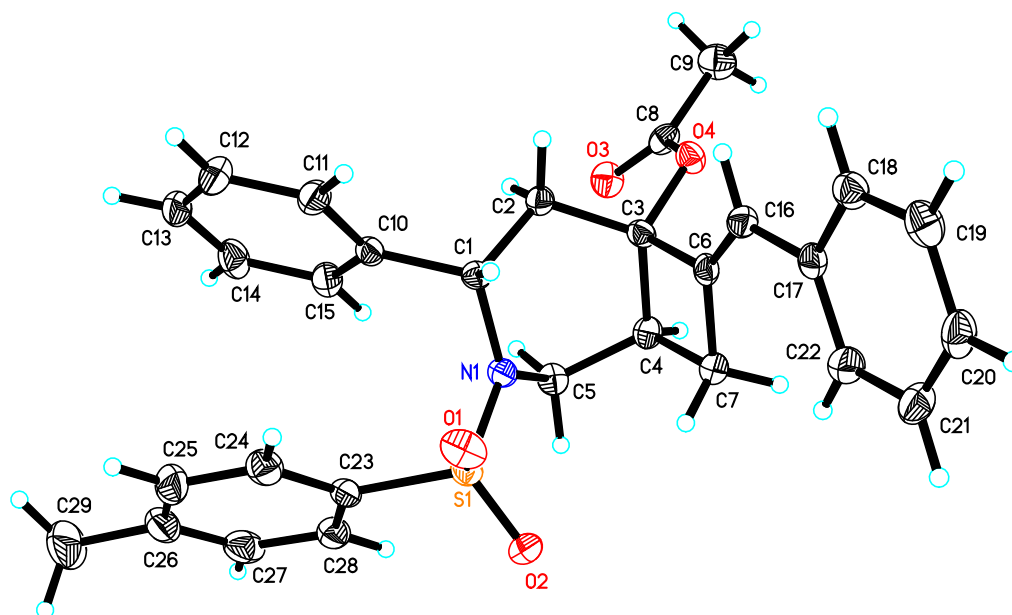


Abbildung 19: Röntgenkristallstruktur von 138.

Tabelle 38: Daten zur Strukturanalyse von 138.

Identifikationsnummer	s2467lm
Empirische Formel	$C_{29}H_{29}NO_4S$
Molgewicht	487.59
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/c
Gitterkonstanten	$a = 20.4647(15)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.1681(5)$ Å, $\beta = 100.541(4)^\circ$ $c = 19.8630(16)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2465.0(3)$ Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1.314 Mg m <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.168 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1032
Kristallgröße	0.45 × 0.12 × 0.06 mm
$\theta$ -Bereich für Datensammlung	2.02° – 26.46°

Bereich für Indizes	$-25 \leq h \leq 25, -7 \leq k \leq 7, -24 \leq l \leq 24$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	23568 / 5053 [R(int) = 0.0624]
Vollständigkeit für $\theta = 26.46^\circ$	99.3%
Korrektur für Anpassung	semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7454 und 0.6906
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on $F^2$
Daten/Einschränkungen/Parameter	5053 / 0 / 318
Anpassungsgüte an $F^2$	1.020
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0476, wR2 = 0.0982
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0911, wR2 = 0.1091

## 10.6 Röntgenkristallstruktur von 257

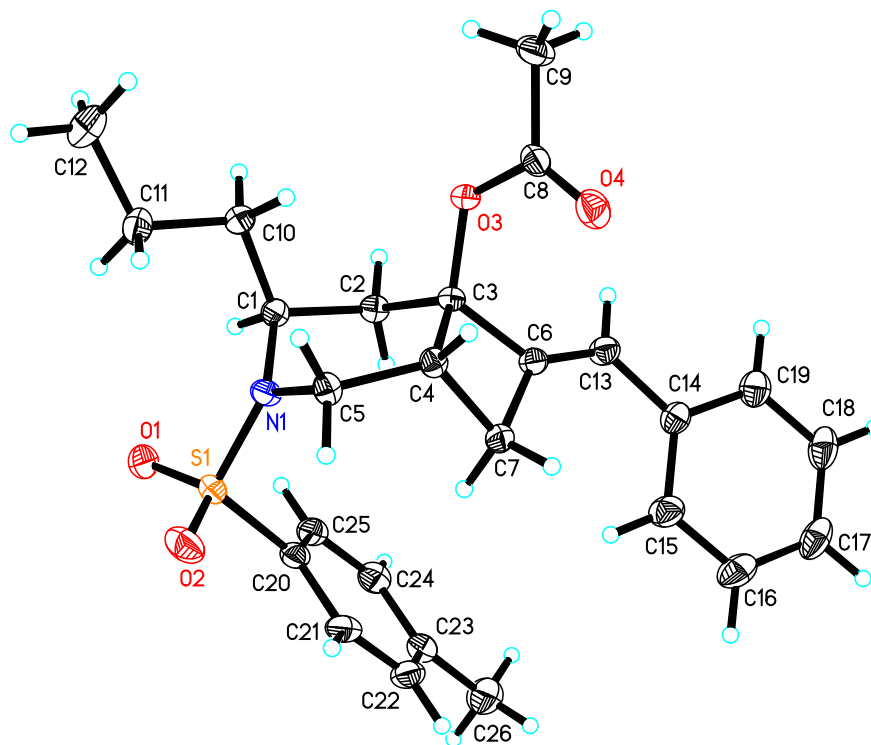


Abbildung 20: Röntgenkristallstruktur von 257.

Tabelle 39: Daten zur Strukturanalyse von 257.

Identifikationsnummer	s2563lm
Empirische Formel	$C_{26}H_{31}NO_4S$



Molgewicht	453.58
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/c
Gitterkonstanten	a = 10.5579(5) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 7.8881(4) Å, $\beta = 94.951(2)^\circ$ c = 28.5398(14) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2368.0(2) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1.272 Mgm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.169 mm <sup>-1</sup>
F(000)	968
Kristallgröße	0.65 × 0.48 × 0.37 mm
$\theta$ -Bereich für Datensammlung	1.94° – 33.14°
Bereich für Indizes	-16 ≤ h ≤ 16, -12 ≤ k ≤ 12, -43 ≤ l ≤ 43
Gesammelte/unabhängige Reflexe	414314 / 9003 [R(int) = 0.0360]
Vollständigkeit für $\theta = 33.14^\circ$	99.6%
Korrektur für Anpassung	semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7465 und 0.7135
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkungen/Parameter	9003 / 0 / 293
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.035
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0532, wR2 = 0.1224
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0735, wR2 = 0.1295

## 10.7 Röntgenkristallstruktur von 258

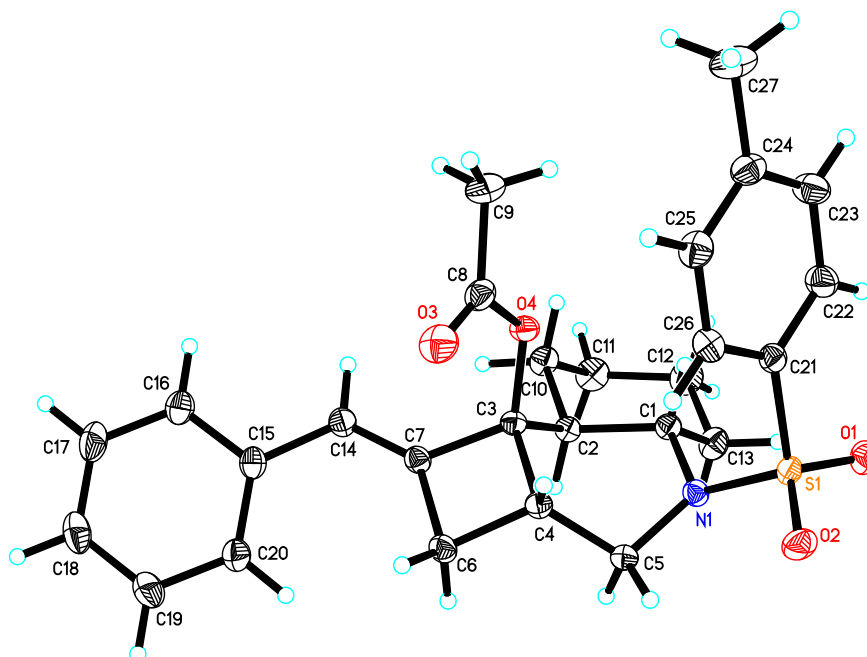


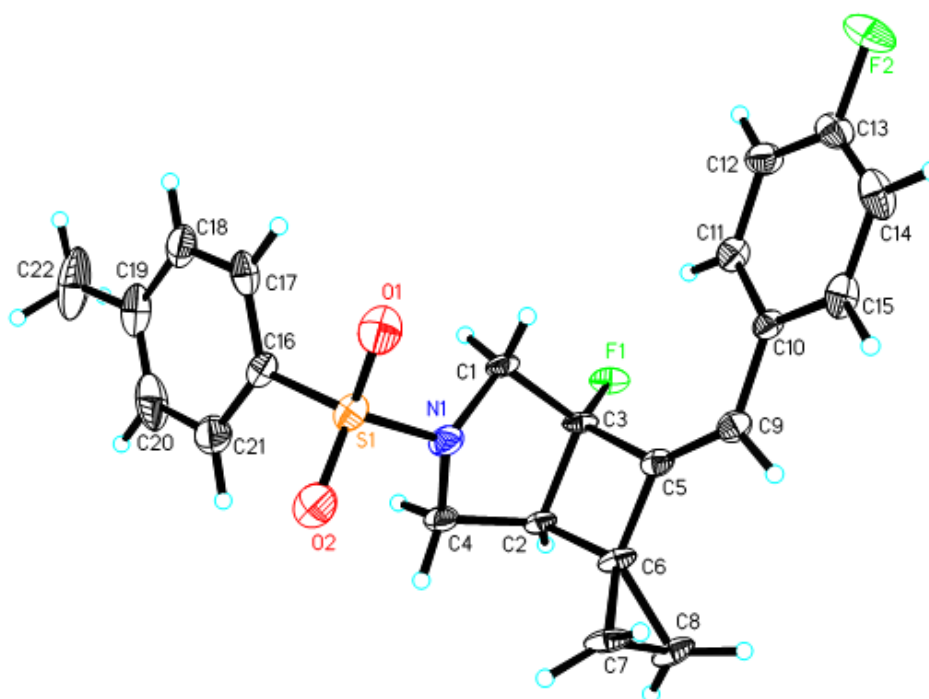
Abbildung 21: Röntgenkristallstruktur von 258.

Tabelle 40: Daten zur Strukturanalyse von 258.

Identifikationsnummer	s2484lm
Empirische Formel	$C_{27}H_{31}NO_4S$
Molgewicht	465.59
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/c
Gitterkonstanten	$a = 14.2376(7)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.8089(5)$ Å, $\beta = 108.086(2)^\circ$ $c = 20.2578(10)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2415.2(2)$ Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1.280 Mg m <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.168 mm <sup>-1</sup>
F(000)	992
Kristallgröße	0.40 × 0.35 × 0.27 mm
$\theta$ -Bereich für Datensammlung	1.50° – 33.14°

Bereich für Indizes	$-20 \leq h \leq 20, -12 \leq k \leq 12, -29 \leq l \leq 29$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	40101 / 7422 [R(int) = 0.0232]
Vollständigkeit für $\theta = 33.14^\circ$	99.3%
Korrektur für Anpassung	semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7461 und 0.7127
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on $F^2$
Daten/Einschränkungen/Parameter	7422 / 0 / 300
Anpassungsgüte an $F^2$	1.043
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0984
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0453, wR2 = 0.1030

## 10.8 Röntgenkristallstruktur von 418



**Abbildung 22:** Röntgenkristallstruktur von 418.

**Tabelle 41:** Daten zur Strukturanalyse von 418.

Identifikationsnummer	s2603lm1
Empirische Formel	$C_{22}H_{21}F_2NO_2S$
Molgewicht	401.46
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å

Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/c
Gitterkonstanten	$a = 25.649(3) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.5599(10) \text{ \AA}$ , $\beta = 98.971(7)^\circ$ $c = 10.0101(14) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1917.3(4) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	4, $1.391 \text{ Mgm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$0.206 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	840
Kristallgröße	$0.56 \times 0.27 \times 0.04 \text{ mm}$
$\theta$ -Bereich für Datensammlung	$1.61^\circ - 26.59^\circ$
Bereich für Indizes	$-32 \leq h \leq 32$ , $-9 \leq k \leq 7$ , $-12 \leq l \leq 10$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	16343 / 3971 [R(int) = 0.0588]
Vollständigkeit für $\theta = 26.59^\circ$	98.1%
Korrektur für Anpassung	semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7454 und 0.6063
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on $F^2$
Daten/Einschränkungen/Parameter	3971 / 0 / 255
Anpassungsgüte an $F^2$	1.040
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1172, wR2 = 0.2775
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1373, wR2 = 0.2913

## 10.9 Röntgenkristallstruktur von 435

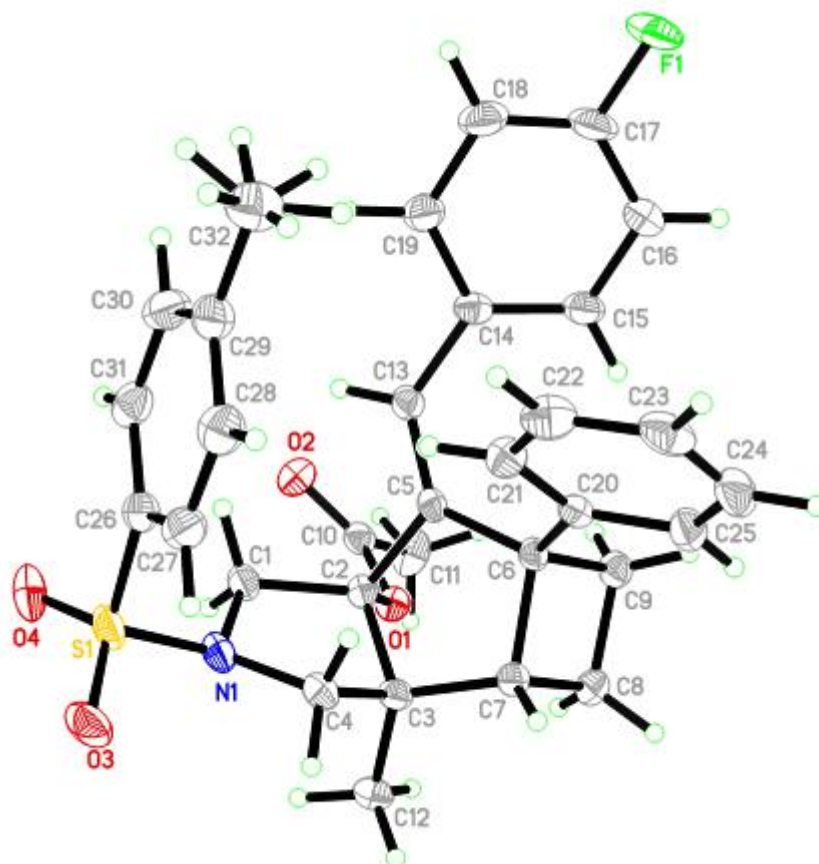


Abbildung 23: Röntgenkristallstruktur von 435.

Tabelle 42: Daten zur Strukturanalyse von 435.

Identifikationsnummer	s2719lm
Empirische Formel	$C_{32}H_{32}FNO_4S$
Molgewicht	545.64
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c
Gitterkonstanten	$a = 21.789(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.5300(14)$ Å, $\beta = 103.589(13)^\circ$ $c = 24.444(3)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$15451.5(14)$ Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	8, 1.330 Mg m <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.165 mm <sup>-1</sup>

F(000)	2304
Kristallgröße	0.352 × 0.294 × 0.130 mm
$\theta$ -Bereich für Datensammlung	1.714° – 28.422°
Bereich für Indizes	-29 ≤ h ≤ 29, -14 ≤ k ≤ 14, -32 ≤ l ≤ 32
Gesammelte/unabhängige Reflexe	51168 / 6823 [R(int) = 0.0638]
Vollständigkeit für $\theta = 25.242^\circ$	100%
Korrektur für Anpassung	semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7354 und 0.7153
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkungen/Parameter	6823 / 0 / 355
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.043
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0442, wR2 = 0.0952
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0843, wR2 = 0.1058

## 10.10 Röntgenkristallstruktur von 442

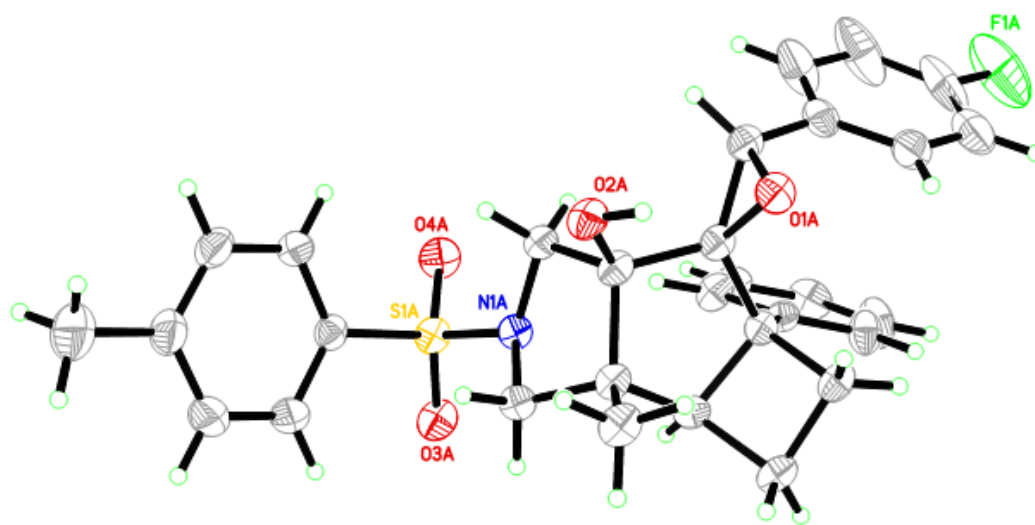


Abbildung 24: Röntgenkristallstruktur von 442.

Tabelle 43: Daten zur Strukturanalyse von 442.

Identifikationsnummer	s2730lc
Empirische Formel	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> FNO <sub>4</sub> S
Molgewicht	519.61
Temperatur	135(2) K

Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2(1)/c
Gitterkonstanten	a = 8.3607(2) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 39.7255(10) Å, $\beta = 98.910(2)^\circ$ c = 15.6662(4) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	5140.5(2) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	8, 1.343 Mgm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.490 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2192
Kristallgröße	0.215 × 0.063 × 0.036 mm
$\theta$ -Bereich für Datensammlung	2.224° – 66.500°
Bereich für Indizes	-9 ≤ h ≤ 9, -46 ≤ k ≤ 45, -18 ≤ l ≤ 18
Gesammelte/unabhängige Reflexe	37227 / 8898 [R(int) = 0.0609]
Vollständigkeit für $\theta = 66.500^\circ$	98.2%
Korrektur für Anpassung	semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7528 und 0.6503
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Daten/Einschränkungen/Parameter	8898 / 0 / 680
Anpassungsgüte an F <sup>2</sup>	1.020
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0416, wR2 = 0.0932
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0661, wR2 = 0.1011

## 10.11 Röntgenkristallstruktur von 337

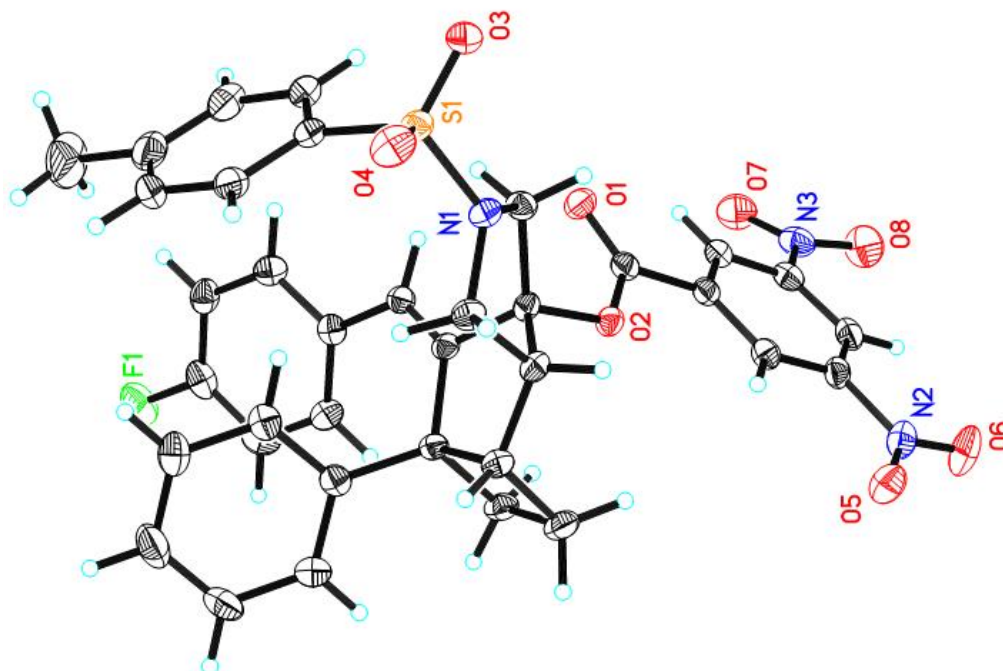


Abbildung 25: Röntgenkristallstruktur von 337.

Tabelle 44: Daten zur Strukturanalyse von 337.

Identifikationsnummer	s2610lm
Empirische Formel	$C_{36}H_{30}FN_4O_8S$
Molgewicht	683.69
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/c
Gitterkonstanten	$a = 14.0082(7)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.6615(6)$ Å, $\beta = 92.319(3)^\circ$ $c = 15.2413(7)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3127.7(2)$ Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1.452 Mgm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.171 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1424
Kristallgröße	0.48 × 0.28 × 0.03 mm
$\theta$ -Bereich für Datensammlung	1.93° – 28.33°
Bereich für Indizes	-18 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20
Gesammelte/unabhängige Reflexe	33691 / 7778 [R(int) = 0.0423]



Vollständigkeit für $\theta = 28.33^\circ$	99.6%
Korrektur für Anpassung	semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7457 und 0.7042
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on $F^2$
Daten/Einschränkungen/Parameter	7778 / 0 / 443
Anpassungsgüte an $F^2$	1.037
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0430, wR2 = 0.1015
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0769, wR2 = 0.1109

### 10.12 Röntgenkristallstruktur von 497a

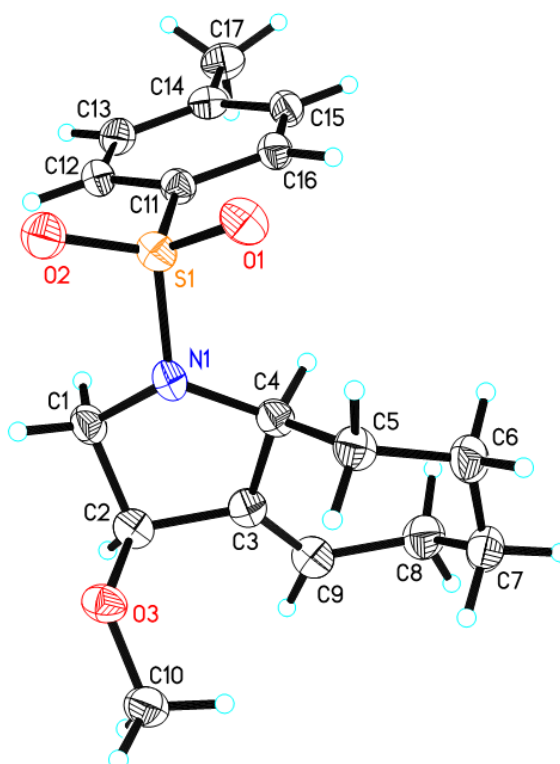


Abbildung 26: Röntgenkristallstruktur von 497a.

Tabelle 45: Daten zur Strukturanalyse von 497a.

Identifikationsnummer	s2659lm
Empirische Formel	$C_{17}H_{23}NO_3S$
Molgewicht	321.42
Temperatur	135(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/c

Gitterkonstanten	$a = 10.1243(6) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.0844(6) \text{ \AA}$ , $\beta = 107.902(4)^\circ$ $c = 15.3641(8) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1640.71(16) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	4, $1.301 \text{ Mgm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$1.852 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	688
Kristallgröße	$0.25 \times 0.17 \times 0.07 \text{ mm}$
$\theta$ -Bereich für Datensammlung	$4.59^\circ - 65.59^\circ$
Bereich für Indizes	$-11 \leq h \leq 11$ , $-13 \leq k \leq 10$ , $-17 \leq l \leq 17$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	9254 / 2760 [R(int) = 0.0541]
Vollständigkeit für $\theta = 65.59^\circ$	97.6%
Korrektur für Anpassung	semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.8642 und 0.7264
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares on $F^2$
Daten/Einschränkungen/Parameter	2760 / 0 / 201
Anpassungsgüte an $F^2$	1.029
Abschließende R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.1117
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0590, wR2 = 0.1183

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 414–436.
- [2] K. Sanderson, *Nature* **2011**, *469*, 18–20.
- [3] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686–694.
- [4] P. T. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301–312.
- [5] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice* **1998**, Oxford University Press, Oxford.
- [6] P. A. Wender, V. A. Verma, T. J. Paxton, T. H. Pillow, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 40–49.
- [7] B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 259–281.
- [8] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 695–705.
- [9] B. M. Trost, *Science* **1988**, *254*, 1471–1477.
- [10] C. A. Busacca, D. R. Fandrick, J. J. Song, C. H. Senanayake, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1825–1864.
- [11] Z. Zhang, M. Shi, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2610–2614.
- [12] L. Fensterbank, M. Malacria, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 953–965.
- [13] S. F. Kirsch, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2076–2080.
- [14] Y. Wei, M. Shi, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2515–2524.
- [15] A. Fürstner, F. Stelzer, H. Szillat, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11863–11869.
- [16] E. T. Newcomb, P. C. Knutson, B. A. Pedersen, E. M. Ferreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 108–111.
- [17] C. I. Stathakis, P. L. Gkizis, A. L. Zografos, *Nat. Prod. Rep.* **2016**, *33*, 1093–1117.
- [18] F. M. Miloserdov, M. S. Kirillova, M. E. Muratore, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5393–5400.
- [19] X. Deng, S. F. Ni, Z. Y. Han, Y. Q. Guan, H. Lv, L. Dang, X. M. Zhang, *Angew.*

- Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6295–6299.
- [20] K. Masutomi, K. Noguchi, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7627–7630.
- [21] A. Marinetti, H. Jullien, A. Voituriez, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4884–4908.
- [22] A. Fürstner, A. Schlecker, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9181–9191.
- [23] B. Cheng, F. Wu, X. Yang, Y. Zhou, X. Wan, H. Zhai, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12569–12572.
- [24] K. Molawi, N. Delpont, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3517–3519.
- [25] C. Fehr, J. Galindo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2901–2904.
- [26] Y. Oonishi, A. Taniuchi, M. Mori, Y. Sato, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5617–5621.
- [27] B. M. Trost, C. D. Haffner, D. J. Jebaratnam, M. J. Krische, A. P. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6183–6192.
- [28] S. Ferrer, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5784–5788.
- [29] V. H. Strickler, J. B. Davis, S. A. Firmenich, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1328–1332.
- [30] V. Rautenstrauch, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 950–952.
- [31] B. M. Trost, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1781–1783.
- [32] B. M. Trost, M. Lautens, M. H. Hung, C. S. Carmichael, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7641–7643.
- [33] B. M. Trost, M. Lautens, C. Chan, D. J. Jebaratnam, T. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 636–644.
- [34] C. Aubert, O. Buisine, M. Malacria, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 813–834.
- [35] V. Michelet, P. Y. Toullec, J. P. Genêt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4268–4315.
- [36] N. Chatani, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6049–6050.
- [37] B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 714–715.
- [38] B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9728–9729.
- [39] P. Stevenson, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4967–4972.

- [40] P. Cao, B. Wang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6490–6491.
- [41] P. A. Wender, A. G. Correa, Y. Sato, R. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7815–7816.
- [42] P. A. Wender, C. O. Husfeld, E. Langkopf, J. A. Love, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1940–1941.
- [43] P. A. Wender, H. Takahashi, B. Witulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4720–4721.
- [44] P. A. Wender, A. J. Dyckman, C. O. Husfeld, D. Kadereit, J. A. Love, H. Rieck, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10442–10443.
- [45] R. Shintani, H. Nakatsu, K. Takatsu, T. Hayashi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8692–8694.
- [46] Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729–3731.
- [47] M. Teles, J. H.; Brode, S., Chabanas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 14158.
- [48] E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4563–4565.
- [49] A. Stephen, K. Hashmi, L. Schwarz, J. H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285–2288.
- [50] A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11553–11554.
- [51] C. Silva, O. N. Faza, M. M. Luna, *Front. Chem.* **2019**, *7*, 1–22.
- [52] A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 925–938.
- [53] L. Zhang, J. Sun, S. A. Kozmin, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2271–2296.
- [54] R. Dorel, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028–9072.
- [55] S. M. Stevenson, E. T. Newcomb, E. M. Ferreira, *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 1228–1235.
- [56] Y. C. Lee, K. Kumar, *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 531–556.
- [57] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412–4456.
- [58] D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395–403.
- [59] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevada, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2402–2406.

- [60] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, S. López, E. Jiménez-Núñez, C. Nevado, E. Herrero-Gómez, M. Raducan, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1677–1693.
- [61] C. Nieto-Oberhuber, S. López, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6178–6179.
- [62] A. Tlahuext-Aca, M. N. Hopkinson, C. G. Daniliuc, F. Glorius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11587–11592.
- [63] C. Y. Wu, T. Horibe, C. B. Jacobsen, F. D. Toste, *Nature* **2015**, *517*, 449–454.
- [64] R. Dorel, A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7321–7332.
- [65] A. Escribano-Cuesta, P. Pérez-Galán, E. Herrero-Gómez, M. Sekine, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 6105–6111.
- [66] E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326–3350.
- [67] C. Nieto-Oberhuber, S. López, M. P. Muñoz, D. J. Cárdenas, E. Buñuel, C. Nevado, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6146–6148.
- [68] A. Correa, N. Marion, L. Fensterbank, M. Malacria, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 730–733.
- [69] C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217–6254.
- [70] I. Bauer, H. J. Knölker, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170–3387.
- [71] A. Fürstner, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 778–789.
- [72] B. Plietker, *Top. Organomet. Chem. Vol 33* **2011**, Springer, Heidelberg.
- [73] <https://www.gold.de/kurse/goldpreis/>, aufgerufen am 21.04.2020 um 13 Uhr.
- [74] M. S. Holzwarth, B. Plietker, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1650–1679.
- [75] European Medicines Agency, EMEA/CHMP/SWP/4446/2000, London, **2008**.
- [76] J. Teske, B. Plietker, *Isr. J. Chem.* **2017**, *57*, 1082–1089.
- [77] L. F. Tietze, U. Beifuß, *Synthesis* **1988**, *5*, 359–362.
- [78] A. J. Pearson, R. A. Dubbert, *Organometallics* **1994**, *13*, 1656–1661.
- [79] J. M. Takacs, L. G. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2200–2202.
- [80] K. Jonas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 295–311.

- [81] A. Fürstner, K. Majima, R. Martín, H. Krause, E. Kattnig, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1992–2004.
- [82] A. Fürstner, R. Martin, K. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12236–12237.
- [83] S. Jalal, K. Paul, U. Jana, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6512–6515.
- [84] T. T. Dang, F. Boeck, L. Hintermann, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9353–9361.
- [85] A. Gudmundsson, K. P. J. Gustafson, B. K. Mai, V. Hobiger, F. Himo, J. E. Bäckvall, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1733–1737.
- [86] J. Teske, *Fe-katalysierte Cycloisomerisierungsreaktionen*, Dissertation, Universität Stuttgart, **2018**.
- [87] J. Teske, B. Plietker, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7148–7151.
- [88] J. L. A. Roustan, A. Forgues, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, 3–6.
- [89] J. L. A. Roustan, J. Y. Merour, A. Forgues, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *136*, 23–26.
- [90] M. Cygler, F. R. Ahmed, A. Forgues, J. L. A. Roustan, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1026–1030.
- [91] J. E. M. N. Klein, B. Miehllich, M. S. Holzwarth, M. Bauer, M. Milek, M. M. Khusniyarov, G. Knizia, H. J. Werner, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1790–1794.
- [92] J. E. M. N. Klein, G. Knizia, B. Miehllich, J. Kästner, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7254–7257.
- [93] J. Teske, B. Plietker, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2257–2260.
- [94] H. Pellissier, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 442–524.
- [95] L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115–136.
- [96] M. E. Jung, G. Piizzi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1735–1766.
- [97] T. Achard, A. Lepronier, Y. Gimbert, H. Clavier, L. Giordano, A. Tenaglia, G. Buono, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3552–3556.
- [98] Y. Wang, J. Wang, J. Su, F. Huang, L. Jiao, Y. Liang, D. Yang, S. Zhang, P. A. Wender, Z. X. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10060–10061.

- [99] J. M. French, S. T. Diver, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5569–5585.
- [100] J. U. Jeong, B. Tao, I. Sagasser, H. Henniges, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6844–6845.
- [101] C. H. Ding, L. X. Dai, X. L. Hou, *Synlett* **2004**, 1691–1694.
- [102] F. Yan, H. Liang, J. Song, J. Cui, Q. Liu, S. Liu, P. Wang, Y. Dong, H. Liu, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 86–89.
- [103] M. Chen, Y. Weng, M. Guo, H. Zhang, A. Lei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2279–2282.
- [104] D. Susanti, L. J. Liu, W. Rao, S. Lin, D. L. Ma, C. H. Leung, P. W. H. Chan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9111–9118.
- [105] J. A. Joule, *Advances in Heterocyclic Chemistry* **2016**, *119*, 81–106.
- [106] O. O. Grygorenko, M. Kurkunov, I. A. Levandovskiy, A. V. Tymtsunik, *Synthesis* **2018**, *50*, 1973–1978.
- [107] B. W. Gung, L. N. Bailey, D. T. Craft, C. L. Barnes, K. Kirschbaum, *Organometallics* **2010**, *29*, 3450–3456.
- [108] W. Rao, Sally, S. N. Berry, P. W. H. Chan, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13174–13180.
- [109] W. Rao, M. J. Koh, D. Li, H. Hirao, P. W. H. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7926–7932.
- [110] R. Shen, J. Yang, S. Zhu, C. Chen, L. Wu, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 1259–1269.
- [111] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600–2604.
- [112] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [113] F. Kramm, J. Teske, F. Ullwer, W. Frey, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13335–13338.
- [114] B. A. B. Prasad, A. Bisai, V. K. Singh, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4829–4831.
- [115] Y. Yin, W. Ma, Z. Chai, G. Zhao, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5731–5736.
- [116] J. Tan, T. Zheng, K. Xu, C. Liu, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 4946–4950.



- [117] F. B. Sayyed, C. H. Suresh, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2465–2471.
- [118] R. G. Huber, M. A. Margreiter, J. E. Fuchs, S. Von Grafenstein, C. S. Tautermann, K. R. Liedl, T. Fox, *J. Chem. Inf. Model.* **2014**, *54*, 1371–1379.
- [119] J. Finn (Merck Sharp & Dohme Corp.), WO/2015/038661, **2014**.
- [120] M. R. Luzung, P. Mauleón, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12402–12403.
- [121] D. Auweiler, *Untersuchungen zu Fe-katalysierten Cycloisomerisierungen*, Bachelorarbeit, Universität Stuttgart, **2018**.
- [122] D. Garayalde, C. Nevado, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 767–780.
- [123] W. Zang, Y. Wei, M. Shi, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 8126–8129.
- [124] H. Zheng, L. L. Adduci, R. J. Felix, M. R. Gagné, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7904–7907.
- [125] L. Yu, M. Liu, F. Chen, Q. Xu, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 8379–8392.
- [126] H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483–2547.
- [127] A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1307–1370.
- [128] T. J. Donohoe, L. Mitchell, M. J. Waring, M. Helliwell, A. Bell, N. J. Newcombe, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2173–2186.
- [129] Y. Kawaguchi, S. Yasuda, C. Mukai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *128*, 10629–10633.
- [130] Y. Kawaguchi, A. Nagata, K. Kurokawa, H. Yokosawa, C. Mukai, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6538–6542.
- [131] F. Inagaki, K. Sugikubo, Y. Miyashita, C. Mukai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2206–2210.
- [132] F. Inagaki, K. Sugikubo, Y. Oura, C. Mukai, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9062–9065.
- [133] K. Sugikubo, F. Omachi, Y. Miyanaga, F. Inagaki, C. Matsumoto, C. Mukai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *125*, 11579–11582.
- [134] E. Jiménez-Núñez, C. K. Claverie, C. Nieto-Oberhuber, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5452–5455.

- [135] K. Gilmore, R. K. Mohamed, I. V. Alabugin, *WIREs Comput Mol Sci* **2016**, *6*, 487–514.
- [136] J. R. Mohrig, H. K. Carlson, J. M. Coughlin, G. E. Hofmeister, L. A. McMartin, E. G. Rowley, E. E. Trimmer, A. J. Wild, S. C. Schultz, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 793–798.
- [137] W. Bues, J. Goubeau, *Z. anorg. allg. Chem.* **1952**, *268*, 221–228.
- [138] K. H. Lau, D. L. Hildenbrand, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4928–4931.
- [139] D. J. Nielsen, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 143–150.
- [140] M. C. P. Yeh, H. F. Chen, Y. Y. Huang, Y. T. Weng, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10892–10903.
- [141] K. Cheoljae, J. B. Hyo, H. L. Ji, J. Wook, K. Haejin, V. Sampath, H. R. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14660–14661.
- [142] J. H. Lee, W. Jeong, Y. H. Rhee, *Synthesis* **2014**, *46*, 2155–2160.
- [143] C. Kim, W. Lim, Y. H. Rhee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 1465–1466.
- [144] H. J. Bae, W. Jeong, J. H. Lee, Y. H. Rhee, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1433–1436.
- [145] M. Christl, M. Braun, H. Fischer, S. Groetsch, G. Müller, D. Leusser, S. Deuerlein, D. Stalke, M. Arnone, B. Engels, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 5045–5058.
- [146] F. D. Boyer, X. Le Goff, I. Hanna, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5163–5166.
- [147] Y. Harrak, M. Makhlof, S. Azzaro, E. Mainetti, J. M. Lopez Romero, K. Cariou, V. Gandon, J. P. Goddard, M. Malacria, L. Fensterbank, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 388–399.
- [148] I. D. G. Watson, S. Ritter, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2056–2057.
- [149] C. H. Oh, J. H. Kim, B. K. Oh, J. R. Park, J. H. Lee, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2592–2596.
- [150] A. Fürstner, P. W. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15024–15025.
- [151] Y. Zhang, Z. J. Xin, J. J. Xue, Y. Li, *Chin. J. Chem.* **2008**, *26*, 1461–1464.
- [152] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M.

- Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [153] F. Tsurumi, Y. Miura, M. Nakano, Y. Saito, S. Fukuyoshi, K. Miyake, D. J. Newman, B. R. O’Keefe, K. H. Lee, K. Nakagawa-Goto, *J. Nat. Prod.* **2019**, *82*, 2368–2378.
- [154] T. Paul, G. Sirasani, R. B. Andrade, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3363–3367.
- [155] C. L. K. Lee, T. P. Loh, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2965–2967.
- [156] G. A. Molander, F. Cadoret, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2199–2202.
- [157] N. Wu, A. Messinis, A. S. Batsanov, Z. Yang, A. Whiting, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9986–9988.
- [158] S. Morales, F. G. Guijarro, J. L. García Ruano, M. B. Cid, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1082–1089.
- [159] R. S. Lewis, C. J. Garza, A. T. Dang, T. K. A. Pedro, W. J. Chain, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2278–2281.
- [160] S. Eißler, T. Bogner, M. Nahrwold, N. Sewald, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11273–11287.
- [161] H. Cai, Y. Zhou, D. Zhang, J. Xu, H. Liu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14771–14774.
- [162] S. Caddick, V. M. Delisser, V. E. Doyle, S. Khan, A. G. Avent, S. Vile, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 2737–2754.
- [163] C. M. R. Volla, P. Vogel, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1701–1704.
- [164] Z. Pan, S. M. Pound, N. R. Rondla, C. J. Douglas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5170–5174.
- [165] J. Lee, K. H. Kim, O. S. Lee, T. L. Choi, H. S. Lee, H. Ihee, J. H. Sohn, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7591–7596.
- [166] T. Kitamura, Y. Sato, M. Mori, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 678–693.
- [167] A. Herrera, R. Martínez-Alvarez, P. Ramiro, D. Molero, J. Almy, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3026–3032.
- [168] X. Cai, A. Keshavarz, J. D. Omaque, B. J. Stokes, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2626–2629.
- [169] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7277–7287.
- [170] L. Pitzer, F. Sandfort, F. Strieth-Kalthoff, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*,

- 16219–16223.
- [171] R. Umeda, M. Muraki, Y. Nakamura, T. Tanaka, K. Kamiguchi, Y. Nishiyama, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2393–2395.
- [172] K. Maruoka, N. Murase, R. Bureau, T. Ooi, H. Yamamoto, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 3663–3672.
- [173] J. H. Cho, K. Y. Jung, Y. Jung, M. H. Kim, H. Ko, C. S. Park, Y. C. Kim, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *70*, 811–830.
- [174] J. D. White, G. L. Bolton, A. P. Dantanarayana, C. M. J. Fox, R. N. Hiner, R. N. Hiner, W. Jackson, K. Sakuma, U. S. Warriar, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1908–1939.
- [175] J. Pedroni, N. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12398–12401.
- [176] T. Taniguchi, Y. Taketomo, M. Moriyama, N. Matsuo, Y. Tanabe, *Molecules* **2019**, *24*, 1023–1042.
- [177] X. Jiang, J. Zhang, S. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8344–8347.
- [178] N. Vignola, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 450–451.
- [179] Y. Zhou, A. K. Gupta, M. Mukherjee, L. Zheng, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 13121–13140.
- [180] L. Jiao, C. Yuan, Z. X. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4421–4430.
- [181] S. Kim, Y. K. Chung, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4352–4355.
- [182] T. Kawasaki, T. Kimachi, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6847–6862.
- [183] S. Kotha, K. Singh, *European J. Org. Chem.* **2007**, 5909–5916.
- [184] E. Lee, T. Ryu, Y. Park, S. Park, P. H. Lee, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1585–1596.

## 12 Lebenslauf

---

Name Frederik Kramm  
Nationalität Deutsch  
Geburtsdaten 08.01.1991 in Hildesheim

### Bildungsweg

---

seit 01/2017 **Promotion in Organischer Chemie**  
Universität Stuttgart (Arbeitskreis Prof. Dr. Bernd Plietker)

10/2014 – 09/2016 **Master of Science Chemie mit Auszeichnung (Note: 1.0)**  
Georg-August-Universität Göttingen

10/2011 – 09/2014 **Bachelor of Science Chemie mit Auszeichnung (Note: 1.0)**  
Georg-August-Universität Göttingen

2003 – 2010 **Abitur**  
Gymnasium Himmelsthür (Hildesheim)

### Forschungserfahrung

---

seit 01/2017 **Arbeitskreis Prof. Dr. Bernd Plietker, Stuttgart**  
**(Übergangsmetall-Katalyse)**  
„Eisenkatalysierte Cycloisomerisierungen“ (Dissertation)

04/2016 – 09/2016 **Arbeitskreis Prof. Dr. Lutz Ackermann, Göttingen**  
**(Übergangsmetall-Katalyse)**  
„Ruthenium(II)-Catalyzed C–C Functionalizations“ (Masterarbeit)

01/2016 – 04/2016 **Bayer Pharma AG, Wuppertal**  
Wirkstoffforschung (Medizinische Chemie)

04/2014 – 08/2014 **Arbeitskreis Prof. Dr. h.c. Lutz F. Tietze, Göttingen**  
**(organische Synthese)**  
„Synthese von potentiellen Hsp47-Inhibitoren“ (Bachelorarbeit)

---

## Stipendien und Auszeichnungen

---

05/2017 – 05/2019	Kekulé-Promotionsstipendium der Fonds der Chemischen Industrie
10/2015	Deutschlandstipendium (Symrise)
seit 06/2015	Mitglied im MINT-Excellence-Netzwerk (MLP)
12/2014	Otto-Wallach-Preis für den besten Bachelor-Abschluss (Georg-August-Universität Göttingen)
10/2013 – 10/2014	Niedersachsenstipendium

---

## Zusatzqualifikationen

---

01/2018 – 06/2018	Studentischer Tutor der Kurse „Organisch-Chemisches Praktikum für Verfahreningenieure und Umweltschutztechniker“ sowie „Organische Chemie II“, Universität Stuttgart
04/2018	Patentrechtseminar “Grundkenntnisse des Gewerblichen Rechtsschutz“
06/2017 – 09/2017	Anleitung und Betreuung einer Bachelorarbeit und von Forschungspraktikanten im Arbeitskreis Prof. Dr. Plietker
EDV	Chemdraw, MestReNova, Origin, TopSpin, Microsoft Office
08/2010 – 02/2011	Zivildienst als Altenpflegehelfer (Landresidenz Algermissen)

---

## Publikationen

---

- 1) M. Moselage, J. Lie, F. Kramm, L. Ackermann, „*Ruthenium(II)-Catalyzed C–C Arylations and Alkylations: Decarbonylative C–C Functionalizations*“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 5, 5341-5344.
- 2) F. Kramm, J. Teske, F. Ullwer, W. Frey, B. Plietker, „*Annelated Cyclobutanes by Fe-Catalyzed Cycloisomerization of Enyne Acetates*“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 13335-13338.