

Entwicklung eisenkatalysierter Borylierungs- reaktionen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Fabian Rami

aus Backnang

Hauptberichter: Prof. Dr. Bernd Plietker

Mitberichter: Prof. Dr. René Peters

Tag der mündlichen Prüfung: 09. April 2021

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

2021

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Herrn *Prof. Dr. Bernd Plietker* in der Zeit von Februar 2016 bis Juli 2020 am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart.

Teile der vorliegenden Dissertation wurden in folgenden Publikationen vorab veröffentlicht:

1) „*Hydroboration of internal alkynes catalyzed by $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$: a case of boron-source controlled regioselectivity*“, F. Rami, F. Bächtle, B. Plietker, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 22, 340-344.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn *Prof. Dr. Bernd Plietker* für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die interessante und fordernde Themenstellung, die guten Arbeitsbedingungen und die vielen Gespräche und Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sehr herzlich bedanken.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei Herrn *Prof. Dr. Bernd Plietker* für die Möglichkeit von Auslandsaufenthalten während meiner Promotion. In diesem Kontext gilt auch ein besonderer Dank Herrn *Prof. Dr. Dennis G. Hall* und allen seinen Arbeitskreismitgliedern für die überaus freundliche Aufnahme während meiner drei Monate in Edmonton, Alberta, Kanada. Diese Zeit war eine sehr besondere für mich. Ich möchte ebenso Herrn *Dr. Stephen Thomas* und allen seinen Mitarbeitern dafür danken, dass mir ein Aufenthalt in Edinburgh, Schottland ermöglicht wurde. Aufgrund der Corona-Pandemie war dieser leider viel zu kurz, nichtsdestotrotz bleibt mir meine Zeit dort unvergessen.

Ich danke Herrn *Prof. Dr. René Peters* für die freundliche Übernahme des Koreferats und Herrn *Prof. Dr. Biprajit Sarkar* für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bei allen ehemaligen und aktuellen Kollegen des Arbeitskreises *Plietker* bedanke ich mich für das gute Arbeitsklima und die zahlreichen Aktivitäten außerhalb der Labore.

Ein herzlicher Dank geht an die Menschen, mit denen ich die Freude hatte, mir während dieser Zeit das Labor zu teilen, namentlich *Dr. Berenice Heid*, *Franziska Ullwer* und *Frank Kraus*.

Ein besonderes Dankeschön gilt *Aslihan Baykal*, *Pascal Eisele*, *Franziska Bächtle* und *Fabian Schmid* für die sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit. *Jean-Louis Hoslauer* und *Jan Nowak* danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung im Rahmen von Forschungspraktikum und Zulassungsarbeit. Ihre präparative Unterstützung und ihr fachliches Können waren eine große Hilfe.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der Analytikabteilung des Instituts für Organische Chemie, namentlich Frau *Dr. Delphine Garnier*, Frau *Uta Twiehaus-Heynhold*, Herrn *Sascha Wegner* und Herrn *Joachim Trinkner* für die Messung vieler NMR-, IR- und Massenspektren. Herrn *Dr. Wolfgang Frey* danke ich für die Messung von Röntgenstrukturen und auch für seine stete Freundlichkeit, die auch an schlechteren Tagen sehr motivierend war.

Ein besonderer Dank gilt meinen *Eltern* und meinem *Bruder* für ihre Unterstützung und für die Ermöglichung meines Studiums.

An dieser Stelle möchte ich abschließend all den Menschen inner- und außerhalb der Universität danken, die mich bereits während meines Studiums als auch während meiner Promotion unterstützt haben und auch durch milden, aber steten „Zwang“ dafür gesorgt haben, dass meine Work Life Balance zumindest ansatzweise ausgeglichen war: *Aslihan Baykal, Pascal Eisele, Franziska Bächtle, Roland Zenn, Daniel Mack, Florian Reinhardt, Fabian Schmid, Imke Wessel und Tobias Elpelt, Andreas Stärk, Daniel Safai und Lena Buchmeier, Anke Schulz und Steffen Knödler, Jan Nowak, Maria Landa, sowie Jennifer Bremer und Oliver Voß.* Für meine Zeit in Kanada möchte ich mich auch im Besonderen bei *Jasmine Bhangu, Carl Estrada, Vitor Cunha und Dr. Marco Paladino* für die Streifzüge durch Edmonton und die Gesellschaft bei einem gelegentlichen Craft Beer bedanken.

All Diejenigen, denen ich an dieser Stelle nicht namentlich danken konnte, bitte ich um Entschuldigung, seid versichert, dass ich euch keinesfalls vergessen habe.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Bedeutung borhaltiger organischer Verbindungen	1
1.2 Hydroborierungsreaktionen an C-C-Mehrfachbindungen	2
1.3 Borylierungsreaktionen an komplexeren Systemen.....	9
2 Problemstellung.....	12
3 Eisenkatalysierte Hydroborierung interner Alkine	13
3.1 Optimierung der Reaktion mit HBpin als Borquelle.....	13
3.2 Optimierung der Reaktion mit B ₂ pin ₂ als Borquelle.....	18
3.3 Synthese der Edukte für die eisenkatalysierte Hydroborierung interner Alkine	28
3.3.1 Synthese der symmetrischen internen Alkine	28
3.3.2 Synthese der unsymmetrischen internen Alkine	33
3.4 Anwendungsbreite der eisenkatalysierten Hydroborierung.....	38
3.5 Kontrollreaktionen und Hintergrundreaktivität.....	45
3.6 Folgetransformationen der Katalyseprodukte.....	47
3.7 Vorläufige mechanistische Studien	51
3.8 Vergleichsexperimente.....	57
3.8.1 Vergleich verschiedener katalytischer Systeme: Cu-Katalyse und „un“katalysiert	57
3.8.2 Vergleich von Fe-katalysierten Systemen: Chemo- und Regioselektivität.....	62
3.8.3 Arbeitshypothese für die beobachtete Regioselektivität und Reaktionsmechanismusvorschlag	65
3.9 Zusammenfassung	68
4 Eisenkatalysierte Hydrogermylierung interner Alkine und Hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktion von Aldehyden und Dienen	69
4.1 Hydrogermylierung interner Alkine	69
4.2 Hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktion zwischen Aldehyden und Dienen	71
5 Eisenkatalysierte borylierende Zyklisierung von 1,6-Eninen	74
5.1 Optimierung der borylierenden Zyklisierung mit B ₂ pin ₂ als Borquelle	77
5.2 Optimierung der Reaktion mit HBpin als Borquelle.....	88
5.3 Synthese der 1,6-Enine.....	98
5.3.1 Synthese der alkylsubstituierten Enine	98
5.3.2 Synthese der arylsubstituierten Enine.....	107

5.4 Anwendungsbreite der eisenkatalysierten borylierenden Zyklisierungen.....	113
5.4.1 Borylierende Zyklisierung mit B ₂ pin ₂ als Borquelle.....	113
5.4.2 Borylierende Zyklisierung mit HBpin als Borquelle.....	115
5.5 Mechanismuvorschlag für die Fe-katalysierte borylierende Zyklisierung	126
5.6 Katalysatorentwicklung für heterozyklische Vinylboronate als Hauptprodukte der borylierenden Cylisierung.....	130
5.7 Zusammenfassung	138
6 Eisenkatalysierte silylierende Zyklisierung von 1,6-Eninen	141
7 Zusammenfassung und Ausblick	143
8 Allgemeines.....	149
8.1 Arbeitstechniken und Reagenzien.....	149
8.2 Analytik	149
8.3 Chromatographie	150
9 Darstellung der Verbindungen	151
9.1 Synthese von FeH(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 18a.....	151
9.2 Synthese von 1,3-Dimethyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumiodid 28	151
9.3 Synthese von (1,3-Dimethyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium-2-yl)trihydroborat 29.....	152
9.4 Synthese von 4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxaborinan 32	153
9.5 Synthese von <i>Bis</i> (triphenylphosphin)palladiumdichlorid 33	153
9.6 Darstellung der Edukte für die eisenkatalysierte Hydroborierung interner Alkine.....	154
9.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Reaktion zur Darstellung der Aryl-TMS-Alkine und Arylalkylalkine (AAV1)	154
9.6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Desilylierung der TMS-Alkine (AAV2)	154
9.6.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Reaktion zur Darstellung der <i>Bis</i> arylalkine (AAV3)	155
9.6.4 Synthese von 1,2-Di- <i>p</i> -tolylethin 34	155
9.6.5 Synthese von ((4-Chlorphenyl)ethinyl)trimethylsilan 36.....	156
9.6.6 Synthese von ((4-Methoxyphenyl)ethinyl)trimethylsilan 37	157
9.6.7 Synthese von Trimethyl(<i>o</i> -tolylethinyl)silan 38	157
9.6.8 Synthese von ((2-Bromphenyl)ethinyl)trimethylsilan 39.....	158
9.6.9 Trimethyl(thiophen-2-ylethinyl)silan 40.....	158
9.6.10 Synthese von Trimethyl((4-nitrophenyl)ethinyl)silan 41	159
9.6.11 Synthese von Methyl-4-((trimethylsilyl)ethinyl)benzoat 42.....	160
9.6.12 Synthese von Methyl-3-((trimethylsilyl)ethinyl)benzoat 43.....	160
9.6.13 Synthese von Methyl-3-iodbenzoat 44.....	161

9.6.14	Synthese von 1-Chlor-4-ethinylbenzol 45	162
9.6.15	Synthese von 1-Ethinyl-4-methoxybenzol 46	162
9.6.16	Synthese von 1-Ethinyl-2-methylbenzol 47	163
9.6.17	Synthese von 1-Brom-2-ethinylbenzol 48	163
9.6.18	Synthese von 2-Ethinylthiophen 49	164
9.6.19	Synthese von 1-Ethinyl-4-nitrobenzol 50.....	164
9.6.20	Synthese von Methyl-4-ethinylbenzoat 51	165
9.6.21	Synthese von Methyl-3-ethinylbenzoat 52	165
9.6.22	Synthese von 1,2-Bis(4-Chlorphenyl)ethin 53.....	166
9.6.23	Synthese von 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethin 35.....	167
9.6.24	Synthese von 1,2-Di-o-tolyethin 54	167
9.6.25	Synthese von 1,2-Bis(2-bromphenyl)ethin 55	168
9.6.26	Synthese von 1,2-Di(thiophen-2-yl)ethin 56	169
9.6.27	Synthese von Dimethyl-4,4'-(ethin-1,2-diyl)dibenzoat 57.....	169
9.6.28	Synthese von Dimethyl-3,3'-(ethin-1,2-diyl)dibenzoat 58.....	170
9.6.29	Synthese von 1,4-Bis(benzyloxy)but-2-in 59.....	171
9.6.30	Synthese von 1,2-Bis(3-bromphenyl)ethin 60	172
9.6.31	Synthese von 1,2-Bis(3-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)ethin 61	173
9.6.32	Synthese von 1,2-Bis(3-allylphenyl)ethin 62	173
9.6.33	Synthese von 1,2-Bis(3-ethinylphenyl)ethin 63.....	174
9.6.34	Synthese von 1-Methoxy-4-(oct-1-in-1-yl)benzol 64	175
9.6.35	Synthese von 4-(Oct-1-in-1-yl)benzonnitril 65.....	176
9.6.36	Synthese von 1-Chlor-4-(oct-1-in-1-yl)benzol 66	177
9.6.37	Synthese von 1-Methyl-4-(oct-1-in-1-yl)benzol 67	177
9.6.38	Synthese von Oct-1-in-1-ylbenzol 68	178
9.6.39	Synthese von (3-Methylbut-1-in-1-yl)benzol 69.....	179
9.6.40	Synthese von (3,3-Dimethylbut-1-in-1-yl)benzol 70	179
9.6.41	Synthese von 1-Chlor-4-(3,3-dimethylbut-1-in-1-yl)benzol 71	180
9.6.42	Synthese von 1-(4-(Phenylethinyl)phenyl)ethan-1-on 72.....	181
9.6.43	Synthese von 4-(Phenylethinyl)benzonnitril 73	182
9.6.44	Synthese von 1-Methoxy-4-(phenylethinyl)benzol 74	182
9.6.45	Synthese von 4-((4-Methoxyphenyl)ethinyl)benzonnitril 75	183
9.6.46	Synthese von Methylhept-2-inoat 76.....	184
9.6.47	Synthese von (5-Cyclopropylpent-4-in-1-yl)benzol 77	184
9.6.48	Synthese von (6,6-Dimethylhept-4-in-1-yl)benzol 78	185
9.6.49	Synthese von (6-Methylhept-4-in-1-yl)benzol 79	186
9.6.50	Synthese von (5-Cyclopropylpent-3-in-1-yl)benzol 80	187
9.6.51	Synthese von (6-Cyclopropylhex-4-in-1-yl)benzol 81	187
9.6.52	Synthese von (3-Iodpropyl)benzol 82.....	188
9.6.53	Synthese von (4,4-Dibrombut-3-en-1-yl)benzol 83	189
9.6.54	Synthese von But-3-in-1-ylbenzol 84	190

9.6.55	Synthese von Pent-4-in-1-ylbenzol 85	190
9.6.56	Synthese von RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃ 86	191
9.6.57	Synthese von (Z)-But-1-en-3-in-1,4-diylidibenzol 87	192
9.6.58	Synthese von 4-Methyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 88	192
9.6.59	Synthese von N,4-Dimethyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 89	193
9.6.60	Synthese von N,4-Dimethyl-N-(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 90	194
9.6.61	Synthese von tert-Butyldiphenyl(prop-2-in-1-yloxy)silan 91	195
9.6.62	Synthese von 6-Phenylhex-2-in-1-ol 92	195
9.6.63	Synthese von (6-Bromhex-4-in-1-yl)benzol 93	196
9.6.64	Synthese von Diethyl(6-phenylhex-2-in-1-yl)phosphonat 94	197
9.7	Eisenkatalysierte Hydroborierung interner Alkine	197
9.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydroborierung interner Alkine mit HBpin als Borquelle (AAV4)	197
9.7.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydroborierung interner Alkine mit B ₂ pin ₂ als Borquelle (AAV5)	198
9.7.3	Synthese von (Z)-2-(1,2-Diphenylvinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 11	198
9.7.4	Synthese von (Z)-2-(1,2-Di-p-tolylvinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 95	199
9.7.5	Synthese von (Z)-2-(1,2-Bis(4-chlorphenyl)vinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 96	201
9.7.6	Synthese von (Z)-2-(1,2-Bis(4-methoxyphenyl)vinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 97	202
9.7.7	Synthese von (Z)-2-(1,2-Di- <i>o</i> -tolylvinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 98	203
9.7.8	Synthese von (Z)-2-(1,2-Bis(2-bromphenyl)vinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 99	204
9.7.9	Synthese von (Z)-2-(1,2-Di(thiophen-2-yl)vinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 100	205
9.7.10	Synthese von Dimethyl-3,3'-(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethen-1,2-diyl)(Z)-dibenzoat 102	206
9.7.11	Synthese von (Z)-2-(1,4-Bis(benzyloxy)but-2-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 103	207
9.7.12	Synthese von (Z)-2-(1,2-Bis(3-allylphenyl)vinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 104	208
9.7.13	Synthese von (Z)-2-(Hex-3-en-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 106	209
9.7.14	Synthese von (Z)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(oct-4-en-4-yl)-1,3,2-dioxaborolan 107	210
9.7.15	Synthese von (Z)-2-(Dec-5-en-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 108	211
9.7.16	Synthese von (Z)-2-(1-(4-Methoxyphenyl)oct-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 109a und (Z)-2-(1-(4-Methoxyphenyl)oct-1-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 109b	212
9.7.17	Synthese von (Z)-4-(1-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)oct-1-en-1-yl)benzotrinitril 110a und (Z)-4-(2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)oct-1-en-1-yl)benzotrinitril 110b	213
9.7.18	Synthese von (Z)-2-(1-(4-Chlorphenyl)oct-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 111a und (Z)-2-(1-(4-Chlorphenyl)oct-1-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 111b	215

9.7.19 Synthese von (<i>Z</i>)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-(<i>p</i> -tolyl)oct-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan 112a und (<i>Z</i>)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-(<i>p</i> -tolyl)oct-1-en-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan 112b.....	217
9.7.20 Synthese von (<i>Z</i>)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-phenyloct-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan 113a und (<i>Z</i>)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-phenyloct-1-en-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan 113b	218
9.7.21 Synthese von (<i>E</i>)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-styryl-1,3,2-dioxaborolan 114	219
9.7.22 Synthese von (<i>Z</i>)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3-methyl-1-phenylbut-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan 116a und (<i>Z</i>)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3-methyl-1-phenylbut-1-en-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan 116b.....	220
9.7.23 Synthese von (<i>Z</i>)-2-(3,3-Dimethyl-1-phenylbut-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 117a und (<i>Z</i>)-2-(3,3-Dimethyl-1-phenylbut-1-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 117b.....	222
9.7.24 Synthese von (<i>Z</i>)-2-(1-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethylbut-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 118a und (<i>Z</i>)-2-(1-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 118b.....	224
9.7.25 Synthese von (<i>Z</i>)-1-(4-(2-Phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)vinyl)phenyl)ethan-1-on 119a und (<i>Z</i>)-1-(4-(2-Phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)vinyl)phenyl)ethan-1-on 119b.....	225
9.7.26 Synthese von (<i>Z</i>)-4-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)vinyl)benzotrifluorid 122a und (<i>Z</i>)-4-(2-(4-Methoxyphenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)vinyl)benzotrifluorid 122b.....	227
9.7.27 Synthese von Methyl-(<i>Z</i>)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)hept-2-enoat 124	228
9.7.28 Synthese von (<i>Z</i>)-2-(1-Cyclopropyl-5-phenylpent-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 124a und (<i>Z</i>)-2-(1-Cyclopropyl-5-phenylpent-1-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 125b.....	229
9.7.29 Synthese von (<i>Z</i>)-2-(2,2-Dimethyl-7-phenylhept-3-en-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 126a und (<i>Z</i>)-2-(2,2-Dimethyl-7-phenylhept-3-en-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 126b.....	231
9.7.30 Synthese von (<i>Z</i>)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-methyl-7-phenylhept-3-en-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan 127a und (<i>Z</i>)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-methyl-7-phenylhept-3-en-4-yl)-1,3,2-dioxaborolan 127b.....	232
9.7.31 Synthese von (<i>Z</i>)-2-(1-Cyclopropyl-5-phenylpent-2-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 128a und (<i>Z</i>)-2-(1-Cyclopropyl-5-phenylpent-2-en-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 128b.....	233
9.7.32 Synthese von (<i>Z</i>)-2-(1-Cyclopropyl-6-phenylhex-2-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 129a und (<i>Z</i>)-2-(1-Cyclopropyl-6-phenylhex-2-en-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 129b.....	234
9.8 Folgetransformationen der Katalyseprodukte und Vergleichsexperimente	235
9.8.1 Synthese von 1,2-Diphenylethan-1-on 132	235
9.8.2 Synthese von 2,2-Dimethyl-7-phenylheptan-3-on 133a und 6,6-Dimethyl-1-phenylheptan-4-on 133b.....	235
9.8.3 Synthese von Ethen-1,1,2-triyltribenzol 134.....	236
9.8.4 Synthese von (<i>Z</i>)-Prop-1-en-1,2,3-triyltribenzol 135	237
9.8.5 Synthese von Kalium-(<i>Z</i>)-(1,2-diphenylvinyl)trifluor- λ 4-borat 136.....	238
9.8.6 Synthese von (<i>Z</i>)-(1-Bromethen-1,2-diyl)dibenzol 137	238
9.8.7 Synthese von (<i>Z</i>)-1,2-Diphenylethen 4.....	239
9.8.8 Synthese von (<i>Z</i>)-1-Chlor-4-(oct-1-en-1-yl)benzol 138	240

9.8.9	Synthese von Methyl-(<i>E</i>)-(dibenzylamino)-3,4-diphenylbut-3-enoat	139	241
9.8.10	Synthese von Fe(CO)(NO)(η^3 -propenyl)(PPh ₃)	142	241
9.8.11	Synthese von 2-Chlor-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan	143	242
9.8.12	Synthese von CF ₃ Ar-Xan	147	243
9.8.13	Preparation of MeAr-Xan	148	244
9.8.14	Synthese von (<i>Z</i>)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-phenylprop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaboro-lan 151a und (<i>Z</i>)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-phenylprop-1-en-2-yl)-1,3,2-dioxaboro-lan 151b		245
9.8.15	Synthese von (1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-1,1'-(Pyridine-2,6-diyl) <i>bis</i> (<i>N</i> -(2,6-diethylphenyl)ethan-1-imin)	9.	246
9.8.16	Synthese von 2-((<i>Z</i>)-1,2-Bis(3-((<i>E</i>)-prop-1-en-1-yl)phenyl)vinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan	154	247
9.9	Eisenkatalysierte Hydrogermylierung und Hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktion		248
9.9.1	Synthese von (<i>E</i> , <i>Z</i>)-(1,2-Diphenylvinyl)triethylgerman	155	248
9.9.2	Synthese von 2-(3-Hydroxybut-1-in-1-yl)benzaldehyd	163	248
9.9.3	Synthese von 2-(3-Oxobut-1-in-1-yl)benzaldehyd	159	249
9.9.4	Synthese von 4-(2-(4-Methyl-3,6-dihydro-2 <i>H</i> -pyran-2-yl)phenyl)but-3-in-2-on	164	250
9.10	Darstellung der Edukte für die eisenkatalysierte borylierende Cyclisierung von Eninen		251
9.10.1	Synthese von 5-Phenylpent-2-in-1-ol	165	251
9.10.2	Synthese von <i>N</i> -Allyl-4-methylbenzolsulfonamid	166	251
9.10.3	Synthese von <i>N</i> -Allyl-4-methyl- <i>N</i> -(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid	167	252
9.10.4	Synthese von <i>N</i> -Allyl-4-methyl- <i>N</i> -(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid	178	253
9.10.5	Synthese von 7-Chlorhept-2-in-1-ol	179	254
9.10.6	Synthese von 6-((<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl)oxy)hex-2-in-1-ol	180	254
9.10.7	Synthese von 7-Hydroxyhept-5-innitril	181	255
9.10.8	Synthese von Hept-2-in-1-ol	182	256
9.10.9	Synthese von 4-Methylpent-2-in-1-ol	183	256
9.10.10	Synthese von 4,4-Dimethylpent-2-in-1-ol	184	257
9.10.11	Synthese von <i>tert</i> -Butyldimethyl(pent-4-in-1-yloxy)silan	185	258
9.10.12	Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(7-chlorhept-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid	175	259
9.10.13	Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(6-((<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)oxy)hex-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid	186	259
9.10.14	Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(hept-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid	188	260
9.10.15	Synthese von <i>N</i> -Allyl-4-methyl- <i>N</i> -(4-methylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid	189	261
9.10.16	Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(4,4-dimethylpent-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid	190	262
9.10.17	Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(6-hydroxyhex-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid	191	262
9.10.18	Synthese von 6-((<i>N</i> -Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)hex-4-in-1-ylacetat	192	263
9.10.19	Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(6-bromhex-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid	193	264
9.10.20	Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(6-iodhex-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid	194	265
9.10.21	Synthese von 6-((<i>N</i> -Allyl-4-methylphenyl)sulfonamid)hex-4-in-1-ylmethan-sulfonat	195	265
9.10.22	Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(6-cyanohex-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid	187	266

9.10.23	Synthese von 4-(Allyloxy)but-2-in-1-ol 196 und 1,4-Bis(allyloxy)but-2-in 197	267
9.10.24	Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(3-(allyloxy)prop-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 198	268
9.10.25	Synthese von <i>N</i> -Allyl-4-methyl- <i>N</i> -(3-(trimethylsilyl)prop-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid 199	269
9.10.26	Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(3-(dimethylsilyl)prop-2-in-1-yl)-4-methylbenzol-sulfonamid 200	270
9.10.27	Synthese von 1,5-Dimethylpent-2-in-1-ol 201	271
9.10.28	Synthese von <i>N</i> -(1,5-Diphenylpent-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 202.....	272
9.10.29	Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(1,5-diphenylpent-2-in-1-yl)-4-methylbenzol-sulfonamid 203 ..	272
9.10.30	Synthese von 4-Methyl- <i>N</i> -(2-(4-phenylbut-1-in-1-yl)cyclohexyl)benzol-sulfonamid 204	273
9.10.31	Synthese von <i>N</i> -Allyl-4-methyl- <i>N</i> -(2-(4-phenylbut-1-in-1-yl)cyclohexyl)benzol-sulfonamid 205	274
9.10.32	Synthese von 4-Methyl- <i>N</i> -(2-methylallyl)benzolsulfonamid 206	275
9.10.33	Synthese von 4-Methyl- <i>N</i> -(3-methylbut-2-en-1-yl)benzolsulfonamid 207	275
9.10.34	Synthese von <i>N</i> -Cinnamyl-4-methylbenzolsulfonamid 208.....	277
9.10.35	Synthese von (<i>E</i>)- <i>N</i> -(But-2-en-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 209	278
9.10.36	Synthese von 4-Methyl- <i>N</i> -(2-phenylallyl)benzolsulfonamid 210	279
9.10.37	Synthese von 2-Phenylprop-2-en-1-ol 211	280
9.10.38	Synthese von (3-Bromprop-1-en-2-yl)benzol 212	281
9.10.39	Synthese von 4-Methyl- <i>N</i> -(2-methylallyl)- <i>N</i> -(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid 213	282
9.10.40	Synthese von 4-Methyl- <i>N</i> -(3-methylbut-2-en-1-yl)- <i>N</i> -(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 214.....	282
9.10.41	Synthese von <i>N</i> -Cinnamyl-4-methyl- <i>N</i> -(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid 215	283
9.10.42	Synthese von (<i>E</i>)- <i>N</i> -(But-2-en-1-yl)-4-methyl- <i>N</i> -(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid 216	284
9.10.43	Synthese von 4-Methyl- <i>N</i> -(2-phenylallyl)- <i>N</i> -(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid 217	285
9.10.44	Synthese von (5-(Allyloxy)pent-3-in-1-yl)benzol 218	285
9.10.45	Synthese von (1-(Allyloxy)pent-2-in-1,5-diy)l)dibenzol 219.....	286
9.10.46	Synthese von 2-Methyl-6-phenylhex-3-in-2-ol 220	287
9.10.47	Synthese von (5-(Allyloxy)-5-methylhex-3-in-1-yl)benzol 221.....	288
9.10.48	Synthese von (5-Brompent-3-in-1-yl)benzol 222	288
9.10.49	Synthese von <i>tert</i> -Butylallylcarbammat 223	289
9.10.50	Synthese von <i>tert</i> -Butylallyl(5-phenylpent-2-in-1-yl)carbammat 224	290
9.10.51	Synthese von <i>N</i> -Allyl-2,4,6-trimethylbenzolsulfonamid 225	290
9.10.52	Synthese von 4-Acetyl- <i>N</i> -allylbenzolsulfonamid 226	291
9.10.53	Synthese von <i>N</i> -Allyl-4-nitrobenzolsulfonamid 227	292
9.10.54	Synthese von <i>N</i> -Allyl-2,4,6-trimethyl- <i>N</i> -(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid 228	293
9.10.55	Synthese von <i>N</i> -Allyl-4-acetyl- <i>N</i> -(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 229.....	293
9.10.56	Synthese von <i>N</i> -Allyl-4-nitro- <i>N</i> -(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 230	294
9.10.57	Synthese von <i>N</i> -Benzylethensulfonamid 231.....	295
9.10.58	Synthese von <i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -(5-phenylpent-2-in-1-yl)ethensulfonamid 232.....	296

9.10.59 Synthese von Allyl-5-phenylpent-2-inoat 233.....	296
9.10.60 Synthese von Non-8-en-3-in-1-ylbenzol 234.....	297
9.10.61 Synthese von Dimethyl-2-allylmalonat 235	298
9.10.62 Synthese von Dimethyl-2-allyl-2-(5-phenylpent-2-in-1-yl)malonat 236	299
9.10.63 Synthese von <i>N</i> -Allyl-4-methyl- <i>N</i> -(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 22	299
9.10.64 Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(3-(4-methoxyphenyl)prop-2-in-1-yl)-4-methylbenzol-sulfonamid 237	301
9.10.65 Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(3-(4-chlorphenyl)prop-2-in-1-yl)-4-methylbenzol-sulfonamid 238	302
9.10.66 Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(3-(4-cyanophenyl)prop-2-in-1-yl)-4-methylbenzol-sulfonamid 239	303
9.10.67 Synthese von <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -(3-(2-bromphenyl)prop-2-in-1-yl)-4-methylbenzol-sulfonamid 240	304
9.10.68 Synthese von <i>N</i> -Allyl-4-methyl- <i>N</i> -(3-(thiophen-2-yl)prop-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid 241	305
9.10.69 Synthese von 4-Methyl- <i>N</i> -(pent-4-en-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 242	305
9.10.70 Synthese von <i>N</i> -Allyl-4-methyl- <i>N</i> -(pent-4-en-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 243.....	306
9.10.71 Synthese von 4-Methyl- <i>N</i> -(2-methylallyl)- <i>N</i> -(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 244	307
9.10.72 Synthese von 4-Methyl- <i>N</i> -(3-methylbut-2-en-1-yl)- <i>N</i> -(prop-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid 245	308
9.10.73 Synthese von <i>N</i> -Cinnamyl-4-methyl- <i>N</i> -(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 246.....	308
9.10.74 Synthese von (<i>E</i>)- <i>N</i> -(But-2-en-1-yl)-4-methyl- <i>N</i> -(prop-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid 247	309
9.10.75 Synthese von <i>N</i> -(Cyclohex-2-en-1-yl)-4-methyl- <i>N</i> -(prop-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid 248	310
9.10.76 Synthese von (<i>E</i>)- <i>N</i> -(3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-yl)-4-methyl- <i>N</i> -(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 249.....	311
9.10.77 Synthese von 4-Methyl- <i>N</i> -(2-methylallyl)- <i>N</i> -(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid 20	311
9.10.78 Synthese von 4-Methyl- <i>N</i> -(3-methylbut-2-en-1-yl)- <i>N</i> -(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 250.....	312
9.10.79 Synthese von <i>N</i> -Cinnamyl-4-methyl- <i>N</i> -(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid 251	313
9.10.80 Synthese von (<i>E</i>)- <i>N</i> -(But-2-en-1-yl)-4-methyl- <i>N</i> -(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid 252	314
9.10.81 Synthese von <i>N</i> -(Cyclohex-2-en-1-yl)-4-methyl- <i>N</i> -(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 253.....	315
9.10.82 Synthese von (<i>E</i>)- <i>N</i> -(3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-yl)-4-methyl- <i>N</i> -(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 254.....	316
9.10.83 Synthese von (3-(Allyloxy)prop-1-in-1-yl)benzol 255	317
9.10.84 Synthese von 1-(Phenylethynyl)cyclohexan-1-ol 256	317
9.10.85 Synthese von ((1-(Allyloxy)cyclohexyl)ethynyl)benzol 257	318
9.10.86 Synthese von <i>tert</i> -Butylprop-2-in-1-ylcarbammat 258.....	319
9.10.87 Synthese von <i>tert</i> -Butylallyl(prop-2-in-1-yl)carbammat 259	319
9.10.88 Synthese von <i>tert</i> -Butylallyl(3-phenylprop-2-in-1-yl)carbammat 260	320
9.10.89 Synthese von Allyl-3-phenylpropionat 261	321

9.10.90	Synthese von Hept-6-en-1-in-1-ylbenzol 262.....	322
9.10.91	Synthese von Dimethyl-2-allyl-2-(prop-2-in-1-yl)malonat 263.....	323
9.10.92	Synthese von Dimethyl-2-allyl-2-(3-phenylprop-2-in-1-yl)malonat 264.....	324
9.10.93	Synthese von Allyl(prop-2-in-1-yl)sulfan 265.....	324
9.10.94	Synthese von Allyl(3-phenylprop-2-in-1-yl)sulfan 266.....	325
9.10.95	Synthese von (3-(Allylsulfonyl)prop-1-in-1-yl)benzol 267.....	326
9.11	Eisenkatalysierte borylierende Cyclisierung von Eninen.....	327
9.11.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die borylierende Cyclisierung von 1,6-Eninen mit B ₂ pin ₂ als Borquelle (Homoallylboronat-Produkte) (AAV6).....	327
9.11.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die borylierende Cyclisierung von 1,6-Eninen mit HBpin als Borquelle ([3.1.0]Bicyclohexan-Produkte) (AAV7).....	327
9.11.3	Synthese von (Z)-3-(3-Phenylpropyliden)-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-1-tosylpyrrolidin 169.....	328
9.11.4	Synthese von (Z)-N-Allyl-4-methyl-N-(5-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pent-2-en-1-yl)benzolsulfonamid 170.....	329
9.11.5	Synthese von (Z)-N-Allyl-4-methyl-N-(5-phenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pent-2-en-1-yl)benzolsulfonamid 170'.....	330
9.11.6	Synthese von N-(2,3-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-4-methyl-N-(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 171.....	331
9.11.7	Synthese von (Z)-N-(2,3-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-4-methyl-N-(5-phenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pent-2-en-1-yl)benzolsulfonamid 172.....	332
9.11.8	Synthese von (Z)-3-(4-((Tert-butyl)dimethylsilyloxy)butyliden)-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-1-tosylpyrrolidin 268.....	333
9.11.9	Synthese von (Z)-3-Pentyliden-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-1-tosylpyrrolidin 269.....	334
9.11.10	Synthese von (Z)-3-(2-Methylpropyliden)-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-1-tosylpyrrolidin 270.....	335
9.11.11	Synthese von (Z)-1-(Mesitylsulfonyl)-3-(3-phenylpropyliden)-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)pyrrolidin 272.....	336
9.11.12	Synthese von (Z)-3-Benzyliden-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-1-tosylpyrrolidin 23.....	337
9.11.13	Synthese von (Z)-3-(4-Methoxybenzyliden)-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-1-tosylpyrrolidin 274.....	338
9.11.14	Synthese von (Z)-3-(4-Chlorbenzyliden)-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-1-tosylpyrrolidin 275.....	339
9.11.15	Synthese von 1-(3-Phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan 168.....	340
9.11.16	Synthese von 1-((4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan 278.....	341
9.11.17	Synthese von 1-(5-Chlor-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pentyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan 176.....	342
9.11.18	Synthese von 1-(4-((Tert-butyl)dimethylsilyloxy)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)butyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan 279.....	343
9.11.19	Synthese von 1-(1-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pentyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan 280.....	343

9.11.20 Synthese von 1-(2-Methyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan	281	344
9.11.21 Synthese von 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4-(3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)butylacetat	283	345
9.11.22 Synthese von 1-(4-Brom-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)butyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan	284	346
9.11.23 Synthese von 1-(4-Iod-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)butyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan	285	346
9.11.24 Synthese von 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5-(3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)pentannitril	286	347
9.11.25 Synthese von 1-(2-(Allyloxy)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan	287	348
9.11.26 Synthese von 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4-(3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)butylbenzoat	289	349
9.11.27 Synthese von 1-Methyl-5-(3-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan	294	350
9.11.28 Synthese von (Z)-4-Methyl-N-(3-methylbut-2-en-1-yl)-N-(5-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pent-2-en-1-yl)benzolsulfonamid	299	352
9.11.29 Synthese von 2-(2-(Allyloxy)-1-(3-oxabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)ethyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan	301	354
9.11.30 Synthese von 2-(1-(3-Oxabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)-3-phenylpropyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan	302	355
9.11.31 Synthese von Tert-butyl-1-(3-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-carboxylat	305	356
9.11.32 Synthese von 3-(Mesitylsulfonyl)-1-(3-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-3-azabicyclo[3.1.0]hexan	306	357
9.11.33 Synthese von 1-(4-((1-(3-Phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-yl)sulfonyl)phenyl)ethan-1-on	307	358
9.11.34 Synthese von (Z)-2-(1-(Allyloxy)-1,5-diphenylpent-2-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan	313	359
9.11.35 Synthese von 1-(4-((1-(3-Phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-yl)sulfonyl)phenyl)ethylacetat	315	359
9.11.36 Synthese von 1-(Phenyl(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan	177	360
9.11.37 Synthese von 1-((4-Methoxyphenyl)(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan	316	361
9.11.38 Synthese von 1-((4-Chlorphenyl)(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan	317	362
9.11.39 Synthese von 4-((4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)(3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)methyl)benzonnitril	318	363
9.11.40 Synthese von 1-((4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)(thiophen-2-yl)methyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan	320	364
9.11.41 Synthese von 1-(1-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)allyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexane	321	365
9.11.42 Synthese von 2-((3-Oxabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)(phenyl)methyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan	322	366
9.12 Folgetransformationen der Katalyseprodukte und Katalysatorentwicklung		367

9.12.1 Synthese von Kaliumtrifluor(phenyl(3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)methyl)borat	323
.....	367
9.12.2 Synthese von Phenyl(3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)methanol	324
.....	368
9.12.3 Synthese von (Z)-3-Methyl-4-(3-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyliden)-1-tosylpyrrolidin	173
.....	369
9.12.4 Synthese von Fe(CO) ₃ (PCy ₃) ₂	174
.....	370
9.12.5 Synthese von [Fe(CO) ₂ (NO)(PCy ₃) ₂][BF ₄]	18n
.....	370
9.12.6 Synthese von [Fe(CO) ₂ (NO)(P-(<i>n</i> -Bu) ₃) ₂][BF ₄]	18o
.....	371
9.12.7 Synthese von FeBr(CO) ₂ (NO)(P-(<i>n</i> -Bu) ₃) ₂	18p
.....	372
9.13 Eisenkatalysierte silylierende Cyclisierung
.....	373
9.13.1 Synthese von (Z)-3-Benzyliden-4-((phenylsilyl)methyl)-1-tosylpyrrolidin	332
.....	373
10 Abstract (deutsch)
.....	A
11 Abstract (english)
.....	C
12 Abkürzungsverzeichnis
.....	E
13 Röntgenstrukturanalysen
.....	J
13.1 Röntgenstruktur für 18a
.....	J
13.2 Röntgenstruktur für 95
.....	K
13.3 Röntgenstruktur für 96
.....	L
13.4 Röntgenstruktur für 98
.....	M
13.5 Röntgenstruktur für 139
.....	N
13.6 Röntgenstruktur für 142
.....	O
13.7 Röntgenstruktur für 167
.....	P
13.8 Röntgenstruktur für 275
.....	Q
13.9 Röntgenstruktur für 168
.....	R
13.10 Röntgenstruktur für 278
.....	S
13.11 Röntgenstruktur für 176
.....	T
13.12 Röntgenstruktur für 280
.....	U
13.13 Röntgenstruktur für 281
.....	V
13.14 Röntgenstruktur für 286
.....	W
13.15 Röntgenstruktur für 294
.....	X
13.16 Röntgenstruktur für 324
.....	Y
13.17 Röntgenstruktur für 18n
.....	Z
13.18 Röntgenstruktur für 18f
.....	AA

14 Literaturverzeichnis	BB
15 Lebenslauf.....	QQ

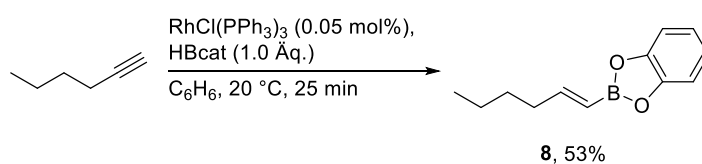
TEIL 1

Theoretischer Teil

Ebenso eingesetzt werden solche Ausgangsmaterialien für die Protodeboronierung zum Aufbau von chiralen borhaltigen Substanzen^[10] oder für die metallfreie Synthese von Olefinen mit der *Zweifel*-Olefinierung (Schema 1.1, a)).^[8] Über eine *Matteson*-Homologierung ist die stereoselektive Derivatisierung von α -Haloalkylboronaten möglich (Schema 1.1, b)).^[9]

1.2 Hydroborierungsreaktionen an C-C-Mehrfachbindungen

Abgesehen von direkter C-H-Funktionalisierung^[11] an sp^2 - und sp^3 -C-H-Bindungen zum Erhalt von Alkenyl-/Aryl-, respektive Alkylboronaten ist auch die Hydroborierung von ungesättigten funktionellen Gruppen Gegenstand aktiver Forschung. Alkylborane erlauben zwar eine Hydroborierung von Alkenen^[12] und Alkinen^[13] unter milden Bedingungen, ohne dass ein Katalysator zur Beschleunigung der Reaktion notwendig ist, allerdings mit dem Problem einer fehlenden Chemoselektivität, da auch andere funktionelle Gruppen reduziert werden können.^[14] Zudem werden die verwendeten Borane aufgrund ihrer hohen Reaktivität oft *in situ* vor der eigentlichen Verwendung hergestellt, da eine Zersetzung über Disproportionierung möglich ist.^[15] Daher wurde schon früh an der Entwicklung weniger reaktiver, dafür aber selektiverer Boranreagenzien gearbeitet. Ebenfalls von der Arbeitsgruppe um *H. C. Brown* vorgestellt wurde Catecholboran (HBcat), das erste Dioxaborolanreagenz, welches diese Probleme adressiert.^[16] Damit sind Hydroborierungen ohne Katalysator möglich, welche jedoch häufig hohe Überschüsse an HBcat oder wenig milde Reaktionsbedingungen erfordern.^[16,17] Eine Verbesserung des Syntheseprotokolls unter Zuhilfenahme von Rhodiumkatalysatoren für Alkine wurde bereits 1985 von *Nöth* vorgenommen (Schema 1.2).^[18] Dadurch wurde bereits bei geringen Katalysatorladungen eine starke Beschleunigung der Reaktion sogar schon bei Raumtemperatur erreicht.



Schema 1.2: Katalytische Hydroborierung von 1-Hexin mit HBcat und dem *Wilkinson*-Katalysator $\text{RhCl(PPh}_3)_3$ nach *Nöth*.^[18]

Neben den erwähnten Vorteilen gegenüber Alkylboranen birgt Catecholboran jedoch auch einige Nachteile. So sind die damit zugänglichen Catecholboronate empfindlich gegenüber Hydrolyse, was in einer begrenzten Lagerfähigkeit resultiert.^[17] Zudem ist eine chromatographische Aufreinigung an Kieselgel dadurch ebenfalls zumindest mit Ausbeuteverlusten behaftet. Im Jahr 1992 wurde daher das strukturell verwandte Pinacolboran (HBpin) von der Arbeitsgruppe um *Knochel* vorgestellt.^[19] Pinacolboronate sind wesentlich weniger hydrolyseempfindlich, länger lagerfähig und problemlos an Kieselgel aufzureinigen.^[17] Analog zu Catecholboran sind für Pinacolboran zwar auch unkatalysierte Hydroborierungsreaktionen

beschrieben,^[19] der überwiegende Anteil verläuft jedoch in Gegenwart eines Katalysators. Beide Boranreagenzien, HBcat und HBpin, sind anfällig gegenüber hydrolytischer Zersetzung und müssen daher unter Feuchtigkeitsausschluss gelagert und gehandhabt werden. Ein hydrolysestabiles Borylierungsreagenz stellt dagegen beispielsweise *Bis*(pinacolato)dibor, B₂pin₂, dar.^[20] Durch seine unpolare B-B-Bindung muss B₂pin₂ jedoch aktiviert werden. Dies geschieht in der Regel durch Koordination mit Alkoholaten, wodurch ein heterolytischer Bindungsbruch induziert wird.^[21] Borylierungsreaktionen mit B₂pin₂ sind überwiegend die Domäne von Kupfer(I)-Komplexen, entweder als Cu-Alkoholate oder deren Cu-Halogenid-Vorläufern und finden oft auch unter protischen Bedingungen mit dem zur Alkoholatbase korrespondierenden Alkohol als (Co-)Solvens statt.^[22] Nachteilig wirkt sich die im Vergleich zu HBpin oder HBcat stark verringerte Atomökonomie aus. Während bei den hydridischen Reagenzien die Reaktion im Idealfall vollständig atomökonomisch verläuft, fällt mit B₂pin₂ jeweils ein Bpin-Äquivalent als Nebenprodukt ab.

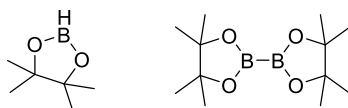
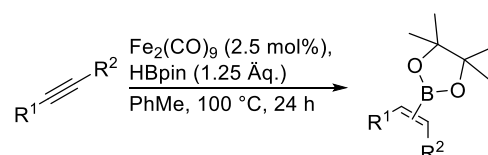


Abbildung 1.2: Pinacolboran (HBpin, links) und *Bis*(pinacolato)dibor (B₂pin₂, rechts).

Während bei der Hydroborierung von Alkenen eventuell auf den stereoselektiven Aufbau der korrespondierenden Alkylboronate geachtet werden muss, ist diese Reaktion an Alkinen nicht nur durch deren wesentlich höhere kinetische Stabilität erschwert, sondern auch durch die Möglichkeit, neben dem (*E*)- oder (*Z*)-Produkt verschiedene Regioisomere zu bilden.^[17,23] Des Weiteren stellen Überreaktionen zum *Bis*borylalkan eine Herausforderung dar.^[24] Vinylboronate sind als Synthesebausteine vor allem für *Suzuki*-Kupplungen zur Einführung hochfunktionalisierter C-C-Doppelbindungen interessant.^[4] Neben der angesprochenen Kombination aus einem Kupferkomplex und B₂pin₂ sind für die Synthese von Vinylboronaten ausgehend von Alkinen auch Komplexe von Metallen wie etwa Platin,^[25] Iridium,^[26] Rhodium,^[17,27] Ruthenium,^[28,23] Gold,^[29] Silber,^[30] aber auch Kobalt,^[31] Zirconium,^[32] Aluminium,^[33] Scandium,^[34] Titan,^[35] Zink^[36] und Magnesium^[37] beschrieben. Ein besonderer Fokus liegt heutzutage auf der Katalyse mit Übergangsmetallen der ersten Periode.^[38] Bis einschließlich Eisen wurden diese Metalle durch Kernfusion in Sternen gebildet und sind daher auch in höheren Anteilen in der Erdkruste vertreten als edlere Metalle wie beispielsweise Palladium, Platin, Ruthenium oder Gold.^[39] Hieraus resultiert nicht nur der geringere Preis für diese Metalle. Sofern eine ausreichende Bioverfügbarkeit gewährleistet ist, werden diese Metalle, etwa Cobalt oder Eisen, von der Natur auch in biologischen Systemen eingebaut.^[40] Außerdem sind die Abbauprodukte dieser Metallkatalysatoren bzw. auch diese selbst, oft weniger toxisch als dies bei späteren Übergangsmetallen der Fall ist.^[41] Von diesen ökonomischen und

toxikologischen Vorteilen abgesehen steht die Anwendbarkeit von beispielsweise Eisenkomplexen für verschiedenste Reaktionen im Vordergrund des Interesses. Andernfalls wäre deren Verwendungsmöglichkeit sowohl im Laboratorium als auch in industriellen Prozessen nicht gegeben. Was den Einsatz von Eisenkomplexen als Katalysatoren für Borylierungsreaktionen anbetrifft, so findet sich sowohl für eine direkte C-H-Borylierung,^[11k],42] der Borylierung von Organohalogeniden^[43] als auch für die Hydroborierung von C-C-Doppelbindungen^[44] und anderen ungesättigten funktionellen Gruppen^[45] Literaturpräzedenz.

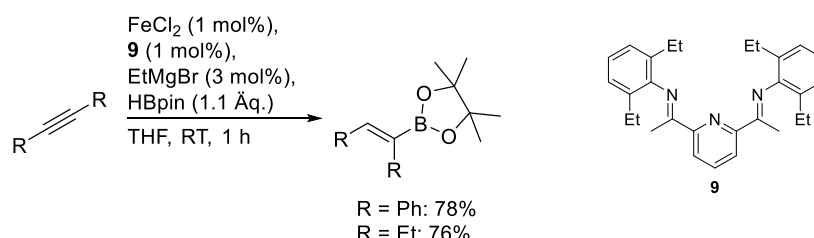
Ein anderes Bild zeichnet sich für Alkine. Für diese Substratklasse wurde die erste eisenkatalysierte Hydroborierung von *Enthaler* im Jahr 2013 veröffentlicht.^[46] Mit dem einfachen, niedervalenten Eisenkomplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Pinacolboran als Borquelle wurden dabei mehrheitlich die einfacher zu borylierenden terminalen Alkine untersucht (Schema 1.3). Interne Alkine sind einerseits sterisch weniger zugänglich und liefern andererseits zumeist ein Produktgemisch aus Doppelbindungs- bzw. Regioisomeren.



18 terminale Alkine ($\text{R}^2 = \text{H}$), bis zu quant.
7 interne Alkine, bis zu quant. (komplexes Isomerengemisch)

Schema 1.3: Fe-katalysierte Alkinhydroborierung nach *Enthaler*.^[46]

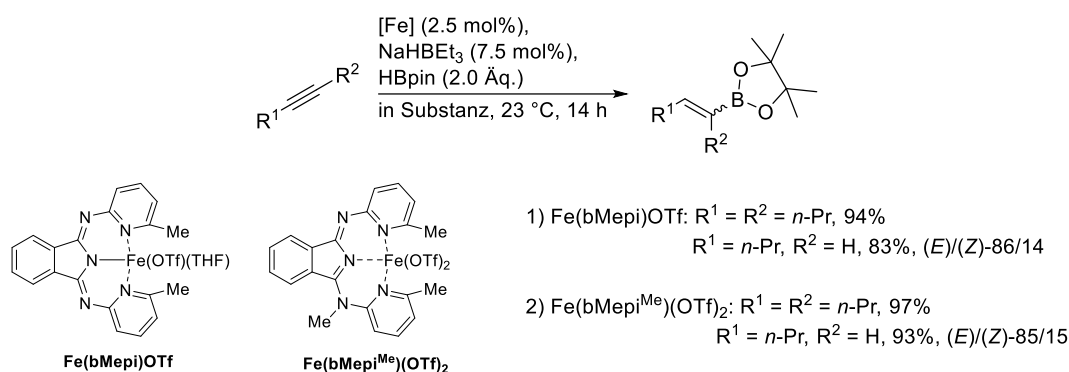
Im selben Jahr wurde von der Arbeitsgruppe um *Thomas* eine Hydroborierung mittels eines Eisen-*bis*iminopyridylkomplexes beschrieben (Schema 1.4).^[44b)] Die Aktivierung des Eisenhalogenidpräkursors wurde durch Reduktion mit *Grignard*-Verbindungen erreicht. So konnten bereits bei Raumtemperatur verschiedenste Olefine effizient hydroboriert werden. Für Alkine wurden jedoch lediglich zwei Beispiele beschrieben, in beiden Fällen wurden symmetrische Ausgangsmaterialien verwendet.



Schema 1.4: *Thomas*' eisenkatalysierte Hydroborierung. Neben den gezeigten Alkinen wurden 13 Alkene getestet.^[44b)]

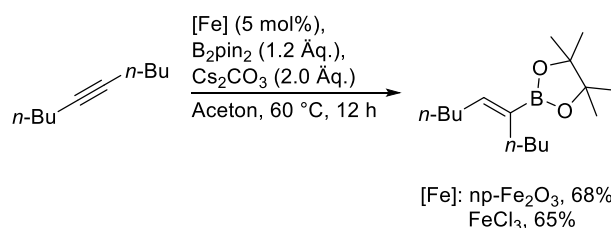
Szymczak publizierte 2015 die Hydroborierung von Alkenen und Alkinen mit verschiedenen *N,N,N*-Bispyridyl-Amid-Eisenkomplexen.^[44f)] Die Vorläuferkomplexe wurden mit Natrium-

triethylborhydrid aktiviert Anschließend fand die Reaktion am ungesättigten Substrat in Gegenwart von Pinacolboran statt. Der Fokus lag auf einer Modifikation des Ligandengerüsts der Komplexe und deren Auswirkung auf das Katalyseergebnis, daher war das untersuchte Substratspektrum eingeschränkt. Es wurden zwei Alkine und drei Alkene getestet, dabei konnten unabhängig von der Katalysatorspezies für das symmetrische interne Alkin sehr hohe Ausbeuten des (*Z*)-Vinylboronats beobachtet werden. Für ein terminales Alkin kam es zur Bildung eines Produktgemisches aus (*E*)- und (*Z*)-Isomer, beobachtet wurde ausschließlich das *Markownikow*-analoge Produkt (Schema 1.5).



Schema 1.5: Hydroborierung nach *Szymczak* mit verschiedenen Eisenkomplexen.^[44f]

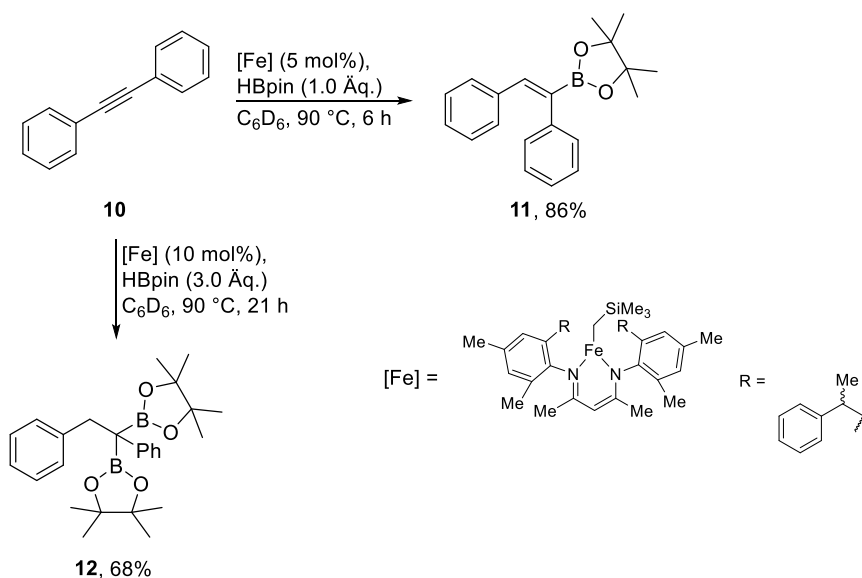
Sreedhar veröffentlichte bis dato die einzige Studie, in der mit Eisenkatalysatoren eine Hydroborierung in Gegenwart von B₂pin₂ als Borquelle erreicht wurde.^[47] Katalytisch aktive Spezies waren dabei entweder einfaches Eisen(III)-chlorid oder reisolierbare Fe₃O₄-Nanopartikel. Die Produkte wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten in (*E*)-Konfiguration erhalten, untersucht wurden insgesamt aber lediglich acht Beispiele, mit nur einem internen Alkin (Schema 1.6).



Schema 1.6: Eisenkatalysierte Hydroborierung nach *Sreedhar et al.* mit B₂pin₂ als Borquelle.^[47]

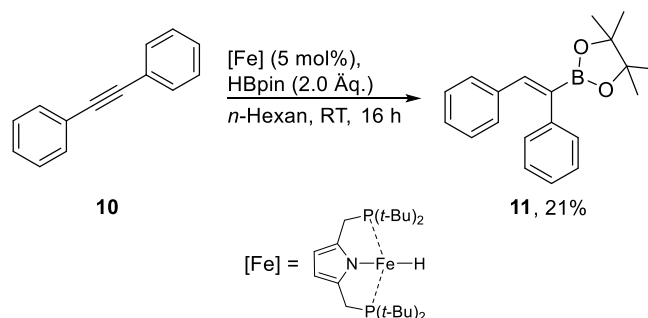
Webster et al. verwendeten im Jahr 2016 *Bisimido*-Eisenalkylkomplexe, um eine Hydroborierung von verschiedenen ungesättigten funktionellen Gruppen zu erreichen.^[44g] Sowohl Alkine als auch Alkene wurden in hohen Ausbeuten umgesetzt (Schema 1.7). Problematisch bei Alkinen war einerseits das Auftreten von Regioisomerengemischen für unsymmetrische Substrate und andererseits eine Überreaktion zum *ipso-bisborylierten* Produkt bei überstöchiometrischer Zugabe von HBpin (Schema 1.7). Abgesehen von der fehlenden Chemoselekti-

vität zwischen Alkenen und Alkinen konnten hier auch Nitrile vollständig zu den korrespondierenden Aminen reduziert werden. Die Anwendung dieses Protokolls für komplex substituierte Ausgangsmaterialien wird hierdurch weiter eingeschränkt. Mit primären Alkylphosphinen konnte das Auftreten von Regioisomeren bei unsymmetrischen Substraten zwar unterdrückt und nur ein definiertes Reaktionsprodukt erhalten werden. Allerdings ist diese Art dirigierender Gruppe aufgrund ihrer starken Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit nur sehr eingeschränkt anwendbar.^[44g]



Schema 1.7: Hydroborierung von Tolan **10** nach Webster und Überreaktion zum Bis(boryl)alkan **12**. Insgesamt wurden 23 Alkene, 5 Alkine (davon drei unsymmetrisch) sowie ein Nitril getestet.^[44g]

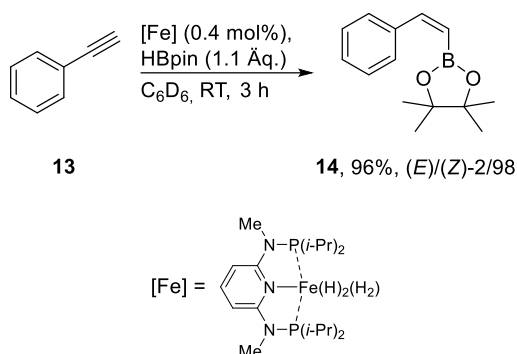
Die Arbeitsgruppe um Nishibayashi veröffentlichte 2017 eine Hydroborierung von Alkinen mit HBpin, als Katalysatoren wurden *P,N,P*-Eisenpyrrolidkomplexe eingesetzt (Schema 1.8).^[48] Es wurden verschiedene terminale Aryl- und Alkylalkine untersucht, die entsprechenden Vinylboronate konnten dabei (*E*)-selektiv als die Markownikow-artigen Produkte isoliert werden. Es wurde nur ein internes Alkin getestet, dabei musste sowohl die Katalysatorladung als auch die Menge an Pinacolboran erhöht werden.



Schema 1.8: Eisenkatalysierte Alkinhydroborierung von Nishibayashi et al. am Beispiel von Tolan **10**.^[48]

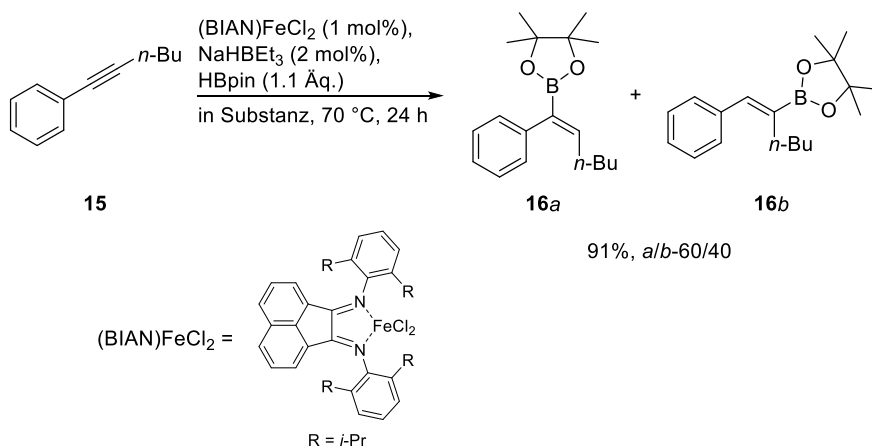
Dennoch war die beobachtete Ausbeute sehr moderat. Allerdings war diese Methode selektiv für Alkine, C-C-Doppelbindungen wurden unter den Reaktionsbedingungen nicht angegriffen.

Mit einem Eisen(II)-polyhydridkomplex gelang *Kirchner* die erste *trans*-selektive Fe-katalysierte Hydroborierung von terminalen Alkinen.^[49] Sowohl Aryl- als auch Alkylalkine konnten in sehr hohen Ausbeuten und guter bis exzellenter (*Z*)-Selektivität zu den korrespondierenden *Markownikow*-artigen Vinylboronaten umgesetzt werden. Alkene und interne Alkine ließen sich jedoch nicht umsetzen (Schema 1.9).



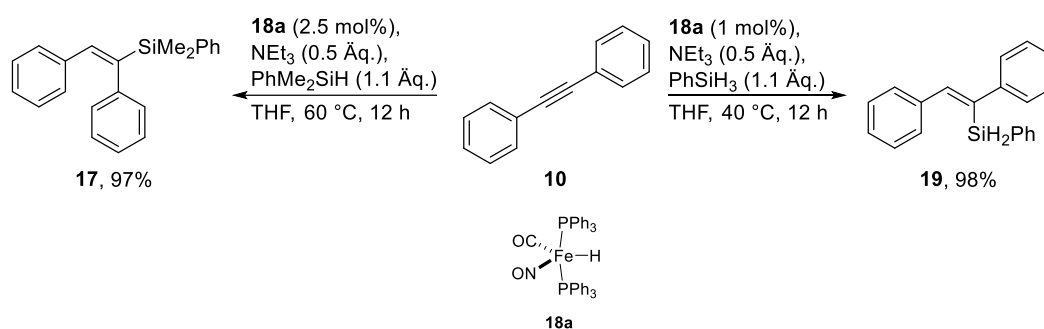
Schema 1.9: *Trans*-selektive Fe-katalysierte Hydroborierung von Alkinen nach *Kirchner*.^[49]

Findlater veröffentlichte Anfang des Jahres 2020 eine BIAN-Fe-katalysierte Hydroborierung von Alkinen mit Pinacolboran (BIAN = *Bis*(diisopropylanilin)acenaphthen).^[50] Eine Aktivierung der Präkatalysatoren wurde mit Natrium-*tert*-butanolat oder Natriumtriethylborhydrid erreicht (Schema 1.10). Terminale Alkine konnten in guten Ausbeuten umgesetzt werden, die Produkte lagen dabei in (*E*)-*Markownikow*-Selektivität vor. Auch vier interne Alkine wurden den Reaktionsbedingungen unterworfen, dabei kam es jedoch zu (*E*)/(*Z*)-Gemischen und, für unsymmetrische Substrate, auch zu Regioisomerengemischen.



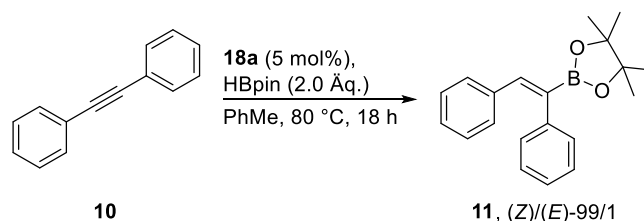
Schema 1.10: *Findlater's* eisenkatalysierte Hydroborierung am unsymmetrischen Alkylarylalkin **15**.^[50]

Zusammengefasst besteht für eisenkatalysierte Alkinhydroborierungen weiterhin die Problematik, diesen Prozess sowohl chemoselektiv nur für C-C-Dreifachbindungen, als auch selektiv bezüglich der Doppelbindungskonfiguration in den Produkten, sowie regioselektiv durchzuführen. Darüber hinaus ist es notwendig, das Substratspektrum über die einfacher umzusetzenden terminalen Alkine hinaus auch auf interne Alkine auszudehnen. Insbesondere attraktiv in diesem Zusammenhang wäre eine Möglichkeit zur Steuerung der Regioselektivität, sodass das *Markownikow*- und das *anti-Markownikow*-Produkt jeweils im Überschuss erhalten wird. Vorbild dabei ist die kupferkatalysierte Variante von *Tsuji et al.*^[51] Mit zwei verschiedenen Xanthphos-Liganden konnte diese Arbeitsgruppe 2012 zeigen, dass mit den zwei unterschiedlichen Borquellen HBpin und B₂pin₂ die Regioselektivität der Addition an die Dreifachbindung vollständig steuerbar war. Zum jetzigen Zeitpunkt ist solch ein Prozess noch nicht für eine Eisenkatalyse in der Literatur beschrieben worden.



Schema 1.11: Fe-katalysierte Alkinhydrosilylierung nach *Belger*. Die (*E*)/(*Z*)-Selektivitäten waren jeweils >20/1.^[52]

Vielversprechend könnte für die Entwicklung einer solchen Katalyse der zuerst von *Roustan*^[53] beschriebene und im Arbeitskreis *Plietker* in Hydrosilylierungsreaktionen^[52] eingesetzte Eisenkomplex FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** sein (Schema 1.11). *Belger* konnte dabei bereits 2012 zeigen, dass mit diesem Katalysator je nach Silanquelle sowohl (*E*)- als auch (*Z*)-Vinylsilane selektiv zugänglich sind.



Schema 1.12: Eisenkatalysierte Hydroborierung von Tolan **10** nach *Rommel* mit dem Katalysator FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a**. Die Doppelbindungsisomerie wurde durch ¹H-NMR-Integration bestimmt.^[55]

Rommel konnte diese Chemie in ihrer Dissertation für eine Anwendung in der Reduktion von Phosphinoxiden und einer doppelt katalytischen *Wittig*-Reaktion^[54a] sowie einer dehydroge-

nierenden Silylierung weiterentwickeln.^[54b)] Gegen Ende ihrer Promotion testete *Rommel* den Komplex **18a** erstmals auch in einer Hydroborierung von Alkinen.^[55] Dabei wurden für Tolan **10** als symmetrisches internes Alkin bereits vielversprechende Ergebnisse erhalten (Schema 1.12). Diese Ergebnisse sollten in dieser Arbeit im Kontext mit den oben genannten Anforderungen zu einem breit anwendbaren Katalyseprotokoll ausgearbeitet werden.

1.3 Borylierungsreaktionen an komplexeren Systemen

Abgesehen von einer „simplen“ Einführung eines borhaltigen Motivs sind Hydroborierungsreaktionen bzw. Borylierungen ganz allgemein, auch zum gleichzeitigen Aufbau von komplexeren Strukturen einsetzbar.

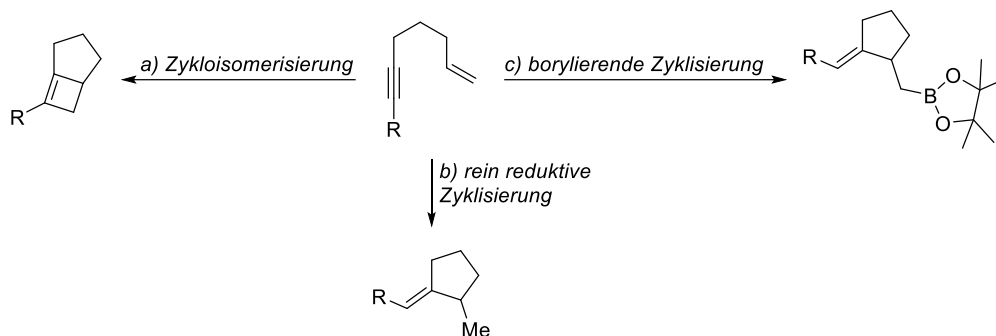
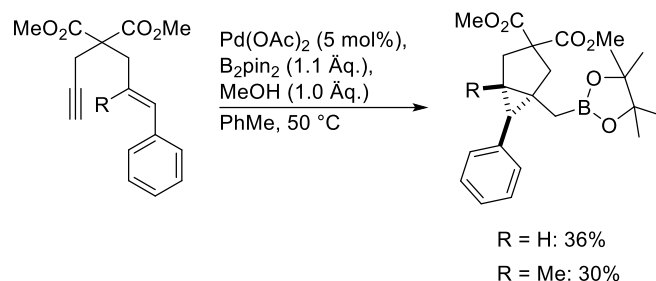


Abbildung 1.3: Schematischer Vergleich von Zyklusomerisierung, rein reduktiver Zyklisierung und borylierender Zyklisierung anhand eines 1,6-Enins und möglichen Produkten. Nur bei der borylierenden Zyklisierung ist zusätzlich zu der erhöhten molekularen Komplexität durch den Ringschluss auch eine zusätzliche funktionelle Gruppe (Alkylboronat) eingeführt.

Im Gegensatz zu einer Zyklusomerisierung, bei der zwar ein Ringschluss stattfindet, jedoch die Summenformel und der Oxidationszustand insgesamt unverändert bleibt und einer rein reduktiven Zyklisierung, bei der neben dem Ringschluss eine Reduktion einer funktionellen Gruppe durchgeführt wird, wird bei einer zyklisierenden Borylierung zusätzlich zum Ringschluss und einer Reduktion auch noch eine neue borhaltige funktionelle Gruppe eingeführt. Dies hat zur Folge, dass der synthetische Nutzen des Produktes aus solch einer Reaktion im Vergleich mit anderen Zyklisierungen wesentlich erhöht ist (Abbildung 1.3).

Hierbei sind viele verschiedene Variationen realisierbar. So können polyungesättigte Substrate nicht nur ringschließend hydroboriert werden, sondern auch borylstannylierende oder borylsilylierende Zyklisierungen sind möglich.^[56] Ebenso sind auch den organischen Ausgangsmaterialien kaum Grenzen gesetzt. Unter anderem werden neben Eninen auch Diene und Diene, Allenine, Enallene, Alkenyl- und Alkynylisocyanate, Alkenylketone, Alkene mit Abgangsgruppen und viele mehr eingesetzt.^[57] Als Katalysatoren können neben Kupferkomplexen, der gebräuchlichsten Katalysatorklasse für Borylierungsreaktionen, auch Palladium-, Rhodium- und Nickelkomplexe verwendet werden.^[57] Neben diesen späteren Übergangsmet-

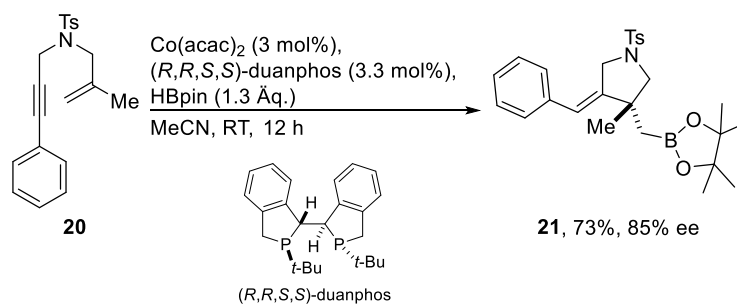
tallen sind in den letzten Jahren auch Katalysesysteme beschrieben worden, die mit Metallen höherer Verfügbarkeit realisiert wurden. So lassen sich auch Kobalt-^[58] oder Eisenkatalysatoren^[59] nutzen und sich die Reaktion in Einzelfällen auch unkatalysiert durch stöchiometrische Reaktion mit BCl_3 ^[60] durchführen.



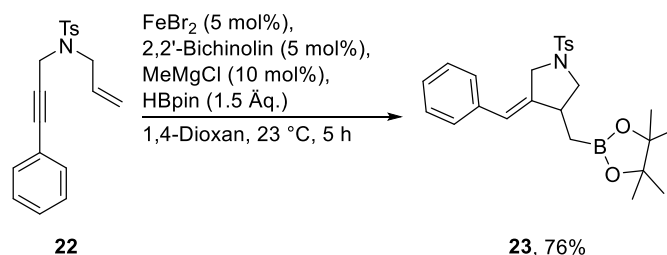
Schema 1.13: Bicyclohexanprodukte über eine Pd-katalysierte borylierende Zyklisierung von 1,6-Eninen nach Cárdenas.^[61]

Zusätzlich interessant sind, wie auch bei anderen Zyklisierungsarten beschrieben, divergente Produktbildungen ausgehend vom selben Startmaterial durch Änderung der Reaktionsbedingungen. Für Enine als Katalyseprodukte sind beispielsweise fast ausschließlich zwei Produktklassen beschrieben: Homoallylboronate und Vinylboronate. Der Arbeitsgruppe um D. Cárdenas gelang es 2007 zusätzlich in einer Forschungsarbeit mit Palladiumkatalysatoren Bicyclohexanprodukte zu erhalten, jedoch lediglich in zwei Fällen als Nebenprodukte in geringen Ausbeuten (Schema 1.13).^[61]

1) S. Ge *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10687:



2) D. J. Cárdenas *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 784:



Schema 1.14: Cobaltkatalysierte asymmetrische borylierende Zyklisierung nach Ge^[58b)] und die eisenkatalysierte Variante nach Cárdenas.^[59]

Bisher existiert noch kein Reaktionsprotokoll, das in der Lage ist, diese Produktklasse darzustellen. Außerdem wurden bisher hauptsächlich Arylenine als Ausgangsmaterialien verwendet, Alkylenine jedoch nur sehr selten. Im Zusammenhang mit hochverfügbaren Metallen lassen sich zyklisierte Vinylboronate mit Kobaltkomplexen zugänglich machen, wie von den Arbeitsgruppen um *Lu*,^[58a)] *Ge*^[58b),c)] und *Zhu*^[58d)] beschrieben. Dieser Prozess kann mit geeigneten Liganden zusätzlich auch stereoselektiv durchgeführt werden (Schema 1.14). Für Eisenkomplexe als Katalysatoren gelang es *Cárdenas et al.* 2018 erstmals, auch zyklisierte Homoallylboronate zu erhalten.^[59]

In diesem Sinn wären eine Vertiefung und Verbreiterung dieser Chemie zum Aufbau komplexer zyklischer Systeme mittels Eisenkatalysatoren von Interesse. Insbesondere für die bisher nicht zugänglichen Bicyclohexane, da diese als Strukturmotiv auch in pharmakologisch wirksamen Verbindungen zu finden sind. So sind etwa Bificadine **24** und das strukturell verwandte DOV 21,947 **25** (Abbildung 1.4) Inhibitoren für Norepinephrin- und Serotonin-Wiederaufnahmetransportproteine und sind in Entwicklung für eine Anwendung zur Behandlung von akuten und chronischen Schmerzen.^[62]

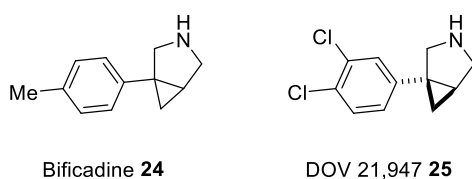


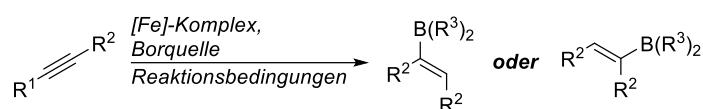
Abbildung 1.4: Die Analgetika Bificadine **24** und DOV 21,947 **25**.

Bificadine **24** zeigt dabei auch Aktivität in Modellen bei neuropathischen Schmerzen. In klinischen Tests konnte gezeigt werden, dass Bificadine **24** auch für die Behandlung von akuten Zahnschmerzen und Schmerzen nach einer Bunionektomie (chirurgische Korrektur am großen Zeh) geeignet ist. Zudem wird auch eine ausgezeichnete Wirksamkeit in der Linderung chronischer Rückenschmerzen berichtet. Es wurden bisher bereits auch erste Struktur-Aktivitäts-Beziehungsstudien durchgeführt, allerdings werden diese erschwert durch die Synthese geeigneter Derivate.^[62b)] Zur Einführung eines neuen Substituenten muss die vielstufige Synthesesequenz für die Derivate jeweils neu begonnen bzw. gegebenenfalls auch verändert werden. Eine allgemeine Syntheseroute über einen Ringschluss ausgehend von Eninen würde dagegen eine Derivatisierung zu einem späteren Zeitpunkt (late-stage-Funktionalisierung), respektive eine drastische Verringerung der Stufenanzahl ermöglichen.

2 Problemstellung

Wie in der Einleitung erläutert, stehen katalytische Prozesse, die auf hochverfügbaren, kostengünstigen, gering toxischen und hochaktiven Metallkomplexen beruhen, immer mehr im Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Im Anwendungsfall der eisenkatalysierten Alkinhydroborierung sind dabei noch Probleme, wie etwa Erhöhung der Regio- und Verbesserung der Chemoselektivität zu adressieren und zu überwinden.

Basierend auf den Vorarbeiten von *Susanne Rommel* soll in dieser Arbeit eine eisenkatalysierte Hydroborierung von internen Alkinen entwickelt werden, die sowohl chemoselektiv ist, als auch eine Steuerung der Regioselektivität dieser Additionsreaktion ermöglicht (Schema 2.1). Unterschiedliche Regioisomere sollen dabei entweder über verschiedene Eisenkomplexe, Borquellen oder Reaktionsbedingungen zugänglich gemacht werden.



Schema 2.1: Schematische Darstellung einer regiodivergenten Fe-katalysierten Hydroborierung an internen Alkinen.

Darüber hinaus soll die breite Anwendbarkeit dieser Methode gegenüber verschiedensten funktionellen Gruppen und deren stereoelektronischer Einfluss auf die Reaktion untersucht werden. Erste mechanistische Studien sollen die Vorarbeit für rigorose weitere Untersuchungen des Reaktionsmechanismus darstellen. In ersten Arbeiten soll ebenso überprüft werden, ob sich dieses Katalyseprotokoll dazu eignet, Organometallverbindungen schwerer Gruppe-14-Elemente darzustellen.

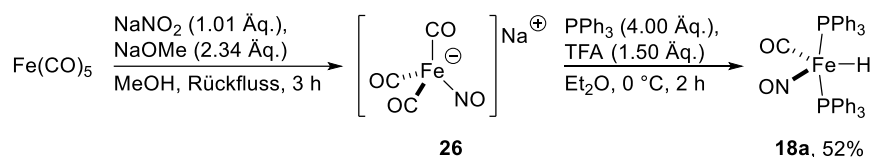
Durch eine Übertragung der Reaktionsbedingungen auf komplexere Substrate, wie beispielsweise Enine, sollen hochfunktionalisierte, borylierte Heterozyklen aufgebaut werden, die etwa in der Naturstoffsynthese eingesetzt werden könnten. Diese Reaktion soll optimiert und hinsichtlich ihrer Anwendungsbreite eingehend untersucht werden. Im Anschluss daran soll eine Eruierung stattfinden, inwiefern sich diese Form der Hydroborierung auch auf Hydrosilylierungen übertragen lässt.

Des Weiteren sollen die im Arbeitskreis *Plietker* verwendeten Eisenkomplexe auch auf ihre Fähigkeit untersucht werden, weitere Transformationen zu katalysieren.

3 Eisenkatalysierte Hydroborierung interner Alkine

3.1 Optimierung der Reaktion mit HBpin als Borquelle

Basierend auf den Vorarbeiten von *Susanne Romme*^[55] und den Ergebnissen meiner Masterarbeit^[63] sollten die Studien zu der eisenkatalysierten Hydroborierung interner Alkine vertieft und erweitert werden. Zunächst wurde dazu die Reaktion eingehend optimiert (Tabelle 3.1). Dazu wurde der Eisenkatalysator $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** zunächst über zwei Stufen dargestellt (Schema 3.1).



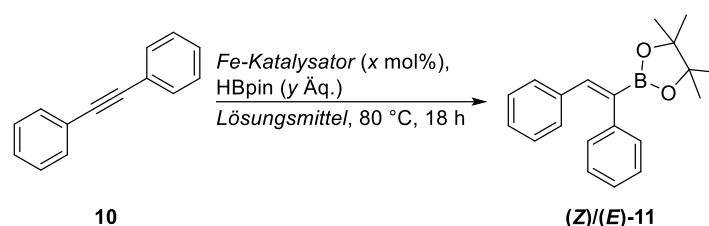
Schema 3.1: Synthese des Eisenkatalysators **18a**.

Dabei konnte mit Tolan **10** als Substrat in einer ersten Reaktion mit dem niedervalenten, wohldefinierten Eisenkomplex $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel eine gute Ausbeute von 70% erzielt werden (Tabelle 3.1, Eintrag 1). Eine Verringerung der Katalysatorladung führte zu deutlichen Einbußen in der NMR-Ausbeute und zwar unabhängig davon, ob diese jeweils 1 oder 2 mol% betrug (Tabelle 3.1, Einträge 2 und 3). Dies lässt darauf schließen, dass während der Reaktion in gewissem Umfang Katalysatorzersetzung auftritt.

In Gegenwart von Triethylamin als Additiv (Eintrag 4), welches bei der verwandten Fe-katalysierten Hydrosilylierung interner Alkine von *Belger* und *Plietker*^[52] zu einer deutlichen Steigerung der Ausbeute führte, war der Umsatz ebenfalls stark verringert. Diese Beobachtung lässt sich durch die Bildung unreaktiver Amin-Boran-Komplexe ausgehend von Triethylamin und Pinacolboran erklären. Durch die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel konnte die Ausbeute gesteigert werden (Tabelle 3.1, Eintrag 5), weitere etherische bzw. dipolaraprotische Lösungsmittel waren hingegen nicht kompatibel (Einträge 6-8). Eine leichte Erhöhung der Äquivalente an Pinacolboran führte zum einen zu einer weiteren leichten Steigerung der Ausbeute und zum anderen zu einer verlässlicheren Reproduzierung der Ergebnisse der Reaktion (Tabelle 3.1, Eintrag 9). Durch Kontrollreaktionen ohne Katalysator (Eintrag 10) bzw. in Gegenwart von freiem Liganden (Eintrag 11), konnte eine nicht-katalysierte Hintergrundreaktion ausgeschlossen werden. Weitere getestete Eisenkomplexe (Tabelle 3.1, Einträge 12 bis 15) waren dem Standardkomplex $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** unterlegen. Für die bidentaten Komplexe **18b-d** wurde in diesem Zusammenhang eine Abhängigkeit der erzielten Ausbeute beobachtet (siehe Abbildung 3.1). Da sich die Liganden PPh_3 , dppe, dppp und dppf nicht deutlich in ihren elektronischen Eigenschaften unterscheiden, liegt die Vermu-

tung nahe, dass hier die Komplexgeometrie, welche von der Struktur der bidentaten Liganden beeinflusst wird, das entscheidende Kriterium darstellt. Durch eine Vergrößerung des Bisswinkels wird während des Reaktionsverlaufs auch eine Änderung der Komplexgeometrie vereinfacht, die durch Anlagern des Edukts oder Reagenzien bzw. Abspaltung des Produkts auftritt.

Tabelle 3.1: Optimierung der Fe-katalysierten Hydroborierung mit Pinacolboran (HBpin) als Borquelle.



Eintrag ^[a]	Katalysator (x mol%)	Lösungsmittel	y Äq.	Ausbeute/% ^[b,c]
1	FeH(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 18a (5)	THF	2.0	70
2	FeH(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 18a (1)	THF	2.0	32
3	FeH(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 18a (2)	THF	2.0	29
4 ^[d]	FeH(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 18a (5)	THF	2.0	16
5	FeH(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 18a (5)	PhMe	2.0	80
6	FeH(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 18a (5)	1,4-Dioxan	2.0	21
7	FeH(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 18a (5)	1,2-DME	2.0	25
8	FeH(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 18a (5)	<i>N,N</i> -DMF	2.0	26
9	FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ 18a (5)	PhMe	2.2	85 (85)^[e]
10	-	PhMe	2.2	0
11	PPh ₃ (10)	PhMe	2.2	0
12	[<i>n</i> -Bu ₄ N] [Fe(CO) ₃ (NO)] 27	PhMe	2.2	68
13	FeH(CO)(NO)(dppe) 18b (5)	PhMe	2.2	9
14	FeH(CO)(NO)(dppp) 18c (5)	PhMe	2.2	26
15	FeH(CO)(NO)(dppf) 18d (5)	PhMe	2.2	67
16 ^[f]	FeH(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 18a (5)	PhMe	2.2	26

[a] Die Reaktionen wurden im 0.3 mmol-Maßstab durchgeführt [b] Das (Z)/(E)-Verhältnis wurde per ¹H-NMR-Integration bestimmt und war in allen Fällen >95/5. [c] Die Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. [d] Mit NEt₃ (0.5 Äq.) als Additiv. [e] Isolierte Ausbeute. [f] Reaktion an Luft ohne trockenes Lösungsmittel.

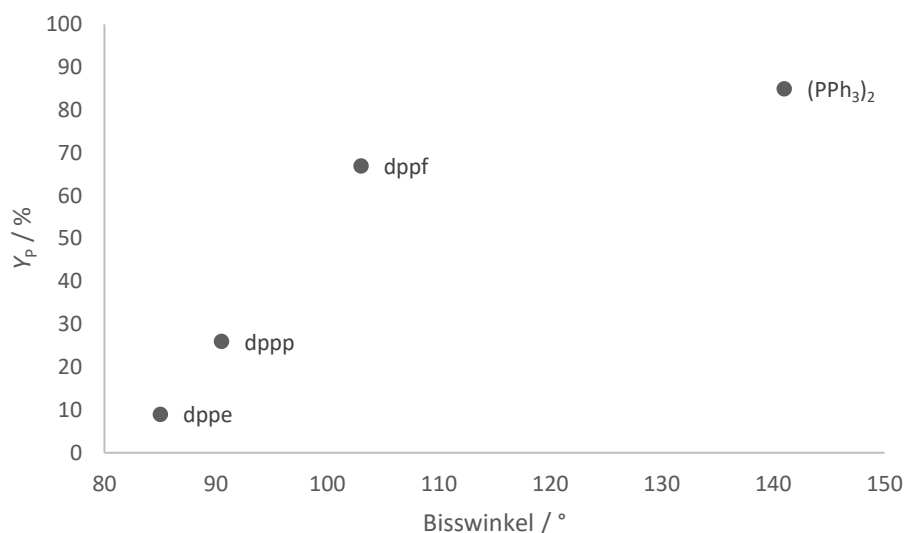
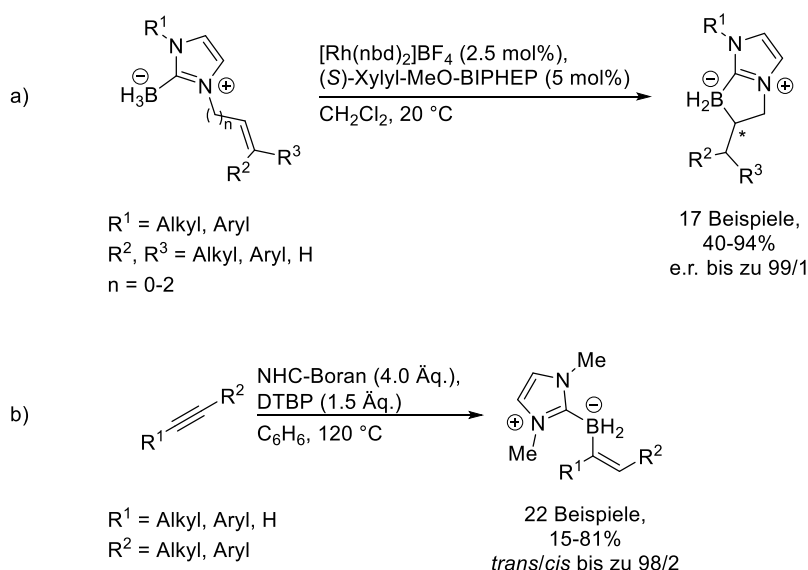


Abbildung 3.1: Abhängigkeit des Bisswinkels der Phosphinliganden in den Komplexen **18a-d** und der beobachteten Ausbeute. Diese lauten wie folgt für die Liganden: (PPh₃)₂ – 141°^[53b], dppe – 85°^[64], dppp – 90.5°^[54b] und dppf – 103°.^[65]

Des Weiteren ist hierbei auch Ligandendissoziation zum Start der Katalyse erleichtert. Darüber hinaus beeinflusst die Geometrie des Komplexes auch direkt die Lage der für dessen Reaktivität benötigten Grenzorbitale.

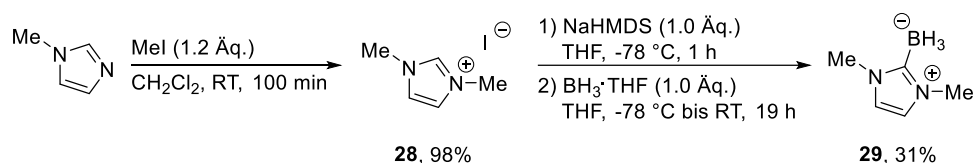
Wie bereits in meiner Masterarbeit beschrieben,^[63] eigneten sich alternative Borquellen wie Catecholboran (HBcat) oder *Bis*(pinacolato)dibor (B₂pin₂) nicht für eine eisenkatalysierte Hydroborierung. In diesem Zusammenhang sollte im Rahmen der Optimierungsarbeiten untersucht werden, ob sich weitere Boranspezies in dieser Eisenkatalyse einsetzen lassen.

Dabei waren insbesondere NHC-Borane interessant, da diese im Gegensatz zu anderen Boranspezies wie etwa HBpin, 9-BBN oder Amin-Boran-Komplexen sowohl stabil gegenüber Wasser und Luft sind, als auch ungesättigte funktionelle Gruppen zumeist nicht direkt reduzieren.^[66] Dies wurde etwa von *Chuzel* und *Parrain* im Jahr 2012 genutzt, um intramolekular regioselektive Ru-katalysierte Boracyclopentannellierungen durchzuführen (siehe Schema 3.2, a)).^[67]



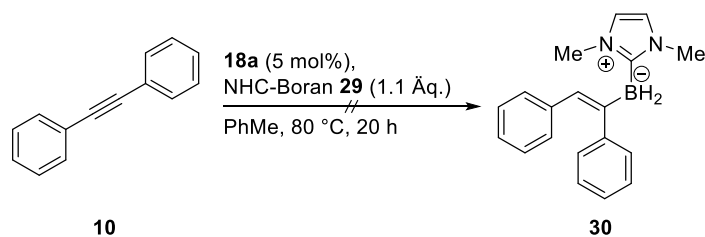
Schema 3.2: a) Rh-katalysierte Boracyclopentannulierung von NHC-Boranen nach *Chuzel* und *Parrain*. b) Radikalische Hydroborierung von Alkinen mit NHC-Boranen nach *Curran* und *Taniguchi*.

Alternativ zu einer polaren Reaktivität eignen sich NHC-Boran-Komplexe auch für radikalische Reaktionen, wie unter anderem von *Curran* und *Taniguchi* gezeigt werden konnte.^[68] Die Arbeitsgruppen waren in der Lage, eine metallfreie *trans*-selektive radikalische Hydroborierung interner Alkine zu entwickeln (Schema 3.2, b)).



Schema 3.3: Synthese des NHC-Boran-Komplexes **29**.

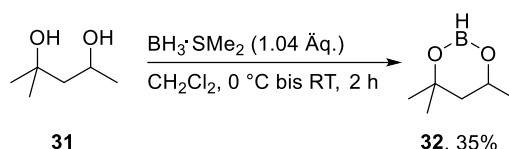
Für die Synthese des NHC-Borans **29** wurde zunächst Methylimidazol am zweiten Stickstoffatom in annähernd quantitativer Ausbeute methyliert (Schema 3.3).^[69] Das so erhaltene Imidazoliumiodid **28** wurde anschließend deprotoniert, nach Koordination von Boran konnte das NHC-Boran **29** erhalten werden.^[67]



Schema 3.4: Fe-katalysierte Hydroborierung mittels NHC-Boran **29** als Borquelle.

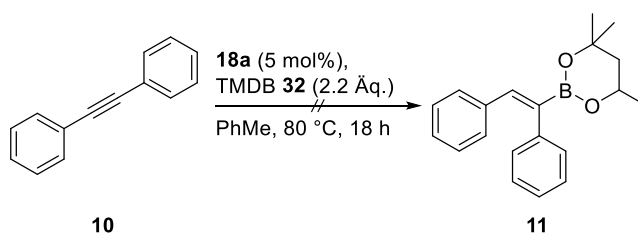
Anschließend wurde **29** als Borquelle für eine eisenkatalysierte Hydroborierung von Tolan **10** eingesetzt (Schema 3.4). Leider erwies sich **29** als zu unreaktiv, lediglich die Ausgangsmaterialien ließen sich im Reaktionsgemisch detektieren.

Da mit Pinacolboran fünfgliedrige Borolane als Borquellen in der Katalyse eingesetzt werden könnten, sollten sechsgliedrige Borinane ebenfalls getestet werden. Dazu wurde in einem ersten Schritt das Borinan **32** dargestellt (Schema 3.5).



Schema 3.5: Synthese der Borinans **32**.

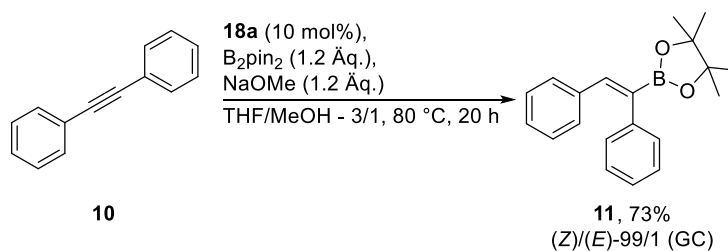
Nach Versetzen des Diols **31** mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex wurde das Borinan **32** in moderater Ausbeute erhalten und im Anschluss in der Katalyse mit Tolan **10** als Substrat eingesetzt (Schema 3.6).



Schema 3.6: Borinane als Borquelle in der Eisenkatalyse.

Der Umsatz dieser Reaktion war zwar vollständig, es konnte jedoch leider kein definiertes Produkt isoliert werden.

Trotz des Negativbefundes in meiner Masterarbeit wurde untersucht, ob sich B_2pin_2 als Borquelle in der Eisenkatalyse einsetzen lässt. B_2pin_2 ist ebenfalls unempfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, was seine Handhabung im Vergleich zu HBpin wesentlich erleichtert. In Kupfer(I)-basierten Borylierungsreaktionen stellt B_2pin_2 die Borquelle der Wahl dar; in der Regel findet eine Polarisierung der B-B-Bindung durch Alkoholatbasen bzw. Cu(I)-Alkoholatkomplexe statt.^[51,70,71] In Analogie dazu wurde Tolan **10** in Gegenwart des Eisenkomplexes $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** mit B_2pin_2 und Natriummethanolat umgesetzt (Schema 3.7). Als Reaktionsmedium wurde dabei ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und Methanol gewählt, da so einerseits alle Reaktanden inklusive Natriummethanolat in Lösung vorlagen und andererseits, da in diesem Falle eine Protonenquelle zur Ausbildung des Vinylboronatproduktes zur Verfügung stehen muss.



Schema 3.7: Fe-katalysierte Hydroborierung von Tolan **10** mit B_2pin_2 als Borquelle.

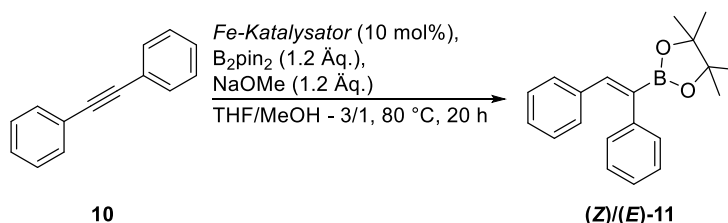
Dabei wurde in einer ersten Reaktion das Produkt **11** in einer vielversprechenden Ausbeute von 73% in ann\u00e4hernd exklusiver (*Z*)-Selektivit\u00e4t isoliert.

3.2 Optimierung der Reaktion mit B_2pin_2 als Borquelle

Die Aktivierung von B_2pin_2 \u00fcber Eisenkomplexe f\u00fcr Hydroborierungen stellt zum einen eine Alternative zu der Katalyse basierend auf HBpin dar, zum anderen ist dieser Reaktionspfad vergleichsweise wenig erforscht. Aus diesen Gr\u00fcnden wurde diese Reaktion im Folgenden eingehend systematisch optimiert. Dabei wurden zun\u00e4chst verschiedene Eisenkomplexe auf ihre Eigenschaft als Katalysatoren getestet (Tabelle 3.2).

Dabei erbrachte der bereits in der Testreaktion verwendete Komplex $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** \u00e4hnlich wie in der Variante mit HBpin als Borquelle (vergleiche Tabelle 3.1) das beste Resultat (Tabelle 3.2, Eintrag 1). Die Eisenkomplexe **18b-d** waren ebenfalls katalytisch aktiv, allerdings mit etwas schlechterem bzw. im Falle von **18d**, identischem Ergebnis (Eintr\u00e4ge 2-4). F\u00fcr die weiteren Optimierungsarbeiten wurde **18a** weiterverwendet, da **18d** keine bessere Ausbeute erbrachte, der leichteren synthetischen Zug\u00e4nglichkeit von **18a** sowie dem sehr viel h\u00f6heren Preis f\u00fcr den Liganden in Komplex **18d**. Dazu kommt, dass der freie Ligand *dppf* katalytische Aktivit\u00e4t zeigt (Eintrag 7). Da sich thermische Zersetzung des Katalysators mit der Zeit nicht ausschlie\u00dfen l\u00e4sst, bleibt unklar, inwieweit der freie Ligand selbst f\u00fcr das Katalyseergebnis in Anwesenheit von $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{dppf})$ **18d** verantwortlich ist. Diese Aktivit\u00e4t d\u00fcrfte allerdings auf *dppf* beschr\u00e4nkt sein, da sowohl Ferrocen allein (Tabelle 3.2, Eintrag 8) oder freie Arylphosphanliganden (Eintrag 13) nicht in der Lage sind, die Reaktion zu katalysieren. Es ist auff\u00e4llig, dass in diesem katalytischen System die bidentaten Liganden und damit die Komplexgeometrie quasi keinen Einfluss auf das Ergebnis der Reaktion haben, anders als dies f\u00fcr HBpin als Borquelle der Fall war (vergleiche Tabelle 3.1 und Abbildung 3.1). Dies deutet stark auf einen anders verlaufenden Mechanismus f\u00fcr das System $\text{B}_2\text{pin}_2/\text{NaOMe}$ hin. Das Ferrat **27** zeigt identische katalytische Aktivit\u00e4t mit **18a** (Tabelle 3.2, Eintrag 5). Dies ist im Rahmen der Reaktionsbedingungen nicht verwunderlich, da der Hydridligand in **18a** aciden Charakter besitzt und von der Base zumindest partiell deprotoniert wird.

Tabelle 3.2: Test verschiedener Eisenkomplexe auf Aktivität in der Fe-katalysierten Hydroborierung mit B₂pin₂.



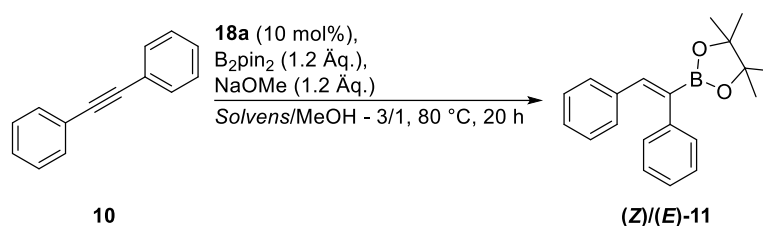
Eintrag ^[a]	Katalysator	Ausbeute/% ^[b]	(Z)/(E) ^[c]
1	FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ 18a	84	99/1
2	FeH(CO)(NO)(dppe) 18b	74	99/1
3	FeH(CO)(NO)(dppp) 18c	71	99/1
4	FeH(CO)(NO)(dppf) 18d	83	99/1
5	[<i>n</i> -Bu ₄ N][Fe(CO) ₃ (NO)] 27	85	99/1
6	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	3	n. b.
7	dppf	64	99/1
8	FeCp ₂	4	n. b.
9	Fe(acac) ₃	61	95/5
10	FeCl ₂ x 4H ₂ O	44	99/1
11	FeCl ₃	90	>99/1
12	-	2	n. b.
13	PPh ₃ (20 mol%)	4	n. b.

[a] Die Reaktionen wurden im 0.3 mmol-Ma\u00dfstab durchgef\u00fchrt. [b] Die Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 \u00c4q.) als internem Standard bestimmt. [c] Bestimmt \u00fcber GC-Integration.

Dies ist direkt bereits direkt an der Reaktionsmischung zu beobachten, da sich diese nach Zugabe von NaOMe tiefrot verf\u00e4rbt. Diese F\u00e4rbung ist typisch f\u00fcr ein Ferrat des Typs [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂]⁻. Durch die negative Ladung ist anzunehmen, dass sich der Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer (MLCT) verst\u00e4rkt. Einfache Eisensalze zeigen ebenfalls Umsatz (Tabelle 3.2, Eintr\u00e4ge 8-11), allerdings sind die Ergebnisse bez\u00fcglich Ausbeute und Selektivit\u00e4t deutlich schlechter als mit **18a**. Hervorzuheben ist jedoch, dass insgesamt 0.4 \u00c4quivalente an Wasser in der Reaktion toleriert werden (Eintrag 10). In Gegenwart von Eisen(III)-chlorid wurde eine etwas bessere Ausbeute erzielt (Eintrag 11), allerdings ist dieses Salz stark hygroskopisch, was ein Auswiegen ohne Handschuhbox anf\u00e4llig f\u00fcr Inkonsis-

tenzen im Ergebnis der Reaktion macht. Darüber hinaus ist für dieses Eisensalz ein Radikalmechanismus nicht auszuschließen, was die spätere Kompatibilität von funktionellen Gruppen wie etwa Cyclopropanringen in der Reaktion beeinträchtigen kann. Aus diesen Gründen wurde der Komplex **18a** für die weiteren Optimierungen beibehalten. Kontrollreaktionen in Abwesenheit eines Katalysators bzw. in Gegenwart von freiem Liganden waren negativ (Tabelle 3.2, Einträge 12 und 13).

Tabelle 3.3: Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktion.



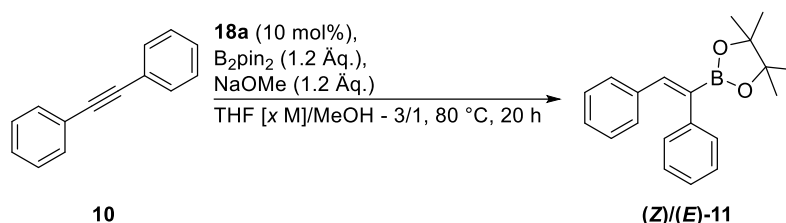
Eintrag ^[a]	Solvens	Ausbeute/% ^[b]	(Z)/(E) ^[c]
1	THF (Standardbedingungen)	85	99/1
2	MeCN	63	94/6
3	<i>n</i> -Pentan	66	99/1
4	PhMe	88	99/1
5	CH ₂ Cl ₂	52	98/2
6	MeOH	84	99/1
7	1,2-DCB	81	98/2
8	<i>N,N</i> -DMF	23	89/11
9	DMSO	57	76/24
10	NEt ₃	86	99/1
11	Et ₂ O	64	99/1
12	1,4-Dioxan	86	99/1
13	Tetrahydropyran	78	99/1
14	MTBE	84	99/1
15	1,2-DME	87	99/1

[a] Die Reaktionen wurden im 0.3 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. [c] Bestimmt über GC-Integration.

Im weiteren Verlauf der Optimierungsarbeiten wurde der Einfluss verschiedener Lösungsmittel evaluiert (Tabelle 3.3). Dabei wurde in Tetrahydrofuran im Rahmen der Genauigkeit das beste Ergebnis erzielt (Tabelle 3.3, Eintrag 1). Allgemein lässt sich sagen, dass die Eigenschaften des Lösungsmittels keine Rolle spielt, sowohl in polar-protischen, polar-aprotischen als auch apolar-aprotischen Lösungsmitteln wurden hohe Ausbeuten erzielt (vergleiche Tabelle 3.3, Einträge 1, 4, 6, 7, 10, 12, 14 und 15). Allerdings lagen die Reaktanden in vielen dieser Lösungsmittel nicht oder nur unvollständig gelöst vor.

In stark polaren Lösungsmitteln war jedoch in erheblichem Maße die (*Z*)/(*E*)-Selektivität herabgesetzt (Einträge 8 und 9). Andere etherische Lösungsmittel (Tabelle 3.3, Einträge 12-15) führten nicht zu besseren Resultaten, daher wurde für die weiteren Arbeiten Tetrahydrofuran beibehalten.

Tabelle 3.4: Variation der Konzentration.



Eintrag ^[a]	Konzentration $c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Ausbeute/% ^[b]	(<i>Z</i>)/(<i>E</i>) ^[c]
1	0.67 (Standardbedingungen)	83	99/1
2	1.0	89	99/1
3	1.5	89	99/1
4	0.4	85	99/1
5	0.2	84	99/1

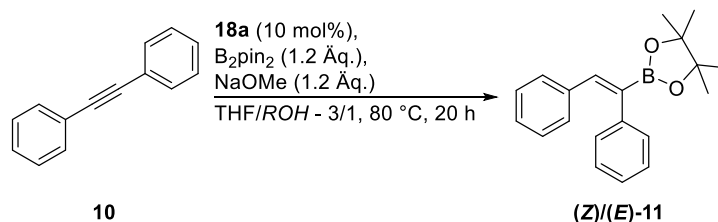
[a] Die Reaktionen wurden im 0.3 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeute wurde per $^1\text{H-NMR}$ -Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. [c] Bestimmt über GC-Integration.

Die Konzentration der Reaktanden in der Lösung war unabhängig von der Ausbeute und der Doppelbindungsselektivität (Tabelle 3.4). Hohe Konzentrationen von 1.0 oder 1.5 M resultierten in geringfügig höheren Ausbeuten, allerdings lagen auch hier einige Reaktanden nur teilweise gelöst vor (Tabelle 3.4, Einträge 2 und 3). Daher wurde mit der anfänglichen Konzentration von 0.67 M (Eintrag 1) weitergearbeitet.

Verschiedene Alkohole als Protonenquellen wurden von der Reaktion insgesamt recht gut toleriert (Tabelle 3.5). Dabei wurde mit Methanol das beste Ergebnis erhalten (Tabelle 3.5, Eintrag 1). Andere terminale Alkohole wie *n*-Butanol erbrachten vergleichbare Resultate (Ein-

trag 3). Mit steigendem sterischen Anspruch über *i*-Propanol zu *t*-Amylalkohol (Einträge 2 und 4) wurden etwas geringere Ausbeuten an Produkt **11** beobachtet.

Tabelle 3.5: Evaluierung unterschiedlicher Protonenquellen.



Eintrag ^[a]	Protonenquelle	Ausbeute/% ^[b]	(Z)/(E) ^[c]
1	MeOH (Standardbedingungen)	87	99/1
2	<i>i</i> -PrOH	74	99/1
3	1-Butanol	83	99/1
4	<i>t</i> -Amylalkohol	64	>99/1
5	2,2,2-Trifluorethanol	72	99/1
6	H ₂ O	20	99/1

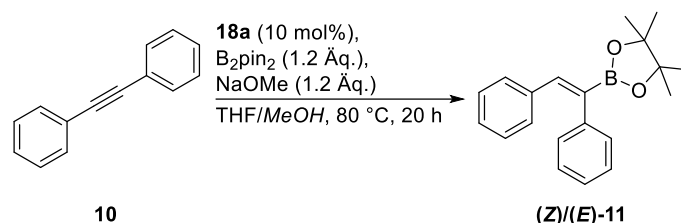
[a] Die Reaktionen wurden im 0.3 mmol-Ma\u00dfstab durchgef\u00fchrt. [b] Die Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 \u00c4q.) als internem Standard bestimmt. [c] Bestimmt \u00fcber GC-Integration.

Acidere Alkohole wie Trifluorethanol ergaben ebenfalls verringerte Mengen an Produkt (Tabelle 3.5, Eintrag 5). Ideal w\u00e4re die Verwendung von Wasser gewesen, leider f\u00fchrte dessen Zugabe jedoch zu einem starken Einbruch der Reaktivit\u00e4t (Eintrag 6). Dies ist auf die Einstellung eines S\u00e4ure-Base-Gleichgewichts mit Natriummethanolat zur\u00fcckzuf\u00fchren. Das dabei entstehende Natriumhydroxid eignete sich nicht als basische Komponente in der Reaktion.

Der Einfluss der Menge an zur Verf\u00fcgung stehender Protonenquelle wurde ebenfalls eingehend getestet (Tabelle 3.6). Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das anf\u00e4ngliche Verh\u00e4ltnis von Tetrahydrofuran/Methanol – 3/1 v/v in \u00c4quivalente umgerechnet. Dieses Verh\u00e4ltnis entsprach insgesamt 12 \u00c4q. an Methanol (Tabelle 3.6, Eintrag 1). Unterst\u00f6chiometrische Mengen resultierten erwartungsgem\u00e4\u00df in einer starken Einbu\u00dfe an Produktbildung und marginaler Verschlechterung der Doppelbindungsselektivit\u00e4t (Eintrag 2). Mit steigendem Anteil an Methanol lie\u00df sich ebenfalls eine Steigerung an gebildetem Vinylboronat **11** beobachten (Eintr\u00e4ge 2-8), wobei sich erst ab 6.0 \u00c4q. an Methanol zufriedenstellende Ausbeuten erzielen lie\u00dfen (Eintrag 8). Eine Erh\u00f6hung der Methanolmenge \u00fcber die anf\u00e4nglichen 12 \u00c4q. hinaus f\u00fchrte jedoch zu keiner weiteren Steigerung an Produkt (Tabelle 3.6, Eintrag 9). Daher wur-

den die Standardbedingungen nach Eintrag 1 beibehalten, da bei geringeren Mengen an Methanol wiederum die Base Natriummethanolat nur unvollständig gelöst vorlag.

Tabelle 3.6: Abhängigkeit von Ausbeute und Doppelbindungsselektivität von der Methanolkonzentration.



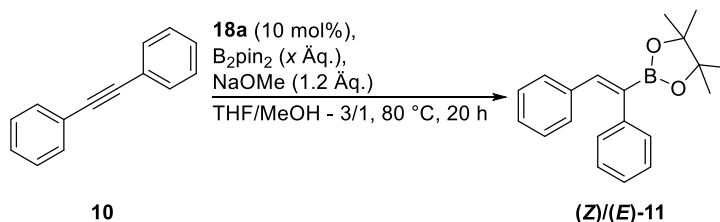
Eintrag ^[a]	Methanolmenge	Ausbeute/% ^[b]	(Z)/(E) ^[c]
1	12.0 Äq., 0.15 ml (Standardbedingungen)	86	99/1
2	0.5 Äq., 0.006 ml	29	98/2
3	1.0 Äq., 0.012 ml	70	98/2
4	2.0 Äq., 0.024 ml	76	99/1
5	3.0 Äq., 0.037 ml	77	99/1
6	4.0 Äq., 0.049 ml	81	99/1
7	5.0 Äq., 0.061 ml	83	99/1
8	6.0 Äq., 0.073 ml	88	99/1
9	24.0 Äq., 0.30 ml	85	99/1

[a] Die Reaktionen wurden im 0.3 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. [c] Bestimmt über GC-Integration.

Bei der Evaluierung der geeignetsten Menge an Borquelle wurde erwartungsgemäß eine starke Abhängigkeit mit der beobachteten Ausbeute festgestellt (Tabelle 3.7). Unterstöchiometrische Mengen an B₂pin₂ gingen mit einem Einbruch an Ausbeute einher (Tabelle 3.7, Eintrag 2). Mit 1.5 Äq. an B₂pin₂ wurden Ausbeuten über 90% beobachtet (Eintrag 4). Nach einer weiteren Erhöhung auf 2.0 Äq. ließ sich quantitative Produktbildung beobachten (Tabelle 3.7, Eintrag 5). Eine Verwendung von B₂pin₂ anstelle von HBpin geht, wie bereits weiter oben beschrieben, mit einer methodischen Vereinfachung der Reaktion einher, ist jedoch unter Berücksichtigung der Atomökonomie problematischer, da stets ein Bpin-Äquivalent als Nebenprodukt anfällt. Bei 2.0 Äq. an B₂pin₂ würden dabei zur Bildung eines Äquivalents an Produkt insgesamt 1.5 Äquivalente an Bpin-Einheiten ungenutzt bleiben oder als Nebenpro-

dukt anfallen. Dies wurde als nicht verhältnismäßig angesehen, daher wurden für die weiteren Optimierungsarbeiten jeweils 1.5 Äq. an B₂pin₂ verwendet.

Tabelle 3.7: Einfluss der Menge an Borquelle.

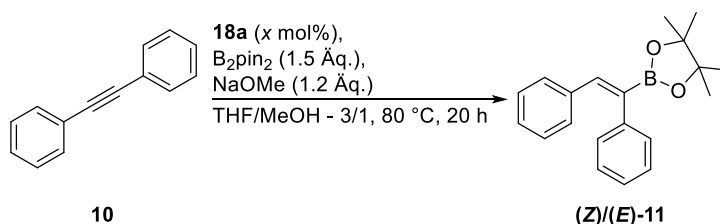


Eintrag ^[a]	B ₂ pin ₂ / Äq.	Ausbeute/% ^[b]	(Z)/(E) ^[c]
1	1.2 (Standardbedingungen)	82	99/1
2	0.7	38	n. b.
3	1.0	76	99/1
4	1.5	93	99/1
5	2.0	quant.	99/1

[a] Die Reaktionen wurden im 0.3 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. [c] Bestimmt über GC-Integration.

Im Anschluss hieran wurde die optimale Katalysatorladung ermittelt. Dafür wurden Mengen zwischen 0.05 und 10 mol% an FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** eingesetzt (Tabelle 3.8). Dabei zeigte sich, dass die Katalysatorladung ohne Verlust an Ausbeute auf bis zu 0.5 mol% gesenkt werden konnte (Tabelle 3.8, Einträge 1-5).

Tabelle 3.8: Ermittlung der optimalen Katalysatorladung.



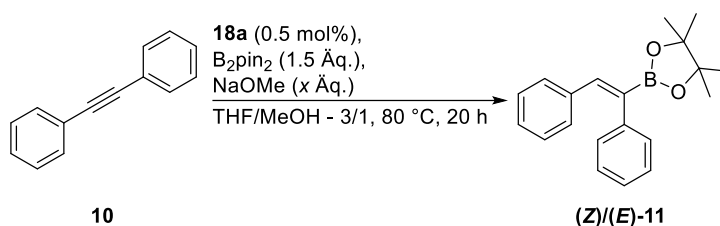
Eintrag ^[a]	Katalysatorladung / mol%	Ausbeute/% ^[b]	(Z)/(E) ^[c]
1	10.0 (Standardbedingungen)	92	99/1
2	5.0	92	99/1
3	2.5	85	99/1
4	1.0	86	99/1

5	0.5	92 (87) ^[d]	99/1
6	0.1	77	99/1
7	0.05	69	99/1

[a] Die Reaktionen wurden im 0.3 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. [c] Bestimmt über GC-Integration. [d] Isolierte Ausbeute.

Im Folgenden wurde ebenfalls die Menge an Natriummethanolat variiert (Tabelle 3.9). Hierbei ließ sich beobachten, dass selbst Spuren an Base für eine effiziente Katalyse der Hydroborierungsreaktion geeignet waren. Bei Verringerung der Basenmenge wurde eine Steigerung der Ausbeute verzeichnet (Einträge 1-6), was letztlich für eine Nebenreaktion in Anwesenheit größerer Mengen Natriummethanolat spricht. Denkbar wäre hier eine Umesterung des Pinacol- zum Dimethylboronsäureester.

Tabelle 3.9: Variation der Basenmenge.



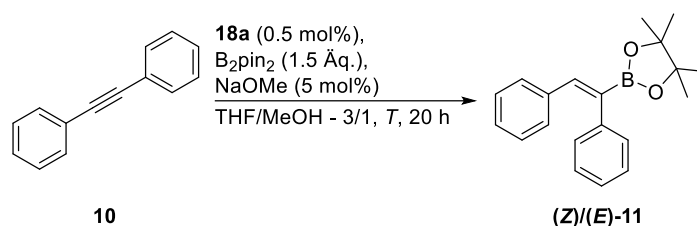
Eintrag ^[a]	Basenmenge / Äq.	Ausbeute/% ^[b]	(Z)/(E) ^[c]
1	1.2 (Standardbedingungen)	88	99/1
2	0.7	87	99/1
3	0.5	87	99/1
4	0.3	88	99/1
5	0.1	92 (90) ^[d]	99/1
6	0.05	quant. (quant.) ^[d]	98/2
7	0.01	94	98/2
8	0.005	96	99/1

[a] Die Reaktionen wurden im 0.3 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. [c] Bestimmt über GC-Integration. [d] Isolierte Ausbeute.

Diese Verbindung wurde im Rohgemisch nicht detektiert, da die Aufarbeitung der Reaktion zur Entfernung an Katalysatorresten und anorganischen Salzen in einer Filtration über Kie-

selgel bestand. Der Dimethylester wäre hierbei hydrolysiert und als Boronsäure auf dem Filterbett abgeschieden worden. Bei einer Menge von 0.05 Äq. an Natriummethanolat konnte das Produkt bei marginaler Verschlechterung der Doppelbindungsselektivität in quantitativer Ausbeute isoliert werden (Tabelle 3.9, Eintrag 6). Ab dieser Menge wurde die Base ebenfalls als Stammlösung in wasserfreiem Methanol zugegeben, die Gesamtmenge an Methanol wurde aber stets identisch gehalten. Um Reproduzierbarkeitsprobleme zu umgehen, wurde die Basenmenge nicht weiter reduziert, für Ansätze in großen Maßstäben kann jedoch mit bis zu 0.5 mol% an Base gearbeitet werden (vergleiche Eintrag 8).

Tabelle 3.10: Ermittlung der optimalen Reaktionstemperatur.



Eintrag ^[a]	Temperatur T / °C	Ausbeute/% ^[b]	(Z)/(E) ^[c]
1	80 (Standardbedingungen)	98	98/2
2	60	49	98/2
3	40	6	n. b.
4	RT	3	n. b.

[a] Die Reaktionen wurden im 0.3 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. [c] Bestimmt über GC-Integration.

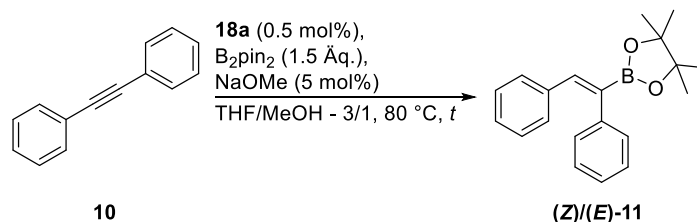
Die Reaktionstemperatur konnte nicht unter 80 °C gesenkt werden, bereits bei einer Verringerung auf 60 °C wurde die Ausbeute effektiv halbiert (Tabelle 3.10, Einträge 1 und 2).

Nach Evaluierung konnte die Reaktionszeit auf neun Stunden verringert werden (Tabelle 3.11, Eintrag 2). Eine Erhöhung der Konzentration der Reaktanden ging nicht mit einer verkürzten Reaktionszeit einher (Tabelle 3.11, Einträge 3-5). Auch eine Vergrößerung der Basenmenge führte leider nicht zu einer weiteren Verkürzung der Reaktionszeit (Tabelle 3.11, Einträge 6 und 7).

Nachdem somit der Einfluss sämtlicher Reaktionsparameter evaluiert war, wurden mit den finalen Reaktionsbedingungen nochmals Kontrollreaktionen durchgeführt, um unkatalysierte Hintergrundreaktionen auszuschließen (Tabelle 3.12). Dabei wurde aus Sorgfaltsgründen die Reaktionszeit auf 20 Stunden angesetzt. Erfreulicherweise wurde in Abwesenheit des Eisen-

katalsators **18a** keine Produktbildung beobachtet (Tabelle 3.12, Eintrag 2). Auch in Gegenwart von freiem Liganden wurden nur Spuren an Produkt detektiert (Tabelle 3.12, Eintrag 3).

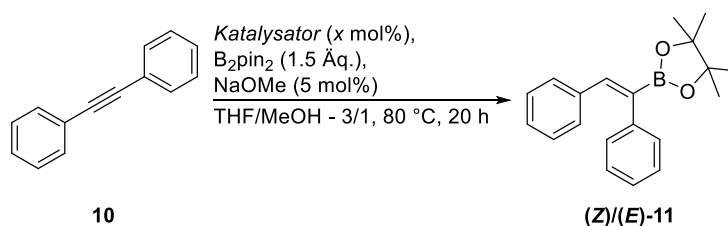
Tabelle 3.11: Bestimmung der optimalen Reaktionszeit.



Eintrag ^[a]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute/% ^[b]	(Z)/(E) ^[c]
1	6 h	85	98/2
2	9 h	96 (91)^[d]	98/2
3	3 h, c = 1.2 M	41	99/1
4	6 h, c = 1.2 M	74	99/1
5	9 h, c = 1.2 M	92	98/2
6	6 h, 10 mol% NaOMe	75	99/1
7	9 h, 10 mol% NaOMe	94	99/1

[a] Die Reaktionen wurden im 0.3 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. [c] Bestimmt über GC-Integration. [d] Isolierte Ausbeute.

Tabelle 3.12: Kontrollreaktionen mit den finalen Reaktionsbedingungen.

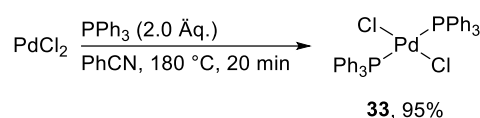


Eintrag ^[a]	Katalysator	Ausbeute/% ^[b]	(Z)/(E) ^[c]
1	18a (0.5 mol%)	96	98/2
2	-	0	n. b.
3	PPh ₃ (5 mol%)	8	n. b.

[a] Die Reaktionen wurden im 0.3 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. [c] Bestimmt über GC-Integration.

3.3 Synthese der Edukte für die eisenkatalysierte Hydroborierung interner Alkine

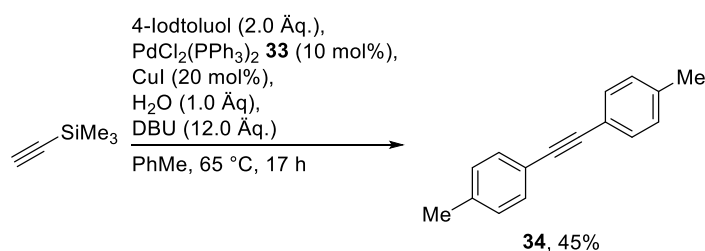
Im Folgenden wird die Synthese der Ausgangsverbindungen für die eisenkatalysierte Hydroborierungsreaktion beschrieben. Dabei wird die Darstellung der symmetrischen und unsymmetrischen Alkine jeweils getrennt berichtet. Für beide Substratklassen wurde dafür häufig auf die *Sonogashira*-Reaktion zurückgegriffen. Diese Reaktion stellt im Rahmen der Alkinchemie aufgrund verlässlicher hoher Ausbeuten und Toleranz gegenüber verschiedensten funktionellen Gruppen geradezu die Standardreaktion *per se* dar. Der für diese Reaktion benötigte Palladiumkatalysator $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** wurde in einer einstufigen Synthese in hohen Ausbeuten nach einer Literaturvorschrift synthetisiert (Schema 3.8).^[72]



Schema 3.8: Synthese des Palladiumkatalysators **33**.

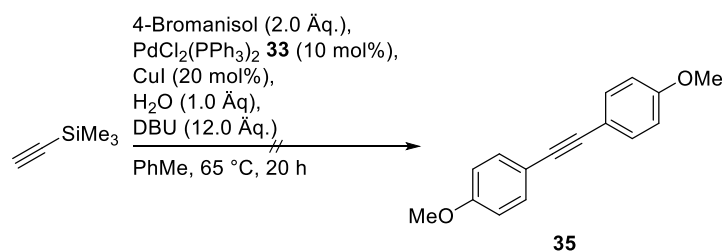
3.3.1 Synthese der symmetrischen internen Alkine

Für die Darstellung des *p*-methylsubstituierten Alkins **34** wurde eine literaturbekannte Eintopfreaktion verwendet (siehe Schema 3.9).^[73] Hierbei diente TMS-Acetylen als Ethinquelle, unter den Reaktionsbedingungen wurde die TMS-Schutzgruppe unter basischen Bedingungen *in situ* entfernt, was eine weitere *Sonogashira*-Reaktion und damit die Synthese des symmetrischen Moleküls in einem Schritt ermöglicht.



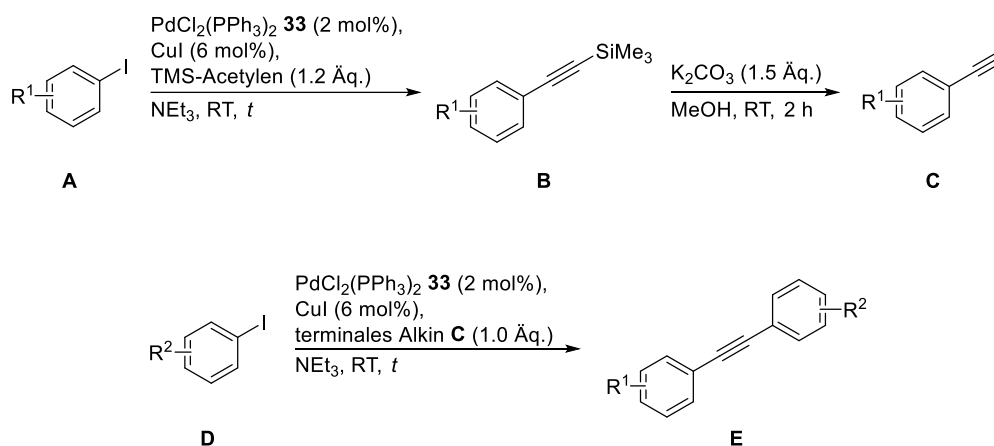
Schema 3.9: Synthese des internen Alkins **34**.

Die vergleichsweise große Menge an Palladiumkatalysator, Kupfer(I)-iodid und der organischen Base DBU, die für diese Reaktion benötigt werden, sind jedoch problematisch sowohl aus atomökonomischer Sicht, als auch bei der Aufarbeitung und Aufreinigung. Darüber hinaus können so nur symmetrische interne Alkine dargestellt werden, während im weiteren Verlauf der Studien auch unsymmetrische untersucht werden sollten. Diese Unterart der *Sonogashira*-Reaktion ist überdies auch nicht kompatibel mit jeder funktionellen Gruppe, wie bei der angestrebten Synthese von **35** festgestellt wurde (Schema 3.10).



Schema 3.10: Übertrag der Reaktionsbedingungen auf Substrat **35**.

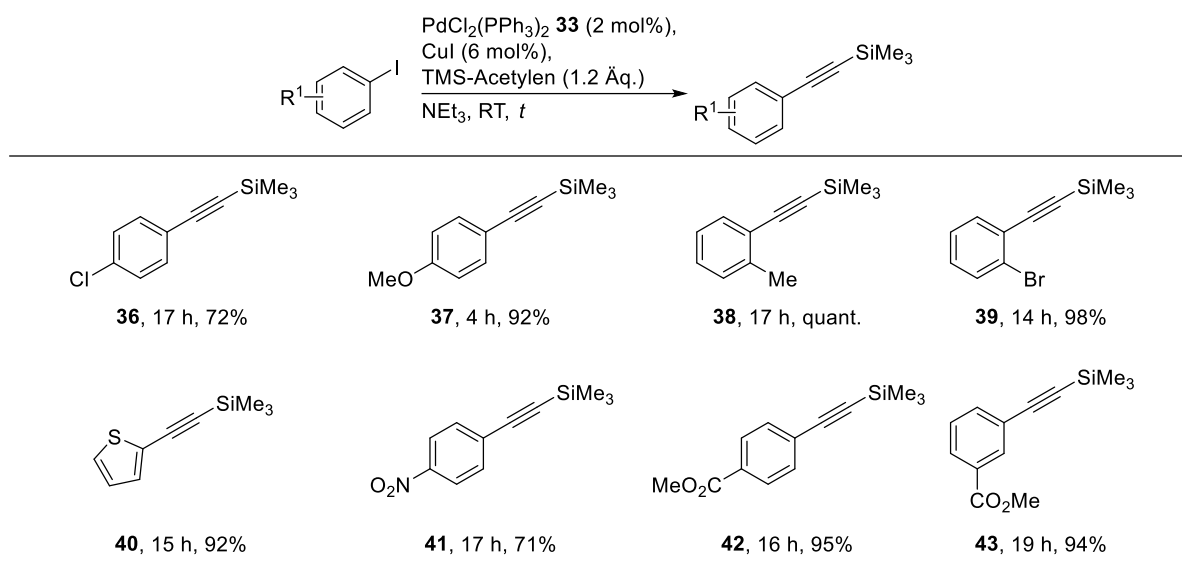
Eine Bildung des gewünschten Alkins **35** fand nicht statt. Aus diesen Gründen wurde im weiteren Verlauf auf eine dreistufige Synthesesequenz zurückgegriffen, wie in Schema 3.11 allgemein dargestellt. Dabei wurde ein gewünschtes Aryliodid **A** zunächst in einer *Sonogashira*-Reaktion mit TMS-Acetylen zum Intermediat **B** umgesetzt.



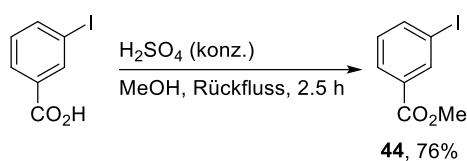
Schema 3.11: Allgemeine dreistufige Syntheseroute für *Bisarylalkyne*, die auch für die Darstellung unsymmetrischer Substrate geeignet ist.

Die TMS-Schutzgruppe wurde anschließend im basischen Milieu abgespalten, wodurch das terminale Arylalkin **C** erhalten wurde. Dieses Zwischenprodukt wurde erneut einer *Sonogashira*-Reaktion mit Aryliodid **D** unterworfen, womit schlussendlich das gewünschte Ausgangsmaterial für die Eisenkatalyse **E** erhalten wurde. Die in dieser Sequenz auftretenden Intermediate **B** und **C** wurden dabei jeweils isoliert und vollständig charakterisiert. Die Resultate für die Produkte des Typs **B** sind in Tabelle 3.13 zusammengefasst. Die Synthese der TMS-Arylalkyne **36-43** gelang dabei in guten bis sehr guten Ausbeuten, unabhängig vom elektronischen Charakter der jeweiligen funktionellen Gruppe oder dem sterischen Anspruch der Substituenten am Arylring.

Tabelle 3.13: Synthese der TMS-Arylalkine **36-43**.



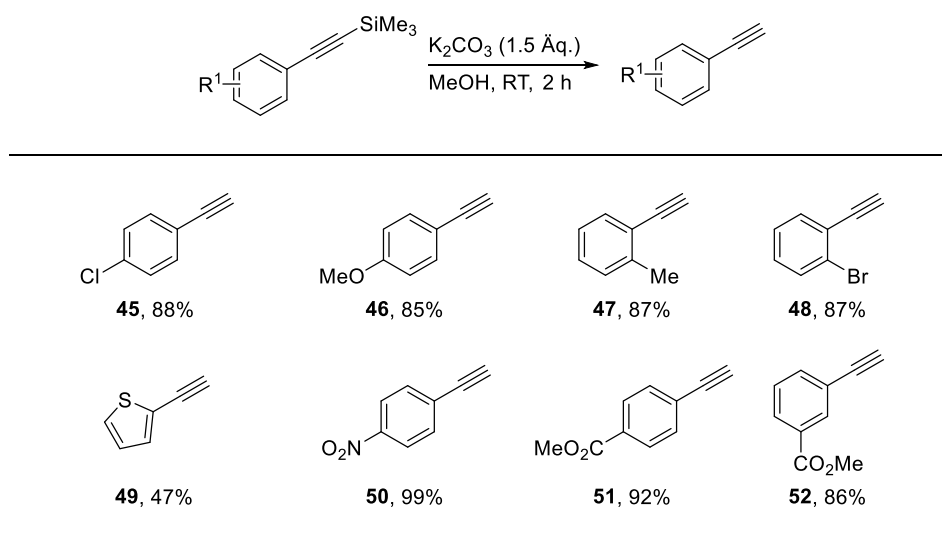
Das Aryliodid **44** für die Synthese von Verbindung **43** wurde zuvor über eine Veresterungsreaktion an 3-Iodbenzoesäure erhalten (Schema 3.12).



Schema 3.12: Synthese des Aryliodids **44**.

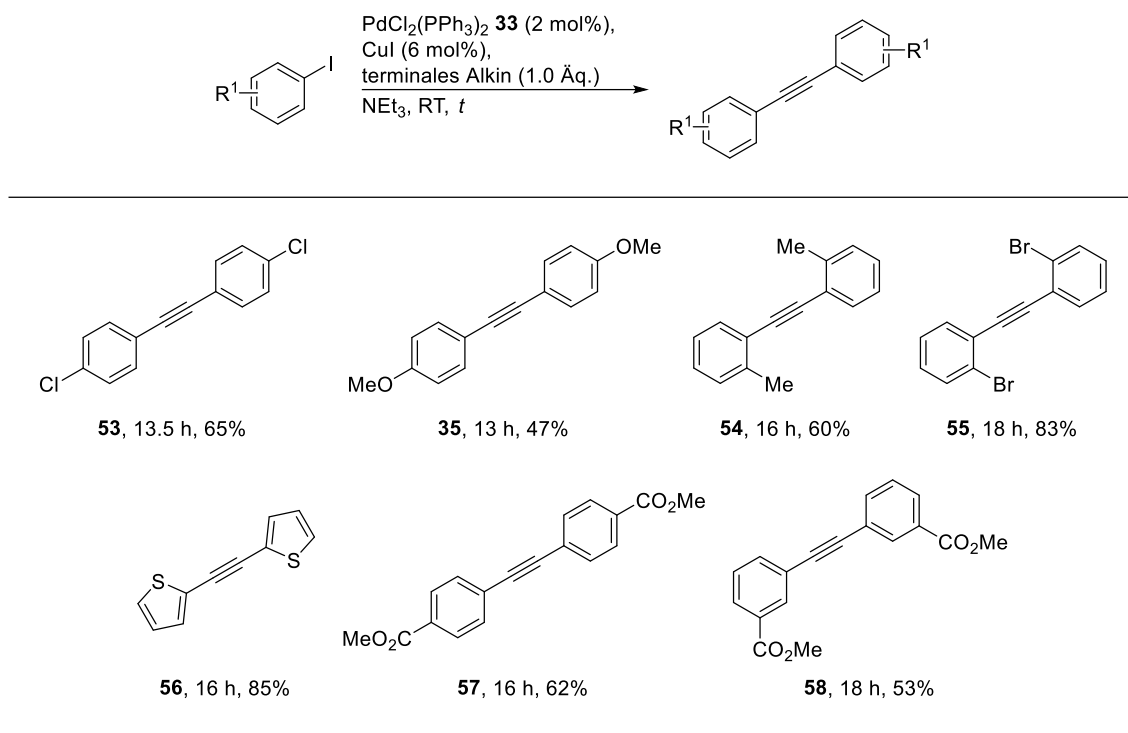
Im Anschluss erfolgte die Abspaltung der Trimethylsilylfunktionalität im Basischen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.14 veranschaulicht.

Tabelle 3.14: Abspaltung der TMS-Schutzgruppe.

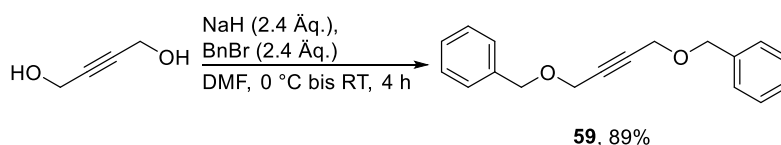


Die Synthese der terminalen Arylalkine gelang dabei in moderaten bis exzellenten Ausbeuten. Die Substrate für die eisenkatalysierte Hydroborierung wurden anschließend über eine weitere *Sonogashira*-Reaktion erhalten (Tabelle 3.15).

Tabelle 3.15: Abschließende *Sonogashira*-Reaktion zur Synthese der Hydroborierungsvorläufer.



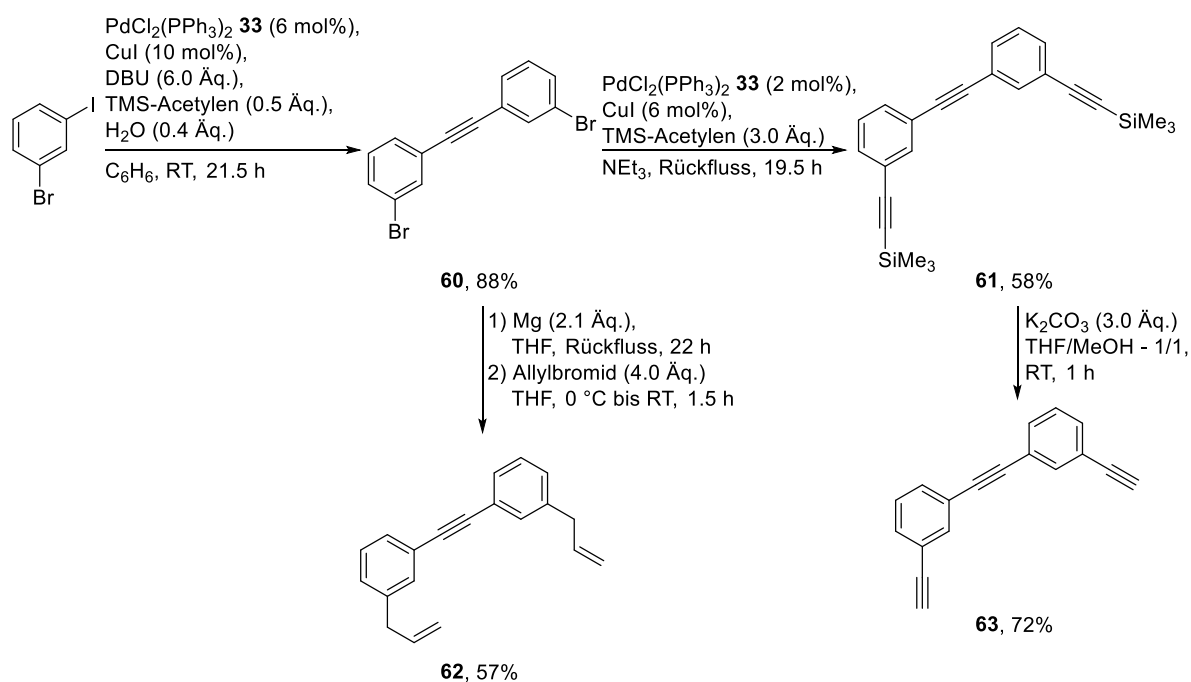
Für die *Bis*arylalkine **35** und **53-58** wurden lediglich moderate Ausbeuten erhalten. Dies ist hauptsächlich auf die problematische Aufarbeitung der Reaktionen sowie die Aufreinigung der Zielmoleküle zurückzuführen. Die Löslichkeit der Verbindungen ist aufgrund von π -Stapelung recht gering. Da im Rahmen der Aufarbeitung im Reaktionsgemisch unlösliche Katalysatorreste und andere anorganische Salze, insbesondere das Nebenprodukt Triethylammoniumiodid, per Filtration über Celite entfernt wurden, ist der größte Ausbeuteverlust vermutlich darauf zurückzuführen. Einige Substanzen, so etwa **57** und **58**, waren darüber hinaus so schwerlöslich, dass teils mehrfache Umkristallisation notwendig war, um eine für die nachfolgende Katalyse erforderliche Reinheit zu erreichen.



Schema 3.13: Darstellung des symmetrischen *Bis*benzylethers **59**.

Der symmetrische Benzylether **59** wurde über eine *Williamson'sche* Ethersynthese ausgehend von 2-Butin-1,4-diol synthetisiert und konnte in sehr guter Ausbeute isoliert werden (Schema 3.13).

Die Verbindungen **62** und **63** wurden synthetisiert, um für Untersuchungen zur Chemoselektivität der Fe-katalysierten Hydroborierung geeignete Substrate zu erhalten (Schema 3.14). Die beiden Allylgruppen im Katalyseedukt **62** wurden dabei in *meta*-Position installiert, um eine gewisse räumliche Nähe zum Alkinmotiv zu gewährleisten, aber gleichzeitig eventuelle Nebenreaktionen wie Zyklisierungen zu vermeiden. Das Vorhandensein zweier Allylgruppen vereinfacht dabei die Analytik der Produkte wesentlich, da keine Regioisomere auftreten können. Darüber hinaus ist der statistische Faktor von Doppel-/Dreifachbindung – 2/1 letztlich aussagekräftiger für eine präferierte Reaktion an einer der beiden Mehrfachbindungen-funktionalitäten. Gleiches gilt für Verbindung **63**. Diese sollte dazu dienen zu ermitteln, ob eventuell die sterisch leichter zugänglichen terminalen oder die elektronenreichere interne Dreifachbindung bevorzugt hydroboriert wird. Da beide Verbindungen über einen gemeinsamen Vorläufer erhalten werden sollten, wurde zur Synthese des *Bis*arylbromidalkins **60** wieder eine publizierte *Sonogashira*-Eintopf-Reaktion verwendet.^[74]



Schema 3.14: Synthese der Verbindungen **62** und **63**.

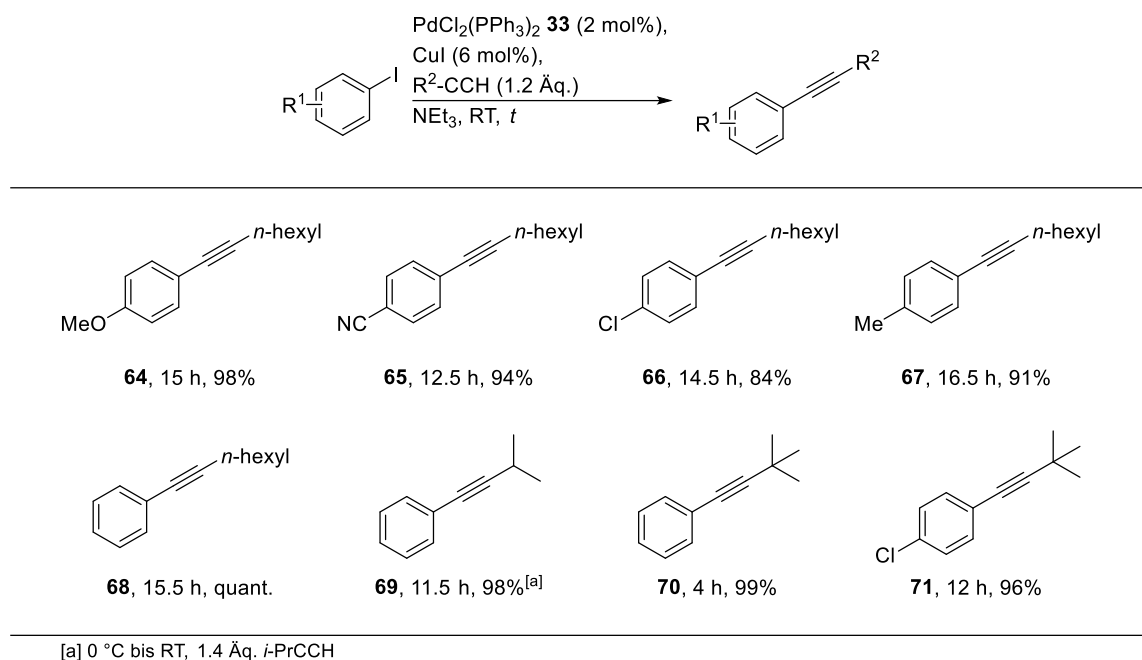
Diese Reaktion führte zur Bildung des Intermediats **60** in einer sehr guten Ausbeute. Die anschließende Allylierung zu **62** wurde über eine *Grignard*-Reaktion bewerkstelligt. Das nötige Arylmagnesiumbromid wurde erst bei hoher Temperatur in Kombination mit langer Reaktionszeit gebildet. Nach Versetzen mit Allylbromid wurde das *Bis*allylalkin **62** in einer guten Ausbeute isoliert. Eine Alternative Darstellung über Lithiierung von **60** zur Erzeugung des

Nukleophils war weder mit *n*- noch mit *t*-Butyllithium erfolgreich. Um das *Trisalkin* **63** zu erhalten, wurde eine *Sonogashira*-Reaktion in Anwesenheit von TMS-Acetylen zu **61** durchgeführt, gefolgt von einer basischen Abspaltung der Silylgruppe.

3.3.2 Synthese der unsymmetrischen internen Alkine

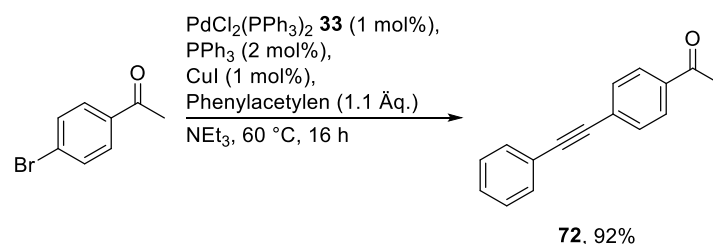
Zur Untersuchung der Regioselektivität der eisenkatalysierten Hydroborierung wurden verschieden substituierte interne Alkine dargestellt, sowohl mit zwei unterschiedlichen Arylresten als auch gemischte Alkylarylalkine und Dialkylalkine. Für die Substrate mit Aryleinheit wurde ebenfalls die *Sonogashira*-Reaktion verwendet. Damit wurden verschiedene Alkylarylalkine in allgemein exzellenter Ausbeute erhalten (Tabelle 3.16).

Tabelle 3.16: Synthese unterschiedlich substituierter Alkylarylalkine.



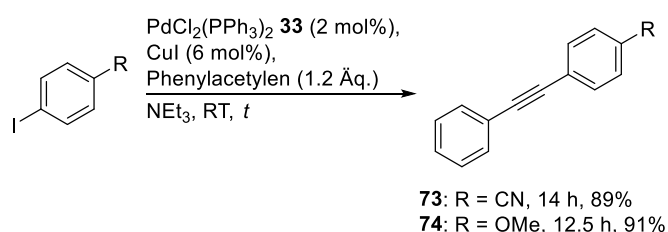
Mit den Substraten **64-68** sollte dabei der elektronische Einfluss des Arylsubstituenten auf die Regioselektivität der Reaktion getestet werden, wohingegen bei **69-71** der sterische Einfluss des Alkylsubstituenten untersucht werden sollte. In der Synthese von **69** wurde dabei aufgrund der Flüchtigkeit von *i*-Propylacetylen die Reaktion bei 0 °C gestartet, das Reaktionsgemisch graduell auf Raumtemperatur erwärmt und der Überschuss an terminalem Alkin etwas erhöht.

Die *Bisarylalkine* **72-75** wurden ebenfalls zur Untersuchung der Regioselektivität dargestellt. Da sich die Arylsubstituenten sterisch nicht unterscheiden, kommt hier im Gegensatz zu den Substraten **35** und **53-58** ausschließlich der elektronische Charakter der Substituenten zum Tragen (Schemata 3.15 und 3.16).



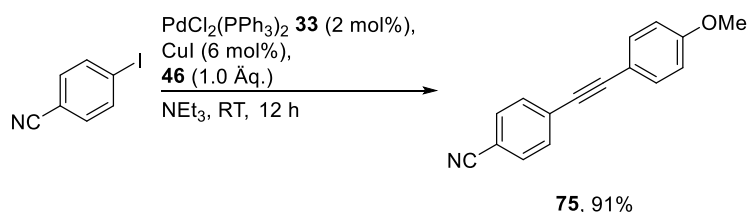
Schema 3.15: Synthese des Substrats **72**.

Hierbei lag die Idee zugrunde, dass je nachdem, ob der Substituent +M- oder -M-Effekte ausübt, eine positive, respektive negative Partialladung an einem der beiden Alkinkohlenstoffe vorliegt. Da die Hydroborierung grundsätzlich über polare Intermediate verlaufen sollte, sollte in diesen Substraten auch eine bevorzugte Additionsrichtung vorliegen, die sich in der Regioselektivität widerspiegelt. Gleichzeitig ließen sich so auch Rückschlüsse darauf ziehen, ob das Bpin-Motiv bzw. das H-Atom positiv, respektive negativ polarisiert ist. Das 4-acetylsubstituierte Substrat **72** wurde nach einer literaturbekannten Methode synthetisiert.^[75] Das Produkt **72** konnte dabei in sehr guter Ausbeute isoliert werden. Die Reaktionsbedingungen für **73** und **74** waren hingegen an die bisher verwendeten angelehnt (vergleiche etwa Tabelle 3.16).



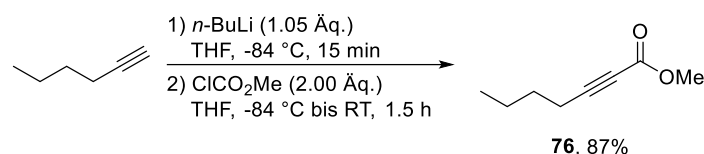
Schema 3.16: Darstellung der Katalyseprodukte **73** und **74**.

Um die Polarisierung der Alkinkohlenstoffe noch weiter zu verstärken, wurde die Verbindung **75** dargestellt, welche durch Konjugation von +M- und -M-Substituent ein elektronisches Push-Pull-System repräsentiert (Schema 3.17).



Schema 3.17: Synthese des unsymmetrischen *Bisarylalkins* **75**.

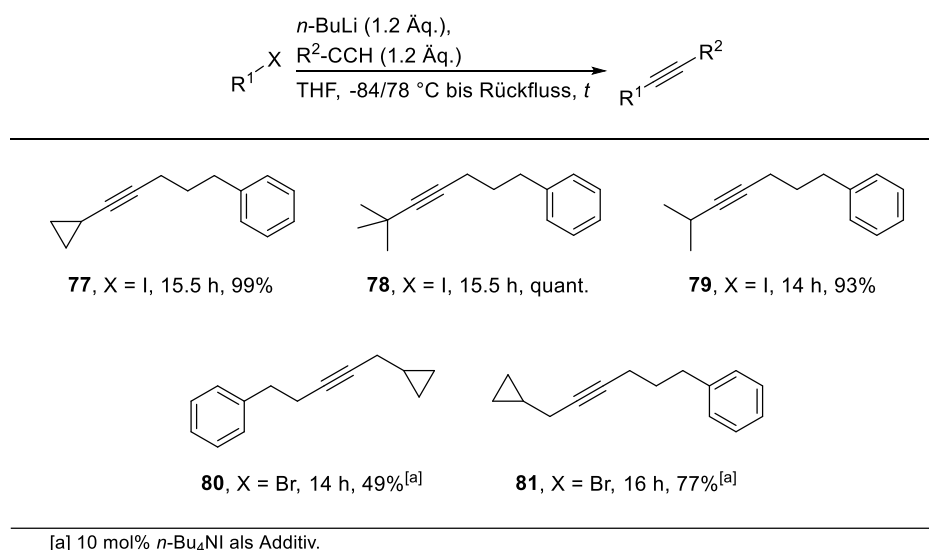
Im Propiolat **76** ist das Acetylenmotiv ebenfalls stark polarisiert. Die Verbindung wurde nach Deprotonierung von 1-Hexin und Abfangen des Lithiumacetyllids mit Methylchlorformiat in guter Ausbeute erhalten (Schema 3.18).



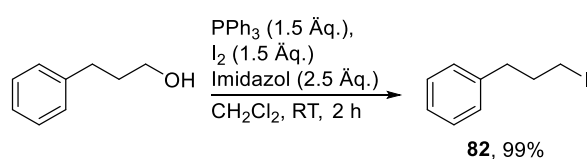
Schema 3.18: Darstellung des Propiolats **76**.

Die *Bisalkylalkine* **77-81** wurden in Analogie zu einer literaturbekannten Vorschrift der Arbeitsgruppe *Chong* für Substitutionsreaktionen mit Lithiumacetyliden in Tetrahydrofuran synthetisiert.^[76] Klassischerweise wurden Reaktionen dieser Art in flüssigem Ammoniak durchgeführt,^[77] welches durch die Einführung von HMPA als protisch-polares Lösungsmittel abgelöst wurde.^[78] Letzteres steht jedoch im Verdacht ein Cancerogen zu sein. Ein Ersatz mit DMPU ist möglich,^[79] dieses ist aber unter harschen Reaktionsbedingungen selbst reaktiv und ist für manche Reaktionen kein vollwertiges Substitut. Im Rahmen dieser Arbeit stellten die Bedingungen nach *Chong* eine hervorragende und verlässliche Methode zur Synthese der Zielverbindungen dar (Tabelle 3.17).

Tabelle 3.17: Darstellung der *Bisalkylalkine* **77-81**.

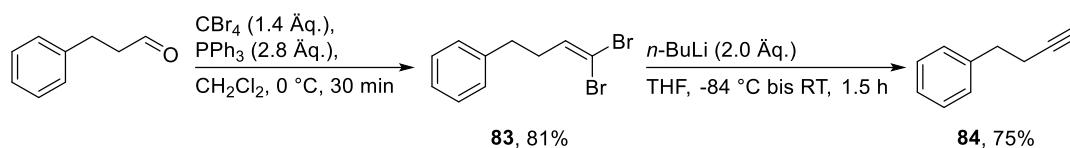


Das primäre Alkyljodid **82**, welches für die Darstellung von **77-79** und **81** nötig war, wurde nach einer *Appel*-artigen Reaktion mit elementarem Iod erhalten (Schema 3.19).^[80] Die (Cyclopropyl)methyl-derivate **80** und **81** wurden hingegen ausgehend von (Brommethyl)cyclopropan als Elektrophil erhalten.



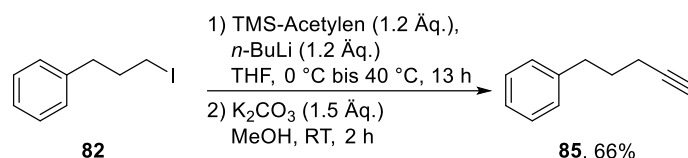
Schema 3.19: Synthese des Alkyljodids **82**.

Die hierfür benötigten terminalen Alkine wurden ebenfalls im Vorfeld synthetisiert. Das Intermediat en route zu Zielverbindung **80** wurde über eine *Corey-Fuchs*-Reaktion an Phenylpropionaldehyd erhalten (Schema 3.20).^[81]



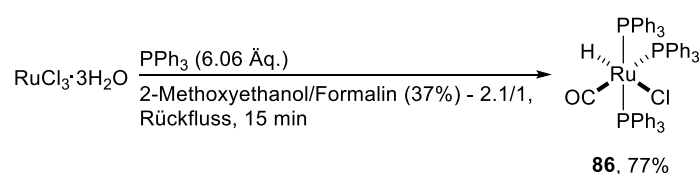
Schema 3.20: Darstellung des Alkins **84** via *Corey-Fuchs*-Reaktion.

Für das terminale Alkin **85** zur Synthese von **81** wurden ebenfalls die Reaktionsbedingungen nach *Chong* verwendet. Durch die Anwesenheit einer Silylgruppe mussten diese allerdings etwas abgewandelt werden, da unter den exakten publizierten Bedingungen Silylschutzgruppen nicht toleriert werden (Schema 3.21).^[76]



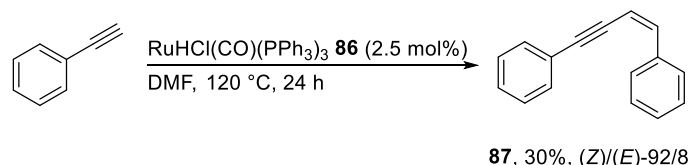
Schema 3.21: Zweistufige Sequenz zur Darstellung von **85**.

Daher wurde für die Substitution im ersten Schritt der Sequenz die Reaktionstemperatur auf 40 °C verringert. Da unter diesen Bedingungen zwar Produkt erhalten, aber die Silylfunktionalität dennoch partiell abgespalten wird, wurde das Rohprodukt der Substitution nach der Aufarbeitung direkt im Basischen zur gewünschten Zielverbindung **85** umgesetzt.



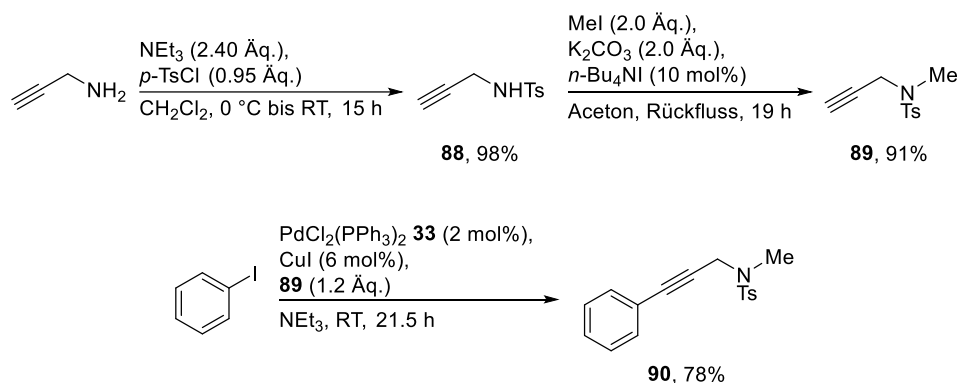
Schema 3.22: Synthese des Rutheniumkatalysators **86**.

Das Katalysesubstrat **87** wurde über eine rutheniumkatalysierte Hydroalkynylierung durch Dimerisierung von Phenylacetylen erhalten. Der Rutheniumkatalysator $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ **86** wurde dazu zunächst nach einer Literaturvorschrift synthetisiert (Schema 3.22).^[82] Damit konnte das 1,3-Enin **87** in guter (*Z*)-Selektivität in moderater Ausbeute erhalten werden (Schema 3.23).



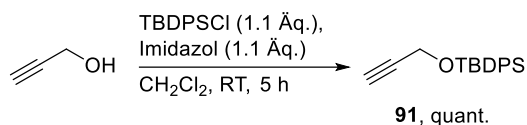
Schema 3.23: Darstellung von Enin **87**.

Um zu testen, ob sich über die Installation koordinierender Gruppen eine bevorzugte Regio-selektivität in der Fe-katalysierten Hydroborierung erreichen lässt, wurde das propargylische Tosylamid **90** sowie das Propargylphosphonat **94** synthetisiert. Phosphonate als dirigierende Gruppe wurden etwa von *Takacs* genutzt, um eine enantioselektive, rhodiumkatalysierte Hydroborierung von Alkenen zu entwickeln.^[83] Für die Synthese des Tosylamids **90** wurde zunächst Propargylamin zum entsprechenden Toluolsulfonamid **88** umgesetzt (Schema 3.24).



Schema 3.24: Syntheseroute für das Tosylamidsubstrat **90**.

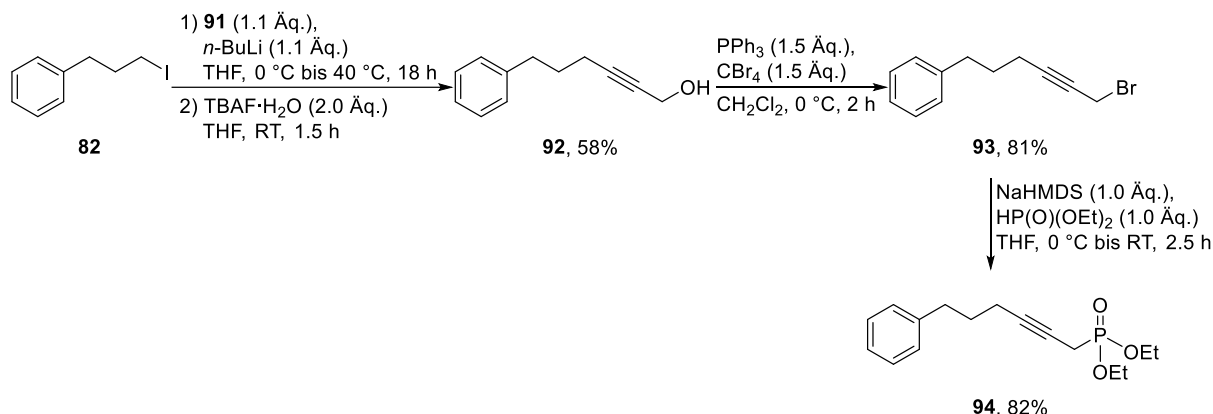
Nach Methylierung des Stickstoffatoms und darauffolgender *Sonogashira*-Reaktion konnte die Zielverbindung **90** in 78%-iger Ausbeute isoliert werden.



Schema 3.25: Silylschützung von Propargylalkohol.

Für die Synthese des Phosphonats **94** wurde Propargylalkohol zunächst als Silylether **91** für die anschließenden Transformationen geschützt (Schema 3.25).^[84] Daraufhin wurde eine Substitution analog zu *Chong* mit abgeänderten Reaktionsbedingungen durchgeführt, wobei das Rohprodukt aus der Reaktion mit TBAF direkt weiter zu **92** umgesetzt wurde, um den freien Alkohol zurückzuerhalten (Schema 3.26). Die anschließende Bromierung zu dem Propargylbromid **93** gestaltete sich zunächst schwierig, es mussten einige Reaktionsparameter optimiert werden, um verlässlich hohe Ausbeuten zu erzielen. Unter *Appel*-Bedingungen un-

ter sehr langsamer Zugabe von Tetrabromkohlenstoff konnte **93** jedoch auch im Multimillilitermaßstab in guter Ausbeute erhalten werden.



Schema 3.26: Darstellung des propargylischen Phosphonats **94**.

Die Synthese des Phosphonats **94** gelang im folgenden Schritt durch Substitution, indem Diethylphosphit zunächst deprotoniert und anschließend mit Propargylbromid **93** umgesetzt wurde.

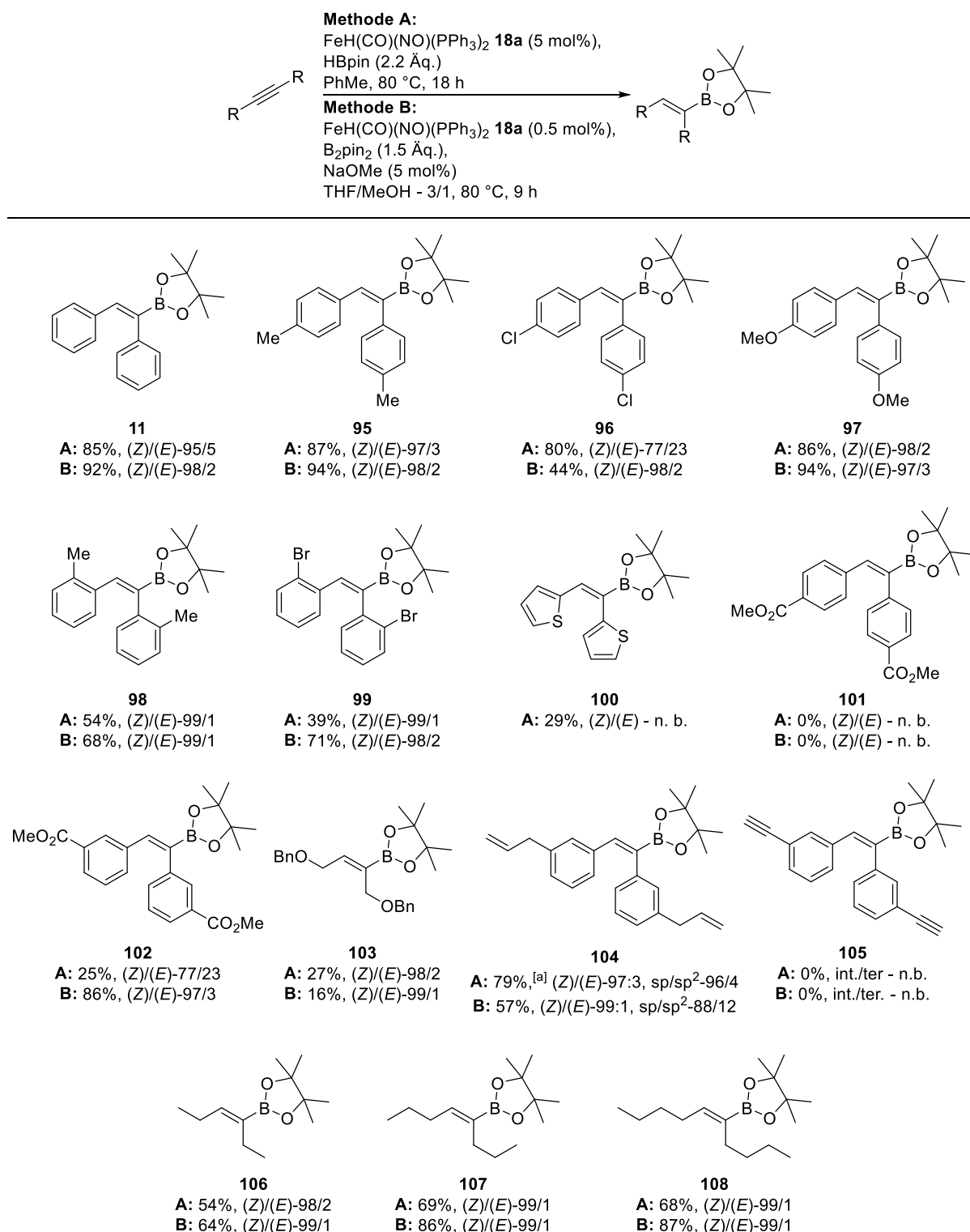
Mit diesen Ausgangsmaterialien in Händen wurde die Anwendungsbreite der Fe-katalysierten Alkinhydroborierung untersucht. Diese ist im folgenden Unterkapitel beschrieben.

3.4 Anwendungsbreite der eisenkatalysierten Hydroborierung

Zur Untersuchung der Anwendungsbreite der Fe-Katalyse wurden zunächst die symmetrischen internen Alkine den Reaktionsbedingungen unterworfen, um den Einfluss sterischer und elektronischer Effekte sowie die Kompatibilität verschiedener funktioneller Gruppen evaluieren zu können, ohne mit dem Auftreten von Regioisomeren rechnen zu müssen. Prinzipiell wurden beide Methoden, sowohl mit HBpin als auch B₂pin₂, verwendet. Dies ist im Folgenden insofern kenntlich gemacht, dass nach Methode A (HBpin) und Methode B (B₂pin₂) unterschieden wird. Die Ergebnisse für die verschiedenen symmetrischen Alkine sind dabei in Tabelle 3.18 zusammengefasst.

Die Vinylboronate **11**, **95** bis **108** wurden dabei in allgemein guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten (Tabelle 3.18). Die Doppelbindungsselektivitäten rangierten ebenfalls im sehr guten bis exzellenten Bereich, von Einzelfällen (**96** und **102**) abgesehen. Weshalb die Doppelbindungsselektivität für diese Produkte so gering ausfiel, konnte nicht abschließend geklärt werden. Ein elektronischer Effekt über den -I-Charakter der Substituenten kann weitgehend ausgeschlossen werden, da auch der *para*-Methoxyrest in **97** ein σ -Akzeptor ist und in diesem Fall eine sehr hohe Selektivität von (*Z*)/(*E*)-98/2 erhalten wurde.

Tabelle 3.18: Anwendungsbreite der Fe-katalysierten Hydroborierung auf symmetrischen internen Alkinen.



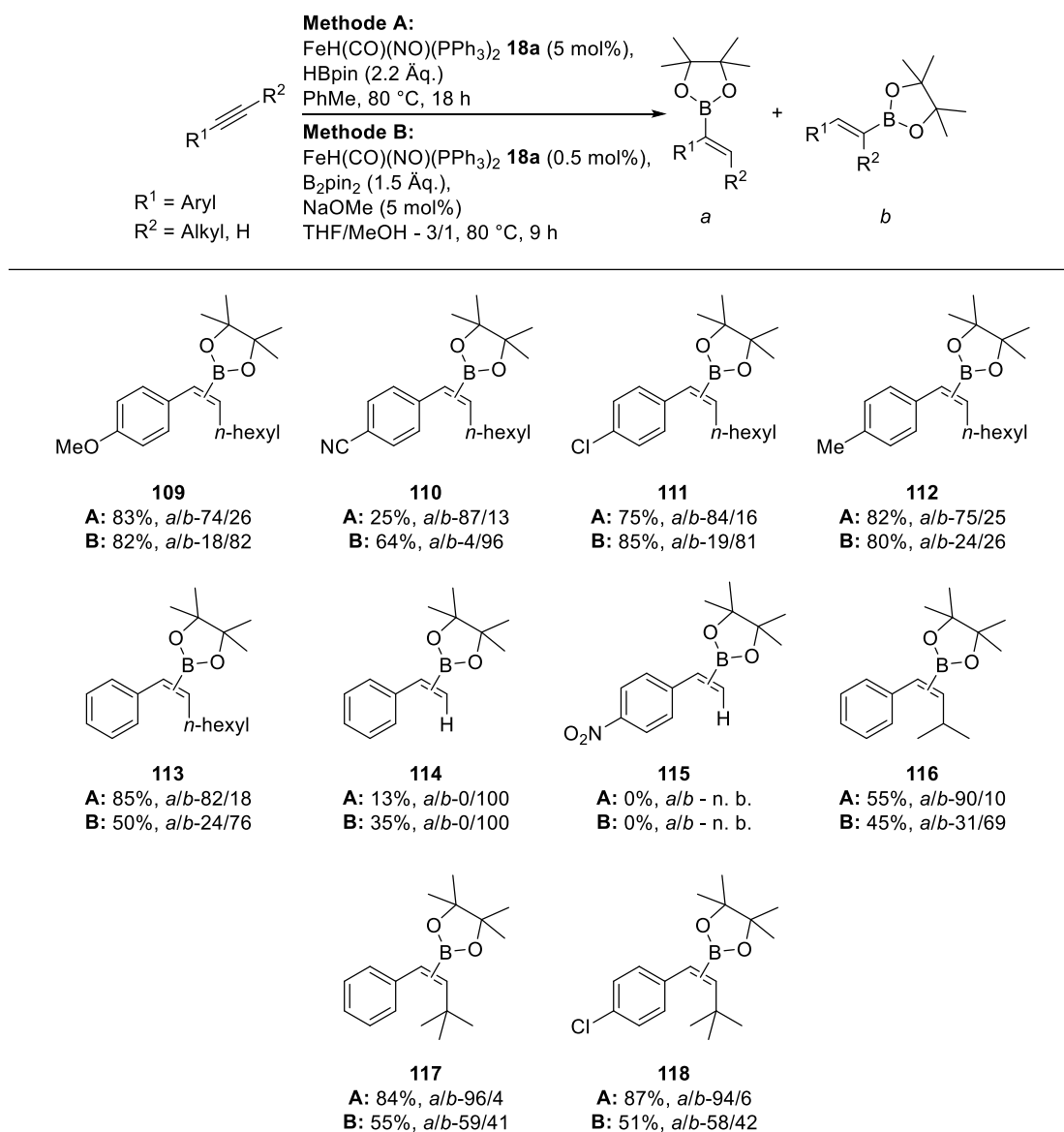
Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt. Die Ausbeuten sind nach Isolation angegeben. Isomerenverhältnisse wurden durch GC-Integration bestimmt. [a] Reaktionszeit: 3 h.

Die Doppelbindungsselektivität von fast ausschließlich Produkt in (Z)-Konfiguration konnte über Vergleich der Analytikdaten einiger Produkte mit Literaturspektren bestätigt werden. Darüberhinaus gelang es, für **95**, **96** und **98** Einkristalle zu erhalten und die vorliegende (Z)-

Konfiguration zweifelsfrei zu belegen (siehe Anhang). Ganz generell lieferte die Methode B sowohl leicht bessere Ausbeuten als auch (*Z*)/(*E*)-Selektivitäten als Methode A. Dies ist besonders in den *ortho*-substituierten Produkten ersichtlich. Für HBpin als Borquelle resultiert der erhöhte sterische Anspruch am reaktiven Zentrum in einem starken Einbruch der Reaktivität im Vergleich zu den korrespondierenden Beispielen mit derselben funktionellen Gruppe in *para*-Stellung (Tabelle 3.18, **98** und **99**). Mit B₂pin₂ konnten beide Vinylboronate jedoch in guter Ausbeute erhalten werden, bei gleichzeitiger annähernd exklusiver (*Z*)-Selektivität. Diese Ergebnisse sind auch interessant in Hinblick auf den Reaktionsmechanismus. Offenbar ist sterischer Druck weniger relevant für die B₂pin₂-Bedingungen, was darauf schließen lässt, dass ein Intermediat im Katalysezyklus geringeren räumlichen Anspruch stellt als in den HBpin-Bedingungen, was zu einer effizienteren Hydroborierung der Substrate **54** und **55** führt. Stark koordinierende Gruppen in räumlicher Nähe zum Alkin führen ebenfalls zu einer drastischen Reduktion an Ausbeute. So werden Heteroaromaten wie Thiophen in **100** bzw. Ether in **103** zwar in der Reaktion toleriert, die Ausbeuten ließen sich hierfür nicht über 30% hinaus steigern. Bei beiden Verbindungen befindet sich ein Heteroatom mit freien Elektronenpaaren in β -Stellung zum Alkin, eine Koordination an den Eisenkomplex mit anschließender Desaktivierung desselben ist also denkbar. Stark elektronenziehende funktionelle Gruppen wie Ester in **101** sind in direkter Konjugation zum Alkin inkompatibel, hier wurde zwar vollständiger Umsatz festgestellt, ein definiertes Produkt ließ sich jedoch nicht isolieren. Im Fall von **102**, bei dem der π - und σ -Akzeptorsubstituent in *meta*-Position vorliegt und somit nicht in Konjugation mit dem Alkinmotiv steht, trat wieder Produktbildung auf. Auch in diesem Beispiel erwies sich Methode B als überlegen. Im Vergleich der Chemoselektivität zeigte sich erfreulicherweise, dass beide Methoden sehr selektiv für Alkine sind, in **104** wurde selbst bei einer statistischen Verteilung von Alken/Alkin – 2/1 das elektronenreichere Alkin bevorzugt. Ein direkter Vergleich zwischen terminalen und internen Alkinen konnte leider nicht betrachtet werden, da sich beim Umsatz von Substrat **63** das Produkt **105** nicht bildete. Bereits nach wenigen Minuten trat eine vollständige Erstarrung des Reaktionsgemisches zu einer gelatinösen Masse bei beiden Methoden auf. Durch die direkte Konjugation der Arylringe und aller Alkine ist somit eine thermische Polymerisation des Ausgangsmaterials **63** wahrscheinlich. Erfreulicherweise ließen sich die kommerziellen symmetrischen aliphatischen Alkine 3-Hexin, 4-Octin und 5-Decin ebenfalls in die entsprechenden Vinylboronatprodukte **106**, **107** und **108** überführen. Die Produkte wurden in guten bis zu sehr guten Ausbeuten in annähernd exklusiver (*Z*)-Selektivität erhalten.

Zur näheren Untersuchung der Regioselektivität wurden anschließend die unsymmetrischen internen Alkine unter den Reaktionsbedingungen umgesetzt. Dabei wurden zunächst die verschiedenen Alkylarylalkine evaluiert (Tabelle 3.19).

Tabelle 3.19: Anwendungsbreite der Fe-katalysierten Hydroborierung auf unsymmetrischen Alkylarylalkinen.



Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt. Die Ausbeuten sind nach Isolation angegeben. Isomerenverhältnisse wurden durch GC-Integration bestimmt.

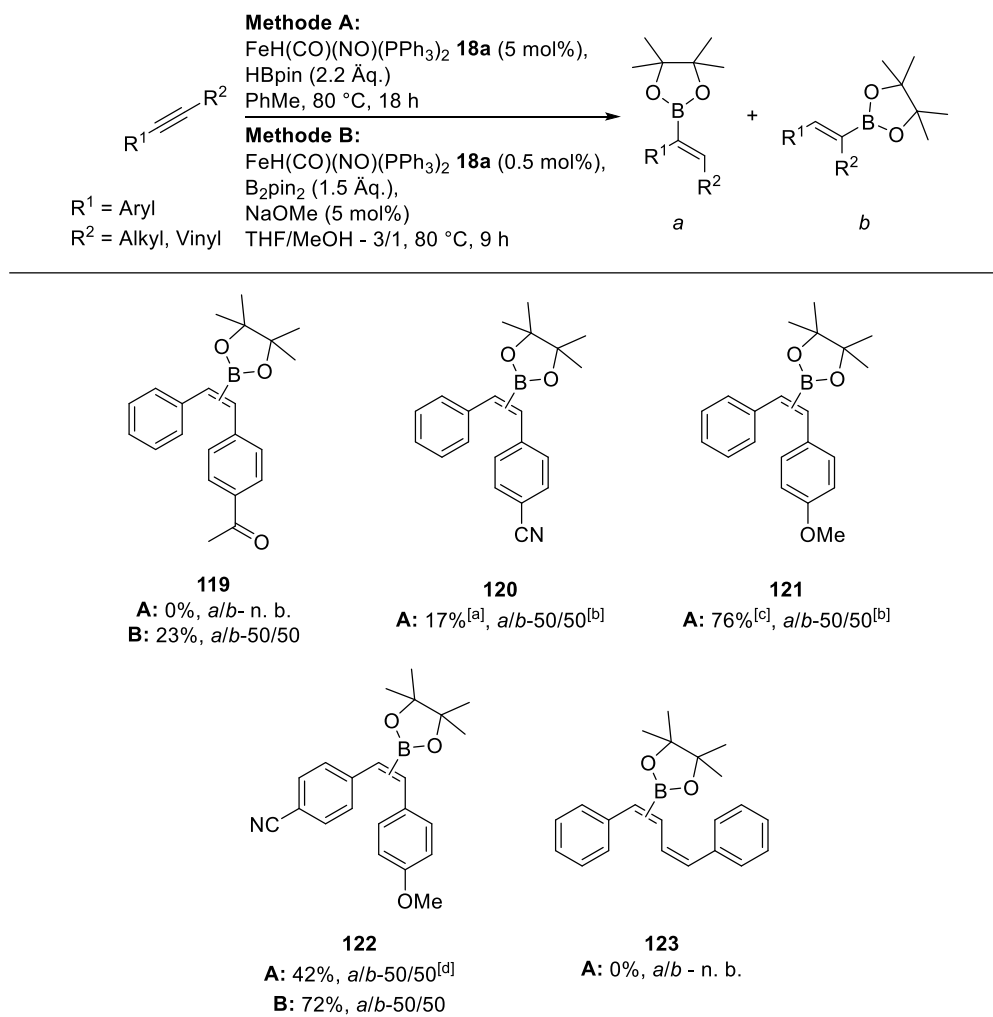
Dabei fiel direkt auf, dass je nach gewählter Reaktionsbedingung unterschiedliche Regioisomere bevorzugt gebildet wurden. Für HBpin (Methode A) war die Bildung der *Markownikow*-artigen Produkte bevorzugt, in denen die Bpin-Einheit direkt neben dem Arylring installiert wurde, wohingegen für B₂pin₂ als Borquelle (Methode B) die entsprechenden *anti-Markownikow*-Produkte präferiert wurden. Dieser Befund weist unmittelbar auf zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen hin, da andernfalls die Regioisomerenverteilung identisch für beide Methoden wäre. Bisher wurde eine Kontrolle der Regioselektivität für eisenbasierte Systeme noch nicht berichtet, lediglich für Kupferkatalysatoren, wobei bei letzteren ebenfalls ein Wechsel des Liganden in der Reaktion notwendig war.^[51] Für die Aryl-*n*-hexyl-

Substrate zeigte sich hierbei, dass die Verteilung der Regioisomere bezüglich der gewählten Borquelle jeweils komplementär war (vergleiche Tabelle 3.19, **109** bis **113**). Einziger Ausreißer in dieser Hinsicht stellt **110** dar, für Methode B wurde das *anti-Markownikow*-Produkt in hohem Überschuss isoliert. Dies könnte auf eine starke Polarisierung sowohl des Alkins als auch eines Intermediats im Katalysezyklus zurückzuführen sein. In diesem Fall würde die Bpin-Einheit als Nukleophil transferiert, da der Cyanosubstituent über seinen π -Akzeptorcharakter das entsprechende Alkinkohlenstoffatom positiv polarisiert. Da der Eisenkatalysator **18a** ein Vertreter der aciden Hydride ist, kann hier eventuell ein Hydroferrierungsschritt als Startpunkt des Katalysezyklus vorliegen. Im Allgemeinen konnten die Vinylboronatprodukte in moderater bis sehr guter Ausbeute isoliert werden. Dabei waren terminale Alkine problematisch (Tabelle 3.19, **114** und **115**). Für Phenylacetylen **13** als Edukt wurden bei vollem Umsatz ausschließlich geringe Mengen an Produkt gebildet, jedoch unter hochselektiver Ausbildung des *anti-Markownikow*-Isomers. Die Gründe hierfür blieben unklar, da keine Nebenprodukte detektiert werden konnten. Bei Anwesenheit eines *para*-Nitrosubstituenten wurde ebenfalls kein Produkt erhalten. Dies liegt daran, dass unter den Reaktionsbedingungen die Nitrogruppe ebenfalls teilweise reduziert wird und somit ein nicht aufzutrennendes Rohgemisch aus mehreren Produkten erhalten wurde. Wurde der sterische Anspruch des Alkylsubstituenten erhöht (Tabelle 3.19, **116** und **117**), so zeigte sich, dass für Methode A auch eine selektivere Bildung des *Markownikow*-artigen Regioisomers resultierte. Für Methode B war dabei sowohl eine Verringerung in der Ausbeute als auch der Regioselektivität zu beobachten. Durch eine erhöhte sterische Abschirmung des zur Alkylkette benachbarten Alkinkohlenstoffs war dieser Befund zu erwarten. Für sterisch sehr anspruchsvolle tertiäre Alkylreste (**117** und **118**) lassen sich hierbei für Methode A die korrespondierenden Vinylboronate in sehr hoher Regioselektivität erhalten.

Die Resultate für *Bisarylalkinedukte* sind in Tabelle 3.20 veranschaulicht. Es zeigte sich, dass *Bisarylalkine* valide Substrate für die Reaktion darstellen, dabei lag jedoch in allen Fällen ein Regioisomerenverhältnis von 50/50 vor. Dies ließ sich auch nicht durch die Einführung verschiedener +M- oder -M-Substituenten ändern (Tabelle 3.20, **119**, **120** und **121**). Für das acetylsusstituierte Substrat **72** konnte das Produkt **119** nach Methode A nicht erhalten werden. Es bildete sich ein nicht aufzutrennendes Gemisch aus regioisomerem (*Z*)/(*E*)-**119**, sowie dem Carbonylreduktionsprodukt und dem Alkinhydroborierungs-Carbonylreduktionsprodukt, letzteres ebenfalls als (*E*)/(*Z*)- und Regioisomerengemisch. Das ist ein generelles Problem der Methode A, bei Anwesenheit reduzierbarer funktioneller Gruppen werden diese auch angegriffen (vergleiche den NO₂-Rest in Tabelle 3.19, **115**). Methode B ist in diesem Zusammenhang milder. Für **119** wurde keine Reduktion des Ketons beobachtet, jedoch war die Ausbeute mit 23% recht gering. Dies könnte jedoch auch auf den π -Akzeptor-Acetylsubstituenten zurückzuführen sein, für starke -M-Effekte wurden allgemein

niedrigere Ausbeuten erhalten. Für **120** und **121** war ein Rückgang in der Reaktivität zu verzeichnen, in diesen Fällen war der Umsatz des Substrats bei der Reaktion nicht vollständig.

Tabelle 3.20: Anwendungsbreite der Fe-katalysierten Hydroborierung für unsymmetrische *Bis*arylkinsubstrate.

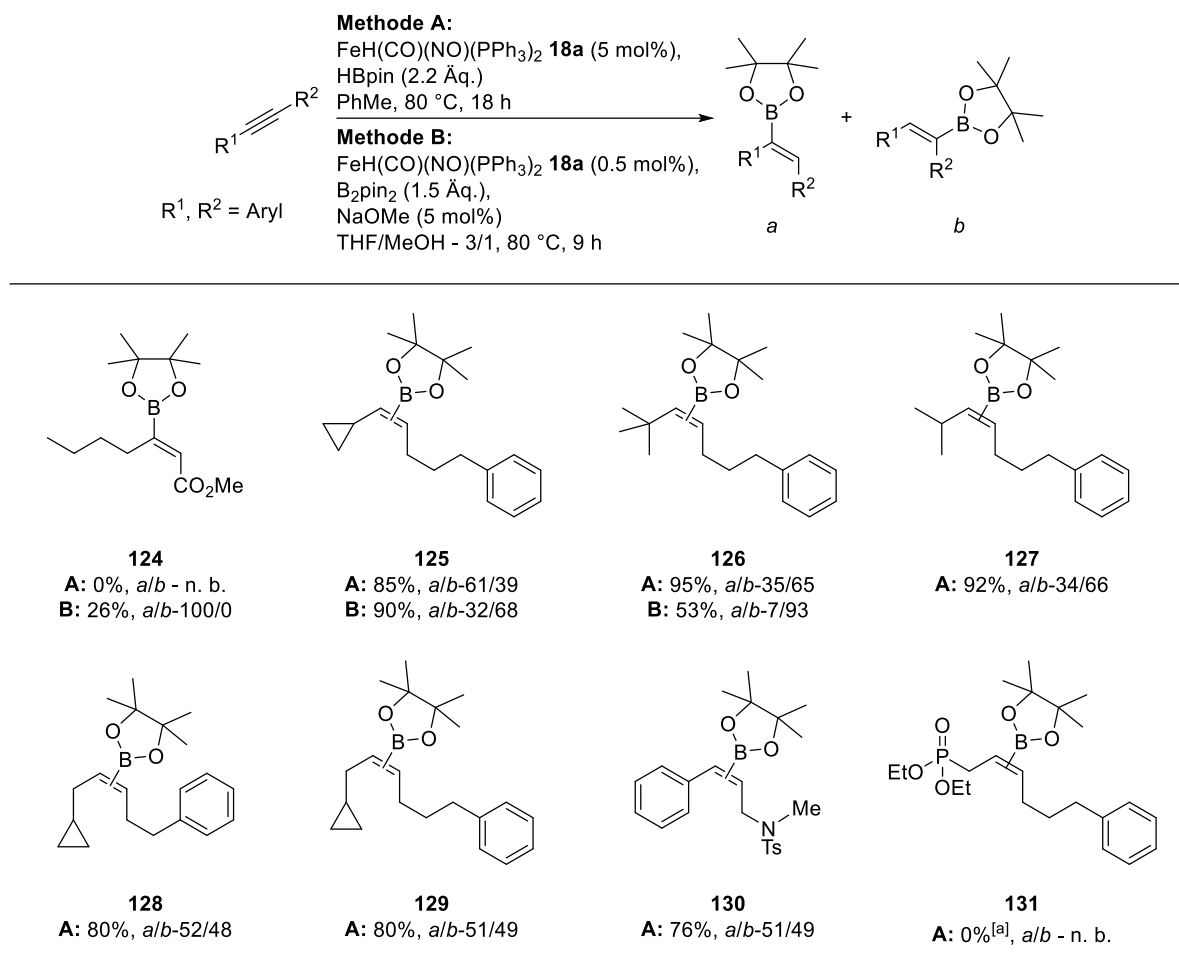


Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt. Die Ausbeuten sind nach Isolation angegeben. Isomerenverhältnisse wurden durch GC-Integration bestimmt. [a] 34% Edukt **73** reisoliert. [b] Bestimmt per ¹H-NMR-Integration des Rohgemischs. [c] 24% Edukt **74** reisoliert. [d] Auch (*E*)-Isomer wurde gebildet, das Gesamtverhältnis betrug: **122a/122b**/(*E*)-**122a**/(*E*)-**122b**-43/44/8/5.

Auch für das Push-Pull-System **122** wurde kein Regioisomer bevorzugt gebildet, es lag ebenfalls eine statistische Verteilung von 50/50 vor. Mit HBpin als Borquelle ließen sich moderate 42% des Produkts isolieren, hierbei zeigte sich erneut, dass Methode B mit B₂pin₂ wiederum zu deutlich mehr Produktbildung führte. Zusätzlich wurde nach Methode A auch noch das (*E*)-Produktisomer als Regioisomere erhalten. Hier ließen sich die Regioisomere auf der HPLC auftrennen, jedoch war eine eindeutige Zuordnung der HPLC-Fractionen nicht möglich, da die Produkte nicht kristallisierten. Für 1,3-Enine konnte kein definiertes Reaktionsprodukt isoliert werden, nach GC/MS-Analytik lagen im Rohgemisch

eine hohe Zahl isomerer Produkte vor, vermutlich (*E*)/(*Z*)-Isomere beider Doppelbindungen sowie die korrespondierenden Regioisomere (Tabelle 3.20, **123**).

Tabelle 3.21: Anwendungsbreite der Fe-katalysierten Hydroborierung für unsymmetrische *Bis*alkylalkine sowie für Substrate mit koordinierenden Gruppen.



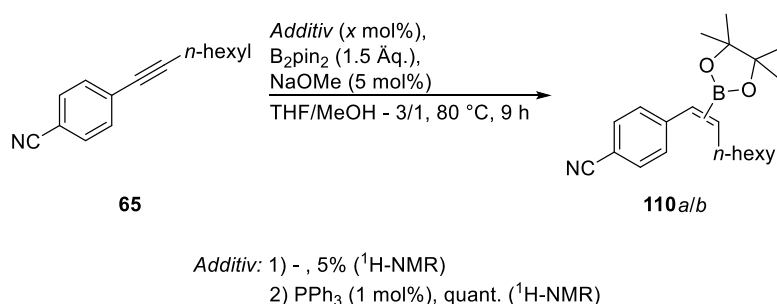
Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt. Die Ausbeuten sind nach Isolierung angegeben. Isomerenverhältnisse wurden durch GC-Integration bestimmt. [a] 0.16 mmol-Maßstab.

Ausgangsverbindungen mit zwei aliphatischen Substituenten wurden in der Katalyse grundsätzlich gut toleriert (Tabelle 3.21). Propiolate waren jedoch nicht kompatibel mit den Bedingungen nach Methode A, dies ist wiederum auf die elektronenziehende Esterfunktion zurückzuführen. Mit Methode B konnten geringe Mengen an Produkt in exklusiver Regioisomerie erhalten werden (Tabelle 3.21, **124**). Cyclopropylgruppen wurden unter beiden Reaktionsbedingungen nicht geöffnet, womit auch ein radikalischer Reaktionsverlauf ausgeschlossen werden kann (Tabelle 3.21, **125**). Im Vergleich dazu kehrt sich die beobachtete Regioisomerie bei Methode A um, wenn der sterische Anspruch eines der Alkylsubstituenten erhöht wird, so etwa in Anwesenheit einer *tert*-Butyl- (**126**) oder *iso*-Propylgruppe (**127**). Für Methode B wurde dabei die Bildung des Unterschussisomers nahezu vollständig unterdrückt. Da sich im cyclopropylsubstituierten Vinylboronat **125** jeweils ein Regioisomer bevorzugt

bildete, wurden die Edukte **80** und **81** ebenfalls unter den Reaktionsbedingungen umgesetzt, um zu überprüfen, ob die Cyclopropylgruppe den Katalysator koordinieren und somit eine Vorzugsrichtung für die Hydroborierung erzeugen kann. Bei Einführung einer Methylen-einheit zwischen Alkin und Cyclopropyl kam es jedoch nicht zu einer Diskriminierung der unterschiedlichen Reste, die Vinylboronate **128** und **129** wurden als Regioisomere in statistischer Verteilung, aber in guten Ausbeuten erhalten. Somit ist der geringe Überschuss an einem Regioisomer in **125** lediglich auf den sterischen Anspruch der Cyclopropylgruppe zurückzuführen. Dies stellt eine Gemeinsamkeit aller getesteten Ausgangsverbindungen dar. Durch sterischen Einfluss lässt sich das Regioisomerenverhältnis verbessern. Elektronische Einflüsse hingegen spielen in diesem Zusammenhang keine Rolle. Grundsätzlich ist das beobachtete Regioisomerenverhältnis eine dem Startmaterial inhärente Eigenschaft, ein Einfluss des Katalysators oder anderer Reagenzien kann ausgeschlossen werden. Die Anwesenheit einer Tosylgruppe wurde unter den Reaktionsbedingungen zwar toleriert, allerdings findet dafür keine Koordinierung an das katalytisch aktive Intermediat und somit auch keine Vorzugsrichtung der Hydroborierung statt (Tabelle 3.21, **130**). Das Regioisomerenverhältnis war statistisch, die Isomere ließen sich hierbei auch nicht voneinander abtrennen. Für Phosphonate als koordinierende Funktionalität wurde kein Umsatz bei der Reaktion beobachtet (Tabelle 3.21, **131**). Dies könnte aus einer Koordination des Katalysators und anschließender Inaktivierung desselben resultieren.

3.5 Kontrollreaktionen und Hintergrundreaktivität

Während Kontrollreaktionen durchgeführt wurden, um eine unkatalysierte Hintergrundreaktion bei der Hydroborierung auszuschließen, wurde unter den Bedingungen der Methode B (B_2pin_2 als Borquelle) eine sehr deutliche Produktbildung in Anwesenheit von freiem Liganden für Substrat **65** festgestellt (Schema 3.27).

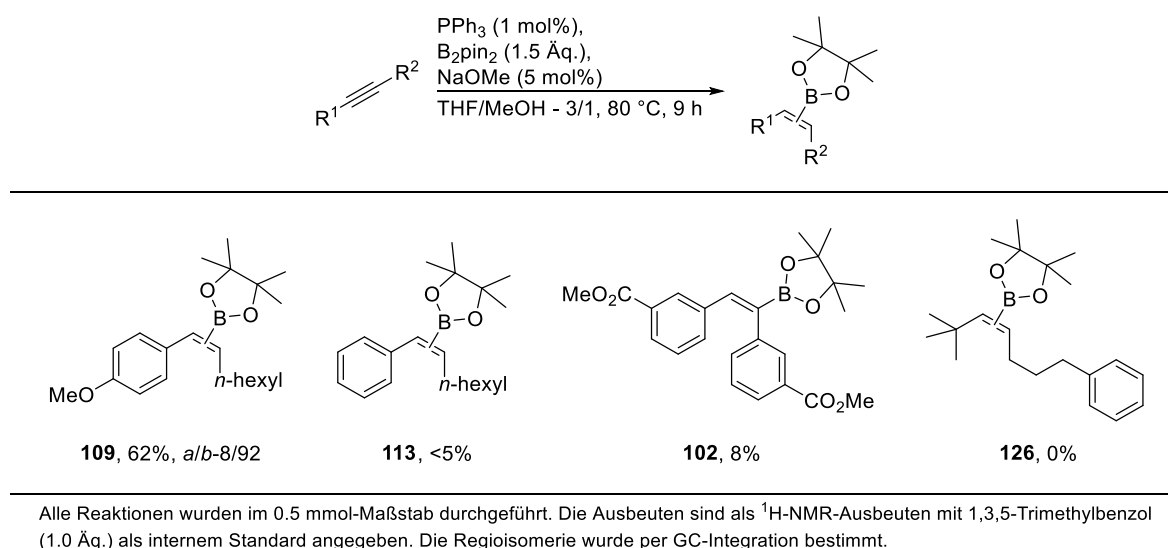


Schema 3.27: Positive Kontrollreaktion nach Methode B für Edukt **65**.

Dies war insofern überraschend, da ohne Eisenkatalysator oder Phosphinliganden lediglich vernachlässigbare Hintergrundreaktivität von etwa 5% Produkt feststellbar war. Darüber hinaus war die in Anwesenheit von PPh_3 erhaltene Ausbeute nochmals deutlich höher als diejenige, die unter Katalysebedingungen erhalten wurde (vergleiche Tabelle 3.19). Dabei wurde

1 mol% PPh₃ der Reaktion als Additiv zugesetzt, da dies auch die maximale Menge ist, welche bei vollständiger Katalysatorzersetzung unter den Katalysebedingungen freierwerden kann. Um zu untersuchen, ob für Arylalkylalkine bzw. elektronenarme Substrate, Phosphine bereits ausreichen um Reaktivität zu erhalten, wurden Kontrollreaktionen für Methode B für weitere Substrate durchgeführt (Tabelle 3.22).

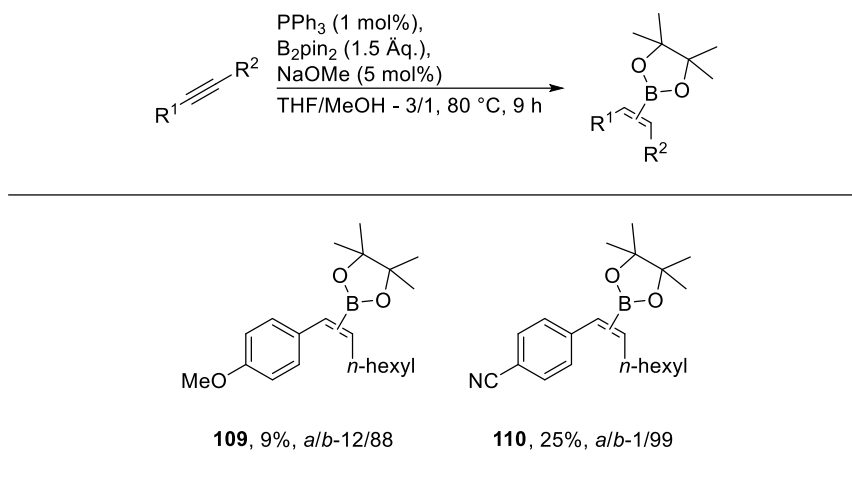
Tabelle 3.22: Weitere Kontrollreaktionen für Bedingungen nach Methode B.



Dabei wurde auch für das elektronenreiche Produkt **109** eine nicht zu vernachlässigende Reaktivität beobachtet, in diesem Falle jedoch geringer als unter den Katalysebedingungen (vergleiche Tabelle 3.19). Zudem war die Verteilung der Regioisomere deutlich anders als in der Eisenkatalyse nach Methode B. Die Hintergrundreaktivität erwies sich jedoch nicht als charakteristisch für die Substratklasse, andernfalls wäre die Kontrollreaktion für **113** nicht negativ ausgefallen. Ebenso ausschließen ließ sich ein PPh₃-katalysierter Reaktionspfad für elektronenarme Substrate, da auch für das symmetrische Beispiel **102** die Hintergrundreaktivität vernachlässigbar war. Auch für das *Bis*alkylsubstrat **78** trat keine solche Hintergrundreaktivität auf, das Produkt **126** wurde nicht beobachtet. Als einzige Gemeinsamkeit der Substrate **64** und **65** fiel auf, dass beide nach säulenchromatographischer Aufreinigung eine tiefbraune Farbe besaßen. Daher wurde die Hypothese aufgestellt, dass diese Farbe eventuell von residualem Kupfer aus den Substratsynthesen per *Sonogashira*-Reaktion stammen könnte. Unter Umständen waren für diese Substrate dabei Kupferkomplexe entstanden, die mit den Produkten bei der Aufreinigung coeluierten und in Anwesenheit von freiem Triphenylphosphan die Reaktion ebenfalls katalysieren könnten. Daraufhin wurden die Substrate **64** und **65** in Essigsäureethylester aufgenommen und mehrfach sowohl mit gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung, als auch wässriger Ammoniaklösung gewaschen (vergleiche die jeweiligen Einträge im Experimentaltteil), um die Kupferspuren als Kupfer-Amin-Komplexe zu entfernen. Im Anschluss daran wurden die Kontrollreaktionen wiederholt (Ta-

belle 3.23). Für **65** ließ sich die braune Farbe des Substrats auch nach mehrfacher Aminwäsche nicht entfernen, jedoch war danach die Hintergrundreaktivität sehr drastisch verringert.

Tabelle 3.23: Kontrollreaktionen nach Methode B an den Substraten **64** und **65** nach der Aminwäsche.

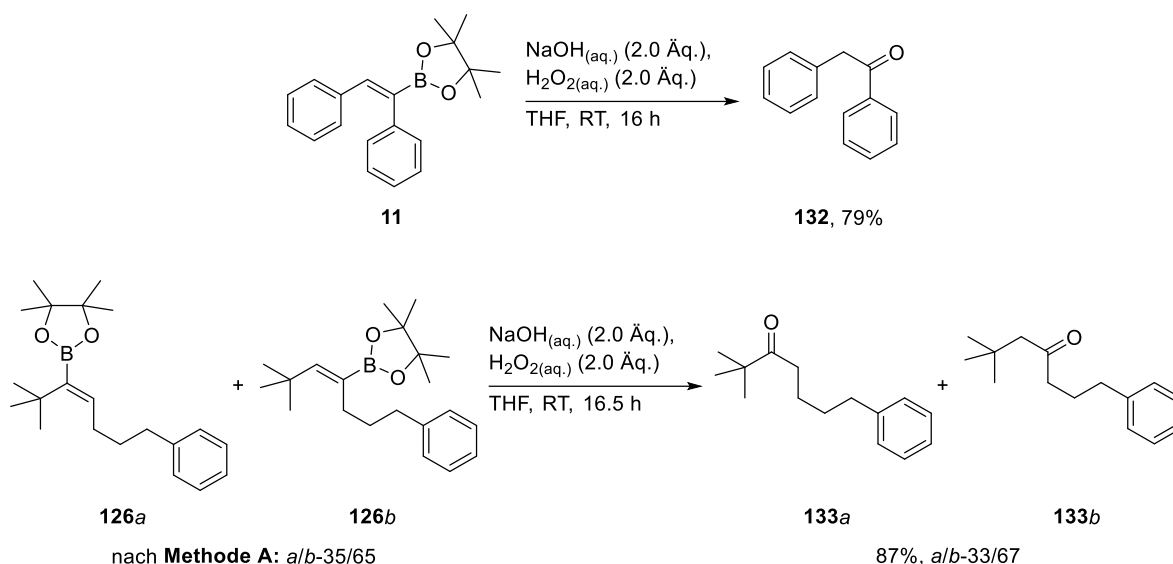


Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt. Die Ausbeuten sind als $^1\text{H-NMR}$ -Ausbeuten mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard angegeben. Regioisomerie wurde per GC-Integration bestimmt.

Im Falle von **64** wurde die braune Färbung vollständig entfernt und die Hintergrundreaktivität war anschließend vernachlässigbar. Daher kann davon ausgegangen werden, dass tatsächlich Spuren an Kupferverbindungen vorlagen, die sich säulenchromatographisch nicht abtrennten und den zunächst positiv ausgefallenen Kontrollreaktionen ursächlich waren. Die Substrate wurden nach der Aminwäsche ebenso erneut in der eisenkatalysierten Hydroborierung nach beiden Methoden eingesetzt. Dabei wurden identische Ergebnisse zu den weiter oben in Tabelle 3.19 berichteten Resultaten erhalten.

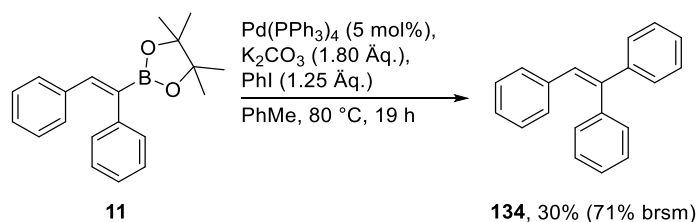
3.6 Folgetransformationen der Katalyseprodukte

Zur Demonstration des synthetischen Nutzens der Hydroborierungsprodukte wurden einige der erhaltenen Vinylboronate in verschiedenen Reaktionen umgesetzt. In diesem Zusammenhang wurde das eingeführte Bpin-Motiv als reaktive funktionelle Gruppe genutzt. Eine klassische Transformation ausgehend von Kohlenstoff-Bor-Bindungen stellt deren oxidative Spaltung in Anwesenheit von Peroxiden dar. Als Oxidationsmittel kann dabei unter anderem Wasserstoffperoxid oder auch Natriumperborat verwendet werden. Das Standardkatalyseprodukt **11** wurde mit alkalischer Wasserstoffperoxidlösung umgesetzt und das korrespondierende Oxidationsprodukt **132** wurde nach dessen Keto-Enol-Tautomerie in guter Ausbeute als Keton isoliert (Schema 3.28). Analog dazu wurde das Isomerengemisch von **126** (nach Methode A der Fe-Katalyse) identischen Bedingungen unterworfen und die regioisomeren Ketone **133a** und **133b** wurden in sehr guter Ausbeute erhalten.



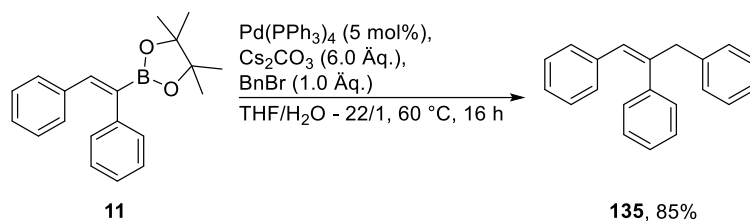
Schema 3.28: Oxidation der C-B-Bindung mit Wasserstoffperoxid.

Die wohl wichtigste organisch-synthetische Reaktion im Zusammenhang mit Borchemie stellt die *Suzuki*-Reaktion dar.^[85] Diese Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktion erlaubt nicht nur die Verknüpfung verschiedenster sp^2 -Kohlenstoffatome,^[7,86] sondern es lassen sich auch jeweils B-Alkyl-^[87] bzw. Halo-Alkyl-Kreuzkupplungen^[88,89] durchführen. Zunächst wurde daher das Vinylboronat **11** in Gegenwart eines Palladiumkatalysators mit Iodbenzol umgesetzt (Schema 3.29).



Schema 3.29: Synthese von 1,1,2-Triphenylethen **134**.

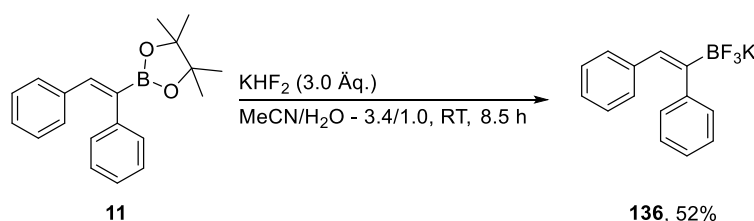
Das Reaktionsprodukt, 1,1,2-Triphenylethen **134**, konnte dabei zwar nur in geringer Ausbeute erhalten werden, allerdings war der Umsatz des Edukts **11** auch unvollständig, vermutlich aus sterischen Gründen. Nach entsprechender Optimierung könnte die Effizienz dieser Reaktion mit Sicherheit noch gesteigert werden. Dennoch konnte gezeigt werden, dass mit einer Hydroborierungs-Kreuzkupplungssequenz auch hochsubstituierte Ethenderivate zugänglich sind. Auch Halo-Alkyl-*Suzuki*-Reaktionen lassen sich ausgehend von den erhaltenen Vinylboronaten durchführen (Schema 3.30).



Schema 3.30: Halo-Alkyl-Suzuki-Kupplung an Vinylboronat **11**.

Diese Reaktionen sind oft problematisch, da es nach Ausbildung des intermediären Alkylpalladiumkomplexes oft zu einer β -Hydrid-Eliminierung als Nebenreaktion kommt, bevor die gewünschte reduktive Eliminierung zum Produkt erfolgen kann.^[6] Nichtsdestotrotz wurde das Produkt **135** unter Reaktionsbedingungen analog zu *Glorius*^[89] in hoher Ausbeute erhalten.

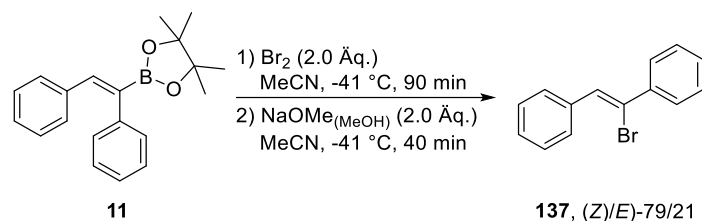
Ein kritischer Punkt bei *Suzuki*-Kupplungen ist die Aktivierung der Boronsäure bzw. des Boronsäureesters, um die Transmetallierung auf das Palladiumzentrum des Katalysators zu erreichen. Normalerweise wird dazu in alkalischer, wässrig-organischer Lösung oder in Anwesenheit von Alkoxidbasen gearbeitet.^[7] Dabei wird ein Boronatanion generiert, welches erst das eigentlich aktive Reagenz für die Transmetallierung darstellt. Dies kann Probleme verursachen, etwa der Verlust oder die Umkehr von Stereokonfiguration, wenn die Möglichkeit einer basenvermittelten Racemisierung,^[90] respektive Epimerisierung besteht oder Protodeboronierung der Borverbindung durch das protische Medium auftritt.^[91]



Schema 3.31: Darstellung des Kaliumtrifluorboronats **136**.

Bei einer Präaktivierung der Borspezies können diese Nachteile umgangen werden.^[92] Diese Aktivierung in Form eines Boronatsalzes kann ausgehend von Boronsäuren oder Boronsäureestern erfolgen. Dazu wird, wie in Schema 3.31 gezeigt, die Verbindung mit Kaliumhydrogendifluorid umgesetzt, wobei das BF_3K -Salz **136** entsteht. Ein weiterer Vorteil von Boronaten dieses Typs ist die wesentlich erhöhte Stabilität gegenüber hydrolytischer Zersetzung im Vergleich zu Alkylboronaten.^[93]

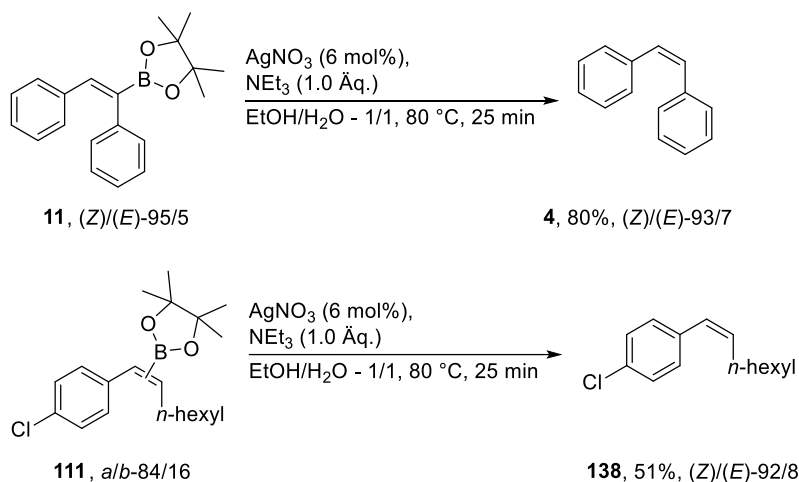
Boronate können überdies auch zur Einführung von Halogeniden genutzt werden (Schema 3.32). Eine Ausarbeitung dieses Synthesepfades wurde bereits von der Arbeitsgruppe von *H. C. Brown* durchgeführt.^[94]



Schema 3.32: Substitution der Boronatfunktionalität gegen ein Bromid.

Über eine Additionsreaktion von elementarem Brom und anschließender baseninduzierter Eliminierung der Bpin-Einheit wurde Vinylbromid **137** erhalten. Diese Reaktion verläuft mechanistisch bedingt unter Isomerisierung der Doppelbindung und ist daher insbesondere nützlich zur Synthese von (*Z*)-Vinylbromiden. Hier war eine Abnahme der Doppelbindungsselektivität zu verzeichnen, dies kann durch sorgfältige Optimierung der Reaktionstemperatur vermieden werden.^[94]

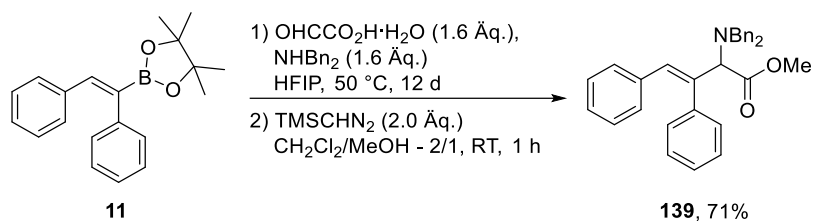
Eine (*Z*)-selektive Semihydrierung kann durch eine Sequenz aus Alkinhydroborierung und Ag(I)-katalysierter Protodeboronierung erreicht werden.^[95] Dazu wurde das Standardprodukt **11** der Fe-katalysierten Hydroborierung sowie das Regioisomerenmischung von **111** in Gegenwart von Silber(I)-nitrat und Triethylamin umgesetzt (Schema 3.33).



Schema 3.33: Ag(I)-katalysierte Protodeboronierung der Vinylboronate **11** und **111**.

Für **11** wurde hierbei (*Z*)-Stilben **4** in annähernd identischer Doppelbindungsselektivität erhalten, für alkylarylsubstituierte Edukt **111** trat bei der Reaktion auch eine geringe Isomerisierung zu (*E*)-**138** auf.

Auch für Multikomponentenreaktionen können Boronsäuren und deren Derivate eingesetzt werden. Eine prominente Namensreaktion ist die *Petasis*-Reaktion.^[96,97] Hier wird in der Regel eine Boronsäure in Gegenwart eines Amins und eines Aldehyds einer *Mannich*-artigen Reaktion unterworfen (Schema 3.34).



Schema 3.34: *Petasis*-Reaktion an Vinylboronat **11**.

Diese Reaktion ist prinzipiell auch mit Boronsäureestern anstelle freier Boronsäuren möglich. Im vorliegenden Beispiel wurde das Vinylboronat **11** mit Dibenzylamin und Glyoxylsäuremono-hydrat zunächst in der *Petasis*-Reaktion umgesetzt.^[98] Das acide polar-protische Lösungsmittel Hexafluor-*iso*-propanol (HFIP) führt zu stark verkürzten Reaktionszeiten.^[99] Da sich die freie Allyl-*N,N*-dibenzylaminosäure auf Kieselgel bei der Aufreinigung zersetzte, wurde in einer zweiten Reaktion das Rohgemisch des *Petasis*-Reaktionsschrittes einer Methylierung zum korrespondierenden Ester unterworfen. Das finale Produkt **139** konnte somit in einer Ausbeute von 71% nach einer zweistufigen Reaktion erhalten werden. Von **139** konnten Einkristalle erhalten und dadurch dessen Identität zweifelsfrei belegt werden (Abbildung 3.2).

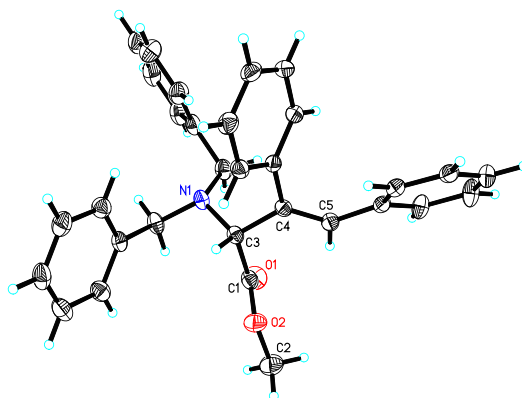
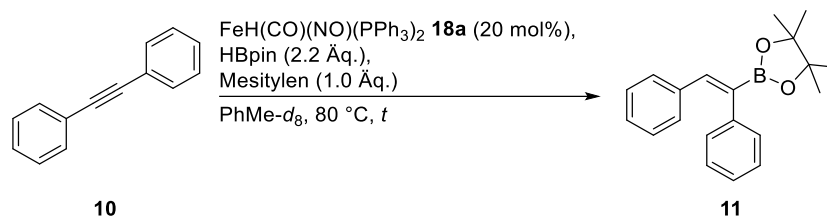


Abbildung 3.2: Röntgenstruktur der Verbindung **139**.

3.7 Vorläufige mechanistische Studien

Im Rahmen der Dissertation sollten ebenfalls erste Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Fe-katalysierten Hydroborierung unternommen werden. Dazu wurden die Bedingungen nach Methode A (Pinacolboran als Borquelle) gewählt, da hier weniger Reaktionsparameter als bei Methode B vorliegen. Um einen ersten Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen, wurde eine Reaktionsverfolgung mittels Kernspinresonanzspektroskopie durchgeführt (Schema 3.35).



Schema 3.35: NMR-Reaktionsverfolgung der Fe-katalysierten Hydroborierung.

Hierbei wurde die Katalysatorladung auf 20 mol% erhöht, um NMR-aktive Intermediate im Katalysezyklus oder einen Katalysator-Resting State nach vollständigem Umsatz des Startmaterials detektieren zu können. Als Lösungsmittel wurde Toluol- d_8 benutzt, dessen Absolutierung wurde durch Filtration über basisches Aluminiumoxid erreicht. Zur Quantifizierung wurde ein Äquivalent 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen) zugegeben. Da Toluol als Lösungsmittel in der Reaktion diente, wurde folgerichtig angenommen, dass Mesitylen unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls inert sein sollte und somit als interner Standard geeignet war. Der Umsatzverlauf der Reaktion ist in Abbildung 3.3 wiedergegeben.

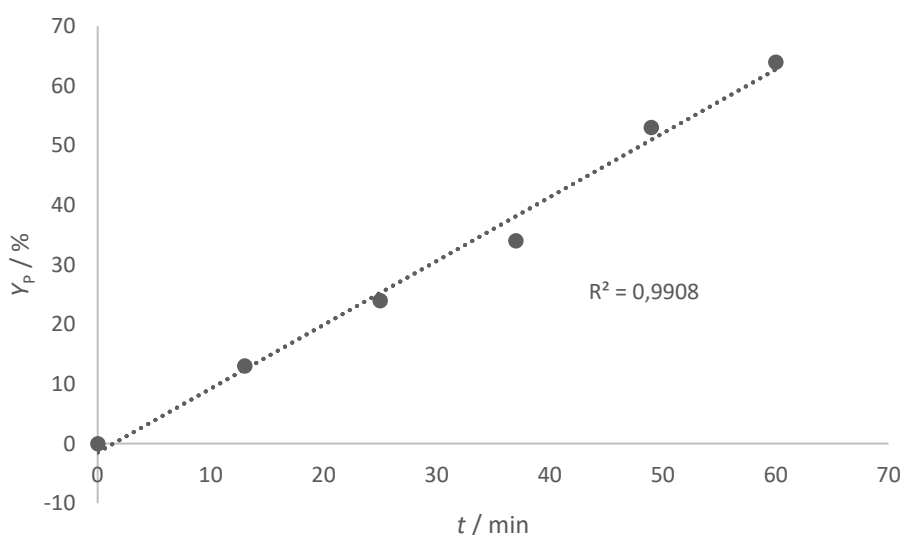
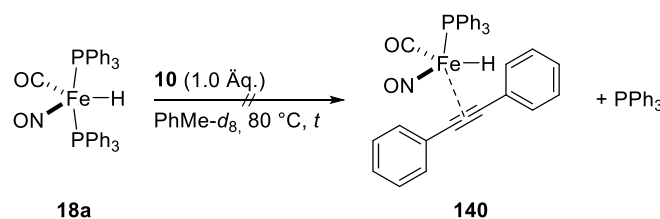


Abbildung 3.3: Umsatz-Zeit-Diagramm der Reaktionsverfolgung per $^1\text{H-NMR}$.

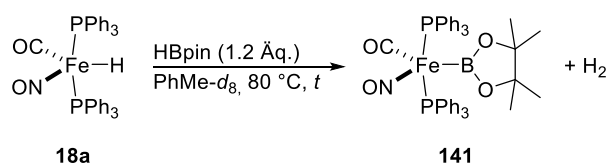
Das Experiment wurde nach 60 Minuten abgebrochen, da ein Shim des Magnetfelds nicht mehr möglich war. Bereits nach 50 Minuten trat eine starke Verbreiterung der NMR-Signale auf, dies ist höchstwahrscheinlich auf paramagnetische Zersetzungsprodukte der aktiven Katalysatorspezies zurückzuführen. Schon ab Beginn der Messung war die Bildung eines grünschwarzen Niederschlags zu beobachten, welcher auch nach einer regulären Katalyse vorlag. Demnach sollte es sich hier um Katalysatorzersetzungsprodukte handeln. Dafür spricht auch, dass eine relativ hohe Katalysatorladung von 5 mol% für eine effiziente Reaktion notwendig war und eine Verringerung dieser zu deutlichen Reaktivitätsverlusten führte.

(vergleiche Tabelle 3.1). Zusätzlich zum ^1H -Kern wurden auch ^{11}B - und ^{31}P -Messungen durchgeführt. Im ^{31}P -Spektrum zeigte sich von Anfang an zusätzlich zum (Prä)Katalysator **18a** ein zweites, relativ zu **18a** kleines, jedoch nicht zuzuordnendes Signal. Ebenso im ^{11}B -Spektrum, hier dominieren die für das Produkt **11** und Pinacolboran typischen Signale. Eine Analyse des Reaktionsgemisches per ESI-MS nach verschiedenen Reaktionszeiten erbrachte keine Ergebnisse, die zur Identifizierung eines Katalyseintermediats oder Resting States führten, ebenso wie eine Untersuchung mittels *in-situ*-Infrarotspektroskopie. Eine Dehydrokupplung^[100] von HBpin zu B_2pin_2 als „versteckte“ Borquelle konnte ausgeschlossen werden. Eine stöchiometrische Reaktion zwischen dem Substrat Tolan **10** und dem Eisenkatalysator **18a** zeigte keine Koordination des Substrats an den Katalysator (Schema 3.36).



Schema 3.36: Stöchiometrische Reaktion zwischen Tolan **10** und Fe-Katalysator **18a**.

Eine Koordination des Substrats an den Katalysator würde die Dissoziation eines Phosphinliganden voraussetzen, da **18a** bereits eine 18-Elektronenkonfiguration besitzt. Die Dissoziation eines Phosphans ist dabei schon aus statistischen Gründen wahrscheinlicher als die der stark rückbindenden CO- bzw. NO-Liganden oder die Abspaltung eines Hydrids. Allerdings konnte im ^{31}P -Spektrum kein freies Triphenylphosphan beobachtet werden. Bei der stöchiometrischen Reaktion zwischen Katalysator **18a** und Pinacolboran war jedoch eine gewisse Reaktivität zu verzeichnen (Schema 3.37).



Schema 3.37: Stöchiometrische Reaktion zwischen Katalysator **18a** und HBpin.

Nach zweistündiger Reaktionszeit wurde im ^1H -Spektrum ein zusätzliches Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.5$ ppm beobachtet, was auf die Freisetzung von molekularem Wasserstoff hindeutet. Dies wurde durch einen Vergleich mit einer H_2 -gesättigten Toluol- d_8 -Lösung bestätigt (Abbildung 3.4). Dies könnte für die Bildung eines Eisen-Boryl-Komplexes **141** sprechen, welcher mit dem Alkinsubstrat in einer Borylferrierung addieren könnte. Ein expliziter Nachweis von **141**, etwa über eine veränderte chemische Verschie-

bung der Phosphanliganden im ^{31}P -Spektrum, ließ sich leider nicht erbringen. Es wurde lediglich das Signal des Eduktkomplexes **18a** beobachtet bzw. nach weiterer Reaktionszeit auch freies Triphenylphosphan, was auf Zersetzungsprozesse zurückzuführen ist. Durch eine Kristallisation des festen grünschwarzen Rückstands der Reaktion konnten Einkristalle erhalten werden, nach einer Röntgenstrukturanalyse wurden diese jedoch nur $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** zugeordnet. Eine identische Reaktion bei Raumtemperatur führte ebenfalls nicht zur Detektion oder Isolation eines Eisenborylkomplexes, lediglich Eduktkomplex **18a** wurde erhalten. Wurde die Temperatur über $80\text{ }^\circ\text{C}$ hinaus erhöht, trat bereits nach kurzer Zeit Zersetzung auf.

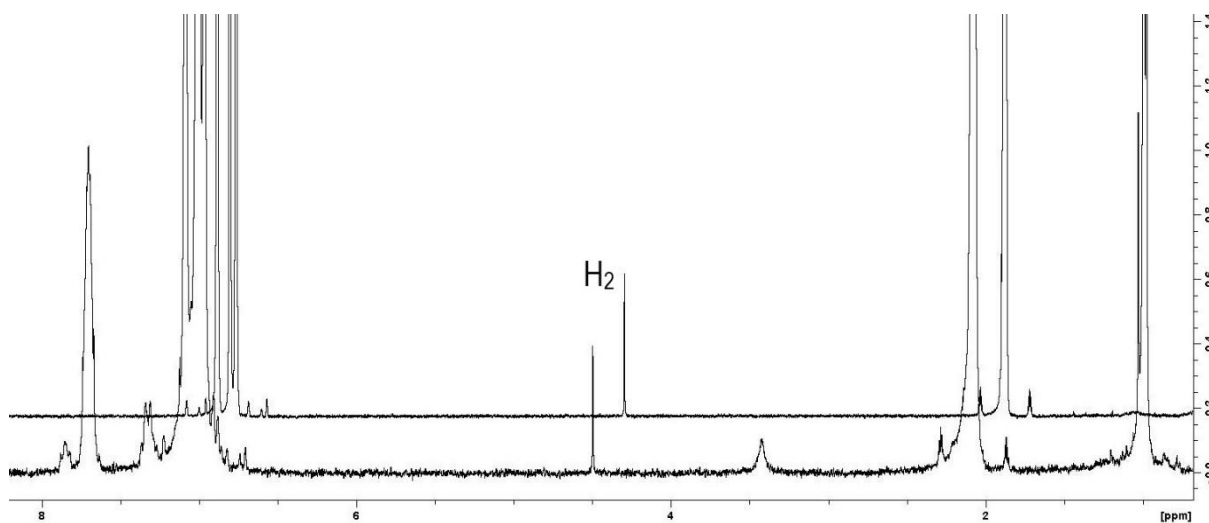
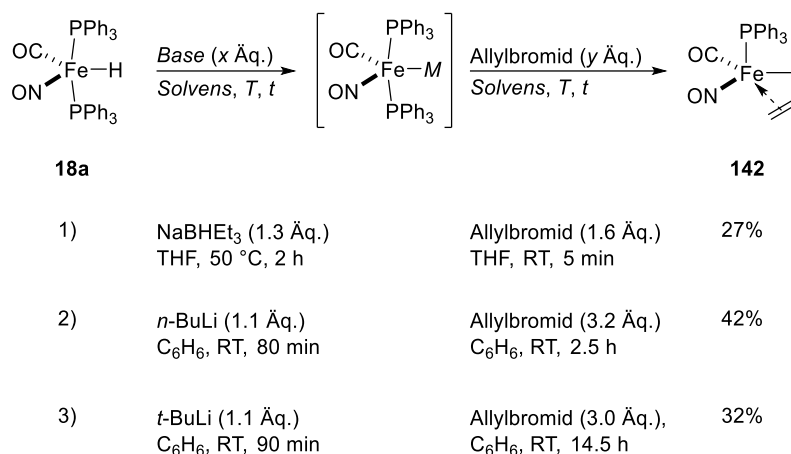


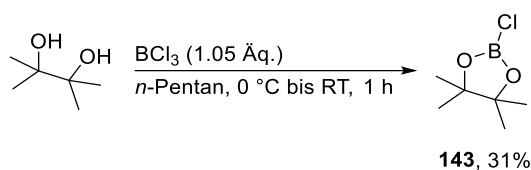
Abbildung 3.4: Wasserstofffreisetzung bei der Reaktion zwischen Fe-Katalysator **18a** und HBpin. Die Wasserstoffsignale sind dabei kenntlich gemacht. Unten: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches nach zwei Stunden. Oben: Referenzspektrum, H_2 in $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$. Beide Spektren sind zur besseren Sichtbarkeit um 0.2 ppm gegeneinander verschoben.

Um nachzuweisen, dass tatsächlich ein Eisenborylkomplex als katalytisch aktive Spezies in Frage kommt, rückte daher eine quantitative Synthese dieses Komplexes in den Fokus. Da bei der Umsetzung von Eisenkomplex **18a** und HBpin kein Fe-B-Komplex erhalten werden konnte, wurde versucht, die intrinsische Reaktivität von **18a** zur Synthese des Komplexes **141** auszunutzen. Da $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** ein Vertreter der aciden Hydridkomplexe ist, ist eine Deprotonierung mittels Basen möglich. Hierfür kann etwa nach *Roustan* „Super-Hydrid“, LiBHEt_3 , verwendet werden.^[101] Zunächst wurde dazu die Deprotonierung nach *Roustan* nachvollzogen. Als Nachweis wurde der so erhaltene Ferratkomplex mit Allylbromid umgesetzt, der Fe-Allyl-Komplex **142** ist auch an Luft oder in Gegenwart protischer Lösungsmittel stabil und lässt sich chromatographisch aufreinigen (Schema 3.38).



Schema 3.38: Testreaktionen mit verschiedenen Basen zur Deprotonierung von Komplex **18a**.

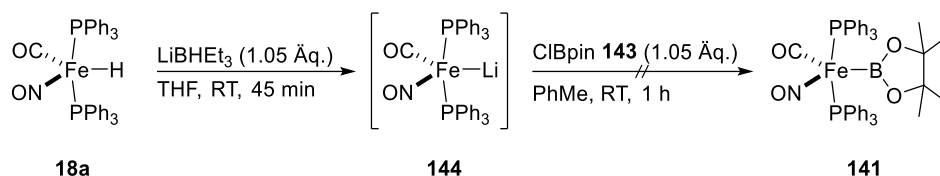
Mit NaBHET₃ als Base wurde so der η^3 -Allyleisenkomplex **142** in 27%-iger Ausbeute isoliert. Nach Kristallisation wurden Einkristalle und eine Röntgenstruktur von **142** erhalten (siehe Anhang). Ebenso eignen sich *n*- bzw. *t*-Butyllithium zur Deprotonierung von **18a**. Mit Ersterem konnte auch die Ausbeute an Allyleisenkomplex **142** gesteigert werden. Eine NMR-Verfolgung dieser Art Reaktion zeigte jedoch, dass die Deprotonierung von **18a** nicht vollständig verläuft. Zudem wird Triphenylphosphan freigesetzt. Von einer Zersetzung der Eisenspezies kann also bis zu einem gewissen Grad ausgegangen werden. Das intermediäre Ferrat wies in allen Fällen eine tiefrote Farbe auf, die auf eine Verstärkung des Ladungstransfereffekts durch die höhere negative Ladung zurückzuführen ist. Um zum Eisenborylkomplex **141** zu gelangen, wird nun nur noch ein geeignetes Elektrophil benötigt, das mit dem intermediären Ferrat eine Reaktion eingehen kann. Hierfür wurde nach einer Literaturvorschrift ClBpin **143** dargestellt (Schema 3.39).^[102]



Schema 3.39: Synthese von ClBpin **143**.

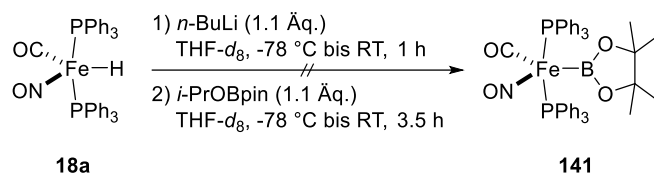
Nach destillativer Aufreinigung konnte ClBpin **143** in geringer Ausbeute erhalten werden. Im Anschluss daran wurde der Komplex **18a** nach Deprotonierung mit ClBpin **143** umgesetzt (Schema 3.40). Leider konnte der Zielkomplex **141** nicht erhalten werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand der Reaktion kristallisiert, allerdings wurden auch unter verschiedenen Kristallisationsbedingungen nur amorphe Feststoffe erhalten. Eine NMR-Analyse war nicht eindeutig, jedoch wurden im ³¹P-Spektrum mehrere Spezies beobachtet, höchstwahrscheinlich als Resultat einer Zersetzung von **141** oder unselektiven Re-

aktion von **18a** mit ClBpin **143**. Ähnliche Reaktionsbedingungen mit Benzol als Lösungsmittel und *n*-Butyllithium als Base führten ebenfalls nicht zu einer Bildung von **141**.



Schema 3.40: Reaktionssequenz zur Darstellung des Fe-B-Komplexes **141**.

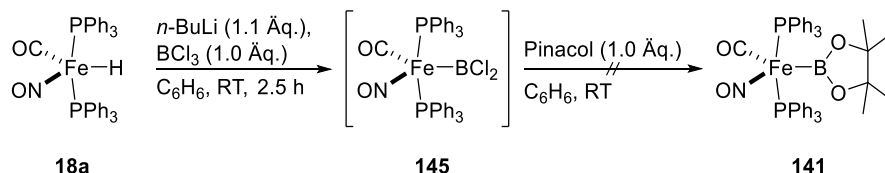
Ein Wechsel des Elektrophils von ClBpin **143** zum weniger reaktiven *i*-PrOBpin war nicht erfolgreich (Schema 3.41). Nach einstündigem Deprotonieren zeigte sich wiederum, dass diese Reaktion nicht vollständig ablief, es war immer noch Ausgangskomplex **18a** im Reaktionsgemisch vorhanden. Interessanterweise war im ⁷Li-Spektrum kein Signal zu beobachten, entweder war die intermediäre Fe-Li-Spezies also außerhalb des Messbereichs oder lag nicht in Lösung vor.



Schema 3.41: Wechsel des Borelektrophils.

Nach Zugabe von *i*-PrOBpin war nach einer Reaktionszeit von 3.5 Stunden kein Eisenhydridkomplex **18a** mehr detektierbar (¹H, ³¹P), allerdings auch kein Produkt **141**. Es war lediglich freies Triphenylphosphan (³¹P) bzw. *i*-PrOBpin (¹¹B) vorhanden.

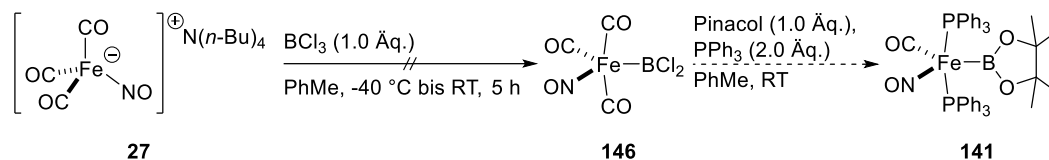
Eine sequentielle Synthese von **141** über Deprotonierung, Reaktion mit BCl₃ zum Fe-BCl₂-Komplex **145** und anschließender Zugabe von Pinacol war nicht erfolgreich (Schema 3.42).



Schema 3.42: Synthese von **141** mittels BCl₃ als Elektrophil.

Zwar fiel nach Zugabe von BCl₃ ein farbloser Feststoff von vermutlich Lithiumchlorid aus, in einem NMR-Aliquot der Reaktionslösung war jedoch kein Signal mehr im ³¹P-Spektrum vorhanden. Der intermediäre BCl₂-Komplex **145** sollte jedoch in Lösung vorliegen. Mit der organischen Base Triethylamin konnte lediglich der korrespondierende BCl₃-Amin-Komplex beobachtet werden. Auch eine Reaktion ausgehend von dem stabilen Ferratkomplex [*n*-

Bu₄N][Fe(CO)₃(NO)] (TBAFe) **27** als Nukleophil führte nicht zu einer Bildung des gewünschten Komplexes **141** (Schema 3.43). Hier schlug schon die Synthese des BCl₂-Intermediats **146** fehl, bei Zugabe von BCl₃ zu einer Lösung aus **27** in Toluol trat Zersetzung auf.



Schema 3.43: TBAFe **27** als Nukleophil in der Synthese des Eisenboryls **141**.

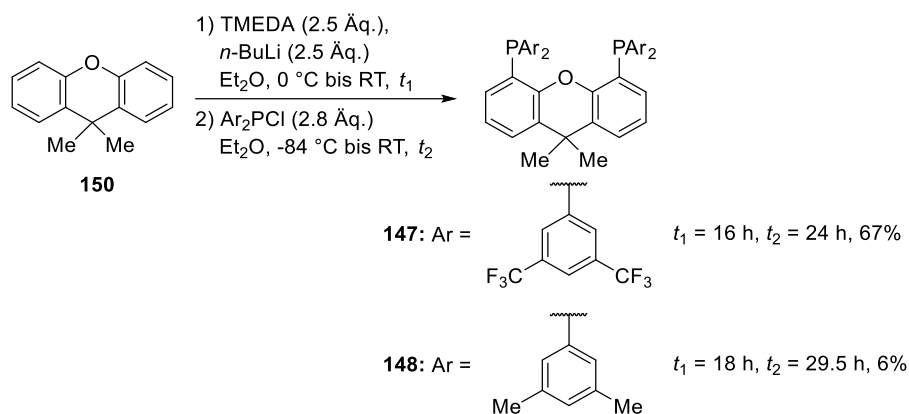
Aus Mangel an Zeit konnten keine weiteren Experimente zur Darstellung der katalytisch aktiven Spezies bzw. zur weiteren Aufklärung des Reaktionsmechanismus unternommen werden. Diese Problemstellungen sollen aber in zukünftigen Arbeiten adressiert werden. Da die Bedingungen nach Methode B mit B₂pin₂ wesentlich komplexer sind, könnte sich hier auch eine Kooperation mit auf Mechanismusstudien spezialisierten Arbeitsgruppen anbieten. Im Fall von Eisenkatalyse hat etwa die Arbeitsgruppe *Neidig* ihre Expertise in Arbeiten zur Aufklärung des Mechanismus von eisenkatalysierten Kreuzkupplungen^[103,104] und Hydromagnesiumierungsreaktionen^[105] sowie auch der nicht-Unschuldigkeit von Liganden^[106] gezeigt. Zusätzlich zu experimentellen synthetisch-physikalischen Untersuchungen sollen parallel auch *in-silico*-Studien unternommen und mit den experimentellen Befunden abgeglichen werden.

3.8 Vergleichsexperimente

3.8.1 Vergleich verschiedener katalytischer Systeme: Cu-Katalyse und „un“katalysiert

Zum Vergleich der Reaktivitäten und zum Erhalt weiterer Informationen über den Mechanismus der Reaktion wurden die beiden unterschiedlichen Reaktionsbedingungen für die Fe-katalysierte Alkinhydroborierung mit bereits publizierten Systemen verglichen. Diese Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit *Franziska Bächtle* durchgeführt. Die untersuchten Systeme waren zunächst die kupferkatalysierte Alkinhydroborierung von *Tsuji et al.*^[51] und die nicht-katalysierte Reaktion nach *Knochel*.^[19] Diese Experimente wurden wie in der entsprechenden Originalpublikation beschrieben durchgeführt. Die Arbeitsgruppe um *Tsuji* verwendete zwei verschieden substituierte Xantphos-Liganden, diese wurden zunächst dargestellt (Schema 3.44).

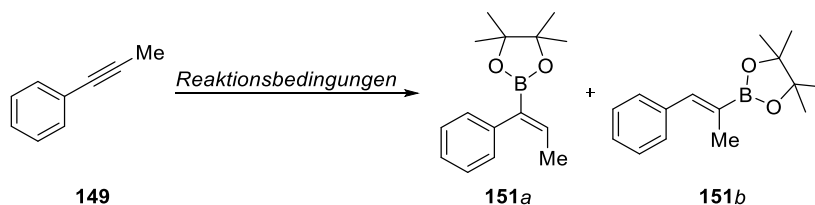
In der Synthese von CF₃ArXan **147** wurde die publizierte Ausbeute übertroffen, wohingegen sich MeArXan **148** bei der Aufreinigung auf der HPLC zersetzte. Die erhaltene Menge war jedoch für die Vergleichsexperimente ausreichend. Als Substrat wurde zunächst 1-Phenylprop-1-in **149** gewählt, da dieses auch in den beiden oben genannten Publikationen Verwendung fand.



Schema 3.44: Synthese von CF₃ArXan **147** und MeArXan **148**.

Mit den eisenkatalysierten Methoden A und B wurden die korrespondierenden Vinylboronate **151a** und **151b** in moderater bis guter Ausbeute und Regioselektivität erhalten (Tabelle 3.24, Einträge 1 und 4). Die Kontrollreaktionen in Abwesenheit eines Katalysators sowie Anwesenheit von freiem Triphenylphosphinliganden waren negativ (Tabelle 3.24, Einträge 2, 3, 5 und 6). Aus diesem Grund kann eine unkatalysierte Hintergrundreaktion wie von *Knochel* beschrieben zumindest in den Lösungsmitteln Toluol bzw. Tetrahydrofuran/Methanol ausgeschlossen werden.^[19]

Tabelle 3.24: Methodenvergleich an Phenylpropin **149**.



Eintrag ^[a]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute/% ^[b]	<i>a/b</i> ^[c]
1	18a (5 mol%), HBpin (2.2 Äq.), PhMe, 80 °C, 18 h	87	76/24
2	HBpin (2.2 Äq.), PhMe, 80 °C, 18 h	0	n.b.
3	PPh ₃ (10 mol%), HBpin (2.2 Äq.), PhMe, 80 °C, 18 h	0	n.b.
4	18a (0.5 mol%), B ₂ pin ₂ (1.5 Äq.), NaOMe (5 mol%), THF/MeOH-3/1, 80 °C, 9 h	52	11/89
5	B ₂ pin ₂ (1.5 Äq.), NaOMe (5 mol%), THF/MeOH-3/1, 80 °C, 9 h	0	n.b.
6	PPh ₃ (10 mol%), B ₂ pin ₂ (1.5 Äq.), NaOMe (5 mol%), THF/MeOH-3/1, 80 °C, 9 h	0	n.b.
7	Pinacol (2.0 Äq.), BH ₃ ·SMe ₂ (2.0 Äq.), CH ₂ Cl ₂ , 0 °C bis	40	73/27

	RT, 8 h		
8	HBpin (2.0 Äq.), CH ₂ Cl ₂ (5.0 M), 0 °C bis RT, 8 h	0	n.b.
9	HBpin (2.0 Äq.), CH ₂ Cl ₂ (2.5 M), 0 °C bis RT, 8 h	0	n.b.
10	HBpin (2.0 Äq.), CH ₂ Cl ₂ (5.0 M), Me ₂ S (5.0 M), 0 °C bis RT, 8 h	0	n.b.
11	CuCl (2 mol%), CF ₃ ArXan 147 (2 mol%), NaOt-Bu (12 mol%), B ₂ pin ₂ (1.2 Äq.), PhMe, RT bis 28 °C, 3 h	98	>1/99
12	CuCl (2 mol%), MeArXan 148 (2 mol%), NaOt-Bu (12 mol%), HBpin (1.5 Äq.), PhMe, 0 °C bis RT, 20 h	<5	60/40 ^[d]

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeute. [c] Durch GC-Integration bestimmt. [d] Aufgrund von schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis war eine exakte GC-Integration nicht möglich.

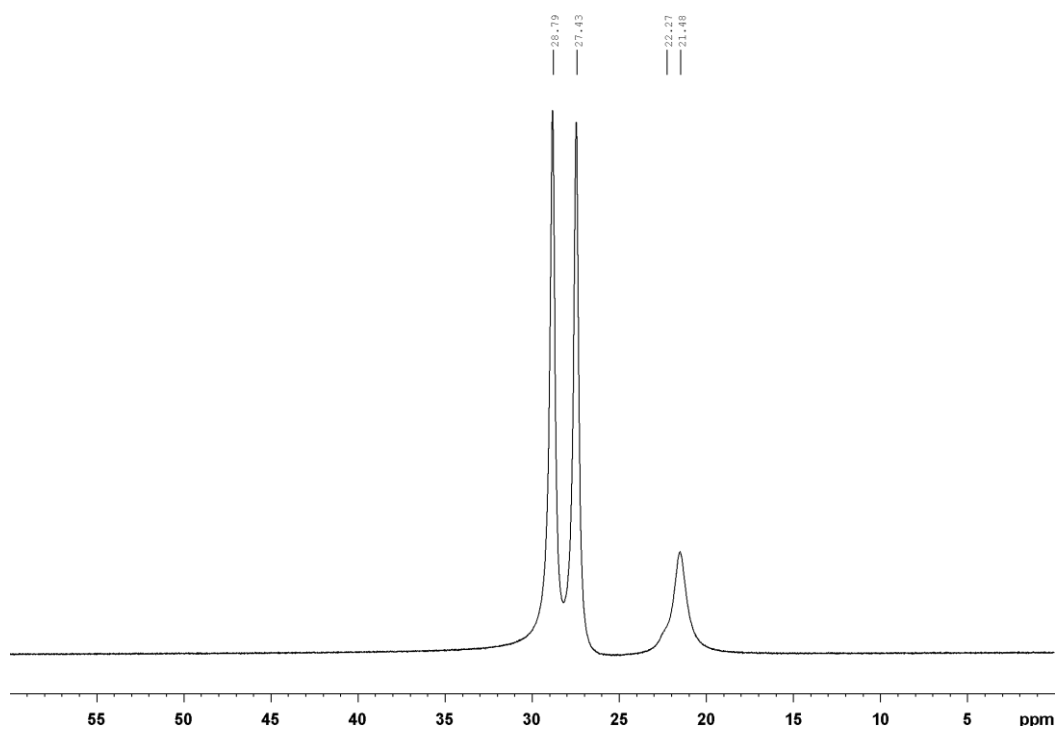


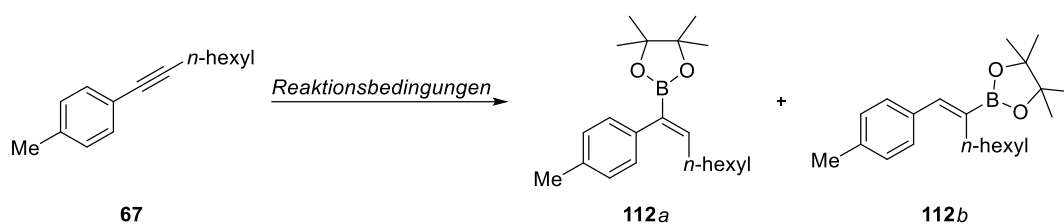
Abbildung 3.5: ¹¹B-NMR-Spektrum (128 MHz, CD₂Cl₂) des nach *Knochel in situ* dargestellten Pinacolborans. Das HBpin-Dublett erscheint bei $\delta = 28.1$ ppm, $J = 174.5$ Hz. Die vermutlich katalytisch aktiven Verunreinigungen treten bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 22.3$ ppm (breite Schulter) und $\delta = 21.5$ ppm auf.

Bei Umsatz von **149** mit *in situ* hergestelltem Pinacolboran aus Pinacol und Boran-Dimethylsulfid-Komplex in Dichlormethan nach *Knochel* wurden die Produkte in einer Ausbeute von 40% in einem Verhältnis von **151a/151b**-73/27 isoliert (Eintrag 7). Was die beobachtete Regioselektivität anbelangt, ist dieses Ergebnis mit dem der HBpin-Bedingungen (Methode A) vergleichbar. Dies verdeutlicht nochmals, dass die Regioselektivitäten rein vom jeweiligen Substrat abhängig sind. Kontrollreaktionen mit kommerziellem Pinacolboran wa-

ren grundsätzlich negativ, auch bei Variation der Konzentration (Tabelle 3.24, Einträge 8 und 9). Dimethylsulfid als Additiv führte nicht zu Produktbildung (Eintrag 10). Dies impliziert, dass die Reaktion nach den von *Knochel* publizierten Bedingungen^[19] nicht vollständig unkatalysiert ablaufen kann. Dies wird auch von einer ¹¹B-NMR-Analyse des *in situ* hergestellten Pinacolborans unterstützt (Abbildung 3.5). Das Spektrum zeigt neben dem für Pinacolboran charakteristischen Dublett zwei zusätzliche Signale. Da diese Signale als Singulets vorliegen lässt darauf schließen, dass es sich hier um Boronate höherer Ordnung, also oligomerenartigen Verbindungen, handelt. Diese Spezies könnten in der Alkinhydroborierung katalytisch aktiv sein. Für *Tsuji*s B₂pin₂-Bedingungen konnte das publizierte Regioisomerenverhältnis reproduziert werden, allerdings wurde eine etwas höhere Ausbeute erzielt (Tabelle 3.24, Eintrag 11). Für die ähnlichen HBpin-Bedingungen mit dem MeArXan-Liganden **148** wurde das Produkt lediglich in Spuren gebildet (Eintrag 12).

Als zweite Referenz wurde das Alkylarylalkin **67** ausgewählt, da es in der Fe-katalysierten Hydroborierung nach beiden Methoden ähnliche Ausbeuten und komplementäre Regioselektivitäten aufwies, ohne dabei einen zu großen elektronischen Bias zu verursachen (Tabelle 3.25). Die Resultate der Eisenkatalyse für dieses Substrat sind nochmals in Tabelle 3.25 aufgeführt (Einträge 1 und 4). Um erneut zu demonstrieren, dass keine unkatalysierte Hintergrundreaktion vorlag, wurden für das Substrat **67** ebenfalls alle Kontrollreaktionen durchgeführt (Tabelle 3.25, Einträge 2, 3, 5, 6). In keinem Fall konnte Produktbildung beobachtet werden. In den Bedingungen nach *Knochel et al.*^[19] wurden moderate Ausbeuten an Produkt erhalten (Tabelle 3.25, Eintrag 7), die Regioselektivitätsverteilung war dabei vergleichbar zu den Ergebnissen für die Eisenkatalyse mit HBpin als Borquelle (Methode A). Es war kein Umsatz zu den Produkten **112a/b** bei den Kontrollreaktionen mit kommerziellem Pinacolboran in Ab- oder Anwesenheit von Dimethylsulfid zu verzeichnen (Einträge 8 und 9). Für die Reaktionsbedingungen nach *Tsuji*^[51] mit B₂pin₂ bzw. HBpin wurden Ausbeuten von 83%, respektive 45% in annähernd exklusiver Regioselektivität erhalten (Tabelle 3.25, Einträge 10 und 12). Abgesehen von NaOt-Bu wurde auch KOt-Bu als Base getestet, die Resultate waren dabei identisch (Eintrag 11). Um den Einfluss des Xantphos-Liganden und der Borquelle auf die Reaktion zu untersuchen, wurden zwei Experimente durchgeführt, bei denen jeweils der Ligand ausgetauscht wurde (Tabelle 3.25, Einträge 13 und 14). Dabei wurden für beide Reaktionen sehr geringe Ausbeuten erhalten. Im Falle von CF₃ArXan **147**/HBpin wurde darüberhinaus auch eine Abnahme der Regioselektivität beobachtet (Eintrag 13), für die Kombination MeArXan **148**/B₂pin₂ wurde aber quasi ausschließlich das Produkt **112b** erhalten (Eintrag 14).

Tabelle 3.25: Methodenvergleich an Alkylarylalkin **67**.



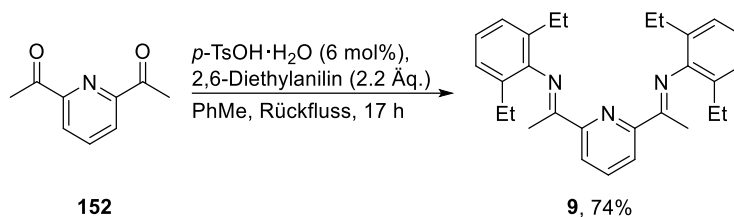
Eintrag ^[a]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute/% ^[b]	a/b ^[c]
1	18a (5 mol%), HBpin (2.2 Äq.), PhMe, 80 °C, 18 h	82	75/25
2	HBpin (2.2 Äq.), PhMe, 80 °C, 18 h	0	n.b.
3	PPh ₃ (10 mol%), HBpin (2.2 Äq.), PhMe, 80 °C, 18 h	0	n.b.
4	18a (0.5 mol%), B ₂ pin ₂ (1.5 Äq.), NaOMe (5 mol%), THF/MeOH-3/1, 80 °C, 9 h	80	24/76
5	B ₂ pin ₂ (1.5 Äq.), NaOMe (5 mol%), THF/MeOH-3/1, 80 °C, 9 h	0	n.b.
6	PPh ₃ (10 mol%), B ₂ pin ₂ (1.5 Äq.), NaOMe (5 mol%), THF/MeOH-3/1, 80 °C, 9 h	0	n.b.
7	Pinacol (2.0 Äq.), BH ₃ ·SMe ₂ (2.0 Äq.), CH ₂ Cl ₂ , 0 °C bis RT, 8 h	42	82/18
8	HBpin (2.0 Äq.), CH ₂ Cl ₂ (5.0 M), 0 °C bis RT, 8 h	0	n.b.
9	HBpin (2.0 Äq.), CH ₂ Cl ₂ (5.0 M), Me ₂ S (5.0 M), 0 °C bis RT, 8 h	0	n.b.
10	CuCl (2 mol%), CF ₃ ArXan 147 (2 mol%), NaOt-Bu (12 mol%), B ₂ pin ₂ (1.2 Äq.), PhMe, RT bis 28 °C, 3 h	83	2/98
11	CuCl (2 mol%), CF ₃ ArXan 147 (2 mol%), KOt-Bu (12 mol%), B ₂ pin ₂ (1.2 Äq.), PhMe, RT bis 28 °C, 3 h	88	2/98
12	CuCl (2 mol%), MeArXan 148 (2 mol%), NaOt-Bu (12 mol%), HBpin (1.5 Äq.), PhMe, 0 °C bis RT, 20 h	45	92/8
13	CuCl (2 mol%), CF ₃ ArXan 148 (2 mol%), NaOt-Bu (12 mol%), HBpin (1.5 Äq.), PhMe, 0 °C bis RT, 20 h	34	87/13
14	CuCl (2 mol%), MeArXan 148 (2 mol%), NaOt-Bu (12 mol%), B ₂ pin ₂ (1.2 Äq.), PhMe, RT bis 28 °C, 3 h	24	3/97

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeute. [c] Bestimmt durch GC-Integration.

Die erhaltenen Regioselektivitätsverhältnisse sind grundsätzlich recht hoch. Dabei wird deutlich, dass auch bei diesem Cu-katalysierten System die Steuerung der Regioselektivität ausschließlich auf die Borquelle selbst zurückzuführen ist.

3.8.2 Vergleich von Fe-katalysierten Systemen: Chemo- und Regioselektivität

Nicht nur eine möglichst hohe Regioselektivität in einer gegebenen Reaktion ist wünschenswert, ebenso wichtig ist die selektive Transformation an nur einer bestimmten funktionellen Gruppe im Molekül.

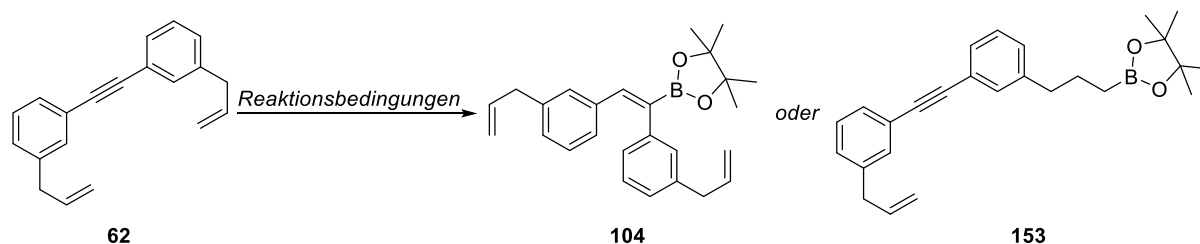


Schema 3.45: Synthese des Diketiminatoliganden **9**.

Dies ist insbesondere im Kontext von Naturstoffsynthesen wichtig, da hier die Ausgangsmaterialien in der Regel bereits hochsubstituierte Verbindungen mit einer Vielzahl an funktionellen Gruppen sind. Wie in der Einleitung dargelegt, ist Chemoselektivität jedoch zumeist ein schwierig zu lösendes Problem. Bereits bei der Untersuchung der Anwendungsbreite der eisenkatalysierten Alkinhydroborierung zeigte sich, dass auch andere ungesättigte Struktur motive wie Ketone oder Nitrile grundsätzlich toleriert werden, sofern die Bedingungen nach Methode B mit B_2pin_2 als Borquelle angewendet werden (vergleiche Tabelle 3.20, **119** und **120**). Ebenso fand die Borylierungsreaktion bevorzugt am elektronenreicheren Alkin und nicht am kinetisch labileren Alken statt (siehe Tabelle 3.18, **104**). Um die Chemoselektivität anderer eisenkatalysierter Hydroborierungsreaktionen miteinander zu vergleichen, wurde erneut das *Bis*(allyl)alkin **62** als Edukt gewählt. Die untersuchten Katalysesysteme waren dabei neben der in dieser Arbeit beschriebenen Eisenkatalyse auch die $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -Katalyse von *Enthaler*^[46] sowie das Fe/Diketiminato-System von *Thomas*.^[44b] Der für letzteres benötigte Diketiminatoligand **9** wurde in einer Kondensationsreaktion ausgehend von 2,6-Diacetylpyridin **152** erhalten (Schema 3.45).^[44b] Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 3.26 zusammengefasst.

Die Einträge 1 und 2 in Tabelle 3.26 sind dabei eine Wiederholung der Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Eisenkatalyse (vergleiche Tabelle 3.18). Mit HBpin nach Methode A wird dabei annähernd ausschließlich das Alkin hydroboriert, trotz des eher ungünstigen statistischen Faktors von Alkin/Alken-1/2 (Tabelle 3.26, Eintrag 1). Mit B_2pin_2 nach Methode B wird ein etwas größerer Anteil an Alkenhydroborierungsprodukt **153** erhalten, dennoch zeigt sich eine klare Präferenz für eine Reaktion am Alkinmotiv (Eintrag 2).

Tabelle 3.26: Vergleichsexperiment – Alkin vs. Alken.



Eintrag ^[a]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute/% ^[b]	104/153 ^[c]
1	18a (5 mol%), HBpin (2.2 Äq.), PhMe, 80 °C, 3 h	79	94/6
2	18a (0.5 mol%), B ₂ pin ₂ (1.5 Äq.), NaOMe (5 mol%), THF/MeOH-3/1, 80 °C, 9 h	57	88/12
3 ^[d]	FeCl ₂ (5 mol%), 9 (5 mol%), EtMgBr (15 mol%), HBpin (1.1 Äq.), THF, RT, 45.5 h	52	95/5 ^[e]
4	Fe ₂ (CO) ₉ (2.5 mol%), HBpin (1.25 Äq.), PhMe, 100 °C, 24 h	0	n.b.

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt, das (Z)/(E)-Verhältnis war in allen Fällen $\geq 97/3$. [b] Isolierte Ausbeuten. [c] Bestimmt durch GC-Integration. [d] Reaktion im 0.7 mmol-Maßstab. [e] Durch Isolieren der Verbindungen bestimmt.

Bei Betrachtung der Ausbeute sind die Bedingungen von *Thomas et al.* vergleichbar zu denen von Fe-Katalysator **18a**/B₂pin₂ (Tabelle 3.26, Einträge 2 und 3). Es wird jedoch eine exzellente Selektivität für eine Reaktion am Alkin erhalten, obwohl die Originalpublikation bis auf zwei Ausnahmen ausschließlich Alkensubstrate behandelt.^[44b)] Unter *Enthaler's* Bedingungen (Tabelle 3.26, Eintrag 4) wurde ein Gemisch aus drei Produkten im Verhältnis von 88/6/6 erhalten, dabei wurde aber weder **104** noch **153** gebildet. Das Hauptprodukt war stattdessen Verbindung **154** (Abbildung 3.6), welche durch Hydroborierung des Alkins mit gleichzeitiger Isomerisierung der terminalen in die thermodynamisch stabileren internen Doppelbindungen entstand.

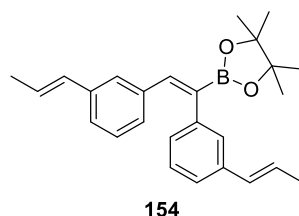


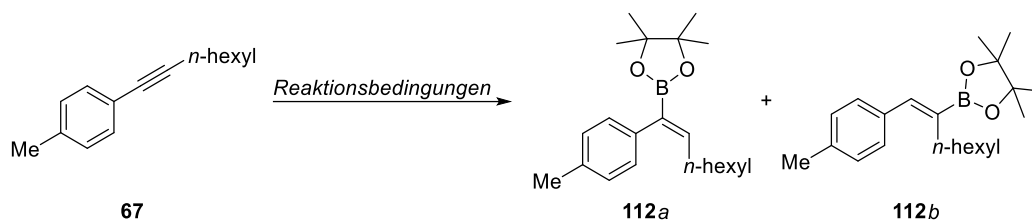
Abbildung 3.6: Das Hauptprodukt der Eisenkatalyse nach *Enthaler*.

Es gelang leider nicht, die Nebenprodukte dieser Reaktion abzutrennen und zu analysieren, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei entweder um die Produkte aus

einer Alkenhydroborierung bzw. Alkinhydroborierung mit teilweiser Isomerisierung der Alkene oder Regioisomeren daraus handelt.

Für einen weiteren Vergleich der verschiedenen Eisenkatalysen wurde darüber hinaus auch die Regioselektivität betrachtet. Aus Konsistenzgründen und der Vergleichbarkeit mit den im vorigen Unterkapitel behandelten Systemen wurde dabei erneut das Alkylarylalkin **67** als Substrat gewählt (Tabelle 3.27). Als Referenz sind die Ergebnisse, welche mit dem Eisenkatalysator $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** und HBpin/ B_2pin_2 erhalten wurden, ebenfalls mit aufgeführt (Tabelle 3.27, Einträge 1 und 2). Zusätzlich zu den publizierten Katalysebedingungen von *Enthaler*^[46] und *Thomas*^[44b] (Tabelle 3.27, Einträge 3 und 4) wurden diese Eisenkatalysatoren auch in den in dieser Arbeit entwickelten B_2pin_2 -Bedingungen (Methode B) eingesetzt. Ziel dabei war es herauszufinden, ob eine ähnliche Inversion des Regioisomerenverhältnisses beim Wechsel der Borquelle auch in diesen Katalysesystemen möglich ist. Das Ergebnis dieser Experimente könnte darüber hinaus auch Aufschluss über Intermediate im Katalysezyklus geben. Das Standardprotokoll der Arbeitsgruppe *Enthaler* mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9/\text{HBpin}$ führte nicht zu einer selektiven Produktbildung. Nach GC- und GC/MS-Analytik entstand dabei eine große Anzahl verschiedener isomerer Produkte (Tabelle 3.27, Eintrag 3). Unter Einbeziehung des Resultats für das symmetrische *Bis*(allyl)alkin **62** liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um unterschiedliche Hydroborierungs-Doppelbindungsisomerisierungs-Produkte handeln könnte. Mit B_2pin_2 als Borquelle wurden dagegen die korrespondierenden Vinylboronate **112a/b** in identischer Ausbeute und Selektivität zu den Bedingungen nach Methode B erhalten (vergleiche die Einträge 2 und 4). Die Standardbedingungen von *Thomas* führten zu einer Hydroborierung des Alkins in sehr guter Ausbeute (Tabelle 3.27, Eintrag 5). Die Regioselektivitätsverteilung war dabei identisch zu der aus Methode B (vergleiche Einträge 2 und 5). Dies legt nahe, dass der *modus operandi* dieser Reaktionsbedingungen (nach Tabelle 3.27, Einträge 2, 4 und 5) über ähnliche Intermediate im Katalysezyklus abläuft. Da die vorläufigen mechanistischen Untersuchungen darauf schließen lassen, dass mit $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** und HBpin ein Eisenborylkomplex als aktive Spezies vorliegt und somit in Methode A eine Addition an das Alkin in Form einer Borylierung stattfinden könnte, könnte in diesen Fällen mit komplementärer Regioselektivität eventuell eine Hydroferrierung der Dreifachbindung vorliegen. Der Eisendiketiminatkomplex von *Thomas* zusammen mit B_2pin_2 , NaOMe und THF/MeOH führt zu einer recht geringen Ausbeute von 28%, aber unter Beibehaltung der Regioisomerenpräferenz für das Produkt **112b** (Tabelle 3.27, Eintrag 6). Für dieses Experiment kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass das Ergebnis durch die Bildung von Eisensalzen in Gegenwart von Methanol entsteht. Da in *Thomas*' System die Aktivierung des Präkatalysators durch Ethylmagnesiumbromid erreicht und somit eine Eisenalkylspezies vorliegt, ist eine Stabilität dieser Verbindung in Methanol unwahrscheinlich.

Tabelle 3.27: Regioselektivitäten diverser Eisenkatalysen an Substrat **67**.



Eintrag ^[a]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute/% ^[b]	a/b ^[c]	(Z)/(E) ^[c]
1	18a (5 mol%), HBpin (2.2 Äq.), PhMe, 80 °C, 18 h	82%	75/25	>99/1
2	18a (0.5 mol%), B ₂ pin ₂ (1.5 Äq.), NaOMe (5 mol%), THF/MeOH-3/1, 80 °C, 9 h	80%	24/76	>99/1
3	Fe ₂ (CO) ₉ (2.5 mol%), HBpin (1.25 Äq.), PhMe, 100 °C, 24 h	85%	komplexes Gemisch	n.b.
4	Fe ₂ (CO) ₉ (0.25 mol%), B ₂ pin ₂ (1.5 Äq.), NaOMe (5 mol%), THF/MeOH-3/1, 80 °C, 9 h	78%	25/75	98/2
5 ^[d]	FeCl ₂ (5 mol%), 9 (5 mol%), EtMgBr (15 mol%), HBpin (1.1 Äq.), THF, RT, 4 h	92%	24/76	>99/1
6 ^[d]	FeCl ₂ (0.5 mol%), 9 (0.5 mol%), EtMgBr (1.5 mol%), NaOMe (5 mol%), B ₂ pin ₂ (1.5 eq.), THF/MeOH-3/1, 80 °C, 9 h	28%	27/73	93/7

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.3 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeute. [c] Bestimmt durch GC-Integration. [d] Reaktion im 0.7 mmol-Maßstab.

Als Schlussfolgerung aus den Experimenten in diesem Unterkapitel bekräftigt sich erneut, dass bis auf die Kupferkatalyse von *Tsuji* die beobachtete Regioselektivität in absoluten Zahlen für alle anderen betrachteten Systeme direkt von dem eingesetzten Substrat und nicht vom jeweiligen Katalysator abhängig ist. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, dass für die untersuchten eisenkatalysierten Systeme lediglich das in dieser Arbeit entwickelte eine Steuerung der Regioselektivität ermöglicht. Dadurch kann ein selektiver Zugang zu den Vinylboronaten des Typs *a* (*Markownikow*-analog) oder des Typs *b* (*anti-Markownikow*-analog) mit demselben Präkatalysator **18a** durch einen einfachen Wechsel der Borquelle erreicht werden, ohne dass hierfür die Zugabe eines zusätzlichen Liganden notwendig ist.

3.8.3 Arbeitshypothese für die beobachtete Regioselektivität und Reaktionsmechanismusvorschlag

Ausgehend von den Untersuchungen der Anwendungsbreite und den anschließenden Vergleichsstudien lässt sich eine Arbeitshypothese zu einer Erklärung der beobachteten steuer-

baren Regioselektivität ableiten (Abbildung 3.7). Wie bereits weiter oben erläutert, liegt die Vermutung nahe, dass je nach eingesetzter Borquelle ebenfalls eine unterschiedliche aktive Spezies im Katalysezyklus vorliegt. Demnach könnte der Aktivierungsschritt entweder eine Hydro- oder Boraferrierung sein. In der Anwesenheit von B_2pin_2 (Methode B) sollte so eine Hydroferrierung der C-C-Dreifachbindung stattfinden. Aufgrund der Erniedrigung der Elektronendichte am Metallzentrum des Eisenkomplexes **18a** durch die stark rückbindenden Carbonyl- und Nitrosylliganden wird Übergangszustand (ÜZ) I gegenüber II bevorzugt (siehe Abbildung 3.7), da so das Eisenzentrum an das elektronenreichere Alkinkohlenstoffatom koordiniert (Arylringmesomerie und σ -Donoreffekt des Alkylrestes). Zusätzlich tritt in ÜZ II beträchtliche sterische Abstoßung zwischen dem Arylring am Substrat und den Phenylresten des Liganden auf. Eine attraktive π -Stapelungs-Wechselwirkung sollte eher gering sein, zum einen, da sich nicht alle π -Systeme coplanar ausrichten lassen und zum anderen, da sich die aromatischen Substituenten zu nahe kommen. Daher sollte es zu einer bevorzugten Bildung der *anti-Markownikow*-Produkte VI über das intermediäre Vinylferrat V kommen. Mit steigendem sterischen Anspruch des Alkylsubstituenten nimmt somit auch folgerichtig die Regioselektivität ab (vergleiche Tabelle 3.19, **116**, **117** und **118**).

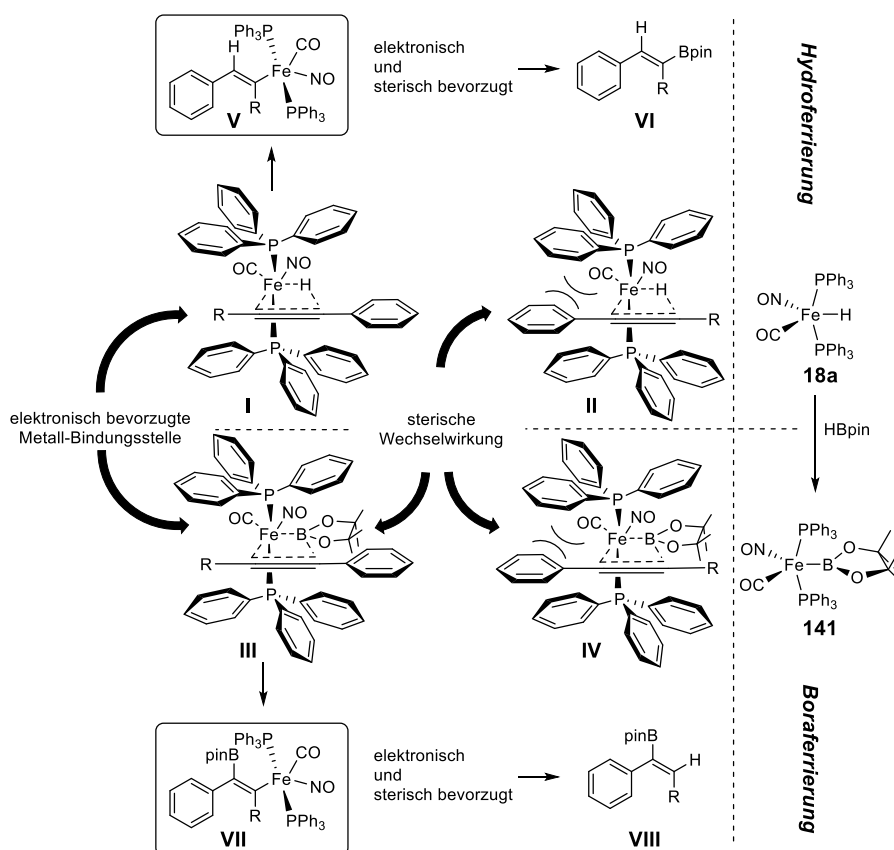


Abbildung 3.7: Arbeitshypothese zur Erklärung der auftretenden Regioselektivitätspräferenz.

Mit HBpin als Borquelle (Methode A) ergibt sich dann das komplementäre Bild. Nach der Transformation von **18a** zum Fe-Boryl-Komplex **141** können wiederum die Übergangszu-

stände **III** und **IV** eingenommen werden. Der ÜZ **III** wäre hier ebenfalls elektronisch bevorzugt gegenüber ÜZ **IV**, auch da der Borylligand zu einer Metall-Ligand-Rückbindung über sein leeres p-Orbital fähig ist. Es tritt zwar sterische Abstoßung zwischen den Methylgruppen der Bpin-Einheit und dem Arylring auf, diese kann jedoch etwas verringert werden, wenn sich Letzterer aufgrund seiner Planarität etwas aus der Ebene drehen kann. Dies ist bei einer Wechselwirkung zwischen den Bpin-Methylresten und dem Alkylsubstituenten in ÜZ **IV** nicht möglich, insbesondere, wenn der sterische Anspruch des Alkylrestes erhöht wird. Dies wurde auch experimentell beobachtet (Tabelle 3.19, **116**, **117** und **118**). Letztlich führt dies zur Ausbildung des Intermediats **VII** und schließlich zu den *Markownikow*-artigen Produkten **VIII**.

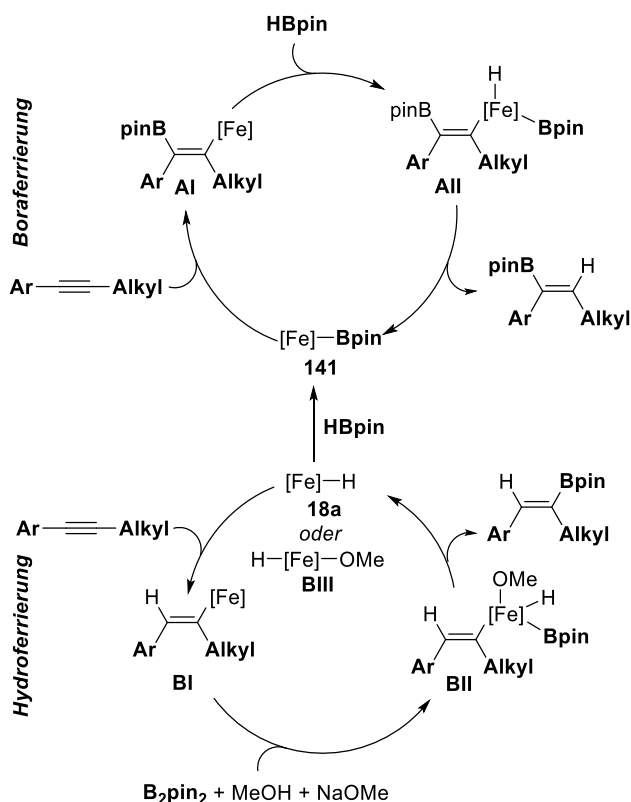


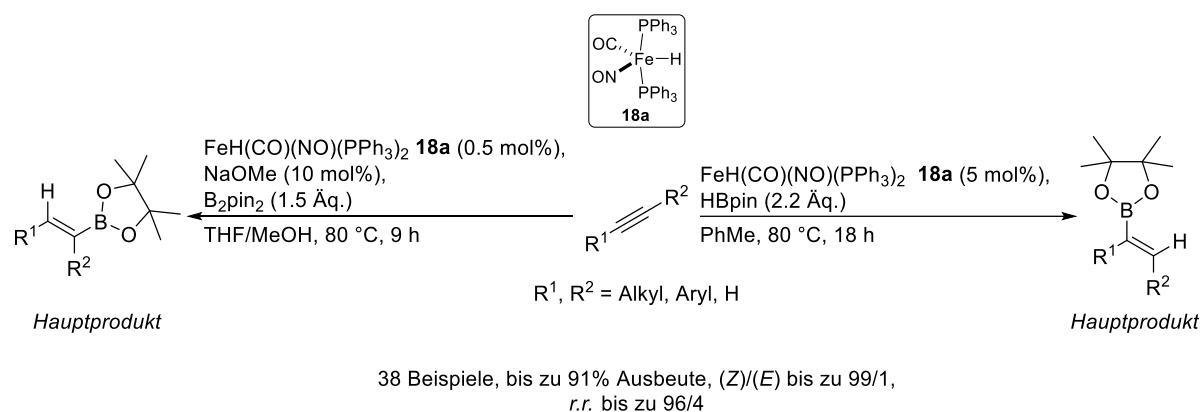
Abbildung 3.8: Mechanismusvorschlag für die Fe-katalysierte Hydroborierung.

Darauf aufbauend lässt sich auch ein erster Vorschlag für einen Mechanismus der eisenkatalysierten Alkinhydroborierung formulieren (Abbildung 3.8). In Gegenwart von Pinacolboran (Methode A) reagiert der Präkomplex **18a** zum Fe-Boryl-Komplex **141**. Dieser addiert in einer Boraferrierungsreaktion mit dem Substrat zur Vinylisenenspezies **AI** unter den in Abbildung 3.7 zusammengefassten Nebenbedingungen (**AI** entspricht dabei **VII** in Abbildung 3.7). Nach oxidativer Addition eines weiteren Äquivalents HBpin wird der Komplex **AII** ausgebildet und nach reduktiver Eliminierung das Produkt in überwiegender *Markownikow*-Selektivität abgespalten, sowie der Fe-B-Komplex **141** regeneriert. Mit B_2pin_2 (Methode B) addiert der Komplex **18a** direkt in einer Hydroferrierungsreaktion mit dem Substrat zum Vinylisenintermediat **BI** (**BI** korrespondiert zu **V** in Abbildung 3.7). In Gegenwart von Methanol, Natrium-

methanolat und B₂pin₂ kommt es zur Bildung der Verbindung **BII**. Nach reduktiver Eliminierung wird das Produkt in *anti-Markownikow*-Selektivität erhalten und die Verbindung **BIII** wird erhalten. **BIII** agiert als katalytisch aktive Spezies in den folgenden Katalysezyklen.

3.9 Zusammenfassung

Im vorliegenden Abschnitt wurde die Entwicklung einer eisenkatalysierten Hydroborierung von Alkinen mit dem niedervalenten, wohldefinierten Eisenkomplex **18a** berichtet. Dabei war der Einsatz zweier verschiedener Borquellen möglich. Die Anwendungsbreite der Reaktion wurde an insgesamt 38 Beispielen eingehend bezüglich der Toleranz verschiedener funktioneller Gruppen sowie der (*Z*)/(*E*)- und der Regioselektivität untersucht (Schema 3.46).



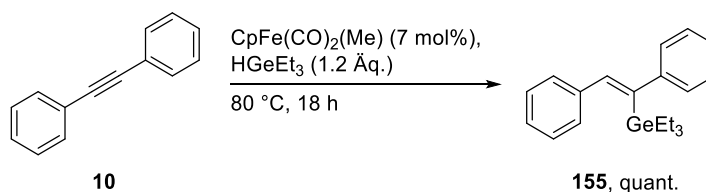
Schema 3.46: Regiodivergente Fe-katalysierte Hydroborierung von Alkinen.

Für unsymmetrische interne Alkine wurden dabei unterschiedliche Regioisomere in Abhängigkeit der eingesetzten Borquelle erhalten. Mit HBpin wurden die *Markownikow*-artigen und mit B₂pin₂ die entsprechenden *anti-Markownikow*-artigen Produkte bevorzugt erhalten. Diese Dichotomie ist für Cu-Komplexe bekannt,^[51] nach unserem besten Wissen und Gewissen aber für eisenbasierte Katalysatoren bislang nicht beschrieben. Der synthetische Nutzen der Vinylboronatprodukte aus der Katalyse wurde durch Folgetransformationen belegt. Mittels ersten mechanistischen Untersuchungen und detaillierten Vergleichsexperimenten mit etablierten Katalysesystemen konnte eine Arbeitshypothese zur Erklärung der Regiodivergenz bei unterschiedlicher Borquelle sowie ein erster Vorschlag für den Reaktionsmechanismus aufgestellt werden.

4 Eisenkatalysierte Hydrogermylierung interner Alkine und Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Aldehyden und Dienen

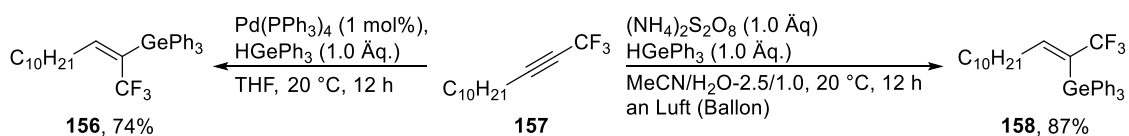
4.1 Hydrogermylierung interner Alkine

Abgesehen von Hydroborierungen oder -silylierungen sind auch Hydrogermylierungen von synthetischem Interesse. So lassen sich etwa Organozinnverbindungen durch Organogermaniumverbindungen ersetzen, etwa für radikalische Reaktionen^[107] oder auch Kreuzkuppelungsreaktionen^[108-110] und C-H-Funktionalisierungen.^[111] Der entscheidende Vorteil von Organogermaniumverbindungen verglichen mit Zinnorganyle ist deren höhere Stabilität und deutlich geringere Toxizität.^[107] Im Kontext mit Hydrofunktionalisierungen lassen sich auch Alkene und Alkine mit Germanen umsetzen. Dies lässt sich entweder direkt mit Organogermanen auf radikalischem Wege bewerkstelligen oder alternativ auch mittels Übergangs/Organokatalyse erreichen. Ein Grundsätzliches Problem dabei ist fehlende Selektivität, so verläuft die Addition des Germanes in der Regel *trans*-selektiv und ein Zugang zu den *cis*-Additionsprodukten ist nicht gegeben. Zudem sind die erhaltenen Regioselektivitäten oft gering.^[112] Als Übergangsmetallkatalysatoren kommen für Hydrogermylierungen unter anderem beispielsweise Ruthenium-,^[113] Mangan-^[114] oder auch Eisenverbindungen^[44b),115] in Frage.



Schema 4.1: Lösungsmittelfreie, *trans*-selektive Fe-katalysierte Hydrogermylierung nach Nakazawa.^[115]

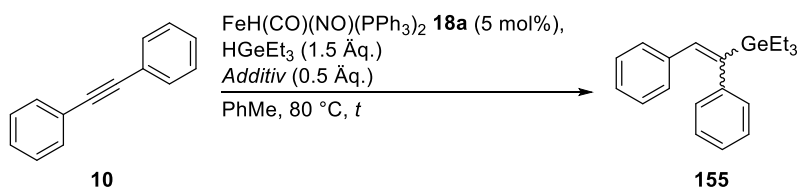
Für eisenbasierte Katalysatoren sei hier die Methode von Nakazawa *et al.*^[115] erwähnt (Schema 4.1), ansonsten sind nach bestem Wissen und Gewissen keine weiteren Fe-katalysierten Hydrogermylierungen von Alkinen publiziert. Thomas konnte an einem Beispiel zeigen, dass sein Fe-Katalysator die Hydrogermylierung von Alkenen ermöglicht.^[44b)] Als Organokatalysator eignet sich etwa $B(C_6F_5)_3$, welches von Gevorgyan^[116] in einer direkten Hydrofunktionalisierung und von Oestreich^[117] in einer Transfer-Hydrogermylierung eingesetzt wurde. Alle genannten Reaktionen sind *trans*-selektiv, lediglich Gevorgyan konnte für Propiolatsubstrate als Spezialfall eine *cis*-Addition beobachten.^[116] Den Arbeitsgruppen von Lalevée, Evano und Blanchard gelang es dagegen, für CF_3 -substituierte interne Alkine einen selektiven Zugang zu (*E*)- und (*Z*)-Produkten zu erreichen, indem für erstere eine palladium-katalysierte Reaktion und für letztere eine radikalische Reaktion entwickelt wurden (Schema 4.2).^[112]



Schema 4.2: (*E*)/(*Z*)-Selektive Hydrogermylierungen nach *Blanchard et al.*^[112]

Problematisch war hierbei jedoch das recht eingeschränkte Substratspektrum und die Inkompatibilität einiger Substrate bei den beiden Reaktionsbedingungen. In diesem Sinne wäre es wünschenswert, einen effizienten Syntheseweg zu sowohl *cis*- als auch *trans*-Hydrogermylierungsprodukten zu entwickeln. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit auch erste Studien in dieser Richtung unternommen. Bei einer Reaktion von Tolan **10** und Triethylgerman in Gegenwart des Eisenkatalysators $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** konnte dabei das Vinylgerman **155** als (*E*)/(*Z*)-Gemisch in hoher Ausbeute isoliert werden (Tabelle 4.1, Eintrag 1).

Tabelle 4.1: Eisenkatalysierte Hydrogermylierung von Tolan **10**.



Eintrag ^[a]	Additiv/Reaktionsbedingungen	t / h	155 / % ^[b]	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>) ^[c]
1	-	22	99 (94)	50/50
2	NEt ₃	22	96	50/50
3	nur freies PPh ₃ (10 mol%)	24	0	n.b.
4	nur HGeEt ₃ (1.5 Äq.)	24	24	0/100

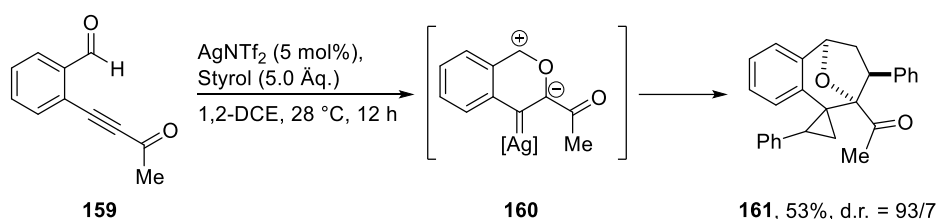
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.3 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute bestimmt per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard. Isolierte Ausbeuten sind in Klammern angegeben. [c] Bestimmt per GC-Integration.

Mit Triethylamin als Additiv, das bei der Fe-katalysierten Hydrosilylierung von Alkinen zum Erzielen hoher Ausbeuten notwendig war,^[52] wurde eine identische Ausbeute erhalten (Eintrag 2), notwendig ist dessen Zugabe jedoch nicht. Die Kontrollreaktion in Anwesenheit von freiem Liganden war negativ, hier wurde das Edukt **10** quantitativ zurückerhalten (Tabelle 4.1, Eintrag 3). In einer weiteren Kontrollreaktion ohne Katalysator und ohne freiem Liganden konnte ein geringer Umsatz zum Produkt **155** beobachtet werden (Eintrag 4). Das entsprechende Produkt entsprach dabei aber vollständig dem *trans*-Additionsprodukt, daher kann davon ausgegangen werden, dass hier eine unkatalysierte thermisch-radikalische Hintergrundreaktion auftrat. Bei einer ersten Betrachtung der (*E*)/(*Z*)-Isomerie des Produkts **155** aus der Eisenkatalyse scheint das Ergebnis nicht vielversprechend zu sein, da hierbei kei-

nerlei Selektivität auftrat. Allerdings ist das Auftreten von 50% des (*E*)-Isomers insofern ein interessanter Befund, da andere Übergangsmetallkatalysen zumeist vollständig (*Z*)-selektiv ablaufen. In zukünftigen Arbeiten soll diese Fe-katalysierte Hydrogermylierung weiter ausgebaut werden, im Fokus der Problemstellung steht dabei eine gründliche Optimierung der Reaktionsbedingungen. Mit geeigneten Eisenkatalysatoren und Anpassung der restlichen Reaktionsparameter sowie der Substituenten am Germaniumatom könnte ausgehend von dem momentanen unselektiven Ergebnis ein vollständig selektiver Zugang zu den Vinylgermanprodukten möglich sein. Durch Optimierung der Reaktionstemperatur sollte sich auch die thermische radikalische Hintergrundreaktion unterdrücken lassen.

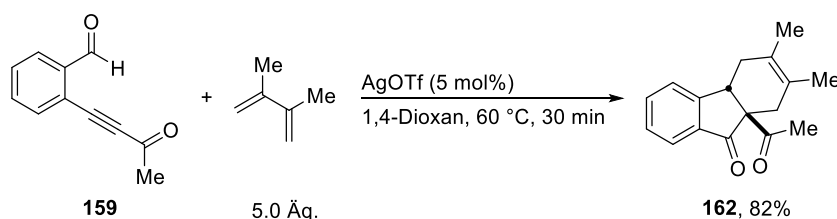
4.2 Hetero-Diels-Alder-Reaktion zwischen Aldehyden und Dienen

Johannes Teske war es während seiner Masterarbeit im Arbeitskreis *Plietker* gelungen, eine goldartige Zyklisierung von Eninacetaten mit dem koordinativ ungesättigten Eisenkatalysator $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **18e** zu entwickeln.^[64] Diese Reaktion konnte er während seiner Promotion eingehend untersuchen^[118] und darüber hinaus für eine Anwendung in einer *Nazarov*-Zyklisierung^[119] sowie für anellierte Cyclobutane als Produkte in Zusammenarbeit mit *Franziska Ullwer* und *Frederik Kramm* weiterentwickeln.^[120] Um zu evaluieren, ob in Analogie dazu auch eine silberartige Reaktivität des Eisenkomplexes **18e** möglich ist, sollte dieser in einer Zyklisierungsreaktion an Benzaldehyd **159** getestet werden. Substrate dieses Typs wurden etwa bereits im Jahr 2014 von der Arbeitsgruppe um *Zhu* in einer Ag-katalysierten Kaskade aus 1,3-dipolarer Addition und Cyclopropanierung verwendet (Schema 4.3).^[121]



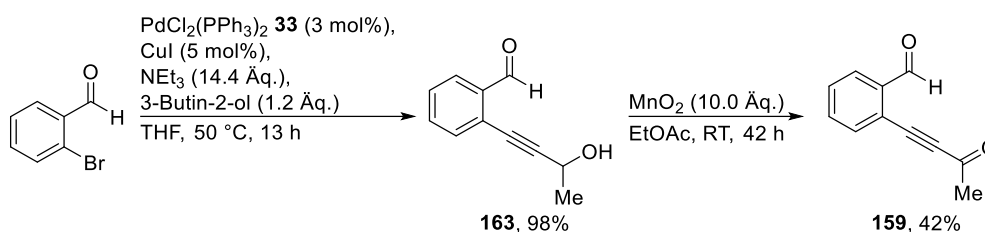
Schema 4.3: Tandemreaktion aus 1,3-dipolarer Addition/Cyclopropanierung nach *Zhu*.^[121]

Zwei Jahre darauf zeigten *Cao* und *You*, dass **159** auch in einer silberkatalysierten Dominoreaktion aus Zyklisierung und *Diels-Alder*-Reaktion genutzt werden kann (Schema 4.4).^[122]



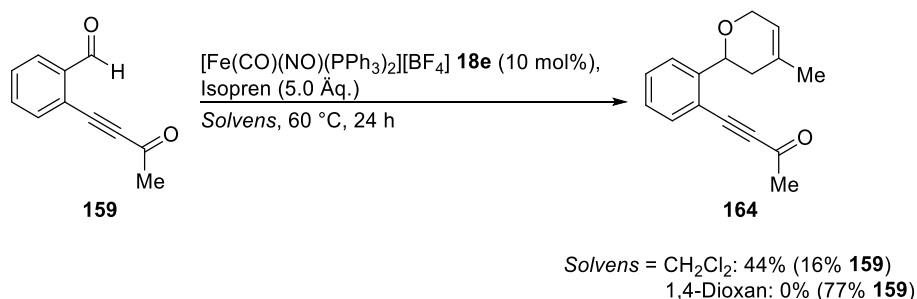
Schema 4.4: Dominoreaktion aus Ag-katalysierter Zyklisierung und *Diels-Alder*-Reaktion nach *Cao* und *You*.^[122]

Dabei wurde unter Ag-Katalyse ein bicyklisches Enon erhalten, welches anschließend mit 2,3-Dimethylbutadien zum trizyklischen Produkt **162** umgesetzt wurde. In Analogie dazu sollte eine ähnliche Reaktion mit dem kationischen Eisenkomplex **18e** als Katalysator getestet werden. Dazu wurde zunächst das Katalyseedukt **159** ausgehend von 2-Brombenzaldehyd über zwei Stufen synthetisiert (Schema 4.5).^[121]



Schema 4.5: Synthese des Katalysesubstrats **159**.

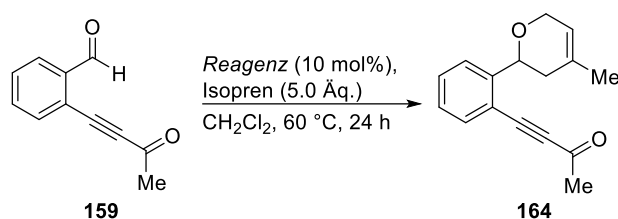
Dabei wurde das Propargylalkoholintermediat **163** über eine *Sonogashira*-Reaktion in exzellenter Ausbeute erhalten und nach einer darauffolgenden Braunstein-vermittelten Oxidation konnte das Substrat **159** erhalten werden. Anschließend wurde dieses in Gegenwart des Fe-Katalysators **18e** und Isopren umgesetzt (Schema 4.6). Dabei wurde jedoch nicht der Trizyklus **162** erhalten, sondern das Hetero-*Diels-Alder*-Produkt **164** aus einer Reaktion des Carbonyls und des Diens.



Schema 4.6: Fe-katalysierte Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion.

Dabei agiert der kationische Fe-Komplex **18e** als *Lewis*-Säure und aktiviert die Aldehydfunktionalität für die *Diels-Alder*-Reaktion mit Isopren. Dichlormethan als Lösungsmittel hatte sich schon in den oben genannten Eisenkatalysen mit **18e** als Solvens der Wahl bewiesen.^[118,120] Mit dem von *Cao* und *You* verwendeten 1,4-Dioxan konnte hingegen kein Umsatz zu einem definierten Reaktionsprodukt beobachtet werden. Im Anschluss daran wurden erste Reaktionen im Hinblick auf eine Optimierung des Reaktionspfades zum *Diels-Alder*-Produkt **164** unternommen (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Erste Optimierungsarbeiten für eine Fe-katalysierte Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion an **159**.



Eintrag ^[a]	Reagenz	164 /° ^[b]	159 /° ^[b]
1 ^[c]	[Fe(CO)(NO)(PPh ₃) ₂][BF ₄] 18e	44	16
2	[<i>n</i> -Bu ₄ N][Fe(CO) ₃ (NO)] 27	0	27
3	FeH(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 18a	0	33
4	Fe(CO)(NO)(PPh ₃)(η^3 -allyl) 142	0	76
5	[Ph ₃ C][BF ₄]	38	14
6	PPh ₃	0	53
7	[<i>n</i> -Bu ₄ N][BF ₄]	0	80
8	HBF ₄ ·OEt ₂	0	8
9	-	0	78

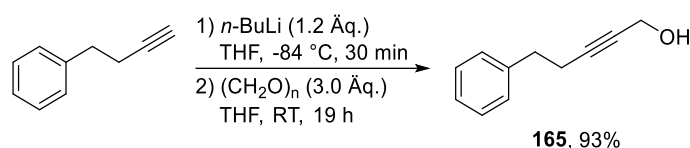
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute bestimmt per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als interner Standard. [c] Isolierte Ausbeute.

Dabei zeigte sich, dass von den weiteren getesteten Eisenkomplexen keiner in der Lage war, die Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion zu katalysieren (Tabelle 4.2, Einträge 1 bis 4). Da weder anionische (Eintrag 2) noch neutrale (Einträge 3 und 4) Komplexe Produktbildung ermöglichen, bedeutet, dass eine kationische Aktivierung des Carbonyls vorliegt. Da auch Trityliumsalze^[123] eine ähnliche Ausbeute wie der Eisenkomplex **18e** ermöglichen, wird dieser Sachverhalt nochmals verdeutlicht. In Kontrollreaktionen mit freiem Phosphanliganden, Gegenionen, einer *Brønstedt*-Säure bzw. in Abwesenheit von jeglichem Reagenz konnte kein Umsatz zum Produkt beobachtet werden.

Aus Mangel an Zeit konnte die Optimierung dieser Reaktion leider nicht fortgesetzt werden. Diese Arbeiten und die Untersuchung der Anwendungsbreite der Reaktion auch im Vergleich zu bereits etablierten Katalysen sollen in der Zukunft fortgesetzt werden.

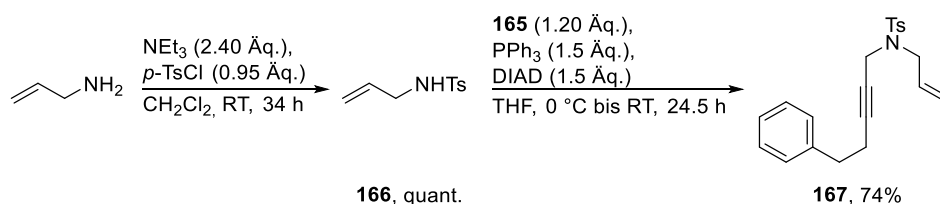
5 Eisenkatalysierte borylierende Zyklisierung von 1,6-Eninen

Als Weiterentwicklung der Fe-katalysierten Alkinhydroborierung sollte im Anschluss untersucht werden, ob die intermediäre Vinyleisenspezies auch mit weiteren funktionellen Gruppen im Molekül reagieren kann und somit etwa reduktive Zyklisierungen unter Einbau eines Bormotivs möglich sind. Wie in der Einleitung dargelegt, sind dahingehend einige Vorarbeiten in der Literatur bekannt. Damit lag die Verwendung eines Enins als Substrat nahe. Da in der Literatur bisher hauptsächlich Arylenine umgesetzt wurden, sollte der Fokus zusätzlich auch auf einer effizienten Transformation von alkylsubstituierten Eninen liegen. Als Testsubstrat wurde das Enin **167** gewählt, da es zunächst keinen elektronischen Bias aufweist und über die beiden Arylringe im Gerüst eine Reaktionsverfolgung per Dünnschichtchromatographie auch ohne Anfärbereagenz nur durch Fluoreszenzlöschung möglich macht. Die Synthese des Testsubstrats **167** begann ausgehend von 4-Phenylbutin und nach Deprotonierung und Abfangen des Lithiumacetylids mit Formaldehyd wurde der Propargylalkohol **165** in sehr guter Ausbeute erhalten (Schema 5.1).



Schema 5.1: Synthese des Propargylalkohols **165**.

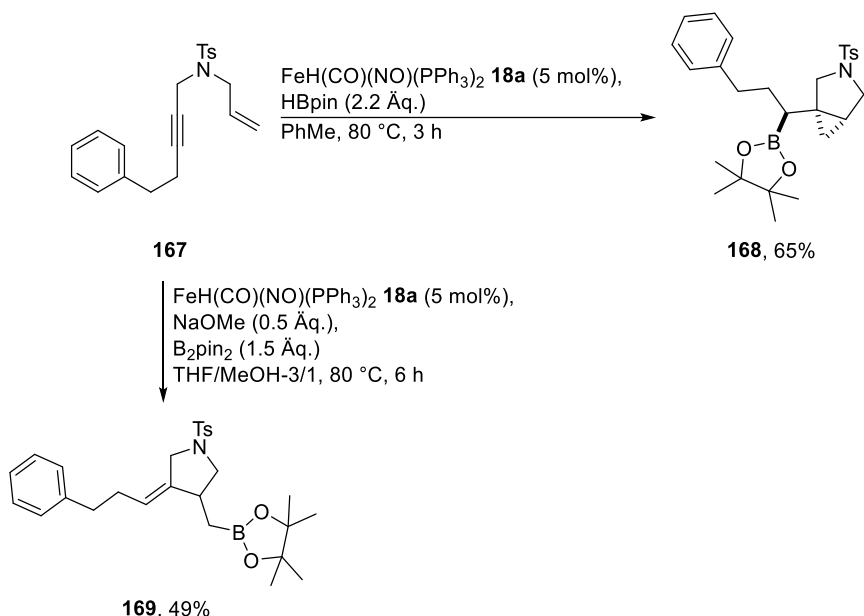
Anschließend wurde Allylamin in quantitativer Ausbeute mit einer Tosylschutzgruppe versehen (Schema 5.2). Das Tosylmotiv dient dabei nicht primär als Schutzgruppe zur Maskierung eines freien Amins, sondern erlaubt vielmehr die Verknüpfung mit dem zuvor synthetisierten Propargylalkohol **165** über eine *Mitsunobu*-Reaktion^[124] zum Erhalt des gewünschten Enins **167** (Schema 5.2).



Schema 5.2: Darstellung des 1,6-Enins **167**.

Nach erfolgreicher Fertigstellung der Substratsynthese wurde **167** unter den im Abschnitt 3 beschriebenen Hydroborierungsbedingungen umgesetzt. Dabei zeigte sich die Verbindung **167** als valides Ausgangsmaterial sowohl unter den HBpin- (Methode A) als auch den B₂pin₂-Bedingungen (Methode B) (Schema 5.3). Erfreulicherweise wurde dabei mit HBpin als

Borquelle des Azabicyclo[3.1.0]hexan **168** als Hauptprodukt in bereits guter Ausbeute erhalten.



Schema 5.3: Fe-katalysierte zyklisierende Borylierung des 1,6-Enins **167** mit HBpin und B₂pin₂ als Borquellen.

Diese Substanzklasse wurde bisher lediglich an zwei Beispielen beschrieben, welche als Nebenprodukte in einer Palladiumkatalyse auftraten.^[61] Das Bicyclohexanprodukt wurde dabei als racemisches Gemisch erhalten, aber lag diastereomerenrein vor. Stellvertretend ist in Schema 5.3 eines der beiden Enantiomere abgebildet, die Relativkonfiguration konnte durch R\u00f6ntgenstrukturanalyse belegt werden (siehe Abbildung 5.1). Mit B₂pin₂ als Borquelle wurde die selektive Bildung des Homoallylboronats **169** beobachtet. Analog zu der invertierten Regioselektivit\u00e4t bei den einfachen unsymmetrischen internen Alkinen trat somit auch hier eine borquellenabh\u00e4ngige Produktselektivit\u00e4t auf. Das belegt erneut, dass je nach verwendeter Borquelle unterschiedliche Reaktionsmechanismen ablaufen m\u00fcssen. Kontrollreaktionen f\u00fcr beide Reaktionsbedingungen waren vollst\u00e4ndig negativ. Sowohl in Anwesenheit von freiem Triphenylphosphan als auch ohne jedes Additiv trat keine Produktbildung auf, eine nichtkatalysierte Hintergrundreaktion kann demnach f\u00fcr beide Reaktionspfade ausgeschlossen werden.

Zus\u00e4tzlich zu den abgebildeten Hauptprodukten traten auch noch einige Nebenprodukte in der Reaktion auf, welche aus einem weiteren Zyklisierungspfad sowie einfacher Hydroborierung der Dreifachbindung entstanden. Letztere lagen dabei wiederum als Gemisch aus Regioisomeren vor. Auf diese wird bei den Reaktionsoptimierungen eingegangen.

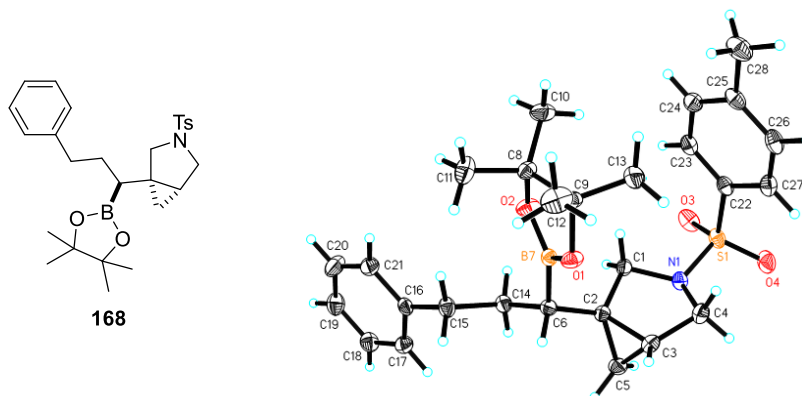
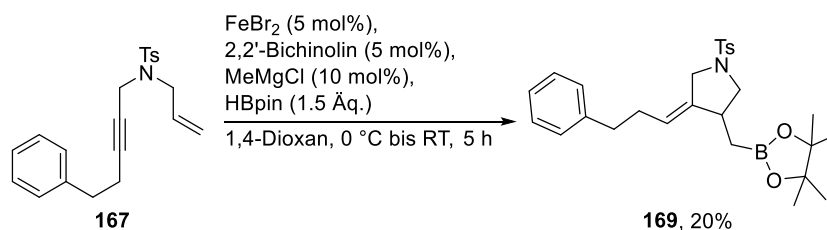


Abbildung 5.1: Nachweis von Struktur und Relativkonfiguration für Bicyclohexan **168** mittels Röntgenstrukturanalyse.

Die Bildung von ähnlichen Homoallylboronaten wie **169** über eine Eisenkatalyse wurde bereits von *Cárdenas* beschrieben, allerdings lediglich für Aryl-1,6-ene.^[59] Um zu testen, ob auch Alkylenine mit seinen Reaktionsbedingungen kompatibel sind, wurde **167** den entsprechenden Katalysebedingungen unterworfen (Schema 5.4).



Schema 5.4: Reaktion des Enins **167** unter den Bedingungen nach *Cárdenas et al.*

Dabei wurde das Homoallylboronat **169** bei vollständigem Umsatz nur in sehr geringer Ausbeute isoliert. Weitere Nebenprodukte konnten nicht beobachtet werden. Zudem stellten die Reaktionsbedingungen an sich Probleme dar. Eisen(II)-bromid wurde in 1,4-Dioxan zunächst von dem Bichinolinliganden koordiniert, die Aktivierung wurde anschließend durch Zugabe von Methylmagnesiumbromid bei 0 °C durchgeführt. Das Eninsubstrat und Pinacolboran sollten ebenfalls bei 0 °C zugegeben werden, die eigentliche Reaktion wurde danach bei Raumtemperatur durchgeführt. Problematisch war hierbei, dass bei 0 °C Dioxan bereits als Feststoff vorliegt und somit die Aktivierung durch nachträgliche Zugabe des Grignardreagenzes erschwert wird. Außerdem liegen unter diesen Bedingungen auch beträchtliche Konzentrationsschwankungen vor.

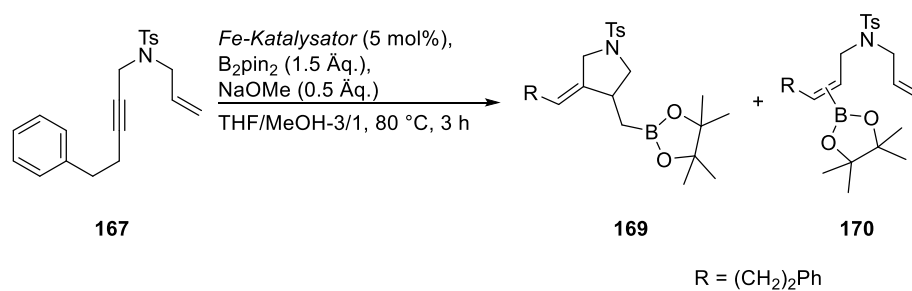
Im Folgenden wird nun die Optimierung beider Reaktionsbedingungen mit dem Enin **167** als Testsubstrat beschrieben. Dabei wird zunächst mit B_2pin_2 als Borquelle begonnen und anschließend die Optimierung der Reaktion mit HBpin vorgestellt.

5.1 Optimierung der borylierenden Zyklisierung mit B_2pin_2 als Borquelle

Im Zuge der Optimierungsarbeiten wurden zu Beginn verschiedene Eisenkatalysatoren getestet (Tabelle 5.1). Einige dieser Eisenkatalysatoren, wie **27**, waren bereits im Arbeitskreis vorrätig. Andere dagegen (**18g-m**) wurden von *Franziska Ullwer* während ihrer Masterarbeit bzw. ihrer Promotion dargestellt.^[125,126] Die Synthese der Komplexe **18n-p** wird aus Konsistenzgründen zu einem späteren Zeitpunkt erläutert.

Bei der Evaluierung unterschiedlicher Eisenkomplexe zeigte sich, dass der Standardkomplex $FeH(CO)(NO)(PPh_3)_2$ **18a** das beste Ergebnis erbrachte (Tabelle 5.1, Eintrag 1). Verschiedene bidentate Liganden führten teilweise zu unvollständigem Umsatz nach dreistündiger Reaktionszeit, wobei das Homoallylboronat **169** lediglich als Nebenprodukt gebildet wurde (Tabelle 5.1, Einträge 2 bis 5, 14). Mit dppf als Ligand (Eintrag 5) wurden lediglich Spuren (Sp.) des gewünschten Produkts beobachtet. In diesem Zusammenhang sind Spuren definiert als Auftreten der NMR-Signale der Verbindung im Spektrum, aber mit einer solch geringen Intensität, dass eine Integration keine belastbaren Ergebnisse liefert. Dies wird im Folgenden so beibehalten. Anionische und ungesättigte sowie gesättigte kationische Eisenkomplexe liefern neben ebenfalls unvollständigem Umsatz des Edukts **167** lediglich Hydroborierungsprodukte der C-C-Dreifachbindung (Tabelle 5.1, Einträge 6, 7, 15, 16). Auf die Angabe der Regioisomerenverteilung der Alkinhydroborierungsnebenprodukte wird im Folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Weitere homo- und heteroleptische Eisenhydridkomplexe ergeben je nach Substitutionsart des Liganden leicht unterschiedliche Ergebnisse (Tabelle 5.1, Einträge 8 bis 13). Erwartungsgemäß nähern sich die Resultate denen für **18a** an, je mehr Arylringe im zweiten Liganden vorliegen (vergleiche Einträge 1, 8 und 9). Der elektronische Einfluss des Liganden ist vernachlässigbar, auch sehr elektronenreiche Liganden (Einträge 10 und 11) ergeben keine Verbesserung der erhaltenen Ausbeute. Ein neutraler Fe-Br-Komplex führt lediglich zu sehr geringer Menge an Produkt **169** (Tabelle 5.1, Eintrag 17). Letztlich zeigt sich, dass für das Auftreten größerer Mengen an Produkt ein Eisenhydridkomplex notwendig ist, was erneut auf eine Art Hydroferrierungsmechanismus mit B_2pin_2 als Borquelle hindeutet. Kontrollreaktionen mit freiem Liganden und ohne jegliches Additiv sind auch bei Verdopplung der Reaktionszeit negativ (Tabelle 5.1, Einträge 18 und 19). Auffällig ist dabei, dass ein Umsatz des Produktes stattfindet. Allerdings ließ sich keine definierte Verbindung beobachten. Daher ist davon auszugehen, dass das Substrat **167** bei der gewählten Temperatur im Lösungsmittel instabil ist und unproduktive Zersetzung stattfindet.

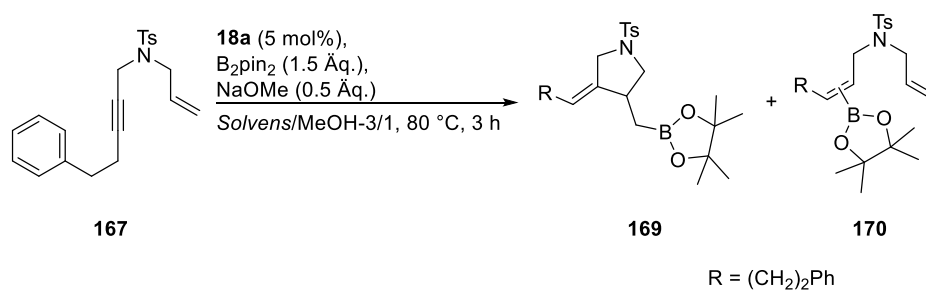
Tabelle 5.1: Variation des Eisenkatalysators.



Eintrag ^[a,b]	Katalysator	167/%	169/%	170/%
1	FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ 18a	0	45	0
2	FeH(CO)(NO)(dppe) 18b	19	0	44
3	FeH(CO)(NO)(dppp) 18c	6	0	71
4	FeH(CO)(NO)(dppf) 18d	10	Sp.	32
5	[Fe(CO)(NO)(PPh ₃) ₂][BF ₄] 18e	28	0	24
6	[<i>n</i> -Bu ₄ N][Fe(CO) ₃ (NO)] 27	35	0	19
7	FeH(CO)(NO)(dppb) 18f	0	13	48
8	FeH(CO)(NO)(PPh ₃)(PCy ₃) 18g	38	Sp.	8
9	FeH(CO)(NO)(PPh ₃)(PCy ₂ Ph) 18h	8	35	5
10	FeH(CO)(NO)(P-(<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄) ₃) ₂ 18i	0	30	Sp.
11	FeH(CO)(NO)(PPh ₃)(P-(<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄) ₃) 18j	0	32	Sp.
12	FeH(CO)(NO)(P- <i>p</i> -Tol ₃) ₂ 18k	0	33	0
13	FeH(CO)(NO)(PPh ₃)(P- <i>p</i> -Tol ₃) 18l	0	38	Sp.
14	FeH(CO)(NO)(dppbenz) 18m	30	0	35
15	[Fe(CO) ₂ (NO)(PCy ₃) ₂][BF ₄] 18n	17	Sp.	39
16	[Fe(CO) ₂ (NO)(P-(<i>n</i> -Bu) ₃) ₂][BF ₄] 18o	12	0	46
17	FeBr(CO) ₂ (NO)(P-(<i>n</i> -Bu) ₃) ₂ 18p	0	13	Sp.
18 ^[c]	PPh ₃ (10 mol%)	52	0	7
19 ^[c]	-	35	0	2

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. [c] Reaktionszeit: 6 Stunden.

Tabelle 5.2: Lösungsmiteleinfluss auf die Reaktion.

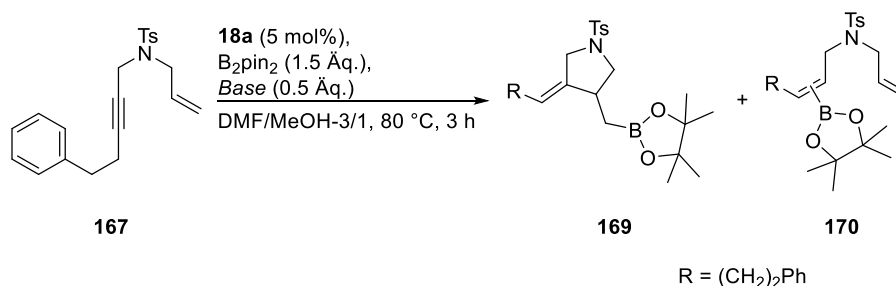


Eintrag ^[a,b]	Solvens	167 /%	169 /%	170 /%
1	THF (Standardbedingungen)	0	42	0
2	PhMe	0	20	12
3	MeCN	0	22	47
4	1,2-DCE	11	13	48
5	1,2-DCB	3	6	45
6	Diglyme	0	44	0
7	<i>N,N</i>-DMF	0	52 (51)	Sp.
8	DMSO	0	0	49
9	NEt ₃	0	8	17
10	1,4-Dioxan	0	35	Sp.
11	MeNO ₂ (nicht wasserfrei)	quant.	0	0
12	Benzol	0	31	12
13	<i>N,N</i> -DMAc	0	55	Sp.
14	MTBE	0	28	5
15	1,2-DME	0	41	4
16	EtOAc	0	40	12
17	THP	0	32	8
18	MeOH	6	32	10
19	<i>N,N</i> -DMF, PPh ₃ (10 mol%)	65	0	0
20	<i>N,N</i> -DMF, ohne 18a , ohne Ligand	78	0	0

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. Isolierte Ausbeute ist in Klammern angegeben.

Generell lässt sich sagen, dass der Umsatz des Startmaterials bei fast allen getesteten Lösungsmitteln annähernd vollständig ist (Tabelle 5.2). Einzige Ausnahme stellt Nitromethan dar, hier wurde das Edukt quantitativ zurückerhalten (Tabelle 5.2, Eintrag 11). Ebenso begünstigen fast alle Lösungsmittel die Bildung der regioisomeren Alkinhydroborierungsprodukte, wobei der Charakter des Lösungsmittels eine eher geringe Rolle spielt. Dipolar-aprotische Lösungsmittel führen zwar zu etwas höheren Ausbeuten, allerdings wurden für einige wesentlich bessere Resultate beobachtet (Tabelle 5.2, Einträge 1, 6, 7, 10, 13, 15, 16) wohingegen bei anderen wiederum geringe bis keine Produktbildung zu verzeichnen war (Einträge 3, 8 und 9). Die besten Resultate wurden mit Amidinen als Lösungsmitteln erzielt, so schnitten DMF und DMAc am besten ab (Tabelle 5.2, Einträge 7 und 13). Aufgrund des geringeren Siedepunkts und somit auch leichteren Entfernenbarkeit von DMF wurden die weiteren Optimierungsarbeiten mit diesem Lösungsmittel durchgeführt.

Tabelle 5.3: Test verschiedener Basen.



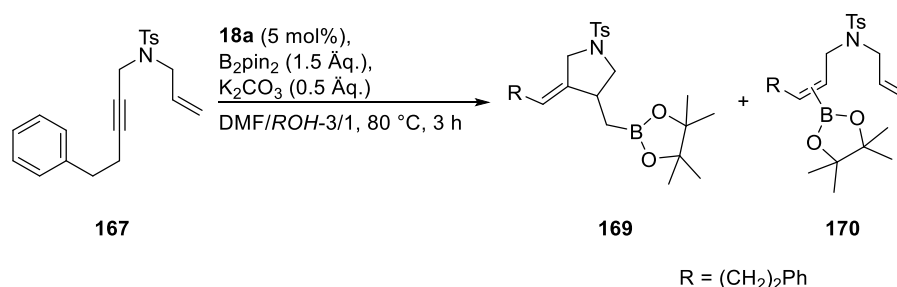
Eintrag ^[a,b]	Base	167 /%	169 /%	170 /%
1	NaOMe (Standardbedingungen)	0	51	Sp.
2	KO- <i>t</i> -Bu	0	46	Sp.
3	NEt ₃ (wasserfrei)	20	0	21
4	Cs ₂ CO ₃	5	57	Sp.
5	KOAc	50	0	14
6	KOSiMe ₃	0	48	4
7	Li ₂ CO ₃	6	12	15
8	Na ₂ CO ₃	8	45	16
9	K₂CO₃	0	55 (54)	0

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. Isolierte Ausbeute ist in Klammern angegeben.

Bei der Evaluierung verschiedener Basen für die Reaktion zeigte sich, dass Alkoxidbasen grundsätzlich ähnliche Reaktivitäten aufweisen (Tabelle 5.3, Einträge 1, 2 und 6). Dabei war

die Sterik unerheblich, sowohl lineare als auch tertiäre Alkoholate erbrachten identische Resultate. Die sollte im Wesentlichen darauf zurückzuführen sein, dass auch KOSiMe_3 und $\text{KO-}t\text{-Bu}$ das Cosolvens Methanol deprotonieren und letztlich in diesen Fällen ebenfalls Natriummethanolat vorliegt. Organische Basen wie Triethylamin und sehr schwache anorganische Basen sind nicht für die Reaktion geeignet (Tabelle 5.3, Einträge 3 und 5). Erfreulicherweise sind in Dimethylformamid auch einfache Carbonatbasen ausreichend, um eine effiziente Reaktion zu gewährleisten (Tabelle 5.3, Einträge 4, 7 bis 9). Dabei spielt die Ladungsdichte des Gegenions eine wesentliche Rolle, die beobachtete Ausbeute steigt hierbei von Lithium- über Natrium- zu Kaliumcarbonat an. Mit Caesiumcarbonat konnte keine weitere Verbesserung erzielt werden, daher wurden die weiteren Optimierungen mit Kaliumcarbonat fortgesetzt. Auch für die Carbonatbasen gilt, dass sie nicht direkt als Base wirken, sondern im Lösungsmittelgemisch DMF/MeOH durch Deprotonierung des Methanols ein Alkoxid erzeugen. Im Vergleich mit der direkten Zugabe von Alkoholaten vereinfacht die Kompatibilität der Carbonate das Protokoll deutlich, da diese bis auf Caesiumcarbonat wenig hygroskopisch sind und somit nicht auf strikten Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit geachtet werden muss.

Tabelle 5.4: Evaluierung verschiedener Protonenquellen.

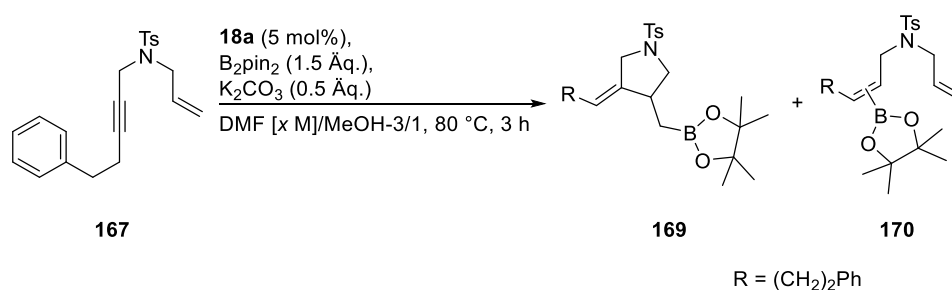


Eintrag ^[a,b]	Protonenquelle (12.33 eq.) ^[c]	167/%	169/%	170/%
1	MeOH (Standardbedingungen)	4	57	Sp.
2	<i>i</i> -PrOH	32	0	0
3	2,2,2-Trifluorethanol	40	0	Sp.
4	<i>t</i> -Amylalkohol	55	0	0
5	Kieselgel	59	0	0
6	Piperidiniumhydrochlorid	96	0	0

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per $^1\text{H-NMR}$ -Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. [c] Das Verhältnis *N,N*-DMF/MeOH-3/1 *v/v* entspricht 12.33 Äq. MeOH.

Für die Fe-katalysierte borylierende Zyklisierung von Eninen wurde ebenso wie für die einfache Hydroborierung von Alkinen der Einfluss der Protonenquelle auf die Reaktion untersucht (Tabelle 5.4). Dabei konnte ebenfalls eine starke Abhängigkeit des Substitutionsgrads des eingesetzten Alkohols beobachtet werden (Tabelle 5.4, Einträge 1 bis 4). Bereits ein sekundärer Alkohol wie *i*-Propanol (Eintrag 2) bringt die Reaktion zum Produkt vollständig zum Erliegen. Auch etwas acidere Alkohole wie Trifluorethanol (Eintrag 3), die unter den Reaktionsbedingungen einfacher deprotonierbar sein sollten, führten zu einem vollständigen Einbruch an Reaktivität. Kieselgel als ein heterogener Alkohol bzw. Silanol, war ebenfalls nicht kompatibel (Tabelle 5.4, Eintrag 5). Mit Piperidiniumhydrochlorid als Protonenquelle war überhaupt kein Umsatz des Edukts **167** festzustellen (Tabelle 5.4, Eintrag 6).

Tabelle 5.5: Einfluss verschiedener Konzentrationen über das primäre Lösungsmittel *N,N*-Dimethylformamid.



Eintrag ^[a,b]	Konzentration <i>c</i> / mol·l ⁻¹	167 /%	169 /%	170 /%
1	0.67 (Standardbedingungen)	4	58	Sp.
2	0.50	4	57	Sp.
3	0.25	6	57	Sp.
4	1.00	2	56	Sp.
5	1.25	Sp.	56	Sp.
6	1.50	Sp.	56	Sp.

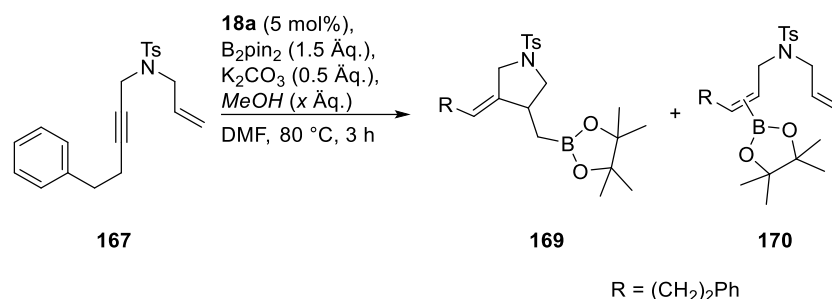
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt.

Die Lösungsmittelmenge hatte keinen Einfluss auf das Resultat der Reaktion (Tabelle 5.5), für sämtliche getesteten Konzentrationen wurden identische Ergebnisse erhalten. Daher wurde mit einer Konzentration von 1.5 mol/l weitergearbeitet, um Lösungsmittel und somit auch Abfälle einzusparen.

Die eingesetzte Menge an Methanol ließ sich wieder auf ein Verhältnis von DMF/MeOH-3/1 verringern (Tabelle 5.6, Eintrag 4). Bei Erhöhung der Äquivalente an Protonenquelle trat kei-

ne Verbesserung des Ergebnisses auf (Tabelle 5.6, Einträge 1 bis 3). Bei der Unterschreitung einer gewissen Grenze kam es dagegen zu einem starken Einbruch an Reaktivität (Einträge 5 und 6).

Tabelle 5.6: Einfluss der Methanolmenge auf die Reaktion.



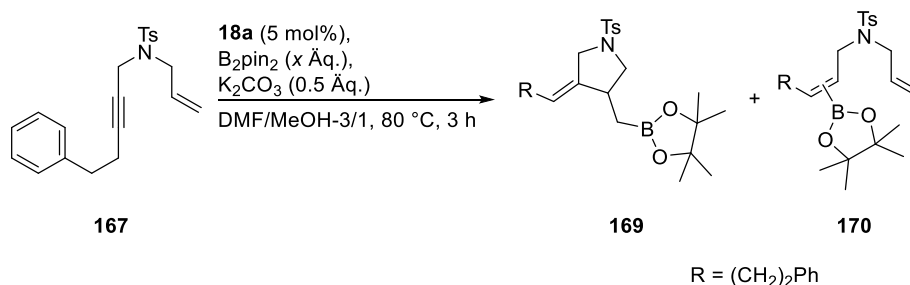
Eintrag ^[a,b]	Methanolmenge / Äq.	167 /%	169 /%	170 /%
1	12.33 (Standardbedingungen)	Sp.	55	Sp.
2	16.00	Sp.	55	Sp.
3	20.00	0	55	6
4	8.60^[c]	Sp.	55	Sp.
5	5.00	2	15	Sp.
6	2.00	8	Sp.	7

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per 1H -NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. [c] Entspricht bei einer Konzentration von $c_{DMF} = 1.5$ M wieder dem Verhältnis DMF/MeOH-3/1 v/v.

Die anfänglich gewählte Menge an der Borquelle B_2pin_2 erwies sich direkt als optimal (Tabelle 5.7). Bei einer Erhöhung über 1.5 Äq. hinaus wurde kein verbessertes Ergebnis in der Reaktion erzielt (Einträge 2 und 3). Wurde jedoch die Anzahl der Äquivalente unter die optimale Menge gesenkt, so konnte sofort ein verringerter Umsatz an Edukt **167** beobachtet werden (Tabelle 5.7, Eintrag 4). Bei einer weiteren Verringerung der eingesetzten Menge an Borquelle wurde dieser Effekt verstärkt und es wurde auch eine geringere Produktbildung verzeichnet. Interessanterweise stand die Menge an Borquelle jedoch mehr in Zusammenhang mit der Vollständigkeit des Umsatzes an Edukt als an der eigentlichen Ausbeute an Produkt **169** (vergleiche die Einträge 1 bis 6). Dies spricht für eine schnelle Reaktion zum gewünschten Produkt **169** bei gleichzeitigem Auftreten von Nebenreaktionen, die B_2pin_2 verbrauchen. Diese Nebenreaktionen scheinen ähnlich schnell zu sein, daher konnte die Ausbeute an Homoallylboronat **169** auch nicht über etwa 50% hinaus gesteigert werden. Es konnte allerdings im Rohgemisch nach der Aufarbeitung der Reaktion kein definiertes Ne-

benprodukt beobachtet werden. Entweder entsteht also eine Vielzahl an verschiedenen Nebenprodukten (Zersetzung) oder dieses geht während der Aufarbeitung verloren.

Tabelle 5.7: Variation der Äquivalente an Borquelle.



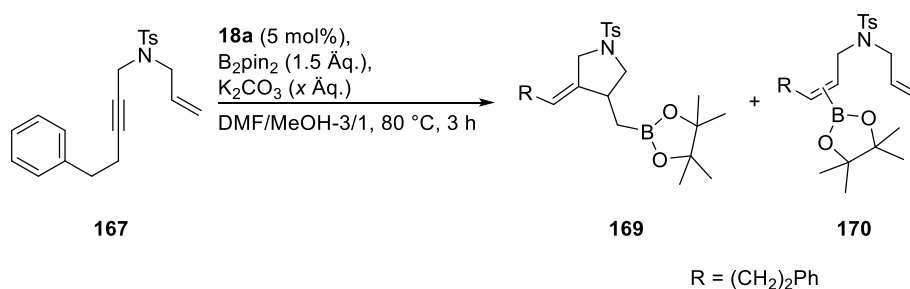
Eintrag ^[a,b]	B_2pin_2 / Äq.	167 /%	169 /%	170 /%
1	1.50 (Standardbedingungen)	2	53	Sp.
2	1.70	0	49	Sp.
3	2.00	0	52	0
4	1.30	6	52	Sp.
5	1.10	10	47	Sp.
6	1.00	15	41	Sp.

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per 1H -NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt.

Um unlösliche Katalysatorreste abzutrennen, bestand die Aufarbeitung in einer Filtration über Kieselgel. Bei der Bildung eines stark polaren oder sogar salzartigen Nebenprodukts sollte dieses nicht eluieren und somit auch nicht im Rohprodukt zu beobachten sein. Bei einer NMR-Analyse des Reaktionsgemisches vor der Aufreinigung konnte aber auch kein definiertes Nebenprodukt identifiziert werden.

Die anfänglich eingesetzte Menge an Base von 0.5 Äquivalenten erwies sich ebenfalls als optimal (Tabelle 5.8). Bei einer Erhöhung der Basenmenge darüber hinaus ließ sich eine leichte Abnahme der erzielten Ausbeute an Homoallylboronat **169** beobachten (Tabelle 5.8, Einträge 1 bis 4), wobei jedoch nicht mehr an Hydroborierungsprodukt gebildet wurde. Vermutlich führt eine Erhöhung der Menge an Base ebenfalls zu einer leichten Bevorzugung von Nebenreaktionen, die sich in der verringerten Ausbeute von **169** bemerkbar macht. Eine Verringerung der Basenmenge unter die optimalen 0.5 Äquivalente resultierte in einer verstärkten Bildung von Alkinhydroborierungsnebenprodukt (Tabelle 5.8, Einträge 5 und 6). Offenbar ist die Base notwendig zur Erzeugung eines Intermediats, welches für die gewünschte Zyklisierung nötig ist bzw. die Base nimmt selbst als solche an der Zyklisierungsreaktion teil.

Tabelle 5.8: Variation der eingesetzten Äquivalente an Base.



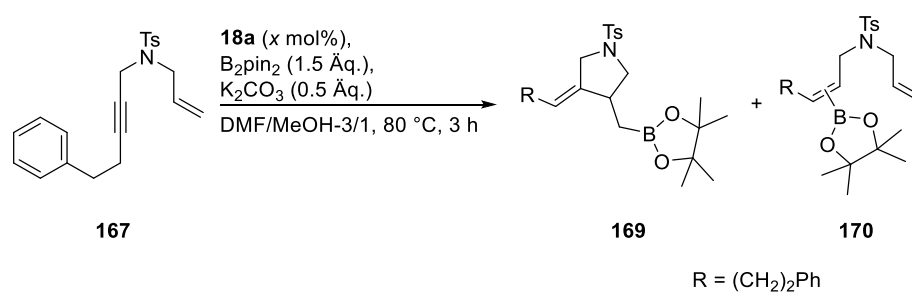
Eintrag ^[a,b]	Basenmenge / Äq.	167/%	169/%	170/%
1	0.50 (Standardbedingungen)	Sp.	57	Sp.
2	0.70	Sp.	53	Sp.
3	1.00	Sp.	54	Sp.
4	1.20	0	49	0
5	0.20	0	46	11
6	0.05	0	38	25

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt.

Wird daher die Basenmenge zu stark verringert, ist die konkurrierende Alkinhydroborierung der bevorzugte Reaktionspfad. Das spricht dafür, dass das Intermediat, das vermutlich aus einer anfänglichen Hydroferrierung des Alkins hervorgeht, zunächst schnell gebildet wird. Die anschließende Zyklisierung ist dagegen langsamer und wenn nicht genügend Base vorhanden ist, wird bevorzugt ohne vorherige Zyklisierung boryliert und der Alkinhydroborierungspfad dominiert.

Für die Reaktion erwies sich eine Katalysatorladung von 5 mol% als ideal (Tabelle 5.9). Eine Erhöhung darüber hinaus erbrachte kein besseres Ergebnis (Tabelle 5.9, Eintrag 2). Schon bei einer Halbierung der Katalysatorladung auf 2.5 mol% traten Ausbeuteverluste am gewünschten Produkt **169** auf (Tabelle 5.9, Eintrag 3) und bei einer weiteren Verringerung der Menge an Katalysator kam die Reaktion vollständig zum Erliegen (Einträge 4 und 5). Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit von drei auf 24 Stunden hatte darauf keinen Einfluss. Dies legt nahe, dass sich der Katalysator bzw. ein Derivat davon unter den Reaktionsbedingungen zersetzt und für weitere Katalysezyklen nicht mehr zur Verfügung steht. Alternativ könnte auch eine Produktinhibierung des Katalysators vorliegen, bei der ab einer gewissen Konzentration an Produkt ein Komplex entsteht, der nicht mehr dazu in der Lage ist, die Reaktion voranzutreiben.

Tabelle 5.9: Ermittlung der optimalen Katalysatorladung.



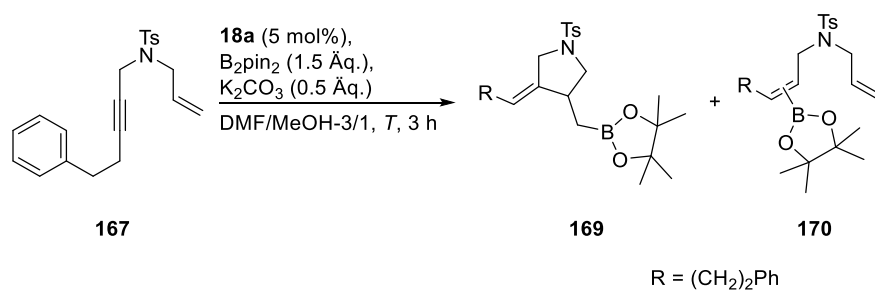
Eintrag ^[a,b]	Katalysatorladung / mol%	167/%	169/%	170/%
1	5.0 (Standardbedingungen)	Sp.	57	Sp.
2	10.0	0	57	Sp.
3 ^[c]	2.5	12	40	Sp.
4 ^[c]	1.0	24	0	Sp.
5 ^[c]	0.5	25	0	Sp.

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Ma\u00dfstab durchgef\u00fchrt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 \u00c4q.) als internem Standard bestimmt. [c] Reaktionszeit: 24 Stunden.

Dieser Befund steht in Kontrast zu der Alkinhydroborierung aus Abschnitt 3, bei der in der Kombination mit B₂pin₂ (Methode B) eine sehr geringe Katalysatorladung von nur 0.5 mol% f\u00fcr eine effiziente Transformation ausreichte.

Bei der Evaluierung des Einflusses der Reaktionstemperatur wurde f\u00fcr diese eine untere Schranke von 80 \u00b0C bestimmt (Tabelle 5.10). Eine Erh\u00f6hung der Temperatur ergab keine h\u00f6here Ausbeute am gew\u00fcnschten Reaktionsprodukt **169** (Tabelle 5.10, Eintr\u00e4ge 2 und 3). F\u00fcr Temperaturen unterhalb von 80 \u00b0C wurde zum einen das Ausgangsmaterial **167** nicht mehr vollst\u00e4ndig umgesetzt und zum anderen traten Ausbeuteverluste auf. Dies steht im Einklang mit den Resultaten f\u00fcr die einfache Alkinhydroborierung, auch bei dieser Reaktion war eine effiziente Reaktion unterhalb von 80 \u00b0C nicht mehr m\u00f6glich. Interessanterweise sind die relativen Ausbeuteverluste durch Temperaturerniedrigung bei der borylierenden Zyklisierung um ein Wesentliches geringer als bei der Alkinhydroborierung. Dies spricht daf\u00fcr, dass nicht die Bildung des aktiven Komplexes bzw. der Additionsschritt an die Dreifachbindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, sondern vielmehr der letzte Mikroreaktionsschritt zur Generierung des Produktes.

Tabelle 5.10: Variation der Reaktionstemperatur.

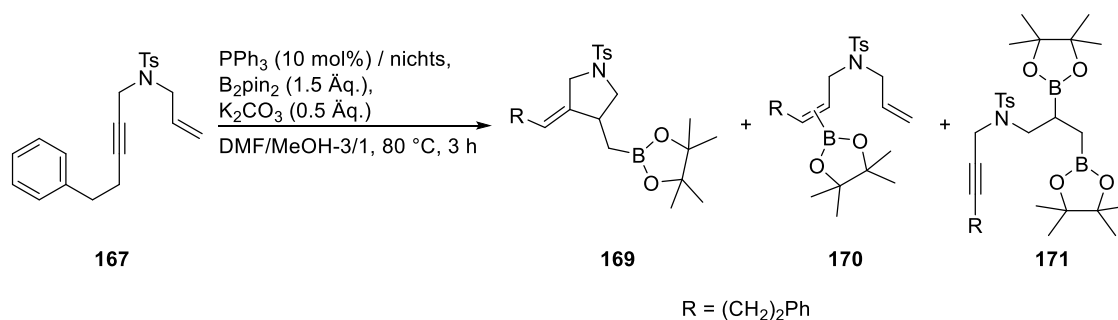


Eintrag ^[a,b]	Temperatur <i>T</i> / °C	167/%	169/%	170/%
1	80 (Standardbedingungen)	Sp.	56	Sp.
2	100	Sp.	56	Sp.
3	140	Sp.	58	Sp.
4 ^[c]	60	5	46	Sp.
5 ^[c]	40	10	37	Sp.

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Ma\u00dfstab durchgef\u00fchrt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 \u00c4q.) als internem Standard bestimmt. [c] Reaktionszeit: 24 Stunden.

Zuletzt wurde noch \u00fcberpr\u00fcft, ob die entsprechenden Kontrollreaktionen nur mit freiem Liganden bzw. ohne jegliches Additiv, negativ sind (Tabelle 5.11). F\u00fcr beide Kontrollreaktionen war keine Bildung des Homoallylboronats **169** zu beobachten. Stattdessen wurde das Produkt **171** als Hauptprodukt der Kontrollreaktionen isoliert. Dieses Produkt entstand durch die basenkatalysierte Diborierung der Doppelbindung unter den Reaktionsbedingungen.

Tabelle 5.11: Kontrollreaktionen auf den finalen Reaktionsbedingungen.



Eintrag ^[a,b]	Reaktionsbedingungen	167/%	169/%	170/%	171/%
1	PPh ₃ (10 mol%)	38	0	0	26
2	-	42	0	9	26 (15)

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Ma\u00dfstab durchgef\u00fchrt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 \u00c4q.) als internem Standard bestimmt. Isolierte Ausbeute ist in Klammern angegeben.

Dieser Reaktionspfad ist bekannt und in der Literatur beschrieben.^[127] In den vorherigen Optimierungen in Anwesenheit des Eisenkatalysators wurde **171** nicht beobachtet. Zusätzlich dazu konnte nach einer Aufreinigung an der HPLC auch die Verbindung **172** als weiteres Nebenprodukt isoliert werden, allerdings in einer äußerst geringen Ausbeute von 0.8% (Abbildung 5.2).

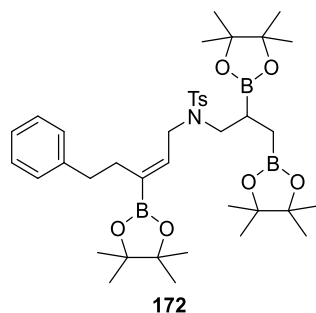
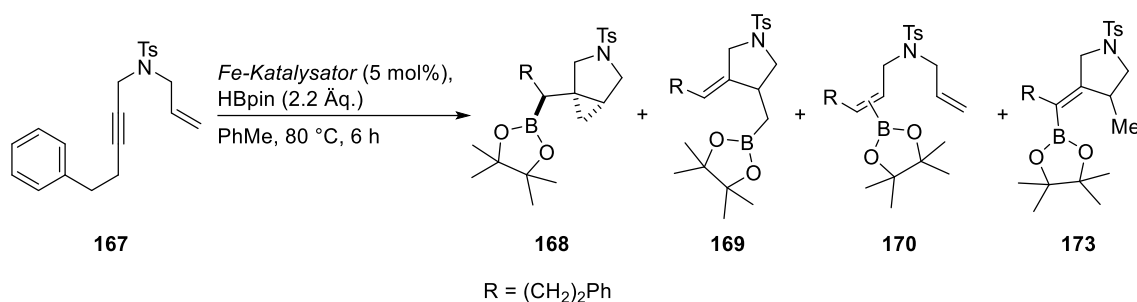


Abbildung 5.2: Triboryliertes Nebenprodukt **172** aus den Kontrollreaktionen.

5.2 Optimierung der Reaktion mit HBpin als Borquelle

Analog zu den bisherigen Reaktionsoptimierungen wurde auch hier zunächst der Einfluss verschiedener Eisenkomplexe auf die Reaktion untersucht (Tabelle 5.12). In der Reaktion mit HBpin traten neben dem erwünschten Hauptprodukt **168** auch weitere Nebenprodukte auf. Darunter war das Homoallylboronat **169**, die regioisomeren Hydroborierungsprodukte **170** sowie für einige Katalysatoren auch das *exo*-Methyl-Zyklisierungsprodukt **173**. Dieses stellt das Produkt eines dritten Selektivitätspfades dar, die Studien zur Synthese der Komplexes **18n** und **18o**, welche dieses Produkt selektiv bilden, werden aus Konsistenzgründen später vorgestellt, hier aber der Übersicht wegen präsentiert.

Tabelle 5.12: Evaluierung verschiedener Eisenkomplexe.



Eintrag ^[a,b]	Katalysator	167 /%	168 /%	169 /%	170 /%	173 /%
1	FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ 18a	0	69	0	6	5
2	FeH(CO)(NO)(dppe) 18b	7	3	0	1	0
3	FeH(CO)(NO)(dppp) 18c	54	39	0	19	8

4	FeH(CO)(NO)(dppf) 18d	6	32	0	20	3
5	[(<i>n</i> -Bu) ₄ N][Fe(CO) ₃ (NO)] 27	0	0	0	33	6
6	[Fe(CO)(NO)(PPh ₃) ₂][BF ₄] 18e	0	23	0	0	3
7	FeH(CO)(NO)(PPh ₃)(PCy ₃) 18g	0	37 (30)	0	0	59 (57)
8	FeH(CO)(NO)(PPh ₃)(PCy ₂ Ph) 18h	0	57	0	0	32
9	FeH(CO)(NO)(P-(<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄) ₃) ₂ 18i	0	62	0	0	14
10	FeH(CO)(NO)(PPh ₃)(P-(<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄) ₃) 18j	0	65	0	0	12
11	FeH(CO)(NO)(P- <i>p</i> -Tol ₃) ₂ 18k	0	69	0	0	14
12	FeH(CO)(NO)(PPh ₃)(P- <i>p</i> -Tol ₃) 18l	0	69	0	0	11
13	FeH(CO)(NO)(dppbenz) 18m	82	0	0	0	0
14	Fe(CO) ₃ (PCy ₃) ₂ 174	75	0	0	20	0
15 ^[c]	[Fe(CO) ₂ (NO)(PCy ₃) ₂][BF ₄] 18n	0	9	0	0	88
16	[Fe(CO) ₂ (NO)(P-(<i>n</i> -Bu) ₃) ₂][BF ₄] 18o	21	8	0	0	57
17	FeBr(CO) ₂ (NO)(P-(<i>n</i> -Bu) ₃) ₂ 18p	94	0	0	0	0
18	PPh ₃ (5 mol%)	quant.	0	0	0	0
19	-	quant.	0	0	0	0

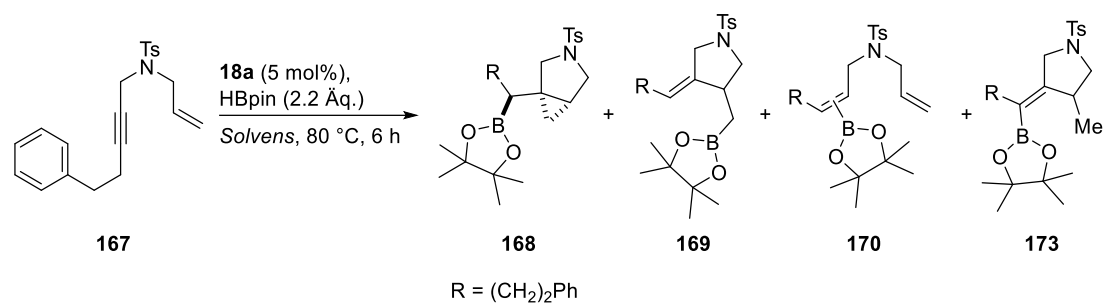
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. Isolierte Ausbeute ist in Klammern angegeben. [c] Reaktionszeit: 18 Stunden.

Mit dem Eisenhydridkatalysator FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** konnte erneut das beste Ergebnis von allen getesteten Komplexen erzielt werden (Tabelle 5.12, Eintrag 1). Für die Eisenkomplexe mit bidentaten Liganden ergab sich das gleiche Bild wie schon in der Zyklisierungsreaktion mit B₂pin₂, auch hier entstand hauptsächlich Alkinhydroborierungsprodukt in unterschiedlichen Mengen (Tabelle 5.12, Einträge 2 bis 4). Auffällig ist dabei der dppe-Komplex **18b**, hier war der Umsatz des Startmaterials **167** fast vollständig, dabei konnte aber die Bildung eines definierten Produktes über die in der Tabelle aufgeführten hinaus nicht beobachtet werden. Mit dem anionischen Komplex **27** entstand ebenfalls nur Alkinhydroborierungsprodukt (Tabelle 5.12, Eintrag 5), der kationische Komplex **18e** war aber in der Lage, geringe Mengen des erwünschten bicyklischen Hauptprodukts zu erzeugen (Eintrag 6). Für die von *Franziska Ullwer* dargestellten Komplexe **18g-m** wurde hauptsächlich das ge-

wünschte Zyklisierungsprodukt erhalten (Tabelle 5.12, Einträge 7 bis 13). Auffällig war dabei, dass bei einigen dieser Komplexe auch größere Mengen an *exo*-Methyl-Produkt **173** entstanden, im Fall des Komplexes $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{PCy}_3)$ **18g** war dieses sogar das Hauptprodukt der Reaktion. Ein Vergleich der Ligandenmotive dieser Komplexe ergab, dass je mehr Elektronendichte vom Liganden zum Komplexzentrum verschoben wurde, desto mehr *exo*-Methyl-Produkt **173** erhalten wurde. Hierfür spielen elektronenreiche Substituenten am Arylteil der Liganden lediglich eine untergeordnete Rolle, vielmehr hängt die Ausbeute an **173** davon ab, wie hoch der Anteil der Alkylphosphanliganden am Komplex ist. Dies ist insbesondere ersichtlich im Vergleich der Einträge 7 und 8. Bei den Komplexen dieser Tabelleneinträge ist der Unterschied netto die Substitution eines Cyclohexyl- in Eintrag 7 für einen Phenylring in Eintrag 8. Die Ausbeute an **173** halbiert sich dabei durch Einführen eines zusätzlichen Phenylrings. Dieser Unterschied ist recht drastisch und hängt vermutlich damit zusammen, dass Alkylphosphane im Gegensatz zu Arylphosphanen einerseits bessere σ -Donoren sind und andererseits keine Rückbindung mehr ermöglichen, was den Komplex insgesamt sehr viel elektronenreicher macht. Daher wurde versucht, *Bis*(alkylphosphan)derivate der Eisenhydridkomplexe darzustellen (siehe Abschnitt 5.6). Tatsächlich waren bereits die gesättigten kationischen *Fe-bis*(alkylphosphan)-Komplexe **18n** und **18o** in der Lage, das *exo*-Methyl-Produkt in sowohl hoher Ausbeute als auch hoher Selektivität zu erzeugen (Tabelle 5.12, Einträge 15 und 16). Kontrollreaktionen mit Triphenylphosphan bzw. ohne Additiv waren beide negativ, das Bicyclohexan **168** entsteht also definitiv in einer eisenkatalysierten Reaktion und nicht durch eine Hintergrundreaktion (Tabelle 5.12, Einträge 18 und 19).

Eine Evaluierung verschiedener Lösungsmittel ergab, dass grundsätzlich sehr viele Reaktionsmedien toleriert werden (Tabelle 5.13). Bis auf Nitromethan (Tabelle 5.13, Eintrag 11) wurde das Katalysesubstrat **167** in allen Lösungsmitteln vollständig umgesetzt. Die Inkompatibilität von Nitromethan kann hier darauf zurückgeführt werden, dass Nitrogruppen unter den Reaktionsbedingungen angegriffen werden, dies konnte schon in der Fe-katalysierten Alkinhydroborierung gezeigt werden (vergleiche Tabelle 3.19, **115**). Sowohl polare als auch unpolare Lösungsmittel stellen adäquate Reaktionsmedien dar. Hervorzuheben sind sowohl Acetonitril und Benzonitril (Tabelle 5.13, Einträge 2 und 14), in diesen Solventien wurde die größte Produktbildung bei gleichzeitiger Unterdrückung aller Nebenprodukte der Reaktion beobachtet. Unter den in der Tabelle aufgeführten Reaktionsbedingungen war überdies eine Absolutierung des Lösungsmittels nicht zwingend notwendig (siehe Eintrag 14). Da ein Überschuss an Pinacolboran vorliegt, werden Wasserspuren hydrolytisch beseitigt. Alle weiteren Optimierungen wurden in Acetonitril fortgeführt, da sich dessen Siedepunkt deutlich günstiger zur Entfernung des Lösungsmittels eignet.

Tabelle 5.13: Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktion.



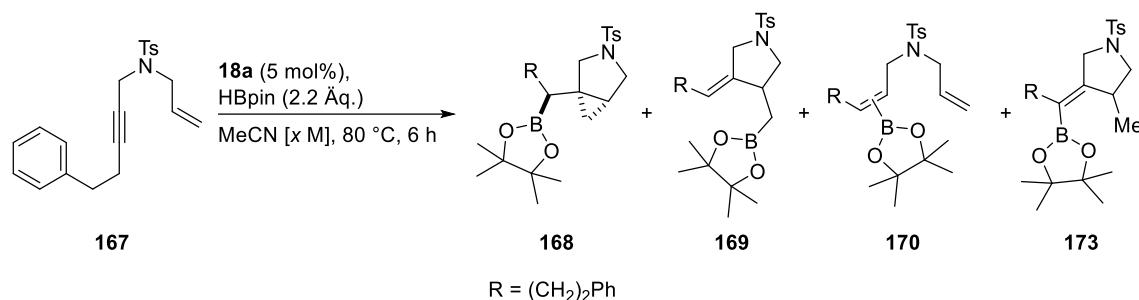
Eintrag ^[a,b]	Solvens	167 /%	168 /%	169 /%	170 /%	173 /%
1	PhMe (Standardbedingungen)	0	70	0	Sp.	10
2	MeCN	0	86 (85)	Sp.	Sp.	Sp.
3	THF	0	75	Sp.	Sp.	Sp.
4	1,2-DCE	0	42	0	23	7
5	1,2-DCB	0	63	Sp.	Sp.	10
6	1,2-DME	0	64	Sp.	Sp.	7
7	<i>N,N</i> -DMF	0	78	Sp.	Sp.	Sp.
8	DMSO	0	54	Sp.	Sp.	Sp.
9	NEt ₃	0	73	Sp.	Sp.	9
10	1,4-Dioxan	0	68	Sp.	Sp.	14
11	MeNO ₂ (nicht wasserfrei)	63	0	0	0	0
12	Benzol	0	67	Sp.	Sp.	12
13	Pyridin	0	8	Sp.	20	Sp.
14	PhCN (nicht wasserfrei)	0	85	Sp.	Sp.	Sp.
15	EtOAc	0	74	Sp.	Sp.	9
16	THP	0	69	Sp.	Sp.	11

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. Isolierte Ausbeute ist in Klammern angegeben.

Anzumerken ist, dass der Katalysator in Acetonitril auch bei 80 °C als Suspension vorlag, jedoch hatte dies keinen Einfluss auf die Reaktivität. Dieser Sachverhalt war vielversprechend in Hinblick auf eine deutliche Reduktion der Katalysatorladung zu einem späteren Zeitpunkt.

Wurde die Katalyse in unterschiedlicher Konzentration der Reaktanden durchgeführt, zeigte sich zunächst keine Konzentrationsabhängigkeit des Ergebnisses (Tabelle 5.14). Konzentrationen zwischen 0.25 M und 1.50 M erbrachten identische Ergebnisse. Daher wurde die anfängliche Konzentration von 0.75 M beibehalten, da dies ein Kompromiss aus guter Löslichkeit des Eduktes bei gleichzeitiger Minimierung der Lösungsmittelmenge darstellte.

Tabelle 5.14: Variation der Konzentration.



Eintrag ^[a,b]	Konzentration c / mol·l ⁻¹	167/%	168/%	169/%	170/%	173/%
1	0.75 (Standardbedingungen)	0	88	Sp.	Sp.	Sp.
2	1.00	0	86	Sp.	Sp.	Sp.
3	1.25	0	86	Sp.	Sp.	Sp.
4	1.50	0	88	Sp.	Sp.	Sp.
5	0.50	0	84	Sp.	Sp.	Sp.
6	0.25	0	85	Sp.	Sp.	Sp.

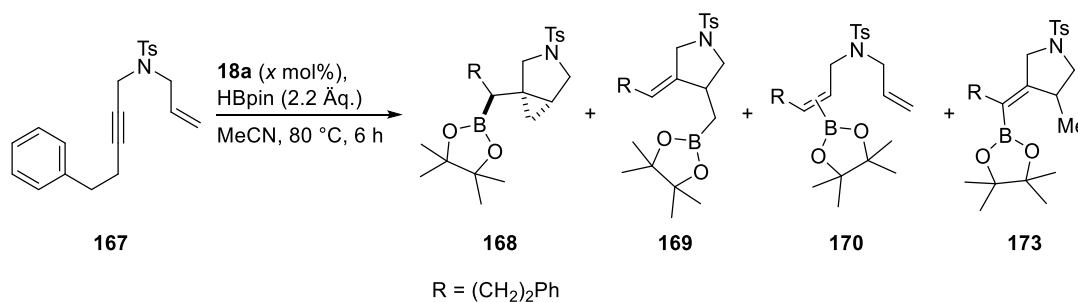
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt.

Eine Reduktion der Katalysatorladung war wie erwartet problemlos möglich (Tabelle 5.15). Mengen bis 1.0 mol% konnten direkt nach der Auswaage zugegeben werden und führten zu gleichbleibend hoher Ausbeute an dem gewünschten Bicyklus **168** (Tabelle 5.15, Einträge 1 bis 3). Geringere Katalysatormengen ließen sich auf dem geringen Maßstab der Testreaktionen nicht mehr ohne zu großen Wägefehler direkt auswiegen und wurden daher als Stammlösung zugesetzt.

Dazu wurde auf Tetrahydrofuran als Cosolvens zurückgegriffen, da der Komplex **18a** darin sehr gut löslich war. Allerdings war hier eine leichte Abnahme der Ausbeute zu verzeichnen (Tabelle 5.15, Eintrag 4). Bei weiterer Reduzierung der Katalysatormenge war der Umsatz des Ausgangsmaterials unvollständig, daher wurden alle weiteren Optimierungen mit 1.0 mol% fortgesetzt. Bei einer späteren Maßstabsvergrößerung der Reaktion zur Untersuchung der Anwendungsbreite sollte aber überprüft werden, ob sich bei direkter Auswaage

des Komplexes **18a** die Katalysatorladung auf 0.5 mol% verringern lässt. Zusätzlich wurden die Kontrollreaktionen ohne Additiv bzw. in Gegenwart des Liganden nochmals durchgeführt, um sicherzugehen, dass keine unkatalysierte Hintergrundreaktion stattfindet (Tabelle 5.15, Einträge 7 und 8). Bei solch geringen Katalysatorladungen empfiehlt sich dieses Vorgehen, zusätzlich muss sehr stark darauf geachtet werden, die Reaktionsgefäße zu reinigen. Andernfalls ist nicht auszuschließen, dass durch Adsorption von Katalysatorresten oder Zersetzungsprodukten desselben falsch-positive Kontrollreaktionen erhalten werden.

Tabelle 5.15: Ermittlung der optimalen Katalysatorladung.

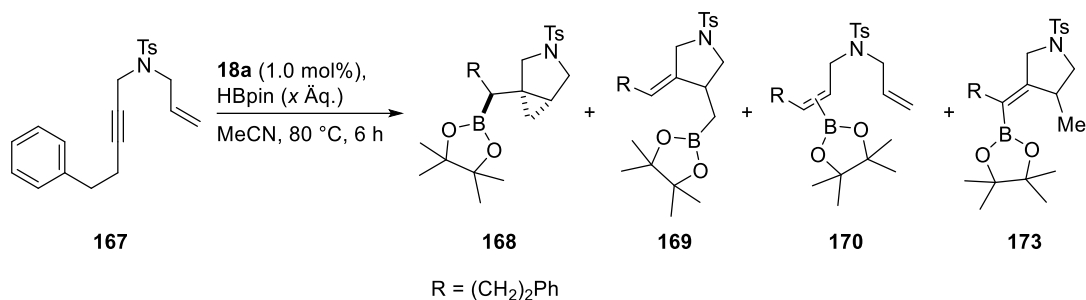


Eintrag ^[a,b]	Katalysatorladung / mol%	167 /%	168 /%	169 /%	170 /%	173 /%
1	5.0 (Standardbedingungen)	0	86	Sp.	Sp.	Sp.
2	2.5	0	85	Sp.	Sp.	Sp.
3	1.0	0	85	Sp.	Sp.	Sp.
4	0.5 (Stammlösung in THF)	0	80	Sp.	Sp.	Sp.
5	0.1 (Stammlösung in THF)	34	45	Sp.	Sp.	Sp.
6	0.05 (Stammlösung in THF)	74	7	Sp.	Sp.	Sp.
7	PPh ₃ (10 mol%)	quant.	0	0	0	0
8	-	99	0	0	0	0

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt.

Höhere Mengen an Pinacolboran führten nicht zu einer Erhöhung der Ausbeute an Azabicyclohexan **168** (Tabelle 5.16, vergleiche die Einträge 1 und 2). Anschließend wurde die Menge an Borquelle sukzessive verringert, dabei war festzustellen, dass dies bis zu 1.5 Äquivalenten problemlos möglich war (Tabelle 5.16, Einträge 3 bis 5). Bei geringeren Mengen an Pinacolboran wurden ebenfalls eine sehr leicht verringerte Produktbildung beobachtet (Tabelle 5.16, Eintrag 6). Dies war zwar im Rahmen der Fehlertoleranzen vertretbar, dennoch wurden die Optimierungsarbeiten mit 1.5 Äquivalenten HBpin fortgesetzt, um etwaige Reproduzierbarkeitsproblematiken zu umgehen.

Tabelle 5.16: Testreaktionen mit unterschiedlichen Mengen an Borquelle.



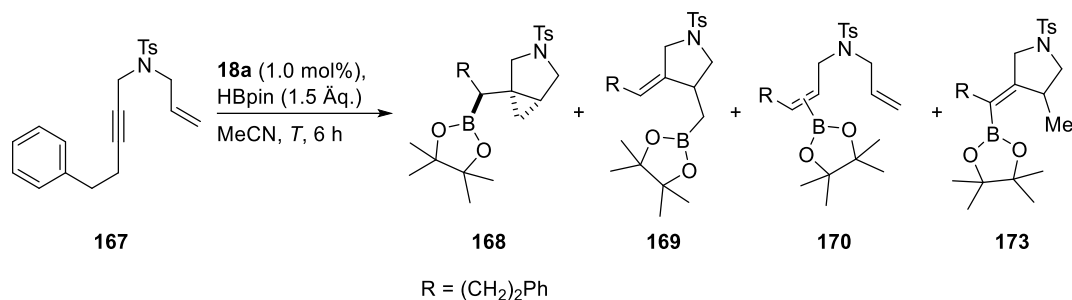
Eintrag ^[a,b]	HBpin / Äq.	167/%	168/%	169/%	170/%	173/%
1	2.2 (Standardbedingungen)	0	85	Sp.	Sp.	Sp.
2	3.0	0	88	Sp.	Sp.	Sp.
3	2.0	0	85	Sp.	Sp.	Sp.
4	1.7	0	85	Sp.	Sp.	Sp.
5	1.5	0	86	Sp.	Sp.	Sp.
6	1.2	0	82	Sp.	Sp.	Sp.

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt.

Im vorläufig letzten Schritt der Optimierungen wurde als verbleibender Reaktionsparameter der Einfluss verschiedener Reaktionstemperaturen überprüft (Tabelle 5.17). Dabei konnte festgestellt werden, dass die Reaktionstemperatur bis auf 40 °C erniedrigt werden konnte, ohne dass dies zu Ausbeuteverlusten führte (Tabelle 5.17, Einträge 1 bis 3). Erst bei Raumtemperatur war der Umsatz des Startmaterial nach sechsständiger Reaktionszeit noch nicht vollständig. Der Genauigkeit wegen sei hier noch bemerkt, dass die Raumtemperatur am Tag des Experimentes zwischen 25 und 30 °C betrug, eine zusätzliche Testreaktion bei exakt 30 °C erschien daher nicht sinnvoll. Die entsprechenden Kontrollreaktionen waren erneut negativ (Tabelle 5.17, Einträge 5 und 6).

Mit diesen finalen Reaktionsbedingungen in Händen wurden im Anschluss erste Experimente zur Untersuchung der Anwendungsbreite der Reaktion unternommen. Hierbei zeigte sich jedoch sehr schnell, dass mit einer Katalysatorladung von 1.0 mol% lediglich für das Testsubstrat **167** eine effiziente Katalyse möglich war.

Tabelle 5.17: Ermittlung der optimalen Reaktionstemperatur.

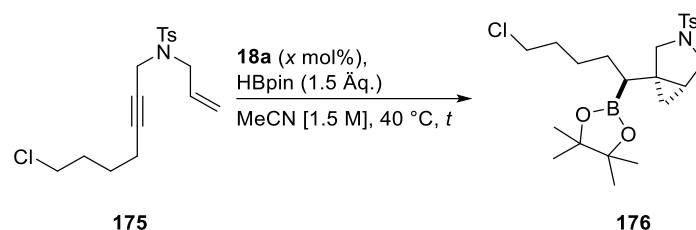


Entry ^[a,b]	Temperatur <i>T</i> / °C	167 /%	168 /%	169 /%	170 /%	173 /%
1	80 (Standardbedingungen)	0	84	Sp.	Sp.	Sp.
2	60	0	86	Sp.	Sp.	Sp.
3	40	0	89 (87)	Sp.	Sp.	Sp.
4	RT	20	70	Sp.	Sp.	Sp.
5	PPh ₃ (10 mol%), 40 °C	quant.	0	0	0	0
6	ohne 18a , ohne PPh ₃ , 40 °C	98	0	0	0	0

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. Isolierte Ausbeute ist in Klammern angegeben.

Für die Mehrzahl aller anderen getesteten Ausgangsmaterialien konnte lediglich ein geringer oder sogar überhaupt kein Umsatz verzeichnet werden. Um eine Erhöhung der Katalysatorladung zu umgehen, wurden daher im Folgenden an Substrat **175** einige Nachoptimierungen der Reaktionsbedingungen vorgenommen (Tabelle 5.18). Dabei wurde auf eine explizite Angabe der Mengen an gebildeten Nebenprodukten aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Von einer Abbildung der Synthese von **175** wird hier aus denselben Gründen abgesehen, diese ist im nächsten Unterabschnitt aufgeführt. Insgesamt wurden aber in allen Testreaktionen die Nebenprodukte lediglich in Spuren erhalten. Für diese Optimierungsstudie wurde die Reaktionskonzentration von 0.75 M auf 1.5 M erhöht und die Katalysatorladung optimiert. Dabei wurde zum einen beobachtet, dass nach Erhöhung der Konzentration das Startmaterial vollständig umgesetzt wurde (Tabelle 5.18, Eintrag 1) und zum anderen, dass bei einer leichten Erhöhung der Reaktionszeit sich die Katalysatorladung sogar auf 0.5 mol% verringern ließ (Eintrag 2). Eine weitere Verringerung der Katalysatorladung war auch bei verlängerter Reaktionszeit leider nicht möglich, selbst bei nochmaliger Erhöhung der Konzentration (Tabelle 5.18, Einträge 3 bis 5).

Tabelle 5.18: Nachoptimierungen an Enin **175**.



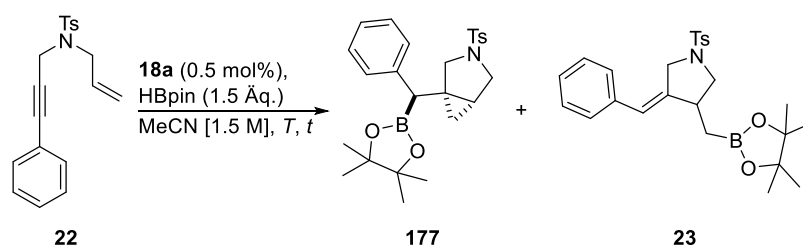
Eintrag ^[a,b]	Katalysatorladung / mol%	<i>t</i> / h	175 /%	176 /%
1	1.0	3	0	74
2	0.5	4	0	72
3	0.1 (Stammlösung in PhCN)	7	13	69
4	0.05 (Stammlösung in PhCN)	24	88	5
5	0.1 (in PhCN, <i>c</i> = 2.0 M)	23.5	66	14
6	PPh ₃ (1 mol%)	23.5	98	0
7	-	23.5	quant.	0

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt.

Diese Testreaktionen wurden in Benzonitril als Cosolvens bzw. nur darin durchgeführt, da dieses im Rahmen der Lösungsmittlevaluierung identische Ergebnisse erbracht hatte und gleichzeitig den Katalysator **18a** zur Erstellung einer Stammlösung in ausreichendem Maße löste. Kontrollreaktionen widerlegten erneut eine nichtkatalysierte Hintergrundreaktion zur Bildung des gewünschten Bicyklus **176**.

Für arylsubstituierte 1,6-Enine als Edukte am Beispiel von **22** wurden ebenfalls weitere Optimierungen durchgeführt (Tabelle 5.19). Als Besonderheit bei diesen Substraten trat im Gegensatz zu Alkyleninen neben dem erwünschten bicyclischen Produkt auch immer das korrespondierende Homoallylboronat als Nebenprodukt auf. Bei Reduktion der Reaktionstemperatur von 80 °C auf 40 °C wurde dabei festgestellt, dass sich der Anteil des gewünschten Produkts im Rohgemisch bereits verdoppelte (Tabelle 5.19, Einträge 1 und 2). Daher wurde eine Optimierung der Reaktionstemperatur für die Arylenine vorgenommen. Bei abnehmender Reaktionstemperatur stieg dabei auch der Anteil des Aza[3.1.0]bicyclohexans **177** (Tabelle 5.19, Einträge 4 bis 6). Ab einer Temperatur von 15 °C wurden nach einer Reaktion über Nacht sowohl eine hohe Ausbeute an **177** als auch eine synthetisch nützliche Selektivität verzeichnet (Eintrag 5). Letztere lässt sich prinzipiell noch etwas steigern, allerdings steigt damit auch die Reaktionszeit überproportional an (Tabelle 5.19, Eintrag 6). Ab einer Temperatur von 5 °C trat keine Reaktion mehr auf (Eintrag 7).

Tabelle 5.19: Nachoptimierung für Aryleninsubstrate.



Entry ^[a,b]	<i>T</i> / °C	<i>t</i> / h	Ausbeute/%	177/23 ^[c]
1 ^[d]	80	18	(77)	2.1/1.0
2 ^[e]	40	3	84 (80)	5.5/1.0
3	0	7.5	0	n.b.
4	RT	16	86	8.6/1.0
5	15	16	86	11.3/1.0
6	10	49	82	12.7/1.0
7	5	14.5	0	n.b.
8 ^[f]	40	8.5	0, 22 : quant.	n.b.
9 ^[g]	40	8.5	0, 22 : 95%	n.b.

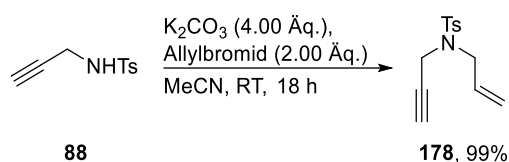
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration mit 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) als internem Standard bestimmt. Isolierte Ausbeute ist in Klammern angegeben. [c] Das Verhältnis der Isomere **177** und **23** wurde über ¹H-NMR-Integration bestimmt. [d] Reaktion im 0.5 mmol-Maßstab, **18a** (5 mol%), *c* = 0.75 M in PhMe. [e] Reaktion im 1.0 mmol-Maßstab. [f] Ohne Fe-Katalysator, 5 mol% PPh₃. [g] Ohne Fe-Katalysator, ohne freies PPh₃.

Bei einem Vergleich der beiden Reaktionsmodi mit B₂pin₂ und HBpin ist direkt auffällig, dass letztere Reaktionsbedingungen bei wesentlich milderen Temperaturen ablaufen können. Dass dabei für Arylenine immer noch Homoallylboronat als Nebenprodukt anfällt, zeigt, dass die Energiedifferenz beider Übergangszustände hin zu den beiden Isomeren relativ gesehen geringer sein muss als dies bei Alkyleninen der Fall ist. In zukünftigen Arbeiten soll auch der Mechanismus der Reaktion *en détail* untersucht werden und *in-silico*-Studien auch zu diesem Befund angefertigt werden. Letztlich bleibt noch anzumerken, dass in der vorliegenden borylierenden Zyklisierung mit HBpin geringere Reaktionstemperaturen nötig sind als für die einfache Alkinhydroborierung. Folglich läuft auch die Aktivierung des Präkatalysators **18a** bei geringeren Temperaturen ab, da diese in beiden Fällen gleich ist. Daher muss der Unterschied im letzten Reaktionsschritt des Katalysezyklus vorliegen, bei der Abspaltung des Produktes unter Regeneration des Katalysators. Andernfalls würden auch die vorgelagerten In-

termediate nicht gebildet werden. Auf diesen Sachverhalt wird an einer späteren Stelle bei einem vorläufigen mechanistischen Vorschlag nochmals eingegangen.

5.3 Synthese der 1,6-Enine

Nachfolgend wird die Synthese der Ausgangsmaterialien für die eisenkatalysierte borylierende Zyklisierung beschrieben. Dabei wird die Darstellung der Alkyl-1,6-enine zuerst vorgestellt, gefolgt von Aryl-1,6-eninen. Für Erstere wurde in hohem Maße die *Mitsunobu*-Reaktion angewendet, da diese eine verlässliche Knüpfung zwischen primären und sekundären Alkoholen sowie X-H-aciden Verbindungen gewährleistet. Für die Arylenine hingegen wurde analog zu den Substraten für die Alkinhydroborierung auf die *Sonogashira*-Reaktion zurückgegriffen. Einzelne Beispiele wurden von *Jan Nowak* im Rahmen seiner Lehramtszulassungsarbeit synthetisiert und anschließend auch in der Katalyse umgesetzt.

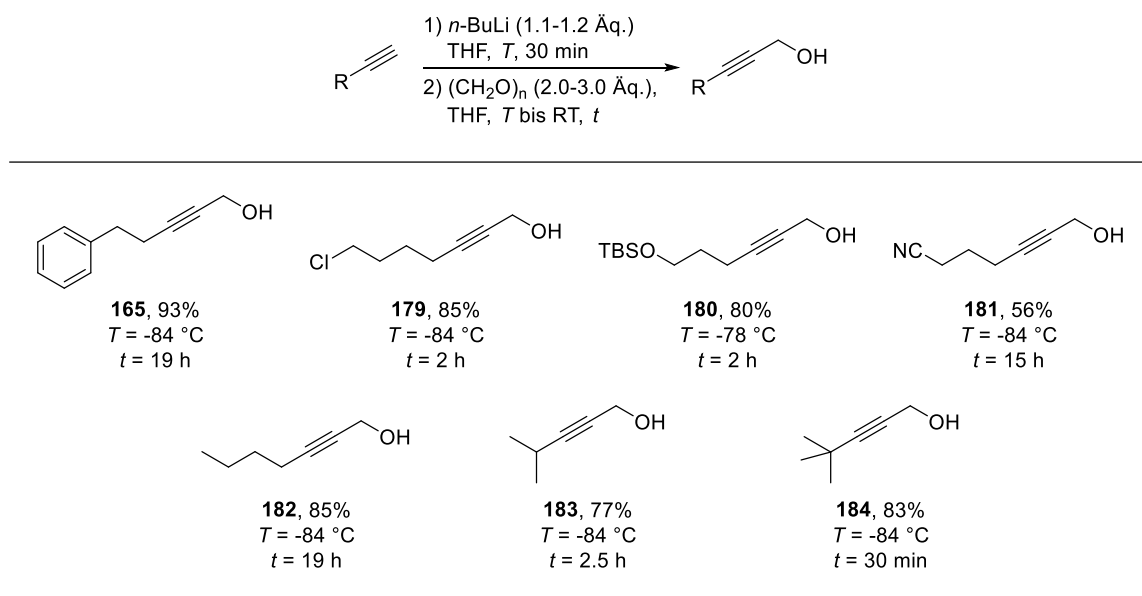


Schema 5.5: Darstellung des Enins **178**.

5.3.1 Synthese der alkylsubstituierten Enine

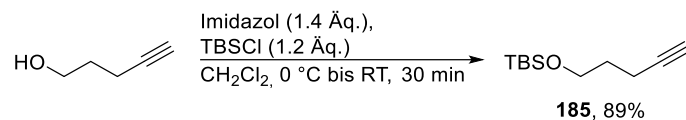
Für den einfachsten Fall einer „Alkyl“gruppe wurde zunächst das terminale Enin **178** dargestellt. Dazu wurde Propargyltosylamid **88** bei Raumtemperatur allyliert (Schema 5.5).

Tabelle 5.20: Synthese der Propargylalkohole **165** und **179-184**.



Für die Substrate **167** und **175**, sowie **186** bis **190** wurde zu Beginn der Synthesesequenz das entsprechend substituierte terminale Acetylen deprotoniert und das intermediäre Lithiu-

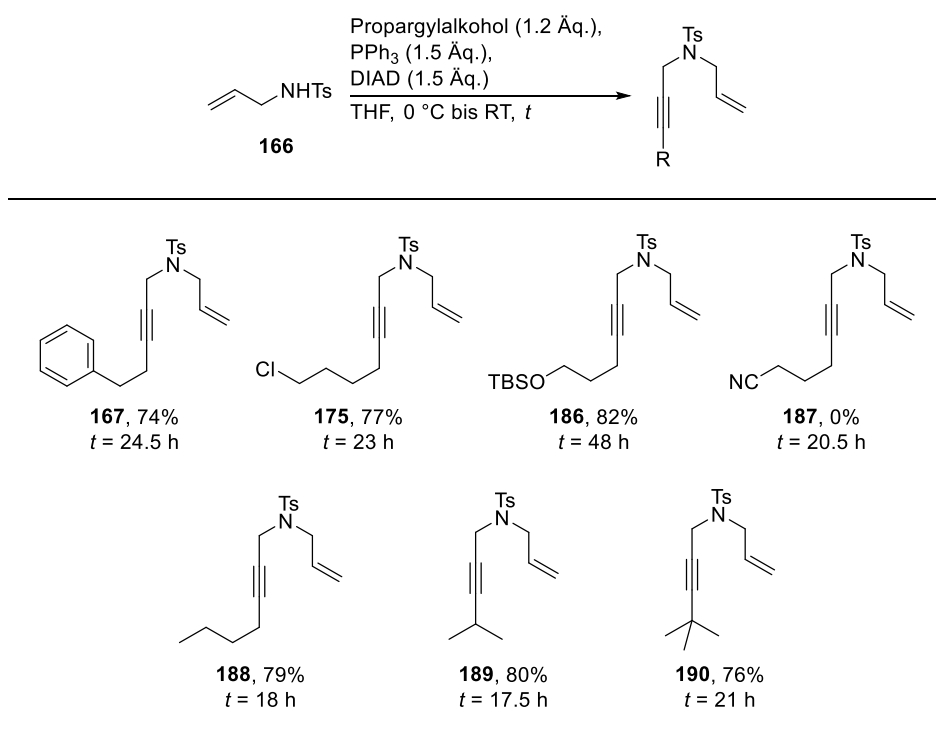
macetylid mit Paraformaldehyd abgefangen, um den korrespondierenden Propargylalkohole zu erhalten (Tabelle 5.20). Alle Propargylalkohole konnten dabei in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Das Vorläufermolekül für **180** wurde über eine TBS-Schätzung von 4-Pentin-1-ol erhalten (Schema 5.6).



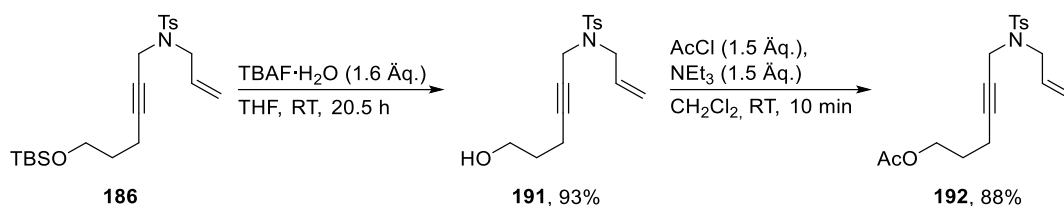
Schema 5.6: Silylierung von 4-Pentin-1-ol.

Mit den verschiedenen Propargylalkoholen in Händen wurden diese im Anschluss in einer *Mitsunobu*-Reaktion zu den Ausgangsmaterialien für die borylierende Zyklisierung umgesetzt (Tabelle 5.21). Reaktionspartner war dabei das zuvor dargestellte Allylsulfonamid **166**.

Tabelle 5.21: *Mitsunobu*-Reaktion für die Synthese der Katalyseprodukte.

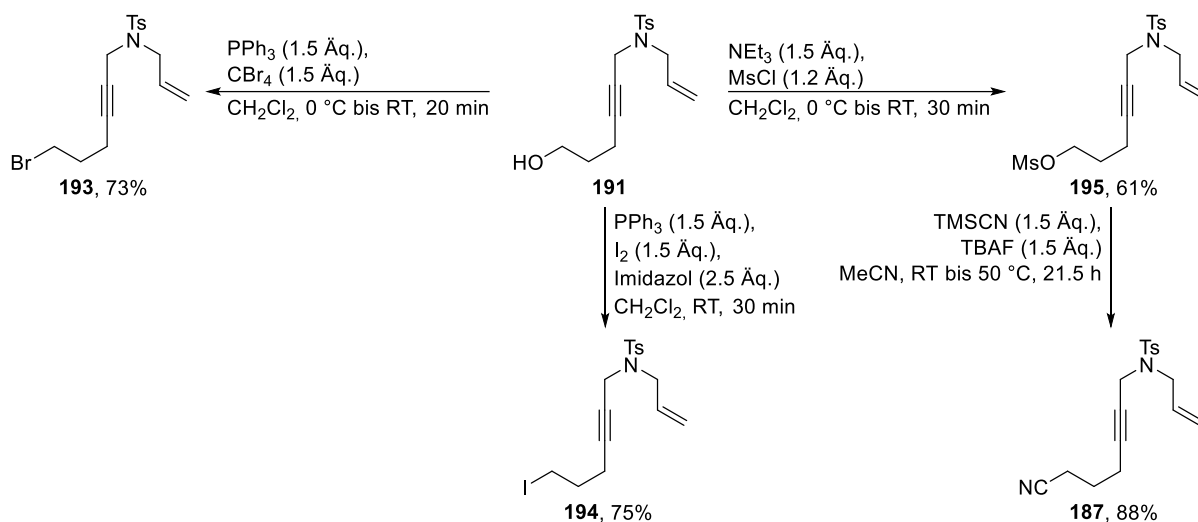


Für die meisten Beispiele wurde das Katalysesubstrat in guter Ausbeute erhalten, lediglich das Nitril **187** wurde nicht gebildet. Im Rohgemisch der Reaktion wurde zwar das Hydrazin-nebenprodukt beobachtet, welches aus der Reduktion des DIAD im Verlauf der Reaktion stammt, weitere Produkte konnten jedoch nicht identifiziert werden. Eventuell war bereits die Acidität der Protonen in α -Stellung zum Nitril zu groß, sodass es ausgehend davon zu Nebenreaktionen kam. Die Verbindung **187** konnte dennoch über eine alternative Route erhalten werden (vergleiche Schema 5.8). Der TBS-Ether **186** diente nicht nur als Ausgangsmaterial für die Katalyse, sondern ebenso zur Synthese weiterer Verbindungen (Schema 5.7).



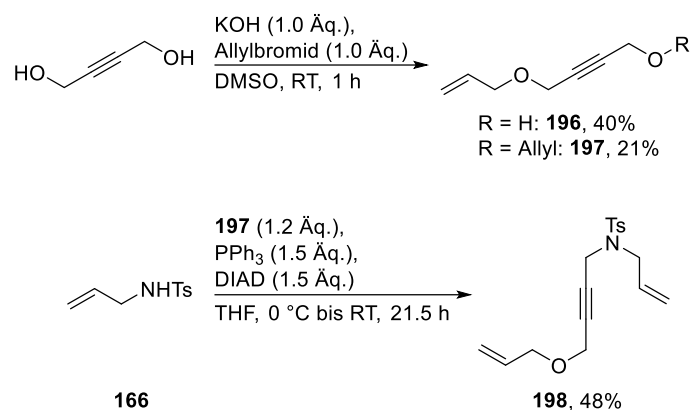
Schema 5.7: Entsch\u00fctzung von **186** zum Alkohol **191** und anschließende Veresterung zu **192**.

Die Entsch\u00fctzung des Silylethers **186** mit TBAF gelang dabei in sehr guter Ausbeute. Nachfolgend wurde der prim\u00e4re Alkohol **191** einer Veresterung mit Acetylchlorid unterworfen, das Acylestersubstrat **192** wurde hierbei ebenfalls in sehr guter Ausbeute isoliert. Ausgehend von Alkohol **191** wurden zus\u00e4tzlich noch weitere Katalyseprodukte erhalten, so etwa die Alkylhalogenide **193** und **194** \u00fcber *Appel*-Reaktionen und das Nitril **187**, welches nach einer Methylsulfonierung des Alkohols **191** und darauffolgender Substitution mit TMSCN zug\u00e4nglich war (Schema 5.8).



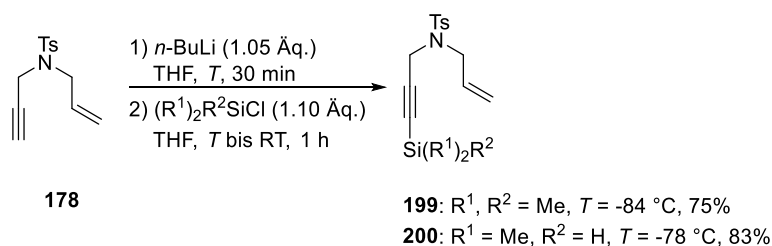
Schema 5.8: Synthese der Haloalkane **193** und **194** sowie des Nitrils **187** ausgehend von Alkohol **191**.

Das gemischte Enin **198** wurde \u00fcber eine Allylierung von But-2-in-1,4-diol mit angeschlossener *Mitsunobu*-Reaktion erhalten (Schema 5.9). Diese Allylierung wurde nach einer Literaturvorschrift durchgef\u00fchrt,^[59] dabei wurde aber auch das *bis*allylierte Produkt **197** als Nebenprodukt gebildet. In diesem Falle war dies kein Nachteil, da auch **197** in der Katalyse als Ausgangsmaterial eingesetzt werden kann.



Schema 5.9: Darstellung des gemischtsubstituierten 1,6-Enins **198**.

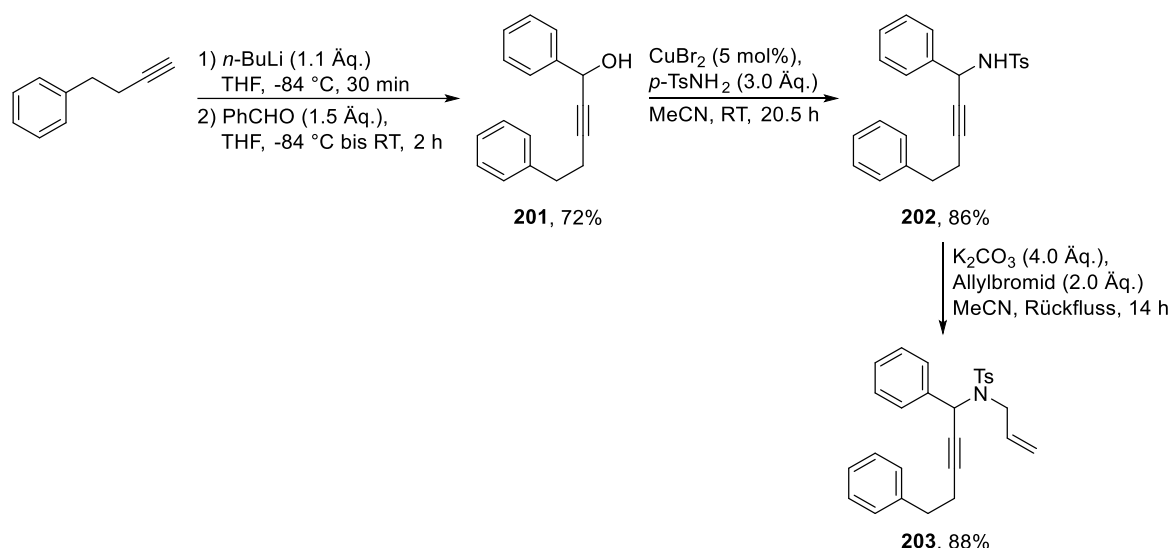
Neben verschiedenen Alkylgruppen und \u00fcber Silyl ether hinaus sollte ebenso die Kompatibilit\u00e4t von Silylalkinen in der Fe-Katalyse getestet werden. Zu diesem Zweck wurden die Verbindungen **199** und **200** synthetisiert (Schema 5.10).



Schema 5.10: Silylierungen an 1,6-Enin **178**.

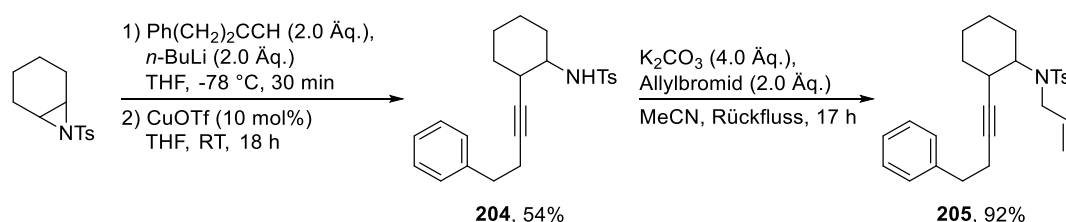
Beide wurden \u00fcber Deprotonierung des bereits gezeigten Enins **178** und anschließender Umsetzung mit dem entsprechenden Chlorsilan zug\u00e4nglich gemacht. Mit dem Edukt **200** liegt dabei nicht nur ein geringerer sterischer Anspruch am Alkin selbst vor, es kann gleichzeitig auch \u00fcberpr\u00fcft werden, ob Si-H-Funktionalit\u00e4ten unter den Reaktionsbedingungen toleriert werden.

Mit Verbindung **203** sollte \u00fcberpr\u00fcft werden, ob auch Verzweigungen in α -Position zum verb\u00fcndenden Tosylamid am Alkinteil der Substrate toleriert werden (Schema 5.11). Hierzu wurde 4-Phenylbutin mit *n*-Butyllithium deprotoniert und das Lithiumacetylid mit Benzaldehyd umgesetzt. Aus dem so erhaltenen Propargylalkohol **201** wurde \u00fcber eine Kupfer(II)-Katalyse das korrespondierende Sulfonamid **202** dargestellt. Nach Allylierung wurde schlie\u00dflich **203** erhalten. Im Gegensatz zu der Allylierung in der Synthese von **178** (vergleiche Schema 5.5) musste hier unter R\u00fcckfluss gearbeitet werden, da bei Raumtemperatur die Reaktion nur sehr langsam unter Bildung von Nebenprodukten ablief.



Schema 5.11: Darstellung des 1,6-Enins **203**.

Zusätzlich zu den bisher vorgestellten 1,6-Eninen wurde auch das 1,7-Enin **205** synthetisiert (Schema 5.12). Ausgehend von diesem Substrat wären komplexere Trizyklen zugänglich, welche etwa für den Aufbau von Kernstrukturen für Naturstoffe interessant sein könnten. *N*-Tosylcyclohexylaziridin wurde von *Frankziska Ullwer* zur Verfügung gestellt.

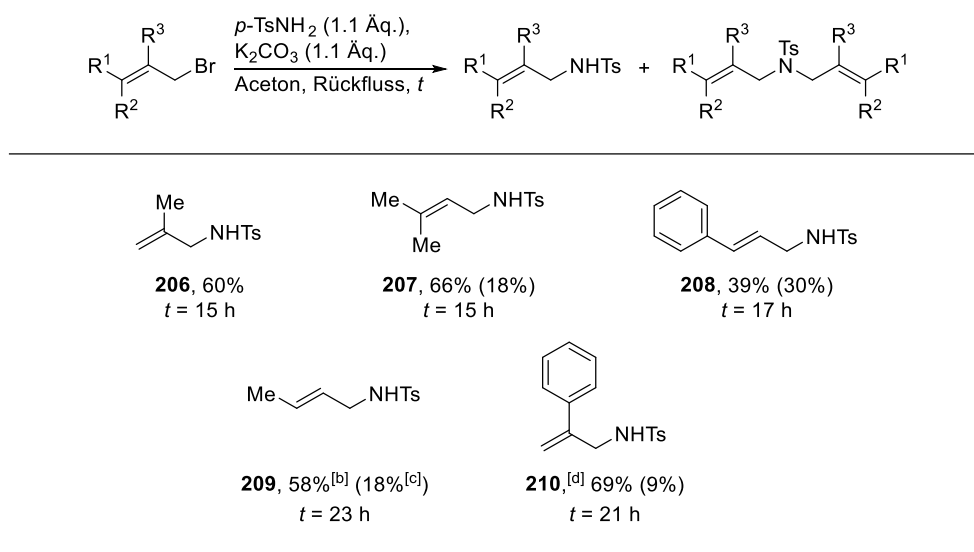


Schema 5.12: Synthese des 1,7-Enins **205**.

Die Aziridinöffnung erfolgte im ersten Schritt der Sequenz per Cu(I)-Katalyse in Anwesenheit des Lithiumacetylids von 4-Phenylbutin. Nach darauffolgender Allylierung konnte das Produkt **205** in sehr guter Ausbeute isoliert werden.

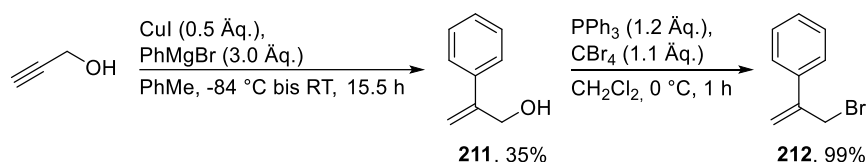
Neben unterschiedlichen Alkylresten am Alkinteil der Substrate sollte auch die Allylseitenkette variiert werden. Dazu wurden verschiedene Allylsulfonamide dargestellt, welche im Folgenden präsentiert werden. Grundsätzlich wurde hierzu das entsprechende Allylbromid mit *para*-Toluolsulfonamid umgesetzt (Tabelle 5.22).

Tabelle 5.22: Synthese der verschiedenen Allylsulfonamide.^[a]



[a] Die isolierte Ausbeute des *bis*allylierten Nebenprodukts ist in Klammern angegeben. [b] (*E*)/(*Z*)-85/15, bestimmt per ¹H-NMR-Integration. [c] (*E*)/(*Z*)-87/13, bestimmt per ¹H-NMR-Integration. [d] 3.0 Äq. *p*-TsNH₂, 2.0 Äq. K₂CO₃.

Das Allylbromid **212** zur Darstellung des Sulfonamids **210** wurde zuvor über zwei Stufen ausgehend von Propargylalkohol synthetisiert. Dazu wurde zunächst über eine literaturbekannte Vorschrift^[128] der Allylalkohol **211** mittels einer kupfervermittelten Reaktion erhalten (Schema 5.13). Dieses wurde in einer anschließenden *Appel*-Reaktion zum gewünschten Allylbromid **212** umgesetzt.

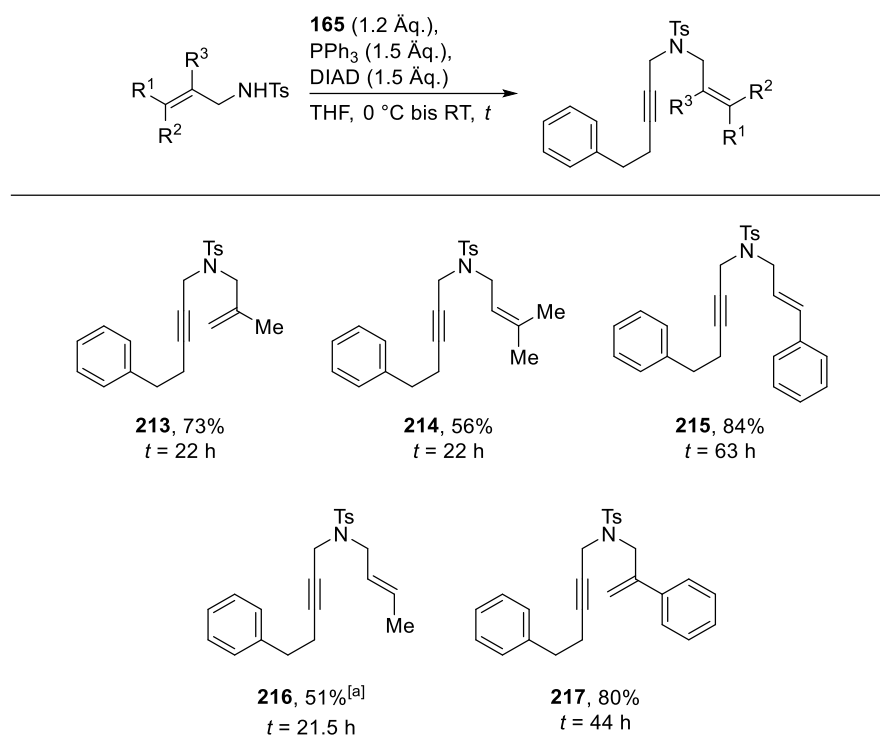


Schema 5.13: Darstellung des Allylbromids **212**.

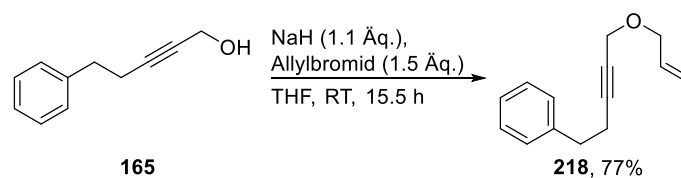
Die finalen Substrate für die borylierende Zyklisierung wurden nachfolgend wiederum über eine *Mitsunobu*-Reaktion mit dem Propargylalkohol **165** erhalten (Tabelle 5.23).

Alle bisher dargestellten Katalyseprodukte waren tosylamidverbrückt. Zusätzlich dazu wurden weitere Substrate mit anderen Verbrückungen synthetisiert, um herauszufinden, ob über *N*-Tosylpyrrolidine bzw. Azabicyclohexane hinaus auch weitere Heterozyklen über die Eisenkatalysen erhalten werden können. Im einfachsten Fall wurde hierzu der Propargylalkohol **165** direkt zum korrespondierenden Allylether umgesetzt (Schema 5.14).

Tabelle 5.23: Abschließende *Mitsunobu*-Reaktion für die Katalyseprodukte mit variiertes Allylseitenkette.

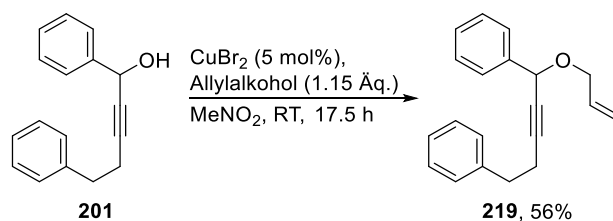


[a] (*E*)/(*Z*)-86/14, bestimmt per ¹H-NMR-Integration.



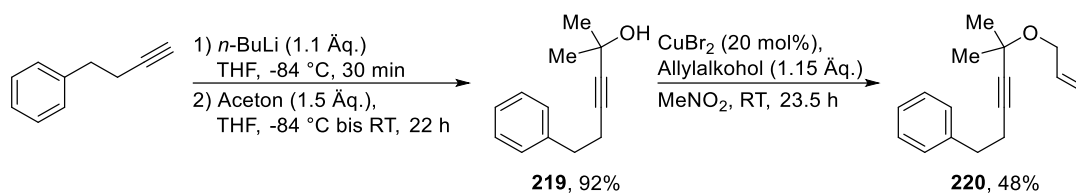
Schema 5.14: Allylierung des Propargylalkohols **165**.

Über eine Cu(II)-katalysierte Substitution wurde Substrat **219** erhalten, welches am Alkinteil in α -Stellung zum verbrückenden Sauerstoffatom einen Phenylsubstituenten trägt (Schema 5.15).



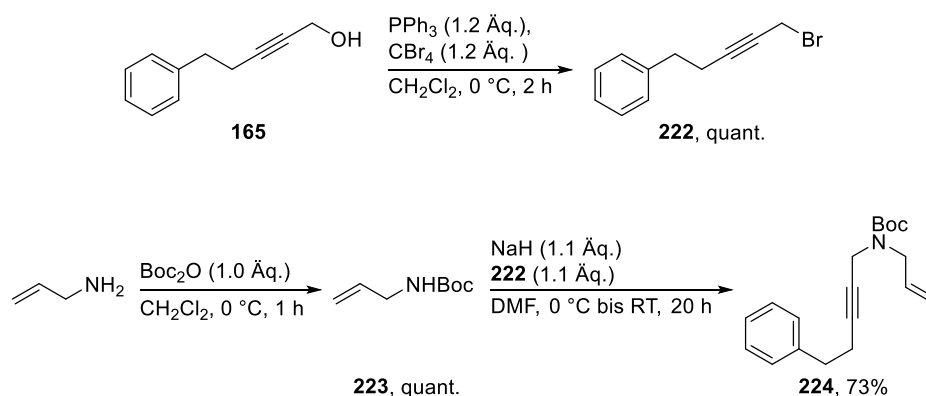
Schema 5.15: Synthese des Enins **219**.

Um den sterischen Druck an derselben Stelle in α -Position zum verbrückenden Atom weiter zu erhöhen und eventuell durch den *Thorpe-Ingold*-Effekt^[129] einen effizienteren Ringschluss zu erhalten, wurde das Enin **221** dargestellt (Schema 5.16).



Schema 5.16: Syntheseroute für Substrat **221**.

Dazu wurde im ersten Schritt der Synthese 4-Phenylbutin deprotoniert und anschließend mit Aceton zum Propargylalkohol **219** umgesetzt. In der nachfolgenden Cu-katalysierten Substitution mit Allyllkohol wurde dann die Zielverbindung **220** aufgebaut.



Schema 5.17: Synthesesequenz für das Boc-1,6-Enin **224**. Oben: *Appel*-Reaktion zur Synthese des Propargylbromids **222**. Unten: Boc-Schutzung von Allylamin und abschließende Substitution.

Ebenso wurden Stickstoffverbrückungen variiert. Zum einen, indem anstelle von Sulfonamiden ein Carbamat eingebaut wurde (Schema 5.17). Dazu wurde ausgehend vom Propargylalkohol **165** in einer *Appel*-Reaktion das Propargylbromid **222** hergestellt. Letzteres wurde nach Schutzung von Allylamin mit einer Boc-Gruppe mit dem Allylcarbamate **223** zum fertigen Substrat **224** umgesetzt.

Zum anderen wurden in Zusammenarbeit mit *Jan Nowak* über Variation des Arylteils verschiedene Sulfonamidderivate dargestellt. Analog zur Synthese des Substrats **167** für die Testreaktionen, wurde auch hier zunächst Allylamin mit verschiedenen Sulfonsäurechloriden umgesetzt (Tabelle 5.24). Die Katalysesubstrate wurden im Anschluss daran über eine *Mitsunobu*-Reaktion der Allylsulfonamide **225** bis **227** mit dem Propargylalkohol **165** erhalten (Tabelle 5.25).

Tabelle 5.24: Synthese verschiedener Allylsulfonamide.

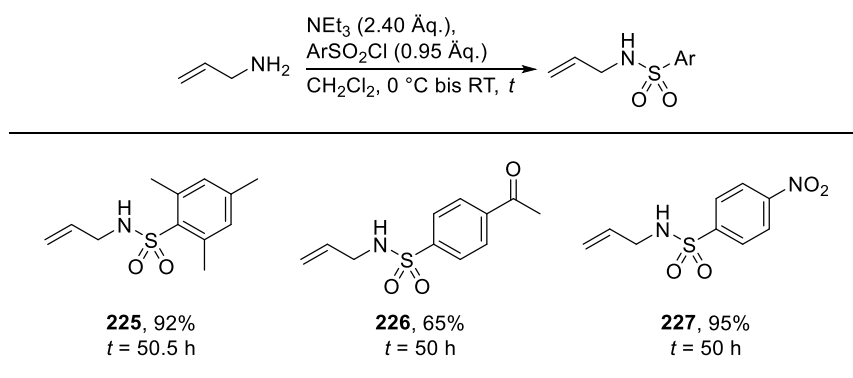
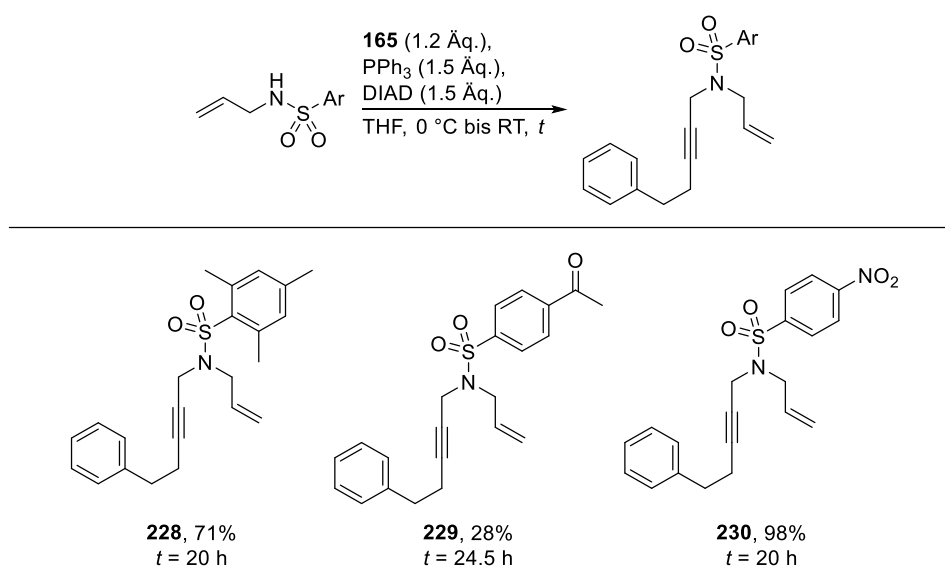
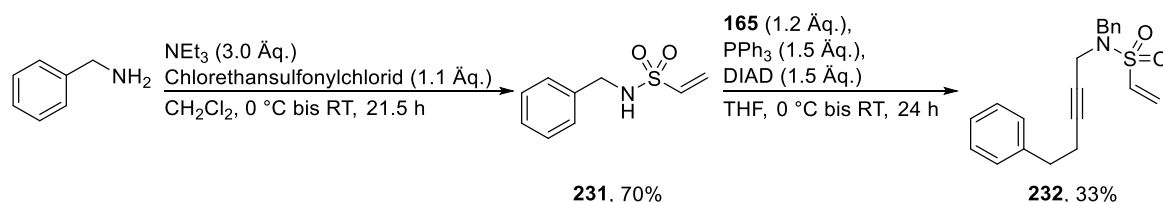


Tabelle 5.25: Finale *Mitsunobu*-Reaktion für die Edukte mit variiertem Sulfonamid.



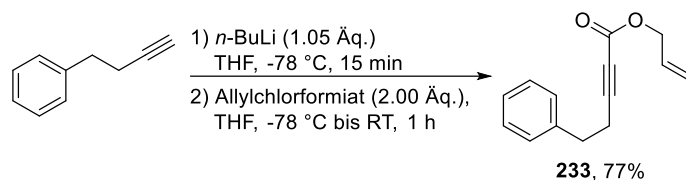
Strukturell ähnlich zu diesen Substraten ist die Verbindung **232** (Schema 5.18), in dieser würde die borylierende Zyklisierung an einem Allylsulfonamid erfolgen. Produkt der Fe-Katalyse wäre so ein zyklisches Sulfonamid. Zur Synthese von **232** wurde Benzylamin in einem ersten Schritt mit Chlorethylsulfonsäurechlorid zu **231** umgesetzt.



Schema 5.18: Darstellung von Vinylsulfonamid **232**.

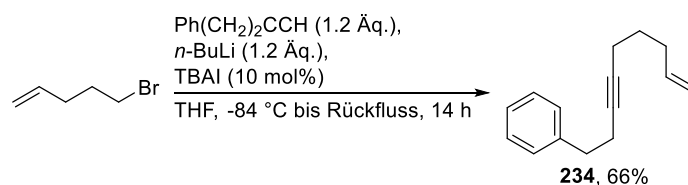
Dabei fand die Eliminierung zur Ausbildung der Vinylgruppe *in situ* statt. Eine abschließende *Mitsunobu*-Reaktion ergab das gewünschte Produkt **232**.

Eine Variation eines sauerstoffverbrückten Enins findet sich im Ester **233** (Schema 5.19). Produkt der Eisenkatalyse wäre hierbei ein Lactam. Nach Deprotonierung von 4-Phenylbutin und Umsetzen des Lithiumacetylid mit Allylchlorformiat konnte der Ester **233** in guter Ausbeute erhalten werden.



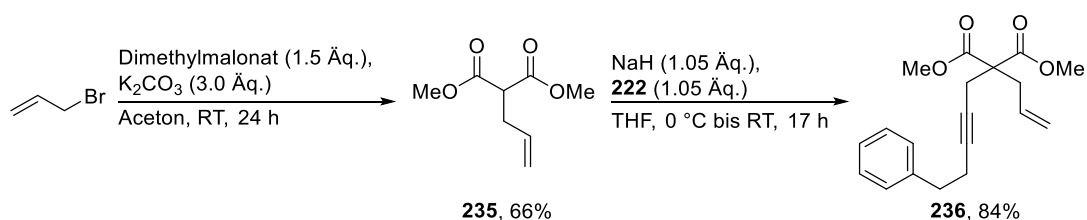
Schema 5.19: Aufbau des 1,6-Enins **233** mit verbrückendem Estermotiv.

Durch Substitution von 5-Brompenten mit dem Lithiumderivat von 4-Phenylbutin konnte das rein kohlenwasserstoffhaltige Substrat **234** aufgebaut werden (Schema 5.20).



Schema 5.20: Synthese von Verbindung **234**.

Als letztes Beispiel für ein Alkyl-1,6-Enin wurde **236** synthetisiert (Schema 5.21). In dieser Verbindung wird die Verbrückung über ein Malonat realisiert. Dazu wurde Dimethylmalonat in Anwesenheit von Kaliumcarbonat allyliert. Das verbleibende acide Proton wurde anschließend mit Natriumhydrid entfernt und das so erhaltene Natriumesterenolat wurde mit Propargylbromid **222** umgesetzt. Das Produkt konnte in guter Ausbeute isoliert werden.

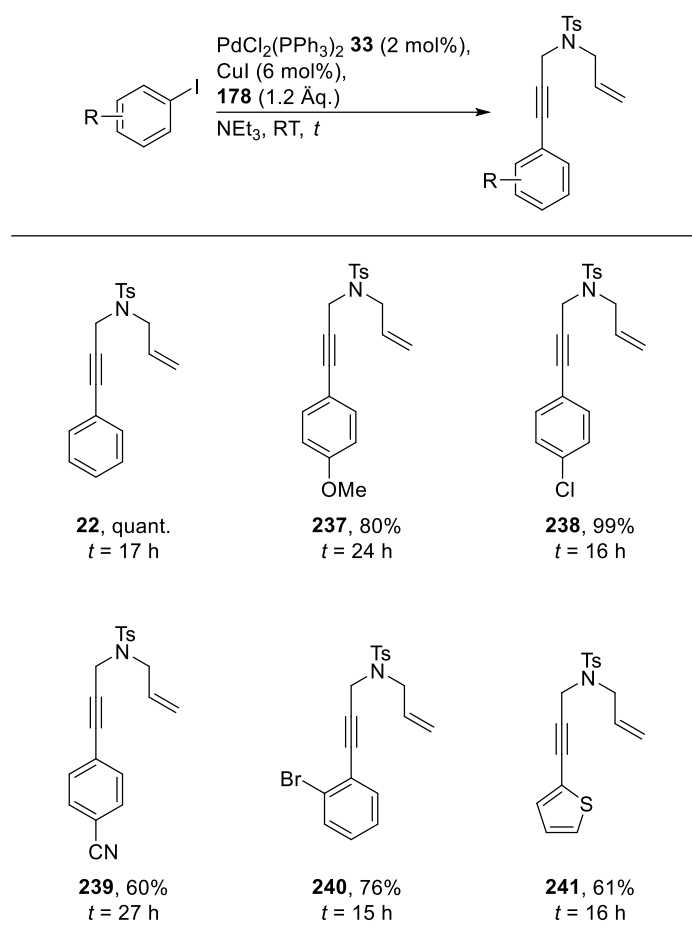


Schema 5.21: Aufbau von Malonat **236**.

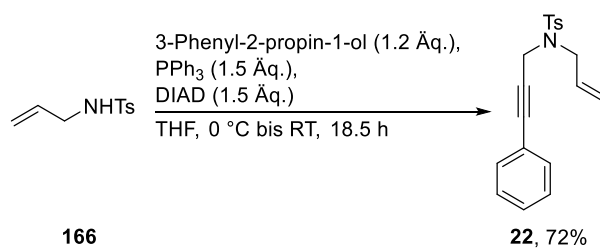
5.3.2 Synthese der arylsubstituierten Enine

Im Folgenden wird die Synthese der Aryl- bzw. allgemeiner formuliert, den $\text{C}(\text{sp}^2)$ -substituierten Eninen vorgestellt. Eine Variation der Substituenten am Arylring wurde mit geeigneten Aryliodiden in einer *Sonogashira*-Reaktion am terminalen Enin **178** erreicht (Tabelle 5.26). Einige Beispiele wurden dabei von *Jean-Louis Hoslauer* im Rahmen seines Forschungspraktikums im Arbeitskreis *Plietker* dargestellt.

Tabelle 5.26: *Sonogashira*-Reaktion zur Darstellung der Arylenine **22** und **237** bis **241**.

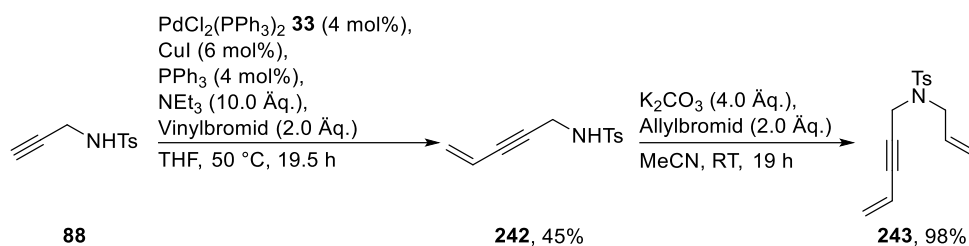


Die Arylenine **22** und **237** bis **241** konnten dabei in moderater bis quantitativer Ausbeute erhalten werden. Das phenylsubstituierte **22** konnte zusätzlich auch über eine *Mitsunobu*-Reaktion gewonnen werden, allerdings in geringerer Ausbeute (Schema 5.22).



Schema 5.22: Alternative Syntheseroute für Enin **22** über eine *Mitsunobu*-Reaktion.

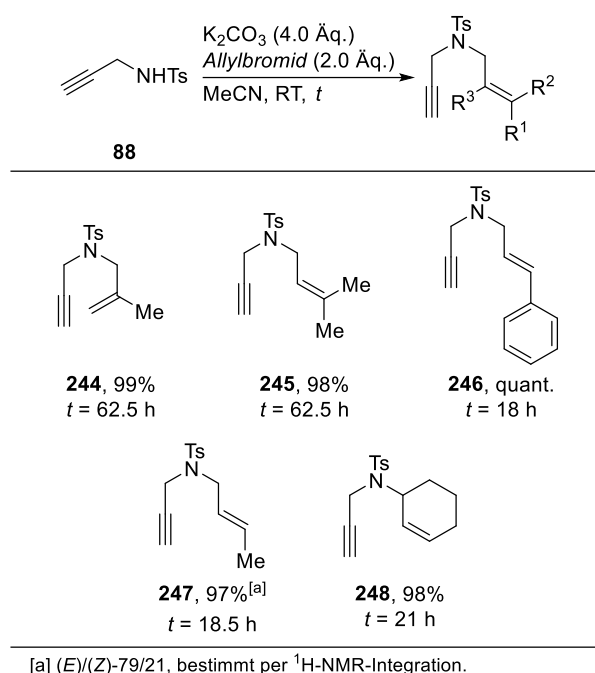
Das vinylsubstituierte Enin **243** wurde nach einer *Sonogashira*-Reaktion zur Vinylierung des Propargylsulfonamids **88** mit angeschlossener Allylierung am Stickstoffatom erhalten (Schema 5.23).



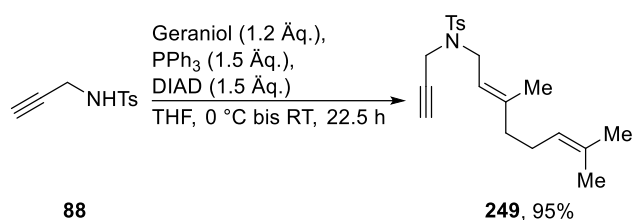
Schema 5.23: Synthese des Vinylens **243**.

Für die Arylenine wurde ebenfalls die Allylseitenkette der Substrate variiert. Dafür wurde das Sulfonamid **88** zunächst mit verschiedenen Allylbromiden umgesetzt (Tabelle 5.27).

Tabelle 5.27: Darstellung verschiedener Allylpropargylsulfonamide.



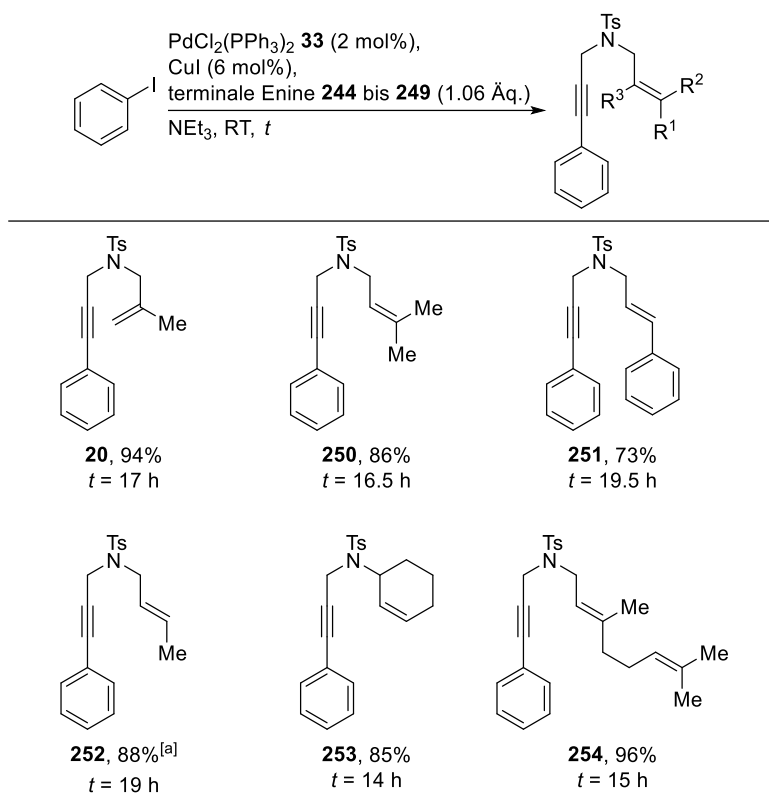
Ein weiteres Beispiel dieser Kategorie mit einer Geranylseitenkette wurde über eine *Mitsunobu*-Reaktion ausgehend von dem Propargylsulfonamid **88** und Geraniol erhalten (Schema 5.24).



Schema 5.24: *Mitsunobu*-Reaktion zur Synthese des geranylsubstituierten Enins **249**.

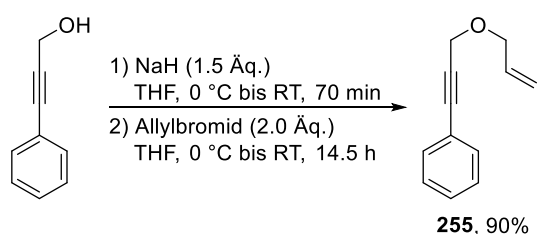
Aus den Vorläufermolekülen **244** bis **249** wurden im Anschluss die finalen Arylenine über eine *Sonogashira*-Reaktion erhalten (Tabelle 5.28).

Tabelle 5.28: Sonogashira-Reaktion zur Synthese der Arylenine mit variiertter Allylseitenkette.



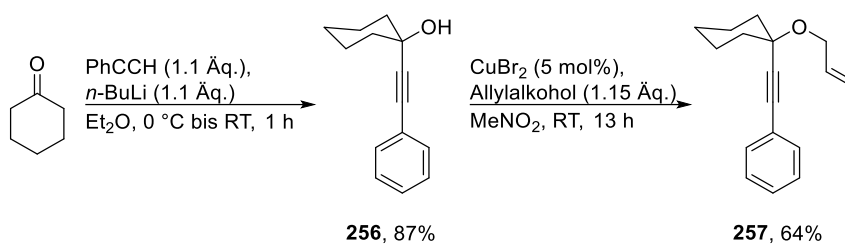
[a] (E)/(Z)-84/16, bestimmt per $^1\text{H-NMR}$ -Integration.

Das sauerstoffverbrückte Enin **255** wurde über Deprotonierung von 3-Phenyl-2-propinol mit Natriumhydrid und anschließender Veretherung mit Allylbromid dargestellt (Schema 5.25).



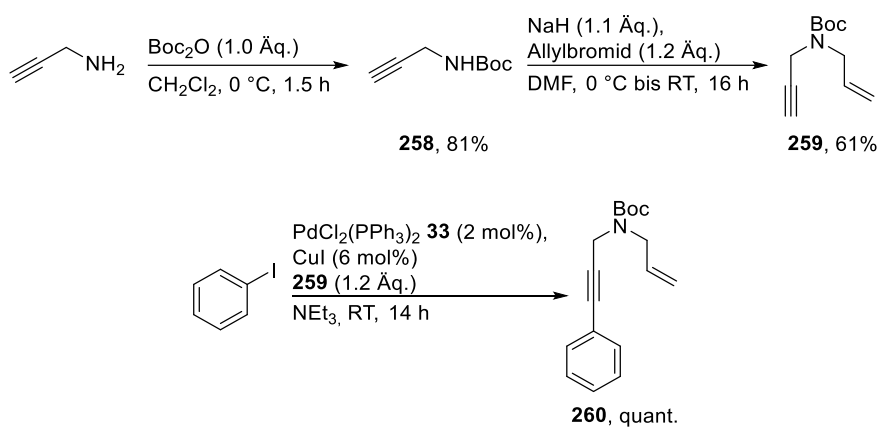
Schema 5.25: Williamson-Ethersynthese zur Darstellung des 1,6-Enins **255**.

Analog zu den alkylsubstituierten Eninen wurde für die Arylenine ebenfalls Substituenten in α -Position zur verbrückenden Gruppe zur Ausnutzung des *Thorpe-Ingold*-Effekts eingeführt. Dazu wurde Phenylacetylen deprotoniert, mit Cyclohexanon umgesetzt und der dadurch erhaltene Propargylalkohol **256** anschließend über eine Kupfer(II)-katalyse in Gegenwart von Allylalkohol einer Substitution zu **257** unterzogen (Schema 5.26).



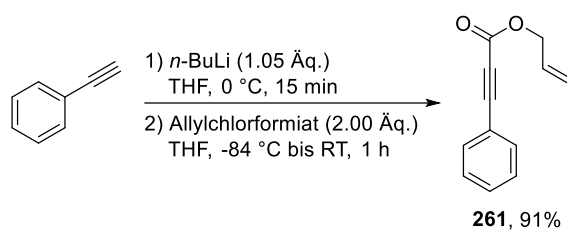
Schema 5.26: Synthesesequenz *en route* zu Enin **257**.

Ein carbamatverbrücktes terminales Enin wurde nach Boc-Schützung von Propargylamin und Allylierung am Stickstoffatom erhalten. In der abschließenden *Sonogashira*-Reaktion wurde das Katalysesubstrat **260** in quantitativer Ausbeute erhalten (Schema 5.27).



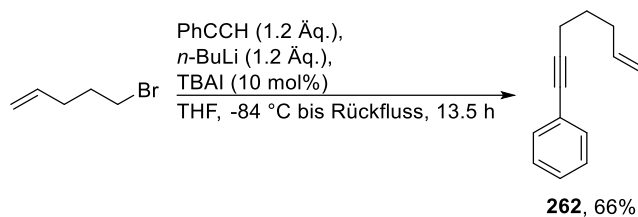
Schema 5.27: Darstellung des Enin-Carbamats **260**.

Der Propiolester **261** wurde über Deprotonierung von Phenylacetylen und Umsetzen mit Allylchlorformiat synthetisiert (Schema 5.28).



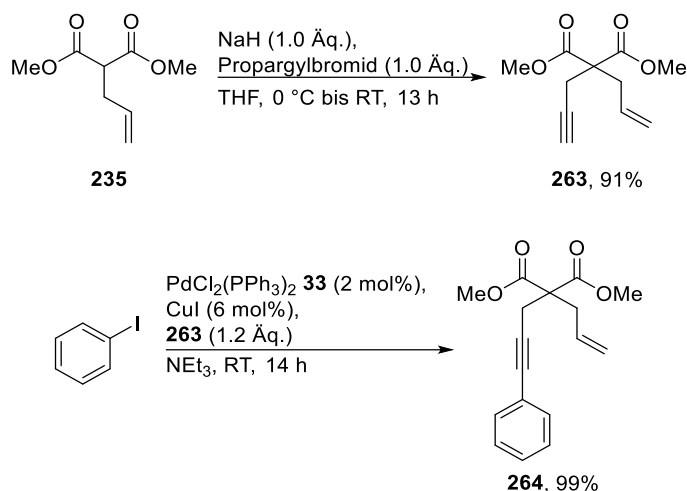
Schema 5.28: Synthese des esterverbrückten Arylenins **261**.

Arylenin **262** wurde durch eine Substitutionsreaktion an 5-Brompenten mit Phenyllithiumacetylid erhalten (Schema 5.29).



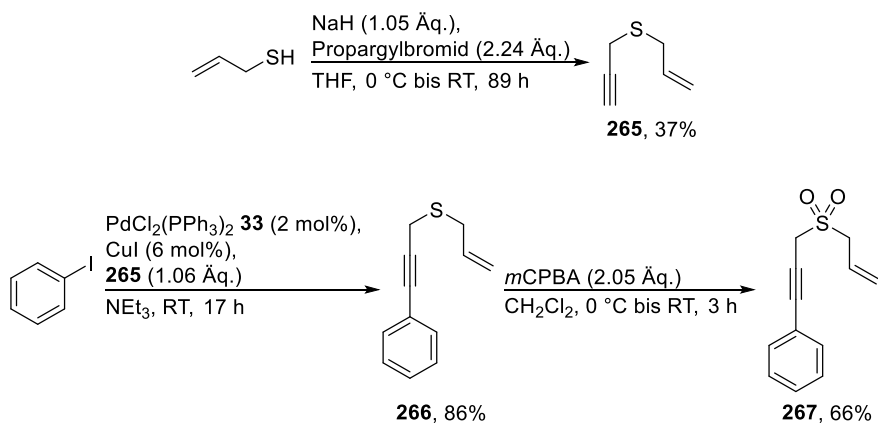
Schema 5.29: Substitutionsreaktion zur Darstellung von **262**.

Ebenso wurde ein malonatverbrücktes Arylenin **264** synthetisiert (Schema 5.30). Dazu wurde das bereits zuvor dargestellte allylierte Dimethylmalonatderivat **235** nach Deprotonierung mit Propargylbromid umgesetzt und danach einer *Sonogashira*-Reaktion unterworfen.



Schema 5.30: Synthesesequenz zur Darstellung der malonatverbrückten Ausgangsverbindung **264**.

Für die Aryleninsubstrate wurde zudem ein schwefelverbrücktes Beispiel synthetisiert. Nach einer Propargylierung von Allylmercaptan und einer *Sonogashira*-Reaktion zur Installation des Phenylrings wurde der Thioether **266** erhalten (Schema 5.31). Dieser konnte in einer Oxidationsreaktion mit einer Persäure in das Sulfon **267** überführt werden.



Schema 5.31: Darstellung des Thioethers **266** und des Sulfons **267**.

Mit diesen Startmaterialien in Händen wurde im Anschluss die Anwendungsbreite der Fe-katalysierten borylierenden Zyklisierungen nach den beiden borquellenabhängigen Selektivitätspfaden untersucht.

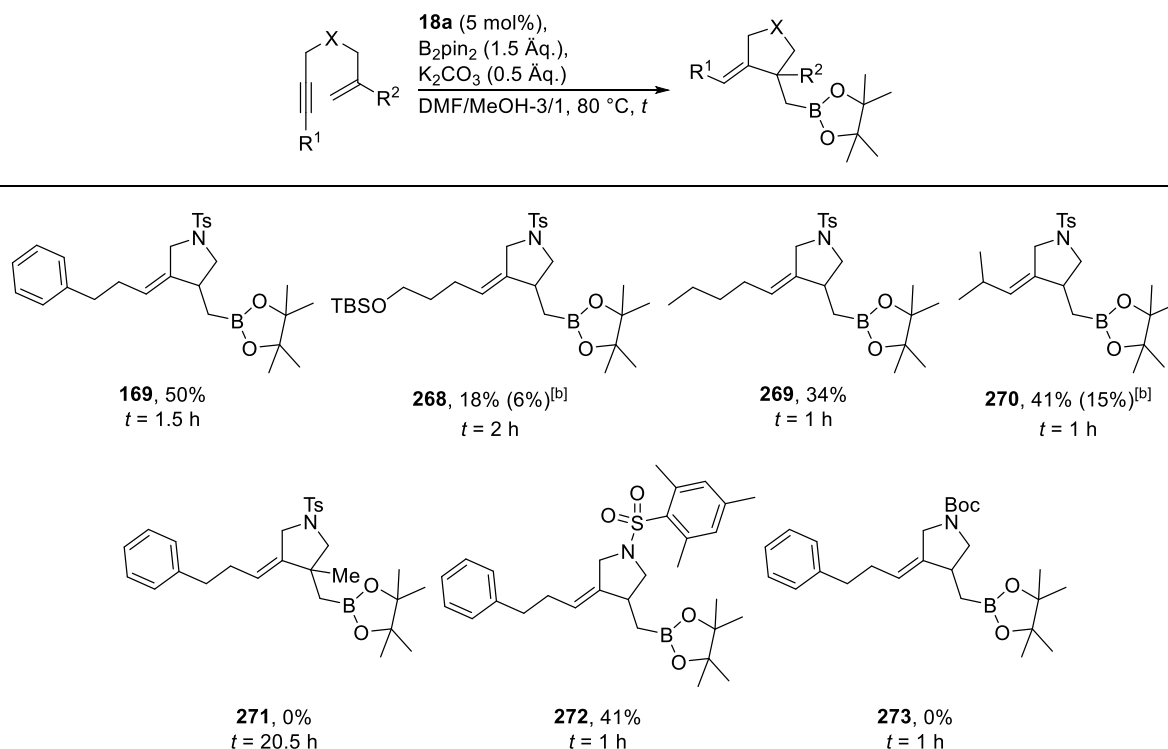
5.4 Anwendungsbreite der eisenkatalysierten borylierenden Zyklisierungen

Im Folgenden wird die Anwendungsbreite der borylierenden Zyklisierungen mit den im vorherigen Unterkapitel vorgestellten Substraten behandelt. Dabei wird zunächst die Variante mit B_2pin_2 als Borquelle untersucht, gefolgt von derjenigen mit Pinacolboran. Da sich für die B_2pin_2 -Variante die Katalysatorladung nicht unter 5 mol% verringern ließ, wurden diese Reaktionen jeweils im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt. Mit HBpin als Borquelle war jedoch ein 1.0 mmol-Maßstab notwendig, um reproduzierbare Auswaagen an Eisenkomplex aufgrund der geringen Katalysatorladung zu gewährleisten. In beiden Varianten wurde der Umsatz der Ausgangsmaterialien per Dünnschichtchromatographie verfolgt und von der Einhaltung einer generischen Reaktionszeit abgesehen.

5.4.1 Borylierende Zyklisierung mit B_2pin_2 als Borquelle

In dieser Variante wurden insgesamt sieben Alkyl- und fünf Arylenine unter den Reaktionsbedingungen getestet (Tabellen 5.29 und 5.30).

Tabelle 5.29: Borylierende Zyklisierung mit B_2pin_2 an Alkyleninen.^[a,b]

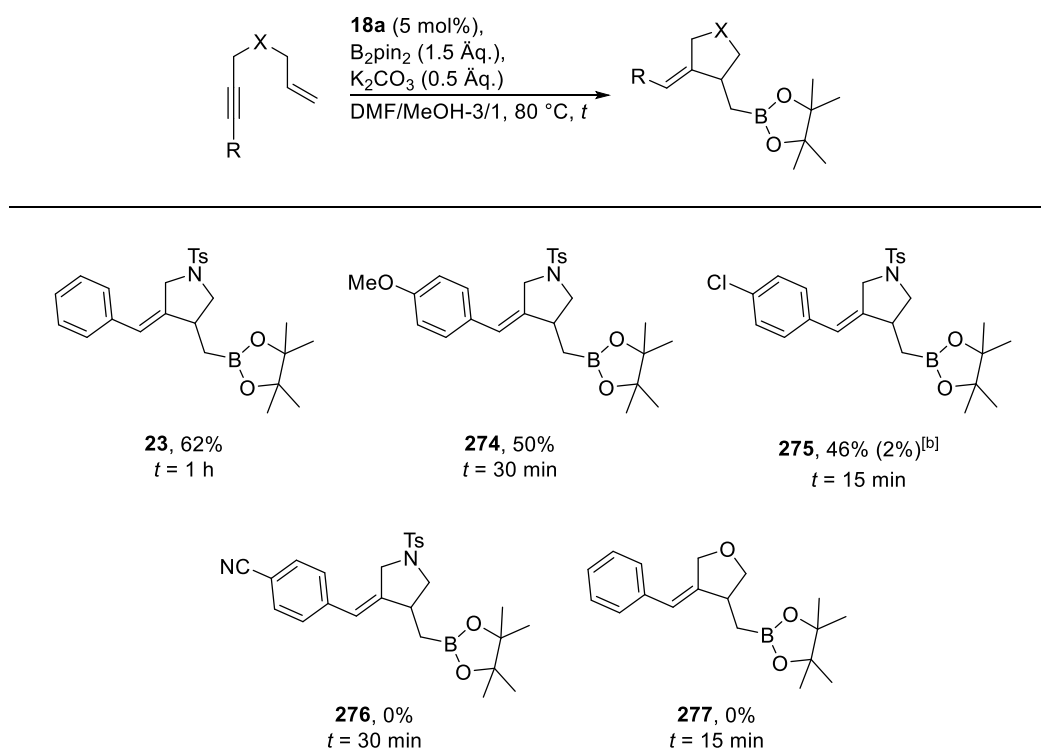


[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt. Die Ausbeuten sind nach Isolation angegeben. [b] Isolierte Ausbeute des diborylierten Nebenprodukts.

Für die Alkylenine zeigte sich dabei, dass sich diese Substratklasse zwar grundsätzlich in der Reaktion einsetzen lässt, allerdings stellte die Ausbeute von 50% für das Testsubstrat **167** der Optimierungen auch die obere Grenze dar, höhere Ausbeuten wurden nicht beobachtet, von einer Ausnahme abgesehen. Alle weiteren Katalyseprodukte wurden leider nur in moderaten Ausbeuten gebildet. Für **268** und **270** wurde darüber hinaus noch das an der Doppelbindung diborylierte Nebenprodukt isoliert, das auch in der Optimierung bei den Kontrollreaktionen ohne Katalysator erhalten wurde. Dies lag beide Male in einem Verhältnis von etwa 3/1 zugunsten des gewünschten Homoallylboronats vor. Für die restlichen Beispiele konnte die Bildung dieses Nebenprodukts nicht beobachtet werden. Ein erhöhter sterischer Anspruch an der Doppelbindung wurde nicht toleriert (Tabelle 5.29, **271**). Der Umsatz war auch nach mehrstündiger Reaktionszeit nicht vollständig und eine Bildung des Homoallylboronats konnte nicht verzeichnet werden. Stattdessen wurden Spuren an Alkinhydroborierungsregioisomeren beobachtet. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass durch den höheren Substitutionsgrad die Zyklisierung verhindert wird. Durch das Auftreten der Alkinhydroborierungsprodukte kann davon ausgegangen werden, dass auch bei der borylierenden Cyclisierung der erste Reaktionsschritt am Substrat am Alkin stattfindet und nachfolgend der Ringschluss durch einen Angriff der Doppelbindung erfolgt. Ein mesityliertes Sulfonamid konnte zum korrespondierenden Homoallylboronat umgesetzt werden (Tabelle 5.29, **272**). Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu **169** war dies zu erwarten, allerdings war hierfür eine etwas geringere Ausbeute zu verzeichnen. Im Gegensatz dazu war ein *tert*-Butylcarbamat nicht kompatibel (Tabelle 5.29, **273**). Dies ist insofern verwunderlich, da eine Boc-Gruppe prinzipiell unter basischen Bedingungen stabil ist. Für dieses Beispiel war der Umsatz des Eduktes **224** nach einer Stunde vollständig, ein definiertes Reaktionsprodukt war dabei aber nicht zu beobachten.

Für arylsubstituierte Enine zeichnete sich ein ähnliches Bild (Tabelle 5.30). In Anwesenheit eines Phenylrings konnte dabei die beste Ausbeute für alle getesteten Ausgangsmaterialien erzielt werden (Tabelle 5.30, **23**). Ebenso ließen sich Arylenine mit elektronenreichen funktionellen Gruppen in die korrespondierenden Homoallylboronate überführen (Tabelle 5.30, **274** und **275**), in Anwesenheit eines *para*-Chlorsubstituenten wurden jedoch auch Spuren und Doppelbindungs-Diborylierungsnebenprodukt erhalten. Die Reaktionen an Aryleninen waren generell sehr schnell, so war für **275** und **277** bereits nach 15 Minuten ein vollständiger Umsatz der Startmaterialien erreicht. In diesem Kontext war es verwunderlich, dass lediglich Ausbeuten von etwa 50% erzielt werden konnten. Dies deutet auf eine Zersetzung der Edukte unter den Reaktionsbedingungen hin, da definierte Nebenprodukte insgesamt nicht identifiziert werden konnten. In Anwesenheit stark elektronenziehender Reste konnte keine Produktbildung beobachtet werden (Tabelle 5.30, **276**). Auch für Propargylallylether als Substrate wurde das gewünschte Homoallylboronat nicht erhalten (Tabelle 5.30, **277**).

Tabelle 5.30: Borylierende Zyklisierung mit B₂pin₂ an Aryleninen.^[a,b]



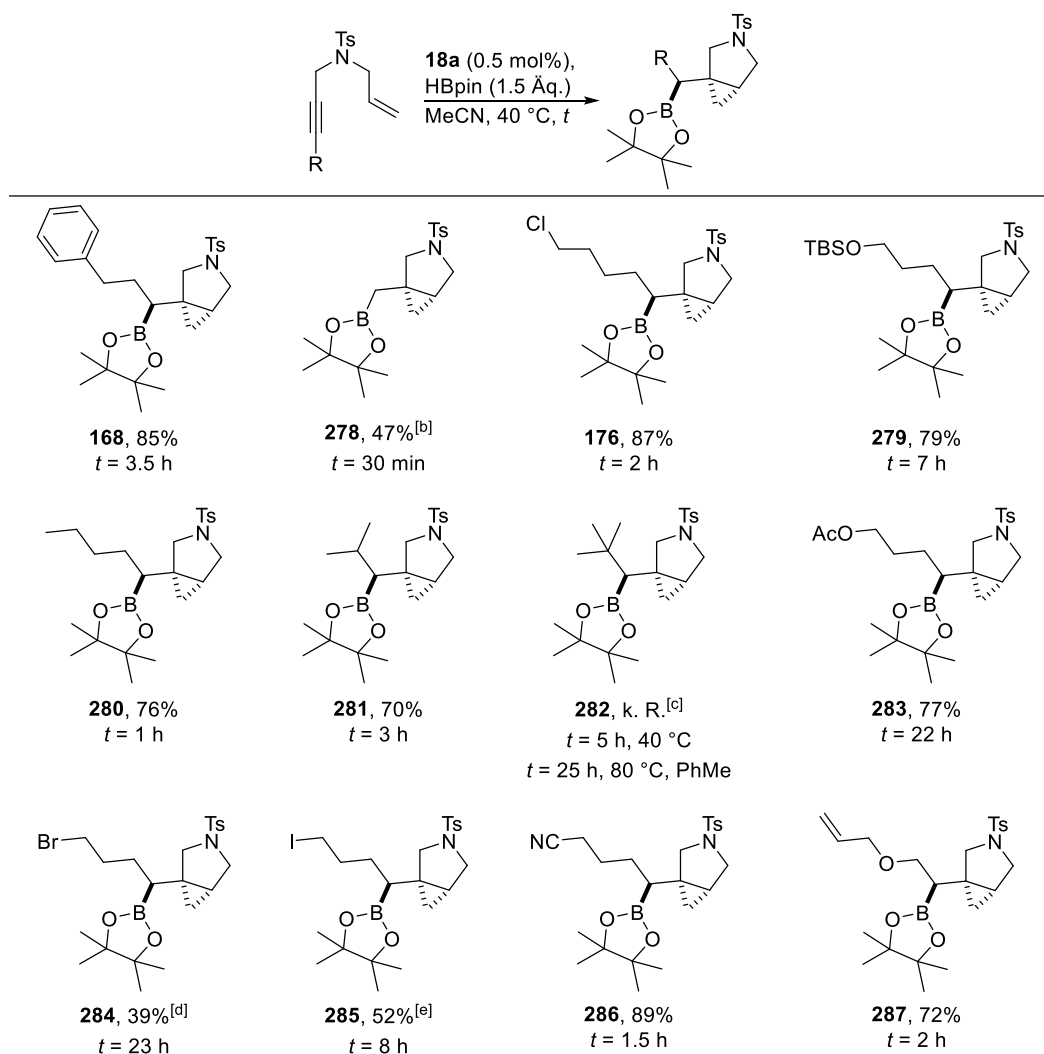
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt. Die Ausbeuten sind nach Isolation angegeben. [b] Isolierte Ausbeute des diborylierten Nebenprodukts.

Auf Basis der Resultate für die getesteten Ausgangsverbindungen wurde entschieden, diesen Selektivitätspfad hin zu Homoallylboronatprodukten nicht weiter zu verfolgen, da das Substratspektrum nur sehr eingeschränkt ausfiel. Verglichen mit ebenfalls Fe-katalysierten, literaturbekannten Methoden konnten dabei zwar auch Alkylenine umgesetzt werden,^[59] jedoch leider nur in moderaten Ausbeuten. Zudem waren für einige der untersuchten Beispiele auch Nebenreaktionen zu beobachten (Tabelle 5.29, **268** und **270**, sowie Tabelle 5.30, **275**).

5.4.2 Borylierende Zyklisierung mit HBpin als Borquelle

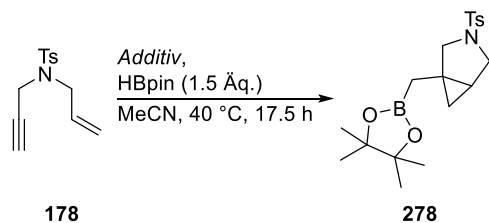
An der Alkylkette der Ausgangsmaterialien wurde eine große Anzahl verschiedener funktioneller Gruppen in der Katalyse toleriert (Tabelle 5.31). Für einige Produkte konnte deren Struktur und Relativkonfiguration durch Kristallisation und Röntgenstrukturanalyse belegt werden, hierzu sei auf den Anhang verwiesen. Einige der Katalysen wurden von *Jan Nowak* durchgeführt. Das Standardprodukt aus den Optimierungen (Tabelle 5.31, **168**) konnte hierbei auch nach einer Maßstabsvergrößerung um den Faktor fünf in identischer Ausbeute erhalten werden. Ein Vergleich der Reaktionszeiten bis zu vollständigem Umsatz der einzelnen Edukte rechtfertigt den Verzicht auf eine allgemein gewählte Reaktionszeit, insgesamt waren Zeiten zwischen 30 Minuten und 23 Stunden zu beobachten (Vergleiche Tabelle 5.31, **278** und **284**).

Tabelle 5.31: Variation der Alkylgruppe.^[a]



[a] Alle Reaktionen wurden im 1.0 mmol-Maßstab durchgeführt. Die Ausbeuten sind nach Isolation angegeben. [b] Nicht trennbares Gemisch aus Bicyclohexan/Homoallylboronat-14.7/1.0. [c] 0.5 mmol-Maßstab, 5 mol% **18a**, *c* = 0.75 M. [d] 20 mol% **18a**. [e] 10 mol% **18a**.

Auch terminale Enine waren unter den Reaktionsbedingungen kompatibel, allerdings wurden hier auch geringe Mengen am entsprechenden Homoallylboronat als Nebenprodukt gebildet (Tabelle 5.31, **278**).



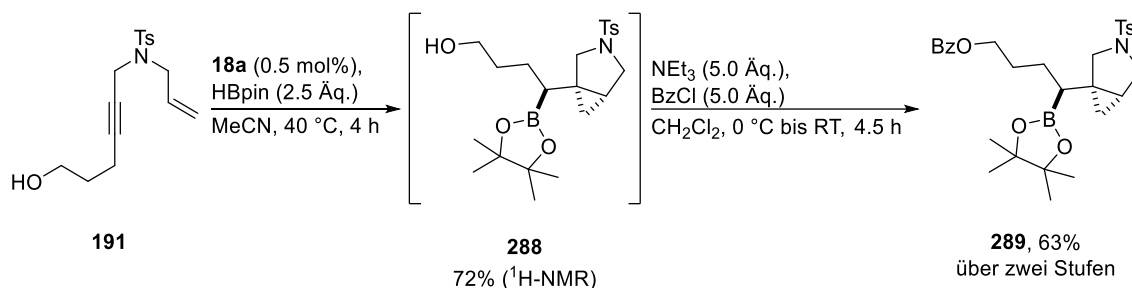
Additiv: PPh₃ (5 mol%): 0% **278** (quant. **178**)
 nichts: 0% **278** (quant. **178**)

Schema 5.32: Kontrollreaktionen für das Substrat **178**. Der Umsatz wurde per ¹H-NMR mit dem internen Standard 1,3,5-Trimethylbenzol (1.0 Äq.) bestimmt.

Aufgrund der sehr kurzen Reaktionszeit für dieses Beispiel wurden die Kontrollreaktionen mit freiem Triphenylphosphan bzw. ohne jegliches Additiv auch für das Katalyseedukt **178** durchgeführt (Schema 5.32). Dabei war auch nach einer sehr stark verlängerten Reaktionszeit kein Umsatz detektierbar, das Substrat **178** wurde quantitativ zurückerhalten.

Silylether ließen sich ebenfalls umsetzen (Tabelle 5.31, **279**), was insbesondere für einen Einsatz der Katalyse in Naturstoffsynthesen von Interesse ist. Sowohl *n*- als auch *iso*-Alkylketten werden toleriert, wobei letztere etwas längere Reaktionszeiten erfordern (Tabelle 5.31, **280** und **281**). Bei weiterer Erhöhung des sterischen Anspruchs kommt die Katalyse jedoch zum Erliegen, bei tertiären Alkylsubstituenten konnte keine Reaktivität beobachtet werden. Auch bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur, Verlängerung der Reaktionszeit und einem Wechsel des Lösungsmittels konnte das Substrat leider nicht zu einer Reaktion gebracht werden (Tabelle 5.31, **282**). In der Reihe der getesteten Halogenide ließ sich eine starke Abhängigkeit vom Abgangsgruppencharakter beobachten (Tabelle 5.31, **176**, **284** und **285**). Chloridsubstituierte Bicyclohexane wurden problemlos in sehr guter Ausbeute erhalten, wohingegen für Bromide und Iodide die Katalysatorladung drastisch erhöht werden musste. Insbesondere für **284** und **285** wurden hierzu verschiedene Reaktionsbedingungen getestet, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit in die Tabelle aufgenommen wurden. Dabei zeigte sich, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bei gleichbleibender Katalysatorladung in der Regel keine verbesserten Ausbeuten erbrachte. Lediglich die Erhöhung der Katalysatorladung führte zu Produktbildung unter den Reaktionsbedingungen, was darauf hinweist, dass bei Substituenten mit Abgangsgruppencharakter der Komplex **18a** mit dem Substrat abreagieren und inaktiviert werden könnte. Erfreulicherweise konnten Substituenten mit Unsättigungen ebenfalls in der Katalyse eingesetzt werden, ohne dass es zu einer unerwünschten Reduktion durch mangelnde Chemoselektivität kam (Tabelle 5.31, **283**, **286** und **287**). Bei einer direkten Konkurrenzreaktion zwischen einem *Bis*-1,6-Enin mit Sulfonamid- und Sauerstoffverbrückung (Tabelle 5.31, **287**) war zudem eine Orthogonalität der beiden Eninmotive feststellbar, das Azabicyclohexan **287** wurde selektiv gebildet. Das entsprechende Oxabicyclohexan über eine Reaktion des Allylpropargylethermotivs wurde nicht erhalten und lag auch nicht als Nebenprodukt der Reaktion vor. Darüber hinaus ließ sich an diesem Beispiel zudem zeigen, dass sowohl terminale Doppelbindungen nicht angegriffen werden als auch die Anwesenheit von koordinierenden Atomen (hier das Sauerstoffatom) in unmittelbarer Nähe zum reaktiven Zentrum möglich ist. Letzteres war insofern überraschend, da in der Fe-katalysierten Hydroborierung von Alkinen ein *Bis*benzylether nicht kompatibel war (vergleiche Tabelle 3.18, **103**). Sogar Hydroxygruppen stellten valide Substrate für die Katalyse dar (Schema 5.33). In diesem Falle musste lediglich die Menge an Pinacolboran um ein Äquivalent erhöht werden, da dieses Reagenz mit freien Alkoholen eine Alkoholysereaktion

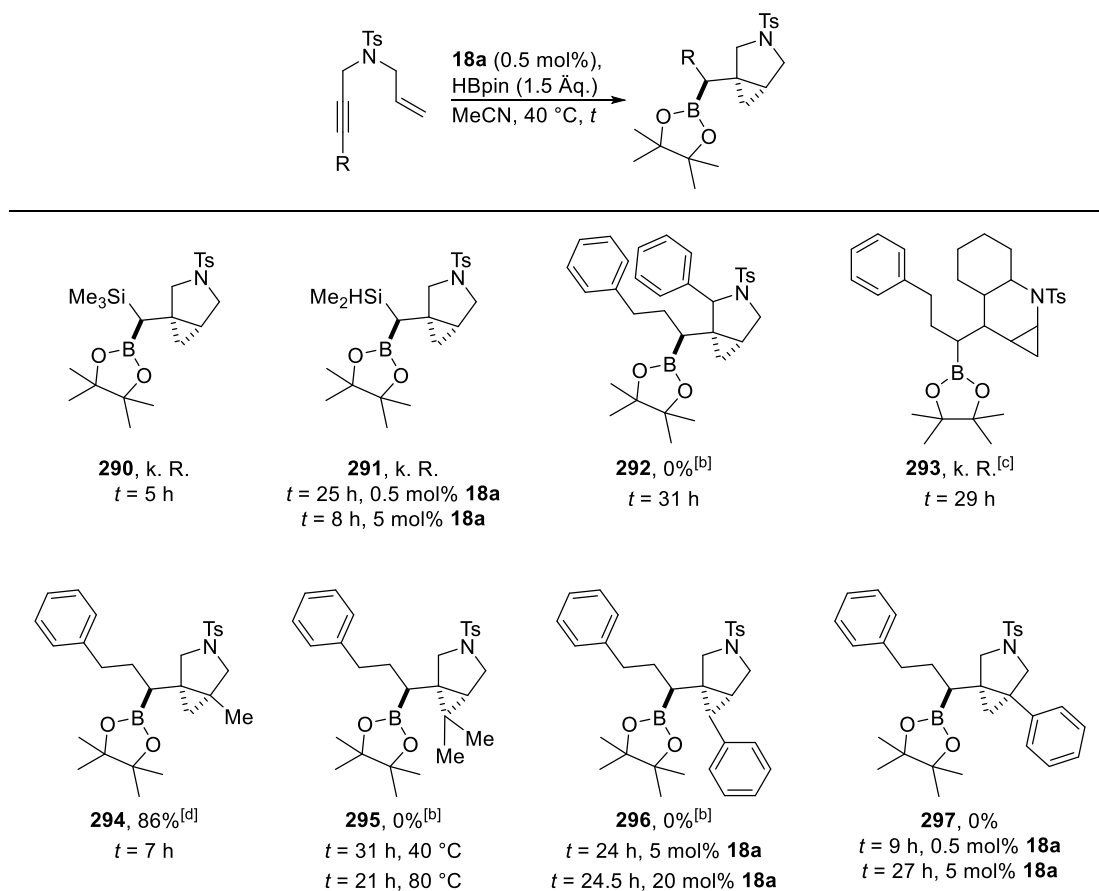
eingeht. *In situ* liegt dann der Boratester vor, welcher problemlos zum entsprechenden Bicyclohexan umgesetzt werden kann.



Schema 5.33: Kompatibilität freier Hydroxylgruppen zu den Katalysebedingungen.

Eine Hydrolyse dieses Boratesters nach der Reaktion kann durch Filtration über Kieselgel erreicht werden. Leider ließ sich der zyklisierte Alkohol **288** nicht direkt erhalten, da eine Aufreinigung durch Coelution der hier in großen Mengen vorliegenden Pinacolborsäure auch auf der HPLC nicht möglich war. Nach einer Veresterung des Rohgemisches kann das Produkt chromatographisch aufgereinigt werden.

Tabelle 5.32: Variation des Alkylgerüsts und der Allyleinheit.^[a]

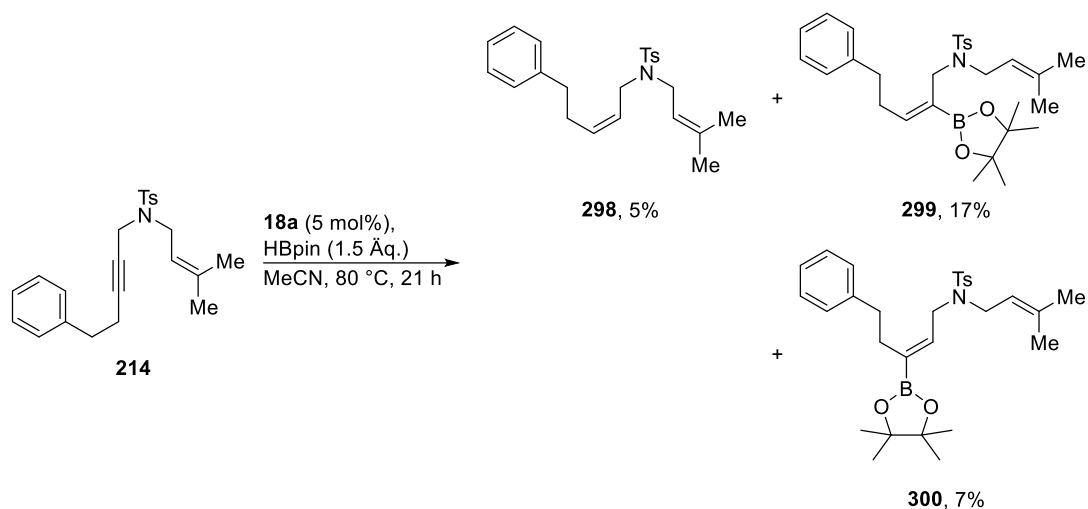


[a] Alle Reaktionen wurden im 1.0 mmol-Maßstab durchgeführt. Die Ausbeuten sind nach Isolation angegeben. [b] 0.5 mmol-Maßstab, 5 mol% **18a**, $c = 0.75 \text{ M}$. [c] 5 mol% **18a**. [d] Gemisch aus Bicyclohexan/Homoallylboronat/Alkinhydroborierung-4.9/1.0/0.5, 5 mol% **18a**.

Ein TMS-Enin ließ sich leider nicht unter den Reaktionsbedingungen umsetzen (Tabelle 5.32, **290**). Vermutlich ist auch hier, analog zu dem *tert*-Butylsubstituenten in **282**, die sterische Überfrachtung an der Dreifachbindung zu groß als dass die Katalyse ablaufen kann. Wird eine Methylgruppe entfernt (Tabelle 5.32, **291**), so sollte sich das entsprechende Molekül verhalten wie die *iso*-Propylverbindung (Tabelle 5.31, **281**). Leider wurde auch hier keine Reaktivität verzeichnet, was daran liegen könnte, dass Silicium durch die zusätzlichen Elektronen im Vergleich zu Kohlenstoff selbst zu große räumliche Ansprüche stellt und daher die Reaktion nicht ablaufen kann. Eine Zersetzung beider Edukte war nicht zu beobachten, Nebenreaktionen können also ausgeschlossen werden. Insgesamt war die Katalyse sehr anfällig für die Einführung von Substituenten in der Nähe des reaktiven Zentrums.

Für eine Phenylgruppe in α -Position zur Verbrückung (Tabelle 5.32, **292**) etwa wurde eine gesteigerte Reaktivität im Vergleich zum Standardprodukt **168** aufgrund des *Thorpe-Ingold*-Effektes erwartet. Stattdessen konnte auch nach sehr langer Reaktionszeit keine Produktbildung nachgewiesen werden, lediglich eine komplexe Mischung aus Substrat und Alkinhydroborierungsisomeren lag vor. Für ein 1,7-Enin, das den interessanten Trizyklus **293** als Reaktionsprodukt ergeben hätte, wurde ebenfalls keine Reaktivität beobachtet, das Edukt wurde vollständig zurückerhalten. Das Problem hier könnte durch die Synthese der Ausgangsverbindung **205** per Öffnung eines Aziridins bedingt sein. Die Öffnung verläuft über einen Rückseitenangriff am Aziridin, demnach stehen der Alkin- und der Sulfonamidrest in *trans*-Stellung zueinander. Dadurch könnte die Doppelbindung zu weit vom Alkin entfernt sein. Dazu liegt durch den Cyclohexanring im Substrat ein nicht zu vernachlässigender sterischer Druck vor. Da schon die Phenylgruppe in **292** zu einem kompletten Einbruch der Reaktivität führt, könnte dieser Effekt hier auch dafür ursächlich sein. Erfreulicherweise war die Einführung einer Methylgruppe am internen Kohlenstoffatom der Allylgruppe möglich (Tabelle 5.32, **294**). Jedoch war auch hier die Sensitivität gegenüber Sterik zu beobachten, neben dem gewünschten Bicyclohexan **294** wurden auch signifikante Mengen an korrespondierendem Homoallylboronat sowie Alkinhydroborierungsisomeren gebildet. Abgesehen davon wurde leider bei keiner weiteren Modifikation der Allylgruppe Produkt erhalten. So konnte für ein prenyliertes Sulfonamid ein gewisser Umsatz beobachtet werden, jedoch lag auch bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur keine Produktbildung vor (Tabelle 5.32, **295**). Stattdessen wurde bei 40 °C ein komplexes Gemisch aus hauptsächlich Startmaterial und Alkinhydroborierung erhalten. Bei 80 °C hingegen wurde darüber hinaus auch noch semi-Reduktion des Alkins erhalten, vermutlich über einen Hydroborierungs-Protodeboronierungs-Pfad (Schema 5.34). Das Produkt **296** ausgehend von einem Cinnamyledukt konnte ebenfalls nicht beobachtet werden (Tabelle 5.32), auch hier lag unabhängig von der Katalysatorladung jeweils ein Gemisch aus Edukt und Alkinhydroborierung vor. Gleiches galt für **297** und

5 mol% Katalysatorladung, bei 0.5 mol% an Fe-Komplex **18a** konnte jedoch überhaupt kein Umsatz beobachtet werden.



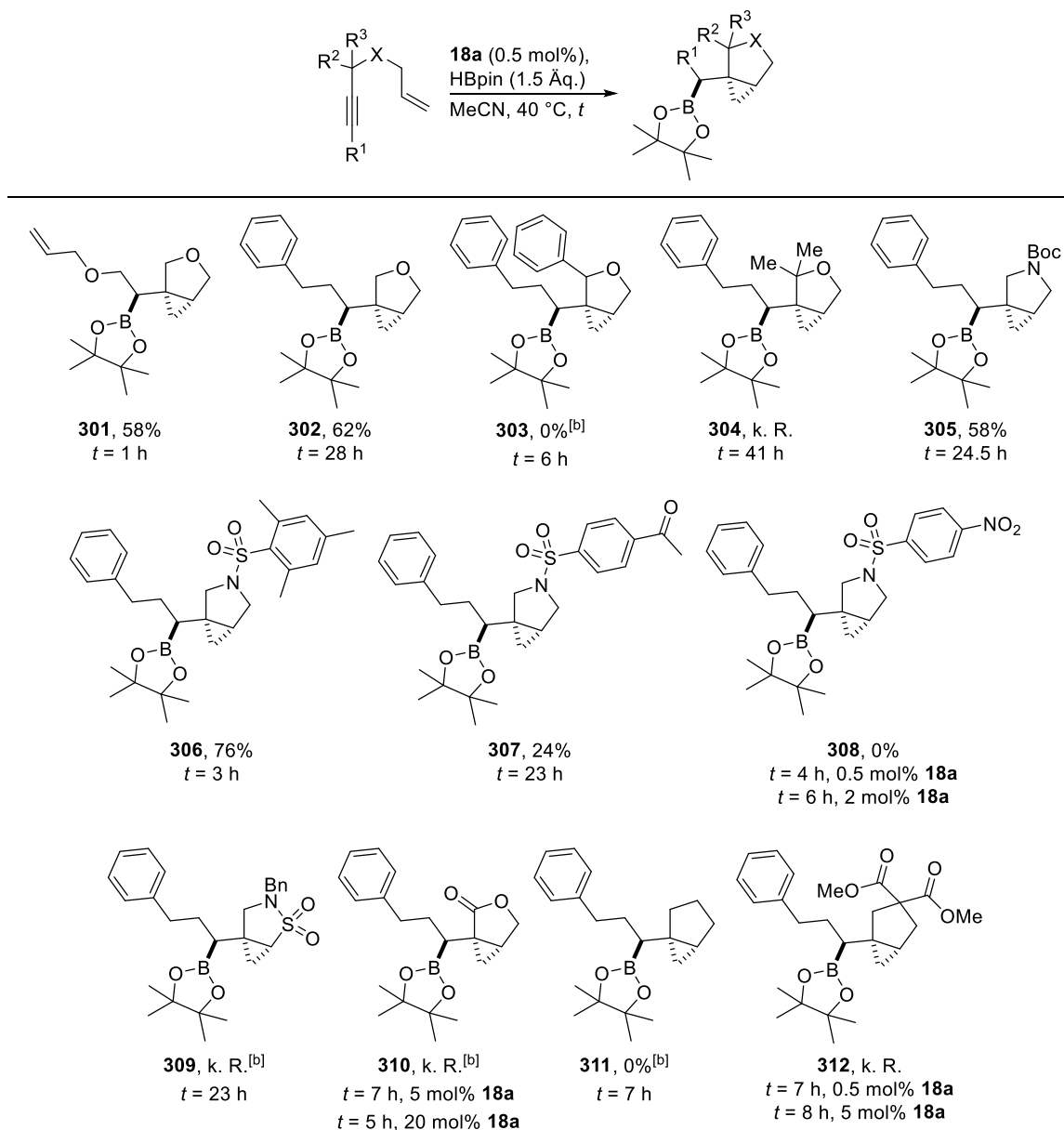
Schema 5.34: Produktverteilung für die Katalyse an Substrat **214**, dieses wurde mit einer Ausbeute von 47% reisoliert.

Im Anschluss wurde untersucht, ob sich auch von Toluolsulfonamiden verschiedene Verbrückungen für die Katalyse eignen. Interessant wären hier etwa Sauerstoffatome, um Oxabicyclohexane zu erhalten bzw. auch Boc-geschützte Amine, da aus diesen recht einfach über eine saure Entschützung nach der Katalyse freie Azabicyclohexane synthetisch zugänglich sind. Die Ergebnisse hierfür sind in Tabelle 5.33 zusammengefasst. Erfreulicherweise wurden auch verbrückende Sauerstoffatome in der Katalyse toleriert (Tabelle 5.33, **301** und **302**). Dies war insofern interessant, da bei einem vorigen Beispiel mit Allylsulfonamid und Allylether die Reaktion selektiv über die Sulfonamideinheit stattfand (vergleiche Tabelle 5.31, **287**). Die Ausbeute für das Oxabicyclohexan **301** war zwar etwas geringer, allerdings konnte die Reaktionszeit halbiert werden. Ein Phenethylsubstituent am Alkin führte ebenfalls zur Bildung des gewünschten Produkts (Tabelle 5.33, **302**). Hierbei war aber eine sehr lange Reaktionszeit von 28 Stunden erforderlich, um einen vollständigen Umsatz des Edukts zu erzielen. Offenbar sind hier koordinierende Gruppen in der Nähe des Alkins hilfreich (vergleiche **301**).

Für einen Phenylrest in α -Position zum verbrückenden Sauerstoffatom wurde analog zu den Sulfonamiden kein Produkt gebildet (Tabelle 5.34, **303**). Stattdessen wurde lediglich die Dreifachbindung hydroboriert. Dabei wurde lediglich ein Regioisomer erhalten (Schema 5.35). Ausgehend von den Erkenntnissen aus der Fe-katalysierten Alkinhydroborierung und den bisherigen Beobachtungen der Nebenprodukte aus der borylierenden Zyklisierung wäre zu erwarten gewesen, dass sich entweder beide Regioisomere bilden bzw. die Boronateinheit

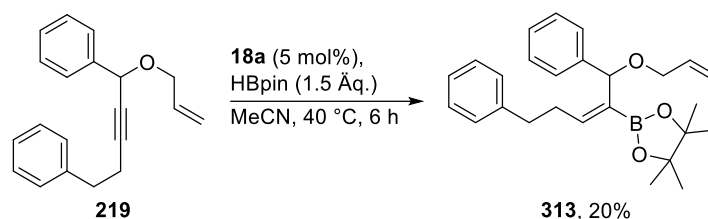
am Kohlenstoffatom eingebaut werden würde, welches die weniger hoch substituierte Alkylkette trägt.

Tabelle 5.34: Variation der Verbrückung.^[a]



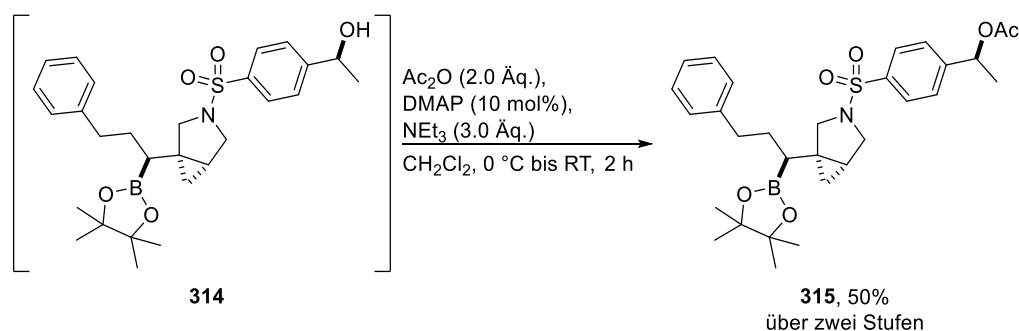
[a] Alle Reaktionen wurden im 1.0 mmol-Maßstab durchgeführt. Die Ausbeuten sind nach Isolation angegeben. [b] 0.5 mmol-Maßstab, 5 mol% **18a**, c = 0.75 M.

Da beides hier nicht zutraf, kann ein koordinierender Effekt des verbrückenden Sauerstoffatoms, welcher die Bildung des beobachteten Regioisomers begünstigt, nicht ausgeschlossen werden.



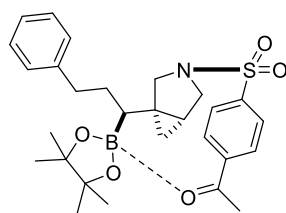
Schema 5.35: Hydroborierung der Dreifachbindung bei Katalyse an Substrat **219**.

Die α,α -Dimethylverbindung **304** wurde leider ebenfalls nicht erhalten. Die Reaktion wurde insgesamt über 41 Stunden verfolgt, dabei war der Umsatz des korrespondierenden Startmaterials zu keiner Zeit vollständig. Letztlich trat nur Zersetzung des Edukts auf, ein definiertes Produkt dieser Zersetzung wurde nicht identifiziert. Die Katalysen an den Beispielen mit variiertem Sulfonamid (Tabelle 5.34, **306** bis **308**) wurden von *Jan Nowak* durchgeführt. Das Azabicyclohexan mit Mesitylsulfonamid **306** wurde dabei in guter Ausbeute isoliert. Bei Anwesenheit eines Acetylrests (Tabelle 5.34, **307**) wurde das entsprechende Produkt leider nur in geringer Ausbeute von 24% erhalten. Unter den Reaktionsbedingungen wurde auch das Carbonyl zum Alkohol reduziert und eine Isolierung dieses Zyklisierungs-Reduktionsprodukts musste wiederum über Veresterung der Hydroxyfunktion erfolgen (Schema 5.36).



Schema 5.36: Veresterung des zyklisierten Alkohols **314**.

Bemerkenswerterweise fand die Reduktion des prochiralen Ketons nicht racemisch statt. Da die borylierende Zyklisierung zwar racemisch, aber dafür diastereoselektiv verläuft, wurde für die Reduktionsprodukte **314** und **315** damit gerechnet, dass für diese nun Diastereomere vorliegen sollten. Eine Signalverdopplung im NMR nach der Veresterungsreaktion wurde allerdings nicht beobachtet, demnach lag also auch das Carbonylreduktionsprodukt diastereomerenrein vor. Dies ist insofern ungewöhnlich, da der verwendete Katalysator nicht chiral war. Somit resultiert die beobachtete Selektivität vermutlich aus einer Vorkoordinierung des Ketons durch das Boronat im Azabicyclohexan **307** (Abbildung 5.3). Dadurch wäre nur noch ein Halbraum des Ketons für die Reduktion zugänglich.



307

Abbildung 5.3: Intramolekulare Präkoordination des Carbonyls.

Ausgehend von dieser Hypothese sollte die Relativkonfiguration der in Schema 5.36 gezeigten entsprechen, allerdings war es bisher nicht möglich, dies auch über eine Röntgenstrukturanalyse zu bestätigen. Dieser Befund verdeutlicht zudem, dass hier die Zyklisierungsreaktion schneller ablaufen muss als die Reduktion der C-O-Doppelbindung, andernfalls würden die Produkte **314** und **315** definitiv als Diastereomeregemisch vorliegen. Ein Beleg der Relativkonfiguration sowie eine weitergehende Untersuchung dieses Effekts soll in zukünftigen Arbeiten durchgeführt werden.

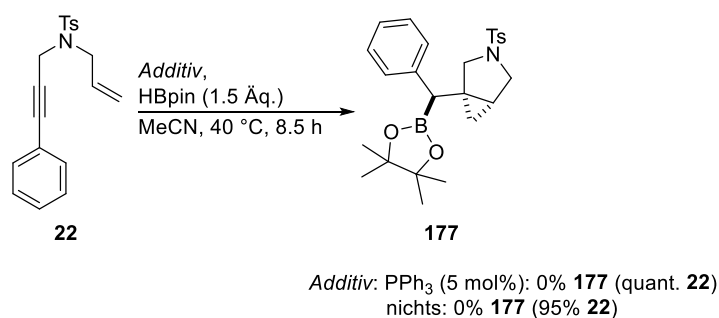
Eine Nitrogruppe am Aromaten war nicht kompatibel mit den Reaktionsbedingungen, hier trat auch eine Reduktion dieser auf und es wurde kein definiertes Produkt erhalten (Tabelle 5.34, **308**). Für alle weiteren Variationen der Verbrückung zwischen Alkin- und Allylteil im Substrat konnte ebenfalls das jeweils erwünschte Bicyclohexan nicht beobachtet werden (Tabelle 5.34, **309** bis **312**). Entweder kam es hier nur zu unproduktiver Zersetzung des Edukts (**311**) oder aber geringe Mengen von Alkinhydroborierungsisomeren wurden gebildet. Dieser Sachverhalt schränkt das Produktportfolio der Fe-katalysierten Zyklisierung leider etwas ein, in weiterführenden Arbeiten sollen aber entweder Reaktionsbedingungen gefunden oder Katalysatoren dargestellt werden, die eine effektive Transformation dieser Ausgangsverbindungen möglich machen.

Zuletzt wurden auch die diversen Arylenine als Substrate in der Fe-katalysierten borylierenden Zyklisierung eingesetzt (Tabelle 5.35). Dabei konnte aus Zeitmangel leider nur eine Auswahl der dargestellten Vertreter getestet werden. Bis auf ein *ortho*-substituiertes Enin konnten dabei alle untersuchten Substrate zu den gewünschten Bicyclohexanen umgesetzt werden. Abgesehen von am Arylring unsubstituierten Eninen (Tabelle 5.35, **177**) wurden auch Aryl-chloride, -ether und -cyanide toleriert (Tabelle 5.35, **316** bis **318**).

Dabei war bei starken π -Donoren eine leichte Erhöhung der erzielten Ausbeute zu verzeichnen (Tabelle 5.35, **316**), jedoch unabhängig von der elektronischen Eigenschaft des Substituenten konnten die gewünschten Produkte in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Bei σ - und π -Akzeptoren war lediglich ein Rückgang der Selektivität von Bicyclohexan/Homoallylboronat zu beobachten, in allen Fällen lag aber ein präparativ nutzbares Se-

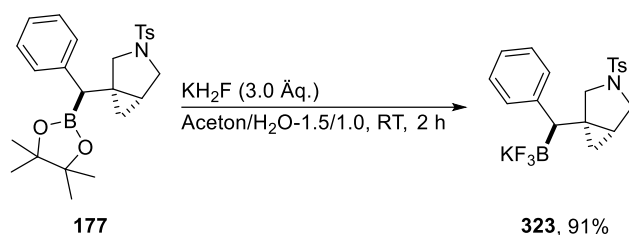
einem Sulfonamid **177** wurde für ersteren das gewünschte Bicyclohexan in dreifach erhöhter Selektivität erhalten.

Für den Spezialfall der Phenylgruppe wurden auch für die Substratklasse der Arylenine nochmals Kontrollreaktionen mit freiem Liganden und ohne Additiv durchgeführt (Schema 5.37). Auch hier konnte eine nichtkatalysierte Hintergrundreaktion gänzlich ausgeschlossen werden.



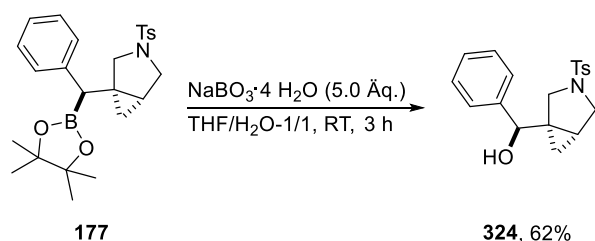
Schema 5.37: Kontrollreaktionen an Substrat **22**.

Mit dem Azabicyclohexan **177** wurden zusätzlich noch einige Folgetransformationen durchgeführt, um zu demonstrieren, dass sich diese Substanzklasse auch weiter synthetisch nutzen lässt. Hierfür wurde wiederum die Chemie des Boratmotivs betrachtet. So wurde **177** in das entsprechende Kaliumtrifluorboratsalz **323** überführt, welches wesentlich resistenter gegen Degradation ist (Schema 5.38). Dieses Salz wurde dabei in sehr guter Ausbeute erhalten.



Schema 5.38: Darstellung des Kaliumtrifluorborats **323**.

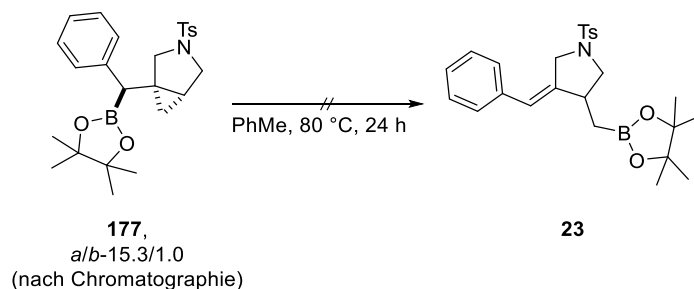
Weiterhin wurde auch die Kohlenstoff-Bor-Bindung zum Alkohol **324** oxidiert (Schema 5.39). Dies wurde in Anwesenheit von Natriumperborat erreicht. Nach Isolation konnten Einkristalle der Verbindung **324** erhalten werden (siehe Anhang). Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte nochmals die grundsätzliche Struktur der Azabicyclohexane und da diese Art der Oxidation stereoretentiv über einen konzertierten Reaktionsmechanismus abläuft, ist somit auch die Relativkonfiguration der Katalyseprodukte darin enthalten.



Schema 5.39: Oxidation des Azabicyclohexans **177**.

5.5 Mechanismusvorschlag für die Fe-katalysierte borylierende Zyklisierung

Auf Grundlage der Optimierungsarbeiten und des Substratspektrums wird hier eine mechanistische Hypothese für die Katalyse vorgestellt. Zunächst wurde untersucht, ob die Homoallylboronatnebenprodukte, welche vor allem für Arylenine in der Katalyse *en route* zu den Azabicyclohexanen gebildet wurden, das Produkt einer Folge- oder einer Nebenreaktion waren. Dazu wurde das einfachste Arylazabicyclohexan **177** in Toluol erhitzt (Schema 5.40).

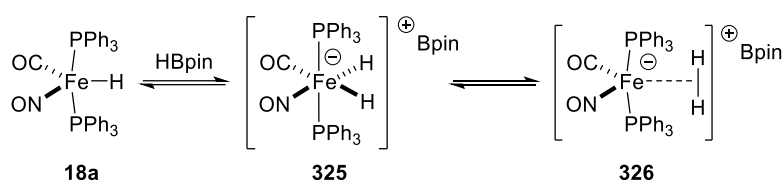


Schema 5.40: Test auf thermische ringöffnende Umlagerung zum Homoallylboronat **23** (Verhältnis nach der Reaktion: *a/b-16.2/1.0*, bestimmt per $^1\text{H-NMR}$ -Integration).

Dabei konnte keine Umlagerung vom Azabicyclohexan zum Homoallylboronat festgestellt werden, folglich handelt es sich also um eine Nebenreaktion. Wie bereits erwähnt, muss diese eine höhere Aktivierungsbarriere aufweisen als der Reaktionspfad zum gewünschten Azabicyclohexan, da für das beobachtete Produktverhältnis eine starke Temperaturabhängigkeit beobachtet werden konnte (vergleiche Tabelle 5.19). Demnach werden, gesteuert über die jeweilige Borquelle in der Reaktion, jeweils andere Intermediate im Katalysezyklus generiert, die jeweils nur einen der beiden Reaktionspfade ermöglichen.

Im Kontext mit der eisenkatalysierten Hydroborierung von internen Alkinen fällt auf, dass für die borylierende Zyklisierung sehr viel geringere Temperaturen ($80\text{ }^\circ\text{C}$ vs. $40\text{ }^\circ\text{C}$) notwendig sind. Da sich vor allem bei den Reaktionsbedingungen mit Pinacolboran als Borquelle die grundlegenden Reaktionsparameter bis auf ein anderes Lösungsmittel (Toluol gegenüber Acetonitril) nicht verändert haben, sollte diese Temperaturdifferenz im letzten Mikroreaktionsschritt ursächlich sein. Dies ist die Freisetzung des Produkts unter Regeneration des aktiven Katalysators. Falls eine Temperatur von $80\text{ }^\circ\text{C}$ für die Bildung des aktiven Katalysators

bzw. eines Intermediats notwendig wäre, würde auch die borylierende Zyklisierung nicht bei geringeren Temperaturen ablaufen können. Dies hat insbesondere Auswirkungen auf die Natur des aktiven Komplexes. Wie bei der Alkinhydroborierung gezeigt (Schema 3.36), reagiert der Fe-H-Komplex **18a** in Abwesenheit von HBpin nicht mit dem Substrat. Eine reversible Hydroferrierung des Alkins mit dem Fe-H-Komplex **18a** wäre zwar denkbar, aber unwahrscheinlich, da bei diesem Reaktionsmodus mit HBpin das Boronat nicht an einem Alkin-kohlenstoff eingebaut werden sollte. Die Struktur der Azabicyclohexane zeigt jedoch, dass genau dies der Fall ist. Daher müsste es eher die Bildung des aktiven Katalysators sein, welche in Abwesenheit eines Substrats eine so geringe Lebensdauer aufweist, dass die Zeitskala der Kernresonanzspektroskopie dessen Detektion nicht ermöglicht. Dies könnte etwa bei den in Schema 5.41 gezeigten Komplexen der Fall sein.



Schema 5.41: Strukturvorschläge für den aktiven Komplex in den Fe-katalysierten Borylierungsreaktionen.

Bei Anwesenheit von Pinacolboran wird zunächst ein Hydrid auf den Komplex **18a** übertragen, wobei der Komplex **325** gebildet wird. Die negative Ladung in diesem Komplex muss dabei nicht notwendigerweise auf dem Eisenatom zentriert sein, sondern könnte auch auf den CO- bzw. den NO-Liganden verschoben sein. Beide sind zur Ausbildung von Metall-zu-Ligand-Rückbindungen fähig und insbesondere für den NO-Liganden konnte *in silico* gezeigt werden, dass dieser während einer Reaktion reversibel Elektronendichte aufnehmen und wieder abgeben kann, was im Wesentlichen die Reaktivität der Fe-NO-Komplexe im Arbeitskreis *Plietker* definiert.^[130] Über eine Reorganisation der Liganden könnte davon ausgehend der Fe-H₂-Komplex **326** gebildet werden. Da in stöchiometrischen Reaktionen zwischen **18a** und HBpin kein entsprechender Fe-Boryl-Komplex beobachtet werden konnte (vergleiche Schema 3.37), könnte **326** unter H₂-Freisetzung unproduktive Zersetzungsreaktionen eingehen. Dies würde etwa erklären, weshalb bei der Reaktion zwischen **18a** und Pinacolboran freier Wasserstoff im Reaktionsgemisch vorlag.

Auf dieser Basis wird zunächst der nachfolgende Reaktionsmechanismus vorgeschlagen (Abbildung 5.4). Mit HBpin als Borquelle wird ausgehend von dem Fe-H-Komplex **18a** eine Eisenborylspezies erhalten. Diese könnte entweder ein definierter Eisenborylkomplex wie **141** sein (vergleiche Schema 3.37) oder aber einem der Strukturvorschläge aus Schema 5.41 entsprechen.

Nach der Koordination eines Substratmoleküls findet eine Boraferrierung des Alkins statt (Abbildung 5.4, **AI**). Über diesen Reaktionspfad wird die Bpin-Einheit direkt an dem Kohlenstoffatom eingebaut, an dem sie sich auch im fertigen Produkt befindet. Pinacolboran wird daraufhin koordiniert und nach einer oxidativen Addition (hier der Übersichtlichkeit wegen nicht explizit mit aufgeführt) findet ein 1,3-Hydrid-Shift statt. Dabei wird das Boryl-Eisen-Carben **AII** aufgebaut. Dieser Hydrid-Shift ist prinzipiell nicht stereoselektiv, an dieser Stelle werden beide Enantiomere von **AII** gebildet. Im Anschluss daran kommt es zu einer Cyclopropanierung der Doppelbindung, welche aus sterischen Gründen von der Rückseite relativ zum Bpin koordiniert. Dabei wird das Bicyclohexanprodukt in der gezeigten relativen Stereo-konfiguration, welche auch über Röntgenbeugung in mehreren Fällen bestätigt werden konnte, freigesetzt und der aktive Katalysator regeneriert.

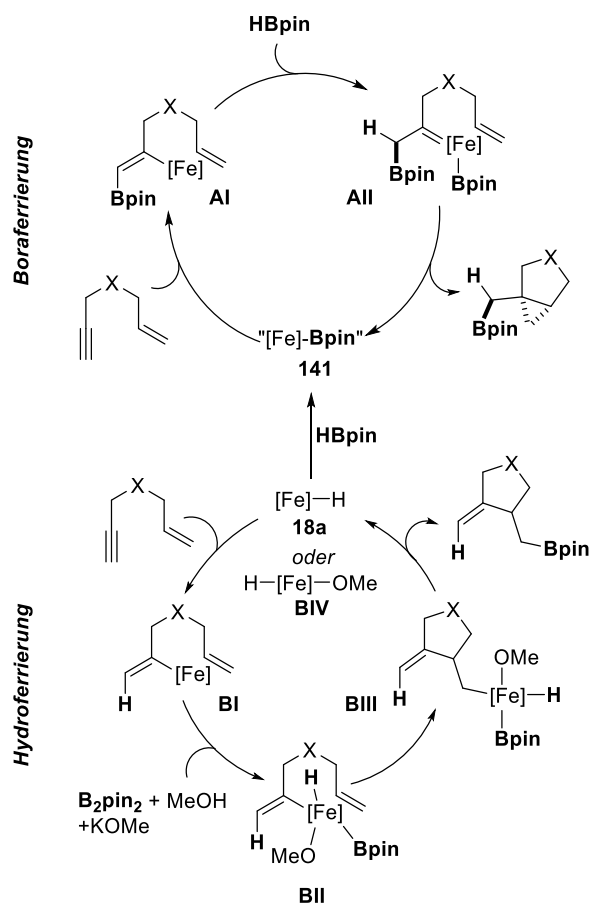


Abbildung 5.4: Mechanismusvorschlag für die Fe-katalysierte borylierende Zyklisierung.

Für B_2pin_2 kommt es zunächst zu der Ausbildung des Vinylferrats **BI** über einer Hydroferrierungsreaktion, somit befindet sich das Wasserstoffatom ebenfalls direkt am gleichen Kohlenstoffatom wie im Homoallylboronatprodukt. Alternativ wäre auch denkbar, dass die Katalyse im Ersten Schritt durch eine veränderte Chemoselektivität an der Doppelbindung wiederum über eine Boraferrierung ablaufen könnte, dieser Modus scheint aber in Anbetracht der Alkin-Alken-Konkurrenzexperimente bei der einfachen Alkinhydroborierung (vergleiche Tabel-

le 3.26) unwahrscheinlich, da dort eine starke Bevorzugung der elektronenreicheren Dreifachbindung zu beobachten war. In Anwesenheit von überschüssigem B_2pin_2 , Methanol und Methanolat (hier KOMe aus der Reaktion zwischen Kaliumcarbonat und Methanol unter den Reaktionsbedingungen) wird die Eisenspezies **BII** gebildet. Im nachfolgenden Ringschluss entsteht das Alkyferrat **BIII**. Zuletzt wird das Homoallylboronatprodukt freigesetzt und der Eisenkomplex **BIV** gebildet, welcher ab dem zweiten Zyklus die Reaktion katalysiert.

Wie bereits im Rahmen des Substratspektrums gezeigt, entsteht für Aryleninsubstrate oft das korrespondierende Homoallylboronat als Nebenprodukt, wenn die Katalyse mit HBpin als Borquelle durchgeführt wird. Die in Tabelle 5.19 aufgeführten Daten lassen unter Einbeziehung der *Arrhenius*-Gleichung bereits eine erste grobe Abschätzung der Energiedifferenz der beiden Übergangszustände $\ddot{U}Z_{\text{Bicyclohexan}}$ und $\ddot{U}Z_{\text{Homoallylboronat}}$ des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Katalyse zu, im Folgenden als ΔE_A bezeichnet. Die Isomerenverteilung a/b bildet dabei den Quotienten der beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ab, $a/b = k_{\text{Bicyclohexan}}/k_{\text{Homoallylboronat}}$. Unter der Annahme, dass die beiden präexponentiellen Faktoren A_i zumindest annähernd identisch sind, lässt sich die Energiedifferenz ΔE_A der beiden Übergangszustände als Steigung einer Auftragung von $\ln(a/b)$ gegen $1/RT$ ermitteln (Abbildung 5.5).

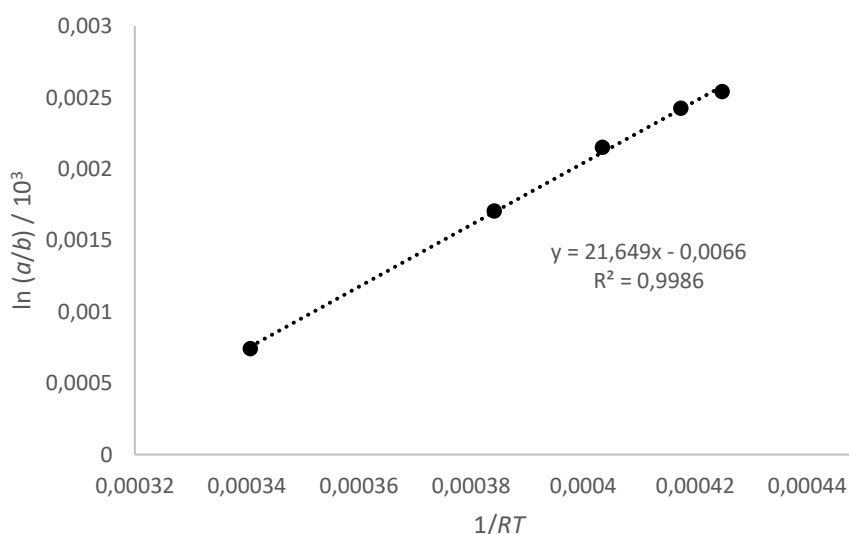


Abbildung 5.5: *Arrhenius*-Auftragung der Daten aus Tabelle 5.19 für Bicyclohexan **177**.

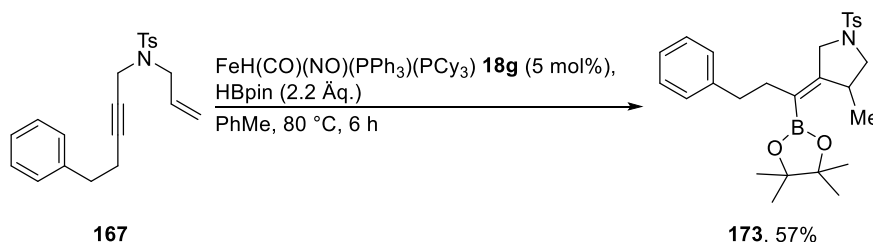
In Abbildung 5.5 ist dabei der natürliche Logarithmus des Verhältnisses a/b bereits durch einen Faktor 10^3 dividiert, da so die Differenz ΔE_A direkt in kJ/mol als Steigung der Ausgleichsgeraden abgelesen werden kann. Nach der Auftragung belief sich diese $\ddot{U}Z$ -Energiedifferenz zu $\Delta E_A = 21.7$ kJ/mol. Die Größenordnung dieses Werts scheint dabei durchaus realistisch. Interessant in Abbildung 5.5 ist insbesondere der erste Datenpunkt links im Diagramm. Im Gegensatz zu allen anderen Datenpunkten wurde hier die Testreakti-

on in Toluol statt in Acetonitril durchgeführt. Die Absolutenergien von Übergangszuständen und damit auch die Aktivierungsenergien können sich durch Solvatisierung in verschiedenen Lösungsmitteln durchaus stark unterscheiden.^[131] Dennoch liegt dieser Wert sehr genau auf der Ausgleichsgeraden. Da die Annahme, dass die Absolutenergien der ÜZ bei dieser Katalyse überhaupt nicht vom Lösungsmittel abhängig sind eher abwegig ist, könnte hier eine Eliminierung des Lösungsmiteleinflusses durch Differenzbildung die Erklärung sein. Mit anderen Worten, auch wenn sich die Absolutenergie der ÜZ je nach Lösungsmittel änderte, so bliebe deren relative Lage auf der Energieskala konstant.

Diese Betrachtungen stellen im Kontext mit dem Mechanismus der Katalyse lediglich erste grobe Näherungen dar. Der Reaktionsmechanismus soll in späteren Arbeiten noch *en détail* untersucht werden, dies auch unter Einbeziehung von Kinetikmessungen und quantenchemischen Berechnungen. Letztere lieferten auch Vergleichsdaten zur Abschätzung der Genauigkeit der ÜZ-Differenz.

5.6 Katalysatorentwicklung für heterozyklische Vinylboronate als Hauptprodukte der borylierenden Cyclisierung

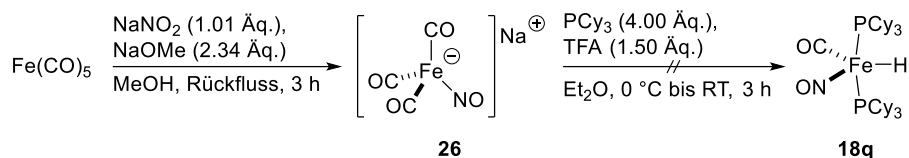
Wie in der Optimierung der borylierenden Zyklisierung mit Pinacolboran als Borquelle zur Darstellung der [3.1.0]Bicyclohexanprodukte dargelegt, entstand in Anwesenheit von Eisenkatalysatoren mit Alkylphosphanliganden das Tosylpyrrolidin **173** als Hauptprodukt (vgl. Tabelle 5.12, Eintrag 7 und Schema 5.42).



Schema 5.42: Aufbau von heterozyklischen Vinylboronaten über eine Fe-katalysierte borylierende Zyklisierung.

Die isolierte Gesamtausbeute an allen Produkten von 87% in dieser Reaktion war dabei zwar erfreulich, allerdings war die Selektivität der Reaktion zunächst noch verbesserungswürdig. Als Nebenprodukt wurde zusätzlich das Bicyclohexan **168** gebildet, insgesamt lag ein Verhältnis von **173/168**-1.6/1.0 vor. Da bereits die Einführung eines Alkylphosphanliganden eine solch starke Veränderung der Selektivität der Reaktion zur Folge hatte, wurde die Hypothese aufgestellt, dass *Bis*(alkylphosphan)eisenkomplexe die Selektivität nochmals stark verbessern sollten. Allerdings sind solche *Bis*(alkylphosphan)eisenhydridkomplexe bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. *Franziska Ullwer* unternahm in ihrer Masterarbeit den Ver-

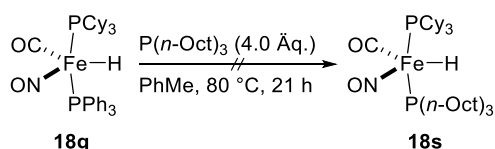
such, den Komplex $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PCy}_3)_2$ **18q** über die im Arbeitskreis *Plietker* etablierte Standardroute für FeH-Komplexe darzustellen (Schema 5.43). Dabei trat jedoch Disproportionierung auf, der gewünschte FeH-Komplex wurde nicht erhalten.^[125]



Schema 5.43: Versuch der Darstellung von *Bis*(alkylphosphan)eisenhydridkomplexen über das Ferrat $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ **26**.

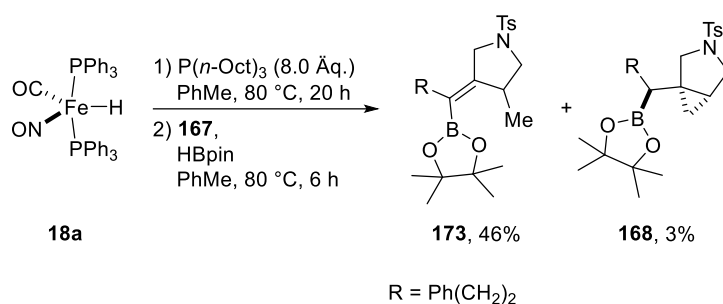
Der Komplex $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{PCy}_3)$ **18g**, der ebenfalls von *Franziska Ullwer* im Rahmen ihrer Masterarbeit und zuvor von *Lara Hettmanczyk* in ihrer Diplomarbeit^[65] beschrieben wurde, konnte durch eine Ligandenaustauschreaktion ausgehend von $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** erhalten werden. Dabei trat aber kein doppelter Austausch von PPh_3 gegen PCy_3 auf, sondern die Reaktion kam nach dem einfachen Austausch zum Erliegen und **18g** wurde als alleiniges Produkt isoliert. Für das sterisch weniger anspruchsvolle $\text{P}(n\text{-Oct})_3$ wurde hingegen der korrespondierende doppelt substituierte Komplex $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{P}(n\text{-Oct})_3)_2$ **18r** erhalten. Problematisch gestaltete sich hierbei jedoch die Aufarbeitung, der Produktkomplex konnte nicht von überschüssigem Trioctylphosphan abgetrennt werden.^[125] Eine Synthese größerer Mengen Katalysator war demnach auch über diesen Ligandenaustausch nicht möglich. Auf dieser Basis sollten in der vorliegenden Arbeit erste Studien unternommen werden, um die gewünschten *Bis*(alkylphosphan)-FeH-Komplexe zugänglich zu machen bzw. ein Katalysatorsystem zu identifizieren und darzustellen, welches eine selektive Synthese der heterozyklischen Vinylboronate ausgehend von Eninsubstraten möglich macht.

Zunächst wurde dabei untersucht, ob ausgehend von $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{PCy}_3)$ **18g** ein weiterer Ligandenaustausch mit *n*-Alkylphosphanen möglich ist (Schema 5.44). Die Reaktion wurde mittels ^{13}P -NMR verfolgt, allerdings war auch nach einer Reaktionszeit von 21 Stunden kein weiterer Ligandenaustausch zu beobachten.



Schema 5.44: Versuch eines zweiten Ligandenaustauschs an **18g**.

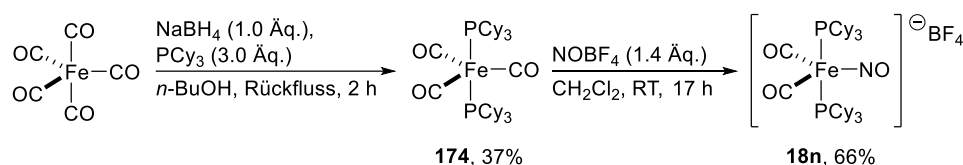
Daher wurde eine *in-situ*-Umsetzung ausgehend von $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** mit $\text{P}(n\text{-Oct})_3$ und anschließender Zugabe des Enins **167** und Pinacolboran getestet (Schema 5.45).



Schema 5.45: Bildung eines *Bis*(alkylphosphan)-FeH-Komplexes *in situ* mit anschließender Katalyse. Quantifizierung erfolgte per ¹H-NMR, zusätzlich wurden 37% an **167** ermittelt.

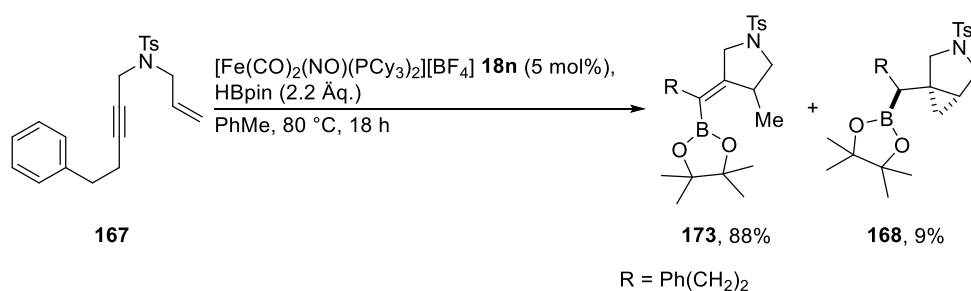
Leider war dabei weder der Umsatz von **18a** noch der des Enins **167** vollständig, was eine *in-situ*-Aktivierung ausgehend von **18a** nicht praktikabel machte. Die beobachtete Selektivität war allerdings äußerst vielversprechend und bestätigte die Hypothese, dass *Bis*(alkylphosphan)eisenkomplexe für diese Reaktion notwendig sind.

Im Folgenden wurde dafür die Syntheseroute geändert, es sollte nun untersucht werden, ob nach Einführung der Alkylphosphanliganden^[132] und Umsatz zu einem Fe-Nitrosylkomplex mit anschließender Reduktion ein *Bis*(alkylphosphan)-FeH-Komplex aufgebaut werden könnte. Dazu wurde zunächst der koordinativ gesättigte, kationische Komplex **18u** ausgehend von Eisenpentacarbonyl dargestellt (Schema 5.46). Dessen Struktur konnte mittels Röntgenbeugung belegt werden (siehe Anhang).



Schema 5.46: Darstellung des kationischen Fe-*bis*(alkylphosphan)komplexes **18n**.

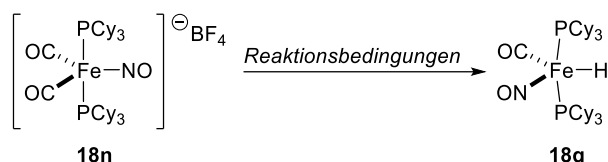
Die geringe Ausbeute für **174** ist dabei auf dessen schlechtes Kristallisationsverhalten zurückzuführen, vermutlich kann hier die Ausbeute durch ein Entfernen von *n*-BuOH und direktem Umsetzen des Rohgemischs mit NOBF₄ noch wesentlich gesteigert werden.



Schema 5.47: Anwendung von Komplex **18n** in der Katalyse für Produkt **173**. Die Ausbeute wurde per ¹H-NMR-Integration bestimmt, **173/168**-9.8/1.0.

Bereits **174** wurde in der Katalyse getestet, allerdings konnte hier kein Umsatz zum gewünschten Produkt **173** festgestellt werden (vergleiche Tabelle 5.12, Eintrag 14). Nach Einführung des Nitrosyls konnte mit **18n** jedoch erfreulicherweise das Produkt **173** in bereits guter Selektivität erhalten werden (Schema 5.47 und Tabelle 5.12, Eintrag 15). Ausgehend von **18n** sollte nun mittels einer Hydridquelle der korrespondierende FeH-Komplex synthetisiert werden (Tabelle 5.36).

Tabelle 5.36: Umsetzung von Komplex **18n** mit verschiedenen Hydridreagenzien.

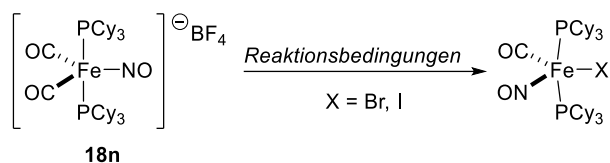


Eintrag	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
1	LiBHEt ₃ (1.05 Äq.), THF, 0 °C (10 min) dann RT (30 min)	Zersetzung
2	LiBHEt ₃ (1.05 Äq.), THF, -78 °C	k. R.
3	<i>n</i> -Bu ₄ NBH ₄ (1.1 Äq.), CH ₂ Cl ₂ , RT, 1 h	Zersetzung
4	NaBH ₄ (1.2 Äq.), THF/H ₂ O, RT, 20 min	Zersetzung
5	NaBH ₄ (3.0 Äq.), EtOH, -60 °C bis RT, 2 h	k. R.

Dabei konnte leider in keinem Fall der gewünschte Hydridkomplex **18q** erhalten werden. Entweder wurde kein Umsatz festgestellt oder es kam zu Zersetzungsreaktionen des Ausgangskomplexes **18n**, bei denen kein definiertes Reaktionsprodukt erhalten wurde. Da diese direkte Reduktion des Komplexes **18n** nicht erfolgreich war, wurde im Anschluss untersucht, ob sich dieser zunächst zu einem Eisenhalogenidkomplex umsetzen^[133] und dann zum FeH-Komplex **18q** reduzieren lässt. Für die Halogenierung wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet (Tabelle 5.37).

Auch hier konnte leider wiederum in keinem Fall der gewünschte Halogenidkomplex erhalten werden, entweder war keine Reaktion zu beobachten oder es wurde kein definiertes Reaktionsprodukt erhalten. Lediglich mit Natriumiodid als Halogenidquelle (Tabelle 5.37, Eintrag 6) wurde das Produkt **18t** gebildet. Hierbei kam es in quantitativer Ausbeute zu einem Austausch des Gegenanions von Tetrafluoroborat zu Iodid (Tabelle 5.37, Eintrag 6 und Abbildung 5.6).

Tabelle 5.37: Reaktion von Komplex **18n** mit unterschiedlichen Halogenidquellen.



Eintrag	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
1	TBABr (1.3 Äq.), CH ₂ Cl ₂ , RT, 14.5 h	k. R.
2	TBABr (1.3 Äq.), CH ₂ Cl ₂ , 60 °C, 40 min	k. R.
3	TBABr (1.3 Äq.), 1,2-DCE, 80 °C, 30 min	Zersetzung
4	TBABr (1.4 Äq.), THF, 60 °C	Zersetzung
5	TBABr (2.0 Äq.), CH ₂ Cl ₂ , 35 °C, 21 h	k. R.
6	Nal (1.3 Äq.), Aceton, RT bis 50 °C, 20 h	quant. 18t

Von Komplex **18t** konnten Einkristalle erhalten werden, die daraus erhaltene Röntgenstruktur entsprach jedoch der von **18t'**. Das darin enthaltene Triiodid-Gegenanion kann nur aus einer oxidativen Zersetzung von **18t** stammen, durch hohes Probenaufkommen am Diffraktometer wurden die Einkristalle von **18t** zuvor einige Wochen bei Raumtemperatur an Luft gelagert.

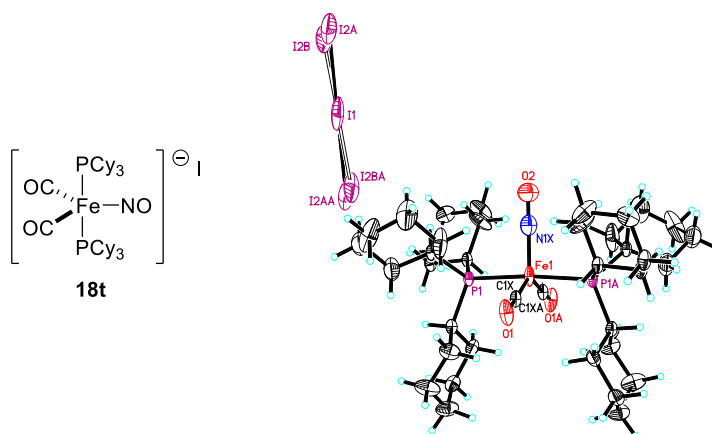
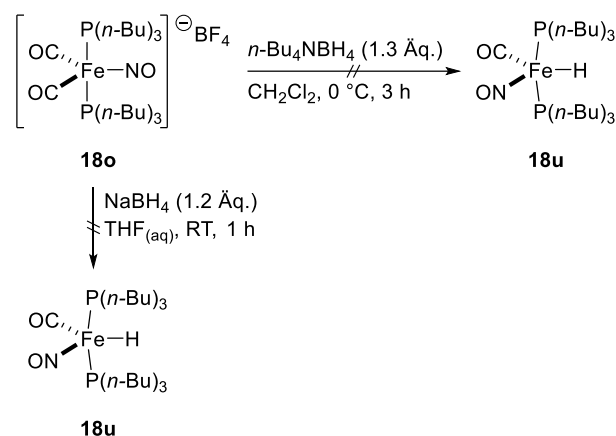


Abbildung 5.6: Komplex **18t** mit Iodid-Gegenanion und Kristallstruktur von dessen Oxidationsprodukt **18t'** mit Triiodid-Gegenanion.

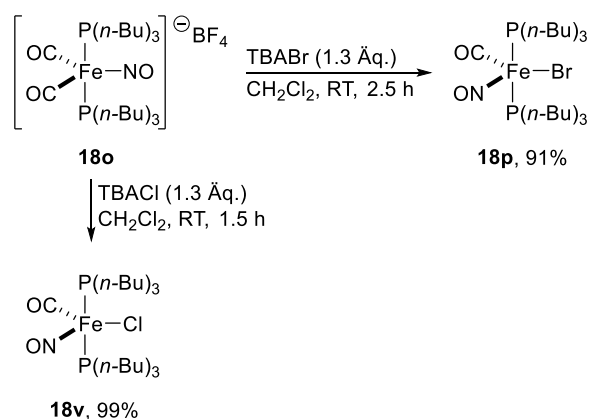
Die fehlende Reaktivität mit Komplex **18n** lag vermutlich an den sterisch sehr anspruchsvollen PCy₃-Liganden, die das Metallzentrum gegenüber angreifenden Reaktanden stark abschirmen.



Schema 5.50: Angestrebte Synthese des Eisenhydridkomplexes **18u** mit verschiedenen Hydridquellen.

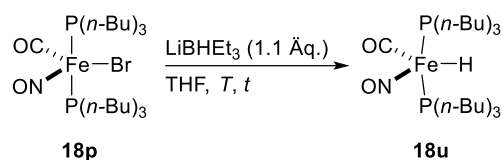
Mit $n\text{-Bu}_4\text{NBH}_3$ trat dabei zwar eine rasche Gasentwicklung bei gleichzeitiger Rotfärbung des Reaktionsgemisches auf, nach der Aufarbeitung wurde jedoch leider nur das Auftreten mehrerer Spezies im ^{31}P -NMR-Spektrum festgestellt. Die rote Farbe des Reaktionsgemischs lässt zwar vorläufig auf die Bildung des gewünschten Produkts **18u** schließen, vermutlich führte die Aufarbeitung aber zur Zersetzung. Eine Reaktion in deuteriertem Lösungsmittel zur Überprüfung, ob auch das charakteristische Fe-H-Triplett auftrat, konnte im Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr durchgeführt werden, dies soll aber auch in zukünftigen Projekten thematisiert werden. Eine literaturanaloge Umsetzung von Komplex **18o** mit Natriumborhydrid in wässrigem Tetrahydrofuran^[134] führte leider ebenfalls zu der Bildung eines undefinierten Produktgemisches, laut ^{31}P -NMR lagen hier fünf verschiedene Spezies vor.

Die Halogenierung des Komplexes **18o** konnte wie erwartet erfolgreich durchgeführt werden (Schema 5.51). Dabei konnten über die Tetrabutylammoniumsalze sowohl FeBr- als auch FeCl-Komplexe in kurzen Reaktionszeiten und hoher Ausbeute dargestellt werden.



Schema 5.51: Synthese von Eisen-Carbonyl-Nitrosyl-Halogenidkomplexen.

Bei einem Test auf katalytische Aktivität des FeBr-Komplexes **18p** konnte jedoch keinerlei Reaktivität beobachtet werden (vergleiche Tabelle 5.12, Eintrag 17). Vermutlich werden auch die kationischen Komplexe **18n** und **18o** in der Katalyse in Anwesenheit von Pinacolboran zunächst unter Decarbonylierung zu den entsprechenden Eisenhydriden umgesetzt, welche dann anschließend die eigentliche Reaktion unter nachfolgender Ausbildung einer Eisenborylspezies katalysieren. Vermutlich ist Pinacolboran selbst ein zu schwacher Hydriddonor, um unter den Reaktionsbedingungen auch den FeBr-Komplex **18p** analog zum Eisenhydrid umzusetzen. In einem ersten Experiment wurde die Substitution des Bromidliganden gegen ein Hydrid mit Lithiumtriethylborhydrid untersucht (Schema 5.52). Mit dieser reaktiveren Hydridquelle wurde zunächst bei -78 °C keine Reaktion beobachtet. Auch nach Erwärmen auf Raumtemperatur trat keine Reaktivität auf, nach Entfernen des Lösungsmittels im Wasserbad bei 50 °C wurde jedoch im anschließenden NMR-Spektrum ein Triplettssignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -6.6$ ppm beobachtet.



1) -78 °C, 1.5 h: keine Reaktion

2) RT, 17 h: keine Reaktion,
nach Entfernen des Lösungsmittels bei 50 °C:
 $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\delta = -6.6$ ppm, $J = 77.4$ Hz

Schema 5.52: Umsetzung des FeBr-Komplexes **18p** mit LiBHEt₃.

Die Lage dieses Triplets ist dabei charakteristisch für ein FeH-Signal von Komplexen dieser Art, auch die Kopplungskonstante von $J_{\text{P-H}} = 77.4$ Hz ist konsistent (vergleichend die Werte für FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a**: für FeH $\delta = -4.97$ ppm, $J_{\text{P-H}} = 78.4$ Hz). Leider war der Umsatz zu gering für eine Isolation des Produktes und aus Zeitmangel konnte dieses Projekt nicht weiterverfolgt werden. Wie bereits erwähnt, sollen im Arbeitskreis *Plietker* aber darauf aufbauende Arbeiten zu der Komplexsynthese durchgeführt und die Katalyse zu den Vinylboronatzyklisierungsprodukten sowohl optimiert als auch hinsichtlich ihrer Anwendungsbreite untersucht werden.

Mechanistisch verläuft die Produktbildung mit den *Bis*(alkylphosphan)eisenkomplexen vermutlich anfänglich ähnlich wie bei der Kombination FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a**/HBpin (Abbildung 5.7), hier stellvertretend mit dem Komplex [Fe(CO)₂(NO)(PCy₃)₂][BF₄] **18n**. In Anwesenheit von Pinacolboran kommt es hierbei zu der Bildung eines Eisenborylkomplexes. Nach Koordination des Substrats findet eine Boraferrierung des Alkins unter Aufbau des Vinylferrats **I** statt. Der nächste Mikroreaktionsschritt unterscheidet sich nun. Im Gegensatz zu der Katalyse für die [3.1.0]Bicyclohexane kommt es nicht zu einer 1,3-Hydridverschiebung, son-

dern vielmehr direkt zum Ringschluss und Intermediat **II**. Pinacolboran wird im Anschluss koordiniert und nach einer oxidativen Addition wird das Alkylferrat **III** ausgebildet. In einer abschließenden reduktiven Eliminierung wird der Eisenborylkomplex regeneriert und das Zyklisierungsprodukt freigesetzt.

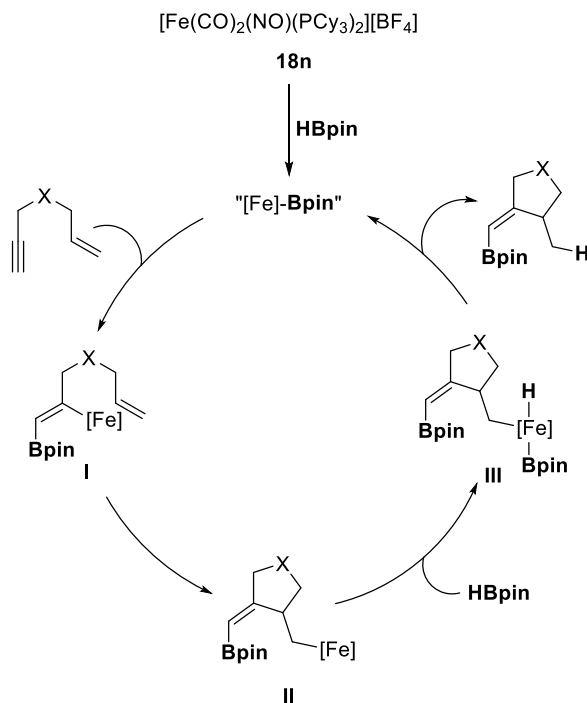
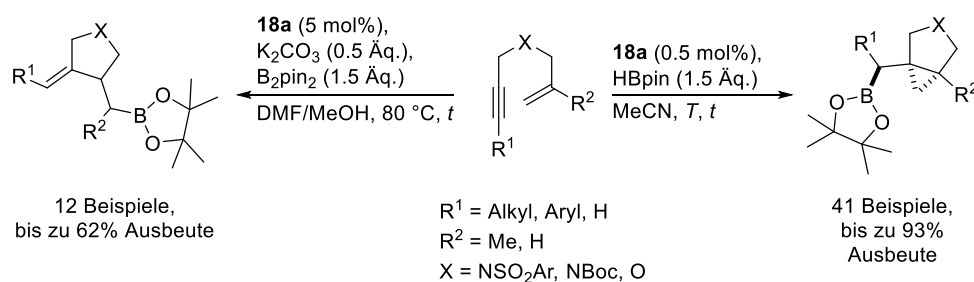


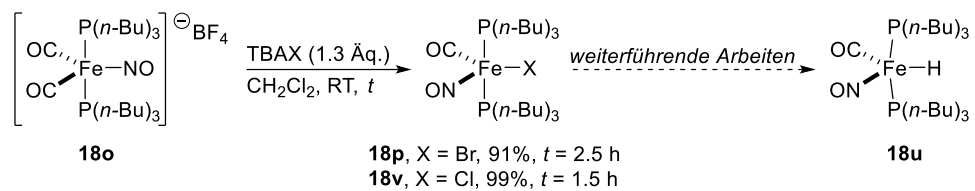
Abbildung 5.7: Mechanistischer Vorschlag für die Bildung der Vinylboronate über eine borylierende Zyklisierung von Eninen.

5.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Entwicklung einer borylierenden Zyklisierung von 1,6-Eninen beschrieben. Abhängig von der Borquelle konnten mit dem Eisenkatalysator $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** mit B_2pin_2 Fünfring-Heterozyklen mit einem Homoallylboronatmotiv und mit HBpin neuartige borylierte [3.1.0]Bicyclohexane aufgebaut werden. Nach eingehender Optimierung beider Selektivitätspfade wurden verschiedene Eninsubstrate für die Katalyse dargestellt und im Anschluss damit die Anwendungsbreite der Reaktion untersucht.



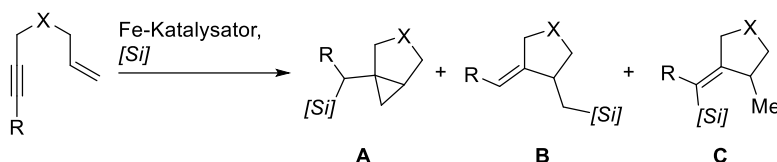
Schema 5.53: Borylierende Zyklisierungen von 1,6-Eninen mit B_2pin_2 und HBpin als Borquellen.



Schema 5.56: Synthese der Fe-Halogenidkomplexe **18p** und **18v** sowie Ausblick auf deren zuk\u00fcnf\tige Umsetzung zum Eisenhydridkomplex **18u**.

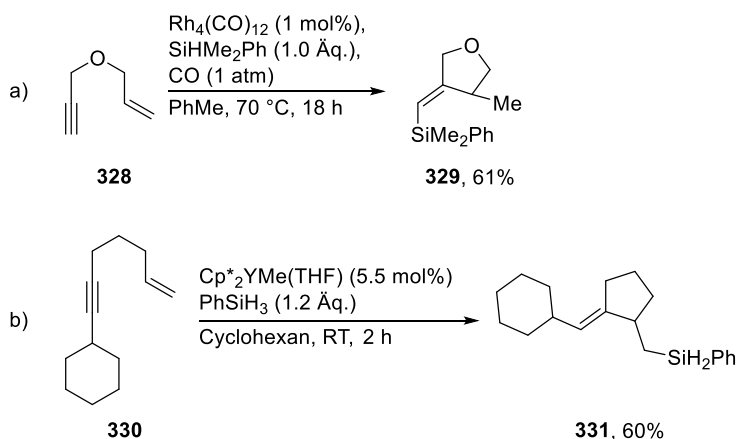
6 Eisenkatalysierte silylierende Zyklisierung von 1,6-Eninen

Ausgehend von einer borylierenden Zyklisierung von Eninen lässt sich diese Art Reaktion auch auf eine Silylierung mit gleichzeitigem Ringschluss übertragen. In einem solchen Fall wären analog wiederum drei Produktklassen denkbar (Schema 6.1).



Schema 6.1: Schematische Darstellung einer Fe-katalysierten silylierenden Zyklisierung von 1,6-Eninen mit Produktverteilung.

Je nach Eigenschaften des Katalysators und der Silanquelle könnten dabei wie in der in dieser Arbeit vorgestellten zyklisierenden Borylierung sowohl silylierte Bicyclohexane **A**, Homoallylsilane **B** und/oder heterozyklische Vinylsilane **C** als Reaktionsprodukt gebildet werden. Interessant wären hierbei vor allen Dingen Folgereaktionen ausgehend von den Produkten wie eine *Tamao-Fleming-Oxidation*^[135] oder *Hiyama-Denmark-Kreuzkupplungen*,^[136] etwa auch als Alternativen, in denen korrespondierende Reaktionspfade über borylierte Intermediate nicht orthogonal oder grundsätzlich nicht möglich wäre.

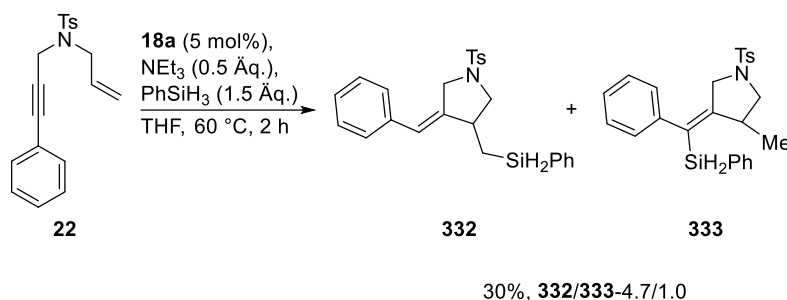


Schema 6.2: Zyklisierende Silylierung mit Rh-Komplexen nach *Ojima* (a)^[137a)] und mit Y-Komplexen nach *Molander* (b).^[138a)]

Bisherige Arbeiten auf diesem Gebiet ergaben entweder Homoallylboronate **B** oder Vinylsilane **C** als Produkte der Reaktion, wie stellvertretend in Schema 6.2 veranschaulicht. Bicyclohexane **A** wurden nicht beobachtet.

Als Katalysatoren wurden dabei Kobalt-,^[139] Rhodium-,^[137] bimetallische Kobalt-Rhodium-,^[140] Nickel-,^[141] oder Yttrium-Komplexe^[138] eingesetzt. Im Kontext mit den Forschungsinteressen im Arbeitskreis *Plietker* wurde eine solche Reaktion allerdings noch nicht mit Eisenkatalysa-

toren berichtet. Diese könnten in Kombination mit verschiedenen Silanquellen eventuell ebenso alle Produktisomere zugänglich machen, wie dies bereits in der borylierenden Zyklisierung der Fall war. Zu diesem Zweck wurde in einer ersten Reaktion das Phenylenin **22** mit dem Eisenkomplex $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** in Gegenwart von Phenylsilan umgesetzt (Schema 6.3).

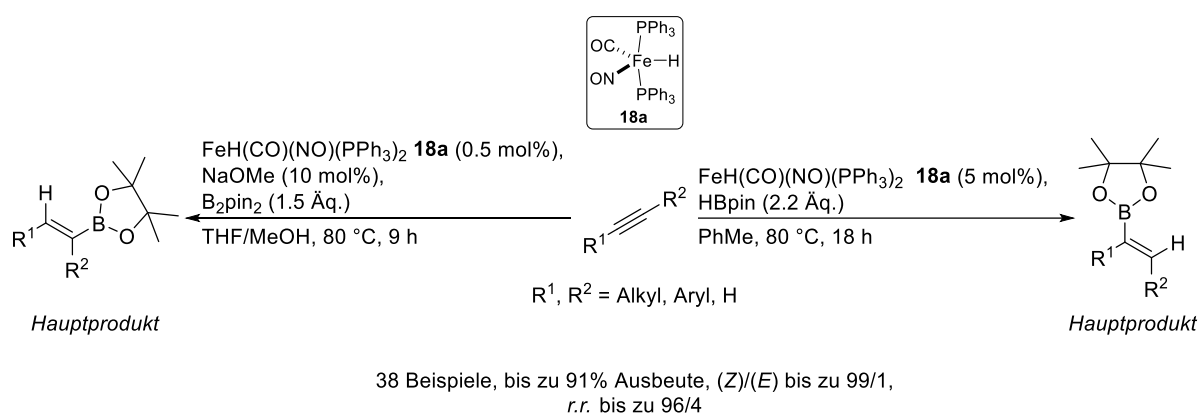


Schema 6.3: Eisenkatalysierte silylierende Zyklisierung von Enin **22**.

Die Reaktionsbedingungen orientierten sich dabei nahe an denen, die von *Belger* für die Alkinhydrosilylierung entwickelt wurden.^[52] Erfreulicherweise konnte bereits in dieser ersten Reaktion sowohl vollständiger Umsatz des Startmaterials **22** als auch die Bildung der zyklisierten Produkte **332** und **333** beobachtet werden. Ein Abgleich mit einer strukturell ähnlichen Verbindung^[142] ließ den Schluss zu, dass **332** dabei in der abgebildeten (*E*)-Konfiguration vorlag. Die Bildung des Nebenproduktes **333** sollte hier analog zu den Aryleninen bei der borylierenden Zyklisierung auf die Reaktionstemperatur zurückzuführen sein, eine Verringerung dieser sollte auch zu einer Verbesserung der Selektivität führen. Die Grundlegende Optimierung der Reaktion im Hinblick auf Ausbeute und Selektivität soll dabei Gegenstand zukünftiger Arbeiten im Arbeitskreis *Plietker* sein, ebenso wie die Ausarbeitung von Reaktionsbedingungen, in denen das hier als Nebenprodukt auftretende Vinylsilan **333** das Hauptprodukt darstellt. Mittels Variation des Katalysators oder der Silanquelle könnte überdies auch das hier nicht erhaltene und auch in der Literatur bisher noch nicht beschriebene Bicyclohexanisomer zugänglich sein.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil der Dissertation wurde eine eisenkatalysierte Hydroborierung interner Alkine entwickelt. Mit Hilfe des katalytisch wirksamen Eisenkomplexes $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** konnte in Anwesenheit der Borquellen HBpin oder B_2pin_2 eine effiziente Transformation erreicht werden. Die Reaktion wurde für beide Borquellen eingehend optimiert, ihre Anwendungsbreite anschließend an insgesamt 38 verschiedenen Substraten untersucht und konnte im Vergleich mit der aktuellen Literatur wesentlich erweitert werden (Schema 7.1). Dabei konnten je nach gewählter Borquelle verschiedene Regioisomere bevorzugt erhalten werden. Mit HBpin wurden so die *Markownikow*-artigen Produkte und mit B_2pin_2 die entsprechenden *anti-Markownikow*-Produkte gebildet.

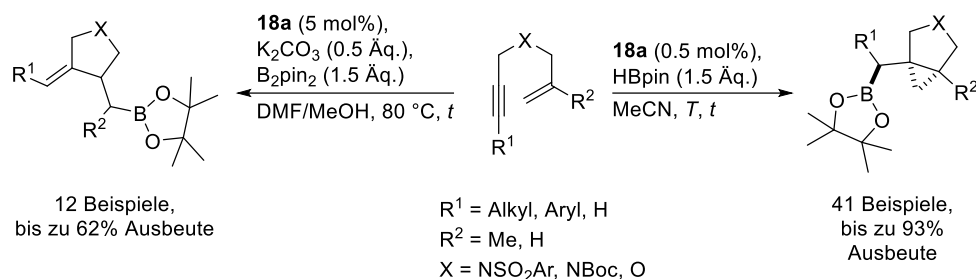


Schema 7.1: Regiodivergente, Fe-katalysierte Hydroborierung interner Alkine.

Eine solche borquellenabhängige Steuerung der Produktverteilung wurde bisher noch nicht für eisenkatalysierte Hydroborierungen beschrieben. Zusätzlich ist die Methode chemoselektiv für Alkine, Alkene werden nur geringfügig umgesetzt. Ester sowie Nitrile sind vollständig kompatibel zu den Reaktionsbedingungen. Im Fall der B_2pin_2 -Bedingungen werden sogar Ketone toleriert. Erste mechanistische Untersuchungen deuteten auf verschiedene Eisenpezies je nach verwendeter Borquelle hin. Mit HBpin verläuft die Reaktion vermutlich über einen Eisen-Boryl-Komplex und Borylferrierung, während mit B_2pin_2 zunächst eine Hydroferrierung der Dreifachbindung stattfindet. Bei einem Vergleich mit literaturbekannten Methoden zeigte sich, dass für Eisenkomplexe lediglich das in dieser Arbeit entwickelte System eine bevorzugte Darstellung verschiedener Regioisomere durch Wechsel der Borquelle ermöglicht.

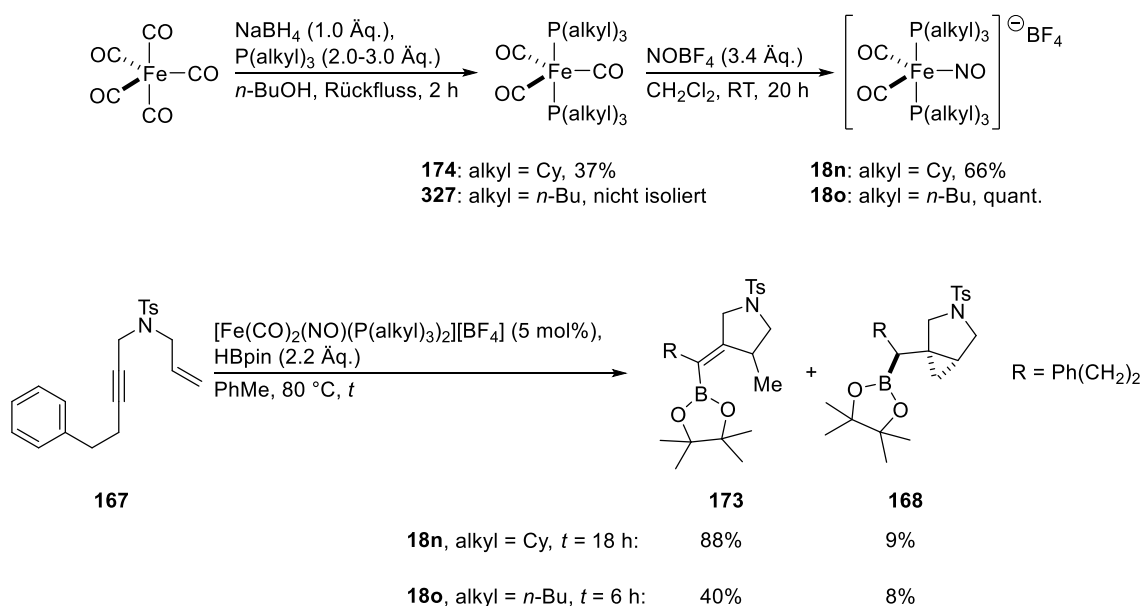
Diese Reaktivität wurde erfolgreich auf 1,6-Enine als Hydroborierungsvorläufer übertragen, dabei verläuft die Reaktion über einen Ringschluss unter Ausbildung von stickstoff- oder sauerstoffhaltigen Heterozyklen. Es wurde erneut eine borquellenabhängige Selektivität erhalten, mit B_2pin_2 wurden zyklisierte Homoallylboronate erhalten, wohingegen mit Pinacolboran erstmals ein breit anwendbarer Zugang zu borylierten [3.1.0]Bicyclohexanen geschaffen

werden konnte (Schema 7.2). Letztere wurden bisher nur in zwei Ausnahmefällen als Nebenprodukt in einer Palladiumkatalyse beobachtet. Beide Reaktionsbedingungen wurden optimiert und an verschiedensten Substraten getestet. Die erhaltenen Bicyclohexane werden dabei zwar racemisch, aber diastereomerenrein gebildet. Für einige der Produkte konnte darüberhinaus deren Struktur zweifelsfrei durch Röntgenbeugung belegt werden.



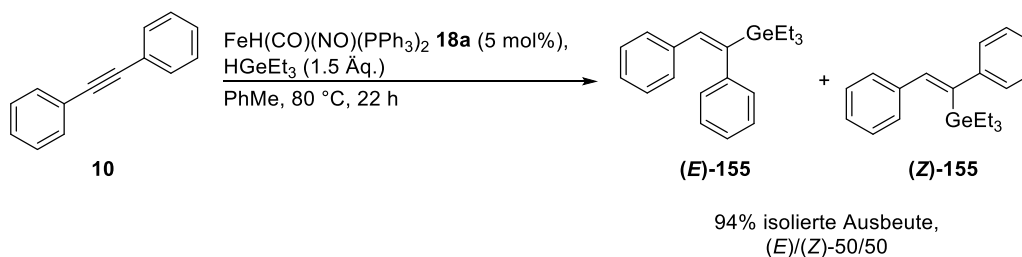
Schema 7.2: Borquellenabhängige, eisenkatalysierte borylierende Zyklisierung von Eninen.

Weiterhin konnte durch Veränderung des Katalysators ein weiterer Reaktionspfad ausgehend von 1,6-Eninen eröffnet werden. Durch einen Wechsel von Aryl- zu Alkylphosphanliganden am Eisen-Nitrosyl-Carbonyl-Zentrum wurde die selektive Bildung von heterozyklischen Vinylboronaten beobachtet. Dazu wurden in dieser Arbeit geeignete Katalysatoren entwickelt, die gesättigten kationischen Eisenkomplexe **18n** und **18o** bilden dabei das gewünschte Produkt in bereits sehr hoher Selektivität (Schema 7.3). Diese Reaktion wird momentan im Arbeitskreis *Plietker* optimiert und im Anschluss auf ihre Anwendungsbreite untersucht.



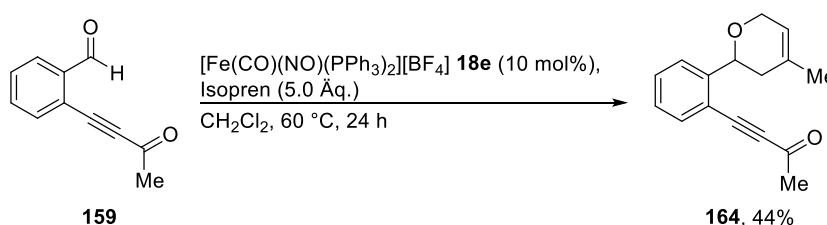
Schema 7.3: Darstellung der Alkylphosphan-Eisenkomplexe **18n** und **18o** sowie deren katalytische Aktivität am Beispiel des Enins **167**.

Darüber hinaus konnte mit dem Komplex $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** gezeigt werden, dass auch eine Hydrogermylierung von internen Alkinen möglich ist (Schema 7.4). Erste Reaktionen waren vielversprechend, sowohl im Hinblick auf die erhaltene Ausbeute, als auch auf die (*E*)/(*Z*)-Selektivität der Produkte. Zwar lagen diese bisher als äquimolares Gemisch vor, dabei ist jedoch zu bemerken, dass in diesem Fall auch das *cis*-Additionsprodukt erhalten wurde, wohingegen bekannte Übergangsmetallkatalysen oft *trans*-selektiv ablaufen. Diese Reaktion soll in zukünftigen Arbeiten im Arbeitskreis *Plietker* eingehend untersucht werden.



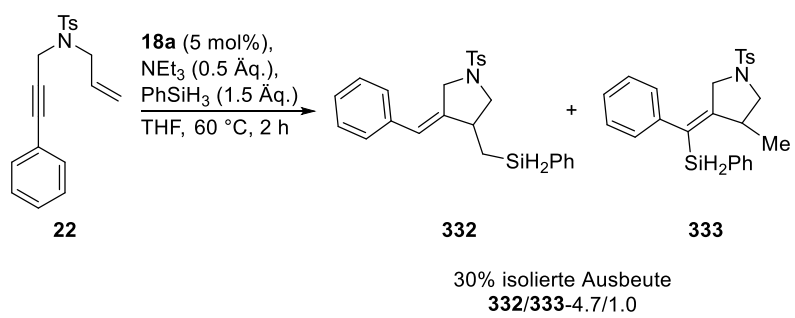
Schema 7.4: Hydrogermylierung von Tolan **10** unter Katalyse mit dem Fe-CO-NO-Komplex **18a**.

Mit dem ungesättigten kationischen Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **18e** konnte gezeigt werden, dass sich ausgehend von Dienen und Aldehyden Hetero-*Diels-Alder*-Reaktionen katalysieren lassen (Schema 7.5). Die Produkte wurden in hoher Selektivität gebildet und an den ersten Reaktionen zeigte sich, dass sowohl Alkine als auch Ketone toleriert werden. Diese Reaktion soll ebenfalls in Zukunft sorgfältig optimiert und hinsichtlich ihrer Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen getestet werden.



Schema 7.5: Eisenkatalysierte Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion am Benzaldehyd **159**.

Die in dieser Arbeit entwickelte borylierende Zyklisierung konnte ebenfalls erfolgreich auf eine silylierende Zyklisierung von 1,6-Eninen übertragen werden. Eine erste Reaktion erbrachte dabei bereits eine vielversprechende Ausbeute und Selektivität (Schema 7.6). Auch diese Reaktion wird in Zukunft optimiert und untersucht werden. Durch verschiedene Silanquellen oder Eisenkomplexe könnten hierfür analog zur borylierenden Zyklisierung verschiedene Selektivitätspfade hin zu unterschiedlichen Produkten realisierbar sein.



Schema 7.6: Fe-katalysierte silylierende Zyklisierung am Arylenin **22**.

TEIL 2

Experimenteller Teil

8 Allgemeines

8.1 Arbeitstechniken und Reagenzien

Feuchtigkeits- oder luftempfindliche Reaktionen wurden unter Anwendung von Standard-Schlenktechnik unter Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Alle Reagenzien wurden von den Firmen Acros Organics, Fluka, Alfa Aesar, Merck-Millipore, Sigma-Aldrich, ChemPur sowie TCI bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt, soweit nicht anders angegeben. Pinacolboran (HBpin, 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, 97%) wurde von Sigma-Aldrich bezogen und in einem 10 ml-Schlenkrohr unter Stickstoff bei -18 °C gelagert. *Bis*(pinacolato)dibor (B_2pin_2) stammte von ChemPur und wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Lösungsmittel wurden entweder einer MBRAUN-SPS Lösungsmittelrocknungsanlage entnommen (Diethylether, Dichlormethan, *n*-Pentan, Acetonitril, Essigsäureethylester, Toluol) oder nach den folgenden Methoden getrocknet: Destillation über Magnesiumspänen (Methanol), Destillation über Calcium(II)-hydrid (Benzol, 1,2-Ethylenglycoldimethylether, *N,N*-Dimethylformamid, Triethylamin, 1,4-Dioxan, 1,2-Dichlorethan, Diglyme, Methyl-*tert*-butylether, *N,N*-Dimethylacetamid). Wasserfreies Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran und 1,2-Dichlorbenzol wurden von Sigma-Aldrich bezogen. Wasser- und sauerstofffreies Tetrahydrofuran für Katalysen wurde durch Destillation über Natrium mit Benzophenon als Indikator erhalten; wasserfreies Tetrahydrofuran für allgemeine chemische Reaktionen wurde durch Trocknen über Calcium(II)-hydrid unter Stickstoffatmosphäre für mindestens 12 Stunden und anschließender Destillation unter Inertgas erhalten. Die Katalysatoren **18a-f** wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt,^[52,54b),143] die Komplexe **18g-m** wurden nach arbeitskreisinternen Methoden erhalten.^[125,126]

8.2 Analytik

Alle Kernresonanzspektren wurden an den Geräten Bruker Avance 300 bei 300 MHz (1H -NMR), 75 MHz (^{13}C -NMR) und 121 MHz (^{31}P -NMR), Bruker Ascend 400 bei 400 MHz (1H -NMR), 128 MHz (^{11}B -NMR), 101 MHz (^{13}C -NMR), 376 MHz (^{19}F -NMR) und 162 MHz (^{31}P -NMR) oder an einem Bruker Avance 500 bei 500 MHz (1H -NMR) und 126 MHz (^{13}C -NMR) gemessen. Die chemischen Verschiebungen δ der Resonanzsignale sind in ppm relativ zu dem internen Standard Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm) oder bezüglich der jeweiligen NMR-Lösungsmittelsignale angegeben. Angabe der Multiplettaufspaltung erfolgt mit den Akronymen s (Singulett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), sept (Septett), br (breit) bzw. einer Kombination aus diesen. Kohlenstoffatome, die direkt an Bor gebunden sind konnten im ^{13}C -NMR durch quadrupolare Relaxationseffekte nur bei sehr hohen Analytkonzentrationen detektiert werden. Infrarotspektren (IR) wurden an einem FT-IR Spektrometer Typ Vektor 22 der Firma Bruker im ATR-Modus aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden in Wellen-

zahlen ν (cm^{-1}) gerundet auf ganze Zahlen angegeben. Die Spektren wurden für flüssige Proben als Flüssigkeitsfilm, für feste Proben als Pulver gemessen, alternativ wurde der Analyt als Lösung in NMR-Lösungsmitteln auf den Probenkopf aufgebracht und die Messung durchgeführt, nachdem das Lösungsmittel verdampft war. Zur Angabe der Bandenintensität werden folgende Akronyme verwendet: w (schwach), m (mittel), s (stark), vs (sehr stark). Massenspektren (MS) inklusive hochaufgelöster Massenspektren (HRMS) wurden an einem micrOTOF-Q der Firma Bruker (für ESI-Spektren) oder an einem Finnigan MAT-95 Spektrometer (für EI-Spektren) gemessen. Die jeweilige Ionisierungsmethode ist in Klammern angegeben, die Signalintensitäten sind in Relation zum Basissignal in Prozent aufgeführt. GC-MS-Spektren wurden an einem Hewlett-Packard 5890 Series II Gaschromatographen (Trärgas: Helium, Säule: HP5-MS, 30 m x 0.25 mm ID, Phasendicke: 0.25 μm) gekoppelt an einen massenselektiven Detektor der Firma Finnigan Mat, Typ MAT-95, aufgenommen. Kristallstrukturen wurden an einem Bruker Kappa APEXII Duo Diffraktometer von Dr. Wolfgang Frey vermessen.

8.3 Chromatographie

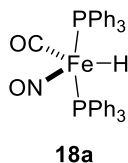
Säulenchromatographische Trennungen wurden an Kieselgel 60 (Dm 0.040-0.063 mm mesh) der Firma Macherey-Nagel durchgeführt. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden Fertigfolien ALUGRAM Xtra SIL G/UV₂₅₄ (Kieselgel auf Aluminium) von Macherey-Nagel verwendet. Alle Eluentzusammensetzungen sind in Volumenverhältnissen angegeben. Nachweis der Analyten erfolgte unter UV-Licht durch Fluoreszenzlöschung sowie durch Anfärben mittels der folgenden Reagenzien:

1. **Kaliumpermanganat-Reagenz:** 2%-ige Lösung aus Kaliumpermanganat in wässriger Schwefelsäure (0.2 M). Die Entwicklung des Chromatogramms erfolgt durch Eintauchen in Wasser. Anwendbar für Verbindungen mit oxidierbaren funktionellen Gruppen.
2. **Cersulfat-Reagenz:** Molybdänsäure (25 g) und Cer(IV)-sulfat (10 g) wurden in demineralisiertem Wasser (940 ml) und konzentrierter Schwefelsäure (60 ml) gelöst. Anfärben erfolgt durch Eintauchen und Erhitzen mit einem Heißluftföhn.

Die Aufreinigung durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) erfolgte mit einer Pumpe K-504, einem Brechungsindexdetektor K-2400 der Firma Knauer und einer Säule des Typs VP250/21 Nucleodur 100-5 von Macherey-Nagel. Alle Eluenten wurden vor Gebrauch für mindestens 5 Minuten im Ultraschallbad entgast. Sofern nicht anders angegeben betrug die Flussrate 10 ml/min.

9 Darstellung der Verbindungen

9.1 Synthese von $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ 18a

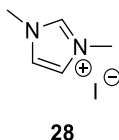


In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Argon-T-Stück und Rückflusskühler wurden Natriumnitrit (2.59 g, 37.60 mmol, 1.01 Äq.) und Natriummethanolat (4.70 g, 87.10 mmol, 2.34 Äq.) vorgelegt. Entgastes Methanol (200 ml, $c = 0.19$ mol/l, nicht absolutiert, entgast im Stickstoffstrom für 20 Minuten) und Eisenpentacarbonyl (>99.99% Fe, 5.00 ml, 37.23 mmol, 1.00 Äq.) wurden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt, anschließend auf 30 °C gekühlt und das Lösungsmittel per Etherbrücke entfernt. Der so erhaltene rot-orange Feststoff wurde im Hochvakuum für 16 Stunden getrocknet, in Diethylether (550 ml, $c = 0.07$ mol/l, nicht absolutiert, entgast im Stickstoffstrom für 20 Minuten) aufgenommen und unter einer Stickstoffatmosphäre filtriert (Glasfritte). Triphenylphosphan (39.00 g, 148.80 mmol, 4.00 Äq.) wurde zugegeben; nach vollständiger Lösung wurde das Gemisch auf 0 °C gekühlt und mit Trifluoressigsäure (4.30 ml, 55.80 mmol, 1.50 Äq.) tropfenweise versetzt. Es wurde für 2 Stunden bei 0 °C gerührt und der entstandene orangefarbene Feststoff im Anschluss über eine Glasfritte abfiltriert, mit Diethylether (50 ml, nicht absolutiert, im Stickstoffstrom für 20 Minuten entgast) gewaschen und im Hochvakuum für 3 Stunden getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit Benzol (250 ml, nicht absolutiert, für 20 Minuten im Stickstoffstrom entgast) von der Glasfritte gewaschen, auf 30 °C erwärmt und bei dieser Temperatur per Etherbrücke unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach Trocknung im Hochvakuum für 16 Stunden wurde die Titelverbindung in einer Ausbeute von 12.42 g (19.43 mmol, 52%) als orangefarbener Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.55\text{-}7.52$ (m, 12 H), 7.39-7.29 (m, 18 H), -4.97 (t, $J = 77.8$ Hz, 1 H) ppm; $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3) $\delta = 76.9$ (d, $J = 78.4$ Hz) ppm.

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[52]

9.2 Synthese von 1,3-Dimethyl-1*H*-imidazol-3-iumiodid 28



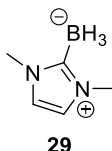
Die Synthese erfolgte anhand einer Literaturvorschrift.^[69] Eine Lösung aus 1-Methylimidazol (1.59 ml, 20.0 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Dichlormethan (4 ml, $c = 5.00$ mol/l) wurde bei

Raumtemperatur mit Iodmethan (1.49 ml, 24.0 mmol, 1.2 Äq.) versetzt (Vorsicht! Stark exotherme Reaktion. Wasserbad empfohlen). Das Reaktionsgemisch wurde für 100 Minuten gerührt und anschließend am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 4.39 g (19.6 mmol, 98%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, Methanol-d₄) δ = 8.90 (s, 1 H), 7.57 (s, 2 H), 3.94 (s, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, Methanol-d₄) δ = 124.8, 36.6 ppm (ein Kohlenstoffsignal fehlt); **IR** (in Substanz) ν = 3432 (w), 3144 (w), 3066 (m), 2942 (w), 1729 (w), 1617 (w), 1573 (s), 1450 (w), 1430 (m), 1336 (w), 1284 (w), 1169 (vs), 1084 (m), 1023 (w), 807 (s), 745 (s), 710 (m), 611 (vs), 414 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 321 (100, 2xM+I⁺), 172 (8), 97 (14); **HRMS** (ESI): berechnet für C₅H₉N₂⁺: 97.0760; gefunden: 97.0774.

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[69]

9.3 Synthese von (1,3-Dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium-2-yl)trihydroborat **29**



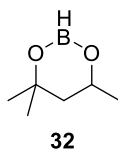
Eine Suspension des Imidazoliumsalzes **28** (672.2 mg, 3.0 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (19 ml, c = 0.16 mol/l) wurde auf -78 °C gekühlt (Aceton/Trockeneis-Kältebad) und bei dieser Temperatur mit einer NaHMDS-Lösung (2.0 ml, 3.0 mmol, 1.0 Äq., 1.5 M in THF) versetzt. Das Gemisch wurde für eine Stunde gerührt, anschließend wurde eine Boranlösung (3.0 ml, 3.0 mmol, 1.0 Äq., 1 M in THF) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt (Kältebad auftauen lassen) und insgesamt für 19 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und über Kieselgel filtriert (Glasfritte, Eluent: Dichlormethan). Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Dichlormethan – 1/1 bis 0/100). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 100.8 mg (0.92 mmol, 31%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 6.82 (s, 2 H), 3.69 (s, 6 H), 0.90 (q, J = 86.6 Hz, 3 H) ppm; **¹¹B-NMR** (128 MHz, CD₂Cl₂) δ = -37.2 (q, J = 86.7 Hz) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 120.3, 36.1 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3167 (w), 3132 (m), 3050 (w), 2942 (w), 2352 (s), 2272 (vs), 2217 (m), 1677 (w), 1576 (w), 1492 (m), 1478 (m), 1446 (w), 1424 (w), 1414 (w), 1356 (w), 1334 (w), 1240 (m), 1188 (w), 1119 (s), 1098 (m), 955 (w), 861 (w), 736 (s), 713 (w), 658 (w), 623 (m), 567 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 109 (100), 93 (11), 81 (16), 66 (16), 54

(9), 42 (8); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $C_5H_{10}BN_2^+$: 109.0938; gefunden: 109.0937; $R_f = 0.40$ (Dichlormethan).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[69]

9.4 Synthese von 4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxaborinan 32

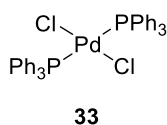


Eine Lösung aus 2-Methyl-2,4-pentandiol (5.14 ml, 40.0 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Dichlormethan (5 ml, $c = 8.00$ mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur tropfenweise mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex (4.20 ml, 41.6 mmol, 1.04 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 0 °C für 1.5 Stunden gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und nochmals für 30 Minuten gerührt. Das Rohgemisch wurde destillativ aufgereinigt (Claisenkühler mit Spinne, $p = 1$ atm) und das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.77 g (14.8 mmol, 35%, $T_{Kopf} = 105$ °C) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 4.21$ - 4.12 (m, 1 H), 3.84 (breites q, $J = 165.8$ Hz, 1 H), 1.78 (dq, $J = 14.0$ Hz, 1.5 Hz, 1 H), 1.51 (dd, $J = 13.6$ Hz, 12.1 Hz, 1 H), 1.27 (s, 3 H), 1.25 (s, 3 H), 1.22 (d, $J = 6.2$ Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 71.1$, 64.8, 46.3, 31.1, 28.2, 23.0 ppm; **IR** (in Substanz) $\nu = 2976$ (m), 2935 (w), 2553 (w), 2500 (w), 1429 (m), 1396 (s), 1371 (m), 1320 (m), 1304 (s), 1277 (w), 1226 (m), 1192 (vs), 1148 (w), 1041 (w), 928 (w), 905 (w), 888 (m), 858 (w), 804 (m), 756 (m), 511 (w), 491 (w), 441 (w), 413 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 127 (3), 113 (100), 99 (2), 85 (6), 71 (12), 59 (52), 56 (14), 43 (40); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $C_6H_{13}BO_2^+$: 128.1010; gefunden: 128.1009.

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[144]

9.5 Synthese von Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid 33



Die Synthese wurde anhand einer Literaturvorschrift durchgeführt.^[72] In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden Palladium(II)-chlorid (1.77 g, 10.0 mmol, 1.0 Äq.) und Triphenylphosphan (5.25 g, 20.0 mmol, 2.0 Äq.) in Benzonitril (53 ml, $c = 0.19$ mol/l) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 180 °C erhitzt und für 20 Minuten gerührt, bis eine klare Reaktionslösung vorliegt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fiel das Reaktionsprodukt langsam aus der Lösung aus; nach 18 Stunden wurde der Produktkomplex abfiltriert

(Büchnertrichter, an Luft). Es wurde mit Diethylether gewaschen (3 x 40 ml) und für 3 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 6.67 g (9.50 mmol, 95%) als gelbgrüne Kristalle erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.75-7.68 (m, 12 H), 7.47-7.35 (m, 18 H) ppm; **³¹P-NMR** (121 MHz, CDCl₃) δ = 23.3 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3049 (w), 1969 (w), 1884 (w), 1805 (w), 1668 (w), 1589 (w), 1571 (w), 1480 (m), 1435 (m), 1331 (w), 1309 (w), 1188 (w), 1159 (w), 1095 (s), 1071 (w), 1027 (w), 998 (m), 921 (w), 744 (s), 708 (m), 690 (s), 618 (w), 518 (s), 497 (vs), 455 (m), 439 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 725 (8), 667 (80), 631 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₃₆H₃₀Cl₂P₂PdNa⁺: 723.0134; gefunden: 723.0156.

9.6 Darstellung der Edukte für die eisenkatalysierte Hydroborierung interner Alkine

9.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Reaktion zur Darstellung der Aryl-TMS-Alkine und Arylalkylalkine (AAV1)

In einem per Heißluftföhn getrockneten Zweihalskolben mit Argon-T-Stück wurden das entsprechende Iodbenzolderivat (1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (6 mol%) unter einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt und in wasserfreiem Triethylamin (*c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach fünfminütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das terminale Alkin (1.2 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht (die genaue Reaktionszeit ist im Eintrag der jeweiligen Verbindung angegeben) und anschließend über Celite filtriert (Glasfritte, 10 ml Essigsäureethylester pro mmol Iodbenzolderivat als Eluent). Die organische Phase wurde mit verdünnter Salzsäure (1 N, 10 ml/mmol Substrat) gewaschen. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 2 ml/mmol Substrat) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Eluent: Petrolether/Essigsäureethylester-Gemische).

9.6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Desilylierung der TMS-Alkine (AAV2)

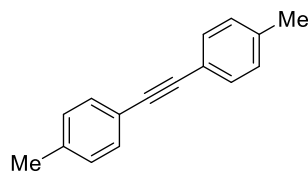
Die Reaktion wurde an Luft ohne wasserfreie Lösungsmittel durchgeführt. Das Aryl-TMS-Alkin (1.0 Äq.) wurde in Methanol (*c* = 0.5 mol/l) gelöst. Kaliumcarbonat (1.5 Äq., homogenisiert vor Gebrauch) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 2 Stunden bei Raumtemperatur (Wasserbad) gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von demineralisiertem Wasser (9 ml/mmol Substrat) beendet. Nach Extraktion mit Essigsäureethylester oder Diethylether (3 x, 3 ml/mmol Substrat) wurden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petro-

lether/Essigsäureethylester-Gemische oder *n*-Pentan/Diethylether-Gemische als Eluent) aufgereinigt.

9.6.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Reaktion zur Darstellung der Bisarylalkine (AAV3)

In einem per Heißluftföhn getrockneten Zweihalskolben mit Argon-T-Stück wurden die entsprechende Iodarylverbindung (1.0 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** (2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (6 mol%) unter einer Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem Triethylamin ($c = 0.33$ mol/l) suspendiert. Nach fünfminütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das terminale Arylalkin (1.0 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht (die genaue Reaktionszeit ist im Eintrag der jeweiligen Verbindung angegeben) gerührt. Solange nicht anders angegeben, wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert (Glasfritte, 20 ml Essigsäureethylester pro mmol Edukt als Eluent) und die Reaktion wurde anschließend durch Zugabe verdünnter Salzsäure (1 N, 10 ml/mmol Edukt) beendet. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 3 ml/mmol Edukt) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das so erhaltene Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester-Gemische als Eluent) aufgereinigt.

9.6.4 Synthese von 1,2-Di-*p*-tolylethin **34**



34

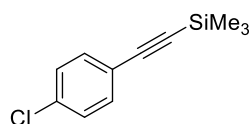
Die Synthese erfolgte analog zu einer literaturbekannten Vorschrift.^[73] In einem Zweihalskolben mit Argon-T-Stück wurden 4-Iodtoluol (1.74 g, 8.0 mmol, 2.0 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** (280.8 mg, 0.4 mmol, 10 mol%) und Kupfer(I)-iodid (152.4 mg, 8.0 mmol, 20 mol%) in wasserfreiem Toluol (6.9 ml, $c = 0.58$ mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von demineralisiertem Wasser (73 μl , 4.0 mmol, 1.0 Äq.), DBU (7.2 ml, 48.0 mmol, 12.0 Äq.) und TMS-Acetylen (0.58 ml, 4.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch auf 65 °C erwärmt und für 17 Stunden gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion durch Zugabe von verdünnter Salzsäure (2 N, 15 ml) beendet. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 15 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter Salzsäure (1 N, 15 ml) und einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (15 ml) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kiesel-

gel aufgereinigt (Petrolether/Dichlormethan – 20/1). Die Titelverbindung wurde in einer Ausbeute von 370.0 mg (1.8 mmol, 45%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.43-7.40 (m, 4 H), 7.16-7.14 (m, 4 H), 2.37 (s, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 138.3, 131.6, 129.2, 120.5, 89.0, 21.7 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 3024 (w), 2919 (w), 2859 (w), 1908 (w), 1657 (w), 1541 (w), 1513 (s), 1441 (m), 1409 (m), 1309 (w), 1211 (w), 1183 (w), 1123 (m), 1035 (m), 1019 (m), 947 (w), 907 (w), 855 (w), 839 (w), 812 (vs), 734 (m), 707 (w), 643 (w), 513 (s), 470 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 206 (100), 189 (10); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₆H₁₄⁺: 206.1096; gefunden: 206.1098; **R_f** = 0.46 (Petrolether/CH₂Cl₂ – 20/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[145]

9.6.5 Synthese von ((4-Chlorphenyl)ethinyl)trimethylsilan 36



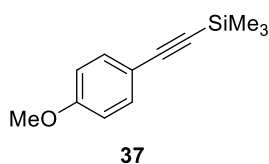
36

Nach AAV1 wurden 1-Chlor-4-iodbenzol (2.39 g, 10.0 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (140.4 mg, 0.2 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (114.3 mg, 0.6 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (30 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von TMS-Acetylen (1.71 ml, 12.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 1.50 g (7.2 mmol, 72%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.41-7.37 (m, 2 H), 7.29-7.25 (m, 2 H), 0.25 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 134.6, 133.3, 128.7, 121.8, 103.9, 95.5, 0.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2959 (w), 2899 (w), 2160 (m), 1591 (w), 1487 (m), 1340 (w), 1249 (m), 1217 (w), 1090 (m), 1015 (w), 857 (s), 839 (s), 823 (vs), 758 (s), 684 (s), 622 (w), 531 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 208 (17), 193 (100); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₁H₁₃ClSi⁺: 208.0475; gefunden: 208.0474; **R_f** = 0.59 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[146]

9.6.6 Synthese von ((4-Methoxyphenyl)ethinyl)trimethylsilan **37**

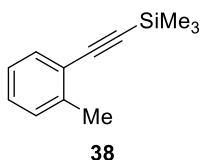


Nach AAV1 wurden 4-Iodanisol (1.17 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (70.2 mg, 0.1 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.3 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (15 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von TMS-Acetylen (0.85 ml, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 943.9 mg (4.6 mmol, 92%) als orangefarbenes Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.43-7.38 (m, 2 H), 6.84-6.79 (m, 2 H), 3.80 (s, 3 H), 0.24 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 159.9, 133.6, 115.4, 113.9, 105.3, 92.6, 55.4, 0.21 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2958 (w), 2899 (w), 2838 (w), 2155 (m), 1606 (m), 1571 (w), 1507 (s), 1464 (w), 1442 (w), 1410 (w), 1292 (m), 1247 (s), 1171 (m), 1107 (w), 1034 (m), 863 (s), 832 (vs), 756 (s), 699 (w), 633 (w), 541 (w), 464 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 204 (39), 189 (100), 174 (6), 159 (3), 146 (6); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₂H₁₆OSi⁺: 204.0970; gefunden: 204.0980; **R_f** = 0.57 (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[147]

9.6.7 Synthese von Trimethyl(o-tolyethinyl)silan **38**



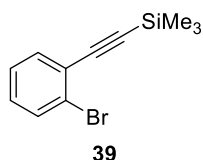
Nach AAV1 wurden 2-Iodtoluol (1.28 ml, 10.0 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (140.4 mg, 0.2 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (114.3 mg, 0.6 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (30 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von TMS-Acetylen (1.71 ml, 12.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 1.88 g (9.98 mmol, quant.) als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.44-7.42 (m, 1 H), 7.23-7.09 (m, 3 H), 2.44 (s, 3 H), 0.26 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 140.8, 132.2, 129.5, 128.6, 125.6, 123.1, 104.2, 98.3, 20.8, 0.2 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 3022 (w), 2959 (w), 2155 (m), 2068 (w), 1483 (w),

1456 (w), 1409 (w), 1380 (w), 1249 (w), 1227 (w), 1194 (w), 1111 (w), 1044 (w), 866 (s), 834 (vs), 754 (vs), 715 (m), 699 (m), 646 (m), 556 (w), 507 (w), 456 (m) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 188 (29), 173 (100); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Si}^+$: 188.1021; gefunden: 188.1022; $R_f = 0.58$ (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[148]

9.6.8 Synthese von ((2-Bromphenyl)ethinyl)trimethylsilan **39**

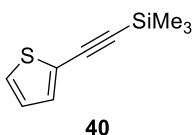


Nach AAV1 wurden 2-Brom-1-iodbenzol (1.29 ml, 10.0 mmol, 1.0 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** (140.4 mg, 0.2 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (114.3 mg, 0.6 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (30 ml, $c = 0.33$ mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von TMS-Acetylen (1.71 ml, 12.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 2.48 g (9.8 mmol, 98%) als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.60\text{-}7.57$ (m, 1 H), $7.52\text{-}7.49$ (m, 1 H), $7.28\text{-}7.23$ (m, 1 H), $7.20\text{-}7.14$ (m, 1 H), 0.30 (s, 9 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 133.7, 132.5, 129.7, 127.0, 125.9, 125.4, 103.2, 99.8, 0.0$ ppm; **IR** (in Substanz) $\nu = 2959$ (w), 2898 (w), 2162 (w), 1585 (w), 1558 (w), 1465 (m), 1434 (w), 1249 (m), 1220 (w), 1120 (w), 1046 (w), 1027 (m), 945 (w), 860 (s), 838 (vs), 750 (vs), 711 (m), 700 (m), 669 (m), 640 (m), 593 (w), 548 (w), 448 (m) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 254 (25), 239 (100), 208 (5), 172 (2), 157 (2), 143 (10), 128 (5), 115 (9); $R_f = 0.60$ (*n*-Pentan).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[149]

9.6.9 Trimethyl(thiophen-2-ylethinyl)silan **40**



Nach AAV1 wurden 2-Iodthiophen (0.89 ml, 8.00 mmol, 1.0 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** (112.3 mg, 0.16 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (91.4 mg, 0.48 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (24 ml, $c = 0.33$ mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von TMS-Acetylen (1.37 ml, 9.60 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 2.48 g (9.8 mmol, 98%) als gelbes Öl erhalten.

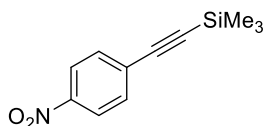
lenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 1.32 g (7.34 mmol, 92%) als gelbes Öl erhalten.

Anmerkung: Flüchtige Verbindung, Wasserbad des Rotationsverdampfers bei Raumtemperatur.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.26-7.25 (m, 2 H), 6.97 (dd, J = 5.0 Hz, 3.8 Hz, 1 H), 0.28 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 132.7, 127.4, 127.0, 123.4, 98.9, 97.7, 0.0 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 3106 (w), 2959 (w), 2899 (w), 2145 (m), 1513 (w), 1420 (w), 1351 (w), 1249 (m), 1163 (m), 1140 (w), 1076 (w), 1042 (w), 836 (vs), 758 (s), 732 (m), 695 (s), 640 (m), 572 (w), 515 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 180 (28), 165 (100), 135 (4), 83 (4); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₉H₁₂SSi⁺: 180.0429; gefunden: 180.0427; R_f = 0.50 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[150]

9.6.10 Synthese von Trimethyl((4-nitrophenyl)ethynyl)silan 41



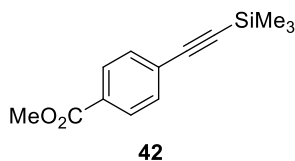
41

Nach AAV1 wurden 4-Nitro-1-iodbenzol (2.49 g, 10.0 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (140.4 mg, 0.2 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (114.3 mg, 0.6 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (30 ml, c = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von TMS-Acetylen (1.71 ml, 12.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/0 bis 20/1 bis 7/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 1.57 g (7.1 mmol, 71%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.19-8.15 (m, 2 H), 7.62-7.57 (m, 2 H), 0.27 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 147.3, 132.8, 130.1, 123.6, 102.8, 100.8, -0.2 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 3103 (w), 2952 (w), 2923 (w), 2853 (w), 2451 (w), 2160 (w), 1591 (m), 1517 (s), 1487 (m), 1407 (w), 1376 (w), 1344 (s), 1308 (m), 1285 (m), 1261 (m), 1247 (s), 1214 (m), 1172 (w), 1105 (m), 1012 (w), 858 (s), 840 (vs), 764 (s), 749 (s), 705 (m), 686 (m), 670 (s), 524 (m), 448 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 219 (12), 204 (100), 158 (14), 143 (5); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₁H₁₃NO₂Si⁺: 219.0716; gefunden: 219.0715; R_f = 0.16 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[151]

9.6.11 Synthese von Methyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)benzoat **42**

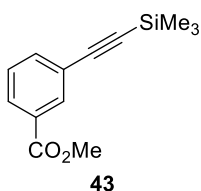


Nach AAV1 wurden 4-Iodmethylbenzoat (2.62 g, 10.0 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (140.4 mg, 0.2 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (114.3 mg, 0.6 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (30 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von TMS-Acetylen (1.71 ml, 12.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 2.20 g (9.5 mmol, 95%) als bräunlicher Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.97-7.95 (m, 2 H), 7.52-7.50 (m, 2 H), 3.91 (s, 3 H), 0.26 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 166.6, 132.0, 129.8, 129.5, 127.9, 104.2, 97.8, 52.3, 0.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2955 (w), 2900 (w), 2159 (w), 1723 (s), 1605 (m), 1561 (w), 1504 (w), 1435 (m), 1406 (w), 1307 (w), 1271 (s), 1249 (s), 1216 (m), 1192 (w), 1174 (m), 1106 (s), 1018 (w), 966 (w), 856 (s), 837 (vs), 767 (s), 695 (s), 666 (s), 642 (w), 617 (w), 535 (w), 424 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 232 (17), 217 (100), 201 (4); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₃H₁₆O₂Si⁺: 232.0920; gefunden: 232.0918; **R_f** = 0.39 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[152]

9.6.12 Synthese von Methyl-3-((trimethylsilyl)ethynyl)benzoat **43**

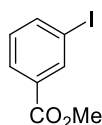


Nach AAV1 wurden Methyl-3-iodbenzoat **44** (2.62 g, 10.0 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (140.4 mg, 0.2 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (114.3 mg, 0.6 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (30 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von TMS-Acetylen (1.71 ml, 12.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 2.18 g (9.4 mmol, 94%) als brauner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.13 (t, J = 1.6 Hz, 1 H), 7.97 (dt, J = 7.7 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 7.63 (dt, J = 7.6 Hz, 1.3 Hz, 1 H), 7.37 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 3.91 (s, 3 H), 0.25 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 166.5, 136.1, 133.3, 130.5, 129.6, 128.5, 123.7, 104.0, 95.5, 52.4, 0.0 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 2956 (w), 2900 (w), 2157 (w), 2067 (w), 1725 (s), 1597 (w), 1576 (w), 1483 (w), 1429 (m), 1416 (w), 1296 (s), 1248 (m), 1240 (m), 1207 (m), 1102 (m), 1087 (w), 1072 (w), 973 (m), 907 (m), 841 (s), 811 (m), 797 (m), 761 (s), 749 (s), 703 (m), 681 (m), 643 (m), 560 (w), 465 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 232 (17), 217 (100), 201 (3), 187 (3); R_f = 0.38 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[153]

9.6.13 Synthese von Methyl-3-iodbenzoat 44



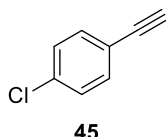
44

Die Synthese erfolgte nach einer Literaturvorschrift.^[154] Ein Zweihalskolben mit Argon-T-Stück wurde für 10 Minuten evakuiert und mit Stickstoff rückbelüftet. Es wurde 3-Iodbenzoësäure (7.44 g, 30.0 mmol, 1.0 Äq.) in Methanol (186 ml, nicht wasserfrei, c = 0.16 mol/l) gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure (18.5 ml, 96%) wurde langsam zugegeben (Vorsicht! Stark exotherm!). Das Reaktionsgemisch wurde für 2.5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Diethylether (186 ml) zugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit demineralisiertem Wasser (2 x 186 ml), einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung (186 ml) und einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (186 ml) gewaschen. Anschließend wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 5.97 g (22.8 mmol, 76%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.38 (t, J = 1.7 Hz, 1 H), 8.01-7.98 (m, 1 H), 7.89-7.86 (m, 1 H), 7.18 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 3.92 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 165.7, 141.9, 138.6, 132.1, 130.2, 128.9, 93.9, 52.5 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3063 (w), 2996 (w), 2950 (w), 2842 (w), 1721 (s), 1565 (m), 1471 (w), 1435 (m), 1415 (w), 1279 (s), 1257 (vs), 1193 (w), 1170 (w), 1117 (m), 1082 (w), 1060 (w), 998 (w), 970 (w), 901 (w), 831 (w), 810 (w), 743 (s), 705 (m), 673 (w), 646 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 262 (100), 230 (83), 202 (21), 135 (3), 76 (15).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[154]

9.6.14 Synthese von 1-Chlor-4-ethinylbenzol **45**

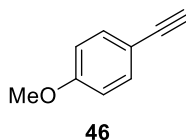


Nach AAV2 wurde die Suspension von Aryl-TMS-Acetylen **36** (1.48 g, 7.1 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (1.47 g, 10.7 mmol, 1.5 Äq.) in Methanol (14 ml, $c = 0.50$ mol/l) für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Wässrige Aufarbeitung, Extraktion mit Diethylether und nachfolgende Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) führten zur Isolation der Titelverbindung in einer Ausbeute von 853.7 mg (6.3 mmol, 88%) als farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.44$ -7.40 (m, 2 H), 7.32-7.28 (m, 2 H), 3.10 (s, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 135.1$, 133.5, 128.8, 120.7, 82.7, 78.3 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3296$ (w), 3263 (m), 3084 (w), 2924 (w), 2854 (w), 2106 (w), 1903 (w), 1775 (w), 1650 (w), 1591 (w), 1487 (s), 1472 (m), 1396 (m), 1375 (w), 1248 (w), 1088 (s), 1014 (m), 824 (vs), 780 (w), 705 (m), 676 (m), 631 (m), 590 (m), 525 (s), 413 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 136 (100), 101 (20), 75 (11); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₈H₅Cl⁺: 136.0080; gefunden: 136.0082; **R_f** = 0.56 (*n*-Pentan).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[155]

9.6.15 Synthese von 1-Ethinyl-4-methoxybenzol **46**



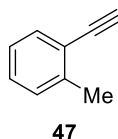
Nach AAV2 wurde die Suspension von Aryl-TMS-Acetylen **37** (920.8 mg, 4.5 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (934.2 mg, 6.8 mmol, 1.5 Äq.) in Methanol (9 ml, $c = 0.50$ mol/l) für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Wässrige Aufarbeitung, Extraktion mit Essigsäureethylester und nachfolgende Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) führten zur Isolation der Titelverbindung in einer Ausbeute von 506.1 mg (3.8 mmol, 85%) als gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.45$ -7.42 (m, 2 H), 6.86-6.83 (m, 2 H), 3.81 (s, 3 H), 3.00 (s, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 160.1$, 133.7, 114.3, 114.1, 83.8, 75.9, 55.4 ppm; **IR** (in Substanz) $\nu = 3285$ (m), 3005 (w), 2960 (w), 2838 (w), 2540 (w), 2106 (w), 1893 (w), 1605 (s), 1571 (w), 1504 (s), 1464 (m), 1441 (m), 1415 (w), 1289 (s), 1245 (vs), 1169 (s), 1107 (m), 1028 (s), 829 (s), 811 (m), 685 (m), 657 (m), 640 (m), 604 (m), 535 (s), 486 (m), 449 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 132 (100), 117 (27), 102 (4), 89 (31), 75 (3), 63 (10);

HRMS (EI, 70 eV): berechnet für $C_9H_8O^+$: 132.0575; gefunden: 132.0574; $R_f = 0.50$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[156]

9.6.16 Synthese von 1-Ethynyl-2-methylbenzol 47

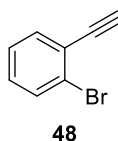


Nach AAV2 wurde die Suspension von Aryl-TMS-Acetylen **38** (1.85 g, 9.8 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (2.03 g, 14.7 mmol, 1.5 Äq.) in Methanol (20 ml, $c = 0.50$ mol/l) für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Wässrige Aufarbeitung, Extraktion mit Diethylether und nachfolgende Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) führten zur Isolation der Titelverbindung in einer Ausbeute von 986.2 mg (8.5 mmol, 87%) als farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.45-7.43$ (m, 1 H), 7.27-7.21 (m, 2 H), 7.16-7.12 (m, 1 H), 3.32 (s, 1 H), 2.44 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 141.2, 132.8, 129.9, 129.2, 125.9, 122.3, 82.7, 81.3, 20.7$ ppm; **IR** (in CD_2Cl_2) $\nu = 3289$ (w), 3064 (w), 3022 (w), 2923 (w), 2104 (w), 1922 (w), 1483 (m), 1456 (w), 1380 (w), 1230 (w), 1159 (w), 1108 (w), 1043 (w), 945 (w), 866 (w), 820 (w), 754 (vs), 716 (m), 646 (m), 610 (s), 550 (w), 531 (w), 453 (m) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 115 (100, $[M-H]^+$), 89 (7), 63 (7); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $C_9H_8^+$: 116.0626; gefunden: 116.0628; $R_f = 0.59$ (*n*-Pentan).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[157]

9.6.17 Synthese von 1-Brom-2-ethynylbenzol 48



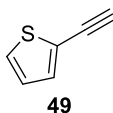
Nach AAV2 wurde die Suspension von Aryl-TMS-Acetylen **39** (2.33 g, 9.2 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (1.91 g, 13.8 mmol, 1.5 Äq.) in Methanol (18.5 ml, $c = 0.50$ mol/l) für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Wässrige Aufarbeitung, Extraktion mit Diethylether und nachfolgende Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) führten zur Isolation der Titelverbindung in einer Ausbeute von 1.44 g (8.0 mmol, 87%) als dunkelorange farbenes Öl.

¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 7.59$ (dd, $J = 7.8$ Hz, 1.4 Hz, 1 H), 7.52 (dd, $J = 7.5$ Hz, 1.9 Hz, 1 H), 7.29-7.17 (m, 2 H), 3.37 (s, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 134.2, 132.6, 130.1, 127.2, 125.7, 124.4, 82.0, 81.9$ ppm; **IR** (in $CDCl_3$) $\nu = 3290$ (m), 3066 (w), 2113 (w), 1924 (w), 1808 (w), 1589 (w), 1559 (w), 1465 (s), 1434 (m), 1422 (w), 1257 (w),

1161 (w), 1119 (w), 1044 (m), 1026 (m), 947 (w), 901 (w), 864 (w), 750 (vs), 712 (w), 659 (s), 621 (s), 540 (m), 496 (w), 446 (m) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 180 (100), 101 (48), 75 (23); $R_f = 0.55$ (*n*-Pentan).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[158]

9.6.18 Synthese von 2-Ethynylthiophen 49



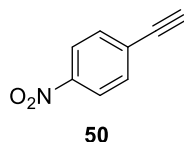
Nach AAV2 wurde die Suspension von Aryl-TMS-Acetylen **40** (1.39 g, 7.73 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (1.60 g, 11.59 mmol, 1.5 Äq.) in Methanol (15.5 ml, $c = 0.50$ mol/l) für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Wässrige Aufarbeitung, Extraktion mit Diethylether und nachfolgende Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) führten zur Isolation der Titelverbindung in einer Ausbeute von 392.5 mg (3.63 mmol, 47%) als gelbes Öl.

Anmerkung: Sehr flüchtige Substanz! Wasserbad des Rotationsverdampfers bei Raumtemperatur oder 0 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton- d_6) $\delta = 7.51$ (dd, $J = 5.1$ Hz, 1.1 Hz, 1 H), 7.33 (dd, $J = 3.6$ Hz, 1.1 Hz, 1 H), 7.06 (dd, $J = 5.2$ Hz, 3.7 Hz, 1 H), 3.97 (s, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton- d_6) $\delta = 133.9$, 128.8, 128.1, 122.8, 83.2, 77.4 ppm; **IR** (in Aceton- d_6) $\nu = 3297$ (w), 2922 (vs), 2851 (m), 2260 (m), 2170 (m), 2157 (m), 2030 (m), 1417 (m), 1248 (m), 853 (s), 700 (vs), 648 (m), 615 (m), 440 (m) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 108 (100), 82 (7), 74 (3), 69 (18), 63 (9), 58 (11), 45 (9); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^+$: 108.0034; gefunden: 108.0037; $R_f = 0.58$ (*n*-Pentan).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[159]

9.6.19 Synthese von 1-Ethynyl-4-nitrobenzol 50

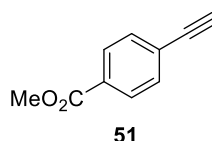


Nach AAV2 wurde die Suspension von Aryl-TMS-Acetylen **41** (1.56 g, 7.13 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (1.48 g, 10.70 mmol, 1.5 Äq.) in Methanol (30 ml, $c = 0.24$ mol/l) für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Wässrige Aufarbeitung, Verdünnen mit Diethylether (30 ml), Extraktion der wässrigen Phase mit Diethylether und nachfolgende Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) führten zur Isolation der Titelverbindung in einer Ausbeute von 1.04 g (7.05 mmol, 99%) als gelber Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.22-8.18 (m, 2 H), 7.66-7.62 (m, 2 H), 3.36 (s, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 147.7, 133.1, 129.0, 123.7, 82.5, 81.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3250 (m), 3105 (w), 2921 (m), 2851 (m), 2104 (w), 1592 (m), 1509 (s), 1402 (w), 1374 (w), 1343 (s), 1310 (m), 1287 (m), 1175 (w), 1105 (m), 965 (w), 852 (vs), 771 (w), 750 (s), 690 (m), 676 (s), 574 (w), 519 (w), 497 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 147 (100), 117 (24), 101 (52), 89 (17), 75 (38), 63 (3), 51 (15); **HRMS** (ESI): berechnet für C₈H₅NO₂⁺: 147.0320; gefunden: 147.0315; **R_f** = 0.32 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[160]

9.6.20 Synthese von Methyl-4-ethinylbenzoat **51**

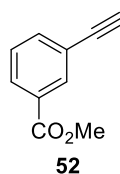


Nach AAV2 wurde die Suspension von Aryl-TMS-Acetylen **42** (2.18 g, 9.4 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (1.94 g, 14.0 mmol, 1.5 Äq.) in Methanol (19 ml, *c* = 0.50 mol/l) für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Wässrige Aufarbeitung, Extraktion mit Diethylether und nachfolgende Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) führten zur Isolation der Titelverbindung in einer Ausbeute von 1.38 g (8.6 mmol, 92%) als gelber Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.01-7.97 (m, 2 H), 7.57-7.53 (m, 2 H), 3.92 (s, 3 H), 3.23 (s, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 166.6, 132.2, 130.3, 129.6, 126.9, 82.9, 80.2, 52.4 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 3241 (m), 2951 (w), 2103 (w), 1700 (s), 1606 (m), 1560 (w), 1453 (w), 1434 (m), 1403 (m), 1369 (w), 1350 (w), 1310 (m), 1277 (vs), 1192 (m), 1174 (m), 1108 (s), 1016 (m), 958 (m), 859 (s), 836 (m), 771 (s), 719 (s), 698 (m), 677 (s), 566 (w), 529 (m), 461 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 160 (60), 129 (100), 101 (38), 75 (13), 51 (6); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₀H₈O₂⁺: 160.0524; gefunden: 160.0521; **R_f** = 0.32 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[152]

9.6.21 Synthese von Methyl-3-ethinylbenzoat **52**



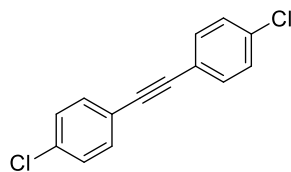
Nach AAV2 wurde die Suspension von Aryl-TMS-Acetylen **43** (2.15 g, 9.25 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (1.92 g, 13.87 mmol, 1.5 Äq.) in Methanol (18.5 ml, *c* = 0.50 mol/l) für

2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Wässrige Aufarbeitung, Extraktion mit Essigsäureethylester und nachfolgende Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) führten zur Isolation der Titelverbindung in einer Ausbeute von 1.28 g (7.99 mmol, 86%) als gelber Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.16 (t, J = 1.6 Hz, 1 H), 8.01 (dt, J = 7.8 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 7.66 (dt, J = 7.7 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 7.40 (t, J = 7.7 Hz, 1 H), 3.92 (s, 3 H), 3.12 (s, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 166.4, 136.4, 133.4, 130.6, 129.9, 128.6, 122.7, 82.7, 78.3, 52.4 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3254 (s), 2954 (m), 2842 (w), 2107 (w), 1903 (w), 1713 (vs), 1598 (w), 1580 (m), 1482 (w), 1461 (w), 1432 (m), 1292 (vs), 1239 (m), 1195 (s), 1166 (m), 1100 (s), 1079 (s), 999 (w), 967 (m), 906 (m), 883 (w), 813 (w), 778 (m), 749 (s), 714 (s), 663 (s), 541 (m), 437 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 160 (72), 129 (100), 101 (45), 75 (13); R_f = 0.36 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[161]

9.6.22 Synthese von 1,2-Bis(4-Chlorphenyl)ethin 53



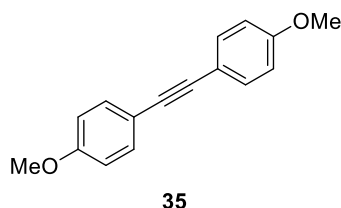
53

Nach AAV3 wurden 1-Chlor-4-iodbenzol (1.46 g, 6.12 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (85.9 mg, 0.12 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (69.9 mg, 0.37 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (18 ml, c = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe des terminalen Alkyls **45** (835.7 mg, 6.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 13.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung wurde durchgeführt wie unter AAV3 beschrieben, mit der Ausnahme, dass das Rohprodukt in Aceton (40 ml) aufgenommen wurde und im Anschluss über Celite filtriert wurde (200 ml Aceton und nachfolgend 200 ml Diethylether als Eluenten). Das Filtrat wurde mit Kieselgel (ca. 1 g) versetzt und das Lösungsmittel wurde entfernt. Die Rohprodukt/Kieselgel-Mischung wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1 bis 40/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 981.6 mg (3.97 mmol, 65%) als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.47-7.43 (m, 4 H), 7.35-7.31 (m, 4 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 134.7, 132.9, 128.9, 121.6, 89.3 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 1911 (m), 1657 (w), 1593 (w), 1489 (s), 1399 (m), 1259 (w), 1172 (w), 1155 (w), 1086 (s), 1052 (m), 1009 (s), 823 (vs), 770 (m), 653 (s), 635 (m), 512 (s), 474 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 246 (100), 210 (3), 176 (25); R_f = 0.53 (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[162]

9.6.23 Synthese von 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethin **35**

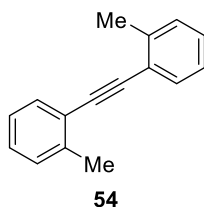


Nach AAV3 wurden 4-Iodanisol (889.3 mg, 3.80 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (53.3 mg, 0.08 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (43.3 mg, 0.23 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (11.4 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe des terminalen Alkins **46** (500.8 mg, 3.80 mmol, 1.0 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 13 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie unter AAV3 beschrieben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) gefolgt von Umkristallisation aus Aceton (5 ml) und eine weitere Umkristallisation der Mutterlauge aus Aceton (1 ml) ergaben 422.5 mg (1.77 mmol, 47%) der Titelverbindung als farblose Nadeln.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.47-7.44 (m, 4 H), 6.89-6.85 (m, 4 H), 3.82 (s, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 159.5, 133.0, 115.9, 114.1, 88.1, 55.4 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 2933 (w), 2838 (w), 2037 (w), 1897 (w), 1605 (s), 1567 (m), 1506 (s), 1457 (m), 1439 (m), 1414 (m), 1316 (w), 1303 (w), 1285 (m), 1243 (s), 1170 (s), 1106 (s), 1023 (s), 832 (vs), 821 (s), 748 (m), 640 (w), 525 (s), 463 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 238 (100), 223 (50), 195 (7); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₆H₁₄O₂⁺: 238.0994; gefunden: 238.0995; **R_f** = 0.59 (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[163]

9.6.24 Synthese von 1,2-Di-*o*-tolylethin **54**



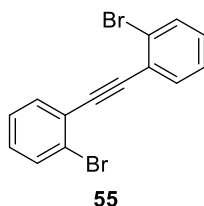
Nach AAV3 wurden 2-Iodtoluol (1.02 ml, 7.98 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (112.0 mg, 0.16 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (91.2 mg, 0.48 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (24 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe des terminalen Alkins **47** (926.7 mg, 7.98 mmol, 1.0 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie unter AAV3 beschrieben und Aufreinigung mittels

Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 987.0 mg (4.78 mmol, 60%) als gelbes Öl isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.52-7.50 (m, 2 H), 7.24-7.22 (m, 4 H), 7.20-7.15 (m, 2 H), 2.53 (s, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 140.1, 132.0, 129.6, 128.3, 125.7, 123.5, 92.5, 21.1 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 3059 (w), 3021 (w), 2945 (w), 2919 (w), 2854 (w), 2318 (w), 2212 (w), 1951 (w), 1915 (w), 1836 (w), 1802 (w), 1728 (w), 1696 (w), 1599 (w), 1570 (w), 1490 (m), 1455 (m), 1378 (w), 1309 (w), 1275 (w), 1197 (w), 1157 (w), 1114 (w), 1097 (w), 1042 (w), 985 (w), 941 (w), 908 (w), 864 (w), 750 (vs), 714 (s), 587 (w), 566 (w), 538 (w), 489 (w), 445 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 206 (100), 191 (22), 178 (11), 165 (9), 115 (7), 101 (7), 89 (8); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₆H₁₄⁺: 206.1096; gefunden: 206.1089; **R_f** = 0.55 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[164]

9.6.25 Synthese von 1,2-Bis(2-bromphenyl)ethin 55

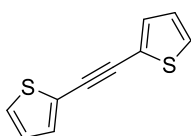


Nach AAV3 wurden 2-Brom-1-iodbenzol (1.0 ml, 7.79 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (109.3 mg, 0.16 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (89.0 mg, 0.47 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (23.5 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe des terminalen Alkyls **48** (1.41 g, 7.79 mmol, 1.0 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie unter AAV3 beschrieben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 2.18 g (6.49 mmol, 83%) als gelber Feststoff isoliert.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.64-7.60 (m, 4 H), 7.31 (dt, *J* = 7.6 Hz, 1.2 Hz, 2 H), 7.20 (dt, *J* = 7.7 Hz, 1.6 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 133.8, 132.7, 129.9, 127.2, 125.7, 125.3, 92.4 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 3059 (w), 3043 (w), 1957 (w), 1922 (w), 1889 (w), 1839 (w), 1805 (w), 1728 (w), 1700 (w), 1618 (w), 1591 (w), 1556 (w), 1511 (w), 1479 (s), 1433 (m), 1323 (w), 1272 (w), 1248 (m), 1160 (w), 1118 (w), 1047 (m), 1019 (m), 980 (w), 945 (m), 914 (w), 865 (w), 855 (w), 843 (w), 745 (vs), 709 (m), 663 (m), 554 (m), 508 (m), 439 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 335 (100), 176 (35), 167 (5), 150 (5); **R_f** = 0.39 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[165]

9.6.26 Synthese von 1,2-Di(thiophen-2-yl)ethin 56



56

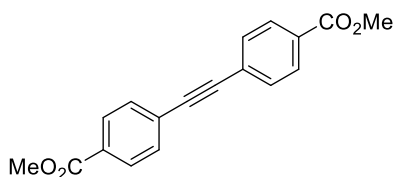
Nach AAV3 wurden 2-Iodthiophen (0.40 ml, 3.55 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (49.8 mg, 0.07 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (40.5 mg, 0.21 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (10.6 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe des terminalen Alkyls **49** (383.6 mg, 3.55 mmol, 1.0 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie unter AAV3 beschrieben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 574.4 mg (3.02 mmol, 85%) als gelber Feststoff isoliert.

Anmerkung: Produkt färbt sich durch Lichteinstrahlung dunkel. Lagerung bei -18 °C im Dunkeln.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.31-7.30 (m, 2 H), 7.29-7.28 (m, 2 H), 7.01 (dd, *J* = 5.1 Hz, 3.7 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 132.3, 127.8, 127.3, 123.1, 86.3 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 3099 (w), 3090 (w), 1648 (w), 1595 (w), 1526 (w), 1432 (w), 1406 (w), 1361 (w), 1225 (w), 1195 (m), 1132 (w), 1097 (w), 1073 (w), 1040 (w), 1028 (w), 896 (w), 849 (s), 824 (m), 747 (w), 723 (w), 693 (vs), 567 (m), 492 (m), 416 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 190 (100), 158 (5), 145 (9), 114 (5), 95 (5); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₀H₆S₂⁺: 189.9911; gefunden: 189.9908; **R_f** = 0.43 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[166]

9.6.27 Synthese von Dimethyl-4,4'-(ethin-1,2-diyl)dibenzoat 57



57

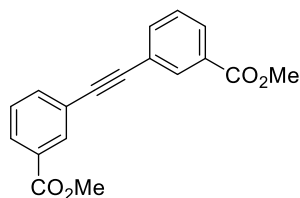
Nach AAV3 wurden 4-Iodmethylbenzoat (1.05 g, 4.0 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (56.2 mg, 0.08 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (45.7 mg, 0.24 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (12 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe des terminalen Alkyls **51** (640.7 mg, 4.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch zunächst mit Essigsäureethylester (10 ml) verdünnt und anschließend verfahren wie allgemein unter AAV3 beschrieben. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde in Aceton trituriert (49 ml, 80 °C,

eine Stunde), auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und der Filterkuchen mit Aceton (2 x 5 ml) gewaschen. Nach Trocknen am Rotationsverdampfer wurde das Produkt in einer Ausbeute von 723.6 mg (2.5 mmol, 62%) als gelblicher Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.05-8.02 (m, 4 H), 7.62-7.59 (m, 4 H), 3.94 (s, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 166.6, 131.8, 130.1, 129.7, 127.5, 91.5, 52.4 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 3016 (w), 2957 (w), 1714 (vs), 1605 (m), 1559 (m), 1450 (w), 1431 (m), 1404 (m), 1308 (m), 1275 (s), 1191 (m), 1173 (m), 1097 (s), 1015 (m), 950 (m), 853 (s), 811 (m), 767 (vs), 696 (s), 518 (m), 504 (m), 439 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 294 (100), 263 (96), 235 (5), 204 (3), 176 (16), 116 (16), 102 (11), 88 (7), 75 (3), 59 (1); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₈H₁₄O₄⁺: 294.0887; gefunden: 294.0887.

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[167]

9.6.28 Synthese von Dimethyl-3,3'-(ethin-1,2-diyl)dibenzoat 58



58

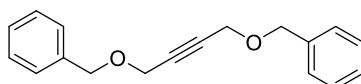
Nach AAV3 wurden Methyl-3-iodbenzoat **44** (2.05 g, 7.84 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (110.1 mg, 0.16 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (89.6 mg, 0.47 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (23.5 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe des terminalen Alkyls **52** (1.26 g, 7.84 mmol, 1.0 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Da das Produkt in Essigsäureethylester unlöslich war, wurde es stattdessen in Dichlormethan (40 ml) gelöst und das Rohgemisch in einen Scheidetrichter überführt. Es wurde mit verdünnter Salzsäure (2 N, 50 ml) gewaschen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 20 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in siedendem Dichlormethan gelöst (40 ml) und durch Überschichten der heißen Lösung mit *n*-Pentan (110 ml) kristallisiert. Nach 16 Stunden bei 4 °C wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und ein zweites Mal umkristallisiert (30 ml siedendes Dichlormethan und 75 ml *n*-Pentan). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1.23 g (4.18 mmol, 53%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.22 (t, *J* = 1.5 Hz, 2 H), 8.02 (dt, *J* = 7.8 Hz, 1.3 Hz, 2 H), 7.71 (dt, *J* = 7.7 Hz, 1.3 Hz, 2 H), 7.45 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 3.94 (s, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 166.5, 135.9, 132.9, 130.7, 129.7, 128.7, 123.5, 89.3, 52.5 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 3082 (w), 3019 (w), 2953 (w), 2840 (w), 1728 (s), 1715 (s), 1599 (m), 1577 (m),

1489 (w), 1435 (m), 1326 (s), 1303 (m), 1287 (m), 1241 (vs), 1192 (m), 1169 (m), 1101 (s), 1085 (m), 997 (w), 972 (m), 910 (m), 828 (m), 818 (m), 802 (m), 750 (vs), 679 (s), 539 (m), 515 (w), 436 (w), 418 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 294 (100), 263 (46), 235 (7), 220 (2), 176 (10), 116 (10), 102 (7); $R_f = 0.59$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 4/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[168]

9.6.29 Synthese von 1,4-Bis(benzyloxy)but-2-in 59



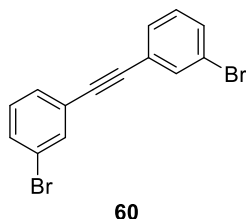
59

Eine Lösung aus 2-Butin-1,4-diol (688.7 mg, 8.0 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (13.0 ml, $c = 0.62 \text{ mol/l}$) wurde auf 0°C gekühlt und mit Natriumhydrid (768.0 mg, 19.2 mmol, 2.4 Äq., 60% in Mineralöl) versetzt. Nach 2-stündigem Rühren bei 0°C wurde Benzylbromid (2.3 ml, 19.2 mmol, 2.4 Äq.) zugegeben, das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (50 ml) beendet und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 x 40 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (40 ml) gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat, entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1 bis 4/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 1.90 g (7.2 mmol, 89%) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.39\text{-}7.27$ (m, 10 H), 4.62 (s, 4 H), 4.25 (s, 4 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 137.5, 128.6, 128.2, 128.0, 82.7, 71.8, 57.6$ ppm; **IR** (in Substanz) $\nu = 3063$ (w), 3030 (w), 2853 (w), 1496 (w), 1454 (m), 1348 (m), 1261 (w), 1206 (w), 1138 (m), 1118 (m), 1066 (s), 1026 (m), 938 (w), 905 (w), 735 (s), 695 (s) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 353 (13), 321 (53), 303 (7), 289 (100), 199 (4); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Na}^+$: 289.1199; gefunden: 289.1205; $R_f = 0.19$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[169]

9.6.30 Synthese von 1,2-Bis(3-bromphenyl)ethin 60

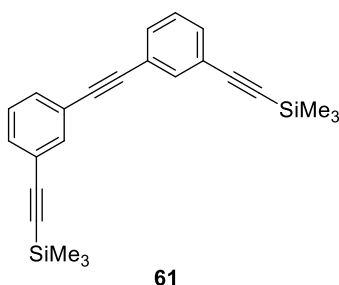


Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.^[74] PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (842.0 mg, 1.2 mmol, 6 mol%) und Kupfer(I)-iodid (381.0 mg, 2.0 mmol, 10 mol%) wurden in wasserfreiem Benzol (100 ml, *c* = 0.20 mol/l) suspendiert. Es wurde 1-Brom-3-iodbenzol (2.6 ml, 20.0 mmol, 1.0 Äq.) und DBU (17.9 ml, 120.0 mmol, 6.0 Äq.) zugegeben. Nach tropfenweisem Versetzen mit TMS-Acetylen (1.42 ml, 10.0 mmol, 0.5 Äq.) und demineralisiertem Wasser (0.14 ml, 8.0 mmol, 0.4 Äq.) wurde das Reaktionsgefäß mit Aluminiumfolie bedeckt. Das Reaktionsgemisch wurde für 21.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss in einer Mischung aus Diethylether/Tetrahydrofuran/demineralisiertem Wasser – 100 ml/180 ml/100 ml aufgenommen. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase mit verdünnter Salzsäure (10%, 3 x 80 ml) und mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (80 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde auf Kieselgel adsorbiert und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/0 bis 40/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 2.95 g (8.78 mmol, 88%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.69 (t, *J* = 1.7 Hz, 2 H), 7.53-7.46 (m, 4 H), 7.26 (t, *J* = 7.9 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 134.7, 132.2, 130.7, 130.4, 125.1, 122.5, 89.3 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3062 (w), 2009 (w), 1593 (s), 1557 (m), 1479 (s), 1453 (w), 1403 (w), 1289 (w), 1148 (w), 1088 (w), 1072 (w), 995 (w), 890 (m), 780 (vs), 710 (w), 679 (s) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 336 (100), 176 (58), 150 (17); **R_f** = 0.70 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[74]

9.6.31 Synthese von 1,2-Bis(3-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)ethin 61

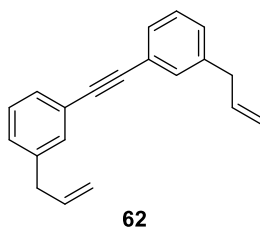


Das Dibromarylalkin **60** (1.34 g, 4.00 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (56.2 mg, 0.08 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (45.7 mg, 0.24 mmol, 6 mol%) wurden in wasserfreiem Triethylamin (12 ml, $c = 0.33$ mol/l) suspendiert. Nach 5-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde mit TMS-Acetylen (1.71 ml, 12.00 mmol, 3.0 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 19.5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (60 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1 bis 40/1) aufgereinigt und das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 856.2 mg (2.31 mmol, 58%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7.62$ -7.61 (m, 2 H), 7.48 (dt, $J = 7.7$ Hz, 1.4 Hz, 2 H), 7.43 (dt, $J = 7.9$ Hz, 1.5 Hz, 2 H), 7.32 (td, $J = 7.9$ Hz, 0.4 Hz, 2 H), 0.26 (s, 18 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 135.2, 132.1, 131.9, 129.0, 124.0, 123.6, 104.2, 95.5, 89.3, -0.07$ ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) $\nu = 3063$ (w), 2959 (w), 2898 (w), 2157 (w), 1597 (w), 1570 (w), 1481 (w), 1410 (w), 1249 (m), 1185 (w), 1121 (w), 1093 (w), 964 (m), 898 (m), 840 (vs), 793 (m), 760 (m), 700 (w), 684 (m), 646 (w), 539 (w), 469 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 370 (100), 355 (78), 339 (5), 325 (5), 301 (12), 267 (14), 170 (12), 73 (40); $R_f = 0.28$ (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[170]

9.6.32 Synthese von 1,2-Bis(3-allylphenyl)ethin 62

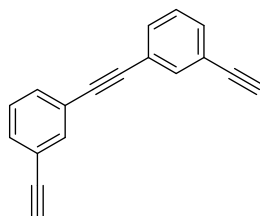


Das Arylbromid **60** (1.30 g, 3.69 mmol, 1.0 Äq.) wurde in wasserfreiem Tetrahydrofuran (12 ml) unter Stickstoffatmosphäre gelöst und tropfenweise zu einer Suspension aus Magne-

siumspänen (189.0 mg, 7.75 mmol, 2.1 Äq., Oxidschicht wurde durch Waschen mit 1 N Salzsäure, demineralisiertem Wasser und Aceton entfernt) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (6 ml, $c_{\text{Ges}} = 0.20 \text{ mol/l}$). Das Gemisch wurde für 22 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Kühlen auf 0 °C wurde Allylbromid (1.3 ml, 14.75 mmol, 4.0 Äq., frisch destilliert) zugegeben. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für 1.5 Stunden gerührt und die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (20 ml) beendet. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 10 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 539.4 mg (2.10 mmol, 57%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7.38\text{-}7.35$ (m, 4 H), 7.32-7.27 (m, 2 H), 7.20-7.17 (m, 2 H), 6.06-5.92 (m, 2 H), 5.15-5.08 (m, 4 H), 3.40 (d, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 4 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 140.9, 137.5, 132.1, 129.7, 129.2, 128.9, 123.6, 116.3, 89.6, 40.3$ ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) $\nu = 3078$ (w), 3059 (w), 3039 (w), 3005 (w), 2978 (w), 2904 (w), 2851 (w), 1639 (m), 1601 (s), 1579 (m), 1488 (m), 1432 (m), 1170 (w), 1088 (w), 993 (m), 969 (w), 915 (vs), 790 (s), 765 (m), 710 (m), 691 (s), 660 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 258 (100), 241 (8), 228 (11), 215 (39), 202 (25), 189 (14), 141 (5), 115 (11); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₀H₁₈⁺: 258.1409; gefunden: 258.1408; $R_f = 0.37$ (Petrolether).

9.6.33 Synthese von 1,2-Bis(3-ethinylphenyl)ethin 63



63

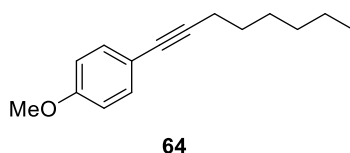
Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Das *Bis*-TMS-Alkin **61** (856.2 mg, 2.31 mmol, 1.0 Äq.) wurde in einer Mischung aus Methanol und Tetrahydrofuran (jeweils 10 ml, $c = 0.12 \text{ mol/l}$) gelöst. Es wurde Kaliumcarbonat (957.8 mg, 6.93 mmol, 3.0 Äq., homogenisiert vor Verwendung) zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von demineralisiertem Wasser (20 ml) beendet und die wässrige Phase wurde nach Phasentrennung mit Essigsäureethylester (3 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethyl-

ester – 100/0 bis 100/1) in einer Ausbeute von 374.2 mg (1.65 mmol, 72%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.66 (t, *J* = 1.5 Hz, 2 H), 7.53 (dt, *J* = 7.7 Hz, 1.5 Hz, 2 H), 7.48 (dt, *J* = 7.8 Hz, 1.4 Hz, 2 H), 7.35 (td, *J* = 7.6 Hz, 0.5 Hz, 2 H), 3.18 (s, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 135.4, 132.5, 132.3, 129.0, 123.7, 122.9, 89.2, 82.9, 78.2 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3324 (w), 3289 (vs), 3061 (w), 2108 (w), 1950 (w), 1885 (w), 1791 (w), 1703 (w), 1598 (m), 1574 (w), 1479 (s), 1417 (w), 1403 (w), 1334 (w), 1208 (w), 1164 (w), 1093 (w), 997 (w), 947 (w), 895 (m), 801 (m), 785 (s), 713 (w), 678 (s), 608 (s), 593 (s), 553 (w), 539 (w), 461 (w), 438 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 226 (100); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₈H₁₀⁺: 226.0783; gefunden: 226.0783; **R_f** = 0.33 (Petrolether/Essigsäureethylester - 100/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[170]

9.6.34 Synthese von 1-Methoxy-4-(oct-1-in-1-yl)benzol **64**



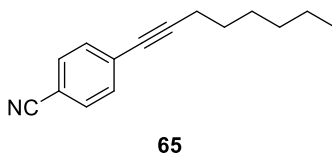
Nach AAV1 wurden 4-Iodanisol (1.17 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (70.2 mg, 0.1 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.3 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (15 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von 1-Octin (0.88 ml, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Produkt als dunkelbraunes Öl isoliert. Durch Lösen der Verbindung in Essigsäureethylester (10 ml) und Waschen mit einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (3 x 5 ml) und einer wässrigen Ammoniaklösung (25%, 2 x 5 ml) wurden die farbigen Nebenprodukte entfernt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (Glasfritte, Eluent: Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1). Die Titelverbindung wurde in einer Ausbeute von 1.06 g (4.9 mmol, 98%) als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.35-7.30 (m, 2 H), 6.83-6.79 (m, 2 H), 3.80 (s, 3 H), 2.38 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 1.64-1.57 (m, 2 H), 1.50-1.40 (m, 2 H), 1.37-1.28 (m, 4 H), 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 159.1, 133.0, 116.4, 113.9, 88.9, 80.4, 55.4, 31.5, 29.0, 28.8, 22.7, 19.6, 14.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2954 (w), 2929 (m), 2857 (w), 1607 (m), 1569 (w), 1508 (s), 1463 (m), 1441 (w), 1378 (w), 1288 (m), 1243 (vs), 1171 (m), 1105 (w),

1034 (m), 829 (s), 808 (w), 725 (w), 649 (w), 631 (w), 533 (m) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 216 (100), 201 (3), 187 (28), 173 (53), 159 (25), 147 (92), 134 (10), 121 (23), 115 (13), 102 (13), 91 (7); $R_f = 0.35$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[171]

9.6.35 Synthese von 4-(Oct-1-in-1-yl)benzonitril 65

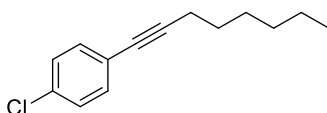


Nach AAV1 wurden 4-Iodobenzonitril (1.15 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** (70.2 mg, 0.1 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.3 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (15 ml, $c = 0.33$ mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von 1-Octin (0.88 ml, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 12.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Produkt als braunes Öl isoliert. Durch Lösen der Verbindung in Essigsäureethylester (10 ml) und Waschen mit einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (3 x 5 ml) und einer wässrigen Ammoniaklösung (25%, 2 x 5 ml) wurden die farbigen Nebenprodukte entfernt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (Glasfritte, Eluent: Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1). Die Titelverbindung wurde in einer Ausbeute von 988.2 mg (4.7 mmol, 94%) als hellbraunes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.58\text{-}7.55$ (m, 2 H), 7.46-7.44 (m, 2 H), 2.42 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 1.66-1.58 (m, 2 H), 1.49-1.29 (m, 6 H), 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 132.2, 132.0, 129.3, 118.8, 110.9, 95.9, 79.6, 31.4, 28.7, 28.5, 22.7, 19.6, 14.2$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2955$ (m), 2929 (m), 2858 (m), 2226 (s), 1604 (m), 1500 (m), 1466 (w), 1429 (w), 1405 (w), 1379 (w), 1330 (w), 1271 (w), 1177 (w), 1105 (w), 1018 (w), 838 (vs), 725 (w), 555 (s) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 211 (62), 196 (3), 182 (67), 168 (100), 154 (53), 140 (67), 127 (30), 116 (31), 95 (16); $R_f = 0.28$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[172]

9.6.36 Synthese von 1-Chlor-4-(oct-1-in-1-yl)benzol 66



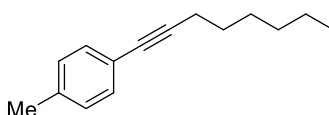
66

Nach AAV1 wurden 1-Chlor-4-iodbenzol (768.4 g, 3.22 mmol, 1.0 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** (45.2 mg, 0.06 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (36.8 mg, 0.19 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (9.8 ml, $c = 0.33$ mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von 1-Octin (0.57 ml, 3.86 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 14.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Produkt als braunes Öl isoliert. Durch Lösen der Verbindung in Essigsäureethylester (10 ml) und Waschen mit einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (3 x 5 ml) und einer wässrigen Ammoniaklösung (25%, 2 x 5 ml) wurden die farbigen Nebenprodukte entfernt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (Glasfritte, Eluent: Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1). Die Titelverbindung wurde in einer Ausbeute von 595.3 mg (2.70 mmol, 84%) als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.33\text{-}7.29$ (m, 2 H), $7.26\text{-}7.22$ (m, 2 H), 2.38 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H), 1.64-1.54 (m, 2 H), 1.49-1.39 (m, 2 H), 1.34-1.29 (m, 4 H), 0.90 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 133.5, 132.9, 128.6, 122.8, 91.7, 79.6, 31.5, 28.8, 28.7, 22.7, 19.5, 14.2$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2955$ (m), 2928 (m), 2857 (m), 2229 (w), 1897 (w), 1649 (w), 1593 (w), 1488 (s), 1465 (m), 1429 (w), 1396 (w), 1378 (w), 1330 (w), 1259 (w), 1174 (w), 1090 (s), 1014 (m), 825 (vs), 725 (w), 706 (w), 639 (w), 580 (w), 523 (m), 412 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 220 (72), 205 (2), 191 (20), 177 (63), 163 (12), 151 (100), 149 (61), 142 (26), 136 (19), 129 (38), 115 (26); $R_f = 0.77$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[173]

9.6.37 Synthese von 1-Methyl-4-(oct-1-in-1-yl)benzol 67



67

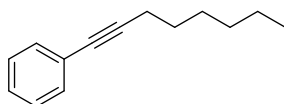
Nach AAV1 wurden 4-Iodtoluol (1.09 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** (70.2 mg, 0.1 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.3 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (15 ml, $c = 0.33$ mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von 1-Octin (0.88 ml,

6.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 16.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 911.7 mg (4.6 mmol, 91%) als gelbes Öl isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.30-7.28 (m, 2 H), 7.09-7.07 (m, 2 H), 2.39 (t, J = 7.1 Hz, 2 H), 2.33 (s, 3 H), 1.64-1.56 (m, 2 H), 1.49-1.42 (m, 2 H), 1.37-1.28 (m, 4 H), 0.91 (t, J = 6.9 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 137.5, 131.6, 129.1, 121.2, 89.8, 80.7, 31.5, 29.0, 28.8, 22.7, 21.5, 19.6, 14.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3027 (w), 2955 (m), 2927 (m), 2857 (m), 1509 (m), 1457 (w), 1378 (w), 1330 (w), 1180 (w), 1106 (w), 1021 (w), 943 (w), 815 (vs), 725 (w), 709 (w), 525 (m), 412 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 200 (69), 185 (5), 171 (20), 157 (61), 143 (38), 131 (100), 129 (95), 115 (25), 105 (24), 91 (9); **R_f** = 0.66 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[174]

9.6.38 Synthese von Oct-1-in-1-ylbenzol 68



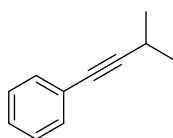
68

Nach AAV1 wurden Iodbenzol (0.56 ml, 5.0 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (70.2 mg, 0.1 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.3 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (15 ml, c = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von 1-Octin (0.88 ml, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 15.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 939.4 mg (5.0 mmol, quant.) als gelbes Öl isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.40-7.38 (m, 2 H), 7.29-7.25 (m, 3 H), 2.40 (t, J = 7.4 Hz, 2 H), 1.64-1.57 (m, 2 H), 1.49-1.42 (m, 2 H), 1.36-1.29 (m, 4 H), 0.90 (t, J = 6.9 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 131.7, 128.3, 127.6, 124.3, 90.6, 80.7, 31.5, 28.9, 28.8, 22.7, 19.6, 14.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2955 (w), 2928 (m), 2857 (m), 2227 (w), 1598 (w), 1489 (m), 1465 (w), 1442 (w), 1378 (w), 1330 (w), 1069 (w), 1028 (w), 912 (w), 753 (vs), 726 (w), 690 (s), 524 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 186 (30), 171 (2), 157 (15), 143 (52), 129 (54), 115 (100), 102 (18), 91 (23), 77 (7); **R_f** = 0.58 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[51]

9.6.39 Synthese von (3-Methylbut-1-in-1-yl)benzol 69



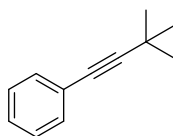
69

Diese Verbindung wurde nach einer leicht modifizierten Version von AAV1 dargestellt. Iodbenzol (0.56 ml, 5.0 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (70.2 mg, 0.1 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.3 mmol, 6 mol%) wurden in wasserfreiem Triethylamin (15 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach Kühlen auf 0 °C wurde Isopropylacetylen (0.71 ml, 7.0 mmol, 1.4 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 11.5 Stunden bei 0 °C bis Raumtemperatur gerührt (Eisbad auf Raumtemperatur erwärmen lassen). Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 707.0 mg (4.90 mmol, 98%) als gelbes Öl isoliert.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.42-7.37 (m, 2 H), 7.31-7.25 (m, 3 H), 2.78 (sept, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 1.27 (d, *J* = 6.8 Hz, 6 H) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 131.7, 128.3, 127.6, 124.2, 95.9, 79.8, 23.2, 21.3 ppm; IR (in CDCl₃) ν = 3082 (w), 3058 (w), 2969 (m), 2933 (w), 2871 (w), 2229 (w), 1599 (w), 1489 (m), 1464 (w), 1442 (w), 1383 (w), 1363 (w), 1321 (m), 1158 (w), 1101 (w), 1070 (w), 1027 (w), 942 (w), 913 (w), 754 (vs), 691 (s), 545 (w), 513 (w), 479 (w) cm⁻¹; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 144 (28), 129 (100), 115 (17), 102 (15), 77 (17); *R*_f = 0.54 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[51]

9.6.40 Synthese von (3,3-Dimethylbut-1-in-1-yl)benzol 70



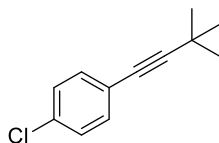
70

Nach AAV1 wurden Iodbenzol (0.56 ml, 5.0 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (70.2 mg, 0.1 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.3 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (15 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von *tert*-Butylacetylen (0.74 ml, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 781.9 mg (4.94 mmol, 99%) als farbloses Öl isoliert.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.42-7.37 (m, 2 H), 7.32-7.25 (m, 3 H), 1.33 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 131.7, 128.3, 127.5, 124.2, 98.7, 79.2, 31.2, 28.1 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3057 (w), 2968 (m), 2927 (w), 2901 (w), 2868 (w), 2238 (w), 1598 (w), 1573 (w), 1489 (w), 1475 (m), 1456 (w), 1443 (w), 1391 (w), 1362 (w), 1289 (m), 1244 (w), 1201 (w), 1070 (w), 1029 (w), 913 (w), 787 (w), 754 (vs), 690 (s), 552 (m), 510 (w), 480 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 158 (28), 143 (100), 128 (59), 115 (31), 102 (9), 77 (12); **R_f** = 0.59 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[165]

9.6.41 Synthese von 1-Chlor-4-(3,3-dimethylbut-1-yn-1-yl)benzol 71

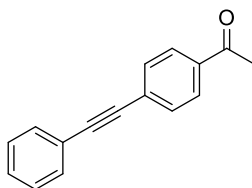


71

Nach AAV1 wurden 1-Chlor-4-iodbenzol (1.19 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (70.2 mg, 0.1 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.3 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (15 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von *tert*-Butylacetylen (0.74 ml, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 927.3 mg (4.81 mmol, 96%) als farbloses Öl isoliert.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.33-7.29 (m, 2 H), 7.26-7.21 (m, 2 H), 1.31 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 133.4, 132.9, 128.5, 122.7, 99.7, 78.2, 31.1, 28.1 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2968 (m), 2927 (w), 2901 (w), 2865 (w), 2238 (w), 1897 (w), 1649 (w), 1593 (w), 1488 (s), 1475 (m), 1456 (m), 1397 (w), 1362 (m), 1290 (m), 1244 (w), 1202 (m), 1088 (m), 1015 (m), 915 (m), 825 (s), 702 (m), 549 (m), 511 (m), 482 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 192 (35), 177 (100), 162 (11), 157 (18), 149 (8), 142 (52), 137 (5), 126 (10), 115 (17), 101 (6), 75 (7); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₂H₁₃Cl⁺: 192.0706; gefunden: 192.0710 **R_f** = 0.63 (Petrolether).

9.6.42 Synthese von 1-(4-(Phenylethynyl)phenyl)ethan-1-on 72



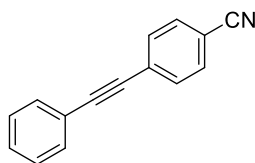
72

Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift dargestellt.^[75] Phenylacetylen (0.24 ml, 2.20 mmol, 1.1 Äq.), 4'-Bromacetophenon (398.1 mg, 2.00 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (14.0 mg, 0.02 mmol, 1 mol%) und Triphenylphosphan (10.5 mg, 0.04 mmol, 2 mol%) wurden in wasserfreiem Triethylamin suspendiert (8.0 ml, *c* = 0.25 mol/l). Nach Zugabe von Kupfer(I)-iodid (3.8 mg, 0.02 mmol, 1 mol%) wurde das Reaktionsgemisch auf 60 °C erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgemisch über Watte filtriert. Das Filtrat wurde mit Diethylether (50 ml) verdünnt und mit einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (15 ml), verdünnter Salzsäure (1 N, 15 ml), verdünnter Natronlauge (1 N, 15 ml) sowie einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (15 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1 bis 10/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 405.7 mg, (1.84 mmol, 92%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.97-7.93 (m, 2 H), 7.63-7.59 (m, 2 H), 7.58-7.53 (m, 2 H), 7.40-7.35 (m, 3 H), 2.62 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 197.4, 136.3, 131.9, 131.8, 129.0, 128.6, 128.4, 128.3, 122.8, 92.8, 88.7, 26.8 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 2857 (w), 2287 (w), 2210 (w), 1676 (s), 1602 (m), 1590 (m), 1551 (m), 1484 (m), 1442 (m), 1402 (m), 1358 (m), 1302 (w), 1285 (w), 1261 (s), 1174 (m), 1159 (m), 1139 (m), 1108 (m), 1070 (m), 1025 (w), 1013 (w), 997 (w), 957 (m), 831 (s), 761 (vs), 692 (s), 637 (m), 591 (s), 566 (m), 537 (m), 506 (m), 449 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 221 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₆H₁₃O⁺: 221.0961; gefunden: 221.0955; **R_f** = 0.36 (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[75]

9.6.43 Synthese von 4-(Phenylethynyl)benzonnitril **73**



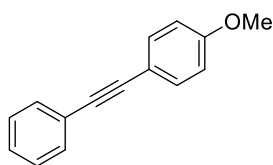
73

Nach AAV1 wurden 4-Iodbenzonnitril (1.15 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (70.2 mg, 0.1 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.3 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (15 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von Phenylacetylen (0.66 ml, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1, Rohgemisch an Kieselgel adsorbiert) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 904.2 mg (4.45 mmol, 89%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.65-7.59 (m, 4 H), 7.57-7.52 (m, 2 H), 7.41-7.36 (m, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 132.2, 132.1, 131.9, 129.3, 128.6, 128.4, 122.4, 118.9, 111.6, 93.9, 87.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3088 (w), 2228 (m), 2216 (m), 1604 (w), 1571 (w), 1504 (m), 1443 (w), 1408 (w), 1273 (w), 1178 (w), 1135 (w), 1107 (w), 1071 (w), 922 (w), 843 (vs), 762 (vs), 733 (w), 693 (s), 558 (m), 533 (m), 463 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 203 (100), 176 (5), 101 (4); **R_f** = 0.26 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[175]

9.6.44 Synthese von 1-Methoxy-4-(phenylethynyl)benzol **74**



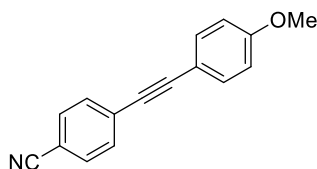
74

Nach AAV1 wurden 4-Iodanisol (1.17 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (70.2 mg, 0.1 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.3 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (15 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von Phenylacetylen (0.66 ml, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 12.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in AAV1 angegeben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1, Rohgemisch an Kieselgel adsorbiert) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 944.0 mg (4.53 mmol, 91%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.52-7.44 (m, 4 H), 7.35-7.26 (m, 3 H), 6.88-6.84 (m, 2 H), 3.80 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 159.8, 133.2, 131.6, 128.4, 128.1, 123.7, 115.5, 114.1, 89.5, 88.2, 55.4 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3054 (w), 3036 (w), 3010 (w), 2954 (w), 2937 (w), 2899 (w), 2838 (w), 2742 (w), 2534 (w), 2216 (m), 2026 (w), 1955 (w), 1901 (w), 1676 (w), 1604 (m), 1593 (m), 1567 (m), 1508 (s), 1457 (m), 1440 (m), 1415 (w), 1315 (w), 1286 (m), 1246 (s), 1177 (m), 1138 (m), 1107 (m), 1069 (w), 1028 (s), 971 (w), 945 (w), 915 (w), 835 (vs), 816 (m), 779 (m), 754 (s), 690 (s), 655 (w), 642 (w), 546 (w), 523 (s), 473 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 208 (100), 193 (26), 165 (15), 139 (4), 104 (6); **R_f** = 0.38 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[175]

9.6.45 Synthese von 4-((4-Methoxyphenyl)ethynyl)benzonitril **75**



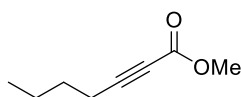
75

Nach AAV3 wurden 4-Iodbenzonitril (1.97 g, 8.58 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (120.5 mg, 0.17 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (98.1 mg, 0.51 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (26 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach Zugabe des terminalen Alkyls **46** (1.13 g, 8.58 mmol, 1.0 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt. Nach Aufarbeitung wie unter AAV3 beschrieben und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 1.82 g (7.81 mmol, 91%) als orangefarbener Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.65-7.57 (m, 4 H), 7.52-7.47 (m, 2 H), 6.94-6.89 (m, 2 H), 3.83 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 160.8, 133.7, 132.5, 132.2, 128.9, 118.9, 114.6, 111.5, 94.2, 87.0, 55.8 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2845 (w), 2212 (w), 1598 (m), 1509 (m), 1466 (w), 1443 (w), 1407 (w), 1288 (m), 1250 (s), 1174 (m), 1134 (m), 1107 (m), 1026 (m), 953 (s), 834 (s), 793 (w), 711 (vs), 678 (m), 592 (w), 556 (m), 538 (m), 498 (w), 460 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 233 (100), 218 (16), 190 (17); **R_f** = 0.34 (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[176]

9.6.46 Synthese von Methylhept-2-inoat 76



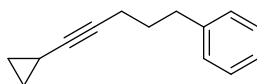
76

Eine Lösung aus 1-Hexin (0.57 ml, 5.0 mmol, 1.00 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (5 ml) wurde auf -84 °C gekühlt (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad). Im Anschluss wurde tropfenweise mit einer *n*-Butyllithiumlösung (3.30 ml, 5.25 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 15 Minuten gerührt. Diese Lösung wurde zu einer Lösung aus Methylchloroformiat (0.78 ml, 10.0 mmol, 2.00 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (15 ml, $c_{\text{total}} = 0.25 \text{ mol/l}$) bei -84 °C getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch für 1.5 Stunden gerührt und die Reaktion wurde anschließend durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (20 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 15 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 608.1 mg (4.34 mmol, 87%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 3.75$ (s, 3 H), 2.33 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 1.61-1.51 (m, 2 H), 1.49-1.37 (m, 2 H), 0.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 154.4, 90.1, 73.0, 52.7, 29.7, 22.0, 18.5, 13.6$ ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 2958$ (w), 2874 (w), 2236 (m), 1711 (s), 1434 (m), 1381 (w), 1326 (w), 1246 (vs), 1075 (s), 1044 (w), 938 (w), 871 (w), 818 (w), 799 (w), 752 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 139 (6, [M-H⁺]), 127 (6), 125 (71), 111 (14), 109 (92), 99 (15), 97 (20), 81 (56), 79 (100); **R_f** = 0.30 (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[177]

9.6.47 Synthese von (5-Cyclopropylpent-4-in-1-yl)benzol 77



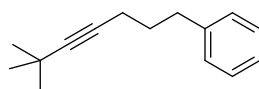
77

Die Verbindung wurde analog zu einer literaturbekannten Methode synthetisiert.^[76] In einem 50 ml-Schlenkcolben wurde Cyclopropylacetylen (0.51 ml, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (21 ml, $c = 0.24 \text{ mol/l}$) gelöst und anschließend auf -84 °C gekühlt (Essigsäureethylester/Flüssigstickstoff-Kältebad). Bei dieser Temperatur wurde eine *n*-Butyllithiumlösung (3.75 ml, 6.0 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) tropfenweise zugegeben. Es

wurde auf Raumtemperatur erwärmt und (3-Iodpropyl)benzol **82** (0.80 ml, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss erhitzt und für 15.5 Stunden gerührt. Nach Kühlen auf 0 °C wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung beendet (15 ml). Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 15 ml), die vereinigten organischen Phasen wurden mit demineralisiertem Wasser (15 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) in einer Ausbeute von 912.9 mg (4.95 mmol, 99%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.29-7.25 (m, 2 H), 7.19-7.15 (m, 3 H), 2.68 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.12 (dt, J = 7.0 Hz, 1.9 Hz, 2 H), 1.79-1.72 (m, 2 H), 1.24-1.16 (m, 1 H), 0.73-0.68 (m, 2 H), 0.60-0.56 (m, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 142.4, 128.9, 128.7, 126.2, 84.0, 75.4, 35.2, 31.2, 18.5, 8.2, -0.2 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3087 (w), 3025 (w), 2938 (w), 2858 (w), 1603 (w), 1496 (w), 1454 (m), 1361 (w), 1202 (w), 1080 (w), 1050 (w), 1028 (w), 960 (w), 908 (w), 881 (w), 811 (w), 744 (m), 698 (vs), 597 (w), 568 (w), 488 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 184 (15), 169 (69), 155 (69), 141 (58), 128 (41), 115 (17), 104 (55), 91 (100), 77 (46), 65 (21); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₄H₁₆⁺: 184.1252; gefunden: 184.1245; **R_f** = 0.50 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

9.6.48 Synthese von (6,6-Dimethylhept-4-in-1-yl)benzol **78**

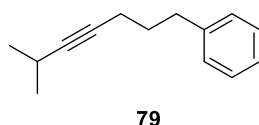


78

Die Verbindung wurde analog zu einer literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.^[76] Eine Lösung aus 3,3-Dimethylbut-1-in (0.74 ml, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (21 ml, c = 0.24 mol/l) in einem 50 ml-Schlenkkolben wurde auf -78 °C gekühlt (Aceton/Trockeneis-Kältebad). Nach tropfenweisem Versetzen mit einer *n*-Butyllithiumlösung (3.44 ml, 5.5 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, (3-Iodpropyl)benzol **82** (0.80 ml, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde zugegeben und anschließend für 15.5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Es wurde auf 0 °C gekühlt und die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (15 ml) beendet. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 15 ml) und die vereinigten organischen Phasen mit demineralisiertem Wasser (15 ml) gewaschen. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und nach Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 1.00 g (5.0 mmol, quant.) als rötliches Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.30-7.25 (m, 2 H), 7.20-7.15 (m, 3 H), 2.71 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.16 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 1.83-1.74 (m, 2 H), 1.21 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 142.1, 128.7, 128.4, 125.9, 89.8, 78.2, 34.9, 31.6, 31.0, 27.5, 18.3 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 3085 (w), 3063 (w), 3027 (w), 2967 (s), 2947 (m), 2929 (m), 2863 (m), 1604 (w), 1496 (w), 1475 (w), 1455 (m), 1390 (w), 1361 (m), 1329 (w), 1265 (m), 1205 (w), 1079 (w), 1030 (w), 907 (w), 828 (w), 802 (w), 744 (m), 698 (vs), 595 (w), 567 (w), 539 (w), 493 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 200 (39), 185 (32), 157 (19), 143 (34), 129 (24), 115 (7), 104 (100), 96 (59), 91 (41), 81 (28), 77 (14), 57 (11); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₅H₂₀⁺: 200.1565; gefunden: 200.1562; R_f = 0.42 (*n*-Pentan).

9.6.49 Synthese von (6-Methylhept-4-in-1-yl)benzol 79

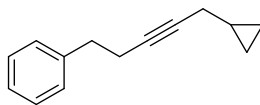


Die Verbindung wurde in Analogie zu einer literaturbekannten Methode synthetisiert.^[76] Eine Lösung aus *iso*-Propylacetylen (0.61 ml, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) wurde in wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst (21 ml, c = 0.24 mol/l) und auf -84 °C gekühlt (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad). Bei dieser Temperatur wurde mit einer *n*-Butyllithiumlösung (3.75 ml, 6.0 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von (3-Iodpropyl)benzol **82** (0.80 ml, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 14 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Es wurde auf 0 °C abgekühlt und die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung beendet (15 ml). Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 15 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit demineralisiertem Wasser gewaschen (15 ml), über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 862.1 mg (4.63 mmol, 93%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.32-7.27 (m, 2 H), 7.21-7.16 (m, 3 H), 2.72 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.56 (septt, J = 6.8 Hz, 2.2 Hz, 1 H), 2.18 (td, J = 7.0 Hz, 2.2 Hz, 2 H), 1.86-1.76 (m, 2 H), 1.17 (d, J = 6.8 Hz, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 142.1, 128.7, 128.4, 125.9, 86.8, 79.0, 34.9, 30.9, 23.6, 20.7, 18.3 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3063 (w), 3027 (w), 2967 (m), 2932 (m), 2868 (w), 1603 (w), 1496 (w), 1454 (m), 1382 (w), 1362 (w), 1320 (m), 1184 (w), 1106 (w), 1079 (w), 1057 (w), 1030 (w), 907 (w), 743 (m), 698 (vs), 598 (w), 570 (w), 490 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 186 (21), 171 (46), 143 (63), 129 (33), 115 (13), 104 (100), 95 (6), 91 (57), 82 (14), 77 (23), 67 (24); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₄H₁₈⁺: 186.1409; gefunden: 186.1407; R_f = 0.39 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[178]

9.6.50 Synthese von (5-Cyclopropylpent-3-in-1-yl)benzol **80**

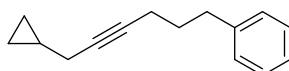


80

Die Synthese wurde in Analogie zu einer literaturbekannten Methode dargestellt.^[76] Eine Lösung aus dem terminalen Alkin **84** (835.0 mg, 6.41 mmol, 1.2 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (27 ml, $c = 0.24$ mol/l) wurde auf -84 °C gekühlt (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad) und bei dieser Temperatur mit einer *n*-Butyllithiumlösung (4.0 ml, 6.41 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde (Brommethyl)cyclopropan (0.52 ml, 5.34 mmol, 1.0 Äq.) sowie Tetra-*n*-butylammoniumiodid (197.0 mg, 0.53 mmol, 10 mol%) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 14 Stunden zum Rückfluss erhitzt, auf 0 °C gekühlt und die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (16 ml) beendet. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 16 ml), die vereinigten organischen Phasen mit demineralisiertem Wasser gewaschen (16 ml) und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 483.7 mg (2.62 mmol, 49%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.33$ - 7.27 (m, 2 H), 7.24 - 7.18 (m, 3 H), 2.81 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 2.45 (tt, $J = 7.6$ Hz, 2.4 Hz, 2 H), 2.22 - 2.19 (m, 2 H), 0.94 - 0.85 (m, 1 H), 0.47 - 0.41 (m, 2 H), 0.22 - 0.17 (m, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 141.1$, 128.6 , 128.4 , 126.3 , 79.9 , 79.3 , 35.7 , 23.1 , 21.1 , 9.8 , 3.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3078$ (w), 3026 (w), 2904 (w), 1604 (w), 1496 (w), 1454 (m), 1431 (w), 1366 (w), 1341 (w), 1295 (w), 1077 (w), 1046 (w), 1018 (m), 971 (w), 845 (w), 827 (w), 791 (w), 746 (m), 697 (vs), 578 (w), 509 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 184 (2), 183 (3), 169 (13), 155 (13), 143 (10), 141 (15), 129 (14), 115 (8), 91 (100), 77 (7), 65 (14); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₄H₁₆⁺: 184.1252 ; gefunden: 184.1247 ; **R_f** = 0.35 (Petrolether).

9.6.51 Synthese von (6-Cyclopropylhex-4-in-1-yl)benzol **81**



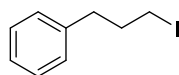
81

Die Reaktion wurde in Analogie zu einer literaturbekannten Methode durchgeführt.^[76] Eine Lösung aus dem terminalen Alkin **85** (692.0 mg, 4.8 mmol, 1.2 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (17 ml, $c = 0.24$ mol/l) wurde auf -84 °C gekühlt (Flüssigstick-

stoff/Essigsäureethylester-Kältebad) und bei dieser Temperatur mit einer *n*-Butyllithiumlösung (3.0 ml, 4.8 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde Tetra-*n*-butylammoniumiodid (148.0 mg, 0.4 mmol, 10 mol%) und (Brommethyl)cyclopropan (0.39 ml, 4.0 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf 0 °C gekühlt und die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (12 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 12 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit demineralisiertem Wasser (12 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde entfernt. Das Produkt wurde nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/0 bis 50/1) in einer Ausbeute von 608.0 mg (3.1 mmol, 77%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.31-7.27 (m, 2 H), 7.22-7.16 (m, 3 H), 2.72 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 2.27-2.24 (m, 2 H), 2.21-2.15 (m, 2 H), 1.86-1.76 (m, 2 H), 0.99-0.86 (m, 1 H), 0.54-0.39 (m, 2 H), 0.32-0.19 (m, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 142.0, 128.7, 128.4, 125.9, 80.2, 79.0, 35.0, 30.9, 23.0, 18.4, 9.8, 3.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3079 (w), 3025 (w), 3003 (w), 2939 (w), 2902 (w), 2859 (w), 1603 (w), 1496 (m), 1454 (m), 1432 (w), 1366 (w), 1332 (w), 1295 (w), 1249 (w), 1104 (w), 1079 (w), 1046 (w), 1018 (m), 974 (w), 928 (w), 908 (w), 845 (w), 829 (w), 792 (w), 744 (s), 698 (vs), 639 (w), 599 (w), 571 (w), 490 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 198 (46), 183 (8), 169 (30), 155 (20), 143 (31), 129 (30), 117 (10), 104 (100), 91 (56), 79 (28), 65 (11); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₅H₁₈⁺: 198.1409; gefunden: 198.1410; **R_f** = 0.59 (Petrolether/Essigsäureethylester - 50/1).

9.6.52 Synthese von (3-Iodpropyl)benzol 82



82

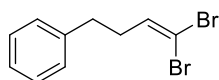
Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.^[80] Eine Lösung aus Triphenylphosphan (7.87 g, 30.0 mmol, 1.5 Äq.) und elementarem Iod (7.61 g, 30.0 mmol, 1.5 Äq.) in Dichlormethan (136 ml, *c* = 0.15 mol/l, nicht wasserfrei) wurde für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von Imidazol (3.40 g, 50.0 mmol, 2.5 Äq.) wurde für weitere 10 Minuten gerührt und anschließend 3-Phenyl-1-propanol (2.70 ml, 20.0 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 2 Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Natriumdisulfatlösung (90 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 45 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde

mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) aufgereinigt und in eine Ausbeute von 4.89 g (19.9 mmol, 99%) als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.32-7.18 (m, 5 H), 3.17 (t, J = 6.9 Hz, 2 H), 2.73 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 2.18-2.08 (m, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 140.5, 128.7, 128.6, 126.3, 36.4, 35.0, 6.5 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3084 (w), 3061 (w), 3025 (w), 2932 (w), 2853 (w), 1603 (w), 1495 (m), 1453 (m), 1424 (w), 1348 (w), 1263 (w), 1213 (m), 1166 (w), 1074 (w), 1029 (w), 955 (w), 908 (w), 851 (w), 792 (w), 741 (m), 698 (vs), 615 (w), 589 (w), 576 (w), 552 (w), 488 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 246 (52), 154 (2), 119 (19), 91 (100), 77 (3); R_f = 0.71 (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[179]

9.6.53 Synthese von (4,4-Dibrombut-3-en-1-yl)benzol 83



83

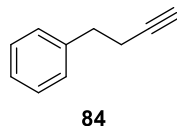
Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift dargestellt.^[81] Eine Lösung aus Tetrabromkohlenstoff (6.96 g, 21.0 mmol, 1.4 Äq.) in wasserfreiem Dichlormethan (54 ml, c = 0.28 mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von Triphenylphosphan (11.02 g, 42.0 mmol, 2.8 Äq.) wurde für 30 Minuten gerührt. Im Anschluss wurde 3-Phenylpropionaldehyd (1.99 ml, 15.0 mmol, 1.0 Äq.) als Dichlormethanlösung (4.5 ml) zugegeben und für weitere 30 Minuten gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung (30 ml) beendet und das Gemisch mit Dichlormethan (30 ml) verdünnt. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase am Rotationsverdampfer auf etwa 1/3 des Ausgangsvolumens eingeeengt. Durch Zugabe von Petrolether (60 ml) wurde Triphenylphosphinoxid ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit verdünnter wässriger Natriumthiosulfatlösung (5%, 30 ml) und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (30 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 3.52 g (12.1 mmol, 81%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.35-7.30 (m, 2 H), 7.25-7.19 (m, 3 H), 6.43 (t, J = 7.2 Hz, 1 H), 2.75 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 2.47-2.39 (m, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 140.7, 137.7, 128.7, 128.5, 126.4, 89.6, 34.8, 34.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3062 (w), 3026 (w), 2924 (w), 2857 (w), 1783 (w), 1626 (w), 1603 (w), 1495 (m), 1453 (m), 1340 (w), 1271 (w), 1217 (w), 1173 (w), 1082 (w), 1030 (w), 981 (w), 909 (w), 797 (m), 746 (s), 697 (vs), 672 (w), 595

(w), 487 (w), 438 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 290 (1), 209 (22), 199 (5), 129 (17), 117 (5), 91 (100), 77 (9), 65 (23); $R_f = 0.58$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 50/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[81]

9.6.54 Synthese von But-3-in-1-ylbenzol **84**

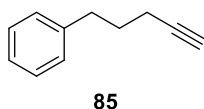


Eine Lösung aus dem Dibromalken **83** (2.84 g, 9.8 mmol, 1.0 Äq.) wurde in wasserfreiem Tetrahydrofuran (49 ml, $c = 0.20 \text{ mol/l}$) gelöst und auf $-84 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad). Bei dieser Temperatur wurde mit einer *n*-Butyllithiumlösung (12.3 ml, 19.6 mmol, 2.0 Äq.) versetzt und für eine Stunde gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 Minuten gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von demineralisiertem Wasser (30 ml) beendet, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 30 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/0 bis 50/1 bis 20/1) in einer Ausbeute von 958.0 mg (7.36 mmol, 75%) als gelbliches Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.34\text{-}7.29$ (m, 2 H), $7.25\text{-}7.20$ (m, 3 H), 2.86 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2 H), 2.50 (td, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2.6 Hz, 2 H), 1.99 (t, $J = 2.6 \text{ Hz}$, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 140.6$, 128.5, 126.5, 84.0, 69.0, 35.0, 20.7 ppm (durch zufällige magnetische Äquivalenz zweier Kohlenstoffatome fehlt ein Signal); **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3297$ (m), 3086 (w), 3063 (w), 3028 (w), 2928 (w), 2862 (w), 2117 (w), 1604 (w), 1496 (m), 1454 (m), 1430 (w), 1339 (w), 1259 (w), 1078 (w), 1030 (w), 747 (m), 698 (vs), 636 (s), 578 (w), 510 (m) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 130 (25), 129 (26), 115 (12), 102 (6), 91 (100), 77 (4), 74 (4), 65 (16), 63 (8), 51 (10); $R_f = 0.55$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 50/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[180]

9.6.55 Synthese von Pent-4-in-1-ylbenzol **85**



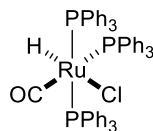
Der erste Teil der Synthese (Substitution) wurde analog zu einer abgewandelten literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.^[76] Eine Lösung aus TMS-Acetylen (1.88 ml, 13.2 mmol, 1.2 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (55 ml, $c = 0.24 \text{ mol/l}$) wurde auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und

mit einer *n*-Butyllithiumlösung (8.30 ml, 13.2 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 15-minütigem Rühren wurde (3-Iodpropyl)benzol **82** (1.93 ml, 12.0 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 13 Stunden auf 40 °C erwärmt. Es wurde auf 0 °C gekühlt und die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (36 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 36 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit demineralisiertem Wasser gewaschen (36 ml), über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde in Methanol (24 ml, *c* = 0.50 mol/l, nicht wasserfrei) gelöst. Kaliumcarbonat (2.49 g, 18.0 mmol, 1.5 Äq., homogenisiert vor Verwendung) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von demineralisiertem Wasser (105 ml) beendet. Nach Extraktion mit Diethylether (3 x 36 ml) wurden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.14 g (7.89 mmol, 66%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.32-7.27 (m, 2 H), 7.22-7.18 (m, 3 H), 2.75 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 2.21 (td, *J* = 7.0 Hz, 2.6 Hz, 2 H), 2.00 (t, *J* = 2.6 Hz, 1 H), 1.91-1.81 (m, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 141.6, 128.7, 128.5, 126.1, 84.3, 68.8, 34.8, 30.2, 18.0 ppm; **IR** (in Substanz) *ν* = 3297 (w), 3084 (w), 3063 (w), 3027 (w), 2942 (w), 2861 (w), 2173 (w), 2117 (w), 1603 (w), 1495 (m), 1454 (m), 1432 (w), 1347 (w), 1327 (w), 1250 (w), 1214 (w), 1080 (w), 1030 (w), 908 (w), 843 (w), 802 (w), 744 (m), 698 (vs), 629 (vs), 571 (w), 519 (m), 489 (w), 469 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 144 (26), 129 (73), 115 (27), 104 (100), 91 (100), 77 (38), 74 (7), 65 (49), 51 (42); **R_f** = 0.40 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[181]

9.6.56 Synthese von RuHCl(CO)(PPh₃)₃ **86**



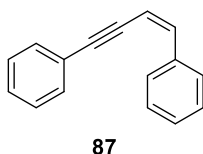
86

Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Die Synthese erfolgte anhand einer Literaturvorschrift.^[82] In einem 500 ml-Zweihalskolben wurde Triphenylphosphan (3.95 g, 15.1 mmol, 6.06 Äq.) vorgelegt. Nach Zugabe von 2-Methoxyethanol (75 ml) wurde für 10 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Eine Lösung aus Ruthenium(III)-chloridtrihydrat (650 mg, 2.5 mmol, 1.0 Äq.) in 2-Methoxyethanol (50 ml, *c*_{total} = 0.02 mol/l) sowie Formalin (60 ml, 37%) wurden zum siedenden Reaktionsgemisch gegeben.

Nach 15-minütigem Rühren unter Rückfluss wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert (Büchnertrichter, an Luft). Der Filterkuchen wurde mit kaltem Ethanol (100 ml, 0 °C), *n*-Pentan (100 ml), demineralisiertem Wasser (100 ml) und erneut mit Ethanol (100 ml) gewaschen. Nach Trocknen für 10 Stunden im Hochvakuum wurde der Rutheniumkomplex in einer Ausbeute von 1.82 g (1.9 mmol, 77%) als blassvioletter Feststoff erhalten.

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃) δ = 39.1, 39.0, 29.0 ppm.

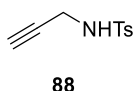
9.6.57 Synthese von (*Z*)-But-1-en-3-in-1,4-diylidibenzol **87**



In einem 25 ml-Schlenkkolben wurde RuHCl(CO)(PPh₃)₃ **86** (190.5 mg, 0.2 mmol, 2.5 mol%) vorgelegt. Es wurde zwei Mal evakuiert und mit Stickstoff rückbelüftet. Nach Zugabe von wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (8 ml, *c* = 1.00 mol/l) und Phenylacetylen (0.88 ml, 8.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde auf 120 °C erhitzt und für 24 Stunden gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Kieselgel filtriert (Glasfritte, Eluent: 100 ml Diethylether). Das Filtrat wurde mit demineralisiertem Wasser gewaschen (30 ml), über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 246.1 mg (1.20 mmol, 30%, (*Z*)/(*E*)-92/8) als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.95-7.92 (m, 2 H), 7.51-7.29 (m, 8 H), 6.71 (d, *J* = 11.7 Hz, 1 H), 5.93 (d, *J* = 11.7 Hz, 1 H) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 138.8, 136.7, 131.6, 128.9, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 123.6, 107.5, 96.0, 88.4 ; IR (in CDCl₃) ν = 3060 (w), 3022 (w), 2190 (w), 1742 (w), 1677 (w), 1596 (w), 1569 (w), 1489 (m), 1446 (w), 1411 (w), 1184 (w), 1157 (w), 1070 (w), 1028 (w), 952 (w), 915 (w), 782 (m), 755 (s), 689 (vs), 564 (w), 525 (w), 492 (w), 439 (w), 419 (w) cm⁻¹; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 204 (100), 189 (3), 176 (3), 101 (14), 89 (6), 76 (5); HRMS (EI, 70 eV): berechnet für C₁₆H₁₂⁺: 204.0939; gefunden: 204.0936; *R*_f = 0.28 (Petrolether).

9.6.58 Synthese von 4-Methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **88**



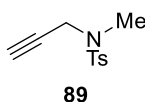
Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Eine Lösung aus Propargylamin (7.7 ml, 120.0 mmol, 1.00 Äq.) in Dichlormethan (286 ml, *c* =

0.42 mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit Triethylamin (40 ml, 288.0 mmol, 2.40 Äq.) und *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (21.7 g, 114.0 mmol, 0.95 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 15 Stunden gerührt. Nach Verdünnen mit Diethylether (1.5 l) wurde mit verdünnter Salzsäure (1 N, 500 ml), einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (500 ml) und einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (500 ml) gewaschen. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 23.3 g (111.3 mmol, 98%, basierend auf *p*-TsCl) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.80-7.76 (m, 2 H), 7.33-7.31 (m, 2 H), 4.62 (t, *J* = 5.4 Hz, 1 H), 3.83 (dd, *J* = 6.1 Hz, 2.6 Hz, 2 H), 2.44 (s, 3 H), 2.11 (t, *J* = 2.6 Hz, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 144.0, 136.7, 129.9, 127.6, 78.1, 73.2, 33.0, 21.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3279 (m), 3055 (w), 2924 (w), 2867 (w), 2125 (w), 1921 (w), 1734 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1428 (w), 1324 (m), 1292 (w), 1186 (w), 1156 (vs), 1121 (w), 1093 (m), 1071 (m), 1019 (w), 992 (w), 925 (w), 814 (m), 665 (s), 574 (m), 550 (m), 537 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 232 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₀H₁₁NO₂SNa⁺: 232.0403; gefunden: 232.0399; **R_f** = 0.20 (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[182]

9.6.59 Synthese von *N*,4-Dimethyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **89**



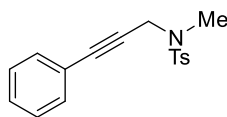
Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Eine Lösung aus Propargyltosylamid **88** (1.05 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) in Aceton (50 ml, *c* = 0.10 mol/l) wurde mit Iodmethan (0.62 ml, 10.0 mmol, 2.0 Äq.), Kaliumcarbonat (1.38 g, 10.0 mmol, 2.0 Äq., homogenisiert vor Verwendung) sowie Tetra-*n*-butylammoniumiodid (0.19 g, 0.5 mmol, 10 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 19 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über Watte filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wurde in Essigsäureethylester (30 ml) aufgenommen, mit demineralisiertem Wasser gewaschen (20 ml), über Natriumsulfat getrocknet und anschließend bis auf etwa 10 ml eingeeengt. Diese Lösung wurde mit Petrolether (50 ml) versetzt, auf 0 °C gekühlt und für eine Stunde kristallisiert. Das Produkt wurde nach Filtration (Büchnertrichter), Waschen mit Petrolether (35 ml) und Trocknen im Vakuum in einer Ausbeute von 1.01 g (4.54 mmol, 91%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.71-7.68 (m, 2 H), 7.32-7.29 (m, 2 H), 4.01 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H), 2.81 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 2.08 (t, *J* = 2.5 Hz, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ =

143.8, 134.3, 129.7, 128.1, 76.5, 74.1, 39.9, 34.4, 21.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3276 (w), 2964 (w), 2932 (w), 2877 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1454 (w), 1335 (m), 1307 (w), 1198 (w), 1161 (vs), 1120 (w), 1089 (w), 1019 (w), 997 (m), 929 (w), 908 (m), 816 (w), 802 (w), 749 (m), 735 (m), 702 (w), 657 (m), 582 (m), 548 (m), 526 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 246 (100), 186 (7), 142 (10); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₁H₁₃NO₂SNa⁺: 246.0559; gefunden: 246.0538; **R_f** = 0.23 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[183]

9.6.60 Synthese von *N*,4-Dimethyl-*N*-(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **90**

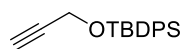


90

Es wurden PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (42.1 mg, 0.06 mmol, 2 mol%), Kupfer(I)-iodid (34.3 mg, 0.18 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (9.1 ml, c = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe von Iodbenzol (0.33 ml, 3.00 mmol, 1.0 Äq.) wurde für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss mit dem terminalen Alkin **89** (803.8 mg, 3.60 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 21.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit Essigsäureethylester (30 ml) verdünnt und die Reaktion durch Zugabe einer verdünnten Salzsäure (2 N, 25 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (2 x 20 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) wurde das Produkt als orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 703.0 mg (2.35 mmol, 78%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.77-7.73 (m, 2 H), 7.29-7.21 (m, 5 H), 7.13-7.09 (m, 2 H), 4.26 (s, 2 H), 2.89 (s, 3 H), 2.35 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.7, 134.5, 131.7, 129.7, 128.6, 128.3, 128.2, 122.3, 86.0, 81.6, 40.8, 34.8, 21.6 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3059 (w), 2970 (w), 2923 (w), 2903 (w), 1598 (w), 1490 (w), 1443 (w), 1347 (s), 1305 (w), 1192 (w), 1162 (vs), 1119 (w), 1090 (w), 992 (w), 956 (w), 916 (m), 816 (w), 758 (m), 735 (m), 714 (m), 693 (m), 658 (m), 587 (m), 547 (m), 529 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 621 (8, 2M+Na⁺), 322 (100), 301 (16), 115 (6); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₇H₁₇NO₂SNa⁺: 322.0872; gefunden: 322.0866; **R_f** = 0.36 (Petrolether/Essigsäureethylester - 7/1).

9.6.61 Synthese von *tert*-Butyldiphenyl(prop-2-in-1-yloxy)silan **91**



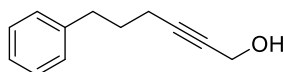
91

Die Darstellung erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.^[84] Eine Suspension aus TBDPSCI (11.4 ml, 44.0 mmol, 1.1 Äq.) und Imidazol (2.99 g, 44.0 mmol, 1.1 Äq.) in wasserfreiem Dichlormethan (37.5 ml) wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus Propargylalkohol (2.31 ml, 40.0 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Dichlormethan (12.5 ml, $c_{\text{total}} = 0.80$ mol/l) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 Stunden gerührt, anschließend mit Diethylether (50 ml) verdünnt und mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (50 ml) sowie demineralisiertem Wasser (30 ml) gewaschen. Die Waschphase wurde mit Diethylether extrahiert (3 x 40 ml) und die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 11.96 g (40.0 mmol, quant.) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.74\text{--}7.70$ (m, 4 H), 7.45–7.37 (m, 6 H), 4.31 (d, $J = 2.3$ Hz, 2 H), 2.38 (t, $J = 2.4$ Hz, 1 H), 1.07 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 135.7, 133.1, 130.0, 127.9, 82.2, 73.2, 52.6, 26.8, 19.3$ ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3292$ (w), 3071 (w), 2931 (w), 2894 (w), 2858 (w), 1589 (w), 1472 (w), 1428 (m), 1391 (w), 1372 (w), 1262 (w), 1189 (w), 1106 (s), 1081 (s), 1030 (w), 998 (w), 936 (w), 823 (m), 802 (w), 739 (m), 700 (vs), 613 (s), 503 (s), 488 (s), 422 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 294 (3), 237 (100), 217 (7), 207 (83), 181 (6), 105 (4), 77 (3); $R_f = 0.56$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 20/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[84]

9.6.62 Synthese von 6-Phenylhex-2-in-1-ol **92**



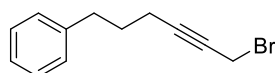
92

Die Verbindung wurde in Analogie zu einer abgewandelten Literaturvorschrift synthetisiert.^[76] Eine Lösung aus dem Propargylsilylether **91** (3.24 g, 11.0 mmol, 1.1 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (42 ml, $c = 0.24$ mol/l) in einem Schlenkkolben wurde auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur für 15 Minuten gerührt. Es wurde eine *n*-Butyllithiumlösung (6.9 ml, 11.0 mmol, 1.1 Äq., 1.6 M in Hexan) tropfenweise zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt, (3-Iodpropyl)benzol **82** (1.61 ml, 10.0 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 18 Stunden auf 40 °C erwärmt. Es wird auf 0 °C gekühlt und die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (30 ml) beendet. Nach

der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 30 ml), die vereinigten organischen Phasen mit demineralisiertem Wasser gewaschen (30 ml), über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Tetrahydrofuran gelöst (29 ml, $c = 0.34$ ml, nicht wasserfrei) und bei Raumtemperatur wurde TBAF-Monohydrat (5.59 g, 20.0 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben. Nach 1.5-stündigem Rühren wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (30 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (4 x 30 ml) und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1 bis 0/100) gefolgt von HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 4/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1.00 g (5.76 mmol, 58%) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.31\text{-}7.26$ (m, 2 H), 7.21-7.16 (m, 3 H), 4.26 (t, $J = 2.1$ Hz, 2 H), 2.71 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 2.23 (tt, $J = 7.0$ Hz, 2.2 Hz, 2 H), 1.88-1.79 (m, 2 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 141.6, 128.6, 128.5, 126.0, 86.2, 79.0, 51.5, 34.9, 30.2, 18.3$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3333$ (w), 3084 (w), 3062 (w), 3026 (w), 2936 (m), 2861 (w), 2289 (w), 2226 (w), 1602 (w), 1496 (m), 1453 (m), 1430 (w), 1347 (w), 1330 (w), 1227 (w), 1133 (w), 1080 (w), 1009 (s), 909 (w), 745 (s), 699 (vs), 599 (w), 583 (w), 492 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 174 (50), 156 (45), 145 (34), 141 (27), 128 (28), 115 (18), 104 (100), 91 (90), 77 (18); $R_f = 0.43$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 3/1).

9.6.63 Synthese von (6-Bromhex-4-in-1-yl)benzol **93**



93

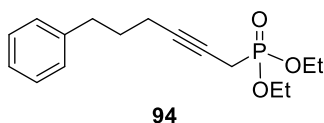
Der Propargylalkohol **92** (87.1 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.) und Triphenylphosphan (196.7 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Dichlormethan gelöst (1.32 ml, $c = 0.38$ mol/l) und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung aus Tetrabromkohlenstoff (248.7 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) in wasserfreiem Dichlormethan (0.65 ml) langsam tropfenweise zugegeben. Es wurde für 2 Stunden bei 0 °C gerührt, anschließend mit *n*-Pentan (2.0 ml) verdünnt und über Kieselgel filtriert (Glasritze, Eluent: Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1). Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft und der Rückstand per Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 95.7 mg (0.40 mmol, 81%) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.31\text{-}7.25$ (m, 2 H), 7.21-7.16 (m, 3 H), 3.94 (t, $J = 2.3$ Hz, 2 H), 2.71 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 2.25 (tt, $J = 7.0$ Hz, 2.3 Hz, 2 H), 1.88-1.79 (m, 2 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$**

NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 141.5, 128.7, 128.5, 126.1, 87.9, 76.0, 34.8, 30.0, 18.5, 15.8 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 3062 (w), 3025 (w), 2941 (w), 2859 (w), 2232 (w), 1602 (w), 1495 (m), 1453 (m), 1427 (w), 1346 (w), 1330 (w), 1209 (m), 1153 (w), 1079 (w), 1050 (w), 1030 (w), 968 (w), 908 (w), 862 (w), 744 (s), 697 (vs), 606 (s), 568 (w), 519 (w), 490 (w), 471 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 236 (3), 157 (100), 142 (11), 129 (37), 115 (14), 104 (21), 91 (45), 77 (10); **R_f** = 0.46 (Petrolether/Essigsäureethylester - 50/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[181]

9.6.64 Synthese von Diethyl(6-phenylhex-2-in-1-yl)phosphonat **94**



Eine NaHMDS-Lösung (0.1 ml, 0.20 mmol, 1.0 Äq., 2 M in THF) wurde mit wasserfreiem Tetrahydrofuran (0.3 ml) verdünnt, auf 0 °C gekühlt und mit Diethylphosphit (26 μ l, 0.20 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Das Gemisch wurde für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt, anschließend wurde das Propargylbromid **93** (47.4 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.) als Lösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran (0.27 ml, c_{total} = 0.30 mol/l) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 2.5 Stunden gerührt, wobei langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde (Eisbad auftauen lassen). Es wurde über Celite filtriert (Glasfritte, Eluent: 35 ml Essigsäureethylester). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand per Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 1/1). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 48.4 mg (0.16 mmol, 82%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.30-7.24 (m, 2 H), 7.21-7.14 (m, 3 H), 4.19-4.09 (m, 4 H), 2.76-2.67 (m, 4 H), 2.23-2.15 (m, 2 H), 1.85-1.75 (m, 2 H), 1.33 (t, J = 7.0 Hz, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 142.2, 128.9, 128.7, 126.2, 82.8 (d, J = 10.2 Hz), 70.7 (d, J = 14.6 Hz), 63.1 (d, J = 6.5 Hz), 35.1, 30.8 (d, J = 3.0 Hz), 18.5 (d, J = 3.2 Hz), 18.2 (d, J = 145.6 Hz), 16.7 (d, J = 5.8 Hz) ppm; **MS** (ESI): *m/z* (%): 317 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₆H₂₃O₃PNa⁺: 317.1277; gefunden: 317.1275; **R_f** = 0.23 (Petrolether/Essigsäureethylester - 1/1).

9.7 Eisenkatalysierte Hydroborierung interner Alkine

9.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydroborierung interner Alkine mit HBpin als Borquelle (AAV4)

Ein 10 ml-Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde kurz (ca. 30 Sekunden) per Heißluftföhn unter Vakuum getrocknet und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Eisenkatalysator FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) zugegeben. Im Falle von festen Substraten wurde der Katalysator in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, c = 0.75 mol/l) gelöst

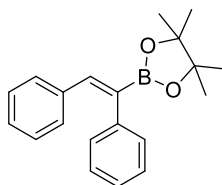
und das entsprechende interne Alkin (0.5 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Flüssige Edukte wurden mit einer Pasteurpipette ausgewogen, zum Eisenkatalysator zugegeben und die Pipette nach Entfernen des Pipettenhütchens mit wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75 \text{ mol/l}$) gewaschen. Nach Zugabe von Pinacolboran (160 μl , 1.1 mmol, 2.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren für 18 Stunden auf 80 °C erwärmt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur über Kieselgel filtriert (Eluent: Diethylether). Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester-Gemische als Eluent).

9.7.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydroborierung interner Alkine mit B_2pin_2 als Borquelle (AAV5)

Ein 10 ml-Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde mit einem Heißluftföhn für 5 Minuten unter Vakuum getrocknet und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Eisenkatalysator $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (0.75 ml einer Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, $c = 3.35 \text{ mmol/l}$, 1.6 mg, 2.5 μmol , 0.5 mol%) zugegeben. Nach Zugabe des internen Alkins (0.5 mmol, 1.0 Äq.; flüssige Edukte wurden wie unter AAV1 beschrieben mit einer Pasteurpipette zugegeben), gefolgt von Natriummethanolat (0.25 ml einer Stammlösung in wasserfreiem Methanol, $c = 0.1 \text{ mol/l}$, 0.025 mmol, 5 mol%) und B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 9 Stunden auf 80 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über Kieselgel filtriert (Eluent: Diethylether). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester-Gemische als Eluent).

Anmerkungen: Die Katalysatorstammlösung wurde für jede Reaktion frisch hergestellt, indem $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (10.7 mg, 0.017 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst wurde. Die Natriummethanolatstammlösung wurde einmal pro Woche frisch hergestellt, indem Natriummethanolat (27.0 mg, 0.5 mmol) in wasserfreiem Methanol (5 ml) gelöst wurde.

9.7.3 Synthese von (Z)-2-(1,2-Diphenylvinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **11**



11

Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden Tolan **10** (89.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μl , 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75 \text{ mol/l}$) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Vinylboronat **11** in einer Ausbeute von 130.1 mg (0.42 mmol, 85%) als farbloser Feststoff isoliert, (*Z*)/(*E*)-95/5.

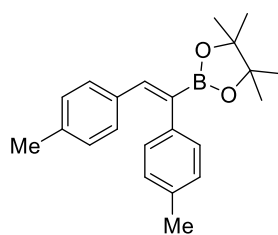
Methode B (B_2pin_2 als Borquelle):

Nach AAV5 wurden Tolan **10** (89.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $FeH(CO)(NO)(PPh_3)_2$ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Vinylboronat **11** in einer Ausbeute von 141.1 mg (0.46 mmol, 92%) als farbloser Feststoff isoliert, (*Z*)/(*E*)-98/2.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.37 (s, 1 H), 7.29-7.03 (m, 10 H), 1.31 (s, 12 H) ppm; **^{13}C -NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 143.2, 140.4, 136.9, 129.9, 128.8, 128.2, 127.8, 127.6, 126.2, 83.8, 24.8 ppm; **IR** (in $CDCl_3$) ν = 3055 (w), 3022 (w), 2977 (w), 2930 (w), 1605 (w), 1493 (m), 1446 (m), 1370 (m), 1340 (s), 1315 (s), 1269 (m), 1168 (m), 1140 (s), 981 (m), 858 (s), 762 (m), 693 (s), 581 (w), 561 (m), 498 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): *m/z* (%): 329 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für $C_{20}H_{23}BO_2Na^+$: 329.1687; gefunden: 329.1682; R_f = 0.31 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[184]

9.7.4 Synthese von (*Z*)-2-(1,2-Di-*p*-tolylvinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **95**



95

Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden 1,2-Di-*p*-tolylethin **34** (103.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $FeH(CO)(NO)(PPh_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μ l, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, *c* = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Vinylboronat **11** in einer Ausbeute von 130.1 mg (0.42 mmol, 85%) als farbloser Feststoff isoliert, (*Z*)/(*E*)-95/5.

lether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Vinylboronat **95** in einer Ausbeute von 145.8 mg (0.44 mmol, 87%) als farbloser Feststoff isoliert, (*Z*)/(*E*)-97/3.

Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

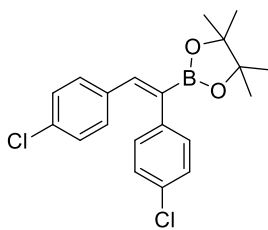
Nach AAV5 wurden 1,2-Di-*p*-tolylethin **34** (103.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **95** in einer Ausbeute von 157.7 mg (0.47 mmol, 94%) als farbloser Feststoff isoliert, (*Z*)/(*E*)-98/2.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.31 (s, 1 H), 7.07 (s, 4 H), 6.99-6.92 (m, 4 H), 2.34 (s, 3 H), 2.26 (s, 3 H), 1.30 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 142.9, 137.7, 137.6, 135.8, 134.4, 130.1, 129.2, 128.9, 128.7, 83.8, 24.9, 21.4, 21.3 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 2980 (w), 2818 (w), 1904 (w), 1605 (w), 1563 (w), 1508 (m), 1462 (w), 1438 (w), 1390 (m), 1376 (s), 1363 (m), 1337 (s), 1318 (vs), 1305 (s), 1281 (m), 1265 (m), 1209 (m), 1182 (w), 1167 (m), 1141 (s), 1111 (m), 1022 (w), 1006 (w), 982 (m), 958 (w), 911 (w), 861 (m), 845 (m), 810 (s), 777 (w), 717 (m), 691 (m), 675 (m), 638 (w), 579 (w), 539 (m), 512 (w), 492 (s) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 357 (100), 301 (81), 279 (47); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₂H₂₇BO₂Na⁺: 357.2000; gefunden: 357.2006; **R_f** = 0.36 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Röntgenkristallstruktur von **95** ist im Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk) unter der Nummer CCDC 184 8842 abgelegt.

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[165]

9.7.5 Synthese von (Z)-2-(1,2-Bis(4-chlorphenyl)vinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 96



96

Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden 1,2-Bis(4-chlorphenyl)ethin **53** (123.6 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 µl, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, *c* = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Vinylboronat **96** in einer Ausbeute von 150.2 mg (0.40 mmol, 80%) als farbloser Feststoff isoliert, (Z)/(E)-77/23.

Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

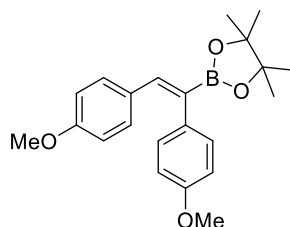
Nach AAV5 wurden 1,2-Bis(4-chlorphenyl)ethin **53** (123.6 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/0 bis 40/1) wurde das Vinylboronat **96** in einer Ausbeute von 82.5 mg (0.22 mmol, 44%) als farbloser Feststoff isoliert, (Z)/(E)-98/2.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.35 (s, 1 H), 7.29-7.25 (m, 2 H), 7.17-7.07 (m, 4 H), 7.04-6.99 (m, 2 H), 1.31 (s, 12 H) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 142.7, 139.3, 135.7, 133.9, 132.6, 131.6, 130.7, 128.9, 128.6, 84.5, 25.0 ppm; IR (in Substanz) ν = 2985 (w), 1609 (w), 1589 (w), 1487 (s), 1464 (w), 1403 (m), 1390 (m), 1376 (m), 1322 (vs), 1296 (m), 1264 (m), 1210 (w), 1170 (m), 1139 (s), 1091 (s), 1013 (m), 983 (m), 959 (w), 909 (w), 857 (m), 840 (m), 814 (s), 772 (m), 746 (m), 716 (w), 685 (m), 642 (w), 611 (w), 578 (w), 565 (w), 511 (w), 493 (s), 442 (m) cm⁻¹; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 374 (100), 359 (7), 274 (9), 258 (48), 253 (17), 203 (17), 176 (7), 152 (5), 139 (9); HRMS (EI, 70 eV): berechnet für C₂₀H₂₁BCl₂O₂⁺: 374.1015; gefunden: 374.1004; R_f = 0.33 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Röntgenkristallstruktur von **96** ist im Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk) unter der Nummer CCDC 184 8840 abgelegt.

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[165]

9.7.6 Synthese von (*Z*)-2-(1,2-Bis(4-methoxyphenyl)vinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **97**



97

Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethin **35** (119.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 µl, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, *c* = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) wurde das Vinylboronat **97** in einer Ausbeute von 157.7 mg (0.43 mmol, 86%) als farbloser Feststoff isoliert, (*Z*)/(*E*)-98/2.

Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

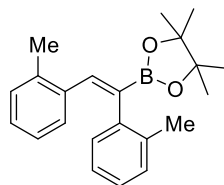
Nach AAV5 wurden 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethin **35** (119.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) wurde das Vinylboronat **97** in einer Ausbeute von 172.8 mg (0.47 mmol, 94%) als farbloser Feststoff isoliert, (*Z*)/(*E*)-97/3.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.26 (s, 1 H), 7.09-7.02 (m, 4 H), 6.87-6.83 (m, 2 H), 6.70-6.65 (m, 2 H), 3.81 (s, 3 H), 3.74 (s, 3 H), 1.30 (s, 12 H) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 159.6, 158.6, 142.8, 133.6, 131.8, 130.3, 130.1, 114.1, 113.7, 84.0, 55.5, 55.4, 24.9 ppm; IR (in Substanz) ν = 2976 (w), 2933 (w), 2835 (w), 1714 (w), 1601 (m), 1570 (w), 1507 (s), 1462 (m), 1442 (w), 1418 (w), 1370 (m), 1338 (s), 1314 (m), 1304 (m), 1284 (s), 1242 (s), 1167 (s), 1140 (vs), 1110 (m), 1032 (s), 982 (m), 954 (w), 861 (m), 828 (s), 805 (m), 779 (m), 738 (w),

712 (w), 695 (w), 676 (w), 579 (w), 548 (m), 519 (m) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 366 (100), 250 (19), 135 (11); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{BO}_4^+$: 366.2006; gefunden: 366.2000; $R_f = 0.22$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[165]

9.7.7 Synthese von (*Z*)-2-(1,2-Di-*o*-tolylvinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **98**



98

Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden 1,2-Di-*o*-tolylethin **54** (103.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μl , 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75$ mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Vinylboronat **98** in einer Ausbeute von 89.9 mg (0.27 mmol, 54%) als farbloser Feststoff isoliert, (*Z*)/(*E*)-99/1.

Methode B (B_2pin_2 als Borquelle):

Nach AAV5 wurden 1,2-Di-*o*-tolylethin **54** (103.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Vinylboronat **98** in einer Ausbeute von 114.4 mg (0.34 mmol, 68%) als farbloser Feststoff isoliert, (*Z*)/(*E*)-99/1.

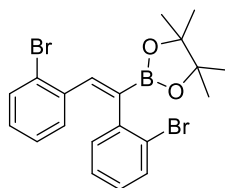
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.60$ (s, 1 H), 7.13-7.01 (m, 5 H), 6.92-6.89 (m, 1 H), 6.82-6.77 (m, 1 H), 6.67-6.64 (m, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 2.18 (s, 3 H), 1.34 (s, 12 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 142.5, 140.3, 136.7, 136.6, 135.5, 129.9, 129.2, 129.1, 127.5, 126.4, 125.7, 125.2, 83.7, 24.9, 20.1, 20.0$ ppm; **IR** (in Substanz) $\nu = 3065$ (w), 3016 (w), 2981 (m), 2925 (w), 1604 (w), 1568 (w), 1478 (m), 1458 (m), 1373 (s), 1329 (vs), 1286 (m), 1267 (m), 1214 (m), 1145 (vs), 1107 (m), 1047 (w), 1007 (w), 983 (m), 956 (w), 907 (w), 859 (m), 845 (m), 797 (w), 766 (m), 745 (s), 729 (s), 720 (m), 692 (m), 680 (m), 592 (w), 579 (m), 540 (w),

515 (w), 487 (w), 447 (m) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 357 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{BO}_2\text{Na}^+$: 357.2000; gefunden: 357.1988; $R_f = 0.31$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Röntgenkristallstruktur von **98** ist im Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk) unter der Nummer CCDC 184 8841 abgelegt.

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[165]

9.7.8 Synthese von (**Z**)-2-(1,2-Bis(2-bromphenyl)vinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **99**



99

Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden 1,2-Bis(2-bromphenyl)ethin **55** (168.0 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μl , 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75$ mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Vinylboronat **99** in einer Ausbeute von 91.4 mg (0.19 mmol, 39%) als gelber Feststoff isoliert, (**Z**)/(**E**)-99/1.

Methode B (B_2pin_2 als Borquelle):

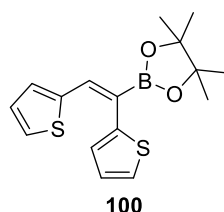
Nach AAV5 wurden 1,2-Bis(2-bromphenyl)ethin **55** (168.0 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Vinylboronat **99** in einer Ausbeute von 164.4 mg (0.35 mmol, 71%) als farbloser Feststoff isoliert, (**Z**)/(**E**)-98/2.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.56\text{--}7.49$ (m, 3 H), 7.09–7.02 (m, 2 H), 7.00–6.95 (m, 1 H), 6.93–6.85 (m, 2 H), 6.73–6.71 (m, 1 H), 1.34 (s, 12 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.0, 141.3, 137.4, 132.4, 132.3, 130.9, 130.7, 128.9, 128.2, 127.5, 126.8, 124.3, 124.0,$

84.2, 24.9 ppm; **IR** (in Substanz) $\nu = 3067$ (w), 2977 (m), 2930 (w), 1611 (w), 1559 (w), 1460 (m), 1433 (m), 1393 (m), 1369 (vs), 1265 (m), 1214 (w), 1181 (m), 1143 (s), 1110 (m), 1046 (m), 1023 (s), 981 (m), 955 (m), 854 (s), 838 (m), 769 (m), 755 (m), 737 (s), 694 (s), 653 (m), 581 (m), 559 (w), 511 (w), 447 (m) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 464 (100), 448 (12), 377 (6), 363 (10), 347 (28), 327 (6), 299 (11), 285 (20), 267 (14), 246 (28), 204 (38), 176 (14); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{BBr}_2\text{O}_2^+$: 463.9986; gefunden: 463.9980; $R_f = 0.33$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[165]

9.7.9 Synthese von (Z)-2-(1,2-Di(thiophen-2-yl)vinyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 100



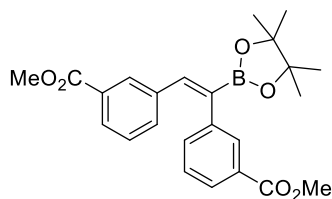
Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden das interne Alkin **56** (95.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μl , 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75$ mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Vinylboronat **100** in einer Ausbeute von 46.7 mg (0.15 mmol, 29%) als bräunliches Öl isoliert, (Z)/(E)-Verhältnis nicht bestimmt. Zusätzlich wurden 47.1 mg (0.25 mmol, 50%) des Edukts **56** isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.61$ (s, 1 H), 7.37 (dd, $J = 5.2$ Hz, 1.2 Hz, 1 H), 7.20 (dt, $J = 4.8$ Hz, 1.0 Hz, 1 H), 7.11-7.10 (m, 1 H), 7.07 (dd, $J = 5.1$ Hz, 3.5 Hz, 1 H), 6.92-6.89 (m, 2 H), 1.30 (s, 12 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 141.0$, 140.1, 139.4, 131.7, 129.0, 127.6, 126.3, 126.0, 84.1, 24.9 ppm (durch zufällige magnetische Äquivalenz zweier Kohlenstoffatome fehlt ein Signal); $R_f = 0.28$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Anmerkung: Aufgrund von Zersetzung der Verbindung konnte weder ein IR- noch ein Massenspektrum erhalten werden.

9.7.10 Synthese von Dimethyl-3,3'-(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethen-1,2-diyl)(Z)-dibenzoat **102**



102

Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden Dimethyl-3,3'-(ethin-1,2-diyl)dibenzoat **58** (147.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 µl, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, *c* = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1 bis 7/1) wurde das Vinylboronat **102** in einer Ausbeute von 51.9 mg (0.12 mmol, 25%) als farbloser Feststoff isoliert, (Z)/(E)-77/23. Die Doppelbindungsisomere wurden per HPLC getrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

Nach AAV5 wurden Dimethyl-3,3'-(ethin-1,2-diyl)dibenzoat **58** (147.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) und HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) wurde das Vinylboronat **102** in einer Ausbeute von 183.9 mg (0.44 mmol, 87%) als gelbes Öl isoliert, (Z)/(E)-97/3.

Analytikdaten für (Z)-**102**:

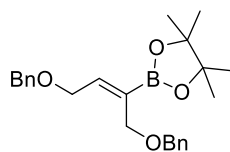
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.92-7.89 (m, 1 H), 7.84-7.83 (m, 1 H), 7.81-7.78 (m, 2 H), 7.44 (s, 1 H), 7.36-7.29 (m, 2 H), 7.16-7.09 (m, 2 H), 3.87 (s, 3 H), 3.82 (s, 3 H), 1.31 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 167.3, 166.9, 142.9, 140.5, 136.9, 133.9, 133.5, 131.4, 130.5, 130.2, 130.1, 128.9, 128.6, 128.1, 127.9, 84.2, 52.1, 24.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2980 (w), 2952 (w), 2254 (w), 1719 (s), 1610 (w), 1579 (w), 1438 (m), 1372 (m), 1334 (m), 1284 (s), 1266 (s), 1203 (m), 1167 (m), 1140 (s), 1107 (m), 1083 (m), 1012 (w), 972 (w), 908 (s), 853 (m), 755 (m), 726 (vs), 684 (m), 648 (m), 574 (w), 513 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%):

445 (100), 391 (64); **HRMS** (ESI): berechnet für $C_{24}H_{27}BO_6Na^+$: 445.1797; gefunden: 445.1793; $R_f = 0.28$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1), gelbes Öl.

Analytikdaten für (*E*)-102:

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 8.18$ -8.15 (m, 2 H), 7.98-7.93 (m, 2 H), 7.68-7.63 (m, 2 H), 7.44-7.40 (m, 2 H), 7.34 (s, 1 H), 3.92 (s, 6 H), 1.32 (s, 12 H) ppm; **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 167.2$, 167.0, 142.7, 140.8, 138.9, 133.3, 131.4, 130.6, 130.3, 129.2, 129.1, 128.7, 128.6, 128.4, 128.3, 84.5, 52.3, 52.2, 25.0 ppm; **IR** (in $CDCl_3$) $\nu = 2979$ (w), 2951 (w), 2257 (w), 1719 (vs), 1601 (w), 1580 (w), 1482 (w), 1438 (m), 1380 (m), 1280 (s), 1215 (s), 1167 (m), 1139 (s), 1107 (s), 1083 (m), 999 (w), 969 (m), 913 (m), 856 (m), 819 (w), 755 (s), 730 (s), 692 (m), 669 (m), 647 (w), 578 (w), 548 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 445 (100), 391 (20); **HRMS** (ESI): berechnet für $C_{24}H_{27}BO_6Na^+$: 445.1797; gefunden: 445.1791; $R_f = 0.26$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1), farbloser Feststoff.

9.7.11 Synthese von (*Z*)-2-(1,4-Bis(benzyloxy)but-2-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 103



103

Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden 1,4-Bis(benzyloxy)but-2-in **59** (133.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $FeH(CO)(NO)(PPh_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μ l, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75$ mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde das Vinylboronat **103** in einer Ausbeute von 49.2 mg (0.13 mmol, 27%) als farbloses Öl isoliert, (*Z*)/(*E*)-98/2.

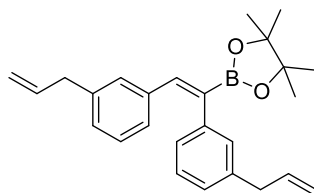
Methode B (B_2pin_2 als Borquelle):

Nach AAV5 wurden 1,4-Bis(benzyloxy)but-2-in **59** (133.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $FeH(CO)(NO)(PPh_3)_2$ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde

das Vinylboronat **103** in einer Ausbeute von 31.1 mg (0.08 mmol, 16%) als farbloses Öl isoliert, (Z)/(E)-99/1.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.37-7.27 (m, 10 H), 6.61 (t, *J* = 5.7 Hz, 1 H), 4.51 (s, 2 H), 4.45 (s, 2 H), 4.25 (d, *J* = 6.7 Hz, 2 H), 4.10 (s, 2 H), 1.27 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 146.8, 139.3, 139.0, 128.7, 128.6, 128.07, 128.05, 127.9, 127.8, 84.0, 72.9, 72.5, 67.9, 67.2, 25.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3063 (w), 3030 (w), 2977 (m), 2929 (w), 2857 (m), 1639 (w), 1496 (w), 1454 (m), 1372 (s), 1313 (s), 1271 (m), 1213 (w), 1144 (s), 1093 (s), 1072 (s), 1028 (m), 853 (w), 736 (s), 698 (s) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 417 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₄H₃₁BO₄Na⁺: 417.2212; gefunden: 417.2234; **R_f** = 0.38 (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

9.7.12 Synthese von (Z)-2-(1,2-Bis(3-allylphenyl)vinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **104**



104

Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden das interne Alkin **62** (129.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 µl, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, *c* = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **104** in einer Ausbeute von 153.1 mg (0.40 mmol, 79%) als gelbes Öl isoliert, (Z)/(E)-97/3; Alkin/Alken-Hydroborierung-96/4.

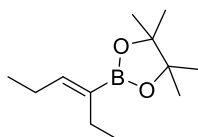
Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

Nach AAV5 wurden das interne Alkin **62** (129.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde

das Vinylboronat **104** in einer Ausbeute von 110.7 mg (0.29 mmol, 57%) als gelbes Öl isoliert, (Z)/(E)-99/1; Alkin/Alken-Hydroborierung-88/12.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.31 (s, 1 H), 7.24-7.20 (m, 1 H), 7.07-7.03 (m, 2 H), 6.97-6.95 (m, 3 H), 6.90-6.87 (m, 2 H), 5.97-5.87 (m, 1 H), 5.83-5.73 (m, 1 H), 5.09-4.93 (m, 4 H), 3.32 (d, *J* = 6.6 Hz, 2 H), 3.18 (d, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 1.30 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 143.5, 141.4, 140.5, 140.1, 138.1, 137.6, 137.4, 130.6, 129.4, 128.8, 128.4, 128.3, 128.1, 126.9, 126.7, 115.9, 115.7, 84.2, 40.5, 40.3, 24.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3076 (w), 3056 (w), 2978 (m), 2928 (w), 1639 (w), 1601 (w), 1581 (w), 1480 (w), 1432 (w), 1378 (m), 1371 (m), 1337 (vs), 1317 (m), 1271 (m), 1215 (w), 1142 (s), 1111 (w), 1012 (w), 994 (m), 964 (w), 913 (m), 853 (m), 794 (w), 721 (w), 698 (m), 670 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 386 (100), 371 (2), 346 (8), 286 (3), 270 (16), 230 (4), 202 (3), 143 (3), 101 (7); **HRMS** (EI): berechnet für C₂₆H₃₁BO₂: 386.2422; gefunden: 386.2419; **R_f** = 0.30 (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1).

9.7.13 Synthese von (Z)-2-(Hex-3-en-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **106**



106

Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden 3-Hexin (57 μ l, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μ l, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, *c* = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **106** in einer Ausbeute von 57.7 mg (0.27 mmol, 54%) als gelbes Öl isoliert, (Z)/(E)-98/2.

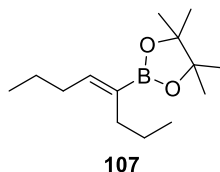
Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

Nach AAV5 wurden 3-Hexin (57 μ l, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **106** in einer Ausbeute von 66.9 mg (0.32 mmol, 64%) als gelbes Öl isoliert, (Z)/(E)-99/1.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6.26 (t, J = 7.0 Hz, 1 H), 2.18-2.10 (m, 4 H), 1.26 (s, 12 H), 1.00 (t, J = 7.6 Hz, 3 H), 0.94 (t, J = 7.5 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 147.1, 83.1, 24.9, 21.8, 21.6, 15.0, 13.9 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 2964 (m), 2932 (w), 2872 (w), 1629 (m), 1459 (w), 1409 (m), 1381 (m), 1366 (s), 1346 (s), 1299 (s), 1254 (m), 1214 (w), 1141 (s), 1096 (w), 968 (m), 900 (w), 856 (m), 795 (w), 691 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 233 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₂H₂₃BO₂Na⁺: 233.1685; gefunden: 233.1682; R_f = 0.33 (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[185]

9.7.14 Synthese von (Z)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(oct-4-en-4-yl)-1,3,2-dioxaborolan 107



Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden 4-Octin (73 μ l, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **X18a X** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μ l, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, c = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **107** in einer Ausbeute von 82.1 mg (0.34 mmol, 69%) als gelbes Öl isoliert, (Z)/(E)-99/1.

Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

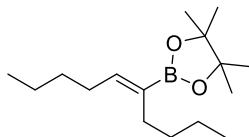
Nach AAV5 wurden 3-Hexin (73 μ l, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **107** in einer Ausbeute von 102.6 mg (0.43 mmol, 86%) als farbloses Öl isoliert, (Z)/(E)-99/1.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6.29 (t, J = 7.1 Hz, 1 H), 2.13-2.08 (m, 4 H), 1.46-1.31 (m, 4 H), 1.25 (s, 12 H), 0.91 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 0.88 (t, J = 7.3 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 146.1, 83.1, 30.8, 30.7, 24.9, 23.4, 22.6, 14.23, 14.19 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2959 (m), 2930 (m), 2871 (w), 1628 (w), 1464 (w), 1409 (m), 1378 (s), 1349 (m), 1301 (m), 1229 (w), 1142 (s), 1115 (w), 1103 (w), 974 (w), 862 (w), 691 (m), 542 (m) cm⁻¹;

MS (ESI): m/z (%): 261 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für $C_{14}H_{27}BO_2Na^+$: 261.1999; gefunden: 261.1996; $R_f = 0.32$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[186]

9.7.15 Synthese von (*Z*)-2-(Dec-5-en-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 108



108

Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden 5-Decin (90 μ l, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $FeH(CO)(NO)(PPh_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μ l, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75$ mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **108** in einer Ausbeute von 90.4 mg (0.34 mmol, 68%) als orangefarbenes Öl isoliert, (*Z*)/(*E*)-99/1.

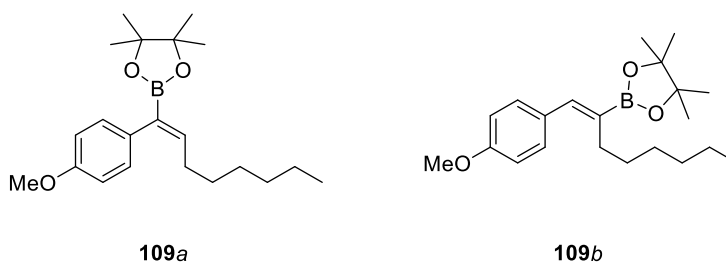
Methode B (B_2pin_2 als Borquelle):

Nach AAV5 wurden 5-Decin (90 μ l, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $FeH(CO)(NO)(PPh_3)_2$ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **108** in einer Ausbeute von 115.2 mg (0.43 mmol, 87%) als gelbes Öl isoliert, (*Z*)/(*E*)-99/1.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 6.27$ (t, $J = 7.1$ Hz, 1 H), 2.16-2.09 (m, 4 H), 1.43-1.28 (m, 8 H), 1.25 (s, 12 H), 0.93-0.87 (m, 6 H) ppm; **^{13}C -NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 146.1, 83.1, 32.6, 31.6, 28.4, 28.3, 24.9, 22.8, 22.7, 14.3, 14.1$ ppm; **IR** (in $CDCl_3$) $\nu = 2956$ (m), 2927 (m), 2859 (w), 1627 (w), 1466 (w), 1409 (m), 1377 (s), 1348 (m), 1299 (s), 1273 (m), 1212 (m), 1141 (s), 1116 (m), 1014 (w), 969 (w), 860 (m), 692 (m), 542 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 289 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für $C_{16}H_{31}BO_2Na^+$: 289.2312; gefunden: 289.2312; $R_f = 0.35$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[187]

9.7.16 Synthese von (Z)-2-(1-(4-Methoxyphenyl)oct-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 109a und (Z)-2-(1-(4-Methoxyphenyl)oct-1-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 109b



Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden Arylalkylalkin **64** (108.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 µl, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, *c* = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Vinylboronat **109** in einer Ausbeute von 142.5 mg (0.41 mmol, 83%) als gelbes Öl in einem Regioisomerenverhältnis von **109a/109b**-74/26 isoliert.

Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

Nach AAV5 wurden Arylalkylalkin **64** (108.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1 bis 40/1) wurde das Vinylboronat **109** in einer Ausbeute von 140.7 mg (0.41 mmol, 81%) in einem Regioisomerenverhältnis von **109a/109b**-18/82 isoliert. Die Regioisomere wurden per HPLC aufgetrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1).

Analytikdaten für 109a:

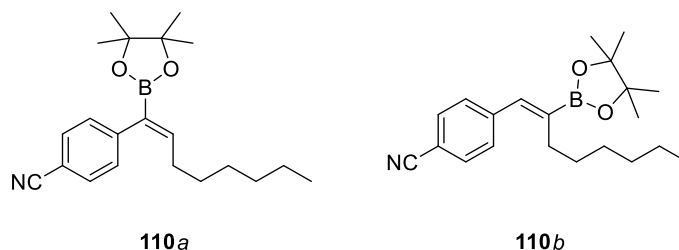
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.05-7.02 (m, 2 H), 6.88-6.83 (m, 2 H), 6.52 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 3.79 (s, 3 H), 2.13 (q, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.41-1.35 (m, 2 H), 1.31-1.19 (m, 6 H), 1.26 (s, 12 H), 0.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 158.3, 148.6, 133.2, 130.5, 113.5, 83.8, 55.6, 32.1, 30.3, 29.8, 29.5, 25.0, 23.0, 14.3 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 2956 (w), 2927 (m), 2855 (w), 1673 (w), 1601 (m), 1575 (w), 1510 (s), 1456 (m), 1372 (m), 1338 (s), 1306 (m), 1285 (m), 1244 (s), 1169 (s), 1144 (vs), 1032 (m), 1009 (w), 981 (m), 952 (w),

926 (w), 852 (m), 833 (m), 752 (w), 726 (w), 672 (m), 633 (w), 609 (w), 579 (w), 517 (w), 450 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 344 (100), 329 (10), 315 (1), 301 (1), 287 (43), 273 (14), 260 (44), 247 (29), 229 (37), 217 (25), 202 (9), 187 (14), 173 (38), 160 (28), 147 (28), 135 (28), 115 (36), 101 (63), 83 (36); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{BO}_3^+$: 344.2527; gefunden: 344.2527; $R_f = 0.24$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1), gelbes Öl.

Analytikdaten für 109b:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.30\text{-}7.27$ (m, 2 H), 7.09 (s, 1 H), 6.89-6.86 (m, 2 H), 3.80 (s, 3 H), 2.37-2.33 (m, 2 H), 1.51-1.44 (m, 2 H), 1.37-1.29 (m, 6 H), 1.28 (s, 12 H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 159.2$, 141.4, 131.0, 130.9, 113.9, 83.7, 55.6, 32.2, 30.3, 29.9, 29.8, 25.0, 23.1, 14.3 ppm; **IR** (in CD_2Cl_2) $\nu = 2976$ (w), 2955 (m), 2927 (m), 2857 (w), 1605 (m), 1573 (w), 1509 (s), 1465 (m), 1417 (w), 1404 (w), 1372 (m), 1348 (s), 1305 (s), 1287 (m), 1271 (m), 1248 (s), 1213 (w), 1175 (m), 1146 (s), 1129 (s), 1037 (m), 964 (w), 867 (m), 834 (m), 769 (w), 722 (w), 690 (w), 660 (w), 579 (w), 538 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 344 (100), 329 (6), 301 (1), 287 (3), 273 (33), 260 (29), 244 (8), 229 (32), 216 (17), 187 (17), 173 (52), 159 (18), 145 (27), 134 (17), 121 (52), 101 (49), 83 (39); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{BO}_3^+$: 344.2527; gefunden: 344.2523; $R_f = 0.29$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1), gelbes Öl.

9.7.17 Synthese von (Z)-4-(1-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)oct-1-en-1-yl)benzonnitril 110a und (Z)-4-(2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)oct-1-en-1-yl)benzonnitril 110b



Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden Arylalkylalkin **65** (105.7 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μl , 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75$ mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Vinylboronat **110** in einer Ausbeute von 41.7 mg (0.12 mmol, 25%) in einem Regioisomerenverhältnis von **110a/110b**-87/13 isoliert. Die Regioisomere wurden per HPLC aufgetrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

Nach AAV5 wurden Arylalkylalkin **65** (105.7 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) wurde das Vinylboronat **110** in einer Ausbeute von 109.1 mg (0.32 mmol, 64%) als farbloser Feststoff in einem Regioisomerenverhältnis von **110a/110b**-4/96 isoliert.

Analytikdaten für **110a**:

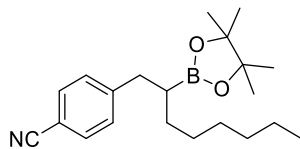
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.62-7.59 (m, 2 H), 7.25-7.22 (m, 2 H), 6.65 (t, J = 7.4 Hz, 1 H), 2.08 (q, J = 7.4 Hz, 2 H), 1.44-1.34 (m, 2 H), 1.33-1.19 (m, 6 H), 1.25 (s, 12 H), 0.85 (t, J = 7.0 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂) δ = 150.7, 146.2, 132.0, 130.2, 119.6, 109.9, 84.1, 32.0, 30.3, 29.5, 29.4, 24.9, 22.9, 14.2 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 2977 (m), 2957 (m), 2927 (m), 2857 (m), 2227 (m), 1606 (m), 1504 (w), 1467 (w), 1379 (s), 1342 (vs), 1317 (s), 1271 (w), 1213 (w), 1166 (w), 1145 (s), 1111 (w), 1009 (w), 975 (w), 856 (m), 752 (w), 723 (w), 691 (w), 668 (w), 569 (w), 549 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 339 (41), 324 (7), 296 (1), 282 (47), 268 (1), 255 (45), 239 (13), 224 (3), 211 (14), 182 (8), 169 (24), 154 (10), 130 (10), 116 (3), 101 (100), 83 (16); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₁H₃₀BNO₂⁺: 339.2373; gefunden: 339.2371; R_f = 0.36 (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1), gelbes Öl.

Analytikdaten für **110b**:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.64-7.62 (m, 2 H), 7.41-7.39 (m, 2 H), 7.15 (s, 1 H), 2.33-2.29 (m, 2 H), 1.49-1.42 (m, 2 H), 1.32-1.21 (m, 6 H), 1.29 (s, 12 H), 0.87 (t, J = 6.9 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 143.1, 139.7, 132.4, 129.9, 119.3, 110.8, 84.1, 32.1, 30.1, 29.9, 29.8, 25.0, 23.0, 14.2 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 2977 (m), 2956 (m), 2928 (m), 2857 (w), 2227 (m), 1603 (w), 1502 (w), 1467 (w), 1408 (m), 1373 (s), 1316 (s), 1271 (m), 1213 (w), 1166 (m), 1146 (s), 1132 (s), 1054 (w), 964 (w), 896 (w), 865 (m), 840 (w), 689 (w), 578 (w), 548 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 339 (42), 324 (14), 310 (1), 296 (1), 282 (23), 268 (5), 255 (60), 240 (25), 224 (7), 211 (41), 196 (11), 182 (20), 169 (100), 154 (42), 142 (36), 129 (22), 116 (17), 101 (80), 84 (61); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₁H₃₀BNO₂⁺: 339.2373; gefunden: 339.2369; R_f = 0.42 (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1), farbloser Feststoff.

4-(2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)octyl)benzonitril E1

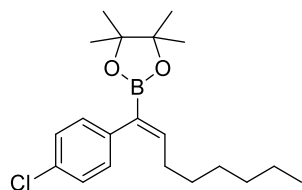
Diese Verbindung wurde als Nebenprodukt (15.5 mg, 0.05 mmol, 9%) in der Hydroborierung von **65** mit Methode B isoliert.



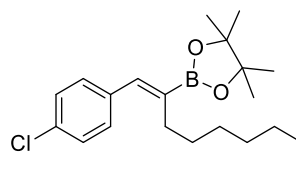
E1

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.55-7.53 (m, 2 H), 7.33-7.31 (m, 2 H), 2.77-2.67 (m, 2 H), 1.48-1.24 (m, 11 H), 1.13 (d, J = 7.0 Hz, 12 H), 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 149.0, 132.3, 130.1, 119.6, 109.8, 83.5, 37.9, 32.2, 31.6, 29.9, 29.3, 25.0, 23.0, 14.3 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 2977 (w), 2957 (w), 2925 (m), 2855 (m), 2228 (w), 1607 (w), 1505 (w), 1459 (w), 1411 (w), 1381 (s), 1322 (s), 1252 (w), 1235 (w), 1214 (w), 1166 (w), 1143 (s), 1021 (w), 968 (w), 846 (m), 816 (w), 685 (w), 671 (w), 560 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 341 (3), 326 (16), 284 (45), 258 (9), 241 (11), 225 (2), 213 (7), 170 (28), 156 (10), 144 (12), 130 (20), 116 (37), 101 (33), 84 (100); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₁H₃₂BNO₂⁺: 341.2530; gefunden: 341.2527; R_f = 0.34 (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1), farbloser Feststoff.

9.7.18 Synthese von (Z)-2-(1-(4-Chlorphenyl)oct-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **111a** und (Z)-2-(1-(4-Chlorphenyl)oct-1-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **111b**



111a



111b

Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden Arylalkylalkin **66** (110.4 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μ l, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, c = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **111** in einer Ausbeute von

130.5 mg (0.37 mmol, 75%) als gelbes Öl in einem Regioisomerenverhältnis von **111a/111b**-84/16 isoliert.

Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

Nach AAV5 wurden Arylalkylalkin **66** (110.4 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1 bis 40/1) wurde das Vinylboronat **111** in einer Ausbeute von 148.7 mg (0.43 mmol, 85%) in einem Regioisomerenverhältnis von **111a/111b**-19/81 isoliert. Die Regioisomere wurden per HPLC aufgetrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 200/1).

Analytikdaten für 111a:

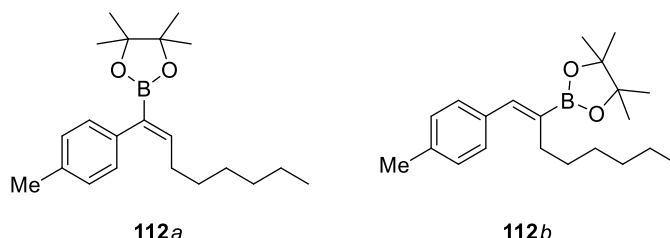
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.30-7.26 (m, 2 H), 7.07-7.05 (m, 2 H), 6.58 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 2.09 (q, J = 7.4 Hz, 2 H), 1.41-1.34 (m, 2 H), 1.30-1.19 (m, 6 H), 1.25 (s, 12 H), 0.85 (t, J = 7.0 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 149.7, 139.6, 131.8, 130.8, 128.2, 84.0, 32.0, 30.3, 29.6, 29.5, 24.9, 23.0, 14.2 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 2977 (m), 2957 (m), 2926 (m), 2856 (m), 1615 (w), 1890 (m), 1467 (w), 1408 (m), 1378 (s), 1372 (s), 1339 (vs), 1309 (s), 1271 (m), 1214 (w), 1196 (w), 1145 (s), 1110 (w), 1090 (m), 1015 (m), 975 (m), 856 (m), 829 (m), 778 (w), 732 (w), 707 (w), 683 (w), 579 (w), 555 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 348 (52), 333 (6), 313 (3), 291 (66), 277 (1), 264 (29), 249 (4), 221 (7), 191 (5), 164 (10), 139 (14), 115 (7), 101 (100), 83 (17); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₀H₃₀BClO₂⁺: 348.2031; gefunden: 348.2022; R_f = 0.41 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1), farbloses Öl.

Analytikdaten für 111b:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.33-7.31 (m, 2 H), 7.27-7.25 (m, 2 H), 7.11 (s, 1 H), 2.33-2.29 (m, 2 H), 1.49-1.42 (m, 2 H), 1.33-1.21 (m, 6 H), 1.28 (s, 12 H), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 140.4, 137.0, 133.0, 130.7, 128.7, 83.9, 32.1, 30.2, 29.83, 29.81, 25.0, 23.0, 14.3 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 2977 (m), 2956 (m), 2927 (m), 2857 (w), 1615 (w), 1489 (m), 1467 (m), 1407 (m), 1372 (s), 1342 (s), 1311 (s), 1268 (m), 1214 (m), 1146 (vs), 1130 (s), 1093 (s), 1054 (w), 1013 (m), 963 (m), 896 (w), 865 (m), 835 (m), 728 (w), 688 (m), 617 (w), 579 (w), 499 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 348 (100), 333 (7), 313 (24), 291 (8), 277 (3), 264 (32), 233 (9), 220 (21), 185 (16), 178 (22), 164 (10), 151 (16), 138 (41), 115 (14), 101 (80), 85 (39); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₀H₃₀BClO₂⁺:

348.2031; gefunden: 348.2024; $R_f = 0.46$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1), farbloses Öl.

9.7.19 Synthese von (Z)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-(p-tolyl)oct-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan 112a und (Z)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-(p-tolyl)oct-1-en-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan 112b



Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden Arylalkylalkin **67** (100.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH(CO)(NO)(PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μl , 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75$ mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **112** in einer Ausbeute von 134.7 mg (0.41 mmol, 82%) als gelbes Öl in einem Regioisomerenverhältnis von **112a/112b**-75/25 isoliert. Eine Auftrennung der Regioisomere auf der HPLC war nicht möglich.

Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

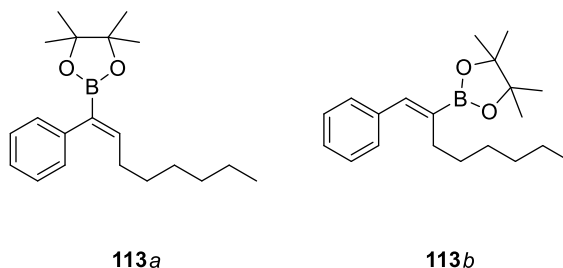
Nach AAV5 wurden Arylalkylalkin **67** (100.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH(CO)(NO)(PPh}_3)_2$ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **112** in einer Ausbeute von 131.8 mg (0.40 mmol, 80%) als gelbes Öl in einem Regioisomerenverhältnis von **112a/112b**-24/76 isoliert. Eine Auftrennung der Regioisomere auf der HPLC war nicht möglich.

Analytikdaten für das Regioisomeregemisch aus 112a/112b nach Methode A:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.24\text{--}7.21$ (m, 0.7 H, *b*), 7.17 (s, 0.3 H, *b*), 7.14–7.10 (m, 2.6 H, *a* und *b*), 7.04–7.02 (m, 2 H, *a*), 6.55 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H, *a*), 2.33 (s, 4 H, *a* und *b*), 2.17–2.11 (m, 2 H, *a*), 1.51–1.27 (m, 6.1 H, *a* und *b*), 1.30 (s, 4 H, *b*), 1.26 (s, 12 H, *a*), 1.25–1.14 (m,

6.5 H, *a* und *b*), 0.88-0.83 (m, 4 H, *a* und *b*) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 148.3, 141.7, 137.4, 136.8, 135.3, 129.1, 129.0, 128.9, 128.8, 128.6, 83.5, 83.4, 31.9, 31.8, 30.1, 30.0, 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 24.9, 24.8, 22.7, 22.6, 21.3, 21.2, 14.2, 14.1 ppm; **IR** (in CDCl_3) ν = 2977 (w), 2956 (w), 2923 (m), 2855 (w), 1612 (w), 1512 (w), 1466 (w), 1407 (m), 1377 (s), 1339 (s), 1303 (s), 1270 (m), 1214 (w), 1145 (vs), 1111 (m), 1008 (w), 974 (m), 856 (m), 819 (m), 748 (w), 723 (w), 693 (m), 579 (w), 542 (w), 495 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): *m/z* (%): 351 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{BO}_2\text{Na}^+$: 351.2470; gefunden: 351.2461; R_f = 0.33 (Petrol-ether/Essigsäureethylester –50/1).

9.7.20 Synthese von (Z)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-phenyloct-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan 113a und (Z)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-phenyloct-1-en-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan 113b



Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden Arylalkylalkin **68** (93.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μl , 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, c = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **113** in einer Ausbeute von 133.1 mg (0.42 mmol, 85%) in einem Regioisomerenverhältnis von **113a/113b**-82/18 isoliert. Die Regioisomere wurden per HPLC aufgetrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1, Flussrate: 15 ml/min).

Methode B (B_2pin_2 als Borquelle):

Nach AAV5 wurden Arylalkylalkin **68** (93.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1 bis 40/1) wurde das Vinylboronat **113** in einer Ausbeute von 78.0 mg (0.25 mmol, 50%) als gelbes Öl in einem Regioisomerenverhältnis von **113a/113b**-24/76 isoliert.

Analytikdaten für 113a:

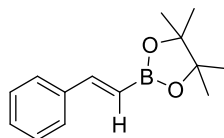
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.32-7.28 (m, 2 H), 7.22-7.18 (m, 1 H), 7.11-7.09 (m, 2 H), 6.56 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 2.11 (q, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.42-1.35 (m, 2 H), 1.31-1.18 (m, 6 H), 1.26 (s, 12 H), 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 149.0, 141.1, 129.4, 128.1, 126.2, 83.8, 32.1, 30.3, 29.7, 29.5, 24.9, 23.0, 14.2 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3079 (w), 3054 (w), 2977 (w), 2967 (w), 2925 (m), 2855 (w), 1937 (w), 1688 (w), 1614 (w), 1494 (w), 1467 (w), 1405 (m), 1378 (s), 1341 (s), 1306 (s), 1271 (m), 1214 (w), 1196 (w), 1145 (vs), 1111 (w), 1073 (w), 1008 (w), 974 (m), 909 (w), 855 (m), 777 (w), 761 (w), 700 (s), 677 (w), 621 (w), 580 (w), 553 (w), 492 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 337 (100), 315 (23); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₀H₃₂BO₂⁺: 315.2493; gefunden: 315.2468; **R_f** = 0.34 (Petrol-ether/Essigsäureethylester – 50/1), gelbes Öl.

Analytikdaten für 113b:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.36-7.30 (m, 4 H), 7.28-7.21 (m, 1 H), 7.16 (s, 1 H), 2.36-2.32 (m, 2 H), 1.51-1.44 (m, 2 H), 1.40-1.26 (m, 6 H), 1.29 (s, 12 H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 141.8, 138.5, 129.4, 128.5, 127.4, 83.8, 32.2, 30.3, 29.88, 29.87, 25.0, 23.1, 14.3 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3056 (w), 3023 (w), 2977 (w), 2956 (w), 2926 (m), 2856 (w), 1615 (w), 1599 (w), 1574 (w), 1493 (w), 1466 (w), 1446 (w), 1405 (m), 1371 (s), 1348 (s), 1308 (s), 1271 (m), 1213 (m), 1145 (vs), 1131 (s), 1074 (w), 1054 (w), 1004 (w), 964 (w), 924 (w), 865 (m), 838 (w), 751 (m), 725 (w), 698 (m), 580 (w), 554 (w), 522 (w), 488 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 337 (100), 315 (22); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₀H₃₂BO₂⁺: 315.2493; gefunden: 315.2478; **R_f** = 0.39 (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1), gelbes Öl.

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[188]

9.7.21 Synthese von (*E*)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-styryl-1,3,2-dioxaborolan 114



114

Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden Phenylacetylen (55 µl, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 µl, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, *c* = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung

per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **114** in einer Ausbeute von 14.4 mg (0.06 mmol, 13%) als gelbes Öl isoliert.

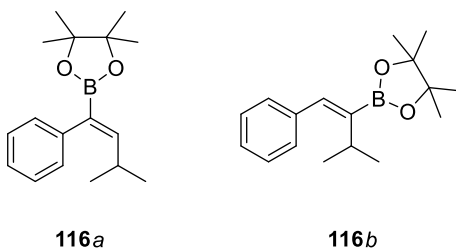
Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

Nach AAV5 wurden Phenylacetylen (55 µl, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **114** in einer Ausbeute von 40.3 mg (0.18 mmol, 35%) als gelbes Öl isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.50-7.48 (m, 2 H), 7.41 (d, *J* = 18.5 Hz, 1 H), 7.36-7.27 (m, 3 H), 6.18 (d, *J* = 18.4 Hz, 1 H), 1.32 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 149.6, 137.6, 129.0, 128.7, 127.2, 83.5, 24.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3060 (w), 3026 (w), 2978 (w), 2929 (w), 1624 (m), 1450 (w), 1386 (m), 1352 (s), 1324 (m), 1272 (w), 1210 (m), 1144 (s), 998 (w), 970 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 253 (100), 231 (14); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₄H₁₉BO₂Na⁺: 253.1373; gefunden: 253.1374; **R_f** = 0.44 (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[165]

9.7.22 Synthese von (**Z**)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3-methyl-1-phenylbut-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan **116a** und (**Z**)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3-methyl-1-phenylbut-1-en-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan **116b**



Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden Arylalkylalkin **69** (72.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 µl, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, *c* = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde

das Vinylboronat **116** in einer Ausbeute von 75.2 mg (0.28 mmol, 55%) als orangefarbener Feststoff in einem Regioisomerenverhältnis von **116a/116b**-90/10 isoliert.

Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

Nach AAV5 wurden Arylalkylalkin **69** (72.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1 bis 50/1) wurde das Vinylboronat **116** in einer Ausbeute von 61.1 mg (0.22 mmol, 45%) in einem Regioisomerenverhältnis von **116a/116b**-31/69 isoliert. In dieser Reaktion wurden auch die korrespondierenden (*E*)-Isomere gebildet, das Gesamtverhältnis war wie folgt: **116a/116b/(E)-116a/(E)-116b**-30/68/1/1. Die Regioisomere **116a** und **116b** wurden auf der HPLC getrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1).

Analytikdaten für 116a:

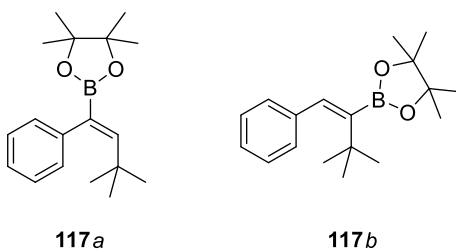
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.32-7.28 (m, 2 H), 7.22-7.18 (m, 1 H), 7.10-7.08 (m, 2 H), 6.33 (d, *J* = 10.1 Hz, 1 H), 2.60-2.48 (m, 1 H), 1.26 (s, 12 H), 0.95 (d, *J* = 6.6 Hz, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 155.3, 141.3, 129.2, 128.2, 126.1, 83.9, 28.8, 24.9, 22.8 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3079 (w), 3054 (w), 2976 (m), 2962 (m), 2929 (w), 2867 (w), 1616 (w), 1494 (w), 1464 (w), 1443 (w), 1406 (m), 1372 (s), 1344 (vs), 1308 (s), 1271 (m), 1214 (w), 1197 (m), 1145 (s), 1111 (w), 1072 (w), 1006 (w), 978 (m), 940 (w), 909 (w), 860 (m), 844 (w), 775 (w), 761 (w), 702 (s), 682 (w), 580 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 272 (32), 257 (14), 229 (3), 215 (21), 172 (35), 157 (38), 144 (61), 129 (66), 115 (14), 101 (100), 91 (13), 83 (29), 77 (13); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₇H₂₅BO₂⁺: 272.1951; gefunden: 272.1950; **R_f** = 0.43 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1), farbloses Öl.

Analytikdaten für 116b:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.35-7.31 (m, 2 H), 7.27-7.21 (m, 3 H), 7.11 (s, 1 H), 3.00 (sept, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 1.29 (s, 12 H), 1.12 (d, *J* = 6.8 Hz, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 140.3, 138.7, 129.2, 128.4, 127.2, 83.5, 29.1, 25.0, 22.5 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3099 (w), 3080 (w), 3056 (w), 3022 (w), 2977 (m), 2931 (w), 2871 (w), 1612 (w), 1597 (w), 1574 (w), 1493 (w), 1467 (w), 1445 (w), 1401 (m), 1380 (m), 1366 (s), 1299 (s), 1269 (m), 1214 (w), 1165 (m), 1140 (vs), 1110 (w), 1074 (w), 1030 (w), 1006 (w), 987 (w), 958 (w), 922 (w), 892 (w), 862 (w), 831 (w), 755 (m), 698 (m), 673 (w), 581 (w), 488 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 272 (70), 257 (27), 229 (3), 215 (28), 172 (81), 157 (67), 144 (57), 129 (100),

115 (17), 101 (73), 91 (22), 84 (45), 77 (12); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $C_{17}H_{25}BO_2^+$: 272.1951; gefunden: 272.1951; $R_f = 0.45$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1), farbloser Feststoff.

9.7.23 Synthese von (**Z**)-2-(3,3-Dimethyl-1-phenylbut-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **117a** und (**Z**)-2-(3,3-Dimethyl-1-phenylbut-1-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **117b**



Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden Arylalkylalkin **70** (79.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $FeH(CO)(NO)(PPh_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μ l, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75$ mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **117** in einer Ausbeute von 120.1 mg (0.42 mmol, 84%) als gelber Feststoff in einem Regioisomerenverhältnis von **117a/117b**-94/6 isoliert.

Methode B (B_2pin_2 als Borquelle):

Nach AAV5 wurden Arylalkylalkin **70** (79.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $FeH(CO)(NO)(PPh_3)_2$ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1 bis 40/1) wurde das Vinylboronat **117** in einer Ausbeute von 78.4 mg (0.27 mmol, 55%) in einem Regioisomerenverhältnis von **117a/117b**-59/41 isoliert. In dieser Reaktion wurden auch die korrespondierenden (*E*)-Isomere gebildet, das Gesamtverhältnis war wie folgt: **117a/117b**(*E*)-**117a**(*E*)-**117b**-55/39/3/3. Die Regioisomere **117a** und **117b** wurden auf der HPLC getrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1).

Analytikdaten für 117a:

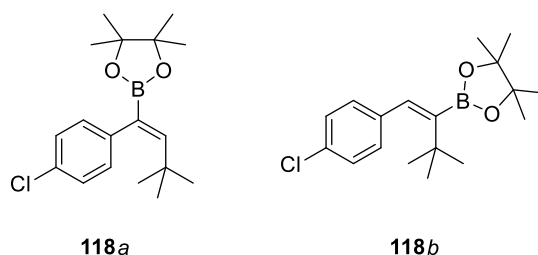
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.27-7.23 (m, 2 H), 7.20-7.16 (m, 1 H), 7.05-7.03 (m, 2 H), 6.47 (s, 1 H), 1.22 (s, 12 H), 0.90 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 156.6, 142.4, 129.2, 127.7, 125.9, 83.9, 35.9, 31.0, 24.9 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3050 (w), 2988 (m), 2954 (m), 2901 (w), 2866 (w), 1614 (w), 1596 (w), 1494 (w), 1474 (w), 1441 (w), 1403 (w), 1390 (w), 1377 (m), 1365 (m), 1338 (s), 1315 (s), 1270 (w), 1256 (w), 1210 (w), 1167 (w), 1146 (s), 1113 (w), 1071 (w), 1028 (w), 1007 (w), 979 (w), 958 (w), 917 (w), 855 (w), 833 (w), 769 (w), 702 (m), 687 (m), 619 (w), 579 (w), 565 (w), 493 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 286 (33), 271 (20), 229 (27), 186 (26), 171 (70), 158 (100), 143 (77), 129 (43), 117 (24), 101 (79), 84 (36), 77 (10), 57 (21); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₈H₂₇BO₂⁺: 286.2107; gefunden: 286.2102; **R_f** = 0.31 (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1), gelber Feststoff.

Analytikdaten für 117b:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.28-7.24 (m, 2 H), 7.21-7.14 (m, 3 H), 7.10 (s, 1 H), 1.29 (s, 12 H), 1.03 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 141.8, 138.9, 128.6, 127.9, 126.5, 83.7, 36.5, 31.7, 24.9 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 2977 (m), 2953 (w), 2868 (w), 1615 (w), 1592 (w), 1489 (w), 1481 (w), 1466 (w), 1443 (w), 1371 (s), 1326 (s), 1299 (s), 1272 (m), 1238 (w), 1214 (w), 1198 (w), 1145 (vs), 1109 (w), 1072 (w), 1044 (m), 1030 (w), 1007 (w), 991 (m), 958 (w), 915 (w), 865 (m), 845 (w), 830 (w), 756 (m), 738 (w), 699 (s), 669 (w), 580 (w), 560 (w), 484 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 286 (49), 271 (32), 243 (6), 229 (6), 186 (59), 171 (100), 158 (58), 143 (80), 129 (47), 117 (22), 101 (56), 84 (47), 77 (11), 69 (6), 57 (16); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₈H₂₇BO₂⁺: 286.2107; gefunden: 286.2102; **R_f** = 0.36 (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1), farbloses Öl.

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[189]

9.7.24 Synthese von (Z)-2-(1-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethylbut-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 118a und (Z)-2-(1-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 118b



Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden Arylalkylalkin **71** (96.3 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μl , 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75 \text{ mol/l}$) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **118** in einer Ausbeute von 139.7 mg (0.44 mmol, 87%) als farbloser Feststoff in einem Regioisomerenverhältnis von **118a/118b**-94/6 isoliert.

Methode B (B_2pin_2 als Borquelle):

Nach AAV5 wurden Arylalkylalkin **71** (96.3 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1 bis 40/1) wurde das Vinylboronat **118** in einer Ausbeute von 82.3 mg (0.26 mmol, 51%) in einem Regioisomerenverhältnis von **118a/118b**-58/42 isoliert. In dieser Reaktion wurden auch die korrespondierenden (*E*)-Isomere gebildet, das Gesamtverhältnis war wie folgt: **118a/118b/(E)-118a/(E)-118b**-55/39/3/3. Die Regioisomere **118a** und **118b** wurden auf der HPLC getrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1).

Analytikdaten für 118a:

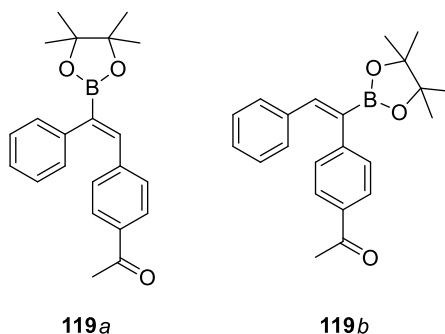
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.25\text{-}7.23$ (m, 2 H), $7.01\text{-}6.99$ (m, 2 H), 6.48 (s, 1 H), 1.22 (s, 12 H), 0.91 (s, 9 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 157.3, 141.0, 131.6, 130.7, 127.8, 84.0, 35.9, 31.0, 24.9$ ppm; **IR** (in CD_2Cl_2) $\nu = 2987$ (m), 2956 (m), 2929 (w), 2901 (w), 2866 (w), 1617 (w), 1588 (w), 1489 (m), 1469 (w), 1403 (w), 1390 (w), 1378 (m), 1356 (m), 1337 (s), 1314 (s), 1258 (w), 1212 (w), 1167 (w), 1145 (s), 1113 (w), 1091 (m), 1014 (w), 958 (w),

916 (w), 857 (m), 826 (w), 791 (w), 756 (w), 734 (w), 701 (w), 685 (w), 625 (w), 570 (w), 519 (w), 501 (w), 430 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 320 (72), 305 (13), 285 (11), 263 (24), 237 (3), 220 (9), 205 (27), 193 (18), 185 (21), 157 (32), 143 (10), 115 (3), 101 (100), 83 (21), 69 (5), 57 (12); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{BClO}_2^+$: 320.1718; gefunden: 320.1716; $R_f = 0.23$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1), farbloser Feststoff.

Analytikdaten für 118b:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.25\text{--}7.23$ (m, 2 H), 7.11–7.09 (m, 2 H), 7.01 (s, 1 H), 1.28 (s, 12 H), 1.02 (s, 9 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 140.3, 137.5, 132.2, 130.1, 128.0, 83.7, 36.6, 31.7, 24.9$ ppm; **IR** (in CD_2Cl_2) $\nu = 2981$ (m), 2954 (m), 2905 (w), 2865 (w), 1611 (w), 1484 (m), 1462 (w), 1446 (w), 1371 (s), 1325 (s), 1307 (s), 1271 (m), 1212 (w), 1167 (w), 1143 (s), 1110 (w), 1088 (m), 1045 (m), 1014 (m), 991 (w), 958 (w), 864 (m), 843 (w), 830 (w), 805 (m), 750 (w), 698 (m), 579 (w), 503 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 320 (76), 305 (17), 285 (54), 263 (14), 241 (2), 220 (19), 205 (36), 185 (92), 157 (43), 143 (21), 128 (16), 115 (6), 101 (100), 83 (38), 67 (6), 57 (16); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{BClO}_2^+$: 320.1718; gefunden: 320.1714; $R_f = 0.24$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1), farbloser Feststoff.

9.7.25 Synthese von (Z)-1-(4-(2-Phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)vinyl)phenyl)ethan-1-on 119a und (Z)-1-(4-(2-Phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)vinyl)phenyl)ethan-1-on 119b



Methode B (B_2pin_2 als Borquelle):

Nach AAV5 wurden das Diarylalkin **72** (110.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) und anschließender HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde das Vinylboronat **119** in

einer Ausbeute von 39.7 mg (0.11 mmol, 23%) in einem Regioisomerenverhältnis von **119a/119b**-50/50 isoliert.

Die einzelnen HPLC-Fractionen ließen sich nicht eindeutig einem bestimmten Regioisomer zuordnen.

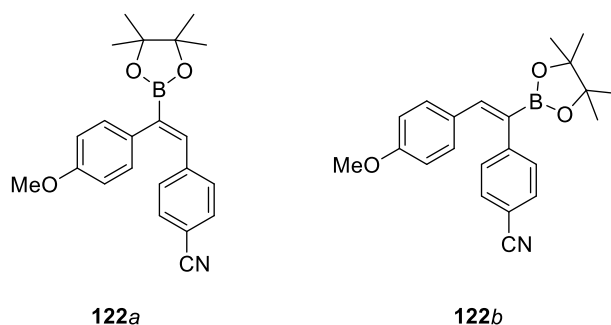
Analytikdaten der HPLC-Fraktion 1:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.71-7.69 (m, 2 H), 7.39 (s, 1 H), 7.31-7.22 (m, 3 H), 7.15-7.11 (m, 4 H), 2.49 (s, 3 H), 1.32 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 197.6, 142.2, 142.1, 140.7, 136.3, 130.3, 129.1, 128.8, 128.2, 127.0, 84.5, 26.8, 25.0 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3054 (w), 2977 (w), 2931 (w), 1680 (s), 1600 (m), 1557 (w), 1494 (w), 1468 (w), 1442 (w), 1404 (m), 1371 (m), 1358 (m), 1336 (s), 1287 (m), 1262 (s), 1214 (w), 1184 (w), 1167 (m), 1140 (s), 1113 (w), 1074 (w), 1007 (w), 983 (m), 956 (m), 911 (w), 859 (m), 842 (m), 832 (m), 780 (w), 764 (w), 741 (w), 697 (s), 678 (m), 636 (w), 620 (w), 596 (m), 581 (w), 483 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 348 (100), 333 (24), 291 (8), 275 (5), 247 (23), 232 (76), 217 (27), 204 (24), 187 (7), 178 (20), 159 (5), 152 (5), 145 (7), 101 (5), 77 (4); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₂H₂₅BO₃⁺: 348.1901; gefunden: 348.1896; **R_f** = 0.38 (Petrol-ether/Essigsäureethylester – 10/1), gelber Feststoff.

Analytikdaten der HPLC-Fraktion 2:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.88-7.86 (m, 2 H), 7.44 (s, 1 H), 7.27-7.24 (m, 2 H), 7.17-7.12 (m, 3 H), 7.06-7.04 (m, 2 H), 2.58 (s, 3 H), 1.31 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 197.9, 146.8, 144.5, 137.0, 135.7, 130.3, 129.5, 128.7, 128.5, 128.4, 84.5, 26.8, 25.0 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3079 (w), 3053 (w), 2977 (w), 2931 (w), 1679 (s), 1601 (m), 1573 (w), 1557 (w), 1493 (w), 1468 (w), 1447 (w), 1338 (s), 1318 (s), 1263 (s), 1213 (w), 1182 (m), 1169 (m), 1140 (s), 1112 (w), 1076 (w), 1006 (w), 983 (m), 955 (m), 858 (m), 846 (m), 782 (w), 756 (w), 720 (w), 693 (s), 656 (w), 635 (w), 597 (m), 577 (w), 522 (w), 488 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 348 (100), 333 (37), 305 (3), 291 (7), 275 (4), 247 (16), 232 (69), 217 (26), 204 (23), 187 (9), 178 (19), 163 (4), 152 (7), 129 (4), 103 (13), 77 (4); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₂H₂₅BO₃⁺: 348.1901; gefunden: 348.1887; **R_f** = 0.35 (Petrol-ether/Essigsäureethylester – 10/1), farbloser Feststoff.

9.7.26 Synthese von (Z)-4-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)vinyl)benzonnitril **122a und (Z)-4-(2-(4-Methoxyphenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)vinyl)benzonnitril **122b****



Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden das Diarylalkin **75** (116.6 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 µl, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, *c* = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde das Vinylboronat **122** in einer Ausbeute von 75.7 mg (0.21 mmol, 42%) als gelbes Öl in einem Regioisomerenmischung von **122a/122b**-50/50 isoliert. In dieser Reaktion wurden die entsprechenden (*E*)-Isomere ebenfalls gebildet, das vollständige Verhältnis war wie folgt **122a/122b/(E)-122a/(E)-122b**-43/44/8/5.

Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

Nach AAV5 wurden das Diarylalkin **75** (116.6 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde das Vinylboronat **122** in einer Ausbeute von 129.2 mg (0.36 mmol, 72%) in einem Regioisomerenverhältnis von **122a/122b**-50/50 isoliert. Die Regioisomere wurden auf der HPLC getrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 15/1).

Die einzelnen HPLC-Fractionen ließen sich nicht eindeutig einem bestimmten Regioisomer zuordnen.

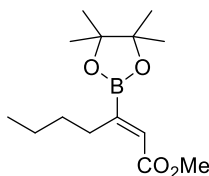
Analytikdaten für die HPLC-Fraktion 1:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.59-7.57 (m, 2 H), 7.38 (s, 1 H), 7.29-7.27 (m, 2 H), 6.97-6.95 (m, 2 H), 6.69-6.67 (m, 2 H), 3.74 (s, 3 H), 1.29 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 160.2, 147.1, 144.7, 132.5, 131.9, 130.3, 129.1, 119.6, 114.0, 110.2, 84.4, 55.6, 25.0 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 2977 (w), 2933 (w), 2838 (w), 2226 (w), 1600 (m), 1571 (w), 1509 (s), 1463 (w), 1443 (w), 1371 (m), 1339 (s), 1320 (m), 1306 (m), 1292 (m), 1252 (s), 1214 (w), 1032 (m), 1007 (w), 984 (m), 955 (w), 912 (w), 860 (m), 831 (m), 775 (w), 712 (w), 687 (w), 666 (w), 575 (w), 556 (w), 540 (w), 519 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 361 (100), 346 (3), 261 (4), 245 (32), 230 (3), 190 (6); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₂H₂₄BNO₃⁺: 361.1853; gefunden: 361.1858; **R_f** = 0.28 (Petrolether/Essigsäureethylester – 15/1), farbloser Feststoff.

Analytikdaten für die HPLC-Fraktion 2:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.43-7.41 (m, 2 H), 7.28 (s, 1 H), 7.18-7.16 (m, 2 H), 7.04-7.00 (m, 2 H), 6.83-6.80 (m, 2 H), 3.79 (s, 3 H), 1.30 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 158.7, 142.0, 140.3, 131.7, 131.6, 130.2, 129.9, 118.8, 113.8, 110.5, 84.1, 55.1, 24.6 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3037 (w), 2978 (w), 2933 (w), 2837 (w), 2226 (w), 1602 (m), 1572 (w), 1510 (s), 1464 (m), 1372 (m), 1338 (s), 1305 (m), 1286 (m), 1270 (m), 1214 (w), 1176 (m), 1167 (m), 1143 (vs), 1111 (w), 1035 (m), 984 (m), 952 (w), 901 (w), 860 (m), 834 (m), 806 (w), 769 (w), 704 (w), 577 (w), 554 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 361 (100), 346 (3), 261 (6), 245 (28), 230 (3), 203 (3), 190 (6), 135 (6); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₂H₂₄BNO₃⁺: 361.1853; gefunden: 361.1860; **R_f** = 0.25 (Petrolether/Essigsäureethylester – 15/1), farbloses Öl.

9.7.27 Synthese von Methyl-(Z)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)hept-2-enoat 124



124

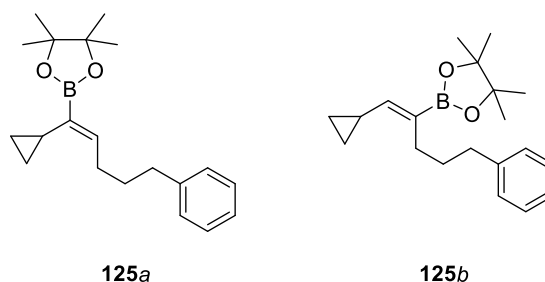
Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

Nach AAV5 wurden das interne Alkin **76** (70.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung

per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) und anschließender HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **124** in einer Ausbeute von 34.9 mg (0.13 mmol, 26%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6.39 (s, 1 H), 3.70 (s, 3 H), 2.69-2.64 (m, 2 H), 1.45-1.30 (m, 4 H), 1.26 (s, 12 H), 0.90 (t, J = 7.1 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 166.6, 129.3, 84.2, 51.1, 31.9, 30.0, 24.8, 22.9, 14.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2978 (w), 2956 (w), 2931 (w), 2871 (w), 1723 (s), 1627 (w), 1459 (w), 1434 (w), 1404 (w), 1373 (m), 1334 (s), 1319 (s), 1272 (m), 1257 (m), 1215 (m), 1192 (m), 1173 (s), 1145 (s), 1130 (s), 1052 (w), 1010 (m), 964 (w), 892 (w), 853 (m), 837 (w), 732 (w), 694 (m), 672 (w), 579 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 268 (4), 253 (6), 237 (6), 225 (3), 168 (100), 153 (4), 139 (61), 126 (6), 83 (8); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₄H₂₅BO₄⁺: 268.1849; gefunden: 268.1847; **R_f** = 0.27 (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1).

9.7.28 Synthese von (**Z**)-2-(1-Cyclopropyl-5-phenylpent-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **124a** und (**Z**)-2-(1-Cyclopropyl-5-phenylpent-1-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **125b**



Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden das Cyclopropylalkin **77** (92.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μ l, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, c = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **125** in einer Ausbeute von 132.4 mg (0.42 mmol, 85%) in einem Regioisomerengemisch von **125a/125b**-61/39 isoliert. Die Regioisomere wurden per HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) getrennt.

Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

Nach AAV5 wurden das Cyclopropylalkin **77** (92.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und

B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **125** in einer Ausbeute von 141.1 mg (0.45 mmol, 90%) als farbloses Öl in einem Regioisomerenverhältnis von **125a/125b**-32/68 isoliert.

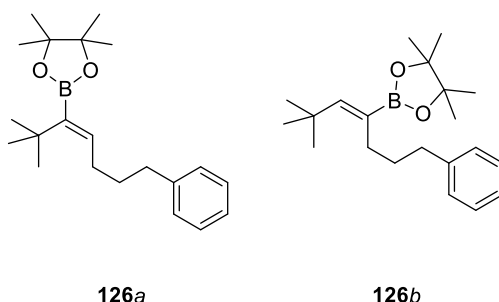
Analytikdaten für **125a**:

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.31-7.14 (m, 5 H), 6.29 (t, J = 6.9 Hz, 1 H), 2.69-2.64 (m, 2 H), 2.35-2.28 (m, 2 H), 1.82-1.72 (m, 2 H), 1.54-1.45 (m, 1 H), 1.21 (s, 12 H), 0.72-0.65 (m, 2 H), 0.64-0.58 (m, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 145.8, 143.0, 128.9, 128.6, 126.0, 83.1, 36.0, 31.3, 28.7, 24.9, 11.6, 6.5 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3084 (w), 3062 (w), 3025 (w), 2977 (w), 2930 (w), 2858 (w), 1609 (w), 1496 (w), 1454 (w), 1401 (m), 1361 (s), 1297 (s), 1273 (m), 1214 (w), 1141 (vs), 1111 (w), 1051 (w), 1021 (w), 1006 (w), 983 (m), 960 (w), 905 (w), 857 (m), 814 (w), 746 (m), 698 (s), 687 (s), 580 (w), 542 (w), 494 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 312 (45), 297 (7), 284 (19), 227 (14), 212 (28), 184 (69), 169 (10), 151 (17), 144 (31), 131 (22), 117 (26), 101 (74), 91 (100), 84 (43), 67 (17); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₀H₂₉BO₂⁺: 312.2264; gefunden: 312.2259; R_f = 0.31 (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1), farbloses Öl.

Analytikdaten für **125b**:

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.29-7.12 (m, 5 H), 5.61 (d, J = 10.2 Hz, 1 H), 2.66-2.61 (m, 2 H), 2.31-2.26 (m, 2 H), 1.79-1.69 (m, 2 H), 1.68-1.56 (m, 1 H), 1.23 (s, 12 H), 0.83-0.78 (m, 2 H), 0.49-0.44 (m, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 151.1, 143.5, 128.8, 128.5, 125.9, 83.3, 36.1, 32.4, 28.9, 24.9, 11.4, 7.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3083 (w), 3062 (w), 3025 (w), 2977 (w), 2930 (w), 2860 (w), 1626 (m), 1496 (w), 1454 (w), 1409 (m), 1370 (s), 1333 (m), 1298 (s), 1271 (m), 1212 (w), 1189 (w), 1141 (vs), 1109 (w), 1086 (m), 1048 (w), 1022 (w), 965 (m), 944 (m), 917 (w), 867 (m), 851 (m), 808 (w), 747 (m), 696 (s), 579 (w), 520 (w), 493 (w), 460 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 312 (52), 297 (7), 284 (14), 270 (17), 255 (3), 227 (14), 212 (28), 184 (41), 165 (10), 156 (19), 131 (19), 121 (26), 104 (100), 91 (87), 84 (48); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₀H₂₉BO₂⁺: 312.2264; gefunden: 312.2258; R_f = 0.26 (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1), farbloses Öl.

9.7.29 Synthese von (Z)-2-(2,2-Dimethyl-7-phenylhept-3-en-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 126a und (Z)-2-(2,2-Dimethyl-7-phenylhept-3-en-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 126b



Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden das *tert*-Butylalkin **78** (100.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 µl, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, *c* = 0.75 mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **126** in einer Ausbeute von 155.9 mg (0.48 mmol, 95%) als farbloser Feststoff in einem nicht auftrennbaren Regioisomerengemisch von **126a/126b**-35/65 isoliert.

Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

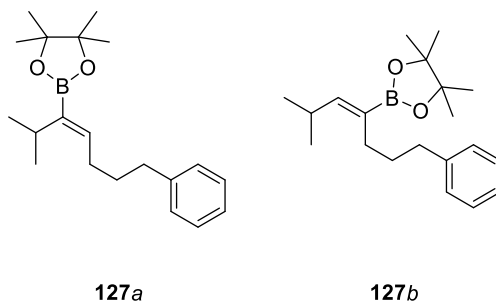
Nach AAV5 wurden das *tert*-Butylalkin **78** (100.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) bei 80 °C für 9 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **126** in einer Ausbeute von 87.7 mg (0.27 mmol, 53%) als farbloses Öl in einem nicht auftrennbaren Regioisomerengemisch von **126a/126b** – 7/93 erhalten.

Analytikdaten für das Regioisomerengemisch von 126a/126b nach Methode A:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.35-7.14 (m, 8.7 H, *a* und *b*), 6.21 (s, 1 H, *a*), 5.87 (t, *J* = 7.1 Hz, 0.51 H, *b*), 2.64 (t, *J* = 7.8 Hz, 3.1 H, *a* und *b*), 2.35-2.27 (m, 3.2 H, *a* und *b*), 1.75-1.65 (m, 3.1 H, *a* und *b*), 1.23 (s, 18.5 H, *a* und *b*), 1.16 (s, 3.4 H, *b*), 1.10 (s, 9 H, *a*) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 154.6, 143.3, 143.0, 141.6, 128.85, 128.82, 128.6, 128.5, 126.0, 125.9, 83.4, 83.2, 36.7, 36.1, 34.5, 32.8, 32.3, 31.5, 31.2, 30.6, 29.9, 29.6, 24.9, 24.8 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 3062 (w), 3024 (w), 2972 (m), 2956 (m), 2865 (w), 1619 (w), 1604

(w), 1497 (w), 1467 (w), 1410 (m), 1379 (m), 1345 (s), 1305 (s), 1268 (m), 1248 (m), 1208 (m), 1141 (vs), 1111 (m), 1092 (m), 1030 (w), 968 (m), 909 (w), 860 (m), 835 (w), 749 (m), 722 (m), 695 (s), 584 (w), 503 (w), 480 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 328 (100), 313 (8), 271 (8), 224 (17), 185 (10), 167 (12), 104 (100), 84 (34), 57 (14); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{BO}_2^+$: 328.2577; gefunden: 328.2575; R_f = 0.33 (Petrol-ether/Essigsäureethylester – 50/1).

9.7.30 Synthese von (**Z**)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-methyl-7-phenylhept-3-en-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan **127a** und (**Z**)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-methyl-7-phenylhept-3-en-4-yl)-1,3,2-dioxaborolan **127b**



Methode A (HBpin als Borquelle):

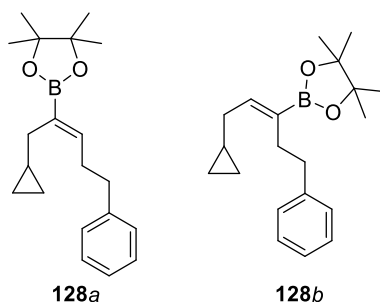
Nach AAV4 wurden das *iso*-Propylalkin **79** (93.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μl , 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75 \text{ mol/l}$) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrol-ether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **127** in einer Ausbeute von 144.8 mg (0.46 mmol, 92%) als gelbes Öl in einem nicht auftrennbaren Regioisomerengemisch von **127a/127b**-34/66 isoliert.

Analytikdaten für das Regioisomerengemisch aus **127a/127b** nach Methode A:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.31\text{-}7.24$ (m, 3.0 H, *a* und *b*), $7.20\text{-}7.14$ (m, 4.4 H, *a* und *b*), 6.15 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 0.5 H, *b*), 6.07 (d, $J = 9.6 \text{ Hz}$, 1 H, *a*), 2.77-2.57 (m, 4.6 H, *a* und *b*), 2.19-2.14 (m, 3 H, *a* und *b*), 1.76-1.61 (m, 3.1 H, *a* und *b*), 1.24 (s, 12 H, *a*), 1.23 (s, 6.3 H, *b*), 1.04 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 3.1 Hz, *b*), 0.95 (d, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 6 H, *a*) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 143.4, 143.5, 143.2, 143.0, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 126.0, 125.9, 83.4, 83.0, 36.3, 36.0, 32.7, 31.6, 28.84, 28.77, 28.2, 27.7, 25.0, 24.9, 22.9, 22.4$ ppm; **IR** (in CD_2Cl_2) $\nu = 3062$ (w), 3026 (w), 2959 (m), 2930 (m), 2866 (w), 1627 (w), 1496 (w), 1454 (w), 1407 (m), 1370 (s), 1350 (s), 1298 (s), 1271 (m), 1213 (w), 1143 (vs), 1110 (w), 1085 (w), 1064 (w), 1030 (w),

1005 (w), 966 (m), 891 (w), 859 (m), 842 (w), 745 (m), 697 (s), 580 (w), 542 (w), 520 (w), 494 (w), 467 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 314 (50), 299 (6), 271 (3), 257 (10), 229 (10), 214 (10), 186 (37), 171 (7), 153 (8), 131 (15), 117 (12), 104 (100), 91 (26), 84 (31); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{BO}_2^+$: 314.2421; gefunden: 314.2416; $R_f = 0.35$ (Petrol-ether/Essigsäureethylester - 50/1).

9.7.31 Synthese von (Z)-2-(1-Cyclopropyl-5-phenylpent-2-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 128a und (Z)-2-(1-Cyclopropyl-5-phenylpent-2-en-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 128b



Methode A (HBpin als Borquelle):

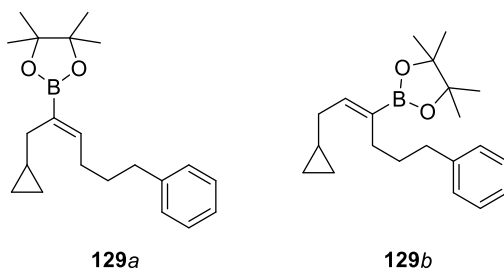
Nach AAV4 wurden Alkin **80** (92.1 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μl , 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75$ mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **128** in einer Ausbeute von 125.5 mg (0.40 mmol, 80%) als gelbes Öl in einem nicht auftrennbaren Regioisomerengemisch von **128a/128b**-52/48 isoliert.

Analytikdaten für das Regioisomerengemisch aus 128a/128b nach Methode A:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.33\text{-}7.13$ (m, 9.8 H, a und b), 6.38-6.31 (m, 1.8 H, a und b), 2.72-2.68 (m, 2 H), 2.65-2.61 (m, 2 H), 2.49-2.38 (m, 4 H), 2.04 (d, $J = 6.8$ Hz, 2 H, a), 1.93 (t, $J = 6.9$ Hz, 1.8 H, b), 1.25 (2 x s, 22.7 H, a und b), 0.76-0.67 (m, 1 H, a), 0.66-0.59 (m, 0.9 H, b), 0.43-0.39 (m, 1.9 H, b), 0.36-0.31 (m, 2 H, a), 0.11-0.08 (m, 2 H, a), 0.05-0.01 (m, 1.8 H, a) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 145.9, 145.0, 143.1, 142.6, 129.0, 128.7, 128.7, 128.5, 126.2, 125.9, 83.50, 83.47, 36.7, 36.0, 33.5, 33.1, 31.09, 31.07, 25.02, 24.98, 11.7, 10.8, 4.5, 4.4$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3076$ (w), 3025 (w), 2977 (m), 2928 (w), 2860 (w), 1628 (m), 1603 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1408 (m), 1377 (s), 1345 (s), 1301 (s), 1271 (m), 1238 (w), 1214 (w), 1143 (vs), 1111 (m), 1028 (m), 1015 (m), 964 (m), 906 (w), 859 (m), 823 (w), 796 (w), 747 (m), 721 (w), 696 (s), 672 (m), 637 (w), 579 (w), 542 (w), 520 (w), 483 (w) cm^{-1} ; **MS**

(ESI): m/z (%): 335 (8), 301 (100), 279 (48), 201 (6); **HRMS** (ESI): berechnet für $C_{20}H_{29}BO_2Na^+$: 335.2156; gefunden: 335.2134; $R_f = 0.33$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 50/1).

9.7.32 Synthese von (**Z**)-2-(1-Cyclopropyl-6-phenylhex-2-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **129a** und (**Z**)-2-(1-Cyclopropyl-6-phenylhex-2-en-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **129b**



Methode A (HBpin als Borquelle):

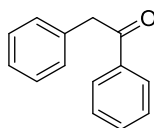
Nach AAV4 wurden Alkin **81** (92.2 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), $FeH(CO)(NO)(PPh_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μ l, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75$ mol/l) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Vinylboronat **129** in einer Ausbeute von 130.4 mg (0.40 mmol, 80%) als gelbes Öl in einem nicht auftrennbaren Regioisomerengemisch von **129a/129b**-51/49 isoliert.

Analytikdaten für das Regioisomerengemisch nach Methode A:

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.20$ -7.15 (m, 4 H), 7.11-7.05 (m, 6 H), 6.29 (t, $J = 7.0$ Hz, 1 H), 6.22 (t, $J = 7.1$ Hz, 1 H), 2.57-2.49 (m, 4 H), 2.13-2.05 (m, 4 H), 1.95-1.91 (m, 4 H), 1.68-1.61 (m, 2 H), 1.60-1.53 (m, 2 H), 1.17 (2 x s, 24 H), 0.70-0.59 (m, 2 H), 0.38-0.34 (m, 2 H), 0.28-0.23 (m, 2 H), 0.04-0.00 (m, 4 H) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 145.8$, 145.5, 143.4, 143.0, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 126.0, 125.9, 83.44, 83.43, 36.2, 36.0, 33.6, 33.1, 32.3, 31.5, 28.8, 28.7, 25.0, 11.7, 10.9, 4.5, 4.4 ppm; $R_f = 0.33$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 50/1).

9.8 Folgetransformationen der Katalyseprodukte und Vergleichsexperimente

9.8.1 Synthese von 1,2-Diphenylethan-1-on **132**



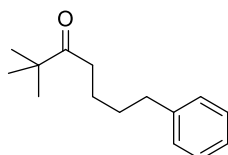
132

Das Vinylboronat **11** (50.0 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq.) wurde in wasserfreiem Tetrahydrofuran (1.0 ml, $c = 0.16$ mol/l) gelöst. Bei Raumtemperatur wurde verdünnte Natronlauge (1.6 ml, 2 N, 0.30 mmol, 2.0 Äq.) sowie eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung (34 μ l, 30%, 0.30 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt und anschließend mit demineralisiertem Wasser (5 ml) verdünnt. Es wurde mit Diethylether extrahiert (3 x 10 ml) und die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter Natronlauge (1 N, 10 ml) und einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (10 ml) gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Keton **132** in einer Ausbeute von 24.7 mg (0.13 mmol, 79%) als farbloser Feststoff erhalten.

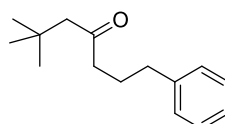
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.02$ - 8.00 (m, 2 H), 7.57 - 7.52 (m, 1 H), 7.49 - 7.44 (m, 2 H), 7.35 - 7.31 (m, 2 H), 7.28 - 7.25 (m, 3 H), 4.29 (s, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 197.8$, 136.8 , 134.7 , 133.3 , 129.6 , 128.8 , 128.79 , 128.76 , 127.0 , 45.7 ppm; **IR** (in Substanz) $\nu = 3059$ (w), 3027 (w), 2903 (w), 1738 (w), 1682 (s), 1593 (m), 1578 (m), 1496 (m), 1448 (m), 1411 (w), 1335 (m), 1214 (m), 1197 (m), 1076 (m), 1025 (m), 989 (m), 922 (m), 839 (w), 794 (w), 751 (s), 727 (s), 698 (s), 662 (s), 643 (m), 618 (w), 566 (s), 481 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 196 (9), 105 (100), 91 (7), 77 (25); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₄H₁₂O⁺: 196.0888; gefunden: 196.0893; **R_f** = 0.26 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[190]

9.8.2 Synthese von 2,2-Dimethyl-7-phenylheptan-3-on **133a** und 6,6-Dimethyl-1-phenylheptan-4-on **133b**



133a



133b

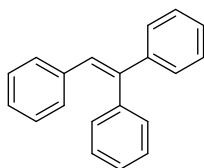
Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Die Vinylboronate **126a** und **126b** (243.8 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äq., als Regioisomerengemisch)

wurden in Tetrahydrofuran (4.5 ml, $c = 0.16$ mol/l) gelöst. Bei Raumtemperatur wurde mit verdünnter Natronlauge (2 N, 0.74 ml, 1.49 mmol, 2.0 Äq.) und wässriger Wasserstoffperoxidlösung (30%, 0.15 ml, 1.49 mmol, 2.0 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16.5 Stunden gerührt und anschließend mit demineralisiertem Wasser (23 ml) verdünnt. Nach Extraktion mit Diethylether (3 x 45 ml) wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) in einer Ausbeute von 141.1 mg (0.65 mmol, 87%) als farbloses Öl in einem Regioisomerenverhältnis von **133a**/**133b**-33/67 erhalten. Die Regioisomere ließen sich nicht per HPLC trennen.

Analytikdaten des Gemisches aus **133a** und **133b**:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.31$ -7.25 (m, 3 H, *a* und *b*), 7.21-7.16 (m, 4.4 H, *a* und *b*), 2.64-2.59 (m, 3 H, *a* und *b*), 2.52-2.47 (m, 1 H, *b*), 2.39 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H, *a*), 2.27 (s, 2 H, *a*), 1.89 (quint, $J = 7.5$ Hz, 2 H, *a*), 1.63-1.58 (m, 3 H, *b*), 1.12 (4.4 H, *b*), 1.00 (s, 9 H, *a*) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 216.0$, 210.8, 142.5, 141.9, 128.6, 128.53, 128.49, 128.42, 126.0, 125.8, 55.1, 44.3, 44.2, 36.4, 36.1, 35.2, 31.3, 31.1, 29.9, 26.6, 25.2, 23.8 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3086$ (w), 3063 (w), 3027 (w), 2952 (m), 2866 (w), 1705 (s), 1604 (w), 1496 (w), 1477 (w), 1454 (m), 1408 (w), 1393 (w), 1364 (m), 1234 (w), 1178 (w), 1093 (m), 1074 (w), 1029 (w), 1008 (w), 910 (w), 745 (m), 698u (vs), 585 (w), 565 (w), 492 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 218 (34), 203 (6), 161 (37), 147 (33), 117 (19), 104 (100), 99 (10), 91 (57), 77 (3), 65 (6), 57 (66), 41 (11); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₅H₂₂O⁺: 218.1671; gefunden: 218.1669; $R_f = 0.34$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

9.8.3 Synthese von Ethen-1,1,2-triyltribenzol **134**



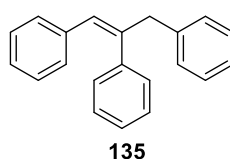
134

In einem 10 ml-Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurden Pd(PPh₃)₄ (28.9 mg, 0.03 mmol, 5 mol%), Kaliumcarbonat (124.4 mg, 0.90 mmol, 1.8 Äq.) und das Vinylboronat **11** (153.1 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Toluol (0.67 ml, $c = 0.75$ mol/l) suspendiert und mit Iodbenzol (70 μ l, 0.63 mmol, 1.25 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 80 °C erhitzt und für 19 Stunden gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, über Kieselgel filtriert (Glasfritte, Eluent: Diethylether) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether) und das Produkt wurde in einer Ausbeute von 38.0 mg (0.15 mmol, 30%) als farbloses Öl zusammen mit 88.9 mg des Edukts **11** (0.29 mmol, 58%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.39-7.28 (m, 8 H), 7.23-7.21 (m, 2 H), 7.17-7.12 (m, 3 H), 7.07-7.04 (m, 2 H), 7.02 (s, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 143.8, 143.1, 140.9, 137.9, 130.7, 129.9, 129.1, 128.6, 128.5, 128.3, 127.93, 127.90, 127.8, 127.1 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3077 (w), 3054 (w), 3021 (w), 1949 (w), 1885 (w), 1807 (w), 1754 (w), 1598 (w), 1491 (m), 1444 (m), 1369 (w), 1182 (w), 1156 (w), 1075 (w), 1030 (w), 946 (w), 918 (w), 874 (w), 776 (m), 760 (s), 724 (m), 693 (vs), 588 (m), 549 (w), 512 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 256 (100), 239 (8), 178 (14), 165 (7), 126 (4); **R_f** = 0.50 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[191]

9.8.4 Synthese von (Z)-Prop-1-en-1,2,3-triyltribenzol 135

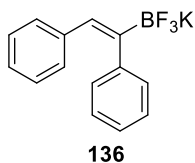


In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Argon-T-Stück wurden Vinylboronat **11** (183.2 mg, 0.60 mmol, 1.0 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (34.6 mg, 0.03 mmol, 5 mol%), Caesiumcarbonat (1.17 g, 3.60 mmol, 6.0 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (9.6 ml, *c* = 0.06 mol/l) vorgelegt. Nach Versetzen mit demineralisiertem Wasser (0.43 ml) und Benzylbromid (71 μ l, 0.60 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch auf 60 °C erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Kieselgel filtriert (Glasfritte). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 137.4 mg (0.51 mmol, 85%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.35-7.18 (m, 8 H), 7.14-7.06 (m, 5 H), 6.98-6.96 (m, 2 H), 6.53 (s, 1 H), 3.83 (s, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 142.7, 141.4, 139.7, 137.8, 129.6, 129.5, 129.1, 128.8, 128.6, 128.5, 128.2, 127.3, 126.7, 126.6, 47.2 ppm; **IR** (in Substanz) ν = 3077 (w), 3056 (w), 3019 (w), 2961 (w), 2926 (w), 2901 (w), 1948 (w), 1881 (w), 1806 (w), 1679 (w), 1639 (w), 1599 (w), 1574 (w), 1499 (m), 1452 (w), 1443 (m), 1431 (w), 1389 (w), 1331 (w), 1279 (w), 1203 (w), 1177 (w), 1154 (w), 1071 (w), 1052 (w), 1027 (m), 1001 (w), 941 (w), 921 (m), 877 (w), 854 (w), 809 (w), 772 (m), 753 (s), 727 (m), 692 (vs), 665 (m), 633 (w), 613 (w), 556 (w), 541 (m), 507 (m), 487 (m), 478 (m), 415 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 270 (100), 255 (7), 192 (42), 178 (47), 167 (9), 152 (5), 115 (7), 91 (9), 77 (3); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₁H₁₈⁺: 270.1409; gefunden: 270.1406; **R_f** = 0.39 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[192]

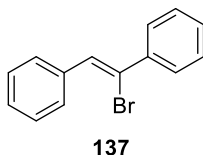
9.8.5 Synthese von Kalium-(Z)-(1,2-diphenylvinyl)trifluor- λ 4-borat 136



Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Eine Lösung aus Vinylboronat **11** (61.2 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) in Acetonitril (0.61 ml, $c = 0.33$ mol/l) wurde mit Kaliumhydrogendifluorid (46.9 mg, 0.6 mmol, 3.0 Äq.) und demineralisiertem Wasser (0.18 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 8.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Aceton (3 ml) aufgenommen, filtriert (Filterpapier) und das Filtrat zur Trockne eingeeengt. Der so erhaltene Feststoff wurde in Aceton (2 ml) gelöst und das Produkt wurde durch Versetzen mit einer Mischung aus Diethylether/*n*-Pentan – 1/5 (10 ml) ausgefällt. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels, Waschen mit *n*-Pentan (2 x 2 ml) und Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 29.8 mg (0.1 mmol, 52%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Methanol- d_4) $\delta = 7.18\text{-}7.10$ (m, 4 H), 7.07-7.03 (m, 1 H), 7.00-6.89 (m, 5 H), 6.74 (s, 1 H) ppm; **$^{11}\text{B-NMR}$** (128 MHz, Methanol- d_4) $\delta = 3.0$ ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, Methanol- d_4) $\delta = 147.0, 141.0, 130.6, 130.3, 129.4, 128.6, 128.4, 126.2, 125.4$ ppm; **$^{19}\text{F-NMR}$** (376 MHz, Methanol- d_4) $\delta = -145.3, -145.4$ ppm; **IR** (in Methanol- d_4) $\nu = 3078$ (w), 3021 (w), 1621 (w), 1595 (w), 1572 (w), 1489 (m), 1446 (w), 1198 (m), 1123 (m), 1100 (s), 1072 (s), 979 (s), 949 (vs), 889 (m), 877 (s), 800 (w), 770 (m), 756 (m), 718 (m), 705 (m), 690 (s), 633 (w), 571 (m), 551 (m), 513 (w), 476 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI(-)): m/z (%): 247 (100); **HRMS** (ESI(-)): berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BF}_3$: 247.0903; gefunden: 247.0900.

9.8.6 Synthese von (Z)-(1-Bromethen-1,2-diyl)dibenzol 137



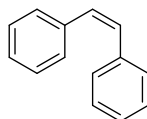
Eine Lösung aus Vinylboronat **11** (91.9 mg, 0.3 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Dichlormethan (0.6 ml, $c = 0.05$ mol/l) wurde auf -41 °C gekühlt (Flüssigstickstoff/Acetonitril-Kältebad) und bei dieser Temperatur mit elementarem Brom (31 μl , 0.6 mmol, 2.0 Äq.) versetzt. Nach 90-minütigem Rühren bei -41 °C wurde eine Lösung aus Natriummethanolat (32.4 mg, 0.6 mmol, 2.0 Äq.) in wasserfreiem Methanol (0.12 ml) zugegeben und für weitere 40 Minuten bei -41 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von demineralisiertem Wasser abgebrochen (15 ml) und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde

mit Dichlormethan extrahiert (2 x 15 ml), die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 51.7 mg (0.2 mmol, 67%) erhalten, (*Z*)/(*E*)-79/21.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.73-7.69 (m, 2 H, (*Z*)-Isomer), 7.67-7.63 (m, 2 H, (*Z*)-Isomer), 7.43-7.29 (m, 7 H, (*Z*) und (*E*)-Isomer), 7.22 (s, 1 H, (*Z*)-Isomer), 7.17 (s, 0.2 H, (*E*)-Isomer), 7.14-7.11 (m, 0.7 H, (*E*)-Isomer), 6.99-6.94 (m, 0.5 H, (*E*)-Isomer) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 141.2, 139.6, 136.4, 136.1, 133.1, 131.7, 130.1, 129.4, 128.94, 128.88, 128.79, 128.77, 128.5, 128.3, 128.2, 128.0, 127.6, 124.2, 123.5 ppm (durch zufällige magnetische Äquivalenz fehlt ein Kohlenstoffsignal); **IR** (in CDCl₃) ν = 3055 (w), 3023 (w), 2925 (w), 1947 (w), 1887 (w), 1802 (w), 1618 (w), 1598 (w), 1576 (w), 1494 (m), 1444 (m), 1312 (w), 1235 (w), 1183 (w), 1104 (w), 1075 (w), 1030 (w), 1000 (w), 926 (m), 892 (m), 859 (w), 757 (s), 690 (vs), 650 (w), 629 (w), 589 (m), 565 (w), 553 (w), 506 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 258 (37), 179 (100), 152 (17), 102 (8), 89 (11), 76 (14); **R_f** = 0.48 ((*E*)-Isomer)/0.42 ((*Z*)-Isomer) (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[193]

9.8.7 Synthese von (*Z*)-1,2-Diphenylethen 4



4

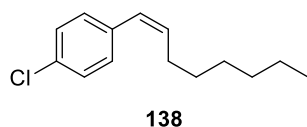
Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Das Vinylboronat **11** (61.2 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.), Silber(I)-nitrat (2.0 mg, 0.012 mmol, 6 mol%) und Triethylamin (28 μ l, 0.20 mmol, 1.0 Äq.) wurden in einem 10 ml-Schlenkrohr mit Normschliff vorgelegt. Nach der Zugabe von Ethanol (0.5 ml) und demineralisiertem Wasser (0.5 ml, $c_{\text{total}} = 0.20$ mol/l) wurde das Reaktionsgemisch für 25 Minuten auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (10 ml) abgebrochen. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 10 ml), die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 28.9 mg (0.16 mmol, 80%) als farbloses Öl erhalten, (*E*)/(*Z*)-7/93.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.53-7.50 (m, 0.3 H, *trans*-Isomer), 7.38-7.32 (m, 0.4 H, *trans*-Isomer), 7.28-7.14 (m, 10 H, *cis*-Isomer), 7.11 (s, 0.2 H, *trans*-Isomer), 6.60 (s, 2 H, *cis*-

Isomer) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 137.4, 130.4, 129.0, 128.3, 127.2 ppm; **IR** (in CDCl_3) ν = 3079 (w), 3055 (w), 3023 (w), 1948 (w), 1892 (w), 1806 (w), 1750 (w), 1694 (w), 1600 (w), 1575 (w), 1494 (m), 1445 (m), 1407 (w), 1323 (w), 1180 (w), 1156 (w), 1073 (w), 1028 (w), 962 (w), 924 (m), 862 (w), 779 (s), 732 (w), 694 (vs), 560 (w), 526 (w), 502 (w), 444 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 180 (94), 179 (100), 165 (54), 139 (8), 115 (8), 102 (14), 89 (8), 77 (14); R_f = 0.43 (*cis*-Isomer)/0.33 (*trans*-Isomer) (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[194]

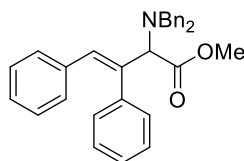
9.8.8 Synthese von (*Z*)-1-Chlor-4-(oct-1-en-1-yl)benzol 138



Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. In einem 10 ml-Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurden Silber(I)-nitrat (2.5 mg, 0.015 mmol, 6 mol%) und Triethylamin (35 μl , 0.25 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt. Das Vinylboronat **111** (87.2 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äq., als Regioisomerengemisch nach Methode A), Ethanol (0.63 ml) sowie demineralisiertes Wasser (0.63 ml, $c_{\text{total}} = 0.20$ mol/l) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (15 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 15 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 28.6 mg (0.13 mmol, 51%) als farbloses Öl erhalten; (*E*)/(*Z*)-8/92.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.34-7.27 (m, 2 H), 7.25-7.20 (m, 2 H), 6.36 (dt, J = 11.7 Hz, 1.6 Hz, 1 H), 5.71 (dt, J = 11.7 Hz, 7.3 Hz, 1 H), 2.30 (qd, J = 7.3 Hz, 1.8 Hz, 2 H), 1.50-1.40 (m, 2 H), 1.37-1.25 (m, 6 H), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 136.8, 134.5, 132.3, 130.5, 128.6, 127.8, 32.1, 30.3, 29.4, 29.0, 23.0, 14.3 ppm; **IR** (in CD_2Cl_2) ν = 3010 (w), 2956 (m), 2924 (s), 2854 (m), 1897 (w), 1593 (w), 1490 (s), 1466 (m), 1393 (w), 1378 (w), 1178 (w), 1091 (s), 1014 (m), 964 (w), 840 (vs), 794 (m), 725 (w), 632 (w), 572 (w), 523 (w), 480 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 222 (39), 151 (71), 138 (100), 125 (17), 115 (40), 103 (5); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Cl}^+$: 222.1175; gefunden: 222.1175; R_f = 0.77 (Petrolether).

9.8.9 Synthese von Methyl-(E)-(dibenzylamino)-3,4-diphenylbut-3-enoat 139

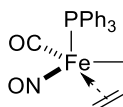


139

Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. In einem 10 ml-Schlenkrohr mit Normschliff wurde das Vinylboronat **11** (91.9 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äq.) in Hexafluor*iso*-propanol (0.5 ml, $c = 0.60$ mol/l) gelöst. Nach der Zugabe von Glyoxylsäuremonohydrat (44.2 mg, 0.48 mmol, 1.6 Äq.) und Dibenzylamin (92 μ l, 0.48 mmol, 1.6 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt und für 12 Tage gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Gemisch in einen 100 ml-Rundkolben überführt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Kolben mit dem Rohprodukt wurde evakuiert (per Septum, 2 x 10 Minuten, Rückbelüften mit Stickstoff). Nach Lösen in einem Dichlormethan-Methanol-Gemisch (3 ml, $c = 0.10$ mol/l, 2/1-v/v) wurde eine TMS-Diazomethanlösung (0.3 ml, 2 M in Et₂O, 2.0 Äq.) bei Raumtemperatur tropfenweise zugegeben. Nach einstündigem Rühren wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 94.7 mg (0.21 mmol, 71%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7.34$ - 7.25 (m, 3 H), 7.23 - 7.16 (m, 6 H), 7.08 - 7.01 (9 H), 6.95 - 6.93 (m, 2 H), 6.60 (s, 1 H), 4.52 (d, $J = 1.1$ Hz, 1 H), 4.03 (d, $J = 14.2$ Hz, 2 H), 3.77 (s, 3 H), 3.68 (d, $J = 14.2$ Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 172.5$, 140.0, 139.3, 139.0, 137.0, 130.1, 130.0, 129.9, 129.1, 128.7, 128.5, 128.2, 127.8, 127.3, 127.2, 68.6, 54.6, 51.6 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) $\nu = 3058$ (w), 3025 (w), 2948 (w), 2842 (w), 1948 (w), 1881 (w), 1808 (w), 1734 (s), 1560 (w), 1494 (m), 1451 (m), 1353 (w), 1310 (w), 1285 (w), 1237 (w), 1193 (m), 1132 (m), 1073 (w), 1055 (w), 1028 (w), 1000 (w), 965 (w), 927 (w), 849 (w), 820 (w), 780 (w), 741 (m), 696 (vs), 607 (w), 537 (w), 497 (w), 457 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 470 (11), 393 (5), 251 (16), 191 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₃₁H₂₉NO₂Na⁺: 470.2090; gefunden: 470.2052; **R_f** = 0.41 (Petrolether/Essigsäureethylester - 20/1).

9.8.10 Synthese von Fe(CO)(NO)(η^3 -propenyl)(PPh₃) 142

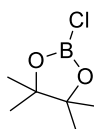


142

Die Synthese wurde anhand einer abgewandelten literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.^[101] Zu einer Lösung aus $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (500 mg, 0.78 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (5 ml, $c = 0.16 \text{ mol/l}$) wird bei Raumtemperatur eine Lithiumtriethylborhydridlösung (1.02 ml, 1.02 mmol, 1.3 Äq., 1 M in THF) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 °C erwärmt und für 2 Stunden gerührt. Es wurde Allylbromid (108 μl , 1.25 mmol, 1.6 Äq., frisch destilliert) zugegeben, für 5 Minuten gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (Etherbrücke). Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie an Aluminiumoxid neutral (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1, an Luft) aufgereinigt. Es wurde bis annähernd zur Trockne eingeeengt und mit Methanol (15 ml) versetzt. Nach Kristallisation für 22 Stunden bei -18 °C wurde der ausgefallene Feststoff filtriert und mit kaltem Methanol gewaschen (3 x 5 ml, 0 °C). Die Titelverbindung wurde in einer Ausbeute von 86.9 mg (0.21 mmol, 27%) als rote Kristalle erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.49\text{-}7.38$ (m, 15 H), 3.87-3.72 (m, 1 H), 3.66 (dd, $J = 6.3 \text{ Hz}$, 2.9 Hz, 1 H), 3.04-2.88 (m, 3 H) ppm; **³¹P-NMR** (121 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 72.6$ ppm; **IR** (in CD_2Cl_2) $\nu = 3060$ (w), 1928 (vs), 1685 (vs), 1480 (w), 1435 (m), 1094 (w), 745 (w), 694 (m), 582 (w), 523 (m) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 417 (0.2), 389 (2), 359 (9), 348 (6), 317 (10), 277 (100), 262 (29), 239 (11), 201 (11), 183 (32), 152 (7), 108 (6), 77 (8); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{FeNO}_2\text{P}^+$: 417.0581; gefunden: 417.0579; $R_f = 0.26$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

9.8.11 Synthese von 2-Chlor-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **143**



143

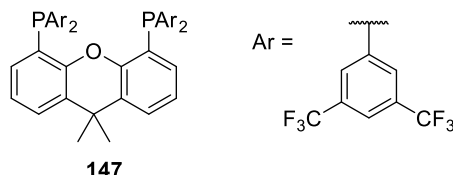
Die Verbindung wurde anhand einer literaturbekannten Vorschrift dargestellt.^[102] Pinacol (3.37 g, 28.5 mmol, 1.00 Äq.) wurden in wasserfreiem *n*-Pentan (100 ml, $c = 0.29 \text{ mol/l}$) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde Bortrichlorid (30 ml, 30.0 mmol, 1.05 Äq., 1 M in Hexan) über 50 Minuten hinweg tropfenweise zugegeben. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für eine Stunde gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde destillativ aufgereinigt (Membranpumpenvakuum, p ca. 10 mbar, $T_{\text{Kopf}} = 55 \text{ °C}$). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.41 g (8.69 mmol, 31%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 1.23$ (s, 12 H) ppm; **¹¹B-NMR** (128 MHz, CDCl_3) $\delta = 27.7$ ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 86.3, 24.6$ ppm; **IR** (in Substanz) $\nu = 2981$ (w), 1473 (w), 1435 (m), 1374 (m), 1346 (s), 1319 (m), 1303 (m), 1281 (m), 1251 (s), 1226 (s), 1168

(m), 1134 (vs), 1032 (m), 998 (w), 964 (w), 853 (m), 821 (s), 669 (m), 637 (w), 617 (m), 576 (w), 520 (w), 498 (w), 451 (w), 425 (w) cm^{-1} .

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[195]

9.8.12 Synthese von $\text{CF}_3\text{Ar-Xan}$ 147

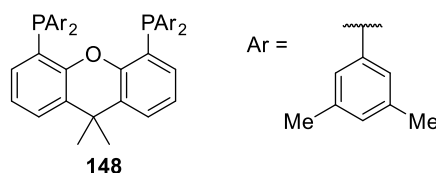


Der Ligand wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift dargestellt.^[51] Eine Lösung aus 9,9-Dimethylxanthen (159.9 mg, 0.73 mmol, 1.0 Äq.) und TMEDA (0.28 ml, 1.83 mmol, 2.5 Äq.) in wasserfreiem Diethylether (2.4 ml, $c = 0.30 \text{ mol/l}$) wurde auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde eine *n*-Butyllithiumlösung (0.73 ml, 1.83 mmol, 2.5 Äq., 2.5 M in Hexan) tropfenweise zugegeben. Das rote Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden gerührt wobei langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde (Auftauen des Eisbads). Im Anschluss wurde auf -84°C gekühlt (Essigsäureethylester/Flüssigstickstoff-Kältebad) und eine Lösung aus *Bis*(3,5-di(trifluormethyl)phenyl)chlorphosphan (1.00 g, 2.04 mmol, 2.8 Äq.) in wasserfreiem Diethylether (3.0 ml) wurde tropfenweise zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch für 24 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in Dichlormethan (4.0 ml) aufgenommen. Nach Waschen mit demineralisiertem Wasser (3 x 4.0 ml) wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) und HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1) aufgereinigt. Die Titelverbindung wurde in einer Ausbeute von 551.9 mg (0.49 mmol, 67%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.88$ (s, 4 H), 7.61 (s, 8 H), 7.57 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2 H), 7.12 (t, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2 H), 6.40 (dd, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1.7 Hz, 2 H), 1.67 (s, 6 H) ppm; **$^{19}\text{F-NMR}$** (376 MHz, CDCl_3) $\delta = -63.1$ ppm; **$^{31}\text{P-NMR}$** (162 MHz, CDCl_3) $\delta = -14.5$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2978$ (m), 2919 (m), 2850 (m), 1647 (w), 1446 (w), 1371 (s), 1323 (s), 1259 (m), 1214 (w), 1144 (vs), 1010 (m), 1080 (m), 1009 (m), 911 (m), 894 (m), 869 (w), 847 (m), 680 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 1122 (100), 1107 (77), 631 (6), 561 (14), 412 (8); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{24}\text{F}_{24}\text{OP}_2$: 1122.0919; gefunden: 1122.0930; $R_f = 0.32$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 90/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[51]

9.8.13 Preparation of MeAr-Xan 148

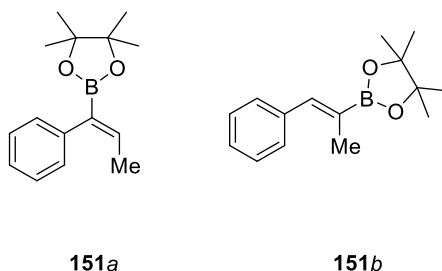


Der Ligand wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift dargestellt.^[51] Eine Lösung aus 9,9-Dimethylxanthen (282.6 mg, 1.29 mmol, 1.0 Äq.) und TMEDA (0.49 ml, 3.23 mmol, 2.5 Äq.) in wasserfreiem Diethylether (4.3 ml, $c = 0.30$ mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde eine *n*-Butyllithiumlösung (1.29 ml, 3.23 mmol, 2.5 Äq., 2.5 M in Hexan) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 Stunden gerührt, wobei langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde (Auftauen des Eisbads). Nach Kühlen auf -84 °C (Essigsäureethylester/Flüssigstickstoff-Kältebad) wurde eine Lösung aus *Bis*(3,5-dimethylphenyl)chlorphosphan (1.00 g, 3.61 mmol, 2.8 Äq.) in wasserfreiem Diethylether (5.3 ml) tropfenweise zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch für 29.5 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt wurde in Dichlormethan (7.0 ml) aufgenommen. Es wurde mit demineralisiertem Wasser gewaschen (3 x 7.0 ml) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan – 10/1 bis 7/1 bis 3/1) und HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 53.4 mg (0.08 mmol, 6%) als farbloser, schaumiger Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.39$ (dd, $J = 7.7$ Hz, 1.0 Hz, 2 H), 6.97 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 6.85 (s, 4 H), 6.80 (t, $J = 3.2$ Hz, 8 H), 6.58-6.56 (m, 2 H), 2.18 (s, 24 H), 1.65 (s, 6 H) ppm; **³¹P-NMR** (162 MHz, CDCl₃) $\delta = -17.2$ ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3022$ (w), 2979 (w), 2917 (w), 2858 (w), 1599 (w), 1582 (w), 1563 (w), 1461 (w), 1433 (w), 1401 (vs), 1283 (w), 1237 (m), 1198 (w), 1146 (w), 1126 (w), 1068 (w), 1037 (w), 994 (w), 908 (m), 882 (w), 846 (m), 787 (w), 731 (m), 692 (m), 642 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 691 (100), 467 (19), 381 (15); **HRMS** (ESI): berechnet für C₄₇H₄₉OP₂⁺: 691.3253; gefunden: 691.3254; **R_f** = 0.48 (Petrolether/Dichlormethan – 3/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[51]

9.8.14 Synthese von (Z)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-phenylprop-1-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan 151a und (Z)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-phenylprop-1-en-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan 151b



Methode A (HBpin als Borquelle):

Nach AAV4 wurden 1-Phenyl-1-propin **149** (62 μ l, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) und Pinacolboran (160 μ l, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) für 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Vinylboronat **151** in einer Ausbeute von 106.0 mg (0.43 mmol, 87%) als farbloses Öl in einem Regioisomerenverhältnis von **151a/151b**-76/24 isoliert.

Methode B (B₂pin₂ als Borquelle):

Nach AAV5 wurden 1-Phenyl-1-propin **149** (62 μ l, 0.5 mmol, 1.0 Äq.), FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (0.75 ml der Stammlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran, 0.5 mol%), Natriummethanolat (0.25 ml der Stammlösung in wasserfreiem Methanol) und B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) für 9 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Vinylboronat **151** in einer Ausbeute von 64.0 mg (0.26 mmol, 52%) als farbloses Öl in einem Regioisomerenverhältnis von **151a/151b**-11/89 isoliert. Die Regioisomere wurden auf der HPLC getrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/0 bis 100/1).

Analytikdaten für 151a:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.34-7.30 (m, 2 H), 7.22-7.14 (m, 3 H), 6.72 (q, J = 7.0 Hz, 1 H), 1.77 (d, J = 7.0 Hz, 3 H), 1.27 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 142.8, 140.0, 129.2, 127.9, 126.0, 83.6, 24.9, 16.1 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2977 (m), 2932 (w), 1618 (w), 1600 (w), 1494 (m), 1469 (w), 1439 (w), 1407 (m), 1386 (s), 1370 (m), 1334 (s), 1304 (s), 1271 (m), 1214 (w), 1192 (m), 1144 (vs), 1104 (w), 1074 (w), 1032 (w), 1007 (m), 985 (m), 958 (w), 920 (w), 855 (s), 833 (w), 778 (w), 758 (m), 699 (s), 675 (m), 620 (w), 579 (w), 552

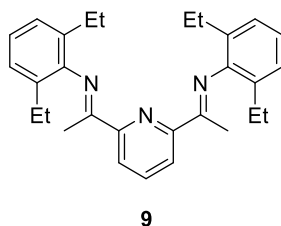
(w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 267 (40), 245 (12), 225 (4), 201 (6), 189 (11), 177 (17), 159 (10), 145 (100), 133 (15), 117 (29), 101 (14); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BO}_2\text{Na}^+$: 267.1530; gefunden: 267.1527; $R_f = 0.46$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Analytikdaten für 151b:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.40\text{-}7.32$ (m, 4 H), 7.27-7.21 (m, 1 H), 7.18 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 1.95 (d, $J = 1.7$ Hz, 3 H), 1.29 (s, 12 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 142.5$, 138.1, 129.6, 128.2, 126.2, 83.7, 25.0, 16.1 ppm; **IR** (in CD_2Cl_2) $\nu = 2978$ (m), 2928 (w), 2861 (w), 1617 (w), 1574 (w), 1491 (w), 1448 (w), 1405 (m), 1367 (vs), 1346 (s), 1311 (s), 1271 (m), 1208 (w), 1146 (s), 1105 (s), 1031 (w), 984 (w), 960 (w), 924 (w), 865 (m), 838 (w), 752 (m), 699 (m), 668 (m), 522 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 267 (12), 240(2), 227 (4), 217 (9), 145 (16), 131 (9), 117 (100), 101 (2); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BO}_2\text{Na}^+$: 267.1530; gefunden: 267.1530; $R_f = 0.46$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[51]

9.8.15 Synthese von (1*E*,1'*E*)-1,1'-(Pyridine-2,6-diyl)bis(*N*-(2,6-diethylphenyl)ethan-1-imin) 9



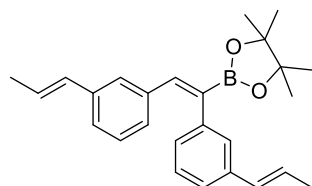
Die Synthese wurde anhand einer literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.^[44b)] Eine Suspension aus 2,6-Diacetylpyridin (1.14 g, 7.00 mmol, 1.0 Äq.) und *para*-Toluolsulfonsäuremonohydrat (80.0 mg, 0.42 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Toluol (32 ml, $c = 0.22$ mol/l) wurde mit 2,6-Diethylanilin (2.5 ml, 15.40 mmol, 2.2 Äq.) versetzt. Es wurde zum Rückfluss erhitzt und das Reaktionsgemisch unter Dean-Stark-Bedingungen für 17 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Dichlormethan (12 ml) umkristallisiert (nach Abkühlen auf Raumtemperatur noch für 2 Stunden bei -18 °C kristallisiert). Nach dem Abfiltrieren des Produkts und Einengen der Mutterlauge wurde der Rückstand nochmals umkristallisiert; Filtration und Trocknung im Vakuum ergab 2.21 g (5.20 mmol, 74%) an Ligand 9 als hellgelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.50$ (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.93 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.13 (d, $J = 7.5$ Hz, 4 H), 7.05 (dd, $J = 8.3$ Hz, 6.7 Hz, 2 H), 2.49-2.32 (m, 8 H), 2.26 (s, 6 H), 1.16 (t, $J = 7.5$ Hz, 12 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 167.3$, 155.2, 147.7, 137.1, 131.4, 126.1,

123.6, 122.5, 24.8, 17.0, 13.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3070 (w), 2970 (s), 2931 (m), 2873 (m), 1699 (w), 1644 (vs), 1569 (m), 1454 (s), 1407 (w), 1366 (vs), 1323 (m), 1301 (w), 1245 (m), 1199 (m), 1150 (w), 1122 (m), 1102 (m), 1077 (m), 994 (w), 966 (w), 909 (w), 877 (m), 826 (m), 769 (s), 736 (w), 685 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 448 (74), 426 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₉H₃₆N₃: 426.2904; gefunden: 426.2903.

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[44b)]

9.8.16 Synthese von 2-((Z)-1,2-Bis(3-((E)-prop-1-en-1-yl)phenyl)vinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 154



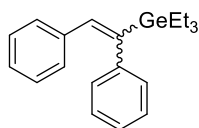
154

In einem 10 ml-Schlenkrohr wurden Dieisennonacarbonyl (4.5 mg, 0.01 mmol, 2.5 mol%), Pinacolboran (91 μ l, 0.63 mmol, 1.25 Äq.) und das Diallylalkin **62** (129.2 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt. Nach der Zugabe von wasserfreiem Toluol (0.51 ml, c = 0.98 mol/l) wurde das Reaktionsgemisch auf 100 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über Kieselgel filtriert (Glasfritte, Eluent: Diethylether), das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 164.0 mg (0.42 mmol, 85%) als orangefarbenes Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.34 (s, 1 H), 7.24-7.23 (m, 2 H), 7.14-7.09 (m, 3 H), 7.06-7.02 (m, 1 H), 6.98-6.95 (m, 1 H), 6.90-6.88 (m, 1 H), 6.38 (dq, J = 15.8 Hz, 1.5 Hz, 1 H), 6.24-6.15 (m, 2 H), 6.04-5.95 (m, 1 H), 1.86 (dd, J = 6.6 Hz, 1.5 Hz, 3 H), 1.81 (dd, J = 6.6 Hz, 1.6 Hz, 3 H), 1.32 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 143.5, 141.6, 138.5, 138.0, 137.5, 131.4, 130.9, 128.9, 128.8, 128.4, 127.8, 127.5, 126.6, 126.4, 126.0, 125.8, 124.1, 84.3, 25.0, 18.6, 18.5 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3019 (w), 2977 (w), 2931 (w), 2913 (w), 2852 (w), 1656 (w), 1595 (w), 1575 (w), 1476 (w), 1372 (m), 1335 (s), 1313 (s), 1269 (m), 1215 (w), 1165 (m), 1141 (vs), 1111 (w), 1013 (w), 995 (w), 961 (s), 924 (w), 903 (w), 853 (m), 813 (w), 772 (m), 719 (w), 686 (m), 669 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 409 (100), 387 (12), 331 (19), 287 (18), 269 (4), 259 (4), 213 (43); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₆H₃₁BO₂Na⁺: 409.2314; gefunden: 409.2314; **R_f** = 0.28 (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1).

9.9 Eisenkatalysierte Hydrogermylierung und Hetero-Diels-Alder-Reaktion

9.9.1 Synthese von (*E*, *Z*)-(1,2-Diphenylvinyl)triethylgerman 155



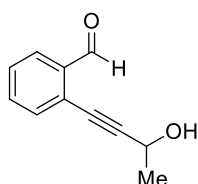
155

In einem 10 ml-Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (9.6 mg, 0.02 mmol, 5 mol%) in wasserfreiem Toluol (0.40 ml, $c = 0.75$ mol/l) gelöst. Bei Raumtemperatur wurden Tolan **10** (53.5 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äq.) und Triethylgerman (72 μl , 0.45 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 22 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel (Glasfritte, Eluent: Diethylether) und Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 96.0 mg (0.28 mmol, 94%) als Isomergemisch (*E*)/(*Z*)-50/50 erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.37\text{-}7.26$ (m, 10 H), 7.23-7.16 (m, 4 H), 7.11-7.06 (m, 3 H), 7.01-6.96 (m, 4 H), 6.68 (s, 1 H), 1.04 (t, $J = 7.8$ Hz, 9 H), 0.90-0.83 (m, 15 H), 0.68-0.61 (m, 6 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 147.8, 147.3, 144.2, 143.7, 140.4, 137.9, 137.0, 129.6, 128.9, 128.7, 128.28, 128.25, 128.19, 127.50, 127.47, 127.4, 127.0, 126.0, 125.8, 9.1, 9.0, 6.6, 4.3$ ppm (durch zufällige magnetische Äquivalenz zweier Kohlenstoffatome fehlt ein Signal); **IR** (in CD_2Cl_2) $\nu = 3055$ (w), 3022 (w), 2949 (m), 2929 (m), 2905 (m), 2870 (m), 1597 (w), 1574 (w), 1491 (w), 1458 (w), 1444 (w), 1426 (w), 1377 (w), 1232 (w), 1072 (w), 1013 (w), 970 (w), 936 (w), 912 (w), 872 (w), 796 (w), 764 (m), 697 (vs), 626 (w), 574 (m), 550 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 340 (6), 311 (100), 283 (11), 253 (6), 178 (17), 151 (15), 133 (10), 105 (11); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Ge}^+$: 340.1250; gefunden: 340.1245; $R_f = 0.50$ (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[117]

9.9.2 Synthese von 2-(3-Hydroxybut-1-in-1-yl)benzaldehyd 163



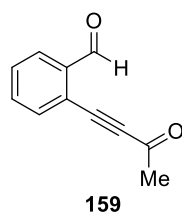
163

In einem Zweihalskolben mit Argon-T-Stück wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** (210.6 mg, 0.3 mmol, 3 mol%) und Kupfer(I)-iodid (95.2 mg, 0.5 mmol, 5 mol%) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (80 ml, $c = 0.13$ mol/l) suspendiert. Nach Zugabe von 2-Brombenzaldehyd (1.16 ml,

10.0 mmol, 1.0 Äq.), 3-Butin-2-ol (0.95 ml, 12.0 mmol, 1.2 Äq.) und wasserfreiem Triethylamin (20 ml, 144.3 mmol, 14.4 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt und für 13 Stunden gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Kieselgel filtriert (Glasfritte, Eluent: 200 ml Diethylether). Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt und nach Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 1.71 g (9.8 mmol, 98%) als orangefarbenes Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 10.49 (d, *J* = 0.7 Hz, 1 H), 7.90-7.86 (m, 1 H), 7.58-7.54 (m, 2 H), 7.49-7.43 (m, 1 H), 4.85-4.77 (m, 1 H), 2.21 (d, *J* = 5.2 Hz, 1 H), 1.56 (d, *J* = 6.5 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 191.8, 136.5, 134.2, 133.7, 129.2, 127.6, 126.5, 98.7, 79.7, 59.1, 24.5 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3375 (w), 2981 (w), 2932 (w), 2848 (w), 2748 (w), 1693 (vs), 1593 (s), 1566 (w), 1476 (m), 1450 (m), 1390 (m), 1370 (w), 1329 (w), 1296 (w), 1273 (m), 1241 (m), 1193 (m), 1160 (w), 1108 (s), 1075 (m), 1042 (m), 1029 (m), 934 (m), 858 (w), 821 (m), 761 (s), 718 (w), 639 (m), 588 (w), 542 (w), 441 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 371 (60, 2M+Na⁺), 301 (100), 229 (24), 197 (64), 175 (23), 157 (13), 129 (8); **R_f** = 0.30 (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1).

9.9.3 Synthese von 2-(3-Oxobut-1-in-1-yl)benzaldehyd **159**



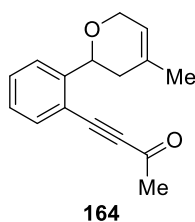
Die Synthese wurde nach einer Literaturvorschrift durchgeführt.^[121] Aktiviertes Mangan(IV)-dioxid (1.22 g, 14.0 mmol, 10.0 Äq.) wurde in wasserfreiem Essigsäureethylester (2.8 ml, *c* = 0.50 mol/l) suspendiert. Nach Versetzen mit dem Propargylalkohol **163** (244 mg, 1.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Nach Filtration wurde das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1). Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 91.7 mg (0.54 mmol, 38%) erhalten. Das Edukt **163** konnte ebenfalls in einer Ausbeute von 30.3 mg (0.17 mmol, 12%) reisoliert werden.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 10.48 (s, 1 H), 7.99-7.96 (m, 1 H), 7.71-7.57 (m, 3 H), 2.50 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 190.3, 184.0, 137.1, 134.7, 134.0, 131.1, 128.3, 122.9, 93.5, 85.2, 32.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3352 (w), 3312 (w), 2922 (w), 2879 (w), 2764 (w), 2201 (m), 2144 (w), 1787 (w), 1694 (s), 1666 (vs), 1587 (s), 1473 (w), 1450 (w), 1414 (w), 1396 (w), 1356 (m), 1282 (m), 1254 (m), 1193 (s), 1169 (m), 1153 (m), 1087 (w), 1017

(w), 985 (m), 865 (w), 817 (m), 763 (m), 719 (w), 690 (m), 637 (w), 602 (w), 583 (w), 541 (w), 442 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 172 (5), 157 (100), 144 (61), 129 (32), 115 (11), 101 (78), 75 (20), 51 (9); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2^+$: 172.0524; gefunden: 172.0522; $R_f = 0.50$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[121]

9.9.4 Synthese von 4-(2-(4-Methyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl)phenyl)but-3-in-2-on 164

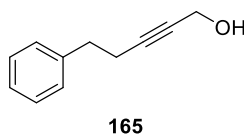


In einem 10 ml-Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurden der Benzaldehyd **159** (34.4 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.) und Isopren (0.1 ml, 1.00 mmol, 5.0 Äq.) in wasserfreiem Dichlormethan (2.0 ml, $c = 0.10$ mol/l) gelöst. Der Eisenkomplex $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **18e** (14.5 mg, 0.02 mmol, 10 mol%) wurde zugegeben, das Reaktionsgemisch auf 60°C erwärmt und für 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über Kieselgel filtriert (Glasfritte, Eluent: Diethylether). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1 bis 5/1). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 21.2 mg (0.09 mmol, 44%) als gelbes Öl zusammen mit nicht umgesetztem Edukt **159** (5.5 mg, 0.03 mmol, 16%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.61$ (dd, $J = 7.9$ Hz, 0.7 Hz, 1 H), 7.55 (dd, $J = 8.1$ Hz, 1.4 Hz, 1 H), 7.49 (td, $J = 7.6$ Hz, 1.3 Hz, 1 H), 7.29 (td, $J = 7.6$ Hz, 1.3 Hz, 1 H), 5.54-5.50 (m, 1 H), 4.92 (dd, $J = 9.2$ Hz, 4.8 Hz, 1 H), 4.37-4.34 (m, 2 H), 2.45 (s, 3 H), 2.22-2.19 (m, 2 H), 1.75 (s, 3 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 184.4$, 146.6, 133.7, 132.1, 131.5, 127.5, 125.9, 119.8, 117.5, 92.5, 88.6, 73.8, 66.7, 37.0, 33.0, 23.0 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3392$ (w), 3050 (w), 2967 (w), 2917 (w), 2824 (w), 2200 (s), 1722 (w), 1672 (vs), 1599 (w), 1484 (w), 1448 (w), 1420 (w), 1359 (m), 1267 (m), 1161 (m), 1122 (m), 1017 (w), 978 (m), 870 (w), 763 (m), 679 (w), 597 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 240 (16), 225 (14), 211 (57), 197 (100), 179 (90), 171 (39), 157 (62), 141 (27), 129 (35), 115 (30), 101 (46), 82 (21), 75 (16), 68 (81), 53 (15), 43 (91); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2^+$: 240.1150; gefunden: 240.1145; $R_f = 0.49$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

9.10 Darstellung der Edukte für die eisenkatalysierte borylierende Cyclisierung von Eninen

9.10.1 Synthese von 5-Phenylpent-2-in-1-ol 165

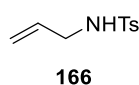


Eine Lösung aus 4-Phenylbutin (1.12 ml, 8.00 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (40 ml, $c = 0.20$ mol/l) bei -84 °C (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad) wurde tropfenweise mit einer *n*-Butyllithiumlösung (6.00 ml, 9.60 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) versetzt und für 30 Minuten gerührt. Paraformaldehyd (720.7 mg, 24.00 mmol, 3.0 Äq.) wurde zugegeben, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 19 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung (40 ml) beendet. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 25 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (40 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 4/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1.18 g (7.43 mmol, 93%) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.32\text{-}7.29$ (m, 2 H), $7.24\text{-}7.20$ (m, 3 H), 4.23 (t, $J = 2.1$ Hz, 2 H), 2.84 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 2.52 (tt, $J = 7.6$ Hz, 2.1 Hz, 2 H), 1.63 (brs, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 140.7, 128.5, 126.5, 85.9, 79.2, 51.5, 35.1, 21.0$ ppm (durch zufällige Äquivalenz zweier Kohlenstoffatome fehlt ein Signal); **IR** (in Substanz) $\nu = 3339$ (w), 3085 (w), 3062 (w), 3027 (w), 2927 (w), 2862 (w), 2284 (w), 2223 (w), 1603 (w), 1495 (w), 1453 (m), 1429 (w), 1340 (w), 1261 (w), 1224 (w), 1157 (w), 1132 (m), 1077 (w), 1008 (s), 930 (w), 909 (w), 839 (w), 745 (m), 697 (vs), 578 (w), 505 (m) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 159 (4), 142 (44), 129 (14), 116 (6), 91 (100), 77 (2), 65 (7); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}^+$: 159.0807; gefunden: 159.0810; $R_f = 0.38$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 4/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[196]

9.10.2 Synthese von *N*-Allyl-4-methylbenzolsulfonamid 166



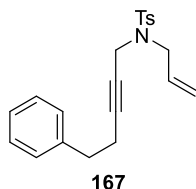
Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Allylamin (11.3 ml, 150.0 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Dichlormethan (360 ml, $c = 0.42$ mol/l) ge-

löst und bei 0 °C mit Triethylamin (50.0 ml, 360.0 mmol, 2.40 Äq.) und *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (27.2 g, 142.5 mmol, 0.95 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 34 Stunden gerührt (Anmerkung: kürzere Reaktionszeiten, etwa über Nacht, erbringen vergleichbare Resultate). Nach Verdünnen mit Diethylether (1.2 l), wurde mit verdünnter Salzsäure (1 N, 620 ml), einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (620 ml) und einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (620 ml) gewaschen. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 30.0 g (142.2 mmol, quant., basierend auf *p*-TsCl) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.78-7.74 (m, 2 H), 7.33-7.30 (m, 2 H), 5.79-5.66 (m, 1 H), 5.17 (dq, J = 17.2 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 5.10 (dq, J = 10.2 Hz, 1.3 Hz, 1 H), 4.44 (t, J = 5.7 Hz, 1 H), 3.59 (tt, J = 6.0 Hz, 1.5 Hz, 2 H), 2.43 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.7, 137.1, 133.1, 129.9, 127.3, 117.9, 45.9, 21.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3281 (w), 3085 (w), 3027 (w), 2985 (w), 2924 (w), 2866 (w), 1647 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1428 (w), 1322 (m), 1290 (w), 1157 (vs), 1121 (w), 1093 (m), 1064 (w), 1020 (w), 993 (w), 840 (w), 814 (m), 706 (w), 666 (m), 566 (w), 550 (s) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 445 (32, 2 M+Na⁺), 393 (15), 234 (100, M+Na⁺); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₀H₁₃NO₂SNa⁺: 234.0559; gefunden: 234.0535.

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[197]

9.10.3 Synthese von *N*-Allyl-4-methyl-*N*-(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **167**



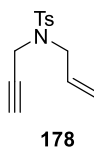
Das Sulfonamid **166** (1.29 g, 6.10 mmol, 1.0 Äq.), der Propargylalkohol **165** (1.17 g, 7.30 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (2.40 g, 9.20 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran (30.0 ml, c = 0.20 mol/l) gelöst und anschließend auf 0 °C gekühlt. Es wurde mit DIAD (1.80 ml, 9.20 mmol, 1.5 Äq.) tropfenweise versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und für 24.5 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1 bis 10/1) aufgereinigt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.60 g (4.52 mmol, 74%) isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.72-7.70 (m, 2 H), 7.33-7.26 (m, 4 H), 7.22-7.18 (m, 1 H), 7.10-7.08 (m, 2 H), 5.76-5.66 (m, 1 H), 5.20-5.15 (m, 2 H), 4.02 (t, J = 2.1 Hz, 2 H), 3.72 (dt, J = 6.4 Hz, 1.0 Hz, 2 H), 2.57 (t, J = 7.4 Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 2.23 (tt, J = 7.4 Hz, 2.2 Hz,

2 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 143.9, 141.0, 136.7, 132.7, 129.8, 128.72, 128.69, 128.2, 126.7, 119.6, 85.8, 73.5, 49.3, 36.7, 34.9, 21.7, 20.8$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3101$ (w), 3058 (w), 3025 (w), 2982 (w), 2926 (w), 2911 (w), 2860 (w), 2281 (w), 2215 (w), 1901 (w), 1725 (w), 1643 (w), 1597 (w), 1493 (w), 1451 (m), 1420 (m), 1400 (w), 1342 (s), 1326 (s), 1307 (m), 1289 (w), 1254 (m), 1183 (w), 1157 (vs), 1106 (s), 1090 (s), 1052 (m), 1017 (w), 993 (m), 948 (m), 895 (s), 837 (w), 814 (s), 757 (vs), 702 (s), 660 (s), 645 (s) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 376 (81), 354 (100), 279 (4), 183 (6), 143 (17), 128 (45), 115 (6); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}^+$: 354.1522; gefunden: 354.1539; $R_f = 0.38$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

Die Röntgenkristallstruktur von **167** ist im Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk) unter der Nummer CCDC 200 1518 abgelegt.

9.10.4 Synthese von *N*-Allyl-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **178**

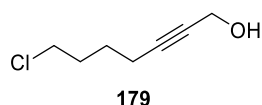


Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Das Sulfonamid **88** (6.28 g, 30.00 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (16.58 g, 120.00 mmol, 4.0 Äq., vor Benutzung homogenisiert) wurden in Acetonitril (300 ml, $c = 0.10$ mol/l) suspendiert. Es wurde mit Allylbromid (5.2 ml, 60.00 mmol, 2.0 Äq., frisch destilliert) versetzt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 18 Stunden gerührt. Nach Filtration (Filterpapier) wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) aufgereinigt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 7.37 g (29.50 mmol, 99%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.74\text{-}7.72$ (m, 2 H), 7.30-7.28 (m, 2 H), 5.79-5.66 (m, 1 H), 5.32-5.21 (m, 2 H), 4.09 (d, $J = 2.4$ Hz, 2 H), 3.82 (dt, $J = 6.5$ Hz, 1.0 Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 2.00 (t, $J = 2.5$ Hz, 1 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.7, 136.1, 132.0, 129.6, 127.9, 120.1, 76.6, 73.8, 49.1, 35.9, 21.7$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3275$ (w), 3082 (w), 2982 (w), 2924 (w), 2862 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1432 (w), 1347 (m), 1331 (m), 1307 (w), 1259 (w), 1161 (vs), 1121 (w), 1093 (m), 1062 (w), 992 (w), 932 (w), 894 (m), 815 (w), 759 (m), 665 (m), 579 (m), 546 (m) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 272 (100), 250 (12), 184 (6), 155 (24), 139 (5), 91 (6); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 272.0716; gefunden: 272.0737; $R_f = 0.44$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[182]

9.10.5 Synthese von 7-Chlorhept-2-in-1-ol **179**

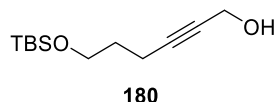


Eine Lösung aus 6-Chlor-1-hexin (0.85 ml, 7.00 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (18 ml, $c = 0.40$ mol/l) wurde auf -84 °C gekühlt (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad) und tropfenweise mit einer *n*-Butyllithiumlösung (3.10 ml, 7.70 mmol, 1.1 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt. Nach 30-minütigem Rühren wurde Paraformaldehyd (420.0 mg, 14.00 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung (25 ml) beendet und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester (3 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (10 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und nach Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1) wurde die Titelverbindung in einer Ausbeute von 869.2 mg (5.93 mmol, 85%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 4.27$ (t, $J = 2.3$ Hz, 2 H), 3.59 (t, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 2.30 (tt, $J = 7.0$ Hz, 2.1 Hz, 2 H), 1.97-1.87 (m, 2 H), 1.74-1.65 (m, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 85.7, 79.1, 51.5, 44.6, 31.6, 25.8, 18.2$ ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3347$ (w), 2937 (m), 2868 (w), 2287 (w), 2223 (w), 1631 (w), 1433 (m), 1360 (w), 1332 (w), 1301 (m), 1275 (w), 1224 (w), 1132 (m), 1007 (vs), 788 (w), 724 (m), 648 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 145 (1), 111 (10), 93 (19), 83 (55), 70 (100), 67 (27), 55 (37), 41 (36); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₇H₁₀ClO⁺: 145.0420; gefunden: 145.0418; $R_f = 0.44$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[198]

9.10.6 Synthese von 6-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)hex-2-in-1-ol **180**



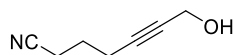
Eine Lösung aus dem terminalen Alkin **185** (3.54 g, 17.80 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (45 ml, $c = 0.40$ mol/l) bei -78 °C (Trockeneis/Aceton-Kältebad) wurde tropfenweise mit einer *n*-Butyllithiumlösung (8.60 ml, 21.40 mmol, 1.2 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt. Es wurde bei -78 °C für 30 Minuten gerührt, anschließend Paraformaldehyd (1.61 g, 53.00 mmol, 3.0 Äq.) zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencar-

bonatlösung (60 ml) beendet und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester (3 x 25 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (25 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) aufgereinigt und die Titelverbindung wurde in einer Ausbeute von 3.25 g (14.22 mmol, 80%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 4.24 (t, J = 2.2 Hz, 2 H), 3.68 (t, J = 6.1 Hz, 2 H), 2.30 (tt, J = 7.1 Hz, 2.2 Hz, 2 H), 1.75-1.66 (m, 2 H), 1.57 (brs, 1 H), 0.89 (s, 9 H), 0.05 (s, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 86.3, 78.6, 61.7, 51.5, 31.7, 26.0, 18.5, 15.3, -5.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3346 (w), 2952 (m), 2929 (m), 2857 (m), 2289 (w), 2226 (w), 1472 (w), 1434 (w), 1388 (w), 1361 (w), 1254 (m), 1136 (w), 1102 (s), 1071 (m), 1007 (m), 962 (m), 834 (vs), 776 (s), 712 (w), 662 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 251 (53), 229 (90), 211 (100), 173 (53), 155 (55); **R_f** = 0.27 (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[199]

9.10.7 Synthese von 7-Hydroxyhept-5-innitril **181**



181

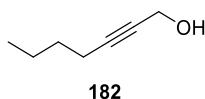
Eine Lösung aus 5-Hexinnitril (0.53 ml, 5.06 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (18 ml, c = 0.28 mol/l) wurde auf -84 °C gekühlt (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad) und bei dieser Temperatur mit einer *n*-Butyllithiumlösung (2.3 ml, 5.75 mmol, 1.1 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt. Nach 30-minütigem Rühren bei -84 °C wurde Paraformaldehyd (306.0 mg, 10.10 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 15 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung (25 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 10 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (10 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 1/1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 351.9 mg (2.86 mmol, 56%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.25 (s, 2 H), 2.49 (t, J = 7.1 Hz, 2 H), 2.41 (tt, J = 6.6 Hz, 2.0 Hz, 2 H), 1.90-1.83 (m, 2 H), 1.77 (s, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 119.3, 83.4, 80.5, 51.3, 24.4, 18.0, 16.3 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3405 (m), 2943 (m), 2872 (w), 2248 (w), 1643 (w), 1454 (w), 1433 (m), 1348 (w), 1312 (w), 1221 (w), 1134 (m), 1013 (vs), 978

(w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 123 (1), 122 (10), 106 (6), 95 (50), 77 (15), 67 (100), 54 (43); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}^+$: 122.0606; gefunden: 122.0607; $R_f = 0.44$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 1/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[200]

9.10.8 Synthese von Hept-2-in-1-ol 182

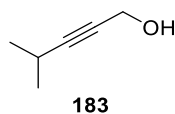


Eine Lösung aus 1-Hexin (0.68 ml, 6.00 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (15 ml, $c = 0.40$ mol/l) wurde bei -84 °C (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad) tropfenweise mit einer *n*-Butyllithiumlösung (2.70 ml, 6.60 mmol, 1.1 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt. Es wurde für eine halbe Stunde bei -84 °C gerührt, anschließend Paraformaldehyd (360.0 mg, 12.00 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und für 19 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung (20 ml) beendet und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester (3 x 8 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) wurde die Titelverbindung in einer Ausbeute von 572.5 mg (5.10 mmol, 85%) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 4.24$ (t, $J = 2.1$ Hz, 2 H), 2.21 (tt, $J = 6.9$ Hz, 2.2 Hz, 2 H), 1.61 (s, 1 H), 1.54-1.34 (m, 4 H), 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 86.7, 78.4, 51.6, 30.8, 22.1, 18.6, 13.7$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3331$ (w), 2957 (w), 2932 (w), 2863 (w), 2290 (w), 2225 (w), 1458 (m), 1431 (m), 1379 (w), 1360 (w), 1328 (w), 1227 (w), 1137 (m), 1105 (w), 1009 (vs), 930 (w), 727 (w), 552 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 112 (7), 97 (18), 83 (100), 79 (71), 70 (79), 55 (71), 41 (53); $R_f = 0.41$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[201]

9.10.9 Synthese von 4-Methylpent-2-in-1-ol 183



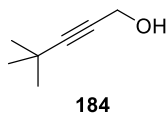
Eine Lösung aus 3-Methylbutin (0.71 ml, 7.00 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (17.50 ml, $c = 0.40$ mol/l) wurde bei einer Temperatur von -84 °C (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad) tropfenweise mit einer *n*-Butyllithiumlösung (3.10 ml,

7.70 mmol, 1.1 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt und für eine halbe Stunde gerührt. Nach Zugabe von Paraformaldehyd (420.4 mg, 14.00 mmol, 2.0 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 2.5 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung (25 ml) beendet und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester (3 x 10 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen (10 ml) und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und nach Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 529.2 mg (5.39 mmol, 77%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.24 (s, 2 H), 2.62-2.54 (m, 1 H), 1.60 (brs, 1 H), 1.16 (d, J = 6.9 Hz, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 92.1, 51.5, 23.0, 20.6 ppm (durch zufällige magnetische Äquivalenz zweier Kohlenstoffatome fehlt ein Signal); **IR** (in CDCl₃) ν = 3344 (m), 2970 (s), 2934 (m), 2873 (m), 2253 (w), 1464 (m), 1383 (m), 1364 (m), 1320 (m), 1227 (w), 1185 (m), 1125 (m), 1107 (w), 1054 (s), 1034 (m), 1003 (vs), 926 (w), 876 (w), 710 (w), 522 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 98 (23), 83 (100), 81 (8), 79 (23), 69 (48), 67 (36), 55 (58), 53 (31), 43 (36), 41 (58); **R_f** = 0.56 (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[202]

9.10.10 Synthese von 4,4-Dimethylpent-2-in-1-ol 184

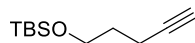


Eine Lösung aus *tert*-Butylacetylen (0.74 ml, 6.00 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (30 ml, c = 0.20 mol/l) wurde auf -84 °C gekühlt (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad) und bei dieser Temperatur mit einer *n*-Butyllithiumlösung (4.5 ml, 7.20 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) versetzt. Es wurde bei -84 °C für 30 Minuten gerührt und im Anschluss wurde Paraformaldehyd (540.5 mg, 18.00 mmol, 3.0 Äq.) zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch für weitere 30 Minuten gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung (30 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 20 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (30 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 560.4 mg (4.99 mmol, 83%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 4.24 (s, 2 H), 1.58 (s, 1 H), 1.22 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 94.9, 76.9, 51.5, 31.1, 27.5 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3320 (m), 2969 (vs), 2931 (m), 2903 (m), 2868 (m), 2235 (w), 1477 (m), 1457 (m), 1392 (w), 1363 (m), 1265 (s), 1205 (m), 1164 (w), 1064 (s), 1032 (w), 1000 (s), 833 (w), 668 (w), 536 (w), 506 (w) cm⁻¹.

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[203]

9.10.11 Synthese von *tert*-Butyldimethyl(pent-4-in-1-yloxy)silan 185



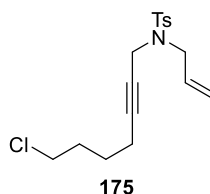
185

Ein Zweihalskolben mit Argon-T-Stück wurde evakuiert und mit Stickstoff rückbefüllt, im Anschluss wurden 4-Pentin-1-ol (1.90 ml, 20.00 mmol, 1.0 Äq.) und Imidazol (1.91 g, 28.00 mmol, 1.4 Äq.) in Dichlormethan (40 ml, c = 0.50 mol/l, nicht wasserfrei) gelöst. Diese Lösung wurde auf 0 °C gekühlt, TBSCl (3.62 g, 24.00 mmol, 1.2 Äq.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 30-minütigem Rühren wurde die Reaktion durch Zugabe von demineralisiertem Wasser (50 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 3.54 g (17.83 mmol, 89%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 3.70 (t, J = 6.1 Hz, 2 H), 2.27 (td, J = 7.1 Hz, 2.7 Hz, 2 H), 1.93 (t, J = 2.7 Hz, 1 H), 1.77-1.68 (m, 2 H), 0.89 (s, 9 H), 0.06 (s, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 84.4, 68.3, 61.6, 31.6, 26.0, 18.4, 15.0, -5.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3314 (w), 2954 (m), 2929 (m), 2857 (m), 2119 (w), 1472 (w), 1434 (w), 1389 (w), 1361 (w), 1254 (m), 1103 (s), 1072 (m), 1006 (w), 979 (m), 940 (w), 831 (vs), 774 (s), 716 (w), 627 (s), 539 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 197 (1), 183 (2), 141 (100), 111 (21), 75 (53); **R_f** = 0.54 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[204]

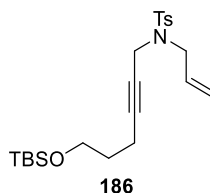
9.10.12 Synthese von *N*-Allyl-*N*-(7-chlorhept-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **175**



Das Tosylamid **166** (1.03 g, 4.90 mmol, 1.0 Äq.), der Propargylalkohol **179** (859.0 mg, 5.90 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (1.92 g, 7.30 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran (25 ml, $c = 0.20$ mol/l) gelöst. Diese Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit DIAD (1.50 ml, 7.30 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 23 Stunden gerührt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.28 g (3.77 mmol, 77%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.75$ -7.72 (m, 2 H), 7.31-7.28 (m, 2 H), 5.80-5.67 (m, 1 H), 5.30-5.20 (m, 2 H), 4.06 (t, $J = 2.2$ Hz, 2 H), 3.80 (t, $J = 6.4$ Hz, 1.1 Hz, 2 H), 3.47 (t, $J = 6.4$ Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 1.97 (tt, $J = 7.0$ Hz, 2.2 Hz, 2 H), 7.74-1.64 (m, 2 H), 1.48-1.38 (m, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.4$, 136.4, 132.3, 129.5, 128.0, 119.7, 85.3, 73.3, 49.1, 44.5, 36.4, 31.5, 25.6, 21.7, 17.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3085$ (w), 2935 (w), 2867 (w), 1730 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1433 (w), 1347 (s), 1331 (m), 1306 (w), 1259 (w), 1159 (vs), 1117 (w), 1092 (m), 1057 (w), 1018 (w), 992 (w), 931 (m), 898 (m), 815 (m), 802 (w), 755 (m), 662 (s), 578 (m), 546 (s) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 362 (27), 340 (100), 212 (61), 184 (13), 155 (55); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₇H₂₃ClNO₂S⁺: 340.1133; gefunden: 340.1140; $R_f = 0.35$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

9.10.13 Synthese von *N*-Allyl-*N*-(6-((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)hex-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **186**

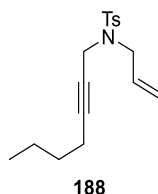


Das Tosylamid **166** (2.49 g, 11.80 mmol, 1.0 Äq.), der Propargylalkohol **180** (3.24 g, 14.20 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (4.64 g, 17.70 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran (60 ml, $c = 0.20$ mol/l) gelöst und diese Lösung anschließend auf 0 °C gekühlt. Nach tropfenweisem Versetzen mit DIAD (3.50 ml, 17.70 mmol, 1.5 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 48 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand per Säulenchroma-

tographie an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1). Die Titelverbindung wurde in einer Ausbeute von 4.10 g (9.72 mmol, 82%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.75-7.72 (m, 2 H), 7.29-7.27 (m, 2 H), 5.81-5.67 (m, 1 H), 5.30-5.19 (m, 2 H), 4.05 (t, J = 2.2 Hz, 2 H), 3.80 (dt, J = 6.4 Hz, 1.0 Hz, 2 H), 3.52 (t, J = 6.1 Hz, 2 H), 2.41 (s, 3 H), 1.99 (tt, J = 7.1 Hz, 2.2 Hz, 2 H), 1.50-1.42 (m, 2 H), 0.88 (s, 9 H), 0.3 (s, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.4, 136.4, 132.4, 129.5, 128.0, 119.7, 85.9, 72.6, 61.7, 49.1, 36.5, 31.6, 26.1, 21.7, 18.4, 15.1, -5.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2953 (m), 2929 (m), 2857 (m), 1644 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1472 (w), 1434 (w), 1388 (w), 1350 (s), 1306 (w), 1255 (m), 1163 (vs), 1094 (s), 1019 (w), 1007 (w), 991 (w), 960 (w), 931 (w), 901 (w), 836 (s), 814 (m), 777 (m), 755 (m), 707 (w), 663 (m), 580 (w), 546 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 444 (83), 422 (100), 326 (32), 304 (8), 279 (17), 224 (52), 211 (11), 178 (17), 155 (10), 131 (4); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₂H₃₆NO₃SSi⁺: 422.2180; gefunden: 422.2188; **R_f** = 0.50 (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

9.10.14 Synthese von *N*-Allyl-*N*-(hept-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **188**



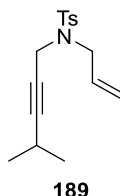
Das Tosylamid **166** (889.0 mg, 4.21 mmol, 1.0 Äq.), der Propargylalkohol **182** (566.4 mg, 5.05 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (1.66 g, 6.31 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran (21.0 ml, c = 0.20 mol/l) gelöst und diese Lösung anschließend auf 0 °C gekühlt. DIAD (1.24 ml, 6.31 mmol, 1.5 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohgemisch per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1 bis 20/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbenes Öl in einer Ausbeute von 1.01 g (3.31 mmol, 79%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.75-7.72 (m, 2 H), 7.30-7.27 (m, 2 H), 5.81-5.68 (m, 1 H), 5.30-5.20 (m, 2 H), 4.06 (t, J = 2.2 Hz, 2 H), 3.80 (dt, J = 6.4 Hz, 1.1 Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 1.94-1.88 (m, 2 H), 1.26-1.18 (m, 4 H), 0.86-0.82 (m, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.3, 136.4, 132.4, 129.5, 128.0, 119.7, 86.4, 72.4, 49.0, 36.5, 30.6, 22.0, 21.7, 18.2, 13.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2958 (w), 2931 (w), 2871 (w), 1775 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1433 (w), 1349 (m), 1306 (w), 1256 (w), 1163 (vs), 1118 (w), 1093 (m), 1059 (w), 1019 (w), 992 (w), 930 (w), 900 (w), 815 (w), 756 (w), 663 (m), 579 (w), 546 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 328 (15), 306 (100), 212 (41), 155 (15); **HRMS** (ESI): berechnet für

C₁₇H₂₄NO₂S⁺: 306.1522; gefunden: 306.1541; **R_f** = 0.38 (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[205]

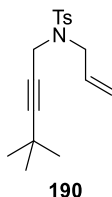
9.10.15 Synthese von *N*-Allyl-4-methyl-*N*-(4-methylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **189**



Das Tosylamid **166** (939.0 mg, 4.40 mmol, 1.0 Äq.), der Propargylalkohol **183** (524.0 mg, 5.30 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (1.75 g, 6.70 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran (22.0 ml, $c = 0.20$ mol/l) gelöst und diese Lösung anschließend auf 0 °C gekühlt. Es wurde tropfenweise mit DIAD (1.31 ml, 6.70 mmol, 1.5 Äq.) versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und für 17.5 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohgemisch mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1.02 g (3.49 mmol, 80%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.75$ -7.72 (m, 2 H), 7.30-7.27 (m, 2 H), 5.81-5.68 (m, 1 H), 5.31-5.20 (m, 2 H), 4.06 (d, $J = 2.1$ Hz, 2 H), 3.80 (dt, $J = 6.4$ Hz, 0.9 Hz, 2 H), 2.41 (s, 3 H), 2.27 (sptt, $J = 6.8$ Hz, 2.1 Hz, 1 H), 0.92 (d, $J = 6.9$ Hz, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.4$, 136.4, 132.3, 129.5, 127.9, 119.7, 91.9, 71.6, 49.0, 36.4, 22.7, 21.6, 20.4 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 2970$ (w), 2929 (w), 2871 (w), 2252 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1445 (w), 1418 (w), 1347 (s), 1330 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1257 (w), 1184 (w), 1159 (vs), 1119 (m), 1092 (s), 1063 (m), 1037 (w), 1019 (w), 991 (w), 929 (m), 899 (m), 814 (m), 802 (w), 757 (m), 710 (m), 661 (s), 638 (w), 577 (s), 545 (s) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 330 (4), 314 (100), 292 (58), 224 (3), 212 (25), 155 (28); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₆H₂₁NO₂SNa⁺: 314.1185; gefunden: 314.1184; **R_f** = 0.31 (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1).

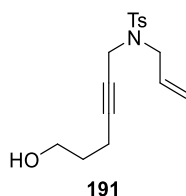
9.10.16 Synthese von *N*-Allyl-*N*-(4,4-dimethylpent-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **190**



Eine Lösung aus Tosylamid **166** (850.6 mg, 4.00 mmol, 1.0 Äq.), der Propargylalkohol **184** (541.9 mg, 4.80 mmol, 1.20 Äq.) und Triphenylphosphan (1.58 g, 6.00 mmol, 1.5 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (20 ml, $c = 0.20$ mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit DIAD (1.19 ml, 6.00 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch für 21 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohgemisch wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als rosafarbener Feststoff in einer Ausbeute von 924.7 mg (3.03 mmol, 76%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.75$ - 7.73 (m, 2 H), 7.30 - 7.28 (m, 2 H), 5.81 - 5.71 (m, 1 H), 5.28 (dq, $J = 17.2$ Hz, 1.3 Hz, 1 H), 5.23 (dq, $J = 10.1$ Hz, 1.2 Hz, 1 H), 4.07 (s, 2 H), 3.81 (dt, $J = 6.5$ Hz, 1.0 Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 0.98 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.4$, 136.5 , 132.3 , 129.6 , 127.9 , 119.7 , 94.8 , 71.0 , 48.9 , 36.4 , 30.8 , 27.3 , 21.6 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 2969$ (w), 2928 (w), 2867 (w), 1644 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1476 (w), 1455 (w), 1350 (m), 1306 (w), 1264 (w), 1205 (w), 1163 (vs), 1120 (w), 1093 (m), 1067 (w), 1040 (w), 1019 (w), 992 (w), 930 (w), 899 (w), 834 (w), 815 (w), 759 (w), 706 (w), 666 (m), 626 (w), 574 (m), 548 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 328 (100), 306 (3); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₇H₂₃NO₂SNa⁺: 328.1342; gefunden: 328.1336; $R_f = 0.35$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 20/1).

9.10.17 Synthese von *N*-Allyl-*N*-(6-hydroxyhex-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **191**

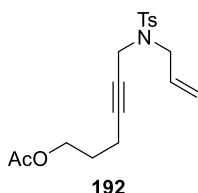


Die Reaktion wurde unter Intertgas (Evakuieren und Rückbefüllen mit Stickstoff) ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Das TBS-Enin **186** (3.88 g, 9.19 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Tetrahydrofuran (46 ml, $c = 0.20$ mol/l) gelöst. TBAF-Monohydrat (4.11 g, 14.71 mmol, 1.6 Äq.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 20.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit Diethylether (40 ml) verdünnt und mit demineralisiertem Wasser (2 x 30 ml) sowie einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (30 ml)

gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 1/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 2.64 g (8.57 mmol, 93%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.75-7.71 (m, 2 H), 7.31-7.28 (m, 2 H), 5.80-5.66 (m, 1 H), 5.30-5.20 (m, 2 H), 4.05 (t, J = 2.2 Hz, 2 H), 3.80 (dt, J = 6.4 Hz, 1.0 Hz, 2 H), 3.57 (t, J = 6.2 Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 2.05 (tt, J = 7.0 Hz, 2.2 Hz, 2 H), 1.57-1.48 (m, 2 H), 1.44 (s, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.5, 136.4, 132.3, 129.5, 128.0, 119.8, 85.4, 73.2, 61.6, 49.1, 36.4, 31.1, 21.7, 15.1 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3398 (w), 2925 (w), 2224 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1433 (w), 1345 (m), 1328 (m), 1258 (w), 1158 (vs), 1117 (w), 1091 (m), 1056 (m), 992 (w), 931 (m), 899 (m), 815 (m), 802 (w), 756 (m), 706 (w), 663 (s), 579 (m), 546 (s) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 330 (100), 308 (25), 224 (33), 155 (8); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₆H₂₁NO₃SNa⁺: 330.1134; gefunden: 330.1138; **R_f** = 0.46 (Petrolether/Essigsäureethylester – 1/1).

9.10.18 Synthese von 6-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)hex-4-in-1-ylacetat **192**

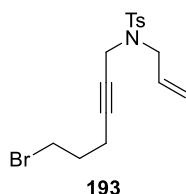


Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Der Eninalkohol **191** (461.1 mg, 1.50 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Dichlormethan (8 ml, c = 0.19 mol/l) gelöst. Acetylchlorid (0.17 ml, 2.25 mmol, 1.5 Äq.) wurde zugegeben, gefolgt von tropfenweisem Versetzen mit Triethylamin (0.32 ml, 2.25 mmol, 1.5 Äq., Vorsicht! Stark exotherme Reaktion!) bei Raumtemperatur (Wasserbad). Nach 10-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (5 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 5 ml) und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 460.5 mg (1.32 mmol, 88%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.74-7.72 (m, 2 H), 7.30-7.28 (m, 2 H), 5.78-5.68 (m, 1 H), 5.27 (dd, J = 17.1 Hz, 0.8 Hz, 1 H), 5.22 (d, J = 10.6 Hz, 1 H), 4.05 (t, J = 2.0 Hz, 2 H), 3.96 (t, J = 6.4 Hz, 2 H), 3.81 (d, J = 6.2 Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 2.03 (s, 3 H), 2.02-2.00 (m, 2 H),

1.58 (quint, $J = 6.8$ Hz, 2 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 171.0, 143.4, 136.5, 132.3, 129.5, 128.0, 119.7, 84.6, 73.5, 63.1, 49.1, 36.4, 27.6, 21.6, 21.0, 15.4$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2959$ (w), 1736 (s), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1434 (w), 1389 (w), 1366 (m), 1347 (s), 1331 (m), 1307 (w), 1289 (w), 1239 (s), 1159 (vs), 1117 (m), 1092 (m), 1043 (m), 993 (w), 932 (m), 898 (m), 816 (m), 802 (w), 755 (m), 707 (w), 662 (s), 606 (w), 578 (m), 545 (s) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 388 (3), 372 (100), 350 (63), 308 (8), 290 (3), 224 (47), 155 (5); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 372.1240; gefunden: 372.1236; $R_f = 0.33$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

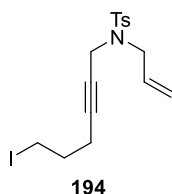
9.10.19 Synthese von *N*-Allyl-*N*-(6-bromhex-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **193**



Der Eninalkohol **191** (307.4 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) wurde in wasserfreiem Dichlormethan gelöst (2.0 ml, $c = 0.50$ mol/l). Diese Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und mit Triphenylphosphan (393.4 mg, 1.50 mmol, 1.5 Äq.) sowie Tetrabrommethan (497.4 mg, 1.50 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 Minuten gerührt. Nach Filtration über Watte wurde das Filtrat zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) aufgereinigt. Die Titelverbindung wurde in einer Ausbeute von 269.6 mg (0.73 mmol, 73%) als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.74\text{-}7.72$ (m, 2 H), $7.32\text{-}7.29$ (m, 2 H), $5.81\text{-}5.68$ (m, 1 H), $5.30\text{-}5.21$ (m, 2 H), 4.06 (t, $J = 2.2$ Hz, 2 H), 3.81 (dt, $J = 6.4$ Hz, 1.0 Hz, 2 H), 3.28 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 2.43 (s, 3 H), 2.12 (tt, $J = 6.8$ Hz, 2.1 Hz, 2 H), 1.78 (quint, $J = 6.6$ Hz, 2 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.5, 136.4, 132.3, 129.6, 127.9, 119.8, 84.0, 73.8, 49.2, 36.3, 32.2, 21.2, 21.7, 17.3$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3083$ (w), 2964 (w), 2919 (w), 2861 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1432 (w), 1347 (s), 1306 (w), 1289 (w), 1272 (w), 1248 (w), 1160 (vs), 1117 (w), 1092 (m), 1057 (w), 1018 (w), 992 (w), 931 (w), 899 (m), 815 (w), 802 (w), 756 (m), 706 (w), 663 (m), 579 (m), 545 (m) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 394 (100), 372 (27); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BrNO}_2\text{SNa}^+$: 392.0290; gefunden: 392.0309; $R_f = 0.53$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

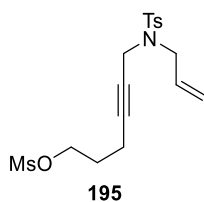
9.10.20 Synthese von *N*-Allyl-*N*-(6-iodhex-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **194**



Triphenylphosphan (393.4 mg, 1.50 mmol, 1.5 Äq.) und elementares Iod (380.7 mg, 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Dichlormethan (6.7 ml, $c = 0.15$ mol/l) gelöst und bei Raumtemperatur für 10 Minuten gerührt. Imidazol (170.2 mg, 2.50 mmol, 2.5 Äq.) wurde zugegeben, erneut für 10 Minuten gerührt und im Anschluss wurde das Gemisch mit dem Eninalkohol **191** (307.4 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Nach 30-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Natriumdisulfidlösung (10 ml) beendet. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 5 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde die Titelverbindung als farbloses Öl in einer Ausbeute von 310.9 mg (0.75 mmol, 75%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.75\text{--}7.72$ (m, 2 H), 7.33–7.30 (m, 2 H), 5.81–5.68 (m, 1 H), 5.31–5.21 (m, 2 H), 4.06 (t, $J = 2.2$ Hz, 2 H), 3.81 (dt, $J = 6.4$ Hz, 1.1 Hz, 2 H), 3.06 (t, $J = 6.7$ Hz, 2 H), 2.44 (s, 3 H), 2.08 (tt, $J = 6.7$ Hz, 2.2 Hz, 2 H), 1.73 (quint, $J = 6.7$ Hz, 2 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.5, 136.4, 132.3, 129.6, 127.9, 119.8, 83.9, 73.9, 49.2, 36.4, 31.8, 21.8, 19.6, 5.1$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3084$ (w), 2917 (w), 2861 (w), 2847 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1429 (w), 1348 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1261 (w), 1222 (w), 1162 (vs), 1118 (w), 1092 (m), 1057 (w), 1018 (w), 992 (w), 931 (w), 899 (w), 815 (w), 756 (m), 663 (m), 576 (w), 546 (m) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 440 (100), 418 (33), 206 (14); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{INO}_2\text{S}^+$: 418.0332; gefunden: 418.0361; $R_f = 0.34$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

9.10.21 Synthese von 6-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamid)hex-4-in-1-ylmethansulfonat **195**

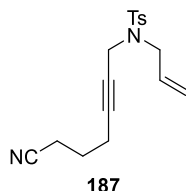


Eine Lösung aus Eninalkohol **191** (768.5 mg, 2.50 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Dichlormethan (12.5 ml, $c = 0.20$ mol/l) wurde auf 0°C gekühlt. Nach der Zugabe von Triethylamin

(0.52 ml, 3.75 mmol, 1.5 Äq.) und Methansulfonylchlorid (0.23 ml, 3.00 mmol, 1.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 Minuten gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (20 ml) beendet. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 10 ml), die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 1/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 585.2 mg (1.52 mmol, 61%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.75-7.70 (m, 2 H), 7.32-7.29 (m, 2 H), 5.79-5.65 (m, 1 H), 5.30-5.20 (m, 2 H), 4.16 (t, J = 6.2 Hz, 2 H), 4.04 (t, J = 2.2 Hz, 2 H), 3.81 (dt, J = 6.4 Hz, 1.1 Hz, 2 H), 3.00 (s, 3 H), 2.43 (s, 3 H), 2.12 (tt, J = 6.9 Hz, 2.2 Hz, 2 H), 1.72 (quint, J = 6.5 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.6, 136.4, 132.2, 129.6, 127.9, 119.8, 83.6, 74.3, 68.3, 49.2, 37.5, 36.3, 28.0, 21.6, 14.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3027 (w), 2938 (w), 2854 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1434 (w), 1345 (s), 1329 (s), 1258 (w), 1157 (vs), 1118 (m), 1091 (m), 1058 (w), 972 (m), 926 (s), 899 (m), 816 (m), 802 (m), 754 (m), 706 (w), 662 (m), 579 (m), 545 (s), 528 (s), 478 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 408 (70), 386 (100), 290 (1), 224 (9), 155 (1); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₇H₂₃NO₅S₂Na⁺: 408.0910; gefunden: 408.0911; **R_f** = 0.53 (Petrolether/Essigsäureethylester – 1/1).

9.10.22 Synthese von *N*-Allyl-*N*-(6-cyanohept-2-yn-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **187**

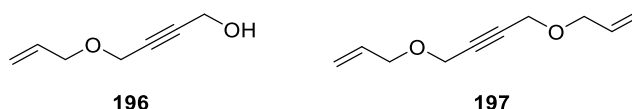


Eine Lösung aus Eninmesylat **195** (576.3 mg, 1.49 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Acetonitril (15 ml, c = 0.10 mol/l) wurde mit TMSCN (0.28 ml, 2.24 mmol, 1.5 Äq.) und TBAF (2.3 ml, 2.24 mmol, 1.5 Äq., als 1 M Lösung in wasserfreiem THF) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 17.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Da der Umsatz zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig war (DC-Kontrolle), wurde auf 50 °C erwärmt und für 4 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 413.6 mg (1.31 mmol, 88%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.75-7.71 (m, 2 H), 7.33-7.30 (m, 2 H), 5.80-5.67 (m, 1 H), 5.30-5.21 (m, 2 H), 4.06 (t, J = 2.2 Hz, 2 H), 3.81 (dt, J = 6.4 Hz, 1.0 Hz, 2 H), 2.44 (s, 3 H), 2.26 (t, J = 7.1 Hz, 2 H), 2.14 (tt, J = 6.8 Hz, 2.2 Hz, 2 H), 1.63 (quint, J = 7.0 Hz, 2 H) ppm;

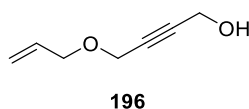
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 143.7, 136.5, 132.2, 129.6, 127.9, 119.8, 119.0, 83.1, 74.9, 49.3, 36.3, 24.4, 21.7, 17.7, 16.1 ppm; **IR** (in CDCl_3) ν = 3085 (w), 2926 (w), 2869 (w), 2247 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1432 (w), 1346 (m), 1331 (m), 1258 (w), 1159 (vs), 1118 (w), 1092 (m), 1058 (w), 1018 (w), 992 (w), 932 (w), 899 (m), 816 (m), 802 (w), 756 (m), 707 (w), 663 (m), 581 (m), 546 (m) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 355 (2), 339 (100), 317 (20), 224 (5), 212 (4), 155 (7); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{SNa}^+$: 339.1138; gefunden: 339.1144; R_f = 0.32 (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1).

9.10.23 Synthese von 4-(Allyloxy)but-2-in-1-ol **196** und 1,4-Bis(allyloxy)but-2-in **197**



Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift dargestellt.^[59] Eine Suspension aus Kaliumhydroxid (1.12 g, 20.00 mmol, 1.0 Äq.) und 2-Butin-1,4-diol (1.72 g, 20.00 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Dimethylsulfoxid (10 ml, c = 2.00 mol/l) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise mit Allylbromid (1.73 ml, 20.00 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde gerührt, anschließend mit demineralisiertem Wasser (10 ml) verdünnt und mit Dichlormethan (3 x 10 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert (4 N, 10 ml) und erneut mit Dichlormethan extrahiert (3 x 10 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1) aufgereinigt. Das bisallylierte Produkt **197** wurde in einer Ausbeute von 694.3 mg (4.18 mmol, 21%) als farbloses Öl und das monoallylierte Produkt **196** in einer Ausbeute von 1.00 g (7.93 mmol, 40%) als farbloses Öl erhalten.

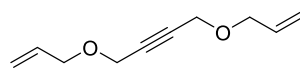
Analytikdaten für **196**:



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 5.97-5.84 (m, 1 H), 5.31 (dq, J = 17.2 Hz, 1.6 Hz, 1 H), 5.22 (dq, J = 10.3 Hz, 1.3 Hz, 1 H), 4.31 (t, J = 1.6 Hz, 2 H), 4.19 (t, J = 1.8 Hz, 2 H), 4.06 (dt, J = 5.7 Hz, 1.3 Hz, 2 H), 1.81 (s, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) δ = 134.0, 118.1, 84.7, 81.9, 70.9, 57.5, 51.2 ppm; **IR** (in CDCl_3) ν = 3383 (m), 3078 (w), 3019 (w), 2982 (w), 2915 (w), 2860 (m), 1647 (w), 1442 (m), 1425 (m), 1351 (m), 1267 (w), 1123 (vs), 1067 (s), 1016 (vs), 930 (m), 635 (w), 582 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 126 (1), 125 (1), 107 (5), 95 (54), 85 (3), 81 (33), 79 (49), 69 (39), 67 (42), 57 (22), 55 (21), 41 (100), 39 (67); R_f = 0.28 (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[59]

Analytikdaten für **197**:

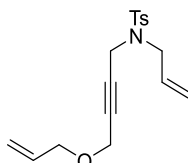


197

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 5.97-5.84 (m, 2 H), 5.30 (dq, J = 17.2 Hz, 1.6 Hz, 2 H), 5.21 (dq, J = 10.4 Hz, 1.3 Hz, 2 H), 4.20 (s, 4 H), 4.06 (dt, J = 5.8 Hz, 1.4 Hz, 4 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 134.1, 118.0, 82.4, 70.8, 57.5 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3081 (w), 3016 (w), 2982 (w), 2853 (m), 1648 (w), 1442 (w), 1425 (w), 1350 (m), 1292 (w), 1266 (w), 1250 (w), 1118 (s), 1073 (vs), 1022 (m), 992 (m), 926 (s), 635 (w), 560 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 166 (1), 125 (1), 107 (8), 95 (33), 91 (18), 79 (56), 67 (30), 52 (25), 41 (100); R_f = 0.84 (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[206]

9.10.24 Synthese von ***N*-Allyl-*N*-(3-(allyloxy)prop-2-yn-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 198**



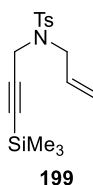
198

Das Tosylamid **166** (1.47 g, 6.94 mmol, 1.0 Äq.), der Propargylalkohol **196** (1.05 g, 8.32 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (2.73 g, 10.40 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran (35 ml, c = 0.20 mol/l) gelöst, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit DIAD (2.04 ml, 10.40 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 21.5 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1 bis 10/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.06 g (3.32 mmol, 48%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.75-7.71 (m, 2 H), 7.30-7.28 (m, 2 H), 5.89-5.67 (m, 2 H), 5.31-5.17 (m, 4 H), 4.13 (t, J = 1.9 Hz, 2 H), 3.89 (t, J = 1.9 Hz, 2 H), 3.85 (dt, J = 5.8 Hz, 1.4 Hz, 2 H), 3.81 (dt, J = 6.5 Hz, 1.0 Hz, 2 H), 2.41 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.6, 136.2, 134.0, 132.1, 129.6, 127.9, 120.0, 117.9, 81.7, 79.1, 70.5, 57.2, 49.3, 36.2, 21.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3082 (w), 2981 (w), 2925 (w), 2855 (w), 1728 (w), 1645 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1441 (w), 1347 (s), 1307 (w), 1290 (w), 1260 (w), 1161 (vs), 1118 (m), 1091 (m), 1019 (w), 992 (w), 930 (m), 899 (m), 815 (w), 756 (m), 706 (w), 664 (m), 580 (w),

546 (m) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 342 (9), 337 (11), 320 (100), 262 (54), 224 (13), 155 (13); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{S}^+$: 320.1315; gefunden: 320.1322; $R_f = 0.26$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

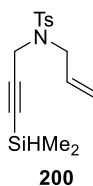
9.10.25 Synthese von *N*-Allyl-4-methyl-*N*-(3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid **199**



Eine Suspension aus Enin **178** (1.50 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (30 ml, $c = 0.20$ mol/l) wurde auf -84 °C gekühlt (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad) und bei dieser Temperatur mit einer *n*-Butyllithiumlösung (2.5 ml, 6.30 mmol, 1.05 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt. Nach 30-minütigem Rühren bei -84 °C wurde Chlortrimethylsilan (0.84 ml, 6.60 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben, für weitere 30 Minuten gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und nochmals 30 Minuten gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (20 ml) beendet. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 15 ml), die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen (20 ml) und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1.45 g (4.51 mmol, 75%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.74\text{-}7.72$ (m, 2 H), 7.30-7.28 (m, 2 H), 5.80-5.70 (m, 1 H), 5.30-5.22 (m, 2 H), 4.10 (s, 2 H), 3.82 (d, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), -0.01 (s, 9 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.5, 136.2, 132.1, 129.6, 127.9, 120.0, 98.0, 91.1, 49.1, 36.9, 21.7, -0.3$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2961$ (w), 2901 (w), 2178 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1496 (w), 1419 (w), 1349 (s), 1306 (w), 1289 (w), 1250 (m), 1160 (s), 1120 (w), 1092 (m), 1061 (w), 999 (m), 930 (m), 898 (m), 840 (vs), 814 (m), 757 (s), 704 (w), 664 (s), 634 (m), 592 (s), 544 (s), 479 (w), 438 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 360 (15), 344 (100), 322 (57), 184 (12), 155 (13), 111 (2); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{SSiNa}^+$: 344.1111; gefunden: 344.1123; $R_f = 0.24$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 40/1).

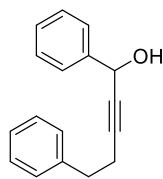
9.10.26 Synthese von *N*-Allyl-*N*-(3-(dimethylsilyl)prop-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **200**



Eine Suspension aus Enin **178** (1.50 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (30 ml, $c = 0.20$ mol/l) wurde auf -78 °C gekühlt (Trockeneis/Aceton-Kältebad) und bei dieser Temperatur mit einer *n*-Butyllithiumlösung (2.5 ml, 6.30 mmol, 1.05 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt. Nach 30-minütigem Rühren bei -78 °C wurde Chlordimethylsilan (0.73 ml, 6.60 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben, für weitere 30 Minuten gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und für 90 Minuten gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (20 ml) beendet. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 15 ml), die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen (20 ml) und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1.53 g (4.97 mmol, 83%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.74$ - 7.72 (m, 2 H), 7.30 - 7.28 (m, 2 H), 5.79 - 5.69 (m, 1 H), 5.30 - 5.22 (m, 2 H), 4.10 (s, 2 H), 3.91 - 3.87 (m, 1 H), 3.82 (d, $J = 6.4$ Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 0.06 (d, $J = 3.8$ Hz, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.6$, 136.1 , 132.1 , 129.6 , 128.0 , 120.1 , 99.5 , 88.1 , 49.2 , 36.9 , 21.7 , -3.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 2965$ (w), 2920 (w), 2179 (w), 2138 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1420 (w), 1348 (s), 1306 (w), 1290 (w), 1251 (m), 1161 (s), 1120 (w), 1092 (m), 1061 (w), 1001 (m), 931 (w), 877 (vs), 841 (m), 814 (m), 757 (m), 706 (w), 663 (s), 598 (m), 546 (s) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 346 (17), 330 (100), 308 (59), 266 (12), 228 (8), 184 (22), 155 (22); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₅H₂₁NO₂SSiNa⁺: 330.0954; gefunden: 330.0957; **R_f** = 0.33 (Petrolether/Essigsäureethylester - 20/1).

9.10.27 Synthese von 1,5-Dimethylpent-2-in-1-ol 201



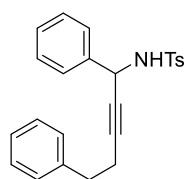
201

Eine Lösung aus 4-Phenylbutin (1.40 ml, 10.00 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (25 ml, $c = 0.40$ mol/l) wurde auf -84 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit einer *n*-Butyllithiumlösung (4.40 ml, 11.00 mmol, 1.1 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt. Bei dieser Temperatur wurde für 30 Minuten gerührt und anschließend Benzaldehyd (1.52 ml, 15.00 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (33 ml) beendet und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 13 ml), die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen (13 ml), über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) wurde die Titelverbindung in einer Ausbeute von 1.69 g (7.16 mmol, 72%) als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.53\text{-}7.49$ (m, 2 H), 7.43-7.31 (m, 5 H), 7.28-7.23 (m, 3 H), 5.47 (s, 1 H), 2.90 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 2.62 (td, $J = 7.4$ Hz, 2.0 Hz, 2 H), 2.10 (s, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 141.2, 140.6, 128.67, 128.65, 128.5, 128.4, 126.8, 126.5, 86.9, 80.9, 64.9, 35.0, 21.1$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3387$ (w), 3062 (w), 3028 (w), 2928 (w), 2861 (w), 1603 (w), 1494 (w), 1453 (m), 1428 (w), 1340 (w), 1276 (w), 1192 (w), 1130 (w), 1077 (w), 1002 (m), 918 (w), 824 (w), 747 (m), 697 (vs), 636 (w), 565 (w), 510 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 259 (100), 219 (18), 141 (8); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ONa}^+$: 259.1093; gefunden: 259.1090; $R_f = 0.40$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[207]

9.10.28 Synthese von *N*-(1,5-Diphenylpent-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **202**



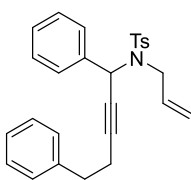
202

Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Eine Lösung aus dem Propargylalkohol **201** (827.1 mg, 3.50 mmol, 1.0 Äq.) und *para*-Toluolsulfonamid (1.80 g, 10.50 mmol, 3.0 Äq.) in Acetonitril (7 ml, $c = 0.50$ mol/l) wurde mit Kupfer(II)-bromid (39.1 mg, 0.18 mmol, 5 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 20.5 Stunden gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1.17 g (3.01 mmol, 86%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.75$ -7.73 (m, 2 H), 7.38-7.36 (m, 2 H), 7.31-7.23 (m, 8 H), 7.13-7.11 (m, 2 H), 5.28 (dt, $J = 8.8$ Hz, 2.0 Hz, 1 H), 4.67 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 2.63 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 2.28 (tt, $J = 7.4$ Hz, 2.0 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.5$, 140.5, 138.0, 137.7, 129.5, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 127.7, 127.4, 126.6, 86.8, 77.7, 49.6, 34.7, 21.7, 20.8 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3274$ (w), 3062 (w), 3029 (w), 2921 (w), 1599 (w), 1494 (w), 1453 (m), 1428 (w), 1331 (m), 1161 (vs), 1093 (m), 1028 (m), 934 (w), 907 (w), 814 (w), 748 (w), 698 (m), 668 (m), 637 (w), 573 (m), 545 (m), 512 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 428 (8), 412 (100), 219 (14), 141 (5); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₄H₂₃NO₂SNa⁺: 412.1342; gefunden: 412.1324; $R_f = 0.38$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[208]

9.10.29 Synthese von *N*-Allyl-*N*-(1,5-diphenylpent-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **203**



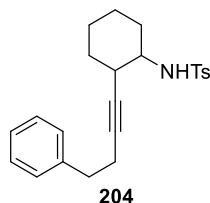
203

Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Eine Suspension aus dem Tosylamid **202** (1.16 g, 2.96 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (1.64 g, 11.86 mmol, 4.0 Äq., homogenisiert vor Verwendung) in Acetonitril (30 ml, $c =$

0.10 mol/l) wurde mit Allylbromid (0.51 ml, 5.93 mmol, 2.0 Äq., frisch destilliert) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 14 Stunden zum Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert (Filterpapier). Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedunstet und das Rohgemisch wurde per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essig-säureethylester – 20/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.12 g (2.60 mmol, 88%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.79-7.77 (m, 2 H), 7.48-7.45 (m, 2 H), 7.30-7.18 (m, 8 H), 7.12-7.10 (m, 2 H), 6.02 (s, 1 H), 5.42-5.29 (m, 1 H), 4.78-4.68 (m, 2 H), 3.61 (ddt, J = 16.1 Hz, 5.9 Hz, 1.5 Hz, 1 H), 3.47 (ddt, 16.0 Hz, 6.7 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 2.73-2.57 (m, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 2.37 (tt, J = 7.4 Hz, 2.2 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.3, 140.3, 137.0, 136.5, 134.7, 129.4, 128.6, 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 126.5, 116.7, 88.3, 75.3, 53.9, 47.9, 34.7, 21.7, 20.6 ppm (durch zufällige magnetische Äquivalenz zweier Kohlenstoffatome fehlt ein Signal); **IR** (in CDCl₃) ν = 3062 (w), 3028 (w), 2923 (w), 2858 (w), 1642 (w), 1599 (w), 1494 (m), 1452 (m), 1347 (m), 1305 (w), 1287 (w), 1267 (w), 1160 (s), 1090 (m), 1028 (m), 988 (w), 919 (m), 895 (m), 812 (m), 776 (m), 739 (s), 696 (s), 661 (vs), 637 (m), 576 (s), 547 (s), 513 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 468 (7), 452 (100), 430 (11), 219 (51), 141 (7); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₇H₂₇NO₂SNa⁺: 452.1655; gefunden: 452.1646; **R_f** = 0.24 (Petrolether/Essigsäureethylester - 20/1).

9.10.30 Synthese von 4-Methyl-*N*-(2-(4-phenylbut-1-in-1-yl)cyclohexyl)benzolsulfonamid 204

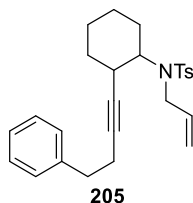


Eine Lösung aus 4-Phenylbutin (1.68 ml, 12.00 mmol, 2.0 Äq.) in wasserfreiem Diethylether (100 ml, c = 0.06 mol/l) wurde auf -78 °C gekühlt (Aceton/Trockeneis-Kältebad) und bei dieser Temperatur mit einer *n*-Butyllithiumlösung (4.80 ml, 12.00 mmol, 2.0 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt und für eine halbe Stunde gerührt. Nach der Zugabe von *N*-Tosylcyclohexylaziridin (1.51 g, 6.00 mmol, 1.0 Äq) und Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Benzolkomplex (336.0 mg, 0.60 mmol, 10 mol%, 90%) wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (120 ml) beendet und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 40 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrole-

lether/Essigsäureethylester – 10/1) gefolgt von HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses, sehr viskoses Öl in einer Ausbeute von 1.24 g (3.24 mmol, 54%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.75-7.73 (m, 2 H), 7.31-7.16 (m, 7 H), 4.83-4.76 (m, 1 H), 2.94-2.88 (m, 1 H), 2.75-2.64 (m, 2 H), 2.39 (s, 3 H), 2.31-2.26 (m, 2 H), 2.21-2.14 (m, 2 H), 1.88-1.84 (m, 1 H), 1.64-1.58 (m, 2 H), 1.33-1.14 (m, 4 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 143.2, 140.8, 137.8, 129.6, 128.5, 127.4, 126.4, 82.5, 81.2, 56.9, 35.6, 35.3, 32.5, 31.6, 24.3, 23.9, 21.6, 20.9 ppm (durch zufällige magnetische Äquivalenz zweier Kohlenstoffatome fehlt ein Signal); **IR** (in CDCl₃) ν = 3278 (w), 3027 (w), 2932 (m), 2858 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1450 (m), 1322 (s), 1305 (m), 1290 (m), 1238 (w), 1155 (vs), 1120 (w), 1092 (s), 1020 (w), 968 (w), 914 (m), 896 (m), 846 (w), 814 (m), 727 (m), 699 (s), 664 (s), 572 (s), 548 (s), 504 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 404 (100), 382 (16), 274 (7), 226 (8), 211 (27), 155 (10); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₃H₂₇NO₂SNa⁺: 404.1655; gefunden: 404.1630; **R_f** = 0.20 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

9.10.31 Synthese von *N*-Allyl-4-methyl-*N*-(2-(4-phenylbut-1-in-1-yl)cyclohexyl)benzolsulfonamid **205**

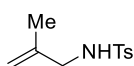


Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Eine Suspension aus dem Tosylamid **204** (1.23 g, 3.22 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (1.78 g, 12.90 mmol, 4.0 Äq., homogenisiert vor Verwendung) in Acetonitril (32 ml, *c* = 0.10 mol/l) wurde bei Raumtemperatur mit Allylbromid (0.56 ml, 6.45 mmol, 2.0 Äq., frisch destilliert) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 17 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über Filterpapier filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) in einer Ausbeute von 1.24 g (2.95 mmol, 92%) als farbloses viskoses Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.76-7.74 (m, 2 H), 7.29-7.19 (m, 5 H), 7.17-7.14 (m, 2 H), 5.92-5.82 (m, 1 H), 5.14 (dq, *J* = 17.2 Hz, 1.1 Hz, 1 H), 5.04 (dq, *J* = 10.1 Hz, 1.0 Hz, 1 H), 3.79 (d, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 3.59 (t, *J* = 10.5 Hz, 1 H), 2.71-2.59 (m, 2 H), 2.46-2.41 (m, 1 H), 2.35 (s, 3 H), 2.25-2.11 (m, 2 H), 2.04-1.98 (m, 1 H), 1.84-1.80 (m, 1 H), 1.72-1.68 (m, 1 H), 1.64-1.60 (m, 1 H), 1.52-1.49 (m, 1 H), 1.43-1.23 (m, 2 H), 1.13-1.01 (m, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 142.6, 141.0, 139.0, 136.9, 129.4, 128.5, 128.4, 127.6, 126.3, 116.9,

82.2, 81.6, 77.3, 62.6, 35.3, 34.2, 34.1, 32.9, 25.9, 25.3, 21.6, 20.8 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3062 (w), 3027 (w), 2932 (m), 2859 (w), 1640 (w), 1599 (w), 1450 (m), 1418 (w), 1383 (w), 1335 (s), 1305 (m), 1253 (w), 1208 (w), 1155 (vs), 1120 (w), 1091 (m), 1032 (m), 1016 (m), 994 (w), 924 (m), 889 (w), 868 (m), 844 (w), 813 (m), 777 (m), 746 (m), 700 (m), 661 (s), 582 (s), 549 (s), 517 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 460 (4), 444 (100), 422 (27), 267 (8), 211 (30), 155 (11); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₆H₃₁NO₂SNa⁺: 444.1968; gefunden: 444.1968; **R_f** = 0.23 (Petrolether/Essigsäureethylester - 20/1).

9.10.32 Synthese von 4-Methyl-*N*-(2-methylallyl)benzolsulfonamid 206



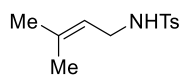
206

Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Eine Suspension aus *para*-Toluolsulfonamid (856.1 mg, 5.00 mmol, 1.1 Äq.) und Kaliumcarbonat (691.0 mg, 5.00 mmol, 1.1 Äq., homogenisiert vor Gebrauch) in Aceton (5.0 ml, c = 0.90 mol/l) wurde mit Methallylbromid (0.46 ml, 4.55 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Es wurde für 15 Stunden zum Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert (Filterpapier). Das Filtrat wurde zur Trockne eingeeengt und nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) wurde die Titelverbindung in einer Ausbeute von 612.2 mg (2.72 mmol, 60%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.77-7.73 (m, 2 H), 7.32-7.29 (m, 2 H), 4.85-4.82 (m, 2 H), 4.59-4.53 (m, 1 H), 2.48 (d, J = 6.3 Hz, 2 H), 2.43 (s, 3 H), 1.68 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.6, 140.7, 137.1, 129.8, 127.3, 112.9, 49.2, 21.7, 20.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3286 (w), 2977 (w), 2920 (w), 1657 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1446 (w), 1378 (w), 1322 (m), 1290 (w), 1185 (w), 1157 (s), 1093 (m), 1020 (w), 966 (w), 898 (w), 847 (w), 814 (m), 707 (w), 662 (m), 570 (m), 550 (m), 488 (w), 464 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 473 (8, 2M+Na⁺), 330 (18), 248 (100), 226 (5), 184 (5), 155 (19); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₁H₁₅NO₂SNa⁺: 248.0716; gefunden: 248.0711; **R_f** = 0.36 (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[209]

9.10.33 Synthese von 4-Methyl-*N*-(3-methylbut-2-en-1-yl)benzolsulfonamid 207



207

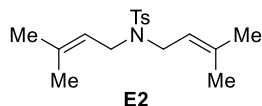
Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Die Darstellung erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.^[182] Eine Suspension aus *para*-

Toluolsulfonsäureamid (856.1 mg, 5.00 mmol, 1.1 Äq.) und Kaliumcarbonat (691.0 mg, 5.00 mmol, 1.1 Äq.) in Aceton (5 ml, $c = 1.00 \text{ mol/l}$) wurde bei Raumtemperatur mit *iso*-Prenylbromid (0.53 ml, 4.55 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 15 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde filtriert (Filterpapier) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 722.0 mg (3.02 mmol, 66%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.77\text{-}7.73$ (m, 2 H), 7.32-7.29 (m, 2 H), 5.08-5.01 (m, 1 H), 4.33 (t, $J = 4.6 \text{ Hz}$, 1 H), 3.55-3.51 (m, 2 H), 2.43 (s, 3 H), 1.63 (s, 3 H), 1.53 (s, 3 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.4, 137.7, 137.2, 129.7, 127.3, 119.0, 41.1, 25.7, 21.6, 17.9$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3277$ (w), 2972 (w), 2922 (w), 1674 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1421 (w), 1379 (w), 1325 (m), 1306 (m), 1185 (w), 1156 (vs), 1119 (w), 1094 (m), 1051 (m), 980 (w), 889 (w), 814 (m), 769 (w), 707 (w), 663 (m), 553 (m), 451 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 278 (6), 262 (100), 184 (5), 172 (11), 155 (23); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 262.0872; gefunden: 262.0884; $R_f = 0.33$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[182]

Analytikdaten für 4-Methyl-*N,N*-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)benzolsulfonamid **E2**:

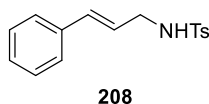


Die Verbindung wurde in der Synthese von **207** als Nebenprodukt erhalten; farbloses Öl, 127.1 mg (0.41 mmol, 18%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.70\text{-}7.67$ (m, 2 H), 7.29-7.26 (m, 2 H), 5.02-4.96 (m, 2 H), 3.76 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 4 H), 2.42 (s, 3 H), 1.65 (s, 6 H), 1.57 (s, 6 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 142.9, 137.9, 136.5, 129.6, 127.4, 119.5, 44.5, 25.9, 21.6, 17.8$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2970$ (w), 2917 (w), 1673 (w), 1599 (w), 1494 (w), 1445 (w), 1378 (w), 1339 (s), 1305 (w), 1264 (w), 1211 (w), 1157 (vs), 1093 (m), 1067 (w), 1019 (w), 911 (m), 844 (w), 815 (w), 777 (w), 741 (m), 705 (w), 655 (m), 561 (m), 548 (m), 441 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 346 (7), 330 (100), 308 (3), 240 (17), 184 (99), 172 (9), 155 (81); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 330.1498; gefunden: 330.1499; $R_f = 0.65$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[210]

9.10.34 Synthese von *N*-Cinnamyl-4-methylbenzolsulfonamid **208**

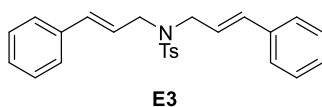


Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Eine Suspension aus *para*-Toluolsulfonsäureamid (856.1 mg, 5.00 mmol, 1.1 Äq.) und Kaliumcarbonat (691.0 mg, 5.00 mmol, 1.1 Äq.) in Aceton (5 ml, $c = 1.00$ mol/l) wurde bei Raumtemperatur mit Cinnamylbromid (0.67 ml, 4.55 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 17 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde filtriert (Filterpapier) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1 bis 3/1) als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 508.2 mg (1.77 mmol, 39%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.80$ - 7.77 (m, 2 H), 7.32 - 7.21 (m, 7 H), 6.45 (dt, $J = 15.8$ Hz, 1.3 Hz, 1 H), 6.02 (dt, $J = 15.8$ Hz, 6.3 Hz, 1 H), 4.48 (t, $J = 5.0$ Hz, 1 H), 3.76 (td, $J = 6.2$ Hz, 1.1 Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.7$, 137.2 , 136.2 , 133.3 , 129.9 , 128.7 , 128.1 , 127.4 , 126.5 , 124.2 , 45.7 , 21.6 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3281$ (w), 3026 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1425 (w), 1326 (m), 1158 (vs), 1093 (m), 1045 (w), 967 (m), 869 (w), 815 (w), 745 (w), 693 (m), 665 (m), 571 (w), 550 (m), 495 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 592 (59, 2M+NH₄⁺), 310 (63), 305 (92), 117 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₆H₁₇NO₂SNa⁺: 310.0872 ; gefunden: 310.0868 ; **R_f** = 0.24 (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[211]

Analytikdaten für *N,N*-Dicinnamyl-4-methylbenzolsulfonamid **E3**:



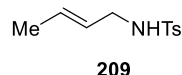
Die Verbindung wurde in der Synthese von **208** als Nebenprodukt erhalten; gelber Feststoff, 548.2 mg (1.36 mmol, 30%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.78$ - 7.75 (m, 2 H), 7.32 - 7.22 (m, 12 H), 6.44 (d, $J = 15.9$ Hz, 2 H), 5.98 (dt, $J = 15.8$ Hz, 6.7 Hz, 2 H), 4.01 (dd, $J = 6.6$ Hz, 0.7 Hz, 4 H), 2.43 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.5$, 137.7 , 136.4 , 134.2 , 129.9 , 128.7 , 128.0 , 127.4 , 126.6 , 124.0 , 49.2 , 21.6 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3026$ (w), 1598 (w), 1495 (w), 1448 (w), 1339 (m), 1305 (w), 1158 (vs), 1090 (m), 967 (m), 910 (m), 851 (w), 815 (w), 748 (m), 728 (m), 693 (m), 655 (m), 568 (m), 548 (m), 495 (w), 450 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 426 (100), 404 (96), 373 (21), 281 (8), 233 (22), 198 (13), 184 (32), 149 (13), 131 (8), 117 (38); **HRMS** (ESI): be-

rechnet für $C_{25}H_{25}NO_2SNa^+$: 426.1498; gefunden: 426.1486; $R_f = 0.54$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[212]

9.10.35 Synthese von (*E*)-*N*-(But-2-en-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **209**

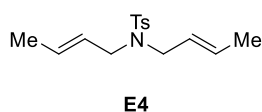


Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Eine Suspension aus *para*-Toluolsulfonsäureamid (856.1 mg, 5.00 mmol, 1.1 Äq.) und Kaliumcarbonat (691.0 mg, 5.00 mmol, 1.1 Äq.) in Aceton (5 ml, $c = 1.00$ mol/l) wurde bei Raumtemperatur mit Crotylbromid (0.55 ml, 4.55 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 23 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde filtriert (Filterpapier) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 596.1 mg (2.65 mmol, 58%) in einem Isomerenverhältnis von (*E*)/(*Z*)-85/15 erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 7.77$ - 7.73 (m, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 7.31 - 7.29 (m, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 5.62 - 6.51 (m, 1 H), 5.37 - 5.25 (m, 1 H, (*E*) und (*Z*)), 4.49 (t, $J = 4.7$ Hz, 1 H, (*E*) und (*Z*)), 3.60 (t, $J = 6.2$ Hz, 0.3 H, (*Z*)), 3.50 (t, $J = 6.1$ Hz, 1.7 H, (*E*)), 2.42 (s, 3 H, (*E*) und (*Z*)), 1.60 (dq, $J = 6.4$ Hz, 1.3 Hz, 2.5 H, (*E*)), 1.55 - 1.53 (m, 0.5 H, (*Z*)) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 143.6$, 143.5 , 137.2 , 137.1 , 129.9 , 129.8 , 128.9 , 127.3 , 125.8 , 124.9 , 45.5 , 40.0 , 21.6 , 17.7 , 13.0 ppm (durch magnetische Äquivalenz einiger Kohlenstoffatome sind nicht alle Signale dupliziert); **IR** (in $CDCl_3$) $\nu = 3280$ (w), 2919 (w), 2857 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1426 (w), 1323 (m), 1305 (m), 1185 (w), 1155 (vs), 1121 (w), 1093 (m), 1038 (m), 966 (m), 920 (w), 837 (w), 814 (m), 707 (w), 663 (m), 551 (s), 525 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 264 (3), 248 (44), 243 (15), 226 (41), 187 (35), 172 (100), 155 (61); **HRMS** (ESI): berechnet für $C_{11}H_{15}NO_2SNa^+$: 226.0896; gefunden: 226.0886; $R_f = 0.44$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[182]

Analytikdaten für *N,N*-Di(but-2-en-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **E4**:

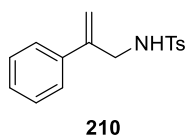


Die Verbindung wurde in der Synthese von **209** als Nebenprodukt erhalten; farbloses Öl, 233.0 mg (0.83 mmol, 18%), (*E*)/(*Z*)-87/13.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.71-7.67 (m, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 7.29-7.26 (m, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 5.60-5.48 (m, 1 H, (*E*) und (*Z*)), 5.32-5.16 (m, 1 H, (*E*) und (*Z*)), 3.83 (d, *J* = 6.8 Hz, 0.6 H, (*Z*)), 3.71 (d, *J* = 6.6 Hz, 3.5 H, (*E*)), 2.42 (s, 3 H, (*E*) und (*Z*)), 1.64-1.62 (m, 5.2 H, (*E*)), 1.59-1.56 (m, 0.8 H, (*Z*)) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.1, 143.0, 137.9, 130.4, 130.3, 129.7, 129.6, 128.3, 127.4, 125.7, 125.6, 125.0, 48.9, 48.5, 43.0, 21.6, 17.8, 13.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2918 (w), 2857 (w), 1672 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1439 (m), 1335 (s), 1305 (m), 1156 (vs), 1091 (s), 1042 (m), 1018 (w), 966 (m), 928 (s), 897 (m), 815 (m), 777 (m), 724 (m), 704 (w), 652 (s), 550 (s) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 302 (38), 280 (47), 226 (51), 184 (100), 172 (25), 155 (47); gefunden: ; **R_f** = 0.69 (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[213]

9.10.36 Synthese von 4-Methyl-*N*-(2-phenylallyl)benzolsulfonamid **210**

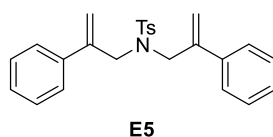


Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Kaliumcarbonat (1.90 g, 13.78 mmol, 2.0 Äq.) und *para*-Toluolsulfonamid (3.54 g, 20.67 mmol, 3.0 Äq.) wurden in Aceton (6.9 ml, *c* = 1.0 mol/l) suspendiert. Nach der Zugabe des Allylbromids **212** (1.36 g, 6.89 mmol, 1.0 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 21 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert (Filterpapier). Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1, *via* Adsorption an Kieselgel) wurde das Produkt als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 1.36 g (4.72 mmol, 69%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.73-7.70 (m, 2 H), 7.31-7.22 (m, 7 H), 5.37 (s, 1 H), 5.20 (s, 1 H), 4.49 (t, *J* = 5.7 Hz, 1 H), 4.00 (d, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 2.44 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.7, 143.0, 138.0, 136.9, 129.8, 128.7, 128.3, 127.4, 126.2, 115.3, 47.2, 21.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3276 (w), 3085 (w), 3058 (w), 3029 (w), 2987 (w), 2924 (w), 2872 (w), 1632 (w), 1598 (w), 1575 (w), 1495 (w), 1444 (w), 1423 (w), 1323 (m), 1306 (m), 1291 (w), 1185 (w), 1156 (vs), 1118 (w), 1093 (m), 1067 (m), 1028 (w), 1000 (w), 907 (w), 865 (w), 814 (m), 779 (m), 707 (m), 664 (s), 599 (w), 551 (s), 533 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 310 (100), 288 (34), 155 (10), 133 (12), 117 (31); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₆H₁₇NO₂SNa⁺: 310.0872; gefunden: 310.0872; **R_f** = 0.29 (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[214]

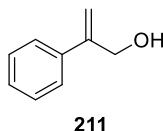
Analytikdaten für 4-Methyl-*N,N*-bis(2-phenylallyl)benzolsulfonamid **E5**:



Die Verbindung wurde als Nebenprodukt in der Synthese von Tosylamid **210** in einer Ausbeute von 124.9 mg (0.31 mmol, 9%) als gelbes viskoses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.64-7.61 (m, 2 H), 7.26-7.22 (m, 12 H), 5.32 (s, 2 H), 5.10 (s, 2 H), 4.22 (s, 4 H), 2.43 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.3, 142.5, 139.2, 137.0, 129.7, 128.4, 128.0, 127.6, 126.5, 116.4, 51.2, 21.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3082 (w), 3056 (w), 3028 (w), 2985 (w), 2923 (w), 2864 (w), 1685 (w), 1631 (w), 1598 (w), 1575 (w), 1494 (m), 1444 (w), 1402 (w), 1338 (s), 1305 (m), 1290 (w), 1235 (w), 1217 (w), 1184 (w), 1155 (vs), 1091 (s), 1064 (m), 1028 (w), 1018 (w), 947 (w), 907 (s), 812 (m), 778 (s), 745 (w), 706 (s), 660 (s), 634 (w), 602 (m), 578 (m), 546 (s) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 442 (2), 426 (100), 404 (41), 286 (5), 249 (48), 233 (47), 205 (6), 155 (21), 117 (7); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₅H₂₅NO₂SNa⁺: 426.1498; gefunden: 426.1498; **R_f** = 0.58 (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

9.10.37 Synthese von 2-Phenylprop-2-en-1-ol **211**

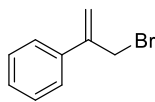


Die Verbindung wurde anhand einer Literaturvorschrift dargestellt.^[128] Eine Suspension aus Kupfer(I)-iodid (1.90 g, 10.00 mmol, 0.5 Äq.) in wasserfreiem Toluol (23 ml, *c* = 0.87 mol/l) wurde auf -84 °C gekühlt (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad). Bei dieser Temperatur wurden Propargylalkohol (1.18 ml, 20.00 mmol, 1.0 Äq.) und eine Phenylmagnesiumbromidlösung (20 ml, 60.00 mmol, 3.0 Äq., 3 M in Et₂O) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 15.5 Stunden gerührt, wobei langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde (Kältebad langsam auftauen lassen). Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (40 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 40 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen (40 ml), über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1 bis 3/1) als gelbes Öl in einer Ausbeute von 930.1 mg (6.93 mmol, 35%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.48-7.45 (m, 2 H), 7.39-7.29 (m, 3 H), 5.49 (s, 1 H), 5.37 (s, 1 H), 4.56 (s, 2 H), 1.63 (s, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 147.4, 138.6, 128.7, 128.1, 126.2, 112.8, 65.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3322 (m), 3082 (w), 3056 (w), 2871 (w), 1632 (w), 1599 (w), 1574 (w), 1495 (m), 1444 (m), 1306 (w), 1230 (w), 1112 (w), 1074 (w), 1046 (s), 1024 (s), 903 (s), 779 (s), 706 (vs), 611 (m), 538 (w), 518 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 134 (92), 117 (4), 115 (29), 103 (100), 92 (73), 79 (25), 77 (71), 63 (10), 51 (23); **R_f** = 0.35 (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[215]

9.10.38 Synthese von (3-Bromprop-1-en-2-yl)benzol **212**



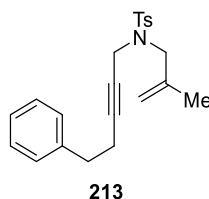
212

Eine Lösung aus Allylalkohol **211** (930.1 mg, 6.93 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Dichlormethan (13 ml, *c* = 0.54 mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit Triphenylphosphan (2.18 g, 8.32 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Anschließend wurde Tetrabromkohlenstoff (2.53 g, 7.62 mmol, 1.1 Äq.) portionsweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei 0 °C für eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.36 g (6.89 mmol, 99%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.52-7.48 (m, 2 H), 7.42-7.31 (m, 3 H), 5.56 (s, 1 H), 5.50 (s, 1 H), 4.39 (s, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 144.4, 137.8, 128.7, 128.4, 126.2, 117.4, 34.3 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3085 (w), 3057 (w), 3024 (w), 2973 (w), 1682 (w), 1622 (w), 1598 (w), 1576 (w), 1496 (m), 1448 (m), 1401 (w), 1317 (w), 1305 (w), 1278 (m), 1211 (s), 1143 (w), 1095 (w), 1974 (w), 1027 (w), 989 (w), 945 (w), 909 (s), 888 (w), 844 (w), 775 (vs), 716 (s), 695 (s), 667 (s), 622 (w), 610 (w), 586 (w), 548 (s), 492 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 196 (40), 117 (100), 103 (8), 91 (29), 77 (6); **R_f** = 0.48 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[216]

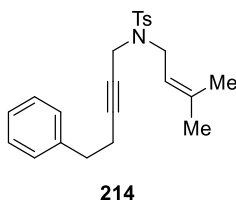
9.10.39 Synthese von 4-Methyl-N-(2-methylallyl)-N-(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 213



Das Methallyltosylamid **206** (605.1 mg, 2.69 mmol, 1.0 Äq.), der Propargylalkohol **165** (516.4 mg, 3.22 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (1.06 g, 4.03 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst (14 ml, $c = 0.20$ mol/l). Diese Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit DIAD (0.79 ml, 4.03 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 22 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter verringertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 717.2 mg (1.95 mmol, 73%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.74$ -7.71 (m, 2 H), 7.29-7.17 (m, 5 H), 7.07-7.04 (m, 2 H), 4.92 (t, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 4.83 (t, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 3.99 (t, $J = 2.1$ Hz, 2 H), 3.62 (s, 2 H), 2.53 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 2.41 (s, 3 H), 2.18 (tt, $J = 7.4$ Hz, 2.2 Hz, 2 H), 1.74 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.3, 140.5, 139.5, 136.5, 129.4, 128.5, 128.4, 128.1, 126.5, 115.3, 85.4, 73.2, 52.4, 36.1, 34.7, 21.7, 20.6, 19.9$ ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3028$ (w), 2919 (w), 1656 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1348 (m), 1306 (w), 1161 (vs), 1097 (m), 1017 (w), 905 (m), 815 (w), 764 (m), 698 (m), 657 (m), 578 (m), 564 (m), 543 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 390 (19), 385 (22), 368 (100), 225 (10), 197 (14), 184 (23), 155 (9); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₂H₂₆NO₂S⁺: 368.1679; gefunden: 368.1662; **R_f** = 0.26 (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1).

9.10.40 Synthese von 4-Methyl-N-(3-methylbut-2-en-1-yl)-N-(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 214

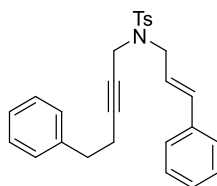


Eine Lösung aus Tosylamid **207** (712.0 mg, 2.97 mmol, 1.0 Äq.), dem Propargylalkohol **165** (572.0 mg, 3.57 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (1.17 g, 4.46 mmol, 1.5 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (15 ml, 0.20 mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit DIAD (0.88 ml, 4.46 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf

Raumtemperatur erwärmt und für 22 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 623.3 mg (1.66 mmol, 56%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.74-7.71 (m, 2 H), 7.29-7.17 (m, 5 H), 7.08-7.05 (m, 2 H), 5.11-5.05 (m, 1 H), 4.02 (t, J = 2.2 Hz, 2 H), 3.73 (d, J = 7.3 Hz, 2 H), 2.55 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 2.40 (s, 3 H), 2.20 (tt, J = 7.5 Hz, 2.2 Hz, 2 H), 1.70 (d, J = 0.7 Hz, 3 H), 1.59 (d, J = 0.7 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.2, 140.5, 138.8, 136.6, 129.4, 128.5, 128.4, 128.1, 126.5, 118.3, 85.1, 73.8, 43.9, 36.1, 34.8, 26.0, 21.7, 20.7, 17.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3027 (w), 2920 (w), 2861 (w), 1717 (w), 1673 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1453 (w), 1377 (w), 1343 (s), 1306 (m), 1260 (w), 1203 (w), 1184 (w), 1158 (vs), 1092 (s), 1068 (m), 1019 (w), 902 (m), 845 (w), 814 (m), 737 (s), 699 (m), 656 (s), 561 (s), 545 (s), 510 (w), 452 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 404 (55), 399 (78), 382 (93), 314 (100), 211 (12), 184 (37), 172 (9), 155 (12), 143 (24); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₃H₂₇NO₂SNa⁺: 382.1835; gefunden: 382.1821; R_f = 0.28 (Petrolether/Essigsäureethylester - 20/1).

9.10.41 Synthese von *N*-Cinnamyl-4-methyl-*N*-(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **215**



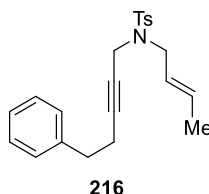
215

Eine Lösung aus Tosylamid **208** (506.8 mg, 1.76 mmol, 1.0 Äq.), dem Propargylalkohol **165** (339.1 mg, 2.12 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (693.8 mg, 2.65 mmol, 1.5 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (9 ml, 0.20 mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit DIAD (0.52 ml, 2.65 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 63 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 637.1 mg (1.48 mmol, 84%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.76-7.74 (m, 2 H), 7.35-7.20 (m, 10 H), 7.12-7.11 (m, 2 H), 6.44 (d, J = 15.8 Hz, 1 H), 6.07 (dt, J = 15.7 Hz, 6.8 Hz, 1 H), 4.07 (t, J = 1.8 Hz, 2 H), 3.88 (d, J = 6.9 Hz, 2 H), 2.59 (t, J = 7.4 Hz, 2 H), 2.44 (s, 3 H), 2.27 (tt, J = 7.3 Hz, 1.9 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 144.0, 141.0, 136.8, 136.7, 134.7, 129.8, 129.0, 128.8, 128.7, 128.3, 128.2, 126.9, 126.7, 123.8, 85.9, 73.6, 48.9, 36.9, 34.9, 21.7, 20.8 ppm;

IR (in CDCl₃) ν = 3060 (w), 3026 (w), 2922 (w), 2859 (w), 1728 (w), 1598 (w), 1450 (w), 1399 (w), 1345 (s), 1305 (m), 1210 (w), 1158 (vs), 1091 (m), 1055 (m), 1018 (w), 968 (m), 902 (m), 842 (w), 814 (m), 730 (s), 693 (s), 561 (s), 540 (s), 501 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 452 (100), 430 (49), 383 (9), 347 (11), 300 (9), 259 (16), 184 (14), 147 (11), 117 (33); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₇H₂₇NO₂SNa⁺: 430.1835; gefunden: 430.1816; **R_f** = 0.41 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

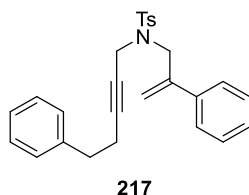
9.10.42 Synthese von (*E*)-*N*-(But-2-en-1-yl)-4-methyl-*N*-(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **216**



Eine Lösung aus Tosylamid **209** (596.0 mg, 2.65 mmol, 1.0 Äq.), dem Propargylalkohol **165** (465.0 mg, 3.17 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (1.04 g, 3.97 mmol, 1.5 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (13 ml, 0.20 mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit DIAD (0.78 ml, 3.97 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 21.5 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 492.6 mg (1.34 mmol, 51%) in einem Isomerenverhältnis von (*E*)/(*Z*)-86/14 erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.75-7.70 (m, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 7.31-7.17 (m, 5 H, (*E*) und (*Z*)), 7.09-7.06 (m, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 5.73-5.50 (m, 1 H, (*E*) und (*Z*)), 5.38-5.28 (m, 1 H, (*E*) und (*Z*)), 4.04-4.01 (m, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 3.80 (d, J = 7.2 Hz, 0.3 H, (*Z*)), 3.65 (d, J = 6.7 Hz, 1.7 H, (*E*)), 2.56 (t, J = 7.6 Hz, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 2.41 (s, 3 H, (*E*) und (*Z*)), 2.21 (tt, J = 7.4 Hz, 2.1 Hz, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 1.66 (dq, J = 6.4 Hz, 1.3 Hz, 2.6 H, (*E*)), 1.60-1.57 (m, 0.4 H, (*Z*)) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.2, 143.1, 140.4, 136.4, 136.3, 131.3, 130.2, 129.32, 129.27, 128.4, 128.3, 128.2, 127.9, 126.3, 124.7, 124.0, 85.2, 85.1, 73.5, 73.3, 48.1, 42.6, 36.1, 35.9, 34.6, 21.6, 21.5, 20.54, 20.46, 17.7, 12.9 ppm (durch magnetische Äquivalenz einiger Kohlenstoffatome sind nicht alle Signale dupliziert); **IR** (in CDCl₃) ν = 3061 (w), 3027 (w), 2920 (w), 2858 (w), 1727 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1453 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1288 (w), 1244 (w), 1161 (vs), 1092 (m), 1054 (w), 1019 (w), 969 (w), 910 (m), 815 (w), 732 (m), 699 (m), 657 (m), 562 (m), 547 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 406 (2), 390 (100), 368 (9), 314 (7), 184 (16), 155 (6); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₂H₂₅NO₂SNa⁺: 390.1498; gefunden: 390.1495; **R_f** = 0.38 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

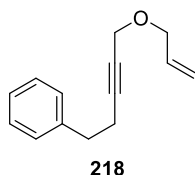
9.10.43 Synthese von 4-Methyl-*N*-(2-phenylallyl)-*N*-(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **217**



Eine Lösung aus dem Tosylamid **210** (1.34 g, 4.66 mmol, 1.0 Äq.), Propargylalkohol **165** (0.89 g, 5.59 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (1.83 g, 6.99 mmol, 1.5 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (23 ml, $c = 0.20$ mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt und mit DIAD (1.37 ml, 6.99 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch für 44 Stunden gerührt und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohgemisch wurde per Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1 bis 10/1). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.61 g (3.74 mmol, 80%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7.74$ - 7.71 (m, 2 H), 7.52 - 7.49 (m, 2 H), 7.38 - 7.17 (m, 8 H), 7.08 - 7.05 (m, 2 H), 5.50 (s, 1 H), 5.15 (d, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 4.15 (s, 2 H), 3.91 (t, $J = 2.1$ H, 2 H), 2.52 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 2.43 (s, 3 H), 2.18 (tt, $J = 7.3$ Hz, 2.1 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.4$, 141.5, 140.4, 138.0, 136.1, 129.4, 128.6, 128.3, 128.26, 128.22, 126.5, 117.1, 85.8, 73.1, 50.0, 36.2, 34.7, 21.7, 20.6 ppm (durch zufällige magnetische Äquivalenz einiger Kohlenstoffatome fehlen Signale); **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3061$ (w), 3027 (w), 2921 (w), 1628 (w), 1598 (w), 1575 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1430 (w), 1347 (s), 1306 (w), 1247 (w), 1184 (w), 1159 (vs), 1092 (m), 1018 (w), 952 (w), 899 (m), 839 (w), 815 (m), 802 (w), 781 (m), 764 (m), 700 (s), 660 (s), 635 (w), 585 (w), 565 (m), 548 (m), 509 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 468 (17), 452 (100), 430 (13), 326 (13), 288 (18), 275 (13), 259 (18), 184 (21), 155 (40), 143 (22), 117 (10); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₇H₂₇NO₂SNa⁺: 452.1655; gefunden: 452.1655; **R_f** = 0.33 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

9.10.44 Synthese von (5-(Allyloxy)pent-3-in-1-yl)benzol **218**

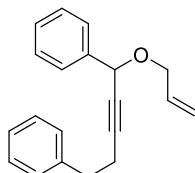


Natriumhydrid (140.3 mg, 3.51 mmol, 1.1 Äq., 60% in Mineralöl) wurde mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 2 ml) und anschließend in wasserfreiem Tetrahydrofuran suspendiert (11 ml). Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung aus Propargylalkohol **165** (511.1 mg, 3.19 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (5 ml, $c_{\text{total}} = 0.20$ mol/l) tropfenweise zugegeben.

Es wurde für 30 Minuten gerührt, mit Allylbromid (0.41 ml, 4.79 mmol, 1.5 Äq., frisch destilliert) versetzt und das Reaktionsgemisch für 15.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von demineralisiertem Wasser (15 ml) beendet und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester (3 x 10 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 490.8 mg (2.45 mmol, 77%) als farbloses Öl isoliert.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.33-7.27 (m, 2 H), 7.26-7.18 (m, 3 H), 5.95-5.82 (m, 1 H), 5.26 (dq, J = 17.2 Hz, 1.7 Hz, 1 H), 5.17 (dq, J = 10.4 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 4.09 (t, J = 2.2 Hz, 2 H), 3.97 (dt, J = 5.6 Hz, 1.4 Hz, 2 H), 2.83 (t, J = 7.4 Hz, 2 H), 2.53 (tt, J = 7.3 Hz, 2.2 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 141.2, 134.9, 128.9, 128.7, 126.6, 117.3, 86.3, 77.1, 70.6, 58.0, 35.3, 21.2 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3064 (w), 3027 (w), 2981 (w), 2928 (w), 2852 (w), 1730 (w), 1647 (w), 1604 (w), 1496 (w), 1454 (m), 1427 (w), 1354 (w), 1342 (w), 1264 (w), 1131 (m), 1076 (s), 1028 (m), 991 (m), 924 (m), 840 (w), 746 (m), 697 (vs), 577 (w), 508 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 199 (1), 169 (5), 159 (1), 155 (12), 141 (30), 115 (12), 109 (3), 91 (100), 65 (11); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₄H₁₅O⁺: 199.1123; gefunden: 199.1121; **R_f** = 0.36 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

9.10.45 Synthese von (1-(Allyloxy)pent-2-in-1,5-diyldibenzol 219



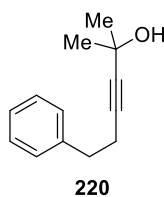
219

Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Der Propargylalkohol **201** (827.1 mg, 3.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde bei Raumtemperatur in Nitromethan (14 ml, c = 0.25 mol/l) gelöst. Diese Lösung wurde mit Allylalkohol (0.28 ml, 4.03 mmol, 1.15 Äq.) und Kupfer(II)-bromid (39.1 mg, 0.18 mmol, 5 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 17.5 Stunden gerührt und anschließend am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 541.8 mg (1.96 mmol, 56%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.48-7.44 (m, 2 H), 7.38-7.19 (m, 8 H), 6.00-5.87 (m, 1 H), 5.33-5.17 (m, 3 H), 4.11 (ddt, J = 12.5 Hz, 5.4 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 4.02 (ddt, J = 12.6 Hz, 6.1 Hz, 1.3 Hz, 1 H), 2.87 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 2.60 (td, J = 7.4 Hz, 2.0 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR**

(75 MHz, CDCl₃) δ = 140.7, 139.3, 134.6, 128.7, 128.5, 128.3, 127.6, 126.4, 117.6, 87.7, 78.9, 70.9, 69.0, 35.1, 21.2 ppm (durch zufällige magnetische Äquivalenz zweier Kohlenstoffatome fehlt ein Signal); **IR** (in CDCl₃) ν = 3063 (w), 3028 (w), 2927 (w), 2859 (w), 1725 (w), 1646 (w), 1603 (w), 1495 (w), 1453 (m), 1426 (w), 1340 (w), 1307 (w), 1128 (m), 1058 (m), 1029 (m), 1003 (w), 923 (m), 747 (m), 698 (vs), 632 (w), 578 (w), 510 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 276 (4), 235 (2), 219 (8), 204 (5), 185 (6), 170 (8), 155 (16), 141 (12), 128 (20), 115 (8), 105 (19), 91 (100), 77 (6), 65 (6), 41 (5); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₀H₂₀O⁺: 276.1514; gefunden: 276.1507; **R_f** = 0.32 (Petrolether/Essigsäureethylester - 50/1).

9.10.46 Synthese von 2-Methyl-6-phenylhex-3-in-2-ol 220

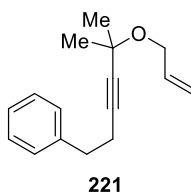


Eine Lösung aus 4-Phenylbutin (1.40 ml, 10.00 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (25 ml, *c* = 0.40 mol/l) wurde auf -84 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit einer *n*-Butyllithiumlösung (4.40 ml, 11.00 mmol, 1.1 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt. Es wurde für 30 Minuten bei -84 °C gerührt, anschließend Aceton (1.10 ml, 15.00 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 22-stündigem Rühren wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (33 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 13 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (13 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) in einer Ausbeute von 1.73 g (9.20 mmol, 92%) als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.33-7.27 (m, 2 H), 7.23-7.18 (m, 3 H), 2.81 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 2.47 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 1.82 (s, 1 H), 1.48 (s, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 140.8, 128.6, 128.4, 126.4, 86.1, 81.9, 65.4, 35.2, 31.8, 21.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3372 (m), 3086 (w), 3062 (w), 3028 (w), 2980 (m), 2931 (m), 2863 (w), 1659 (w), 1604 (w), 1496 (m), 1454 (m), 1362 (m), 1341 (m), 1239 (m), 1164 (s), 1078 (w), 1059 (w), 1030 (w), 1002 (w), 951 (m), 890 (w), 861 (w), 832 (w), 749 (m), 699 (vs), 670 (w), 577 (w), 554 (w), 505 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 188 (1), 173 (37), 170 (60), 155 (10), 145 (3), 129 (7), 117 (6), 91 (100), 80 (10), 65 (12), 59 (7), 43 (50); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₃H₁₆O⁺: 188.1201; gefunden: 188.1195; **R_f** = 0.44 (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[217]

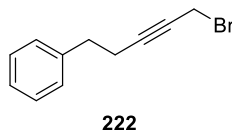
9.10.47 Synthese von (5-(Allyloxy)-5-methylhex-3-in-1-yl)benzol **221**



Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Eine Lösung aus Propargylalkohol **220** (847.2 mg, 4.50 mmol, 1.00 Äq.) in Nitromethan (18 ml, $c = 0.25$ mol/l) wurde mit Allylalkohol (0.35 ml, 5.18 mmol, 1.15 Äq.) versetzt. Nach Zugabe von Kupfer(II)-bromid (100.5 mg, 0.45 mmol, 20 mol%) wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 23.5 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 497.2 mg (2.18 mmol, 48%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.31$ -7.28 (m, 2 H), 7.23-7.19 (m, 3 H), 5.97-5.87 (m, 1 H), 5.26 (dq, $J = 17.2$ Hz, 1.7 Hz, 1 H), 5.13 (dq, $J = 10.3$ Hz, 1.5 Hz, 1 H), 4.00 (dt, $J = 5.6$ Hz, 1.4 Hz, 2 H), 2.82 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 2.50 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 1.43 (s, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 140.8$, 135.9, 128.7, 128.4, 126.4, 116.2, 83.9, 83.3, 70.5, 65.4, 35.3, 29.2, 21.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3064$ (w), 3028 (w), 2982 (m), 2931 (w), 2860 (w), 2234 (w), 1647 (w), 1604 (w), 1496 (w), 1454 (m), 1424 (w), 1407 (w), 1377 (w), 1360 (w), 1341 (w), 1249 (m), 1188 (m), 1156 (s), 1127 (m), 1061 (s), 1029 (m), 994 (m), 919 (m), 883 (w), 862 (w), 841 (w), 747 (m), 698 (vs), 550 (w), 505 (w), 476 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 251 (33), 171 (67), 156 (15), 143 (79), 129 (100), 115 (9); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₆H₂₀ONa⁺: 251.1406; gefunden: 251.1406; **R_f** = 0.34 (Petrolether/Essigsäureethylester - 50/1).

9.10.48 Synthese von (5-Brompent-3-in-1-yl)benzol **222**



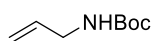
Eine Lösung aus dem Propargylalkohol **165** (1.92 g, 12.00 mmol, 1.0 Äq.) und Triphenylphosphan (3.78 g, 14.40 mmol, 1.2 Äq.) in wasserfreiem Dichlormethan (32 ml, $c = 0.38$ mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung aus Tetrabromkohlenstoff (4.78 g, 14.40 mmol, 1.2 Äq.) in wasserfreiem Dichlormethan (10 ml) wurde tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Im Anschluss wurde die Hauptmenge an Triphenylphosphinoxid durch Zugabe von *n*-Pentan (150 ml) ausgefällt und über Kieselgel abfiltriert (Glasfritte, Eluent: Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und nach Aufreinigung mittels Säulenchromato-

graphie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 2.67 g (12.00 mmol, quant.) als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.34-7.28 (m, 2 H), 7.24-7.20 (m, 3 H), 3.91 (t, J = 2.3 Hz, 2 H), 2.84 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 2.54 (tt, J = 7.5 Hz, 2.3 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 140.5, 128.60, 128.58, 126.5, 87.5, 76.2, 34.9, 21.3, 15.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3062 (w), 3027 (w), 2928 (w), 2861 (w), 2231 (w), 1603 (w), 1495 (m), 1453 (m), 1427 (w), 1340 (w), 1261 (w), 1210 (s), 1147 (w), 1077 (w), 1030 (w), 841 (w), 749 (m), 698 (vs), 670 (m), 608 (s), 576 (w), 510 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 222 (2), 143 (87), 128 (12), 115 (6), 91 (100), 77 (1), 65 (11); **R_f** = 0.44 (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[198]

9.10.49 Synthese von *tert*-Butylallylcarbammat 223



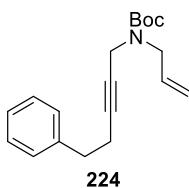
223

Die Verbindung wurde anhand einer Literaturvorschrift dargestellt.^[218] Eine Lösung aus Allylamin (0.75 ml, 10.00 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Dichlormethan (20 ml, c = 0.50 mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit Boc₂O (2.30 ml, 10.00 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei 0 °C gerührt und zur Trockne eingeeengt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1.57 g (10.00 mmol, quant.) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 5.90-5.77 (m, 1 H), 5.17 (dq, J = 17.2 Hz, 1.6 Hz, 1 H), 5.10 (dq, J = 10.2 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 4.59 (brs, 1 H), 3.74 (t, J = 4.6 Hz, 2 H), 1.44 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 155.9, 135.1, 115.8, 79.5, 43.2, 28.5 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3353 (w), 2979 (m), 2932 (w), 1812 (w), 1694 (vs), 1646 (w), 1517 (s), 1456 (w), 1392 (m), 1367 (m), 1277 (m), 1249 (s), 1214 (m), 1171 (vs), 1120 (m), 1072 (m), 991 (w), 944 (w), 917 (w), 862 (w), 780 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 180 (17), 141 (58), 127 (13), 102 (23), 94 (14), 84 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₈H₁₅NO₂Na⁺: 180.0995; gefunden: 180.0982; **R_f** = 0.76 (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[218]

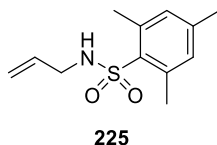
9.10.50 Synthese von *tert*-Butylallyl(5-phenylpent-2-in-1-yl)carbamat **224**



Natriumhydrid (216.0 mg, 5.40 mmol, 1.1 Äq., 60% in Mineralöl) wurde mit *n*-Pentan (3 x 2 ml) gewaschen und in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (12 ml, $c = 0.40$ mol/l) suspendiert. Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung aus Boc-Allylamin **223** (771.0 mg, 4.90 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (4.8 ml) tropfenweise zugegeben. Nach 30-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde auf 0 °C gekühlt und das Propargylbromid **222** (1.20 g, 5.40 mmol, 1.1 Äq., als Lösung in 1 ml *N,N*-Dimethylformamid) wurde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei 0 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von demineralisiertem Wasser (8 ml) beendet. Es wurde mit Essigsäureethylester (3 x 12 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (25 ml) sowie demineralisiertem Wasser (3 x 12 ml) gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) ergab 1.12 g (3.56 mmol, 73%) des Produktes als gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.31$ - 7.27 (m, 2 H), 7.22 - 7.19 (m, 3 H), 5.79 - 5.69 (m, 1 H), 5.13 - 5.09 (m, 2 H), 3.99 (brs, 2 H), 3.86 (d, $J = 3.5$ Hz, 2 H), 2.81 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 2.48 (tt, $J = 7.5$ Hz, 2.2 Hz, 2 H), 1.47 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃) $\delta = 155.1$, 140.8, 133.7, 128.6, 128.5, 126.4, 117.0, 116.7, 83.0, 80.1, 76.5, 48.3, 35.8, 35.2, 28.5, 21.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3064$ (w), 3028 (w), 2977 (w), 2929 (w), 1695 (vs), 1604 (w), 1496 (w), 1477 (w), 1454 (m), 1404 (s), 1366 (m), 1245 (s), 1170 (s), 1145 (m), 1031 (w), 993 (w), 924 (w), 871 (w), 765 (w), 747 (w), 699 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 338 (12), 322 (94), 300 (6), 266 (100), 244 (98), 222 (6), 200 (11), 161 (12), 143 (36), 128 (18), 114 (12); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₉H₂₅NO₂Na⁺: 322.1777; gefunden: 322.1779; $R_f = 0.26$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

9.10.51 Synthese von *N*-Allyl-2,4,6-trimethylbenzolsulfonamid **225**

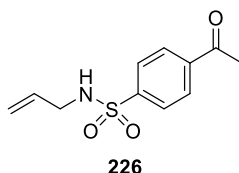


Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. In einem Einhalskolben wurde Allylamin (0.53 ml, 7.00 mmol, 1.00 Äq.) in Dichlormethan

(17.0 ml, $c = 0.42$ mol/l) gelöst und diese Lösung auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von Triethylamin (2.30 ml, 16.80 mmol, 2.40 Äq.) und Mesitylsulfonylchlorid (1.45 g, 6.65 mmol, 0.95 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 50.5 Stunden gerührt. Nach Verdünnen mit Diethylether (60 ml) wurde mit verdünnter Salzsäure (1 N, 30 ml), sowie einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (30 ml) und einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (30 ml) gewaschen. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.46 g (6.10 mmol, 92% basierend auf MesSO₂Cl) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 6.96$ (s, 2 H), 5.78-5.65 (m, 1 H), 5.16 (dq, $J = 17.1$ Hz, 1.5 Hz, 1 H), 5.09 (dq, $J = 10.2$ Hz, 1.3 Hz, 1 H), 4.52 (t, $J = 5.9$ Hz, 1 H), 3.54 (tt, $J = 6.2$ Hz, 1.4 Hz, 2 H), 2.64 (s, 6 H), 2.30 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 142.4$, 139.2, 133.8, 133.3, 132.1, 117.9, 45.4, 23.1, 21.1 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3305$ (w), 2979 (w), 2940 (w), 1646 (w), 1604 (w), 1565 (w), 1442 (w), 1404 (m), 1316 (s), 1245 (w), 1187 (w), 1150 (vs), 1058 (m), 1033 (m), 992 (m), 920 (m), 851 (m), 824 (m), 654 (s), 582 (s), 535 (s), 489 (w), 437 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 278 (7), 262 (100), 240 (12), 183 (11), 119 (14); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₂H₁₇NO₂SNa⁺: 262.0872; gefunden: 262.0890; $R_f = 0.63$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1).

9.10.52 Synthese von 4-Acetyl-N-allylbenzolsulfonamid 226

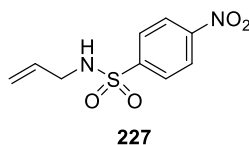


Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Allylamin (0.53 ml, 7.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Dichlormethan (17 ml, $c = 0.42$ mol/l) gelöst. Nach Kühlen auf 0 °C wurden Triethylamin (2.33 ml, 16.80 mmol, 2.40 Äq.) und 4-Acetylbenzolsulfonsäurechlorid (1.45 g, 6.65 mmol, 0.95 Äq.) zugegeben. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 50 Stunden gerührt. Nach Verdünnen mit Diethylether (60 ml) wurde mit verdünnter Salzsäure (1 N, 30 ml), einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (30 ml) sowie einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (30 ml) gewaschen. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Produkt als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.04 g (4.35 mmol, 65%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.10$ -8.06 (m, 2 H), 7.99-7.95 (m, 2 H), 5.78-5.65 (m, 1 H), 5.21-5.10 (m, 2 H), 4.54 (t, $J = 6.1$ Hz, 1 H), 3.65 (tt, $J = 6.0$ Hz, 1.5 Hz, 2 H), 2.66 (s,

3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 196.9, 144.2, 140.2, 132.8, 129.1, 127.5, 118.3, 46.0, 27.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3272 (m), 3088 (w), 3009 (w), 1688 (vs), 1645 (w), 1595 (w), 1571 (w), 1428 (w), 1398 (w), 1359 (w), 1322 (m), 1290 (m), 1267 (w), 1185 (w), 1159 (s), 1095 (m), 1061 (m), 1003 (w), 964 (w), 939 (w), 896 (w), 855 (w), 836 (m), 655 (w), 594 (m), 556 (w), 504 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 278 (21), 262 (100), 240 (5); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₁H₁₃NO₃SNa⁺: 262.0508; gefunden: 262.0519; **R_f** = 0.23 (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1).

9.10.53 Synthese von *N*-Allyl-4-nitrobenzolsulfonamid 227

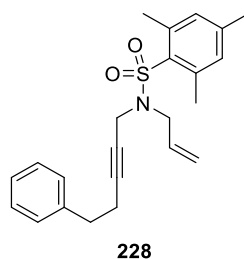


Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Eine Lösung aus Allylamin (0.53 ml, 7.00 mmol, 1.00 Äq.) in Dichlormethan (17 ml, c = 0.42 mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit Triethylamin (2.30 ml, 16.80 mmol, 2.40 Äq.) und *para*-Nitrobenzolsulfonylchlorid (1.47 g, 6.65 mmol, 0.95 Äq.) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch für 50 Stunden gerührt und anschließend mit Diethylether verdünnt (60 ml). Nach Waschen mit verdünnter Salzsäure (1 N, 30 ml), einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (30 ml) und einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (30 ml) wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als leicht gelber Feststoff in einer Ausbeute von 1.53 g (6.33 mmol, 95%, basierend auf *p*-NO₂-C₆H₄SO₂Cl) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.40-8.35 (m, 2 H), 8.08-8.04 (m, 2 H), 5.78-5.65 (m, 1 H), 5.22-5.12 (m, 2 H), 4.61 (t, J = 5.6 Hz, 1 H), 3.70 (tt, J = 6.0 Hz, 1.5 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 150.3, 146.3, 132.5, 128.5, 124.6, 118.6, 46.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3262 (m), 3103 (w), 1605 (w), 1523 (vs), 1434 (w), 1402 (w), 1347 (m), 1324 (m), 1311 (s), 1166 (m), 1090 (w), 1050 (w), 1001 (w), 943 (w), 855 (w), 739 (m), 683 (m), 639 (w), 555 (w), 497 (w), 465 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 242 (28), 215 (7), 186 (34), 178 (6), 171 (11), 151 (17), 122 (57), 92 (12), 76 (26), 56 (100); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₉H₁₀N₂O₄S⁺: 242.0361; gefunden: 242.0363; **R_f** = 0.26 (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[219]

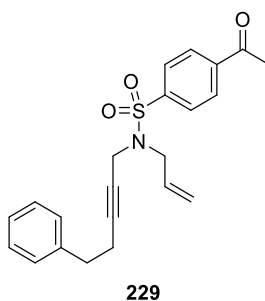
9.10.54 Synthese von *N*-Allyl-2,4,6-trimethyl-*N*-(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **228**



Mesitylsulfonamid **225** (1.48 g, 6.20 mmol, 1.0 Äq.), der Propargylalkohol **165** (1.19 g, 7.40 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (2.43 g, 9.30 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran (31 ml, $c = 0.20$ mol/l) gelöst. Diese Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und mit DIAD (1.82 ml, 9.30 mmol, 1.5 Äq.) tropfenweise versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch für 20 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1.68 g (4.40 mmol, 71%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.31$ -7.25 (m, 2 H), 7.23-7.17 (m, 3 H), 6.94 (s, 2 H), 5.73-5.60 (m, 1 H), 5.20-5.13 (m, 2 H), 3.93 (t, $J = 2.1$ Hz, 2 H), 3.76 (d, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 2.76 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 2.60 (s, 6 H), 2.43 (tt, $J = 7.4$ Hz, 2.1 Hz, 2 H), 2.30 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 142.6$, 140.6, 140.5, 133.0, 132.4, 132.1, 128.6, 128.5, 126.4, 119.9, 84.7, 74.4, 48.1, 35.02, 34.96, 23.0, 21.1, 20.8 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 2937$ (w), 1604 (w), 1454 (w), 1323 (m), 1186 (w), 1153 (s), 1060 (w), 992 (w), 930 (w), 892 (w), 853 (w), 759 (m), 699 (w), 659 (w), 589 (w), 572 (w), 539 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 420 (15), 404 (100), 382 (43), 240 (3), 183 (5), 143 (4), 119 (3); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₃H₂₇NO₂SNa⁺: 404.1655; gefunden: 404.1652; **R_f** = 0.31 (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1).

9.10.55 Synthese von *N*-Allyl-4-acetyl-*N*-(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **229**

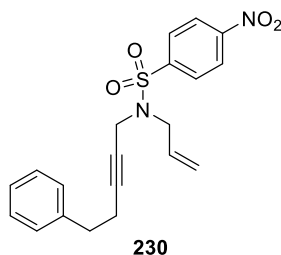


Das Acetyltosylamid **226** (1.06 g, 4.42 mmol, 1.0 Äq.), der Propargylalkohol **165** (851.0 mg, 5.30 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (1.74 g, 6.63 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran (22 ml, $c = 0.20$ mol/l) gelöst. Nach Kühlen auf 0 °C wurde diese Lö-

sung mit DIAD (1.30 ml, 6.63 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 24.5 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohgemisch per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) gefolgt von HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 462.6 mg (1.21 mmol, 28%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.03-7.99 (m, 2 H), 7.92-7.88 (m, 2 H), 7.30-7.18 (m, 3 H), 7.07-7.03 (m, 2 H), 5.76-5.63 (m, 1 H), 5.23-5.15 (m, 2 H), 4.08 (t, J = 2.1 Hz, 2 H), 3.73 (dt, J = 6.5 Hz, 0.9 Hz, 2 H), 2.62 (s, 3 H), 2.55 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 2.19 (tt, J = 7.4 Hz, 2.1 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 196.9, 143.3, 140.2, 140.0, 131.8, 128.6, 128.5, 128.4, 128.2, 126.5, 120.1, 85.8, 73.1, 49.0, 36.4, 34.6, 27.0, 20.5 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3028 (w), 2920 (w), 1690 (s), 1398 (w), 1352 (m), 1261 (m), 1165 (s), 1094 (w), 900 (w), 780 (w), 749 (w), 700 (w), 636 (m), 596 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 420 (10), 404 (100), 382 (12), 318 (15), 240 (5), 212 (4), 183 (4), 143 (20), 128 (6); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₂H₂₃NO₃SNa⁺: 404.1291; gefunden: 404.1289; **R_f** = 0.38 (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

9.10.56 Synthese von *N*-Allyl-4-nitro-*N*-(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **230**

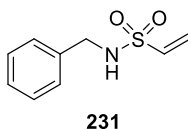


Das Nosylamid **227** (1.53 g, 6.32 mmol, 1.0 Äq.), der Propargylalkohol **165** (1.21 g, 7.58 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (2.49 g, 9.48 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst (32 ml, 0.20 mol/l). Nach Kühlen auf 0 °C wurde diese Lösung mit DIAD (1.86 ml, 9.48 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 15/1 bis 10/1). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 2.38 g (6.18 mmol, 98%) als gelbes viskoses Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.25-8.22 (m, 2 H), 7.97-7.94 (m, 2 H), 7.30-7.20 (m, 3 H), 7.08-7.06 (m, 2 H), 5.77-5.67 (m, 1 H), 5.27-5.21 (m, 2 H), 4.10 (t, J = 2.1 Hz, 2 H), 3.74 (dt, J = 6.4 Hz, 1.1 Hz, 2 H), 2.58 (t, J = 7.2 Hz, 2 H), 2.21 (tt, J = 7.1 Hz, 2.2 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 150.1, 145.1, 140.1, 131.5, 129.1, 128.6, 128.4, 126.6, 124.0, 120.4, 86.0, 73.0, 49.1, 36.5, 34.5, 20.6 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3104 (w), 3028 (w), 2927 (w),

2863 (w), 1644 (w), 1605 (w), 1527 (s), 1496 (w), 1478 (w), 1454 (w), 1431 (w), 1401 (w), 1347 (s), 1310 (m), 1260 (w), 1163 (vs), 1107 (m), 1089 (s), 1057 (m), 1013 (w), 992 (w), 931 (m), 899 (m), 854 (m), 766 (s), 742 (s), 731 (s), 699 (s), 684 (s), 641 (w), 609 (s), 578 (m), 555 (s), 510 (m), 462 (s) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 423 (10), 407 (100), 385 (6), 255 (9), 215 (5), 183 (6), 143 (33), 128 (13); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{SNa}^+$: 407.1036; gefunden: 407.1028; $R_f = 0.23$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 15/1).

9.10.57 Synthese von *N*-Benzylethensulfonamid 231

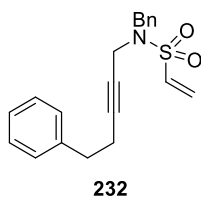


Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Eine Lösung aus Benzylamin (0.77 ml, 7.00 mmol, 1.0 Äq.) und Triethylamin (2.9 ml, 21.00 mmol, 3.0 Äq.) in Dichlormethan (41 ml, $c = 0.17 \text{ mol/l}$) wurde auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und bei dieser Temperatur mit Chlorethansulfonylchlorid (0.80 ml, 7.70 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt (Eisbad auftauen lassen) und insgesamt für 21.5 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von demineralisiertem Wasser (15 ml) beendet und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester (3 x 5 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1) als gelbes Öl in einer Ausbeute von 961.6 mg (4.88 mmol, 70%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.38\text{-}7.27$ (m, 5 H), 6.47 (dd, $J = 16.6 \text{ Hz}$, 9.8 Hz, 1 H), 6.23 (d, $J = 16.6 \text{ Hz}$, 1 H), 5.90 (d, $J = 9.8 \text{ Hz}$, 1 H), 4.75 (s, 1 H), 4.20 (d, $J = 6.2 \text{ Hz}$, 2 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 136.6$, 136.1, 128.9, 128.2, 128.1, 126.9, 47.2 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3282$ (w), 3062 (w), 3032 (w), 1607 (w), 1496 (w), 1455 (w), 1424 (w), 1385 (w), 1322 (s), 1255 (w), 1207 (w), 1143 (vs), 1084 (w), 1059 (m), 1028 (w), 970 (m), 908 (w), 840 (m), 736 (m), 699 (m), 658 (m), 604 (w), 552 (m), 490 (m), 452 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 417 (17, $2\text{M}+\text{Na}^+$), 220 (100), 198 (3); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 220.0403; gefunden: 220.0402; $R_f = 0.31$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 3/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[220]

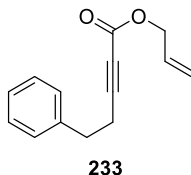
9.10.58 Synthese von *N*-Benzyl-*N*-(5-phenylpent-2-yn-1-yl)ethansulfonamid **232**



Eine Lösung aus Sulfonamid **231** (951.0 mg, 4.82 mmol, 1.0 Äq.), Propargylalkohol **165** (848.0 mg, 5.79 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (1.89 g, 7.23 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst (24 ml, $c = 0.20$ mol/l) und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde mit DIAD (1.42 ml, 7.23 mmol, 1.5 Äq.) versetzt, das Reaktionsgemisch anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und für 24 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand per Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1). Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 542.3 mg (1.60 mmol, 33%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.37$ -7.29 (m, 7 H), 7.27-7.22 (m, 3 H), 6.38 (dd, $J = 16.5$ Hz, 9.7 Hz, 1 H), 6.21 (d, $J = 16.6$ Hz, 1 H), 5.85 (d, $J = 9.8$ Hz, 1 H), 4.19 (s, 2 H), 3.83 (t, $J = 2.1$ Hz, 2 H), 2.84 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 2.57 (tt, $J = 7.2$ Hz, 2.1 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 140.4$, 135.2, 135.0, 128.9, 128.8, 128.6, 128.5, 128.2, 127.2, 126.7, 85.9, 74.4, 49.6, 36.0, 34.8, 20.5 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3061$ (w), 3029 (w), 2924 (w), 2861 (w), 1718 (w), 1604 (w), 1495 (w), 1455 (w), 1432 (w), 1384 (w), 1346 (s), 1255 (w), 1207 (w), 1149 (vs), 1114 (w), 1086 (w), 1057 (w), 1029 (w), 968 (w), 921 (m), 899 (m), 777 (m), 746 (s), 698 (s), 649 (w), 604 (w), 558 (m), 499 (w), 463 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 362 (100), 340 (3); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₀H₂₁NO₂SNa⁺: 362.1185; gefunden: 362.1180; **R_f** = 0.34 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

9.10.59 Synthese von Allyl-5-phenylpent-2-inoat **233**

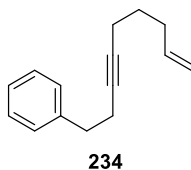


Eine Lösung aus 4-Phenyl-1-butin (0.70 ml, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (5 ml) wurde auf -78 °C (Aceton/Trockeneis-Kältebad) gekühlt und bei dieser Temperatur mit einer *n*-Butyllithiumlösung (2.10 ml, 5.25 mmol, 1.05 Äq., 2.5 M in Hexan) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde für 15 Minuten gerührt und diese Lösung im Anschluss zu einer Lösung aus Allylchlorformiat (1.10 ml, 10.00 mmol, 2.00 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (15 ml, $c_{\text{total}} = 0.25$ mol/l) bei -78 °C langsam tropfenweise zugegeben. Es wurde für eine Stunde bei -78 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und die Re-

aktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (20 ml) abgebrochen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 15 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel als farbloses Öl in einer Ausbeute von 828.0 mg (3.86 mmol, 77%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.34-7.28 (m, 2 H), 7.26-7.20 (m, 3 H), 5.99-5.86 (m, 1 H), 5.36 (dq, J = 17.2 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 5.28 (dq, J = 10.4 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 4.65 (dt, J = 5.9 Hz, 1.3 Hz, 2 H), 2.90 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.63 (t, J = 7.8 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 153.5, 139.7, 131.4, 128.7, 128.5, 126.8, 119.3, 89.0, 73.6, 66.4, 34.0, 21.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3087 (w), 3064 (w), 3029 (w), 2936 (w), 2236 (m), 1710 (s), 1649 (w), 1603 (w), 1497 (w), 1454 (w), 1424 (w), 1359 (w), 1243 (vs), 1068 (m), 995 (w), 937 (w), 801 (w), 750 (m), 699 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 213 (1), 199 (6), 173 (5), 169 (8), 157 (13), 129 (34), 91 (100), 65 (9); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₄H₁₃O₂⁺: 213.0916; gefunden: 213.0916; R_f = 0.33 (Petrolether/Essigsäureethylester - 40/1).

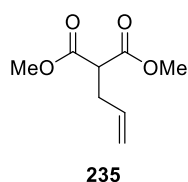
9.10.60 Synthese von Non-8-en-3-in-1-ylbenzol 234



Die Synthese wurde in Analogie zu einer literaturbekannten Methode durchgeführt.^[76] Eine Lösung aus 4-Phenyl-1-butin (0.84 ml, 6.00 mmol, 1.2 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (21 ml, c = 0.24 mol/l) wurde auf -84 °C (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad) gekühlt und bei dieser Temperatur mit einer *n*-Butyllithiumlösung (2.4 ml, 6.00 mmol, 1.2 Äq, 2.5 M in Hexan) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden Tetra-*n*-butylammoniumiodid (185.0 mg, 0.50 mmol, 10 mol%) sowie 5-Brom-1-penten (0.59 ml, 5.00 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 14 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Kühlen auf 0 °C wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (15 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 15 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit demineralisiertem Wasser gewaschen (15 ml), über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/0 bis 100/1 bis 40/1) und als farbloses Öl in einer Ausbeute von 781.0 mg (3.94 mmol, 66%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.36-7.29 (m, 2 H), 7.26-7.20 (m, 3 H), 5.88-5.75 (m, 1 H), 5.08-4.98 (m, 2 H), 2.83 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.47 (tt, J = 7.6 Hz, 2.3 Hz, 2 H), 2.21-2.11 (m, 4 H), 1.59 (quint, J = 7.3 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 141.1, 138.2, 128.6, 128.4, 126.3, 115.1, 80.7, 79.9, 35.7, 32.9, 28.3, 21.1, 18.3 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3063 (w), 3028 (w), 2997 (w), 2976 (w), 2929 (m), 2859 (w), 2842 (w), 1641 (w), 1604 (w), 1496 (w), 1454 (m), 1434 (m), 1342 (w), 1144 (w), 1077 (w), 1031 (w), 992 (w), 912 (m), 844 (w), 747 (m), 698 (vs), 636 (w), 576 (w), 508 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 198 (1), 197 (2), 183 (13), 169 (8), 155 (12), 141 (18), 129 (35), 117 (14), 107 (9), 91 (100), 79 (13), 65 (12); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₅H₁₇⁺: 197.1330; gefunden: 197.1327; **R_f** = 0.33 (Petrolether).

9.10.61 Synthese von Dimethyl-2-allylmalonat 235

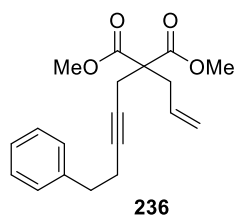


Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserefreier Lösungsmittel durchgeführt. Eine Suspension aus Kaliumcarbonat (4.15 g, 30.0 mmol, 3.0 Äq., vor Gebrauch homogenisiert) in Aceton (50 ml, c = 0.20 mol/l) wurde bei Raumtemperatur mit Dimethylmalonat (1.72 ml, 15.0 mmol, 1.5 Äq.) und Allylbromid (0.86 ml, 10.0 mmol, 1.0 Äq., destilliert vor Gebrauch) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe verdünnter Salzsäure (2 N, 40 ml) beendet. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 20 ml), die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.13 g (6.6 mmol, 66%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 5.83-5.69 (m, 1 H), 5.15-5.03 (m, 2 H), 3.73 (s, 6 H), 3.56 (t, J = 7.6 Hz, 1 H), 2.65 (tt, J = 7.0 Hz, 1.2 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 169.4, 134.0, 117.8, 52.6, 51.5, 33.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2956 (w), 1732 (vs), 1644 (w), 1436 (m), 1341 (m), 1272 (m), 1237 (s), 1196 (s), 1154 (s), 1060 (w), 1026 (m), 998 (w), 923 (m), 859 (w), 807 (w), 698 (w), 651 (w), 584 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 172 (1), 157 (1), 140 (11), 112 (100), 109 (71), 97 (33), 81 (96), 71 (25), 59 (42), 53 (41); **R_f** = 0.28 (Petrolether/Essigsäureethylester - 20/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[221]

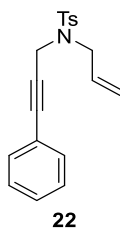
9.10.62 Synthese von Dimethyl-2-allyl-2-(5-phenylpent-2-in-1-yl)malonat **236**



Eine Suspension aus Natriumhydrid (350.0 mg, 8.74 mmol, 1.05 Äq., 60% in Mineralöl) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (17 ml, $c = 0.50$ mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt und mit Dimethylallylmalonat **235** (1.43 g, 8.32 mmol, 1.00 Äq.) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde für 30 Minuten gerührt und im Anschluss das Propargylbromid **222** (2.17 g, 8.74 mmol, 1.05 Äq., ca. 90%) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion durch Zugabe von demineralisiertem Wasser (25 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 25 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (25 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) wurde das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 2.19 g (6.97 mmol, 84%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.32$ -7.27 (m, 2 H), 7.22-7.17 (m, 3 H), 5.68-5.54 (m, 1 H), 5.13-5.07 (m, 2 H), 3.71 (s, 6 H), 2.80-2.73 (m, 6 H), 2.44 (tt, $J = 7.4$ Hz, 2.3 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 170.6$, 140.8, 132.1, 128.6, 128.5, 126.3, 119.7, 83.0, 75.1, 57.4, 52.8, 36.7, 35.4, 23.2, 20.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3028$ (w), 2952 (w), 2843 (w), 1734 (vs), 1641 (w), 1604 (w), 1496 (w), 1454 (w), 1435 (m), 1327 (w), 1289 (m), 1249 (m), 1214 (s), 1198 (s), 1153 (m), 1134 (m), 1069 (m), 1030 (w), 996 (w), 970 (w), 925 (m), 855 (w), 818 (w), 748 (m), 699 (m), 658 (w), 571 (w), 510 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 337 (100), 315 (10), 283 (2), 251 (12), 223 (28), 195 (17), 143 (6); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₉H₂₂O₄Na⁺: 337.1410; gefunden: 337.1407; $R_f = 0.29$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 20/1).

9.10.63 Synthese von *N*-Allyl-4-methyl-*N*-(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **22**



Die Verbindung wurde auf zwei unterschiedlichen Wegen dargestellt:

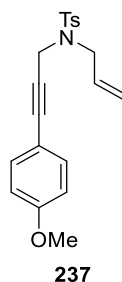
In einem Zweihalskolben mit Argon-T-Stück wurden PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (70.2 mg, 0.10 mmol, 2 mol%), Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.30 mmol, 6 mol%) und Iodbenzol (0.56 ml, 5.00 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Triethylamin (15 ml, c = 0.33 mol/l) suspendiert. Nach 5-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde Allyltosylamid **178** (1.50 g, 6.00 mmol, 1.2 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 17 Stunden gerührt. Nach Filtration über Celite (Glasfritte, Eluent: 50 ml Essigsäureethylester gefolgt von 50 ml Aceton) wurde das Filtrat mit verdünnter Salzsäure (1 N, 35 ml) gewaschen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) aufgereinigt. Die Titelverbindung wurde in einer Ausbeute von 1.63 g (4.99 mmol, quant.) als orangefarbener Feststoff erhalten.

Das Toslyamid **166** (1.48 g, 7.00 mmol, 1.0 Äq.), 3-Phenyl-2-propin-1-ol (1.05 ml, 8.40 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (2.75 g, 10.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran (35 ml, c = 0.20 mol/l) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit DIAD (2.06 ml, 10.50 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch für 18.5 Stunden gerührt, anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1 bis 10/1). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.65 g (5.07 mmol, 72%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.80-7.76 (m, 2 H), 7.29-7.20 (m, 5 H), 7.09-7.05 (m, 2 H), 5.87-5.74 (m, 1 H), 5.33 (dq, J = 17.1 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 5.27 (dq, J = 9.9 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 4.31 (s, 2 H), 3.98 (dt, J = 6.4 Hz, 1.0 Hz, 2 H), 2.34 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.6, 136.0, 132.1, 131.5, 130.0, 128.4, 128.2, 127.8, 122.2, 120.0, 85.8, 81.7, 49.3, 36.8, 21.4 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3082 (w), 3064 (w), 3031 (w), 2980 (w), 2921 (w), 2861 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1490 (m), 1442 (w), 1346 (s), 1329 (m), 1306 (m), 1290 (w), 1255 (w), 1158 (vs), 1119 (m), 1091 (s), 1058 (m), 991 (w), 930 (m), 893 (s), 814 (m), 754 (s), 717 (m), 691 (s), 661 (s), 581 (s), 543 (vs) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 348 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₉H₁₉NO₂SNa⁺: 348.1029; gefunden: 348.1044; **R_f** = 0.35 (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[59]

9.10.64 Synthese von *N*-Allyl-*N*-(3-(4-methoxyphenyl)prop-2-in-1-yl)-4-methylbenzol-sulfonamid **237**

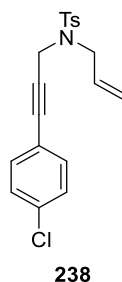


In einem Zweihalskolben mit Argon-T-Stück wurden PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (70.2 mg, 0.10 mmol, 2 mol%), Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.30 mmol, 6 mol%) und 4-Iodanisol (1.17 g, 5.00 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Triethylamin (15.2 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert und für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde Tosylamid **178** (1.50 g, 6.00 mmol, 1.2 Äq.) zugegeben und für 24 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe verdünnter Salzsäure (1 N, 35 ml) beendet. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.42 g (4.00 mmol, 80%) isoliert.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.78-7.75 (m, 2 H), 7.27-7.24 (m, 2 H), 7.03-6.99 (m, 2 H), 6.78-6.73 (m, 2 H), 5.86-5.73 (m, 1 H), 5.32 (dq, *J* = 17.3 Hz, 1.3 Hz, 1 H), 5.25 (dq, *J* = 10.1 Hz, 1.1 Hz, 1 H), 4.28 (s, 2 H), 3.88 (dt, *J* = 6.6 Hz, 1.1 Hz, 2 H), 3.79 (s, 3 H), 2.35 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 159.8, 143.5, 136.2, 133.1, 132.3, 129.6, 127.9, 119.9, 114.4, 113.9, 85.7, 80.3, 55.4, 49.3, 36.9, 21.6 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2916 (w), 2839 (w), 2240 (w), 1644 (w), 1605 (m), 1568 (w), 1508 (s), 1442 (w), 1345 (s), 1291 (m), 1246 (s), 1158 (vs), 1107 (m), 1091 (s), 1058 (m), 1029 (m), 992 (w), 965 (w), 930 (m), 893 (m), 832 (s), 814 (m), 800 (m), 753 (s), 706 (w), 661 (s), 627 (w), 575 (s), 543 (s), 498 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 394 (3), 378 (53), 356 (5), 224 (5), 155 (3), 145 (100), 130 (7); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₀H₂₁NO₃SNa⁺: 378.1134; gefunden: 378.1137; **R_f** = 0.57 (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[59]

9.10.65 Synthese von *N*-Allyl-*N*-(3-(4-chlorphenyl)prop-2-in-1-yl)-4-methylbenzol-sulfonamid 238

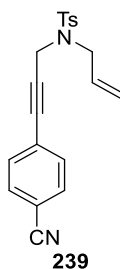


In einem Zweihalskolben mit Argon-T-Stück wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** (70.2 mg, 0.10 mmol, 2 mol%), Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.30 mmol, 6 mol%) und 4-Chlor-1-iodbenzol (1.19 g, 5.00 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Triethylamin (15.2 ml, $c = 0.33$ mol/l) suspendiert und für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde Tosylamid **178** (1.50 g, 6.00 mmol, 1.2 Äq.) zugegeben und für 16 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe verdünnter Salzsäure (1 N, 35 ml) beendet. Nach Filtration über Celite (Glasfritte, Eluent: Essigsäureethylester, 50 ml) wurde das Filtrat mit verdünnter Salzsäure (1 N, 35 ml) gewaschen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 20 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 1.79 g (4.97 mmol, 99%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.78\text{--}7.75$ (m, 2 H), 7.27–7.24 (m, 2 H), 7.23–7.19 (m, 2 H), 7.01–6.97 (m, 2 H), 5.86–5.73 (m, 1 H), 5.35–5.25 (m, 2 H), 4.29 (s, 2 H), 3.88 (dt, $J = 6.5$ Hz, 1.1 Hz, 2 H), 2.35 (s, 3 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.6, 136.2, 134.6, 132.8, 132.2, 129.7, 128.6, 128.0, 120.8, 120.1, 84.7, 83.0, 49.5, 36.8, 21.6$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3085$ (w), 2982 (w), 2922 (w), 2860 (w), 1644 (w), 1597 (w), 1489 (m), 1429 (w), 1399 (w), 1348 (s), 1329 (m), 1306 (w), 1259 (w), 1162 (vs), 1119 (w), 1091 (m), 1059 (w), 1015 (w), 992 (w), 931 (w), 896 (m), 830 (m), 816 (w), 749 (m), 665 (m), 599 (w), 548 (m), 526 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 741 (17, $2\text{M}+\text{Na}^+$), 382 (100), 301 (22), 149 (10); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClINO}_2\text{SNa}^+$: 382.0639; gefunden: 382.0620; $R_f = 0.35$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[59]

9.10.66 Synthese von *N*-Allyl-*N*-(3-(4-cyanophenyl)prop-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 239

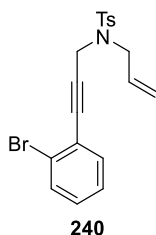


Eine Suspension aus $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** (70.2 mg, 0.10 mmol, 2 mol%), Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.30 mmol, 6 mol%) und 4-Iodbenzonitril (1.14 g, 5.00 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Triethylamin (15 ml, $c = 0.33$ mol/l) wurde für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Tosylamid **178** (1.50 g, 6.00 mmol, 1.2 Äq.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 27 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe verdünnter Salzsäure (1 N, 35 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester extrahiert (1 x 25 ml, 1 x 50 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde in Dichlormethan (10 ml) gelöst, mit *n*-Pentan (45 ml) überschichtet und bei 4 °C im Kühlschrank gelagert. Das Kristallisat wurde abfiltriert und mit kaltem *n*-Pentan (ca. 20 ml, 0 °C) gewaschen. Das Produkt wurde als farblose Nadeln in einer Ausbeute von 1.07 g (3.04 mmol, 60%) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.77\text{-}7.76$ (m, 2 H), 7.55-7.53 (m, 2 H), 7.26-7.25 (m, 2 H), 7.16-7.14 (m, 2 H), 5.83-5.75 (m, 1 H), 5.33-5.27 (m, 2 H), 4.32 (s, 2 H), 3.88 (d, $J = 6.4$ Hz, 2 H), 2.35 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.7, 136.1, 132.1, 132.04, 131.98, 129.7, 128.0, 127.2, 120.3, 112.0, 86.8, 84.1, 49.7, 36.7, 21.6$ ppm (durch zufällige magnetische Äquivalenz zweier Kohlenstoffatome fehlt ein Signal); **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2226$ (w), 1604 (w), 1500 (w), 1349 (m), 1163 (vs), 1092 (m), 898 (w), 842 (w), 815 (w), 756 (m), 666 (m), 547 (m), 424 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 373 (100), 351 (14), 301 (5), 279 (10), 195 (9), 184 (27), 155 (14), 140 (90); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{SNa}^+$: 373.0981; gefunden: 373.0953.

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[59]

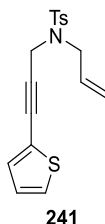
9.10.67 Synthese von *N*-Allyl-*N*-(3-(2-bromphenyl)prop-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 240



In wasserfreiem Triethylamin (15 ml, $c = 0.33 \text{ mol/l}$) wurden 2-Brom-1-iodbenzol (0.64 ml, 5.0 mmol, 1.0 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** (70.2 mg, 0.1 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (57.1 mg, 0.3 mmol, 6 mol%) suspendiert. Nach 5-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Tosylamid **178** (1.49 g, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 Stunden gerührt. Nach Filtration über Celite (Eluent: 50 ml Essigsäureethylester) wurde das Filtrat mit verdünnter Salzsäure (1 N, 35 ml) gewaschen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 20 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) in einer Ausbeute von 1.53 g (3.8 mmol, 76%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.78\text{-}7.74$ (m, 2 H), 7.51 (dd, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 1.4 Hz, 1 H), 7.23-7.17 (m, 3 H), 7.16-7.08 (m, 2 H), 5.88-5.74 (m, 1 H), 5.39 (dq, $J = 17.1 \text{ Hz}$, 1.4 Hz, 1 H), 5.28 (dq, $J = 10.0 \text{ Hz}$, 1.1 Hz, 1 H), 4.36 (s, 2 H), 3.95 (dt, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 1.7 Hz, 2 H), 2.24 (s, 3 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.7$, 136.0, 133.5, 132.4, 132.1, 129.7, 129.6, 127.9, 126.9, 125.3, 124.6, 120.4, 86.6, 84.3, 49.4, 36.8, 21.5 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3065$ (w), 2981 (w), 2921 (w), 2863 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1470 (m), 1426 (w), 1348 (s), 1306 (w), 1257 (w), 1162 (vs), 1120 (w), 1092 (m), 1052 (w), 1026 (w), 992 (w), 966 (w), 931 (w), 896 (m), 814 (w), 756 (m), 733 (w), 665 (m), 642 (w), 586 (m), 547 (m), 447 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 426 (100), 301 (8), 192 (5); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2\text{SNa}^+$: 426.0134; gefunden: 426.0129; $R_f = 0.30$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

9.10.68 Synthese von *N*-Allyl-4-methyl-*N*-(3-(thiophen-2-yl)prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **241**

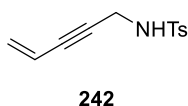


In einem Zweihalskolben mit Argon-T-Stück wurden 2-Iodthiophen (0.77 ml, 7.00 mmol, 1.0 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (98.0 mg, 0.14 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (80.0 mg, 0.42 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (21 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert und bei Raumtemperatur für 5 Minuten gerührt. Das Tosylamid **178** (2.09 g, 8.40 mmol, 1.2 Äq.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (20 ml) beendet und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 10 ml) und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 1.41 g (4.25 mmol, 61%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.77-7.75 (m, 2 H), 7.29-7.27 (m, 2 H), 7.20 (dd, *J* = 5.0 Hz, 1.3 Hz, 1 H), 6.93-6.89 (m, 2 H), 5.84-5.74 (m, 1 H), 5.33 (dq, *J* = 17.2 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 5.27 (dq, *J* = 10.1 Hz, 1.1 Hz, 1 H), 4.32 (s, 2 H), 3.86 (d, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 2.37 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 143.7, 136.0, 132.3, 132.2, 129.8, 127.9, 127.3, 126.9, 122.3, 120.1, 85.9, 79.1, 49.5, 37.0, 21.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3107 (w), 2981 (w), 2920 (w), 2224 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1426 (w), 1345 (s), 1306 (w), 1257 (w), 1191 (w), 1160 (vs), 1119 (w), 1092 (m), 1058 (w), 1018 (w), 991 (w), 931 (m), 891 (m), 848 (w), 814 (w), 755 (m), 705 (m), 669 (m), 641 (w), 586 (m), 545 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 370 (1), 354 (100), 332 (9), 121 (58); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₇H₁₇NO₂S₂Na⁺: 354.0593; gefunden: 354.0600; **R_f** = 0.39 (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[222]

9.10.69 Synthese von 4-Methyl-*N*-(pent-4-en-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **242**



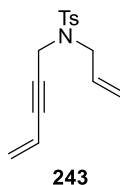
In einem Schlenkkolben wurden PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (281.0 mg, 0.40 mmol, 4 mol%), Kupfer(I)-iodid (114.0 mg, 0.60 mmol, 6 mol%) und Triphenylphosphan (105.0 mg, 0.40 mmol,

4 mol%) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (42 ml, $c = 0.24 \text{ mol/l}$) suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden Triethylamin (14.0 ml, 100.00 mmol, 10.0 Äq.), das Propargyltosylamid **88** (2.09 g, 10.00 mmol, 1.0 Äq.) und Vinylbromid (20 ml, 20.00 mmol, 2.0 Äq., 1 M in Tetrahydrofuran) zugegeben, das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt und für 19.5 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (60 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 20 ml) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1 bis 5/1) aufgereinigt. Die Titelverbindung wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 1.06 g (4.49 mmol, 45%) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.79\text{-}7.77$ (m, 2 H), 7.32-7.30 (m, 2 H), 5.58-5.52 (m, 1 H), 5.43-5.39 (m, 2 H), 4.51 (t, $J = 5.4 \text{ Hz}$, 1 H), 3.96 (dd, $J = 6.1 \text{ Hz}$, 1.8 Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.9$, 136.9, 129.8, 127.9, 127.6, 116.3, 83.9, 83.6, 33.8, 21.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3271$ (m), 3033 (w), 2924 (w), 2857 (w), 1597 (w), 1495 (w), 1434 (m), 1323 (s), 1305 (w), 1290 (w), 1239 (w), 1185 (w), 1156 (vs), 1091 (m), 1065 (m), 1020 (w), 993 (w), 974 (w), 941 (w), 842 (w), 813 (m), 751 (w), 704 (w), 669 (m), 559 (m), 539 (m), 516 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 258 (100), 236 (8); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₂H₁₃NO₂SNa⁺: 258.0559; gefunden: 258.0562; **R_f** = 0.26 (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[160]

9.10.70 Synthese von *N*-Allyl-4-methyl-*N*-(pent-4-en-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **243**



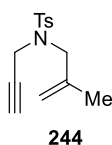
Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Propargyltosylamid **242** (1.41 g, 6.00 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (3.32 g, 24.00 mmol, 4.0 Äq., frisch homogenisiert) wurden in Acetonitril (60 ml, $c = 0.10 \text{ mol/l}$) suspendiert. Allylbromid (1.0 ml, 12.00 mmol, 2.0 Äq., frisch destilliert) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 19 Stunden gerührt. Nach Filtration (Filterpapier) wurde das Filtrat zur Trockne eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1). Die Titelverbindung wurde in einer Ausbeute von 1.62 g (5.88 mmol, 98%) als farbloses Öl erhalten.

Anmerkung: Es wird empfohlen **243** direkt nach der Darstellung weiter umzusetzen, da es leicht polymerisiert. Für einige Tage kann **243** im Gefrierschrank bei -18 °C gelagert werden.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.76-7.72 (m, 2 H), 7.30-7.27 (m, 2 H), 5.81-5.68 (m, 1 H), 5.56-5.45 (m, 1 H), 5.38-5.21 (m, 4 H), 4.19 (d, J = 1.6 Hz, 2 H), 3.81 (dt, J = 6.4 Hz, 1.1 Hz, 2 H), 2.41 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.5, 136.1, 132.2, 129.6, 127.9, 127.4, 120.0, 116.4, 84.4, 82.6, 49.3, 36.7, 21.6 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3085 (w), 3014 (w), 2982 (w), 2923 (w), 2865 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1418 (w), 1347 (s), 1306 (w), 1290 (w), 1257 (w), 1160 (vs), 1119 (m), 1092 (m), 1059 (w), 1018 (w), 991 (w), 974 (w), 929 (m), 897 (m), 815 (m), 802 (w), 750 (m), 706 (w), 663 (s), 576 (m), 545 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 298 (14), 276 (100), 184 (17), 155 (12), 120 (6); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₅H₁₈NO₂S⁺: 276.1053; gefunden: 276.1051; R_f = 0.49 (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[160]

9.10.71 **Synthese** **von** **4-Methyl-N-(2-methylallyl)-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 244**

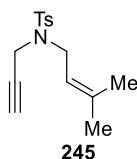


Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Das Tosylamid **88** (1.05 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (2.76 g, 20.0 mmol, 4.0 Äq.) wurden in Acetonitril (50 ml, c = 0.10 mol/l) suspendiert. Methallylbromid (1.0 ml, 10.0 mmol, 2.0 Äq.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 62.5 Stunden gerührt. Anschließend wurde über Filterpapier filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.30 g (4.94 mmol, 99%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.75-7.73 (m, 2 H), 7.30-7.28 (m, 2 H), 4.97 (s, 2 H), 4.05 (d, J = 2.4 Hz, 2 H), 3.74 (s, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 1.96 (t, J = 2.5 Hz, 1 H), 1.76 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 143.6, 139.3, 136.2, 129.6, 128.0, 115.7, 76.5, 73.8, 52.5, 35.6, 21.7, 19.8 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3275 (w), 2978 (w), 2919 (w), 1656 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1442 (w), 1347 (s), 1331 (m), 1307 (w), 1160 (vs), 1097 (m), 1018 (w), 899 (m), 815 (m), 767 (m), 709 (w), 696 (w), 659 (s), 572 (s), 544 (m), 497 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 263 (2), 248 (11), 222 (8), 208 (2), 198 (12), 184 (11), 155 (70), 139 (8), 108 (54), 91 (100), 81 (14), 65 (27); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₄H₁₇NO₂S⁺: 263.0980; gefunden: 263.0979; R_f = 0.59 (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[221]

9.10.72 Synthese von 4-Methyl-N-(3-methylbut-2-en-1-yl)-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 245

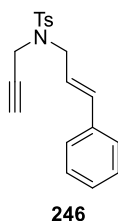


Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Das Tosylamid **88** (1.05 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (2.76 g, 20.0 mmol, 4.0 Äq.) wurden in Acetonitril (50 ml, $c = 0.10$ mol/l) suspendiert. *iso*-Prenylbromid (1.2 ml, 10.0 mmol, 2.0 Äq.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 62.5 Stunden gerührt. Anschließend wurde über Filterpapier filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.36 g (4.90 mmol, 98%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.74$ -7.72 (m, 2 H), 7.29-7.27 (m, 2 H), 5.11-5.07 (m, 1 H), 4.06 (d, $J = 2.4$ Hz, 2 H), 3.81 (d, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 2.41 (s, 3 H), 1.98 (t, $J = 2.5$ Hz, 1 H), 1.71 (s, 3 H), 1.66 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.5$, 139.1, 136.3, 129.5, 127.9, 118.1, 77.2, 73.4, 44.1, 35.5, 26.0, 21.6, 17.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3273$ (w), 2973 (w), 2923 (w), 1673 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1445 (w), 1379 (w), 1342 (s), 1306 (m), 1260 (w), 1204 (w), 1185 (w), 1157 (vs), 1091 (s), 1070 (m), 1019 (w), 924 (w), 894 (s), 846 (w), 814 (m), 740 (s), 656 (s), 583 (m), 561 (s), 544 (s), 449 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 277 (2), 276 (2), 262 (3), 222 (5), 155 (33), 139 (11), 122 (98), 106 (24), 91 (100), 82 (25), 65 (30); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₅H₁₉NO₂S⁺: 277.1136; gefunden: 277.1122; **R_f** = 0.41 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[182]

9.10.73 Synthese von N-Cinnamyl-4-methyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 246



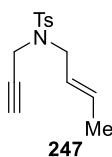
Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Das Tosylamid **88** (1.05 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (2.76 g, 20.0 mmol, 4.0 Äq.) wurden in Acetonitril (50 ml, $c = 0.10$ mol/l) suspendiert. Cinnamylbromid (1.48 ml, 10.0 mmol, 2.0 Äq.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für

18 Stunden gerührt. Anschließend wurde über Filterpapier filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1). Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 1.63 g (5.00 mmol, quant.) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.78-7.76 (m, 2 H), 7.36-7.22 (m, 7 H), 6.58 (dt, J = 15.9 Hz, 1.3 Hz, 1 H), 6.08 (dt, J = 15.8 Hz, 6.8 Hz, 1 H), 4.13 (d, J = 2.4 Hz, 2 H), 4.00 (dd, J = 6.8 Hz, 1.0 Hz, 2 H), 2.43 (s, 3 H), 2.06 (t, J = 2.7 Hz, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.7, 136.22, 136.19, 135.0, 129.6, 128.7, 128.2, 127.9, 126.7, 123.0, 76.7, 74.0, 48.7, 36.0, 21.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3286 (w), 3061 (w), 3027 (w), 2921 (w), 2858 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1448 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1243 (w), 1160 (vs), 1095 (m), 1071 (w), 1018 (w), 970 (w), 898 (m), 844 (w), 815 (w), 755 (m), 736 (m), 693 (m), 660 (m), 568 (m), 543 (m), 500 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 325 (22), 310 (6), 170 (40), 155 (15), 141 (17), 128 (25), 115 (29), 91 (100), 77 (9); **R_f** = 0.31 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[182]

9.10.74 Synthese von (*E*)-*N*-(But-2-en-1-yl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 247



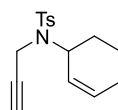
Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Das Tosylamid **88** (1.05 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (2.76 g, 20.0 mmol, 4.0 Äq.) wurden in Acetonitril (50 ml, c = 0.10 mol/l) suspendiert. Crotylbromid (1.48 ml, 10.0 mmol, 2.0 Äq.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 18.5 Stunden gerührt. Anschließend wurde über Filterpapier filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.28 g (4.85 mmol, 97%) in einem Isomerenverhältnis von (*E*)/(*Z*)-79/21 erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.76-7.70 (m, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 7.31-7.27 (m, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 5.77-5.65 (m, 1 H, (*E*) und (*Z*)), 5.41-5.29 (m, 1 H, (*E*) und (*Z*)), 4.09-4.07 (m, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 3.88 (d, J = 7.3 Hz, 0.4 H, (*Z*)), 3.75 (d, J = 6.8 Hz, 1.6 H, (*E*)), 2.42 (s, 3 H, (*E*) und (*Z*)), 2.00-1.98 (m, 1 H, (*E*) und (*Z*)), 1.70-1.65 (m, 3 H, (*E*) und (*Z*)) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.60, 143.55, 136.3, 136.2, 131.8, 130.6, 129.58, 129.55, 127.93, 127.90, 124.6, 123.9, 76.8, 73.6, 48.4, 42.8, 35.7, 35.6, 21.7, 17.8, 13.0 ppm (durch magnetische Äquivalenz einiger Kohlenstoffatome sind nicht alle Signale dupliziert); **IR** (in CDCl₃) ν = 3271

(w), 3031 (w), 2920 (w), 2860 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1446 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1161 (vs), 1121 (w), 1092 (m), 1057 (w), 1018 (w), 969 (w), 908 (w), 891 (w), 815 (w), 767 (w), 736 (w), 659 (m), 580 (w), 547 (m) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 263 (1), 261 (1), 248 (1), 222 (1), 208 (1), 198 (6), 184 (5), 155 (23), 139 (9), 108 (49), 91 (100), 80 (20), 65 (54), 55 (22); $R_f = 0.45$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[182]

9.10.75 Synthese von *N*-(Cyclohex-2-en-1-yl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 248



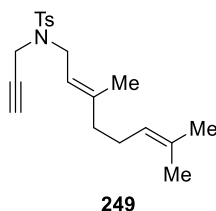
248

Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Das Tosylamid **88** (1.05 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (2.76 g, 20.0 mmol, 4.0 Äq.) wurden in Acetonitril (50 ml, $c = 0.10$ mol/l) suspendiert. 3-Bromcyclohexen (1.17 ml, 10.0 mmol, 2.0 Äq.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 21 Stunden gerührt. Anschließend wurde über Filterpapier filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1). Das Produkt wurde als farbloses viskoses Öl in einer Ausbeute von 1.42 g (4.90 mmol, 98%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.84$ - 7.80 (m, 2 H), 7.30 - 7.27 (m, 2 H), 5.92 - 5.86 (m, 1 H), 5.34 - 5.28 (m, 1 H), 4.53 - 4.45 (m, 1 H), 4.13 (dd, $J = 18.4$ Hz, 2.5 Hz, 1 H), 3.92 (dd, $J = 18.4$ Hz, 2.5 Hz, 1 H), 2.43 (s, 3 H), 2.17 (t, $J = 2.5$ Hz, 1 H), 2.03 - 1.94 (m, 2 H), 1.87 - 1.72 (m, 3 H), 1.64 - 1.48 (m, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.4$, 138.1 , 133.4 , 129.6 , 127.6 , 127.2 , 80.7 , 72.1 , 55.2 , 32.8 , 28.1 , 24.5 , 21.7 , 21.6 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3278$ (w), 3027 (w), 2940 (w), 2865 (w), 2837 (w), 1650 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1423 (w), 1394 (w), 1334 (s), 1306 (m), 1225 (w), 1160 (vs), 1096 (s), 1035 (m), 1018 (w), 989 (w), 916 (w), 890 (w), 864 (w), 815 (m), 782 (w), 727 (w), 707 (w), 672 (m), 653 (m), 584 (s), 546 (m), 527 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 289 (1), 274 (1), 261 (12), 235 (8), 196 (20), 182 (8), 155 (17), 134 (75), 106 (45), 91 (100), 81 (26), 79 (42), 65 (51); $R_f = 0.38$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[223]

9.10.76 Synthese von (*E*)-*N*-(3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-yl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **249**

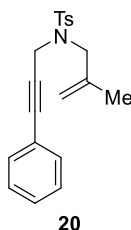


Das Tosylamid **88** (1.05 g, 5.00 mmol, 1.0 Äq.), Geraniol (1.04 ml, 6.00 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphan (1.97 g, 7.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst (25 ml, $c = 0.20$ mol/l). Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit DIAD (1.47 ml, 7.50 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 22.5 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1.64 g (4.76 mmol, 95%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.76$ -7.72 (m, 2 H), 7.30-7.27 (m, 2 H), 5.11-5.01 (m, 2 H), 4.06 (d, $J = 2.4$ Hz, 2 H), 3.83 (d, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 2.11-2.00 (m, 4 H), 1.97 (t, $J = 2.4$ Hz, 1 H), 1.67 (s, 3 H), 1.65 (s, 3 H), 1.59 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.5, 142.6, 136.3, 132.0, 129.5, 128.0, 123.9, 117.9, 77.2, 73.5, 44.0, 39.8, 35.4, 26.3, 25.8, 21.7, 17.8, 16.3$ ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3273$ (w), 2966 (w), 2922 (w), 2856 (w), 1668 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1448 (w), 1377 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1259 (w), 1185 (w), 1161 (vs), 1094 (m), 1070 (w), 924 (w), 897 (m), 814 (w), 738 (w), 660 (m), 562 (w), 545 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 368 (100); $R_f = 0.33$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 20/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[224]

9.10.77 Synthese von 4-Methyl-*N*-(2-methylallyl)-*N*-(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **20**



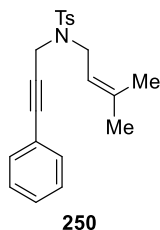
Es wurden PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (65.1 mg, 0.09 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (53.0 mg, 0.28 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (14 ml, $c = 0.33$ mol/l) suspendiert. Es wurde mit Iodbenzol (0.52 ml, 4.64 mmol, 1.00 Äq.) versetzt und nach 5-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das terminale Alkin **244** (1.29 g, 4.91 mmol, 1.06 Äq.) zugege-

ben. Das Reaktionsgemisch wurde für 17 Stunden gerührt und die Reaktion im Anschluss durch Zugabe verdünnter Salzsäure (1 N, 35 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.47 g (4.34 mmol, 94%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.78-7.76 (m, 2 H), 7.29-7.20 (m, 5 H), 7.04-7.02 (m, 2 H), 5.00-4.99 (m, 2 H), 4.25 (s, 2 H), 3.80 (s, 2 H), 2.32 (s, 3 H), 1.81 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 143.5, 139.5, 136.2, 131.6, 129.6, 128.5, 128.2, 128.0, 122.4, 115.7, 85.8, 81.8, 52.9, 36.5, 21.5, 19.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3077 (w), 2974 (w), 2917 (w), 1656 (w), 1598 (w), 1490 (w), 1442 (w), 1400 (w), 1377 (w), 1346 (s), 1330 (m), 1306 (w), 1286 (w), 1245 (w), 1159 (vs), 1118 (m), 1095 (s), 1017 (m), 963 (w), 900 (s), 814 (m), 756 (s), 708 (m), 691 (s), 656 (s), 604 (w), 571 (vs), 543 (s), 527 (m), 515 (m), 498 (m), 454 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 339 (1), 324 (24), 298 (1), 284 (1), 184 (47), 168 (11), 156 (36), 155 (36), 141 (32), 128 (14), 115 (100), 91 (56), 77 (5), 65 (16), 55 (8); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₀H₂₁NO₂S⁺: 339.1293; gefunden: 339.1292; **R_f** = 0.45 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[221]

9.10.78 Synthese von 4-Methyl-N-(3-methylbut-2-en-1-yl)-N-(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **250**



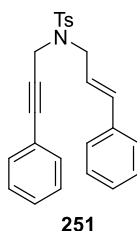
Es wurden PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (63.3 mg, 0.09 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (51.5 mg, 0.27 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (14 ml, *c* = 0.33 mol/l) suspendiert. Es wurde mit Iodbenzol (0.51 ml, 4.51 mmol, 1.00 Äq.) versetzt und nach 5-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das terminale Alkin **245** (1.33 g, 4.78 mmol, 1.06 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16.5 Stunden gerührt und die Reaktion im Anschluss durch Zugabe verdünnter Salzsäure (1 N, 35 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrole-

lether/Essigsäureethylester – 10/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.37 g (3.87 mmol, 86%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.78-7.76 (m, 2 H), 7.29-7.20 (m, 5 H), 7.06-7.03 (m, 2 H), 5.19-5.15 (m, 1 H), 4.27 (s, 2 H), 3.87 (d, J = 7.3 Hz, 2 H), 2.31 (s, 3 H), 1.74 (s, 3 H), 1.69 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 143.4, 139.2, 136.2, 131.6, 129.6, 128.4, 128.2, 128.0, 122.5, 118.2, 85.5, 82.4, 44.3, 36.5, 26.0, 21.5, 18.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2972 (w), 2918 (w), 2256 (w), 1673 (w), 1598 (w), 1490 (w), 1443 (w), 1378 (w), 1344 (s), 1306 (w), 1256 (w), 1203 (w), 1158 (vs), 1119 (w), 1091 (s), 1069 (m), 1028 (w), 964 (w), 898 (s), 846 (w), 814 (m), 756 (m), 731 (s), 691 (s), 657 (s), 591 (m), 563 (s), 544 (s), 491 (w), 452 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 353 (15), 338 (2), 298 (1), 286 (5), 236 (19), 198 (54), 182 (11), 169 (40), 155 (44), 141 (15), 130 (53), 115 (26), 104 (12), 91 (100), 77 (14); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₁H₂₃NO₂S⁺: 353.1449; gefunden: 353.1436; **R_f** = 0.41 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[225]

9.10.79 Synthese von *N*-Cinnamyl-4-methyl-*N*-(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid **251**



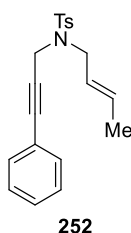
Es wurden PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (64.7 mg, 0.09 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (52.6 mg, 0.28 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (14 ml, c = 0.33 mol/l) suspendiert. Es wurde mit Iodbenzol (0.52 ml, 4.61 mmol, 1.00 Äq.) versetzt und nach 5-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das terminale Alkin **246** (1.59 g, 4.88 mmol, 1.06 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 19.5 Stunden gerührt und die Reaktion im Anschluss durch Zugabe verdünnter Salzsäure (1 N, 35 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 1.34 g (3.35 mmol, 73%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.81-7.79 (m, 2 H), 7.39-7.24 (m, 10 H), 7.13-7.10 (m, 2 H), 6.64 (d, J = 15.8 Hz, 1 H), 6.18 (dt, J = 15.7 Hz, 6.8 Hz, 1 H), 4.34 (s, 2 H), 4.07 (d, J = 6.8 Hz, 2 H), 2.35 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 144.2, 136.8, 136.5, 135.0,

131.9, 130.0, 129.0, 128.8, 128.6, 128.4, 128.2, 126.9, 123.8, 122.7, 86.0, 82.3, 49.4, 37.4, 21.6 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3082 (w), 3056 (w), 3027 (w), 2973 (w), 2919 (w), 2855 (w), 1675 (w), 1598 (w), 1490 (m), 1443 (w), 1399 (w), 1346 (s), 1305 (m), 1257 (w), 1239 (w), 1211 (w), 1158 (vs), 1118 (m), 1091 (m), 1070 (m), 1029 (w), 966 (m), 899 (s), 843 (w), 814 (m), 755 (s), 733 (s), 714 (s), 690 (s), 657 (s), 584 (m), 567 (s), 542 (s), 527 (m), 503 (m), 443 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 424 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₅H₂₃O₂NSNa⁺: 424.1342; gefunden: 424.1313; **R_f** = 0.33 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[226]

9.10.80 Synthese von (*E*)-*N*-(But-2-en-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzol-sulfonamid **252**



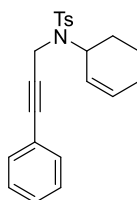
Es wurden PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (63.4 mg, 0.09 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (51.6 mg, 0.27 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (14 ml, $c = 0.33$ mol/l) suspendiert. Es wurde mit Iodbenzol (0.51 ml, 4.79 mmol, 1.00 Äq.) versetzt und nach 5-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das terminale Alkin **247** (1.26 g, 4.79 mmol, 1.06 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 19 Stunden gerührt und die Reaktion im Anschluss durch Zugabe verdünnter Salzsäure (1 N, 35 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.35 g (3.99 mmol, 88%) in einem Isomerenverhältnis von (*E*)/(*Z*)-84/16 erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.78-7.74 (m, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 7.31-7.23 (m, 5 H, (*E*) und (*Z*)), 7.10-7.07 (m, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 5.82-5.72 (m, 1 H, (*E*) und (*Z*)), 5.48-5.38 (m, 1 H, (*E*) und (*Z*)), 4.28-4.27 (m, 2 H, (*E*) und (*Z*)), 3.94 (d, $J = 7.2$ Hz, 0.4 H, (*Z*)), 3.81 (d, $J = 6.8$ Hz, 1.6 H, (*E*)), 2.33 (s, 3 H, (*E*) und (*Z*)), 1.72-1.68 (m, 3 H, (*E*) und (*Z*)) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 144.12, 144.07, 136.6, 136.4, 132.0, 131.9, 131.8, 130.8, 130.0, 129.9, 128.78, 128.76, 128.56, 128.55, 128.19, 128.15, 125.1, 124.3, 122.73, 122.70, 85.8, 85.7, 82.5, 82.4, 49.0, 43.4, 36.9, 36.8, 21.5, 17.9, 13.2 ppm (durch magnetische Äquivalenz einiger Kohlenstoffatome sind nicht alle Signale dupliziert); **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3023 (w), 2968

(w), 2918 (w), 2857 (w), 1673 (w), 1598 (w), 1490 (m), 1442 (w), 1400 (w), 1346 (m), 1305 (w), 1242 (w), 1159 (vs), 1118 (m), 1091 (m), 1055 (w), 1019 (w), 966 (m), 907 (m), 814 (m), 757 (s), 735 (m), 714 (m), 691 (s), 657 (s), 584 (m), 560 (m), 545 (s), 528 (m), 489 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 362 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NSNa}^+$: 362.1185; gefunden: 362.1215; $R_f = 0.41$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[227]

9.10.81 Synthese von *N*-(Cyclohex-2-en-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **253**



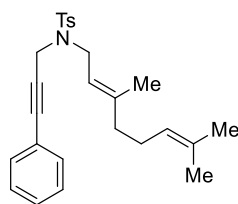
253

Es wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** (63.5 mg, 0.09 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (51.7 mg, 0.27 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (14 ml, $c = 0.33$ mol/l) suspendiert. Es wurde mit Iodbenzol (0.51 ml, 4.52 mmol, 1.00 Äq.) versetzt und nach 5-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das terminale Alkin **248** (1.39 g, 4.79 mmol, 1.06 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 14 Stunden gerührt und die Reaktion im Anschluss durch Zugabe verdünnter Salzsäure (1 N, 35 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbes viskoses Öl in einer Ausbeute von 1.40 g (3.84 mmol, 85%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.83\text{-}7.81$ (m, 2 H), 7.34-7.23 (m, 7 H), 5.94-5.89 (m, 1 H), 5.40 (dq, $J = 10.2$ Hz, 1.9 Hz, 1 H), 4.59-4.55 (m, 1 H), 4.34 (d, $J = 18.5$ Hz, 1 H), 4.16 (d, $J = 18.5$ Hz, 1 H), 2.37 (s, 3 H), 2.08-1.93 (m, 2 H), 1.85-1.76 (m, 3 H), 1.65-1.54 (m, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 143.8, 138.8, 133.4, 131.8, 129.9, 128.7, 128.6, 127.8, 127.7, 123.2, 86.5, 84.1, 55.6, 34.0, 28.5, 24.8, 21.9, 21.6$ ppm; **IR** (in CD_2Cl_2) $\nu = 3061$ (w), 3027 (w), 2934 (w), 2863 (w), 2837 (w), 1722 (w), 1650 (w), 1598 (w), 1490 (m), 1444 (w), 1393 (w), 1333 (s), 1305 (m), 1288 (m), 1225 (w), 1156 (s), 1094 (s), 1071 (m), 1032 (m), 1018 (m), 988 (w), 964 (w), 915 (w), 891 (m), 863 (m), 813 (s), 780 (m), 756 (s), 727 (m), 705 (m), 691 (s), 651 (s), 581 (vs), 544 (s), 526 (s), 479 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 404 (13), 388 (100), 366 (3); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 388.1342; gefunden: 388.1341; $R_f = 0.43$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[228]

9.10.82 Synthese von (*E*)-*N*-(3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **254**



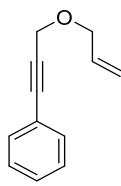
254

Es wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** (62.3 mg, 0.09 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (50.7 mg, 0.27 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (14 ml, $c = 0.33$ mol/l) suspendiert. Es wurde mit Iodbenzol (0.50 ml, 4.44 mmol, 1.00 Äq.) versetzt und nach 5-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das terminale Alkin **249** (1.63 g, 4.70 mmol, 1.06 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 Stunden gerührt und die Reaktion im Anschluss durch Zugabe verdünnter Salzsäure (1 N, 35 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbenes Öl in einer Ausbeute von 1.79 g (4.25 mmol, 96%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.77$ - 7.75 (m, 2 H), 7.31 - 7.23 (m, 5 H), 7.08 - 7.06 (m, 2 H), 5.19 - 5.13 (m, 1 H), 5.09 - 5.05 (m, 1 H), 4.26 (s, 2 H), 3.89 (d, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 2.33 (s, 3 H), 2.13 - 2.04 (m, 4 H), 1.69 (s, 6 H), 1.60 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 144.0$, 143.0 , 136.5 , 132.2 , 131.8 , 129.9 , 128.7 , 128.6 , 128.2 , 124.2 , 122.8 , 118.4 , 85.6 , 82.7 , 44.6 , 40.1 , 36.6 , 26.6 , 25.8 , 21.6 , 17.8 , 16.4 ppm; **IR** (in CD_2Cl_2) $\nu = 2966$ (w), 2919 (w), 2855 (w), 1669 (w), 1598 (w), 1490 (w), 1442 (w), 1377 (w), 1346 (s), 1306 (w), 1255 (w), 1159 (vs), 1092 (m), 1068 (w), 1029 (w), 964 (w), 899 (m), 814 (m), 756 (s), 737 (m), 715 (m), 691 (m), 658 (s), 563 (m), 545 (s), 528 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 460 (15), 444 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{NSNa}^+$: 444.1968 ; gefunden: 444.1974 ; $R_f = 0.18$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[229]

9.10.83 Synthese von (3-(Allyloxy)prop-1-yn-1-yl)benzol 255



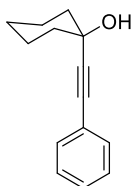
255

Eine Suspension aus Natriumhydrid (300.0 mg, 7.50 mmol, 1.5 Äq., 60% in Mineralöl) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (10 ml, $c = 0.50$ mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt und mit 3-Phenyl-2-propin-1-ol (0.62 ml, 5.00 mmol, 1.0 Äq.) langsam versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde für 70 Minuten gerührt und anschließend erneut auf 0 °C gekühlt. Allylbromid (0.86 ml, 10.00 mmol, 2.0 Äq.) wurde zugegeben, es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 14.5 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von demineralisiertem Wasser (15 ml) beendet, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (15 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) wurde das Produkt als gelbes Öl in einer Ausbeute von 774.7 mg (4.50 mmol, 90%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.48-7.42$ (m, 2 H), 7.35-7.29 (m, 3 H), 6.02-5.89 (m, 1 H), 5.35 (dq, $J = 17.2$ Hz, 1.5 Hz, 1 H), 5.25 (dq, $J = 10.2$ Hz, 1.2 Hz, 1 H), 4.39 (s, 2 H), 4.14 (dt, $J = 5.7$ Hz, 1.2 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 134.2, 131.9, 128.6, 128.4, 122.8, 118.0, 86.4, 85.2, 70.8, 58.0$ ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3081$ (w), 3020 (w), 2983 (w), 2848 (w), 1647 (w), 1599 (w), 1490 (m), 1442 (w), 1354 (m), 1257 (w), 1125 (w), 1086 (s), 1072 (s), 1028 (w), 991 (w), 964 (w), 924 (m), 757 (vs), 691 (s), 586 (w), 526 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 171 (1), 143 (32), 129 (47), 115 (100), 103 (20), 89 (11), 77 (13), 63 (8); **R_f** = 0.29 (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[206]

9.10.84 Synthese von 1-(Phenylethynyl)cyclohexan-1-ol 256



256

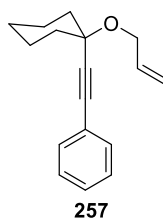
Eine Lösung aus Phenylacetylen (1.2 ml, 11.00 mmol, 1.1 Äq.) in wasserfreiem Diethylether (50 ml, $c = 0.20$ mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt und mit einer *n*-Butyllithiumlösung (6.9 ml,

11.00 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Nach 15-minütigem Rühren wurde Cyclohexanon (1.0 ml, 10.00 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (20 ml) beendet. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 20 ml), die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) aufgereinigt und das Produkt als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.75 g (8.71 mmol, 87%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.45-7.41 (m, 2 H), 7.32-7.29 (m, 3 H), 2.04-1.97 (m, 3 H), 1.78-1.56 (m, 7 H), 1.34-1.24 (m, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 131.8, 128.4, 128.3, 123.1, 93.0, 84.5, 69.3, 40.2, 25.4, 23.6 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3330 (w), 3056 (w), 2931 (s), 2856 (m), 1598 (w), 1571 (w), 1489 (m), 1444 (m), 1390 (w), 1341 (m), 1296 (w), 1259 (w), 1179 (w), 1153 (w), 1134 (w), 1059 (s), 1030 (m), 961 (s), 904 (m), 854 (w), 838 (w), 784 (w), 754 (vs), 690 (s), 650 (w), 607 (w), 556 (w), 538 (m), 516 (w), 497 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 200 (32), 199 (66), 182 (32), 167 (22), 157 (97), 153 (28), 144 (39), 141 (11), 129 (100), 115 (100), 102 (42), 89 (14), 77 (35), 74 (14); **R_f** = 0.28 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[230]

9.10.85 Synthese von ((1-(Allyloxy)cyclohexyl)ethinyl)benzol **257**



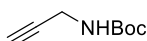
Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Der Propargylalkohol **256** (801.1 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Nitromethan (16 ml, *c* = 0.25 mol/l) gelöst. Allylalkohol (0.31 ml, 4.60 mmol, 1.15 Äq.) und Kupfer(II)-bromid (44.7 mg, 0.20 mmol, 5 mol%) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 13 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 50/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 612.0 mg (2.55 mmol, 64%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.47-7.42 (m, 2 H), 7.32-7.29 (m, 3 H), 6.06-5.96 (m, 1 H), 5.33 (dq, *J* = 17.2 Hz, 1.7 Hz, 1 H), 5.16 (dq, *J* = 10.4 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 4.21 (dt, *J* = 5.5 Hz,

1.4 Hz, 2 H), 2.06-2.00 (m, 2 H), 1.76-1.54 (m, 7 H), 1.37-1.28 (m, 1 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 135.9, 131.8, 128.4, 128.3, 123.2, 116.3, 90.8, 86.3, 74.4, 64.8, 37.6, 25.7, 23.1 ppm; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 240 (1), 239 (5), 225 (5), 210 (9), 197 (19), 184 (28), 169 (15), 165 (11), 155 (32), 141 (85), 129 (100), 115 (71), 102 (17), 91 (25), 77 (22); R_f = 0.33 (Petrolether/Essigsäureethylester - 50/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[231]

9.10.86 Synthese von *tert*-Butylprop-2-in-1-ylcarbammat **258**



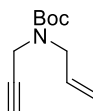
258

Die Darstellung erfolgte anhand einer Literaturvorschrift.^[218] Zu einer Lösung aus Propargylamin (0.64 ml, 10.0 mmol, 1.0 Äq.) in wasserfreiem Dichlormethan (20 ml, c = 0.50 mol/l) wurde bei 0 °C Boc_2O (2.30 ml, 10.0 mmol, 1.0 Äq.) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 0 °C für 90 Minuten gerührt, das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand für 16 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 1.25 g (8.1 mmol, 81%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 4.71 (s, 1 H), 3.92-3.91 (m, 2 H), 2.21 (t, J = 2.6 Hz, 1 H), 1.45 (s, 9 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 155.4, 85.3, 80.2, 71.4, 30.5, 28.5 ppm; **IR** (in CDCl_3) ν = 3302 (w), 2979 (w), 2933 (w), 1809 (w), 1692 (s), 1509 (s), 1455 (m), 1392 (m), 1367 (m), 1249 (s), 1213 (m), 1162 (vs), 1119 (s), 1072 (m), 1050 (m), 1030 (w), 946 (m), 906 (w), 858 (m), 780 (w), 654 (m), 634 (m), 482 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 154 (1), 140 (3), 99 (44), 57 (100), 41 (36).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[218]

9.10.87 Synthese von *tert*-Butylallyl(prop-2-in-1-yl)carbammat **259**



259

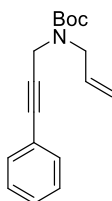
Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift dargestellt.^[232] Natriumhydrid (352.0 mg, 8.80 mmol, 1.1 Äq., 60 % in Mineralöl) wurde mit *n*-Pentan (3 x 2 ml) vom Mineralöl befreit und im Anschluss in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (20 ml, c = 0.40 mol/l) suspendiert. Eine Lösung aus Boc-Propargylamin **258** (1.24 g, 8.00 mmol, 1.0 Äq) in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (6.2 ml) wurde langsam bei Raumtemperatur zugegeben und das Gemisch 30 Minuten gerührt. Es wurde auf 0 °C gekühlt und mit Allylbromid (0.83 ml,

9.60 mmol, 1.2 Äq., frisch destilliert) versetzt. Es wurde eine Stunde bei 0 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und nochmals für 16 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von demineralisiertem Wasser (13 ml) beendet. Nach Extraktion mit Diethylether (3 x 20 ml) wurden die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (40 ml) und mit demineralisiertem Wasser (3 x 20 ml) gewaschen. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 959.8 mg (4.92 mmol, 61%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 5.84-5.71 (m, 1 H), 5.20-5.14 (m, 2 H), 4.01 (s, 2 H), 3.94 (d, J = 5.7 Hz, 2 H), 2.18 (t, J = 2.5 Hz, 1 H), 1.47 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 155.0, 133.5, 117.2, 80.5, 79.8, 71.4, 48.7, 35.5, 28.5 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3300 (w), 3256 (w), 3082 (w), 2978 (w), 2931 (w), 1693 (vs), 1645 (w), 1478 (w), 1454 (m), 1404 (s), 1367 (m), 1245 (s), 1168 (s), 1145 (s), 994 (w), 928 (w), 867 (m), 770 (w), 658 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 195 (1), 180 (1), 139 (40), 122 (18), 94 (33), 80 (20), 68 (8), 57 (100), 41 (40); **R_f** = 0.26 (Petrolether/Essigsäureethylester - 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[232]

9.10.88 Synthese von *tert*-Butylallyl(3-phenylprop-2-in-1-yl)carbamat 260



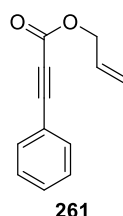
260

Eine Suspension aus PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (56.7 mg, 0.08 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (46.1 mg, 0.24 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (12 ml, c = 0.33 mol/l) wurde mit Iodbenzol (0.45 ml, 4.04 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Nach 5-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das terminale Alkin **259** (946.1 mg, 4.85 mmol, 1.2 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 14 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (50 ml) beendet. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 20 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) in einer Ausbeute von 1.10 g (4.04 mmol, quant.) als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.43-7.39 (m, 2 H), 7.32-7.29 (m, 3 H), 5.88-5.78 (m, 1 H), 5.24-5.17 (m, 2 H), 4.26 (s, 2 H), 4.00 (d, J = 5.3 Hz, 2 H), 1.49 (s, 9 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 155.1, 133.7, 131.8, 128.4, 128.3, 123.1, 117.1, 85.2, 83.5, 80.4, 48.8, 36.4, 28.5 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3082 (w), 2977 (w), 2930 (w), 1693 (vs), 1599 (w), 1490 (m), 1478 (w), 1452 (m), 1402 (s), 1366 (m), 1244 (s), 1166 (s), 1144 (s), 1070 (w), 1029 (w), 993 (w), 969 (w), 915 (m), 868 (m), 757 (s), 691 (m), 528 (w), 461 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 271 (1), 256 (1), 230 (1), 214 (33), 200 (11), 174 (83), 170 (33), 156 (11), 142 (29), 128 (15), 115 (100), 103 (18), 96 (9), 89 (12), 77 (5), 68 (8), 57 (58), 41 (27); gefunden: ; R_f = 0.23 (Petrolether/Essigsäureethylester - 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[227]

9.10.89 Synthese von Allyl-3-phenylpropionat 261



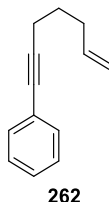
Eine Lösung aus Phenylacetylen (0.55 ml, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (5.0 ml) wurde auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit einer *n*-Butyllithiumlösung (3.3 ml, 5.25 mmol, 1.05 Äq., 1.6 M in Hexan) versetzt. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 15 Minuten gerührt. Diese Lithiumacetylidlösung wurde anschließend tropfenweise zu einer Lösung aus Allylchlorformiat (1.1 ml, 10.00 mmol, 2.00 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (15 ml, $c_{\text{total}} = 0.25$ mol/l) bei -84 °C (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei -84 °C für eine Stunde gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (20 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 15 ml), die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 848.4 mg (4.56 mmol, 91%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.60-7.58 (m, 2 H), 7.47-7.43 (m, 1 H), 7.39-7.35 (m, 2 H), 6.03-5.93 (m, 1 H), 5.41 (dq, J = 17.1 Hz, 1.3 Hz, 1 H), 5.31 (dq, J = 10.5 Hz, 1.1 Hz, 1 H), 4.73 (dt, J = 5.9 Hz, 1.2 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 153.8, 133.1, 131.4, 130.8, 128.7, 119.7, 119.5, 86.7, 80.6, 66.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3085 (w), 2952 (w), 2224 (m), 1704 (s), 1649 (w), 1490 (m), 1444 (w), 1424 (w), 1360 (w), 1278 (s), 1184 (s), 1168 (vs), 1071 (w), 1026 (w), 1000 (m), 983 (m), 920 (m), 866 (w), 756 (s), 747 (s), 687 (s), 601

(m), 552 (w), 535 (m), 503 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 186 (1), 157 (12), 141 (51), 129 (100), 115 (14), 102 (42), 75 (40); $R_f = 0.33$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 40/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[233]

9.10.90 Synthese von Hept-6-en-1-in-1-ylbenzol 262

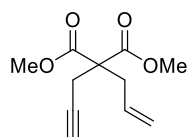


Die Synthese wurde analog zu einer literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.^[76] Eine Lösung aus Phenylacetylen (0.66 ml, 6.00 mmol, 1.2 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (21 ml, $c = 0.24$ mol/l) wurde auf -84 °C gekühlt (Flüssigstickstoff/Essigsäureethylester-Kältebad). Bei dieser Temperatur wurde mit einer *n*-Butyllithiumlösung (3.8 ml, 6.00 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Zugabe von Tetra-*n*-butylammoniumiodid (185.0 mg, 0.50 mmol, 10 mol%) sowie 5-Brom-1-penten (0.59 ml, 5.00 mmol, 1.0 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 13.5 Stunden zum Rückfluss erhitzt, anschließend auf 0 °C gekühlt und die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (15 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 15 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit demineralisiertem Wasser (15 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 564.5 mg (3.32 mmol, 66%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.46\text{-}7.40$ (m, 2 H), $7.35\text{-}7.28$ (m, 3 H), $5.94\text{-}5.80$ (m, 1 H), $5.14\text{-}5.01$ (m, 2 H), 2.46 (t, $J = 7.1$ Hz, 2 H), $2.30\text{-}2.22$ (m, 2 H), $1.79\text{-}1.69$ (m, 2 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 138.0, 131.7, 128.3, 127.7, 124.2, 115.3, 90.1, 81.0, 33.0, 28.1, 18.9$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3078$ (w), 2976 (w), 2933 (w), 2860 (w), 1641 (w), 1598 (w), 1572 (w), 1490 (m), 1454 (w), 1441 (w), 1330 (w), 1070 (w), 1028 (w), 991 (w), 913 (m), 843 (w), 755 (vs), 691 (s), 638 (w), 525 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 170 (9), 169 (15), 155 (34), 141 (78), 128 (60), 115 (100), 102 (21), 89 (32), 77 (18), 63 (30), 55 (7), 51 (20); $R_f = 0.40$ (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[234]

9.10.91 Synthese von Dimethyl-2-allyl-2-(prop-2-in-1-yl)malonat **263**



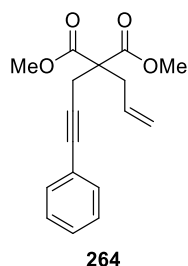
263

Die Synthese wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.^[190] Eine Suspension aus Natriumhydrid (258.0 mg, 6.46 mmol, 1.0 Äq., 60% in Mineralöl) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (13 ml, $c = 0.50$ mol/l) wurde auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur tropfenweise mit Dimethylallylmalonat **235** (1.11 g, 6.46 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde für 30 Minuten gerührt. Eine Propargylbromidlösung (0.72 ml, 6.46 mmol, 1.0 Äq., 80% in PhMe) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 13 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von demineralisiertem Wasser (20 ml) beendet, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 20 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (20 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.24 g (5.90 mmol, 91%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 5.67$ - 5.57 (m, 1 H), 5.21 - 5.11 (m, 2 H), 3.74 (s, 6 H), 2.82 - 2.80 (m, 4 H), 2.02 (t, $J = 2.7$ Hz, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 170.3$, 131.8, 120.1, 78.9, 71.6, 57.0, 52.9, 36.7, 22.8 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 3288$ (w), 3081 (w), 2955 (w), 1732 (vs), 1642 (w), 1436 (m), 1326 (w), 1290 (m), 1250 (m), 1199 (s), 1146 (m), 1116 (w), 1071 (m), 1033 (w), 996 (w), 971 (m), 925 (m), 890 (w), 853 (w), 818 (w), 653 (m), 584 (w), 504 (w), 432 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 210 (1), 195 (1), 171 (18), 151 (17), 150 (32), 139 (40), 135 (8), 119 (26), 107 (13), 91 (100), 79 (13), 71 (9), 65 (18), 59 (27); **R_f** = 0.31 (Petrolether/Essigsäureethylester - 20/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[235]

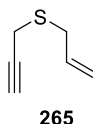
9.10.92 Synthese von Dimethyl-2-allyl-2-(3-phenylprop-2-in-1-yl)malonat **264**



Eine Suspension aus $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **33** (68.4 mg, 0.10 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (55.7 mg, 0.29 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (15 ml, $c = 0.33$ mol/l) wurde mit Iodbenzol (0.55 ml, 4.87 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Nach 5-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das terminale Alkin **263** (1.23 g, 5.85 mmol, 1.2 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion im Anschluss durch Zugabe verdünnter Salzsäure (1 N, 35 ml) beendet. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 20 ml), die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) in einer Ausbeute von 1.38 g (4.82 mmol, 99%) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.37\text{-}7.31$ (m, 2 H), $7.27\text{-}7.23$ (m, 3 H), $5.73\text{-}5.59$ (m, 1 H), $5.22\text{-}5.10$ (m, 2 H), 3.73 (s, 6 H), 2.99 (s, 2 H), 2.85 (dt, $J = 7.5$ Hz, 1.0 Hz, 2 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 170.5, 132.0, 131.8, 128.3, 128.1, 123.3, 120.0, 84.3, 83.8, 57.4, 52.9, 36.9, 23.8$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3081$ (w), 3003 (w), 2954 (w), 2843 (w), 1735 (vs), 1642 (w), 1599 (w), 1491 (w), 1437 (m), 1327 (w), 1291 (m), 1262 (w), 1216 (s), 1201 (s), 1144 (w), 1070 (w), 1028 (w), 991 (w), 970 (w), 927 (w), 853 (w), 758 (m), 692 (m), 582 (w), 528 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 309 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Na}^+$: 309.1097; gefunden: 309.1102; $R_f = 0.28$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 20/1).

9.10.93 Synthese von Allyl(prop-2-in-1-yl)sulfan **265**



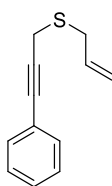
Die Verbindung wurde anhand einer Literaturvorschrift dargestellt.^[236] Natriumhydrid (840.0 mg, 21.0 mmol, 1.05 Äq., 60% in Mineralöl) wurde durch Waschen mit *n*-Pentan (3 x 3 ml) vom Mineralöl befreit und anschließend in wasserfreiem Tetrahydrofuran suspendiert (40 ml, $c = 0.50$ mol/l). Es wurde auf 0 °C gekühlt, mit Allylmercaptan (2.1 ml, 20.00 mmol, 1.00 Äq., >80%) tropfenweise versetzt und anschließend für 30 Minuten gerührt. Nach der Zugabe einer Propargylbromidlösung (5.0 ml, 44.8 mmol, 2.24 Äq., 80% in PhMe) wurde das

Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 89 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (120 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 40 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde im Vakuum (Etherbrücke) entfernt und der Rückstand per Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/0 bis 40/1 bis 20/1). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 840.3 mg (7.5 mmol, 37%) als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 5.84-5.70 (m, 1 H), 5.20-5.13 (m, 2 H), 3.29 (dt, J = 7.3 Hz, 0.9 Hz, 2 H), 3.18 (d, J = 2.6 Hz, 2 H), 2.23 (t, J = 2.6 Hz, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 133.1, 118.1, 80.0, 71.1, 34.0, 17.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3296 (w), 2955 (m), 2923 (vs), 2854 (s), 1636 (w), 1459 (w), 1377 (w), 1227 (w), 991 (w), 919 (m), 748 (w), 794 (w), 642 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 112 (34), 111 (60), 97 (100), 84 (23), 79 (99), 77 (32), 73 (40), 71 (86), 69 (92), 58 (31); **R_f** = 0.23 (Petrolether).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[236]

9.10.94 Synthese von Allyl(3-phenylprop-2-in-1-yl)sulfan **266**



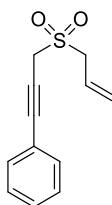
266

Eine Suspension aus PdCl₂(PPh₃)₂ **33** (95.7 mg, 0.14 mmol, 2 mol%) und Kupfer(I)-iodid (77.9 mg, 0.41 mmol, 6 mol%) in wasserfreiem Triethylamin (21 ml, c = 0.33 mol/l) wurde bei Raumtemperatur mit Iodbenzol (0.77 ml, 6.82 mmol, 1.00 Äq.) versetzt. Nach 5-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das terminale Alkin **265** (811.1 mg, 7.23 mmol, 1.06 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 17 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde anschließend durch Zugabe verdünnter Salzsäure (1 N, 50 ml) beendet. Es wurde eine gesättigte wässrige Natriumchloridlösung (30 ml) zugegeben, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3 x 30 ml) und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 100/0 bis 40/1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 1.11 g (5.89 mmol, 86%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.47-7.40 (m, 2 H), 7.33-7.28 (m, 3 H), 5.89-5.75 (m, 1 H), 5.25-5.15 (m, 2 H), 3.43 (s, 2 H), 3.35 (dt, J = 7.2 Hz, 0.9 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz,

CDCl₃) δ = 133.3, 131.8, 128.4, 128.3, 123.2, 118.0, 85.4, 83.3, 34.2, 19.1 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3078 (w), 2977 (w), 2907 (w), 1633 (w), 1598 (w), 1571 (w), 1489 (m), 1441 (w), 1426 (w), 1404 (w), 1266 (w), 1221 (w), 1175 (w), 1070 (w), 1029 (w), 989 (m), 916 (s), 892 (w), 753 (vs), 689 (s), 593 (w), 531 (m), 477 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 188 (9), 187 (27), 173 (25), 155 (27), 147 (7), 142 (9), 121 (6), 115 (100), 103 (19), 89 (14), 77 (5); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₁₂H₁₂S⁺: 188.0660; gefunden: 188.0651; **R_f** = 0.35 (Petrolether/Essigsäureethylester - 40/1).

9.10.95 Synthese von (3-(Allylsulfonyl)prop-1-in-1-yl)benzol **267**



267

Zu einer Lösung aus *meta*-Chlorperbenzoësäure (1.38 g, 6.15 mmol, 2.05 Äq., 77%) in wasserfreiem Dichlormethan (21.5 ml, c = 0.14 mol/l) wurde bei 0 °C der Thioether **266** (564.9 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei 0 °C für 30 Minuten gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2.5 Stunden gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch filtriert (Filterpapier) und das Filtrat mit einer wässrigen Natriumdisulfitlösung (10%, 10 ml) gewaschen. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (2 x 15 ml), über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen (15 ml) und mit einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen (3 x 10 ml). Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Dichlormethan extrahiert (2 x 10 ml) und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt über Kieselgel filtriert (Glasfritte, Eluent: Essigsäureethylester). Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 435.8 mg (1.98 mmol, 66%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.49-7.46 (m, 2 H), 7.40-7.32 (m, 3 H), 6.05-5.94 (m, 1 H), 5.61-5.55 (m, 2 H), 4.06 (s, 2 H), 3.96 (d, J = 7.4 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 132.1, 129.4, 128.6, 125.6, 124.7, 121.6, 88.1, 76.5, 55.9, 44.5 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3060 (w), 2955 (w), 2912 (w), 1639 (w), 1598 (w), 1572 (w), 1491 (w), 1443 (w), 1422 (w), 1395 (w), 1319 (s), 1249 (w), 1225 (w), 1195 (w), 1163 (w), 1124 (vs), 1073 (w), 1030 (w), 991 (w), 939 (m), 868 (m), 758 (s), 692 (m), 632 (w), 596 (m), 543 (m), 527 (w), 511 (w), 455 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 220 (0.2), 172 (0.8), 156 (7), 115 (100); **HRMS** (EI,

70 eV): berechnet für $C_{12}H_{12}O_2S^+$: 220.0558; gefunden: 220.0556; $R_f = 0.31$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 5/1).

9.11 Eisenkatalysierte borylierende Cyclisierung von Eninen

9.11.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die borylierende Cyclisierung von 1,6-Eninen mit B_2pin_2 als Borquelle (Homoallylboronat-Produkte) (AAV6)

In einem per Heißluftföhn getrockneten (2 Minuten) 10 ml-Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde der Katalysator $FeH(CO)(NO)(PPh_3)_2$ **18a** (5 mol%) in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid ($c = 1.50$ mol/l) gelöst. Wasserfreies Methanol (8.63 Äq., entspricht DMF/MeOH – 3/1 v/v), das entsprechende Enin (1.00 Äq.), B_2pin_2 (1.50 Äq.) und Kaliumcarbonat (0.50 Äq.) wurden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 80 °C erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur Vollständigkeit der Reaktion gerührt (DC-Kontrolle). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über Kieselgel filtriert (Glasfritte, Eluent: Diethylether). Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester-Mischungen).

Anmerkung: Feste Enine wurden als solche zugegeben, flüssige Edukte wurden jedoch per Pasteurpipette zugegeben, welche anschließend mit dem Lösungsmittelgemisch gespült wurde. Kaliumcarbonat wurde homogenisiert und in einem Trockenofen bei 125 °C für mindestens 24 Stunden vor Gebrauch gelagert. B_2pin_2 wurde von ChemPur bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

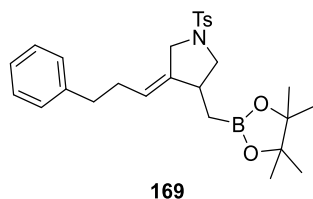
9.11.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die borylierende Cyclisierung von 1,6-Eninen mit HBpin als Borquelle ([3.1.0]Bicyclohexan-Produkte) (AAV7)

In einem per Heißluftföhn (2 Minuten) getrockneten 10 ml-Schlenkrohr wurde der Katalysator $FeH(CO)(NO)(PPh_3)_2$ **18a** (0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril ($c = 1.50$ mol/l) suspendiert. Das jeweilige Enin (1.0 Äq.) und Pinacolboran (1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei der angegebenen Temperatur (40 °C für Alkylenine und 15 °C für Arylenine) gerührt, bis die Reaktion vollständig war (DC-Kontrolle). Das Reaktionsgemisch wurde in einen 100 ml-Rundkolben überführt (Dichlormethan zum Nachspülen) und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde per Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester-Gemische).

Anmerkung: Feste Enine wurden als solche zugegeben, wohingegen flüssige Substrate per Pasteurpipette zugegeben wurden, welche im Anschluss mit dem Lösungsmittel gespült wurde. Es wird empfohlen, die Katalyseprodukte bei -18 °C unter Intertgas zu lagern, da sich diese bei Umgebungsbedingungen zersetzen. Falls die Lagerzeit zwei Wochen überschreitet, ist eine erneute Aufreinigung durch Filtration über Kieselgel empfehlenswert. Andernfalls könnten höhere Katalysatorladungen für die Reaktion notwendig sein. Im Falle der Arylenine

wurde die Reaktion in einem Eisbad angesetzt, nach vollständiger Zugabe aller Reaktanden wurde die Reaktionstemperatur mithilfe eines Umwälzthermostaten bei 15 °C gehalten. Pinacolboran wurde von Sigma-Aldrich bezogen, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt und in einem 10 ml-Schlenkrohr mit Schraubdeckel bei -18 °C unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Sofern höhere Katalysatorladungen verwendet wurden, wurde das Rohgemisch über Kieselgel filtriert (Glasfritte, Eluent: Diethylether).

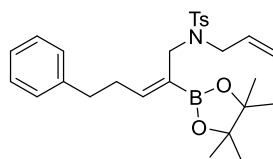
9.11.3 Synthese von (Z)-3-(3-Phenylpropyliden)-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-1-tosylpyrrolidin **169**



Nach AAV6 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.03 mmol, 5 mol%) in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (0.33 ml, $c = 1.5$ mol/l) gelöst. Wasserfreies Methanol (0.18 ml, 4.32 mmol, 8.6 Äq.), das Enin **167** (176.7 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.), B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) und Kaliumcarbonat (34.6 mg, 0.25 mmol, 0.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch für 1.5 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) wurde das Homoallylboronat **169** in einer Ausbeute von 118.1 mg (0.25 mmol, 50%) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.69\text{--}7.67$ (m, 2 H), 7.33–7.30 (m, 2 H), 7.27–7.22 (m, 2 H), 7.18–7.10 (m, 3 H), 5.23–5.17 (m, 1 H), 3.78 (dd, $J = 14.0$ Hz, 1.1 Hz, 1 H), 3.63–3.52 (m, 2 H), 2.77–2.64 (m, 2 H), 2.60 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 2.43 (s, 3 H), 2.18 (q, $J = 7.7$ Hz, 2 H), 1.18 (d, $J = 2.6$ Hz, 12 H), 0.98 (dd, $J = 16.0$ Hz, 5.2 Hz, 1 H), 0.73 (dd, $J = 16.0$ Hz, 8.0 Hz, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.5, 141.6, 141.1, 133.1, 129.7, 128.5, 128.4, 128.0, 126.1, 120.6, 83.4, 54.9, 49.7, 38.6, 35.6, 31.2, 24.9$ (d, $J = 10.6$ Hz), 21.7 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2977$ (w), 2926 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1371 (m), 1344 (s), 1269 (w), 1213 (w), 1161 (s), 1141 (s), 1093 (s), 1037 (m), 1010 (m), 967 (m), 911 (w), 882 (w), 845 (m), 814 (m), 748 (m), 700 (m), 662 (vs), 588 (s), 548 (s) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 1466 (3, $3\text{M}+\text{Na}^+$), 985 (13, $2\text{M}+\text{Na}^+$), 504 (77), 482 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{BNO}_4\text{SNa}^+$: 504.2355; gefunden: 504.2352; $R_f = 0.46$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 8/1).

9.11.4 Synthese von (Z)-N-Allyl-4-methyl-N-(5-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pent-2-en-1-yl)benzolsulfonamid **170**



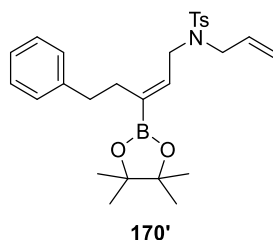
170

Verbindung **170** wurde als Nebenprodukt während des Beginns der Optimierungsarbeiten isoliert, als der Eisenkomplex $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ **27** verwendet wurde.

Der Eisenkomplex $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ **27** (4.1 mg, 0.01 mmol, 5 mol%) wurde in wasserfreiem Toluol (0.27 ml, $c = 0.75$ mol/l) gelöst. Das Enin **167** (70.7 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (64 μl , 0.44 mmol, 2.2 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 80 °C für 6 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1 bis 10/1) gefolgt von HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde das Produkt als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 11.7 mg (0.02 mmol, 12%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.71\text{-}7.68$ (m, 2 H), 7.31-7.16 (m, 7 H), 6.60-6.55 (m, 1 H), 5.71-5.58 (m, 1 H), 5.11 (dq, $J = 17.3$ Hz, 1.3 Hz, 1 H), 5.04 (dq, $J = 10.2$ Hz, 1.2 Hz, 1 H), 3.81 (s, 2 H), 3.75 (dt, $J = 6.2$ Hz, 1.2 Hz, 2 H), 2.75-2.70 (m, 2 H), 2.64-2.56 (m, 2 H), 2.41 (s, 3 H), 1.20 (s, 12 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 151.3, 142.9, 141.8, 137.2, 133.9, 129.6, 128.6, 128.5, 127.7, 126.0, 118.1, 83.6, 50.2, 44.9, 35.1, 31.0, 24.8, 21.6$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3026$ (w), 2977 (w), 2926 (w), 1629 (w), 1599 (w), 1496 (w), 1454 (w), 1411 (m), 1379 (w), 1337 (s), 1306 (s), 1267 (m), 1214 (w), 1143 (vs), 1090 (s), 1056 (w), 1020 (m), 994 (m), 963 (w), 924 (m), 858 (m), 815 (m), 750 (m), 698 (s), 661 (s), 572 (m), 547 (s) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 985 (24, $2\text{M}+\text{Na}^+$), 504 (100), 482 (99); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{BNO}_4\text{S}^+$: 482.2536; gefunden: 482.2552; $R_f = 0.38$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

9.11.5 Synthese von (Z)-N-Allyl-4-methyl-N-(5-phenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pent-2-en-1-yl)benzolsulfonamid **170'**

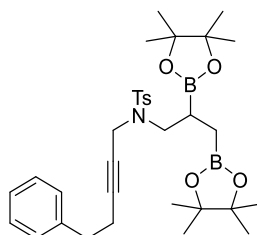


Verbindung **170'** wurde als Nebenprodukt während des Beginns der Optimierungsarbeiten isoliert, als der Eisenkomplex [(*n*-Bu)₄N][Fe(CO)₃(NO)] **27** verwendet wurde.

Der Eisenkomplex [(*n*-Bu)₄N][Fe(CO)₃(NO)] **27** (4.1 mg, 0.01 mmol, 5 mol%) wurde in wasserfreiem Toluol (0.27 ml, *c* = 0.75 mol/l) gelöst. Das Enin **167** (70.7 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (64 µl, 0.44 mmol, 2.2 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 80 °C für 6 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1 bis 10/1) gefolgt von HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 5.5 mg (0.01 mmol, 6%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.65-7.63 (m, 2 H), 7.28-7.22 (m, 4 H), 7.19-7.10 (m, 3 H), 6.06 (t, *J* = 6.4 Hz, 1 H), 5.65-5.52 (m, 1 H), 5.12 (brs, 1 H), 5.07 (dq, *J* = 6.0 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 3.71 (d, *J* = 6.3 Hz, 2 H), 3.63 (d, *J* = 6.5 Hz, 2 H), 2.61 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 2.38 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 1.23 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 143.2, 142.0, 139.9, 137.5, 132.9, 129.7, 128.8, 128.4, 127.4, 125.9, 119.0, 83.5, 50.0, 44.3, 36.0, 30.9, 24.9, 21.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2978 (w), 2928 (w), 1632 (w), 1600 (w), 1495 (w), 1453 (w), 1409 (m), 1379 (m), 1348 (s), 1311 (s), 1271 (w), 1214 (w), 1160 (vs), 1092 (m), 1025 (w), 990 (w), 963 (w), 917 (w), 855 (w), 815 (w), 754 (m), 699 (m), 661 (m), 549 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 985 (18, 2M+Na⁺), 504 (100), 499 (47), 482 (49); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₇H₃₆BNO₄SNa⁺: 504.2355; gefunden: 504.2358; **R_f** = 0.33 (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

9.11.6 Synthese von *N*-(2,3-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-4-methyl-*N*-(5-phenylpent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **171**



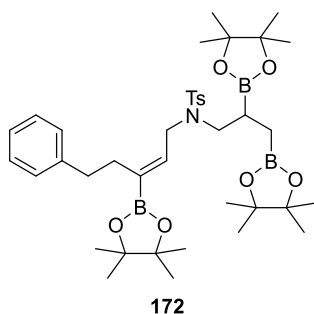
171

Die Verbindung wurde als Produkt der Kontrollreaktionen ohne Katalysator für Edukt **167** erhalten.

In Analogie zu AAV6 wurden wasserfreies *N,N*-Dimethylformamid (0.33 ml, $c = 1.5$ mol/l) und wasserfreies Methanol (0.07 ml) in einem 10 ml-Schlenkrohr mit Schraubdeckel vorgelegt. Das Enin **167** (70.7 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.), B_2pin_2 (76.2 mg, 0.30 mmol, 1.5 Äq.) und Kaliumcarbonat (13.8 mg, 0.10 mmol, 0.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch für 3 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) und HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) wurde die Titelverbindung in einer Ausbeute von 18.2 mg (0.03 mmol, 15%) als farbloses Öl erhalten.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 7.71$ - 7.70 (m, 2 H), 7.29 - 7.26 (m, 2 H), 7.21 - 7.18 (m, 3 H), 7.08 - 7.06 (m, 2 H), 4.13 (qt, $J = 18.0$ Hz, 1.8 Hz, 2 H), 3.27 (dd, $J = 13.0$ Hz, 7.3 Hz, 1 H), 3.18 (dd, $J = 12.9$ Hz, 9.5 Hz, 1 H), 2.51 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 2.37 (s, 3 H), 2.15 - 2.12 (m, 2 H), 1.50 - 1.44 (m, 1 H), 1.25 (s, 12 H), 1.24 (s, 12 H), 0.90 (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H) ppm; **^{13}C -NMR** (126 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 142.8$, 140.7, 136.7, 129.2, 128.5, 128.4, 128.1, 126.4, 85.0, 83.4, 83.2, 73.6, 49.4, 36.4, 34.9, 25.04, 24.98 (d, $J = 1.7$ Hz), 21.6, 20.8, 17.2, 10.1 ppm; **IR** (in $CDCl_3$) $\nu = 2977$ (w), 2928 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1371 (s), 1347 (s), 1325 (s), 1260 (m), 1214 (m), 1159 (s), 1139 (vs), 1110 (m), 1091 (m), 1007 (w), 967 (m), 909 (m), 856 (m), 846 (m), 814 (m), 755 (m), 730 (s), 699 (m), 657 (s), 579 (m), 563 (m), 543 (s), 511 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 630 (56), 608 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für $C_{33}H_{48}B_2NO_6S^+$: 608.3394; gefunden: 608.3394; $R_f = 0.26$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

9.11.7 Synthese von (*Z*)-*N*-(2,3-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-4-methyl-*N*-(5-phenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pent-2-en-1-yl)benzolsulfonamid **172**

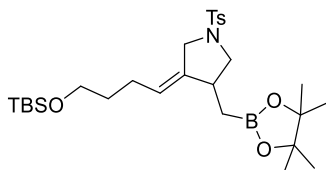


Die Verbindung trat als Nebenprodukt in den Kontrollreaktionen ohne Katalysator von Substrat **167** auf.

In Analogie zu AAV6 wurden wasserfreies *N,N*-Dimethylformamid (0.33 ml, $c = 1.5$ mol/l) und wasserfreies Methanol (0.07 ml) in einem 10 ml-Schlenkrohr mit Schraubdeckel vorgelegt. Das Enin **167** (70.7 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.), B_2pin_2 (76.2 mg, 0.30 mmol, 1.5 Äq.) und Kaliumcarbonat (13.8 mg, 0.10 mmol, 0.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch für 3 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) gefolgt von HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) wurde die Titelverbindung in einer Ausbeute von 1.2 mg (2 μ mol, 0.8%) als farbloses Öl erhalten.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 7.63$ - 7.62 (m, 2 H), 7.24 - 7.21 (m, 4 H), 7.17 - 7.14 (m, 3 H), 5.97 (t, $J = 6.1$ Hz, 1 H), 3.81 - 3.71 (m, 2 H), 3.26 - 3.16 (m, 2 H), 2.62 - 2.59 (m, 2 H), 2.42 - 2.38 (m, 5 H), 1.46 - 1.40 (m, 1 H), 1.23 - 1.21 (m, 24 H), 1.19 (d, $J = 2.2$ Hz, 12 H), 0.88 - 0.87 (m, 2 H) ppm; **^{13}C -NMR** (126 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 142.5$, 142.2 , 140.2 , 137.8 , 129.5 , 128.8 , 128.3 , 127.6 , 125.9 , 83.4 , 83.3 , 83.1 , 50.6 , 45.0 , 36.1 , 30.9 , 25.1 (d, $J = 7.3$ Hz), 25.0 (d, $J = 2.9$ Hz), 24.9 (d, $J = 7.7$ Hz), 21.6 ppm; **IR** (in $CDCl_3$) $\nu = 2977$ (w), 2928 (w), 1630 (w), 1600 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1409 (m), 1372 (s), 1352 (s), 1315 (s), 1270 (w), 1215 (m), 1143 (vs), 1092 (w), 1028 (w), 967 (w), 927 (w), 855 (w), 815 (w), 753 (w), 700 (w), 659 (w), 580 (w), 550 (m) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 758 (51), 736 (100), 466 (14); **HRMS** (ESI): berechnet für $C_{39}H_{61}B_3NO_8S^+$: 736.4410 ; gefunden: 736.4410 ; $R_f = 0.26$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

9.11.8 Synthese von (Z)-3-(4-((Tert-butylidimethylsilyl)oxy)butyliden)-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-1-tosylpyrrolidin 268

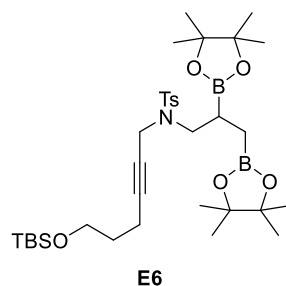


268

Nach AAV6 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.03 mmol, 5 mol%) in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (0.33 ml, $c = 1.5$ mol/l) gelöst. Wasserfreies Methanol (0.18 ml, 4.32 mmol, 8.6 Äq.), das Enin **186** (210.8 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.), B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) und Kaliumcarbonat (34.6 mg, 0.25 mmol, 0.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde das Homoallylboronat **268** in einer Ausbeute von 49.7 mg (0.09 mmol, 18%) als farbloses Öl erhalten.

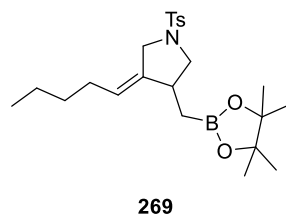
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.71\text{-}7.69$ (m, 2 H), 7.32-7.30 (m, 2 H), 5.17-5.13 (m, 1 H), 3.88 (d, $J = 14.0$ Hz, 1 H), 3.66-3.59 (m, 2 H), 3.54 (t, $J = 6.3$ Hz, 2 H), 2.77-2.68 (m, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 1.91 (q, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 1.49 (quint, $J = 6.9$ Hz, 2 H), 1.18 (d, $J = 4.9$ Hz, 12 H), 0.98 (dd, $J = 16.0$ Hz, 5.1 Hz, 1 H), 0.88 (s, 9 H), 0.76 (dd, $J = 16.0$ Hz, 7.8 Hz, 1 H), 0.02 (s, 6 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.4, 140.6, 133.2, 129.7, 128.0, 121.2, 83.4, 62.4, 54.9, 49.8, 38.6, 32.5, 26.1, 25.6, 24.9$ (d, $J = 13.7$ Hz), 21.6, 18.4, -5.2 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2929$ (m), 2856 (w), 1598 (w), 1471 (w), 1371 (m), 1347 (m), 1254 (m), 1214 (w), 1163 (s), 1142 (s), 1095 (s), 1038 (m), 1007 (m), 967 (m), 880 (w), 834 (s), 814 (s), 775 (s), 733 (w), 709 (m), 662 (vs), 589 (s), 548 (s) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 588 (6), 572 (29), 550 (61), 445 (40), 423 (28), 395 (9), 323 (100), 241 (11); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{NBO}_5\text{SSi}^+$: 550.3194; gefunden: 550.3191; $R_f = 0.24$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

Das Diborylierungsprodukt **E6** wurde als Nebenprodukt aus einer nichtkatalysierten Hintergrundreaktion bei der Fe-katalysierten borylierenden Cyclisierung von Edukt **186** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 22.0 mg (0.03 mmol, 6%) erhalten.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.74-7.71 (m, 2 H), 7.26-7.24 (m, 2 H), 4.18-4.06 (m, 2 H), 3.49 (t, J = 6.1 Hz, 2 H), 3.29-3.15 (m, 2 H), 2.39 (s, 3 H), 1.95-1.91 (m, 2 H), 1.50-1.38 (m, 3 H), 1.24 (s, 12 H), 1.23 (s, 12 H), 1.20-1.16 (m, 1 H), 0.88 (s, 10 H), 0.02 (s, 6 H) ppm; **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 142.8, 136.7, 129.2, 128.1, 85.5, 83.4, 83.2, 72.8, 61.7, 49.3, 36.4, 31.7, 26.1, 25.05, 24.98 (d, J = 4.0 Hz), 21.6, 18.4, 17.3, 15.1, 10.1, -5.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2977 (w), 2953 (w), 2929 (m), 2857 (w), 1599 (w), 1471 (w), 1371 (s), 1348 (s), 1327 (s), 1256 (m), 1215 (m), 1191 (w), 1160 (s), 1140 (vs), 1093 (s), 1071 (m), 1007 (w), 968 (m), 909 (m), 884 (w), 835 (s), 814 (m), 776 (s), 709 (w), 658 (s), 579 (m), 546 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 698 (51), 676 (100), 476 (8), 382 (14); **HRMS** (ESI): berechnet für C₃₄H₆₀B₂NO₇SSi⁺: 676.4053; gefunden: 676.4028; **R_f** = 0.16 (Petrol-ether/Essigsäureethylester – 10/1).

9.11.9 Synthese von (*Z*)-3-Pentyliden-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-1-tosylpyrrolidin 269

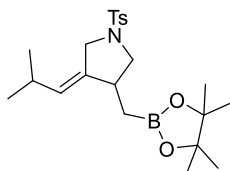


Nach AAV6 wurde FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.03 mmol, 5 mol%) in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (0.33 ml, c = 1.5 mol/l) gelöst. Wasserfreies Methanol (0.18 ml, 4.32 mmol, 8.6 Äq.), das Enin **188** (152.7 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.), B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) und Kaliumcarbonat (34.6 mg, 0.25 mmol, 0.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrol-ether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde das Homoallylboronat **269** in einer Ausbeute von 73.4 mg (0.17 mmol, 34%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.72-7.70 (m, 2 H), 7.32-7.30 (m, 2 H), 5.17-5.12 (m, 1 H), 3.88 (dd, J = 13.9 Hz, 0.9 Hz, 1 H), 3.66 (d, J = 14.0 Hz, 1 H), 3.61-3.57 (m, 1 H), 2.78-2.68 (m, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 1.85 (q, J = 6.7 Hz, 2 H), 1.30-1.23 (m, 4 H), 1.18 (d, J = 4.7 Hz,

12 H), 0.98 (dd, $J = 16.0$ Hz, 5.2 Hz, 1 H), 0.85 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 0.77 (dd, $J = 16.0$ Hz, 7.7 Hz, 1 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.5, 140.1, 133.2, 129.7, 128.0, 121.8, 83.4, 55.0, 49.8, 38.6, 31.5, 29.0, 24.9$ (d, $J = 12.4$ Hz), 22.4, 21.6, 14.0 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2975$ (w), 2927 (w), 2871 (w), 1727 (w), 1598 (w), 1456 (w), 1371 (m), 1344 (m), 1269 (w), 1214 (w), 1160 (s), 1142 (s), 1108 (m), 1093 (m), 1038 (m), 1010 (m), 968 (m), 882 (w), 845 (m), 814 (m), 732 (w), 709 (w), 662 (vs), 589 (vs), 548 (vs) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 472 (1), 456 (100), 434 (15), 334 (33), 279 (18), 238 (15), 198 (8), 155 (5), 138 (12); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{BNO}_4\text{SNa}^+$: 456.2355; gefunden: 456.2353; $R_f = 0.23$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

9.11.10 Synthese von (Z)-3-(2-Methylpropyliden)-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-1-tosylpyrrolidin 270

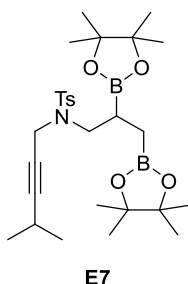


270

Nach AAV6 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.03 mmol, 5 mol%) in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (0.33 ml, $c = 1.5$ mol/l) gelöst. Wasserfreies Methanol (0.18 ml, 4.32 mmol, 8.6 Äq.), das Enin **189** (145.7 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.), B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) und Kaliumcarbonat (34.6 mg, 0.25 mmol, 0.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) wurde das Homoallylboronat **270** in einer Ausbeute von 85.2 mg (0.20 mmol, 41%) als farbloses Öl erhalten.

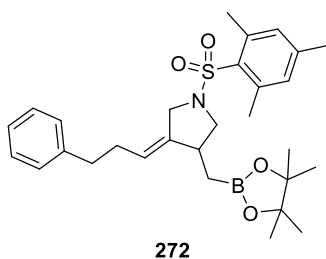
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.71$ -7.69 (m, 2 H), 7.32-7.30 (m, 2 H), 4.98 (dq, $J = 9.6$ Hz, 2.0 Hz, 1 H), 3.89 (dd, $J = 13.9$ Hz, 2.0 Hz, 1 H), 3.69-3.54 (m, 2 H), 2.74-2.63 (m, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 2.25-2.09 (m, 1 H), 1.17 (d, $J = 3.4$ Hz, 12 H), 0.99-0.92 (m, 1 H), 0.87 (t, $J = 7.1$ Hz, 6 H), 0.80-0.72 (m, 1 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.5, 137.7, 133.1, 129.7, 129.0, 127.9, 83.3, 54.8, 49.5, 38.4, 29.0, 24.9, 24.8, 22.8, 21.6, 13.7$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2958$ (w), 2869 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1464 (w), 1371 (m), 1344 (s), 1326 (s), 1267 (w), 1213 (w), 1161 (s), 1142 (s), 1108 (m), 1092 (m), 1037 (m), 1011 (w), 967 (m), 916 (w), 879 (w), 845 (m), 814 (m), 732 (m), 709 (w), 662 (vs), 589 (vs), 548 (s), 493 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 458 (7), 442 (77), 420 (100), 320 (14); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{BNO}_4\text{S}^+$: 420.2378; gefunden: 420.2377; $R_f = 0.34$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

Das Diborylierungsprodukt **E7** wurde als Nebenprodukt einer nichtkatalysierten Hintergrundreaktion in der Fe-katalysierten cyclisierenden Borylierung von Edukt **189** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 39.8 mg (0.07 mmol, 15%) erhalten.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.74-7.71 (m, 2 H), 7.27-7.24 (m, 2 H), 4.21-4.04 (m, 2 H), 3.30-3.14 (m, 2 H), 2.39 (s, 3 H), 2.27-2.16 (m, 1 H), 1.51-1.41 (m, 1 H), 1.24 (s, 12 H), 1.23 (s, 12 H), 0.91-0.85 (m, 8 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 142.8, 136.7, 129.3, 128.0, 91.5, 83.4, 83.2, 71.9, 49.2, 36.3, 25.04, 24.99, 22.7, 21.6, 20.3 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 1976 (m), 2929 (w), 1599 (w), 1450 (w), 1371 (s), 1349 (s), 1329 (s), 1261 (w), 1215 (m), 1185 (w), 1161 (vs), 1142 (s), 1093 (m), 1007 (w), 968 (w), 909 (w), 857 (w), 815 (w), 762 (w), 709 (w), 658 (m), 580 (w), 547 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 568 (60), 546 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₈H₄₆B₂NO₆S⁺: 546.3236; gefunden: 546.3232; **R_f** = 0.29 (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

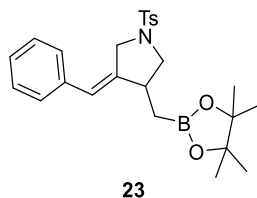
9.11.11 Synthese von (Z)-1-(Mesitylsulfonyl)-3-(3-phenylpropyliden)-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)pyrrolidin **272**



Nach AAV6 wurde FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.03 mmol, 5 mol%) in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (0.33 ml, *c* = 1.5 mol/l) gelöst. Wasserfreies Methanol (0.18 ml, 4.32 mmol, 8.6 Äq.), das Enin **228** (190.8 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.), B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) und Kaliumcarbonat (34.6 mg, 0.25 mmol, 0.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 15/1) wurde das Homoallylboronat **272** in einer Ausbeute von 105.2 mg (0.21 mmol, 41%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.26-7.22 (m, 2 H), 7.17-7.11 (m, 3 H), 6.93 (s, 2 H), 5.30-5.23 (m, 1 H), 3.69 (s, 2 H), 3.52-3.44 (m, 1 H), 2.85-2.78 (m, 2 H), 2.66-2.63 (m, 2 H), 2.61 (s, 6 H), 2.29 (s, 3 H), 2.20 (q, J = 7.4 Hz, 2 H), 1.19 (s, 12 H), 1.07-0.98 (m, 1 H), 0.86-0.78 (m, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 142.5, 141.6, 141.5, 140.4, 132.5, 131.9, 128.6, 128.4, 126.1, 120.6, 83.4, 53.6, 48.2, 38.9, 35.6, 31.3, 24.9 (d, J = 6.9 Hz), 23.1, 21.1 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3027 (w), 2977 (m), 2935 (w), 2857 (w), 1604 (w), 1566 (w), 1496 (w), 1454 (w), 1405 (w), 1371 (s), 1320 (s), 1272 (w), 1214 (w), 1187 (w), 1154 (vs), 1110 (w), 1085 (w), 1060 (m), 1033 (w), 1005 (w), 968 (w), 883 (w), 847 (m), 811 (w), 749 (w), 700 (m), 673 (m), 597 (m), 575 (w), 539 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 548 (2), 532 (76), 510 (100), 410 (8), 327 (8), 284 (6); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₉H₄₁BNO₄S⁺: 510.2849; gefunden: 510.2849; R_f = 0.18 (Petrolether/Essigsäureethylester – 15/1).

9.11.12 Synthese von (**Z**)-3-Benzyliden-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-1-tosylpyrrolidin **23**



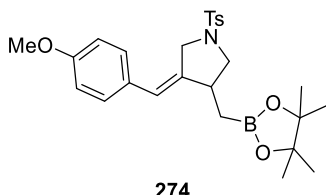
Nach AAV6 wurde FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.03 mmol, 5 mol%) in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (0.33 ml, c = 1.5 mol/l) gelöst. Wasserfreies Methanol (0.18 ml, 4.32 mmol, 8.6 Äq.), das Enin **22** (162.7 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.), B₂pin₂ (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) und Kaliumcarbonat (34.6 mg, 0.25 mmol, 0.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) wurde das Homoallylboronat **23** in einer Ausbeute von 140.3 mg (0.31 mmol, 62%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.73-7.71 (m, 2 H), 7.35-7.28 (m, 4 H), 7.23-7.20 (m, 1 H), 7.12-7.11 (m, 2 H), 6.24 (q, J = 2.3 Hz, 1 H), 4.25 (dd, J = 14.8 Hz, 1.6 Hz, 1 H), 4.00 (dt, J = 14.8 Hz, 2.0 Hz, 1 H), 3.64 (dd, J = 9.0 Hz, 7.4 Hz, 1 H), 2.97 (quint, J = 7.0 Hz, 1 H), 2.81 (t, J = 8.7 Hz, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 1.19 (d, J = 6.8 Hz, 12 H), 1.14 (dd, J = 16.1 Hz, 5.7 Hz, 1 H), 0.94 (dd, J = 16.0 Hz, 8.1 Hz, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 143.6, 142.5, 136.8, 133.2, 129.8, 128.6, 128.2, 127.9, 127.0, 122.0, 83.5, 53.8, 50.9, 40.4, 24.9 (d, J = 16.1 Hz), 21.6 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3087 (w), 3054 (w), 3026 (w), 2978 (w), 2928 (w), 2886 (w), 2869 (w), 1598 (w), 1493 (w), 1471 (w), 1448 (w), 1371 (s), 1346 (s), 1265 (w), 1214 (w), 1164 (vs), 1108 (w), 1094 (m), 1041 (w), 1013 (w), 968 (w), 915 (w), 880 (w), 846 (w), 816

(w), 753 (w), 734 (w), 697 (w), 665 (s), 591 (s), 550 (m), 519 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 929 (37, $2\text{M}+\text{Na}^+$), 476 (100), 454 (4); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{BNO}_4\text{SNa}^+$: 476.2042; gefunden: 476.2036; $R_f = 0.33$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[59]

9.11.13 Synthese von (Z)-3-(4-Methoxybenzyliden)-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-1-tosylpyrrolidin **274**

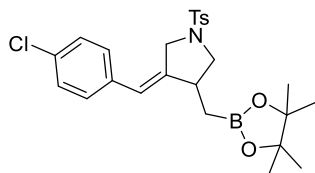


Nach AAV6 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.03 mmol, 5 mol%) in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (0.33 ml, $c = 1.5$ mol/l) gelöst. Wasserfreies Methanol (0.18 ml, 4.32 mmol, 8.6 Äq.), das Enin **237** (177.7 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.), B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) und Kaliumcarbonat (34.6 mg, 0.25 mmol, 0.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 Minuten auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) wurde das Homoallylboronat **274** in einer Ausbeute von 119.9 mg (0.25 mmol, 50%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.73\text{-}7.70$ (m, 2 H), 7.30-7.28 (m, 2 H), 7.06-7.04 (m, 2 H), 6.88-6.85 (m, 2 H), 6.17 (q, $J = 2.2$ Hz, 1 H), 4.22 (dd, $J = 14.6$ Hz, 1.2 Hz, 1 H), 3.97 (dt, $J = 14.7$ Hz, 1.9 Hz, 1 H), 3.81 (s, 3 H), 3.62 (dd, $J = 8.9$ Hz, 7.4 Hz, 1 H), 2.95 (quint, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 2.79 (t, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 1.18 (d, $J = 7.7$ Hz, 12 H), 1.12 (dd, $J = 16.0$ Hz, 5.6 Hz, 1 H), 0.92 (dd, $J = 16.0$ Hz, 8.1 Hz, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 158.6$, 143.6, 140.2, 133.3, 129.8, 129.6, 129.5, 127.9, 121.5, 114.1, 83.5, 55.4, 53.8, 50.9, 40.4, 24.9 (d, $J = 16.7$), 21.6 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2977$ (m), 1608 (m), 1512 (s), 1464 (m), 1371 (m), 1346 (s), 1252 (s), 1165 (vs), 1143 (s), 1110 (m), 1094 (m), 1035 (m), 968 (w), 880 (w), 846 (m), 819 (m), 708 (w), 665 (s), 592 (m), 550 (m) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 483 (5), 468 (1), 425 (5), 328 (100), 269 (3), 247 (6), 228 (12), 200 (12), 186 (17), 139 (7), 121 (36), 91 (21); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{BNO}_5\text{S}^+$: 483.2255; gefunden: 483.2256; $R_f = 0.26$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[59]

9.11.14 Synthese von (Z)-3-(4-Chlorbenzyliden)-4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-1-tosylpyrrolidin 275



275

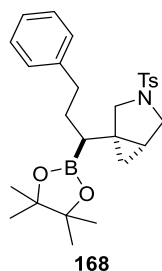
Nach AAV6 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.03 mmol, 5 mol%) in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (0.33 ml, $c = 1.5$ mol/l) gelöst. Wasserfreies Methanol (0.18 ml, 4.32 mmol, 8.6 Äq.), das Enin **238** (179.9 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.), B_2pin_2 (190.5 mg, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) und Kaliumcarbonat (34.6 mg, 0.25 mmol, 0.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 Minuten auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung per Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) wurde das Homoallylboronat **275** in einer Ausbeute von 113.3 mg (0.23 mmol, 46%) als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.70\text{--}7.68$ (m, 2 H), 7.34–7.30 (m, 4 H), 7.09–7.07 (m, 2 H), 6.21 (q, $J = 2.2$ Hz, 1 H), 4.19 (dd, $J = 14.9$ Hz, 1.6 Hz, 1 H), 3.92 (dt, $J = 14.8$ Hz, 2.1 Hz, 1 H), 3.60 (dd, $J = 9.0$ Hz, 7.5 Hz, 1 H), 2.94 (quint, 7.2 Hz, 1 H), 2.78 (t, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 1.16 (d, $J = 6.5$ Hz, 12 H), 1.10 (dd, $J = 16.0$ Hz, 5.3 Hz, 1 H), 0.91 (dd, $J = 16.1$ Hz, 8.1 Hz, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 146.2, 146.0, 137.8, 135.1, 134.8, 132.1, 131.8, 131.0, 130.2, 123.0, 85.7, 56.0, 53.3, 42.8, 27.0$ (d, $J = 12.2$ Hz), 23.6 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2977$ (w), 2928 (w), 1597 (w), 1492 (m), 1404 (m), 1371 (s), 1345 (s), 1265 (w), 1214 (w), 1163 (vs), 1093 (s), 1041 (m), 1012 (m), 967 (w), 913 (w), 881 (w), 846 (m), 815 (m), 732 (m), 709 (w), 665 (s), 591 (s), 549 (s), 520 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 510 (100), 488 (11), 440 (58), 388 (34), 277 (12), 198 (9), 155 (7); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{BCINO}_4\text{SNa}^+$: 510.1652; gefunden: 510.1653; $R_f = 0.26$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[59]

Die Röntgenkristallstruktur von **275** ist im Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk) unter der Nummer CCDC 200 1532 abgelegt.

9.11.15 Synthese von 1-(3-Phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan **168**

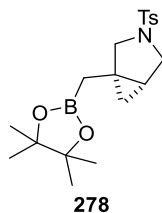


Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **167** (353.5 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 3.5 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) wurde das Produkt **168** in einer Ausbeute von 407.7 mg (0.85 mmol, 85%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.68\text{--}7.64$ (m, 2 H), 7.36–7.33 (m, 2 H), 7.29–7.24 (m, 2 H), 7.18–7.13 (m, 3 H), 3.44 (t, $J = 9.4$ Hz, 2 H), 2.99 (dd, $J = 8.7$ Hz, 3.8 Hz, 1 H), 2.87 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 2.67–2.56 (m, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 1.81–1.58 (m, 2 H), 1.24–1.17 (m, 1 H), 1.00 (d, $J = 18.9$ Hz, 12 H), 0.72–0.65 (m, 2 H), 0.46 (dd, $J = 7.8$ Hz, 4.9 Hz, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 143.9, 143.1, 133.3, 130.0, 128.7, 128.6, 128.1, 126.0, 83.4, 52.7, 50.8, 35.9, 32.0, 28.8, 24.8$ (d, $J = 33.2$ Hz), 21.6, 21.3, 15.6 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3063$ (w), 3026 (w), 2976 (w), 2927 (w), 2857 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1370 (m), 1347 (s), 1268 (w), 1231 (w), 1165 (vs), 1142 (s), 1102 (m), 1067 (w), 1028 (m), 1017 (m), 967 (w), 892 (w), 849 (w), 815 (m), 750 (w), 701 (m), 665 (s), 601 (m), 550 (m), 498 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 504 (17), 482 (100), 382 (11), 198 (7), 155 (4); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{BNO}_4\text{S}^+$: 482.2536; gefunden: 482.2552; $R_f = 0.28$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

Die Röntgenkristallstruktur von **168** ist im Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk) unter der Nummer CCDC 200 1528 abgelegt.

9.11.16 Synthese von 1-((4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan **278**

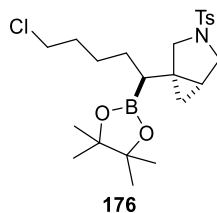


Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **178** (249.3 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 30 Minuten gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) wurde das Produkt **278** in einer Ausbeute von 178.9 mg (0.47 mmol, 47%) als farbloser Feststoff in einem nicht auftrennbaren Verhältnis von Bicyclohexan **278**/Homoallylboronat – 14.7/1.0 erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.68\text{-}7.66$ (m, 2 H), 7.32-7.30 (m, 2 H), 3.50 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H), 3.46 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H), 3.05 (dd, $J = 8.9$ Hz, 3.8 Hz, 1 H), 2.82 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 1.19-1.18 (m, 1 H), 1.14 (d, $J = 7.0$ Hz, 12 H), 0.97 (d, $J = 2.5$ Hz, 2 H), 0.59 (t, $J = 4.4$ Hz, 1 H), 0.49 (dd, $J = 7.5$ Hz, 5.2 Hz, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.3, 133.5, 129.6, 127.8, 83.3, 54.8, 50.6, 24.8$ (d, $J = 3.1$ Hz), 24.2, 22.1, 21.6, 14.5 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2976$ (w), 2926 (w), 2855 (w), 1598 (w), 1468 (w), 1344 (s), 1289 (w), 1269 (w), 1248 (w), 1211 (w), 1164 (vs), 1142 (s), 1101 (m), 1065 (w), 1027 (m), 1016 (m), 968 (m), 900 (w), 880 (w), 846 (m), 815 (m), 710 (w), 665 (s), 607 (m), 592 (m), 549 (s), 499 (w), 447 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 400 (29), 378 (100), 278 (21), 207 (24), 151 (7); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{BNO}_4\text{S}^+$: 378.1908; gefunden: 378.1925; $R_f = 0.33$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

Die Röntgenkristallstruktur von **278** ist im Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk) unter der Nummer CCDC 200 1524 abgelegt.

9.11.17 Synthese von 1-(5-Chlor-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pentyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan **176**

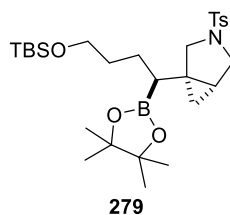


Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **175** (339.9 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 2 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) wurde das Produkt **176** in einer Ausbeute von 407.7 mg (0.87 mmol, 87%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.68\text{-}7.66$ (m, 2 H), 7.31-7.29 (m, 2 H), 3.51-3.48 (m, 3 H), 3.41 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H), 3.00 (dd, $J = 8.8$ Hz, 3.7 Hz, 1 H), 2.88 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 1.75-1.69 (m, 2 H), 1.48-1.31 (m, 4 H), 1.21-1.18 (m, 1 H), 1.00 (d, $J = 20.9$ Hz, 12 H), 0.69 (t, $J = 4.4$ Hz, 1 H), 0.64 (t, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 0.45 (dd, $J = 7.4$ Hz, 5.2 Hz, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.3, 133.2, 129.6, 127.9, 83.2, 52.3, 50.4, 45.1, 32.8, 28.9, 28.6, 26.8, 24.6$ (d, $J = 43.9$ Hz), 21.6, 20.9, 15.5 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2975$ (w), 2930 (w), 2857 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1447 (w), 1370 (m), 1344 (s), 1215 (w), 1164 (s), 1141 (s), 1101 (s), 1066 (w), 1027 (m), 1016 (m), 967 (w), 916 (w), 892 (w), 849 (m), 815 (m), 731 (m), 709 (m), 664 (vs), 599 (s), 549 (s), 499 (w), 450 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 490 (29), 468 (100), 368 (20), 297 (20), 279 (30), 216 (10), 198 (25), 184 (7), 171 (21), 155 (4); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{BCINO}_4\text{S}^+$: 468.2145; gefunden: 468.2169; $R_f = 0.30$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

Die Röntgenkristallstruktur von **176** ist im Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk) unter der Nummer CCDC 200 1517 abgelegt.

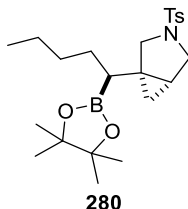
9.11.18 Synthese von 1-(4-((*Tert*-butyldimethylsilyl)oxy)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)butyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan 279



Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **186** (421.7 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 7 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde das Produkt **279** in einer Ausbeute von 435.8 mg (0.79 mmol, 79%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.68\text{--}7.66$ (m, 2 H), 7.31–7.29 (m, 2 H), 3.55 (t, $J = 6.4$ Hz, 2 H), 3.49 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 3.42 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H), 3.00 (dd, $J = 8.7$ Hz, 3.7 Hz, 1 H), 2.90 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 1.54–1.47 (m, 2 H), 1.45–1.33 (m, 2 H), 1.20–1.17 (m, 1 H), 1.01 (d, $J = 19.2$ Hz, 12 H), 0.88 (s, 9 H), 0.68–0.63 (m, 2 H), 0.45 (dd, $J = 7.5$ Hz, 5.1 Hz, 1 H), 0.03 (s, 6 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.2, 133.3, 129.6, 127.9, 83.1, 63.4, 52.4, 50.5, 32.8, 28.7, 26.1, 25.7, 24.7$ (d, $J = 40.0$ Hz), 21.6, 20.8, 18.5, 15.4 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2928$ (w), 2856 (w), 1598 (w), 1471 (w), 1370 (m), 1349 (s), 1254 (m), 1165 (s), 1142 (s), 1099 (s), 1067 (m), 1027 (m), 1017 (m), 967 (m), 938 (w), 895 (w), 834 (s), 814 (m), 775 (s), 710 (m), 664 (vs), 600 (s), 549 (s), 499 (w), 451 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 572 (22), 550 (100), 418 (5), 279 (11); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{BNO}_5\text{SSi}^+$: 550.3194; gefunden: 550.3184; $R_f = 0.26$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

9.11.19 Synthese von 1-(1-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pentyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan 280



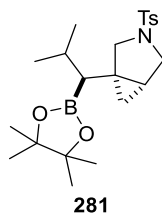
Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **188** (305.4 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für eine Stunde gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Auf-

reinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde das Produkt **280** in einer Ausbeute von 330.9 mg (0.76 mmol, 76%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.69-7.67 (m, 2 H), 7.31-7.29 (m, 2 H), 3.49 (d, J = 8.8 Hz, 1 H), 3.42 (d, J = 8.9 Hz, 1 H), 2.99 (dd, J = 8.7 Hz, 3.7 Hz, 1 H), 2.91 (d, J = 8.9 Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 1.45-1.14 (m, 7 H), 1.00 (d, J = 16.9 Hz, 12 H), 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 3 H), 0.69 (t, J = 4.4 Hz, 1 H), 0.64 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 0.45 (dd, J = 7.5 Hz, 5.1 Hz, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 143.2, 133.3, 129.6, 127.9, 83.1, 52.4, 50.5, 31.8, 29.3, 28.7, 24.6 (d, J = 38.7 Hz), 22.9, 21.6, 20.8, 15.5, 14.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3062 (w), 2974 (w), 2927 (w), 2857 (w), 1598 (w), 1457 (w), 1370 (m), 1347 (s), 1273 (w), 1234 (w), 1215 (w), 1165 (vs), 1142 (s), 1102 (m), 1067 (w), 1027 (m), 1017 (m), 966 (w), 918 (w), 892 (w), 870 (w), 848 (w), 815 (w), 731 (w), 709 (w), 665 (s), 600 (m), 549 (s), 499 (w), 448 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 456 (21), 434 (100), 352 (9), 334 (40), 298 (8), 279 (6), 263 (20), 216 (6), 198 (24), 137 (15); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₃H₃₇BNO₄S⁺: 434.2535; gefunden: 434.2536; R_f = 0.26 (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

Die Röntgenkristallstruktur von **280** ist im Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk) unter der Nummer CCDC 200 1526 abgelegt.

9.11.20 Synthese von 1-(2-Methyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan **281**



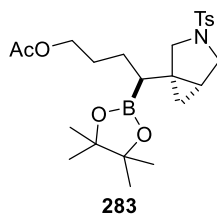
Nach AAV7 wurde FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, c = 1.5 mol/l) suspendiert. Das Enin **189** (291.4 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μ l, 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 3 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1 bis 7/1) wurde das Produkt **281** in einer Ausbeute von 295.1 mg (0.70 mmol, 70%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.67-7.65 (m, 2 H), 7.30-7.28 (m, 2 H), 3.46 (d, J = 8.8 Hz, 1 H), 3.41 (d, J = 8.9 Hz, 1 H), 3.01 (d, J = 8.9 Hz, 1 H), 2.91 (dd, J = 8.7 Hz, 3.8 Hz, 1 H), 2.38 (s, 3 H), 1.73-1.64 (m, 1 H), 1.09-1.05 (m, 1 H), 0.96 (d, J = 6.8 Hz, 3 H), 0.94 (d, J = 8.4 Hz, 12 H), 0.83 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.80 (t, J = 4.5 Hz, 1 H), 0.45 (dd, J = 7.7 Hz, 5.0 Hz,

1 H), 0.29 (d, $J = 10.6$ Hz, 1 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.2, 133.0, 129.6, 127.9, 83.0, 51.7, 50.3, 37.3, 29.1, 27.4, 24.5$ (d, $J = 42.4$ Hz), 23.5, 22.6, 21.5, 20.0, 17.5 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2974$ (w), 2929 (w), 2867 (w), 2255 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1466 (w), 1381 (m), 1343 (m), 1331 (s), 1274 (w), 1214 (w), 1164 (s), 1140 (s), 1101 (m), 1065 (w), 1027 (m), 1016 (m), 973 (m), 909 (s), 850 (m), 815 (m), 729 (vs), 709 (m), 664 (s), 595 (s), 549 (s), 498 (w), 452 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 861 (12, $2\text{M}+\text{Na}^+$), 458 (46), 442 (87), 420 (100), 320 (15), 249 (5), 198 (6); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{BNO}_4\text{S}^+$: 420.2378; gefunden: 420.2366; $R_f = 0.31$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

Die Röntgenkristallstruktur von **281** ist im Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk) unter der Nummer CCDC 200 1529 abgelegt.

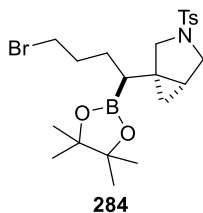
9.11.21 Synthese von 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4-(3-tosyl-3-azabicyclo-[3.1.0]hexan-1-yl)butylacetat **283**



Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **192** (349.5 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 22 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 4/1) wurde das Produkt **283** in einer Ausbeute von 367.9 mg (0.77 mmol, 77%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.66\text{-}7.64$ (m, 2 H), 7.30-7.28 (m, 2 H), 3.98 (t, $J = 6.4$ Hz, 2 H), 3.47 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 3.40 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 2.98 (dd, $J = 8.5$ Hz, 3.1 Hz, 1 H), 2.84 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 2.39 (s, 3 H), 2.02 (s, 3 H), 1.70-1.52 (m, 2 H), 1.47-1.32 (m, 2 H), 1.19-1.17 (m, 1 H), 0.98 (d, $J = 24.8$ Hz, 12 H), 0.69 (t, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 0.62 (t, $J = 7.9$ Hz, 1 H), 0.45-0.42 (m, 1 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 171.2, 143.3, 133.2, 129.6, 127.8, 83.2, 64.6, 52.3, 50.4, 28.46, 28.44, 26.0, 24.6$ (d, $J = 44.1$ Hz), 21.5, 21.1, 20.9, 15.4 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2976$ (w), 2931 (w), 2859 (w), 1735 (m), 1598 (w), 1450 (w), 1368 (m), 1346 (s), 1237 (s), 1164 (s), 1141 (s), 1101 (m), 1066 (m), 1027 (s), 1017 (m), 967 (m), 919 (w), 896 (w), 848 (m), 815 (m), 732 (w), 710 (w), 664 (vs), 599 (s), 548 (s), 500 (w), 451 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 500 (99), 495 (62), 478 (100), 318 (14); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BNO}_6\text{S}^+$: 478.2434; gefunden: 478.2434; $R_f = 0.33$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 4/1).

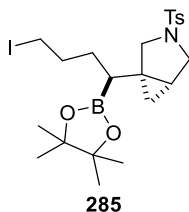
9.11.22 Synthese von 1-(4-Brom-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)butyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan 284



Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (127.9 mg, 0.20 mmol, 20 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **193** (370.3 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 23 Stunden gerührt. Nach Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) wurde das Produkt **284** in einer Ausbeute von 192.9 mg (0.39 mmol, 39%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.69\text{--}7.67$ (m, 2 H), 7.32–7.30 (m, 2 H), 3.50 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 3.43 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H), 3.36 (t, $J = 6.7$ Hz, 2 H), 3.01 (dd, $J = 8.8$ Hz, 3.7 Hz, 1 H), 2.87 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 1.95–1.77 (m, 2 H), 1.60–1.40 (m, 2 H), 1.23–1.19 (m, 1 H), 1.01 (d, $J = 23.6$ Hz, 12 H), 0.71 (t, $J = 4.4$ Hz, 1 H), 0.66 (t, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 0.45 (dd, $J = 7.5$ Hz, 5.2 Hz, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.3, 133.3, 129.6, 127.9, 83.3, 52.3, 50.4, 33.8, 32.7, 28.5, 28.3, 24.7$ (d, $J = 41.8$ Hz), 21.6, 21.0, 15.5 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2975$ (w), 2929 (w), 2856 (w), 1598 (w), 1451 (w), 1371 (m), 1347 (s), 1255 (w), 1215 (w), 1166 (vs), 1142 (s), 1103 (m), 1066 (w), 1028 (m), 967 (w), 893 (w), 851 (w), 816 (w), 710 (w), 666 (s), 601 (m), 550 (m) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 538 (1), 522 (100), 500 (84), 440 (7), 400 (17), 329 (5), 298 (6), 279 (4), 198 (15); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{BBrNO}_4\text{SNa}^+$: 520.1303; gefunden: 520.1306; $R_f = 0.33$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

9.11.23 Synthese von 1-(4-Iod-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)butyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan 285

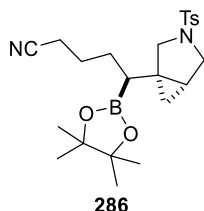


Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (63.9 mg, 0.10 mmol, 10 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **194** (417.3 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reakti-

ongemisch bei 40 °C für 8 Stunden gerührt. Nach Filtration über Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde das Produkt **285** in einer Ausbeute von 282.7 mg (0.52 mmol, 52%, 62%brsm) als farbloser Feststoff erhalten; zusammen mit 66.6 mg (0.16 mmol, 16%) des Substrats **194**.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.69-7.67 (m, 2 H), 7.32-7.30 (m, 2 H), 3.49 (d, J = 8.8 Hz, 1 H), 3.43 (d, J = 8.9 Hz, 1 H), 3.13 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.01 (dd, J = 8.8 Hz, 3.8 Hz, 1 H), 2.88 (d, J = 8.9 Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 1.92-1.74 (m, 2 H), 1.55-1.39 (m, 2 H), 1.24-1.19 (m, 1 H), 1.01 (d, J = 23.3 Hz, 12 H), 0.70 (t, J = 4.5 Hz, 1 H), 0.66 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 0.45 (dd, J = 7.7 Hz, 5.1 Hz, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 143.3, 133.3, 129.7, 127.9, 83.3, 52.3, 50.4, 33.4, 30.6, 28.5, 24.7 (d, J = 41.8 Hz), 21.6, 21.0, 15.4, 6.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3064 (w), 2975 (w), 2927 (w), 2856 (w), 1707 (w), 1598 (w), 1451 (w), 1370 (m), 1337 (s), 1240 (m), 1212 (w), 1163 (vs), 1140 (s), 1101 (s), 1066 (w), 1027 (m), 1017 (m), 966 (w), 915 (w), 892 (w), 849 (m), 815 (m), 732 (m), 709 (w), 664 (vs), 599 (s), 549 (s), 500 (w), 447 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 584 (7), 568 (74), 546 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₂H₃₃BINO₄SNa⁺: 568.1164; gefunden: 568.1181; **R_f** = 0.33 (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

9.11.24 Synthese von 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5-(3-tosyl-3-azabicyclo-[3.1.0]hexan-1-yl)pentannitril **286**



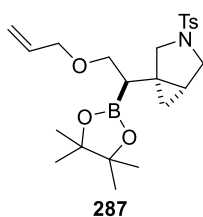
Nach AAV7 wurde FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (12.8 mg, 0.02 mmol, 2 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, c = 1.5 mol/l) suspendiert. Das Enin **187** (316.4 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μ l, 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 1.5 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) wurde das Produkt **286** in einer Ausbeute von 394.2 mg (0.89 mmol, 89%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.68-7.66 (m, 2 H), 7.32-7.30 (m, 2 H), 3.49 (d, J = 9.0 Hz, 1 H), 3.41 (d, J = 8.9 Hz, 1 H), 3.00 (dd, J = 8.8 Hz, 3.7 Hz, 1 H), 2.83 (d, J = 8.8 Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 2.30 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 1.73-1.42 (m, 4 H), 1.27-1.17 (m, 1 H), 0.99 (d, J = 27.1 Hz, 12 H), 0.71 (t, J = 4.5 Hz, 1 H), 0.64 (t, J = 7.9 Hz, 1 H), 0.44 (dd, J = 7.7 Hz, 5.0 Hz, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 143.4, 133.2, 129.7, 127.8, 119.7, 83.4, 52.2, 50.3, 347

28.9, 28.4, 25.3, 24.6 (d, $J = 44.0$ Hz), 21.6, 21.0, 17.4, 15.4 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2976$ (w), 2929 (w), 2859 (w), 2247 (w), 1598 (w), 1458 (w), 1371 (m), 1335 (s), 1273 (w), 1215 (w), 1164 (s), 1140 (s), 1101 (m), 1066 (w), 1027 (m), 1016 (m), 967 (m), 915 (m), 894 (w), 851 (m), 815 (m), 731 (m), 709 (m), 664 (vs), 599 (s), 548 (s), 499 (w), 445 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 483 (7), 467 (100), 445 (40), 345 (6); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{BN}_2\text{O}_4\text{SNa}^+$: 467.2150; gefunden: 467.2140; $R_f = 0.25$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1).

Die Röntgenkristallstruktur von **286** ist im Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk) unter der Nummer CCDC 200 1522 abgelegt.

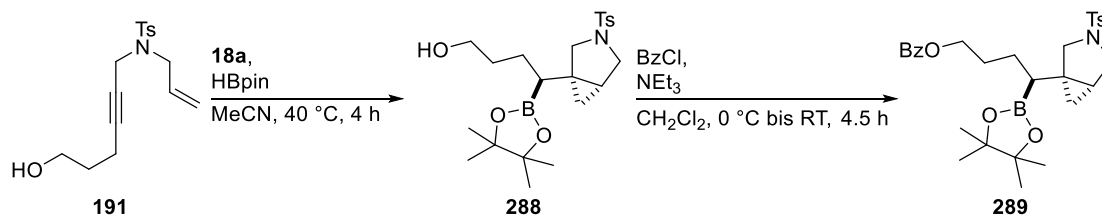
9.11.25 Synthese von 1-(2-(Allyloxy)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan **287**



Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **198** (319.4 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 2 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) wurde das Produkt **287** in einer Ausbeute von 324.3 mg (0.72 mmol, 72%) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.68$ -7.66 (m, 2 H), 7.31-7.29 (m, 2 H), 5.98-5.79 (m, 1 H), 5.24-5.20 (m, 1 H), 5.13-5.11 (m, 1 H), 3.91-3.89 (m, 2 H), 3.48-3.44 (m, 4 H), 3.02 (dd, $J = 8.8$ Hz, 3.7 Hz, 1 H), 2.98 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 1.26-1.20 (m, 1 H), 1.08-1.06 (m, 1 H), 1.03 (d, $J = 19.5$ Hz, 12 H), 0.66 (t, $J = 4.5$ Hz, 1 H), 0.50 (dd, $J = 7.5$ Hz, 5.3 Hz, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.2$, 135.2, 133.5, 129.6, 127.9, 116.2, 83.3, 71.9, 70.5, 52.8, 50.2, 27.0, 24.6 (d, $J = 19.2$ Hz), 21.6, 21.3, 14.7 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3068$ (w), 2977 (w), 2927 (w), 2855 (w), 1646 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1471 (w), 1448 (w), 1333 (s), 1260 (w), 1214 (w), 1164 (s), 1141 (s), 1100 (s), 1067 (m), 1027 (m), 1016 (m), 966 (m), 923 (m), 894 (w), 868 (w), 847 (m), 815 (m), 768 (w), 732 (w), 710 (w), 664 (vs), 600 (s), 549 (s), 501 (w), 449 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 470 (23), 448 (100), 390 (76), 366 (9), 348 (24), 292 (6), 264 (42), 224 (7), 184 (9), 155 (4); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{BNO}_5\text{S}^+$: 448.2328; gefunden: 448.2344; $R_f = 0.36$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

9.11.26 Synthese von 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4-(3-tosyl-3-azabicyclo-[3.1.0]hexan-1-yl)butylbenzoat **289**



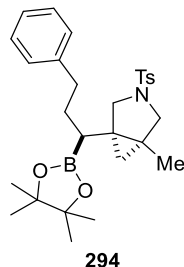
Nach AAV7 wurde FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, *c* = 1.5 mol/l) suspendiert. Der Eninalkohol **191** (307.4 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (0.37 ml, 2.50 mmol, 2.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 4 Stunden gerührt. Nach Filtration über Kieselgel (Hydrolyse des terminalen Borsäureesters) und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde die ¹H-NMR-Ausbeute zu 72% bestimmt (1,3,6-Trimethylbenzol als interner Standard, 70 µl, 0.5 Äq.).

Durch die Verunreinigung des Rohproduktes **288** mit pinB(OH) (Hydrolyse von HBpin und dem terminalen Borsäureester) war eine Aufreinigung per Säulenchromatographie nicht möglich. Daher wurde das Rohprodukt in wasserfreiem Dichlormethan (10 ml, *c* = 0.10 mol/l) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von Triethylamin (0.69 ml, 5.00 mmol, 5.0 Äq.) und Benzoylchlorid (0.58 ml, 5.00 mmol, 5.0 Äq., nicht vordestilliert) wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 4.5 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (10 ml) beendet. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert (3 x 10 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) wurde der Benzylester **289** in einer Ausbeute von 337.3 mg (0.63 mmol, 63% über zwei Stufen) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.05-8.03 (m, 2 H), 7.69-7.67 (m, 2 H), 7.59-7.54 (m, 1 H), 7.47-7.43 (m, 2 H), 7.31-7.29 (m, 2 H), 4.27 (t, *J* = 6.5 Hz, 2 H), 3.50 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H), 3.46 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 3.02 (dd, *J* = 8.7 Hz, 3.8 Hz, 1 H), 2.90 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 1.85-1.71 (m, 2 H), 1.63-1.44 (m, 2 H), 1.24-1.21 (m, 1 H), 1.01 (d, *J* = 23.6 Hz, 12 H), 0.73-0.69 (m, 2 H), 0.48 (dd, *J* = 7.7 Hz, 5.0 Hz, 1 H) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 166.8, 143.3, 133.3, 133.0, 130.6, 129.7, 129.6, 128.5, 127.9, 83.3, 65.1, 52.4, 50.4, 28.7, 28.6, 26.1, 24.7 (d, *J* = 44.1 Hz), 21.6, 21.0, 15.5 ppm; IR (in CDCl₃) ν = 3066 (w), 2975 (w), 2927 (w), 2857 (w), 1717 (s), 1600 (w), 1493 (w), 1452 (m), 1371 (m), 1348 (s), 1274 (s), 1166 (vs), 1142 (s), 1110 (s), 1069 (m), 1027 (m), 968 (w), 895 (w), 848 (w), 816 (w), 712 (s), 665 (s), 601 (m), 550 (m) cm⁻¹; MS (ESI): *m/z* (%): 578 (15), 562 (100), 540 (53), 418 (2),

385 (5), 318 (8); **HRMS** (ESI): berechnet für $C_{29}H_{38}BNO_6SNa^+$: 562.2410; gefunden: 562.2410; $R_f = 0.26$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

9.11.27 Synthese von 1-Methyl-5-(3-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan **294**

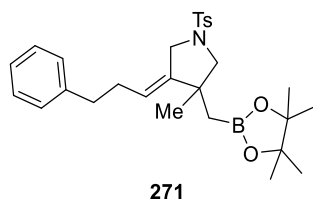


Nach AAV7 wurde $FeH(CO)(NO)(PPh_3)_2$ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **213** (367.5 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μ l, 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 7 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) wurde das Produkt **294** in einer Ausbeute von 367.4 mg (0.86 mmol, 86%) als farbloser Feststoff in einem Verhältnis von Bicyclohexan **294**/Homoallylboronat **271**/Alkin-Hydroborierungs-Regioisomere **E8** und **E9** – 4.9/1.0/0.5 (bestimmt per 1H -NMR-Integration) erhalten. Die Verbindungen wurden auf der HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) getrennt.

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.68$ -7.66 (m, 2 H), 7.36-7.34 (m, 2 H), 7.29-7.25 (m, 2 H), 7.19-7.15 (m, 3 H), 3.47 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 3.42 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 2.95 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 2.78 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 2.73-2.58 (m, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 1.86-1.76 (m, 1 H), 1.72-1.62 (m, 1 H), 1.05 (s, 3 H), 1.00 (d, $J = 26.7$ Hz, 12 H), 0.84 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 H), 0.67 (t, $J = 7.9$ Hz, 1 H), 0.17 (d, 4.6 Hz, 1 H) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 143.8, 143.2, 133.3, 129.9, 128.7, 128.6, 128.2, 126.0, 83.4, 56.2, 53.6, 36.1, 32.5, 32.0, 26.3, 24.7$ (d, $J = 19.4$ Hz), 21.6, 21.2, 15.4 ppm; IR (in CD_2Cl_2) $\nu = 3026$ (w), 2975 (w), 2926 (w), 2858 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1453 (w), 1344 (s), 1320 (m), 1265 (w), 1242 (w), 1215 (w), 1164 (s), 1140 (s), 1110 (m), 1097 (m), 1033 (m), 1017 (m), 1005 (m), 966 (m), 889 (w), 868 (w), 850 (w), 815 (m), 749 (m), 700 (m), 663 (vs), 592 (s), 549 (s), 517 (w), 494 (w), 453 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 518 (73), 496 (100), 396 (11), 325 (11); **HRMS** (ESI): berechnet für $C_{28}H_{38}BNO_4SNa^+$: 518.2512; gefunden: 518.2517; $R_f = 0.25$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

Die Röntgenkristallstruktur von **294** ist im Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk) unter der Nummer CCDC 200 1531 abgelegt.

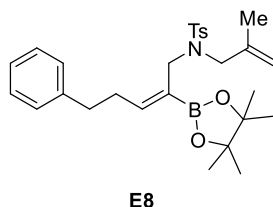
Analytikdaten für Homoallylboronat **271**:



Die Verbindung wurde als Nebenprodukt in der Katalyse für Substrat **213** erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.67-7.65 (m, 2 H), 7.36-7.34 (m, 2 H), 7.26-7.22 (m, 2 H), 7.17-7.13 (m, 3 H), 5.21-5.16 (m, 1 H), 3.75 (d, J = 13.7 Hz, 1 H), 3.56 (d, J = 14.6 Hz, 1 H), 3.06 (q, J = 9.3 Hz, 2 H), 2.61 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.43 (s, 3 H), 2.15 (q, J = 7.5 Hz, 2 H), 1.12 (d, J = 8.1 Hz, 12 H), 1.09 (s, 3 H), 0.98-0.86 (m, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 146.0, 143.9, 142.2, 133.1, 130.0, 128.9, 128.6, 128.3, 126.2, 119.6, 83.4, 60.6, 50.1, 43.4, 35.8, 31.5, 28.1, 24.9 (d, J = 5.2 Hz), 21.7 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 3027 (w), 2976 (w), 2925 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1453 (w), 1345 (s), 1324 (s), 1274 (w), 1232 (w), 1214 (w), 1162 (s), 1142 (s), 1094 (s), 1044 (m), 1018 (w), 971 (m), 879 (w), 846 (m), 829 (m), 815 (m), 774 (w), 749 (m), 700 (m), 663 (vs), 590 (s), 549 (s) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 518 (67), 496 (100), 396 (13), 341 (9); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₈H₃₈BNO₄SNa⁺: 518.2512; gefunden: 518.2524; **R_f** = 0.25 (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

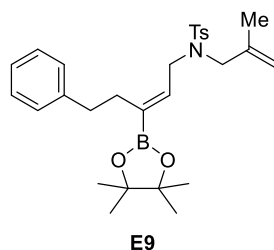
Analytikdaten für Allylboronat **E8**:



Die Verbindung wurde als Nebenprodukt in der Katalyse für Substrat **213** erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.67-7.66 (m, 2 H), 7.33-7.28 (m, 2 H), 7.25-7.17 (m, 5 H), 6.51 (t, J = 7.1 Hz, 1 H), 4.87 (s, 1 H), 4.84 (s, 1 H), 3.78 (s, 2 H), 3.70 (s, 2 H), 2.73-2.70 (m, 2 H), 2.62-2.58 (m, 2 H), 2.40 (s, 3 H), 1.68 (s, 3 H), 1.16 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 150.9, 142.8, 141.8, 141.6, 137.2, 129.5, 128.6, 128.5, 127.7, 126.0, 113.4, 83.5, 54.5, 45.7, 35.2, 30.8, 24.9, 21.6, 20.3 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2976 (m), 2925 (w), 1629 (w), 1600 (w), 1496 (w), 1454 (m), 1411 (m), 1379 (s), 1338 (s), 1214 (w), 1159 (vs), 1093 (m), 1011 (w), 909 (w), 860 (w), 816 (w), 750 (w), 700 (m), 652 (w), 567 (w), 548 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 518 (73), 496 (78), 392 (15), 370 (13), 271 (18), 226 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₈H₃₉BNO₄S⁺: 496.2629; gefunden: 496.2704; **R_f** = 0.46 (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

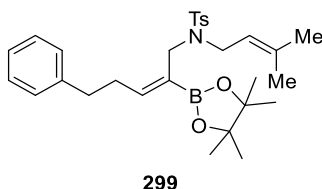
Analytikdaten für Allylboronat **E9**:



Die Verbindung wurde als Nebenprodukt in der Katalyse für Substrat **213** erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.65-7.63 (m, 2 H), 7.27 (s, 1 H), 7.25-7.22 (m, 3 H), 7.17-7.14 (m, 1 H), 7.12-7.10 (m, 2 H), 5.97 (t, J = 6.4 Hz, 1 H), 4.87 (s, 1 H), 4.80 (s, 1 H), 3.64-3.63 (m, 4 H), 2.59 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.41 (s, 3 H), 2.37 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 1.68 (s, 3 H), 1.21 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 143.0, 142.0, 140.4, 139.4, 137.5, 129.6, 128.8, 128.3, 127.5, 125.9, 114.5, 83.4, 53.5, 44.4, 36.0, 30.8, 24.8, 21.6, 20.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2978 (m), 2932 (w), 1631 (w), 1600 (w), 1495 (w), 1453 (w), 1409 (w), 1379 (m), 1351 (s), 1311 (m), 1215 (w), 1160 (vs), 1144 (s), 1093 (m), 1018 (w), 963 (w), 919 (w), 855 (w), 816 (w), 763 (w), 699 (m), 659 (m), 580 (m), 550 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 518 (74), 496 (29), 311 (4), 271 (11), 226 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₈H₃₈BNO₄SNa⁺: 518.2512; gefunden: 518.2533; R_f = 0.44 (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

9.11.28 Synthese von (Z)-4-Methyl-N-(3-methylbut-2-en-1-yl)-N-(5-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pent-2-en-1-yl)benzolsulfonamid **299**

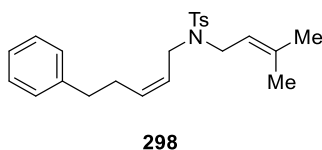


Nach AAV7 wurde FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, c = 0.75 mol/l) suspendiert. Das Enin **214** (190.8 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (110 μ l, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 80 °C für 21 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) gefolgt von HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1) in einer Ausbeute von 44.0 mg (0.09 mmol, 17%) als farbloses Öl erhalten. Als weitere Nebenprodukte entstanden die Verbindungen **298** und **300**.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.68-7.66 (m, 2 H), 7.30-7.16 (m, 7 H), 6.56 (t, J = 7.2 Hz, 1 H), 5.02-4.99 (m, 1 H), 3.79 (s, 2 H), 3.74 (d, J = 6.6 Hz, 2 H), 2.74-2.70 (m, 2 H), 2.61-2.57 (m, 2 H), 2.40 (s, 3 H), 1.57 (s, 6 H), 1.20 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ

= 150.8, 142.7, 141.8, 137.5, 135.2, 129.4, 128.6, 128.5, 127.7, 126.0, 120.1, 83.6, 45.5, 44.6, 35.2, 31.0, 25.8, 24.8, 21.6, 18.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3026 (w), 2977 (m), 2927 (w), 1728 (w), 1630 (w), 1600 (w), 1495 (w), 1453 (w), 1410 (w), 1378 (s), 1339 (s), 1307 (m), 1267 (w), 1213 (w), 1158 (vs), 1091 (m), 1020 (w), 964 (w), 914 (w), 858 (w), 815 (w), 752 (m), 699 (m), 673 (w), 655 (m), 549 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 1041 (6, 2M+Na⁺), 532 (67), 510 (78), 442 (100), 342 (32); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₉H₄₁BNO₄S⁺: 510.2849; gefunden: 510.2865; **R_f** = 0.22 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

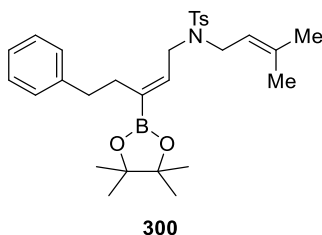
Analytikdaten für (*Z*)-4-Methyl-*N*-(3-methylbut-2-en-1-yl)-*N*-(5-phenylpent-2-en-1-yl)benzolsulfonamid **298**:



Die Verbindung wurde als Nebenprodukt in einer Ausbeute von 9.5 mg (0.02 mmol, 5%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.66-7.65 (m, 2 H), 7.28-7.26 (m, 4 H), 7.20-7.17 (m, 1 H), 7.15-7.13 (m, 2 H), 5.56-5.50 (m, 1 H), 5.27-5.22 (m, 1 H), 4.96 (t, J = 6.7 Hz, 1 H), 3.74-3.71 (m, 4 H), 2.63 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 2.30 (q, J = 7.6 Hz, 2 H), 1.64 (s, 3 H), 1.57 (s, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 143.1, 141.5, 137.6, 136.7, 132.7, 129.6, 128.6, 128.5, 127.4, 126.1, 125.4, 119.2, 44.7, 43.6, 35.7, 29.2, 25.9, 21.6, 17.9 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3025 (w), 2924 (w), 2859 (w), 2388 (w), 1672 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1453 (m), 1378 (w), 1339 (s), 1305 (w), 1156 (vs), 1093 (m), 1058 (w), 1019 (w), 908 (m), 845 (w), 815 (m), 750 (m), 700 (m), 656 (m), 606 (w), 563 (m), 548 (m), 508 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 789 (10, 2M+Na⁺), 406 (100), 384 (72), 316 (85); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₃H₃₀NO₂S⁺: 384.1992; gefunden: 384.2000; **R_f** = 0.32 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

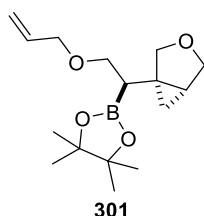
Analytikdaten für (*Z*)-4-Methyl-*N*-(3-methylbut-2-en-1-yl)-*N*-(5-phenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pent-2-en-1-yl)benzolsulfonamid **300**:



Die Verbindung wurde als Nebenprodukt in einer Ausbeute von 16.7 mg (0.03 mmol, 7%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.66-7.65 (m, 2 H), 7.30-7.26 (m, 4 H), 7.21-7.18 (m, 1 H), 7.15-7.14 (m, 2 H), 6.15 (t, J = 6.3 Hz, 1 H), 4.97 (t, J = 6.7 Hz, 1 H), 3.74 (d, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.63 (d, J = 6.3 Hz, 2 H), 2.63 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.45 (s, 3 H), 2.40 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 1.65 (s, 3 H), 1.56 (s, 3 H), 1.25 (s, 12 H) ppm; **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 143.0, 142.1, 140.6, 137.5, 136.9, 129.6, 128.8, 128.3, 127.5, 125.9, 119.1, 83.5, 45.2, 44.5, 36.0, 30.8, 25.9, 24.9, 21.6, 18.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3026 (w), 2977 (w), 2929 (w), 2863 (w), 1632 (w), 1600 (w), 1495 (w), 1452 (m), 1409 (m), 1378 (s), 1342 (s), 1309 (s), 1272 (w), 1213 (w), 1158 (vs), 1107 (m), 1092 (m), 1065 (w), 1020 (w), 963 (w), 918 (m), 855 (m), 815 (m), 770 (w), 747 (m), 699 (m), 659 (m), 564 (m), 550 (m), 477 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 1036 (20, 2M+Na⁺), 532 (76), 527 (74), 510 (83), 442 (100), 342 (27); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₉H₄₁NO₂SNa⁺: 510.2849; gefunden: 510.2889.

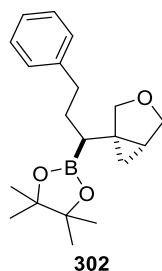
9.11.29 Synthese von 2-(2-(Allyloxy)-1-(3-oxabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)ethyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 301



Nach AAV7 wurde FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, c = 1.5 mol/l) suspendiert. Das Enin **197** (166.2 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μ l, 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für eine Stunde gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) wurde das Produkt **301** in einer Ausbeute von 169.3 mg (0.58 mmol, 58%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 5.93-5.83 (m, 1 H), 5.26 (dq, J = 17.2 Hz, 1.7 Hz, 1 H), 5.13 (dq, J = 10.4 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 3.96-3.94 (m, 2 H), 3.76-3.68 (m, 4 H), 3.58-3.51 (m, 2 H), 1.41-1.35 (m, 2 H), 1.24 (s, 12 H), 0.55-0.52 (m, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 135.3, 116.3, 83.5, 72.7, 71.9, 70.9, 70.0, 27.8, 25.0 (d, J = 21.6 Hz), 22.5 ppm (durch zufällige chemische Äquivalenz zweier Kohlenstoffatome fehlt ein Signal); **IR** (in CDCl₃) ν = 2970 (w), 1616 (w), 1406 (m), 1353 (s), 1275 (vs), 1240 (m), 1175 (m), 1121 (vs), 1096 (s), 897 (m), 844 (w), 788 (w), 743 (w), 703 (m), 682 (m), 614 (w), 520 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 317 (100), 237 (7), 137 (14); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₆H₂₇BO₄Na⁺: 317.1897; gefunden: 317.1892; **R_f** = 0.16 (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1).

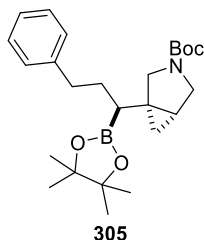
9.11.30 Synthese von 2-(1-(3-Oxabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)-3-phenylpropyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 302



Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **218** (200.3 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 28 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1) wurde das Produkt **302** in einer Ausbeute von 202.3 mg (0.62 mmol, 62%) als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.28\text{-}7.25$ (m, 2 H), 7.19-7.14 (m, 3 H), 3.72-3.67 (m, 3 H), 3.62 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 2.65 (t, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 1.82-1.62 (m, 2 H), 1.35-1.32 (m, 1 H), 1.26 (s, 12 H), 0.97 (dd, $J = 8.9$ Hz, 6.9 Hz, 1 H), 0.52-0.47 (m, 2 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 143.4, 128.8, 128.6, 126.0, 83.6, 72.6, 70.3, 36.2, 32.4, 30.0, 25.1$ (d, $J = 42.8$), 22.6, 14.3 ppm; **IR** (in CD_2Cl_2) $\nu = 3062$ (w), 2026 (w), 2977 (m), 2923 (m), 2853 (m), 1604 (w), 1496 (w), 1454 (w), 1402 (w), 1369 (s), 1319 (s), 1267 (m), 1229 (w), 1215 (w), 1197 (w), 1166 (m), 1142 (vs), 1100 (m), 1080 (m), 1062 (m), 1030 (w), 1009 (m), 966 (m), 910 (m), 894 (m), 871 (w), 850 (m), 747 (m), 699 (s), 579 (w), 495 (w) cm^{-1} ; **MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 328 (17), 298 (4), 269 (15), 243 (6), 228 (18), 200 (8), 184 (38), 169 (26), 156 (19), 143 (41), 117 (23), 101 (47), 91 (100), 84 (61), 69 (12); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{BO}_3$: 328.2213; gefunden: 328.2210; $R_f = 0.23$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1).

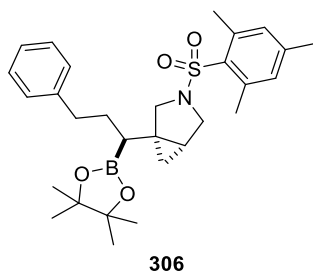
9.11.31 Synthese von *Tert*-butyl-1-(3-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-carboxylat **305**



Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **224** (299.4 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 24.5 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 20/1 bis 10/1) wurde das Produkt **305** in einer Ausbeute von 248.4 mg (0.58 mmol, 58%) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.29\text{-}7.25$ (m, 2 H), 7.20-7.15 (m, 3 H), 3.55-3.45 (m, 2 H), 3.32 (dd, $J = 10.5$ Hz, 4.0 Hz, 1 H), 3.25 (d, $J = 10.5$ Hz, 1 H), 2.67-2.66 (m, 2 H), 1.86-1.66 (m, 2 H), 1.42 (s, 9 H), 1.26 (s, 13 H), 0.86-0.82 (m, 1 H), 0.57 (dd, $J = 7.4$ Hz, 4.9 Hz, 1 H), 0.35 (t, $J = 4.3$ Hz, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 155.2$, 143.4, 128.8, 128.7, 126.0, 83.6, 79.1, 51.5 (d, $J = 28.9$ Hz), 49.0 (d, $J = 32.9$ Hz), 36.2 (d, $J = 7.1$ Hz), 32.1 (d, $J = 9.2$ Hz), 28.8 (d, $J = 96.4$ Hz), 28.7, 25.3, 24.9, 21.2 (d, $J = 58.7$ Hz), 16.8 (d, $J = 13.6$ Hz) ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2976$ (m), 2928 (m), 2864 (w), 1696 (vs), 1604 (w), 1496 (w), 1479 (w), 1454 (m), 1403 (s), 1366 (s), 1321 (m), 1259 (m), 1217 (m), 1169 (s), 1143 (s), 1112 (s), 1030 (w), 966 (w), 877 (w), 851 (w), 772 (w), 749 (w), 700 (m) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 450 (100), 428 (39), 394 (6), 372 (75), 328 (25), 290 (6), 272 (10); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{BNO}_4\text{Na}^+$: 450.2791; gefunden: 450.2789; $R_f = 0.46$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

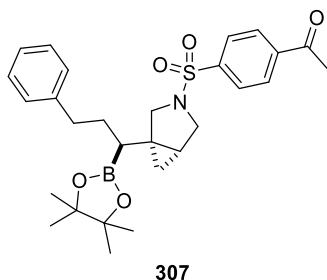
9.11.32 Synthese von 3-(Mesitylsulfonyl)-1-(3-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-3-azabicyclo[3.1.0]hexan 306



Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **228** (381.5 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 3 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 15/1) wurde das Produkt **306** in einer Ausbeute von 384.5 mg (0.76 mmol, 76%) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.26\text{-}7.22$ (m, 2 H), 7.16-7.13 (m, 3 H), 6.91 (s, 2 H), 3.32 (s, 2 H), 3.28-3.22 (m, 2 H), 2.62-2.60 (m, 2 H), 2.58 (s, 6 H), 2.27 (s, 3 H), 1.81-1.76 (m, 1 H), 1.68-1.63 (m, 1 H), 1.31-1.28 (m, 1 H), 1.21 (d, $J = 6.2$ Hz, 12 H), 0.81 (dd, $J = 9.5$ Hz, 6.4 Hz, 1 H), 0.60 (t, $J = 4.5$ Hz, 1 H), 0.47 (dd, $J = 7.7$ Hz, 5.0 Hz, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 142.5, 142.3, 140.0, 132.8, 131.9, 128.43, 128.38, 125.8, 83.4, 51.4, 49.2, 35.9, 31.7, 28.6, 24.9$ (d, $J = 42.5$ Hz), 23.1, 21.0, 20.9, 15.0 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2976$ (w), 2928 (w), 2863 (w), 1604 (w), 1454 (w), 1403 (w), 1369 (m), 1317 (s), 1268 (w), 1230 (w), 1155 (s), 1105 (w), 1066 (m), 1011 (m), 966 (w), 911 (w), 850 (m), 812 (w), 731 (m), 699 (m), 671 (s), 658 (s), 603 (s), 575 (w), 538 (m) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 548 (8), 532 (100), 510 (79), 410 (4), 226 (7); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{BNO}_4\text{SNa}^+$: 532.2679; gefunden: 532.2676; $R_f = 0.27$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 15/1).

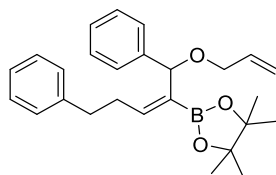
9.11.33 Synthese von 1-(4-((1-(3-Phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-yl)sulfonyl)phenyl)ethan-1-on 307



Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **229** (381.5 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 23 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1) wurde das Produkt **307** in einer Ausbeute von 122.4 mg (0.24 mmol, 24%) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.09\text{-}8.07$ (m, 2 H), 7.91-7.89 (m, 2 H), 7.28-7.24 (m, 2 H), 7.18-7.13 (m, 3 H), 3.54 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H), 3.49 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H), 3.07 (dd, $J = 8.9$ Hz, 3.8 Hz, 1 H), 2.99 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H), 2.64 (s, 3 H), 2.60 (t, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 1.79-1.72 (m, 1 H), 1.67-1.60 (m, 1 H), 1.24-1.21 (m, 1 H), 1.02 (d, $J = 17.5$ Hz, 12 H), 0.73 (dd, $J = 9.0$ Hz, 7.0 Hz, 1 H), 0.63 (t, $J = 4.6$ Hz, 1 H), 0.48 (dd, $J = 7.7$ Hz, 5.2 Hz, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 196.8, 142.4, 140.5, 140.1, 128.9, 128.5, 128.0, 126.0, 83.3, 52.6, 50.7, 35.8, 31.6, 28.8, 27.0, 24.8$ (d, $J = 34.6$ Hz), 21.0, 15.4 ppm (durch zufällige chemische Äquivalenz zweier Kohlenstoffatome fehlt ein Signal); **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2976$ (w), 2928 (w), 2860 (w), 1693 (m), 1454 (w), 1398 (w), 1353 (s), 1262 (m), 1170 (s), 1142 (m), 1106 (w), 1070 (w), 1028 (w), 1013 (w), 965 (w), 849 (w), 816 (w), 701 (w), 641 (s), 608 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 548 (21), 532 (100), 510 (23), 410 (7), 328 (3); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{BNO}_5\text{SNa}^+$: 532.2304; gefunden: 532.2299; $R_f = 0.14$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

9.11.34 Synthese von (Z)-2-(1-(Allyloxy)-1,5-diphenylpent-2-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 313

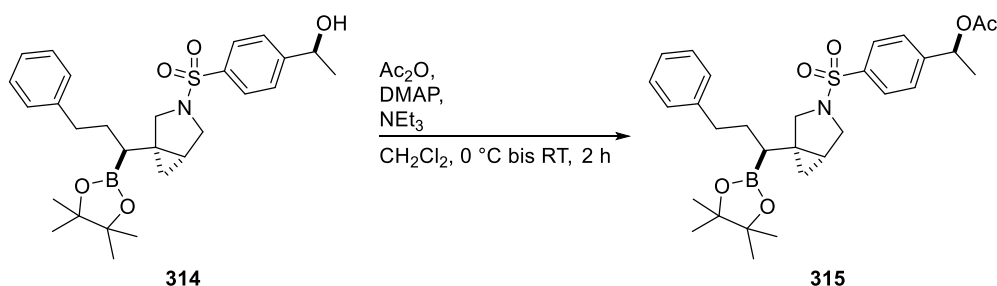


313

Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (16.0 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 0.75$ mol/l) suspendiert. Das Enin **219** (138.2 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (110 μl , 0.75 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 6 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1) wurde das Produkt **313** in einer Ausbeute von 40.4 mg (0.10 mmol, 20%) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.45\text{-}7.42$ (m, 2 H), 7.32-7.27 (m, 4 H), 7.24-7.16 (m, 4 H), 6.52 (t, $J = 6.6$ Hz, 1 H), 6.03-5.91 (m, 1 H), 5.32 (s, 1 H), 5.32 (dq, $J = 17.3$ Hz, 1.7 Hz, 1 H), 5.17 (dq, $J = 10.4$ Hz, 1.6 Hz, 1 H), 3.98 (qdt, $J = 14.7$ Hz, 5.4 Hz, 1.5 Hz, 2 H), 2.73-2.59 (m, 4 H), 1.24 (d, $J = 8.0$ Hz, 12 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 147.1, 142.6, 142.0, 135.5, 128.5, 128.1, 127.0, 126.9, 126.0, 116.4, 83.3, 78.7, 69.4, 35.4, 31.9, 24.8$ (d, $J = 2.0$ Hz) ppm (durch zufällige magnetische Äquivalenz zweier Kohlenstoffatome fehlt ein Signal); **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3062$ (w), 3026 (w), 2977 (w), 2928 (w), 2857 (w), 1628 (w), 1603 (w), 1494 (w), 1452 (m), 1404 (m), 1370 (s), 1350 (s), 1304 (s), 1270 (m), 1214 (w), 1143 (s), 1110 (m), 1069 (m), 1029 (m), 1008 (m), 994 (m), 964 (m), 920 (m), 854 (m), 746 (m), 727 (m), 697 (vs), 672 (w), 579 (w), 558 (w), 521 (w), 492 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 443 (6), 427 (100), 347 (70), 263 (25), 243 (18), 219 (38); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{BO}_3\text{Na}^+$: 427.2420; gefunden: 427.2399; $R_f = 0.23$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 40/1).

9.11.35 Synthese von 1-(4-((1-(3-Phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyl)-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-yl)sulfonyl)phenyl)ethylacetat 315



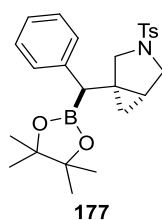
Der Alkohol **314** wurde als Produkt in der borylierenden Cyclisierung von **229** durch Reduktion der Carbonylfunktion erhalten. Aufgrund ihrer hohen Polarität ließen sich freie Alkohole

nicht mittels chromatographischer Methoden von Pinacolborsäure (Hydrolyseprodukt von HBpin) aufreinigen. Daher wurde der Alkohol **314** zur Verbindung **315** acetyliert, um so eine chromatographische Aufreinigung zu ermöglichen.

Der Alkohol **314** (278.1 mg, 0.54 mmol, 1.0 Äq.) wurde in wasserfreiem Dichlormethan (3 ml, $c = 0.18$ mol/l) gelöst und diese Lösung auf 0 °C gekühlt. Triethylamin (0.23 ml, 1.62 mmol, 3.0 Äq.), DMAP (6.6 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) und Essigsäureanhydrid (0.1 ml, 1.06 mmol, 2.0 Äq.) wurden zugegeben, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 Stunden gerührt. Nach Kühlen auf 0 °C wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung (5 ml) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 275.1 mg (0.50 mmol, 91%, 50% basierend auf Enin **229**) nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7.81$ -7.79 (m, 2 H), 7.56-7.53 (m, 2 H), 7.30-7.26 (m, 2 H), 7.20-7.16 (m, 3 H), 5.95 (q, $J = 6.6$ Hz, 1 H), 3.52 (d, $J = 5.8$ Hz, 1 H), 3.50 (d, $J = 5.7$ Hz, 1 H), 3.06 (dd, $J = 8.7$ Hz, 3.8 Hz, 1 H), 2.98 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 2.68-2.64 (m, 2 H), 2.09 (s, 3 H), 1.87-1.64 (m, 2 H), 1.55 (dd, $J = 6.6$ Hz, 1.4 Hz, 3 H), 1.26-1.21 (m, 1 H), 1.06-1.00 (m, 12 H), 0.76-0.71 (m, 2 H), 0.50 (dd, $J = 7.7$ Hz, 4.9 Hz, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 170.1$, 147.2, 143.0, 136.0, 128.7, 128.6, 128.34, 128.32, 126.9, 126.0, 83.4 (d, $J = 1.6$ Hz), 71.58, 71.54, 52.6, 50.7, 35.9, 32.0, 28.9, 28.1, 25.1, 24.7 (d, $J = 1.0$ Hz), 22.5 (d, $J = 5.0$ Hz), 21.3 (d, $J = 1.1$ Hz), 15.6 ppm; **IR** (in CDCl₃) $\nu = 2979$ (w), 2931 (w), 2859 (w), 1733 (m), 1454 (w), 1406 (w), 1370 (m), 1343 (m), 1237 (m), 1208 (w), 1166 (s), 1141 (m), 1105 (m), 1066 (m), 1027 (m), 954 (m), 849 (w), 837 (w), 819 (w), 750 (w), 710 (s), 679 (m), 618 (m), 602 (m), 577 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 576 (56), 554 (100), 454 (3), 394 (3), 310 (3); **HRMS** (ESI): berechnet für C₃₀H₄₁BNO₆S⁺: 554.2748; gefunden: 554.2747; $R_f = 0.47$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1).

9.11.36 Synthese von 1-(Phenyl(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan 177

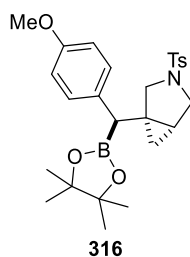


Nach AAV7 wurde FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **22** (325.4 mg, 1.00 mmol, 360

1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 µl, 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 15 °C für 24 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) wurde das Produkt **177** in einer Ausbeute von 369.7 mg (0.82 mmol, 82%) in einem Verhältnis von Bicyclohexan **177**/Homoallylboronat **23** – 11.4/1.0 (bestimmt per ¹H-NMR-Integration) als farbloser Feststoff erhalten. Die Isomere wurden auf der HPLC (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) getrennt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.63-7.61 (m, 2 H), 7.28-7.26 (m, 2 H), 7.22-7.10 (m, 5 H), 3.50 (d, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 3.35 (d, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 3.10 (dd, *J* = 9.0 Hz, 3.8 Hz, 1 H), 3.06 (d, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 2.30 (s, 1 H), 1.44-1.40 (m, 1 H), 1.08 (s, 12 H), 0.64-0.59 (m, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 143.2, 140.3, 133.4, 129.6, 129.1, 128.5, 127.7, 126.0, 83.6, 52.8, 50.6, 35.1, 29.8, 24.6 (d, *J* = 8.9 Hz), 21.62, 21.57, 14.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3061 (w), 3026 (w), 2976 (w), 2929 (w), 2859 (w), 2257 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1479 (w), 1451 (w), 1371 (m), 1325 (s), 1271 (w), 1214 (w), 1163 (s), 1138 (s), 1102 (m), 1069 (w), 1028 (m), 1016 (m), 971 (m), 913 (w), 891 (w), 850 (m), 814 (m), 778 (w), 731 (m), 708 (m), 665 (vs), 600 (s), 549 (s), 509 (w), 448 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 929 (84), 476 (100), 454 (8); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₅H₃₂BNO₄SNa⁺: 476.2042; gefunden: 476.2037; **R_f** = 0.33 (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

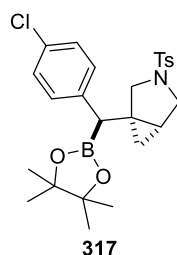
9.11.37 Synthese von 1-((4-Methoxyphenyl)(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan **316**



Nach AAV7 wurde FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, *c* = 1.5 mol/l) suspendiert. Das Enin **237** (355.5 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 µl, 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 15 °C für 15 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1) wurde das Produkt **316** in einer Ausbeute von 447.7 mg (0.93 mmol, 93%) als farbloses Öl in einem Verhältnis von Bicyclohexan **316**/Homoallylboronat **274** – 11.1/1.0 erhalten (bestimmt per ¹H-NMR-Integration). Die Verbindungen wurden auf der HPLC getrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.63-7.61 (m, 2 H), 7.28-7.27 (m, 2 H), 7.04-7.01 (m, 2 H), 6.77-6.73 (m, 2 H), 3.77 (s, 3 H), 3.49 (d, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 3.33 (d, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 3.09 (dd, *J* = 8.9 Hz, 3.8 Hz, 1 H), 3.04 (d, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 2.24 (s, 1 H), 1.41-1.37 (m, 1 H), 1.08 (s, 12 H), 0.62-0.57 (m, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ = 158.0, 143.3, 133.4, 132.2, 130.1, 129.6, 127.8, 113.9, 83.6, 55.3, 52.8, 50.6, 30.1, 24.7 (d, *J* = 6.7 Hz), 21.6, 21.4, 14.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2976 (w), 2862 (w), 1609 (w), 1510 (m), 1464 (w), 1422 (w), 1331 (s), 1289 (m), 1272 (w), 1246 (s), 1214 (w), 1163 (s), 1138 (s), 1102 (s), 1067 (w), 1028 (s), 1016 (m), 971 (m), 912 (m), 851 (m), 814 (m), 762 (w), 730 (s), 709 (m), 664 (vs), 634 (w), 598 (s), 549 (s), 528 (m), 501 (w), 447 (w) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 483 (8), 328 (50), 310 (7), 247 (100), 228 (7), 200 (22), 186 (15), 172 (21), 147 (15), 134 (23), 121 (14), 91 (26); **HRMS** (EI, 70 eV): berechnet für C₂₆H₃₄BNO₅S⁺: 483.2255; gefunden: 483.2254; **R_f** = 0.24 (Petrolether/Essigsäureethylester – 5/1).

9.11.38 Synthese von 1-((4-Chlorphenyl)(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan 317

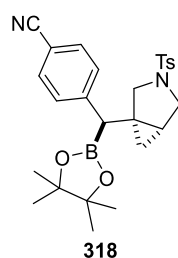


Nach AAV7 wurde FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, *c* = 1.5 mol/l) suspendiert. Das Enin **238** (359.9 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 µl, 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 15 °C für 17 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) wurde das Produkt **317** in einer Ausbeute von 418.9 mg (0.85 mmol, 85%) als farbloses Öl in einem Verhältnis von Bicyclohexan **317**/Homoallylboronat **275** – 7.7/1.0 erhalten (bestimmt per ¹H-NMR-Integration). Die Verbindungen wurden auf der HPLC getrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.61-7.57 (m, 2 H), 7.33-7.30 (m, 2 H), 7.20-7.16 (m, 2 H), 7.08-7.03 (m, 2 H), 3.47 (d, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 3.28 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 3.06 (dd, *J* = 8.9 Hz, 3.8 Hz, 1 H), 2.93 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 2.44 (s, 3 H), 2.27 (s, 1 H), 1.49-1.43 (m, 1 H), 1.06 (d, *J* = 6.0 Hz, 12 H), 0.63 (d, *J* = 5.8 Hz, 2 H) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 144.0, 139.8, 133.2, 131.9, 130.8, 129.9, 128.7, 128.0, 84.1, 52.9, 50.9, 30.0, 24.7 (d, *J* = 3.8 Hz), 22.2, 21.6, 14.3 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3025 (w), 2980 (w), 2926 (w), 2873 (w), 2856 (w), 1491 (m), 1453 (m), 1417 (m), 1365 (s), 1334 (vs), 1213 (m), 1164 (vs), 1139 (vs), 1100 (s), 1028 (s),

1013 (s), 973 (m), 891 (m), 849 (s), 821 (s), 809 (s), 753 (m), 723 (m), 706 (m), 685 (m), 665 (vs), 615 (m) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 510 (31), 488 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{BCINO}_4\text{S}^+$: 488.1828; gefunden: 488.1835; $R_f = 0.23$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

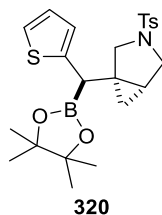
9.11.39 Synthese von 4-((4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)(3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)methyl)benzonnitril **318**



Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **239** (350.4 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 15 °C für 15 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1) wurde das Produkt **318** in einer Ausbeute von 404.8 mg (0.85 mmol, 85%) als farbloser glasartiger Feststoff in einem Verhältnis von Bicyclohexan **318**/Homoallylboronat – 4.9/1.0 erhalten (bestimmt per $^1\text{H-NMR}$ -Integration). Die Verbindungen wurden auf der HPLC getrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 4/1).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.61\text{--}7.59$ (m, 2 H), 7.49–7.46 (m, 2 H), 7.29–7.27 (m, 2 H), 7.23–7.20 (m, 2 H), 3.52 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H), 3.33 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H), 3.10 (dd, $J = 9.0$ Hz, 3.8 Hz, 1 H), 2.91 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H), 2.44 (s, 3 H), 2.40 (s, 1 H), 1.55–1.50 (m, 1 H), 1.07 (d, $J = 5.8$ Hz, 12 H), 0.69 (t, $J = 4.7$ Hz, 1 H), 0.62 (dd, $J = 7.6$ Hz, 5.6 Hz, 1 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 146.6, 143.6, 133.1, 132.3, 129.7, 129.6, 127.7, 119.1, 109.9, 84.1, 52.5, 50.5, 29.3, 24.6, 22.0, 21.6, 14.2$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 2977$ (w), 2930 (w), 2859 (w), 2226 (w), 1606 (w), 1502 (w), 1447 (w), 1372 (m), 1334 (s), 1270 (w), 1215 (w), 1164 (vs), 1139 (s), 1103 (m), 1068 (w), 1029 (m), 1016 (m), 971 (w), 914 (m), 851 (m), 816 (m), 732 (m), 709 (w), 665 (s), 599 (s), 550 (s), 500 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 501 (72), 479 (100), 375 (60), 353 (93), 184 (10), 155 (5); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{BN}_2\text{O}_4\text{S}^+$: 479.2175; gefunden: 479.2177; $R_f = 0.33$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 3/1).

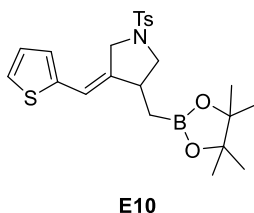
9.11.40 Synthese von 1-((4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)(thiophen-2-yl)methyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan 320



Nach AAV7 wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (32 mg, 0.05 mmol, 5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5 \text{ mol/l}$) suspendiert. Das Enin **241** (331.5 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μl , 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 26 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) wurde das Produkt **320** in einer Ausbeute von 256.2 mg (0.56 mmol, 56%) als farbloser Feststoff in einem Verhältnis von Bicyclohexan **320**/Homoallylboronat **E10** – 24.0/1.0 erhalten (bestimmt über $^1\text{H-NMR}$ -Integration). Die Verbindungen wurden auf der HPLC getrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.65\text{-}7.63$ (m, 2 H), 7.30-7.28 (m, 2 H), 7.07 (dd, $J = 5.1 \text{ Hz}$, 1.0 Hz, 1 H), 6.87 (dd, $J = 5.1 \text{ Hz}$, 3.5 Hz, 1 H), 6.82-6.81 (m, 1 H), 3.52 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 1 H), 3.39 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 1 H), 3.11 (dd, $J = 8.9 \text{ Hz}$, 3.8 Hz, 1 H), 3.04 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 1 H), 2.50 (s, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 1.44-1.40 (m, 1 H), 1.09 (d, $J = 5.4 \text{ Hz}$, 12 H), 0.74-0.68 (m, 2 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.3$, 143.0, 133.5, 129.6, 127.8, 126.7, 125.3, 123.7, 83.9, 52.6, 50.6, 30.5, 24.7 (d, $J = 4.5 \text{ Hz}$), 21.7, 21.6, 15.2 ppm; IR (in CDCl_3) $\nu = 2976$ (w), 2929 (w), 2859 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1439 (w), 1330 (s), 1274 (w), 1232 (w), 1213 (w), 1163 (s), 1139 (s), 1101 (s), 1067 (w), 1027 (m), 1016 (m), 969 (m), 912 (w), 885 (w), 849 (m), 815 (m), 731 (m), 708 (m), 665 (vs), 600 (s), 580 (w), 549 (s), 506 (w), 448 (w) cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 498 (40), 482 (66), 460 (100), 378 (6), 360 (19), 289 (6), 223 (8), 163 (31); HRMS (ESI): berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{BNO}_4\text{S}_2^+$: 460.1786; gefunden: 460.1783; $R_f = 0.31$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

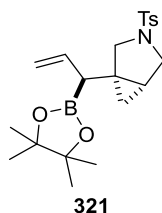
Analytikdaten für **E10**:



Die Verbindung **E10** wurde als Nebenprodukt der borylierenden Cyclisierung von Substrat **241** erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.76-7.74 (m, 2 H), 7.33-7.31 (m, 2 H), 7.28 (s, 1 H), 7.01 (dd, J = 5.1 Hz, 3.6 Hz, 1 H), 6.84 (d, J = 3.4 Hz, 1 H), 6.43 (q, J = 2.1 Hz, 1 H), 4.20 (d, J = 15.2 Hz, 1 H), 3.95 (dt, J = 15.3 Hz, 2.2 Hz, 1 H), 3.65 (dd, J = 8.8 Hz, 7.4 Hz, 1 H), 3.02-2.97 (m, 1 H), 2.82 (t, J = 8.8 Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 1.18 (d, J = 9.6 Hz, 12 H), 1.25 (dd, J = 15.3 Hz, 5.5 Hz, 1 H), 0.93 (dd, J = 16.1 Hz, 8.1 Hz, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 143.7, 141.1, 140.6, 132.8, 129.8, 128.1, 127.5, 126.2, 125.5, 115.1, 83.6, 54.4, 51.5, 40.1, 24.9 (d, J = 15.5 Hz), 21.7 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2976 (w), 1598 (w), 1371 (m), 1347 (s), 1264 (w), 1214 (w), 1164 (vs), 1143 (s), 1094 (m), 1039 (w), 1011 (w), 968 (w), 846 (w), 815 (w), 708 (w), 665 (s), 591 (m), 549 (m) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 498 (36), 482 (99), 460 (100), 376 (21), 360 (34), 305 (7), 289 (10), 224 (7); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₃H₃₁BNO₄S₂⁺: 460.1786; gefunden: 460.1786; R_f = 0.31 (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

9.11.41 Synthese von 1-(1-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)allyl)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexane **321**



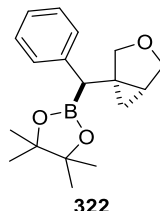
Nach AAV7 wurde FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, c = 1.5 mol/l) suspendiert. Das Enin **243** (275.4 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μ l, 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 20 Minuten gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1) wurde das Produkt **321** in einer Ausbeute von 251.1 mg (0.62 mmol, 62%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.68-7.66 (m, 2 H), 7.31-7.29 (m, 2 H), 5.72-5.63 (m, 1 H), 5.02-4.96 (m, 2 H), 3.48 (t, J = 8.9 Hz, 2 H), 3.07 (dd, J = 8.9 Hz, 3.7 Hz, 1 H), 2.97 (d, J = 9.0 Hz, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 1.72 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 1.31-1.27 (m, 1 H), 1.08 (d, J = 12.2 Hz, 12 H), 0.61 (t, J = 4.6 Hz, 1 H), 0.53 (dd, J = 7.5 Hz, 5.6 Hz, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 143.3, 136.4, 133.7, 129.6, 127.8, 115.9, 83.5, 52.8, 50.5, 28.4, 24.7 (d, J = 2.0 Hz), 21.6, 20.8, 13.8 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2976 (w), 2929 (w), 2857 (w), 1633 (w), 1598 (w), 1448 (w), 1329 (s), 1273 (w), 1214 (w), 1163 (s), 1139 (s), 1102 (s), 1067 (w), 1027 (m), 1016 (m), 973 (w), 896 (w), 874 (w), 850 (m), 815 (m), 709 (w), 665 (vs), 601 (s), 578 (w), 549 (s), 501 (w), 450 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 426 (100), 404 (17), 304 (15); **HRMS**

365

(ESI): berechnet für $C_{21}H_{30}BNO_4SNa^+$: 426.1885; gefunden: 426.1872; $R_f = 0.32$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 7/1).

9.11.42 Synthese von 2-((3-Oxabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)(phenyl)methyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 322

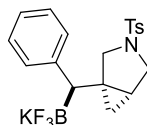


Nach AAV7 wurde $FeH(CO)(NO)(PPh_3)_2$ **18a** (3.2 mg, 0.005 mmol, 0.5 mol%) in wasserfreiem Acetonitril (0.67 ml, $c = 1.5$ mol/l) suspendiert. Das Enin **255** (172.2 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (220 μ l, 1.50 mmol, 1.5 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 15 °C für 14 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 15/1) wurde das Produkt **322** in einer Ausbeute von 154.7 mg (0.52 mmol, 52%) als farbloses Öl in einem Verhältnis von Bicyclohexan **322**/Homoallylboronat – 32.3/1.0 erhalten (bestimmt per 1H -NMR-Integration).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 7.27$ - 7.21 (m, 4 H), 7.17 - 7.13 (m, 1 H), 3.76 (d, $J = 1.2$ Hz, 2 H), 3.70 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 3.65 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H), 2.54 (s, 1 H), 1.53-1.50 (m, 1 H), 1.22 (d, $J = 5.4$ Hz, 12 H), 0.59 (dd, $J = 7.7$ Hz, 4.7 Hz, 1 H), 0.53 (t, $J = 4.5$ Hz, 1 H) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 141.0$, 129.4, 128.4, 125.9, 83.7, 72.6, 70.3, 30.8, 24.9 (d, $J = 4.1$ Hz), 13.1 ppm (durch zufällige chemische Äquivalenz zweier Kohlenstoffatome fehlt ein Signal); IR (in $CDCl_3$) $\nu = 3061$ (w), 3026 (w), 2977 (m), 2920 (w), 2851 (w), 1601 (w), 1495 (w), 1469 (w), 1451 (w), 1356 (s), 1322 (s), 1268 (m), 1213 (m), 1197 (w), 1167 (m), 1139 (vs), 1098 (m), 1078 (m), 1064 (m), 1011 (m), 970 (m), 927 (w), 909 (m), 894 (m), 850 (s), 774 (m), 701 (s), 671 (w), 639 (w), 570 (w), 497 (w) cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 323 (100), 301 (4), 283 (6), 201 (12), 157 (70), 129 (42), 115 (6); HRMS (ESI): berechnet für $C_{18}H_{25}BO_3Na^+$: 323.1792; gefunden: 323.1791; $R_f = 0.33$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 15/1).

9.12 Folgetransformationen der Katalyseprodukte und Katalysatorentwicklung

9.12.1 Synthese von Kaliumtrifluor(phenyl(3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)methyl)borat **323**

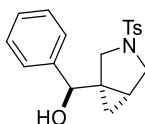


323

Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Das Alkylboronat **177** (83.2 mg, 0.18 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Aceton (0.37 ml, $c = 0.50$ mol/l) gelöst. Nach Kühlen auf 0 °C wurden Kaliumhydrogendifluorid (43.0 mg, 0.55 mmol, 3.0 Äq.) und demineralisiertes Wasser (0.24 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 Stunden gerührt. Aceton wurde im Vakuum und restliches Wasser als Azeotrop mit Toluol (2 x 5 ml) entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Aceton (5 x 5 ml, Festphasenextraktion) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in Aceton gelöst (minimale Menge) und das Produkt durch Zugabe von Diethylether ausgefällt (5-fache Menge bezogen auf Aceton). Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und in einer Ausbeute von 70.9 mg (0.16 mmol, 91%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton- d_6) $\delta = 7.58-7.56$ (m, 2 H), 7.35-7.33 (m, 2 H), 7.10-7.08 (m, 2 H), 7.03-6.99 (m, 2 H), 6.93-6.89 (m, 1 H), 3.33 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H), 3.29-3.23 (m, 2 H), 3.11 (dd, $J = 9.0$ Hz, 3.8 Hz, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 1.74 (q, $J = 4.8$ Hz, 1 H), 1.38-1.34 (m, 1 H), 0.71 (dd, $J = 7.6$ Hz, 4.3 Hz, 1 H), 0.07 (t, $J = 4.1$ Hz, 1 H) ppm; **¹¹B-NMR** (128 MHz, Aceton- d_6) $\delta = 4.2$ ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, Aceton- d_6) $\delta = 149.3, 143.7, 135.6, 130.3, 130.2, 128.2, 127.8, 124.0, 54.9, 51.4, 31.6, 22.8, 21.4, 13.5$ ppm; **IR** (in Aceton- d_6) $\nu = 3059$ (w), 3023 (w), 2926 (w), 2855 (w), 1700 (m), 1625 (w), 1598 (w), 1493 (w), 1450 (w), 1399 (w), 1380 (w), 1331 (m), 1306 (w), 1289 (w), 1254 (w), 1163 (vs), 1096 (m), 1073 (m), 1028 (m), 1017 (m), 986 (m), 955 (m), 896 (w), 816 (w), 787 (w), 738 (w), 707 (m), 666 (s), 603 (m), 550 (m), 526 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI(-)): m/z (%): 811 (17, $2M+Na^+$), 394 (100); **HRMS** (ESI(-)): berechnet für $C_{19}H_{20}BF_3NO_2S$: 394.1269; gefunden: 394.1248.

9.12.2 Synthese von Phenyl(3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)methanol **324**



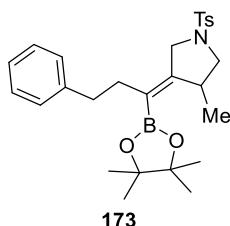
324

Die Reaktion wurde an Luft ohne Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Das Alkylboronat **177** (49.1 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Tetrahydrofuran (1.0 ml, $c = 0.11$ mol/l) gelöst. Natriumperborattetrahydrat (83.3 mg, 0.54 mmol, 5.0 Äq.) und demineralisiertes Wasser (1.0 ml) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 3 Stunden gerührt. Nach Verdünnung mit demineralisiertem Wasser (4.0 ml) wurde das Gemisch mit Diethylether extrahiert (4 x 10 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (10 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 2/1) als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 23.3 mg (0.07 mmol, 62%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7.62$ -7.60 (m, 2 H), 7.35-7.25 (m, 7 H), 4.52 (s, 1 H), 3.46 (d, $J = 9.2$ Hz, 1 H), 3.30 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H), 3.19 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H), 3.14 (dd, $J = 9.2$ Hz, 3.8 Hz, 1 H), 2.44 (s, 3 H), 2.11 (brs, 1 H), 1.41-1.37 (m, 1 H), 0.78 (dd, $J = 8.0$ Hz, 5.3 Hz, 1 H), 0.60 (t, $J = 4.7$ Hz, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 144.1$, 142.3, 134.0, 130.0, 128.7, 128.0, 127.8, 126.2, 75.5, 50.6, 50.3, 34.4, 21.7, 20.9, 12.3 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) $\nu = 3507$ (w), 3031 (w), 2928 (w), 2861 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1451 (s), 1398 (w), 1332 (m), 1305 (m), 1290 (w), 1245 (w), 1185 (w), 1157 (s), 1105 (m), 1026 (s), 1014 (s), 954 (w), 926 (w), 899 (w), 814 (m), 772 (w), 731 (m), 702 (m), 664 (vs), 612 (m), 596 (s), 547 (s), 507 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 366 (100), 344 (5), 326 (7), 155 (5); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₉H₂₁NO₃SNa⁺: 366.1134; gefunden: 366.1133; **R_f** = 0.30 (Petrolether/Essigsäureethylester – 2/1).

Die Röntgenkristallstruktur von **324** ist im Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk) unter der Nummer CCDC 200 1516 abgelegt.

9.12.3 Synthese von (Z)-3-Methyl-4-(3-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)propyliden)-1-tosylpyrrolidin 173

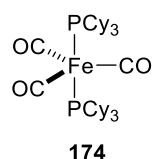


Die Verbindung **173** wurde als das Hauptprodukt während der Optimierungsarbeiten bei der Reaktion von Enin **167** isoliert, als $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{PCy}_3)$ **18g** als Katalysator verwendet wurde.

Der Eisenkomplex $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{PCy}_3)$ **18g** (6.6 mg, 0.01 mmol, 5 mol%) wurde in wasserfreiem Toluol (0.27 ml, $c = 0.75$ mol/l) gelöst. Enin **167** (70.7 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.) und Pinacolboran (64 μl , 0.44 mmol, 2.2 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 80 °C für 6 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Filtration über Kieselgel (Eluent: Diethylether), Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 8/1) wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 55.1 mg (0.11 mmol, 57%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.65\text{-}7.63$ (m, 2 H), 7.36-7.34 (m, 2 H), 7.25-7.21 (m, 2 H), 7.14-7.11 (m, 3 H), 3.77 (d, $J = 15.3$ Hz, 1 H), 3.42 (d, $J = 15.4$ Hz, 1 H), 3.27 (quint, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 3.19 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H), 2.92 (dd, $J = 9.0$ Hz, 6.2 Hz, 1 H), 2.59 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 2.44 (s, 3 H), 2.30-2.15 (m, 2 H), 1.23 (s, 12 H), 1.05 (d, $J = 7.0$ Hz, 1 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 157.6, 144.1, 142.6, 132.9, 130.0, 129.0, 128.5, 128.2, 126.1, 83.5, 55.4, 50.5, 38.2, 36.0, 34.7, 25.0$ (d, $J = 20.7$ Hz), 21.8, 21.7 ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3062$ (w), 3026 (w), 2977 (w), 2929 (w), 2865 (w), 1646 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1453 (w), 1399 (w), 1362 (s), 1345 (s), 1305 (m), 1265 (w), 1215 (m), 1160 (s), 1142 (s), 1092 (m), 1066 (w), 1041 (m), 1017 (m), 965 (m), 954 (m), 902 (w), 850 (w), 813 (m), 749 (w), 708 (s), 700 (s), 662 (vs), 596 (vs), 547 (s), 500 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 504 (32), 482 (100), 297 (26); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{BNO}_4\text{S}^+$: 482.2536; gefunden: 482.2538; $R_f = 0.48$ (Petrolether/Essigsäureethylester – 8/1).

9.12.4 Synthese von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2$ **174**



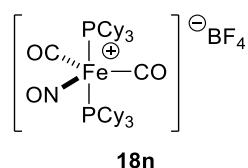
Die Verbindung wurde nach einer abgeänderten Literaturvorschrift synthetisiert.^[132] Tricyclohexylphosphan (6.31 g, 22.50 mmol, 3.0 Äq.) und Natriumborhydrid (0.28 g, 7.50 mmol, 1.0 Äq.) wurden in *n*-Butanol (150 ml, $c = 0.05$ mol/l, nicht wasserfrei, entgast im Stickstoffstrom für 1.5 Stunden) suspendiert. Eisenpentacarbonyl (1.0 ml, 7.50 mmol, 1.0 Äq.) wurde zugegeben und nach Ende der Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch für 2 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde für 2 Stunden auf 0 °C gekühlt und der Niederschlag abfiltriert (Glasfritte, Filtration unter Stickstoffatmosphäre). Der Feststoff wurde in wasserfreiem Dichlormethan (75 ml) gelöst, die Hauptmenge an Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt (Rückbelüften mit einem stickstoffgefüllten Ballon), wasserfreies Methanol (40 ml) wurde zugegeben und anschließend für 16 Stunden auf -18 °C gekühlt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert (Glasfritte, unter Stickstoffatmosphäre). Der Filterkuchen wurde mit wasserfreiem Methanol (4 x 10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Eisenkomplex **174** wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 1.93 g (2.75 mmol, 37%) erhalten.

Anmerkung: Falls der Eisenkomplex für nachfolgende Reaktionen benötigt wird, könnte die Ausbeute gesteigert werden, indem das *n*-Butanol im Vakuum entfernt wird und das so erhaltene Rohgemisch in der folgenden Reaktion eingesetzt wird (sofern anwendbar), da der Komplex **174** nicht sehr gut kristallisierte.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 2.10\text{-}1.72$ (m, 33 H), $1.53\text{-}1.28$ (m, 33 H) ppm; **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 217.3, 38.7$ (t, $J_{\text{C-P}} = 9.7$ Hz), 29.9, 28.0, 26.7 ppm; **$^{31}\text{P-NMR}$** (162 MHz, CDCl_3) $\delta = 85.6$ ppm; **MS** (ESI): m/z (%): 700 (100), 644 (43), 616 (20); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{66}\text{FeO}_3\text{P}_2^+$: 700.3832; gefunden: 700.3841.

Die Analytikdaten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[132]

9.12.5 Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PCy}_3)_2][\text{BF}_4]$ **18n**



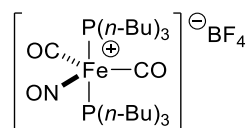
Der Eisenkomplex $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2$ **174** (1.90 g, 2.71 mmol, 1.0 Äq.) wurde in wasserfreiem Dichlormethan (90 ml, $c = 0.03$ mol/l) gelöst. Bei Raumtemperatur wurde NOBF_4 (444.0 mg,

3.80 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 17 Stunden gerührt. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wurde unter vermindertem Druck entfernt und die so erhaltene Lösung über Celite filtriert (Glasfritte). Das Filtrat wurde zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in wasserfreiem Dichlormethan (20 ml) gelöst. Unter starkem Rühren wurde mit wasserfreiem Diethylether (100 ml) versetzt. Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt und für 30 Minuten gerührt. Nach 16-stündigem Kühlen auf -18 °C zur vollständigen Kristallisation wurde die überstehende Lösung abdekantiert, der Rückstand mit wasserfreiem Diethylether gewaschen (3 x 10 ml) und im Vakuum getrocknet. Die Titelverbindung wurde in einer Ausbeute von 1.48 g (1.78 mmol, 66%) als orangefarbener Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 2.48-2.42 (m, 6 H), 2.00-1.81 (m, 30 H), 1.58-1.26 (m, 30 H) ppm; **¹¹B-NMR** (128 MHz, CDCl₃) δ = -0.9 ppm; **¹⁹F-NMR** (376 MHz, CDCl₃) δ = -153.90, -153.95 ppm; **³¹P-NMR** (162 MHz, CDCl₃) δ = 75.0 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 2932 (s), 2855 (m), 2258 (w), 2025 (m), 1959 (vs), 1754 (s), 1448 (m), 1345 (w), 1299 (w), 1272 (w), 1212 (w), 1174 (w), 1115 (m), 1054 (s), 1007 (m), 915 (m), 852 (w), 820 (w), 728 (m), 646 (w), 629 (s), 601 (w), 513 (w), 469 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 702 (93), 646 (100); **HRMS** (ESI): berechnet für C₃₈H₆₆FeNO₃P₂⁺: 702.3862; gefunden: 702.3890; **EA**: Anal. berechnet für C₃₈H₆₆FeNO₃P₂: C: 57.81, H: 8.43; N: 1.77; gefunden: C: 57.31, H: 7.95, N: 1.55.

Die Röntgenkristallstruktur von **18n** ist im Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk) unter der Nummer CCDC 200 1533 abgelegt.

9.12.6 Synthese von [Fe(CO)₂(NO)(P(*n*-Bu)₃)₂][BF₄] **18o**



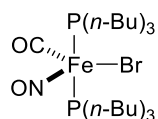
18o

Der erste Teil der Synthese (Koordination des Phosphinliganden) wurde anhand einer literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.^[132] Natriumborhydrid (0.38 g, 10.00 mmol, 1.0 Äq.) wurde in *n*-Butanol (200 ml, *c* = 0.05 mol/l, für 20 Minuten im Stickstoffstrom entgast) suspendiert und Tri(*n*-butyl)phosphan (5.3 ml, 94%, 20.00 mmol, 2.0 Äq.) wurde zugegeben. Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch für 2 Stunden zum Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt (Wasserbad bei 60 °C). Der Rückstand wurde in Dichlormethan (170 ml, *c* = 0.03 mol/l, nicht wasserfrei) aufgenommen und mit NOBF₄ (818.0 mg, 7.00 mmol, 1.4 Äq.) versetzt. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 20 Stunden wurde die Lösung über Celite filtriert (Glasfritte, unter Stickstoffatmosphäre) und das Filtrat wurde bis auf etwa 25-30 ml eingeeengt. Diethylether (220 ml, nicht wasserfrei) wurde zugegeben, auf 0 °C gekühlt und für 30 Minuten gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert (Glasfritte, unter

Stickstoffatmosphäre) und mit Diethylether (4 x 10 ml, nicht wasserfrei) gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde der Komplex **18o** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 6.32 g (10.00 mmol, quant.) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 2.20-2.14 (m, 12 H), 1.54-1.53 (m, 24 H), 0.99 (t, *J* = 6.9 Hz, 18 H) ppm; **¹¹B-NMR** (128 MHz, CD₂Cl₂) δ = -1.2 ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 207.1 (t, *J*_{C-P} = 25.9 Hz), 28.3-27.7 (dt, *J*_{C-P} = 28.7 Hz, 13.4 Hz), 26.3, 24.4 (t, *J*_{C-P} = 7.3 Hz), 13.7 ppm; **¹⁹F-NMR** (376 MHz, CD₂Cl₂) δ = -153.01, -153.07 ppm; **³¹P-NMR** (162 MHz, CD₂Cl₂) δ = 52.2 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 2957 (m), 2931 (m), 2871 (w), 2030 (m), 1964 (vs), 1774 (s), 1761 (s), 1466 (w), 1413 (w), 1379 (w), 1312 (w), 1285 (w), 1224 (w), 1096 (m), 1053 (s), 1038 (s), 907 (m), 780 (w), 732 (m), 634 (s), 600 (w), 493 (w), 433 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): *m/z* (%): 546 (82), 522 (16), 490 (100), 467 (11), 444 (16), 426 (18); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₆H₅₄FeNO₃P₂⁺: 546.2923; gefunden: 546.2949; **EA**: Anal. berechnet für C₂₆H₅₄FeNO₃P₂: C: 49.31, H: 8.59, N: 2.21; gefunden: C: 49.30, H: 8.16, N: 2.10.

9.12.7 Synthese von FeBr(CO)₂(NO)(P-(*n*-Bu)₃)₂ **18p**



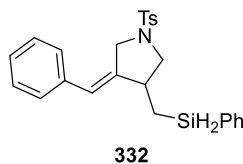
18p

Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine literaturbekannte Vorschrift durchgeführt.^[133] Der Komplex [Fe(CO)₂(NO)(P-(*n*-Bu)₃)₂][BF₄] **18o** (1.0 g, 1.58 mmol, 1.0 Äq.) wurde in wasserfreiem Dichlormethan (16 ml, *c* = 0.10 mol/l) gelöst und bei Raumtemperatur mit TBABr (662.0 mg, 2.05 mmol, 1.3 Äq.) versetzt. Es wurde für 2.5 Stunden gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1, an Luft) wurde das Produkt als rotes Öl in einer Ausbeute von 859.8 mg (1.44 mmol, 91%) erhalten. Der Komplex wurde in einem Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre bei -18 °C gelagert.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 2.11-1.97 (m, 12 H), 1.52-1.37 (m, 24 H), 0.94 (t, *J* = 7.1 H, 18 H) ppm; **³¹P-NMR** (162 MHz, CD₂Cl₂) δ = 43.0 ppm; **IR** (in CD₂Cl₂) ν = 2957 (m), 2930 (m), 2871 (m), 1902 (vs), 1778 (w), 1672 (s), 1463 (w), 1413 (w), 1379 (w), 1343 (w), 1305 (w), 1213 (w), 1092 (w), 1052 (w), 1006 (w), 970 (w), 904 (w), 776 (w), 725 (w), 653 (w), 597 (m) cm⁻¹; **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 569 (1), 539 (2), 520 (17), 490 (48), 460 (10), 433 (3), 354 (3), 337 (7), 318 (11), 288 (43), 256 (8), 202 (58), 173 (75), 146 (39), 118 (45), 104 (49), 76 (100), 62 (45); **EA**: Anal. berechnet für C₂₆H₅₄BrFeO₂P₂: C: 50.18, H: 9.10, N: 2.34; gefunden: C: 50.07, H: 8.81, N: 2.28; **R_f** = 0.44 (Petrolether/Essigsäureethylester – 40/1).

9.13 Eisenkatalysierte silylierende Cyclisierung

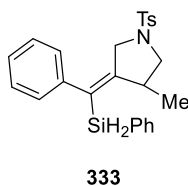
9.13.1 Synthese von (Z)-3-Benzyliden-4-((phenylsilyl)methyl)-1-tosylpyrrolidin 332



In einem 10 ml-Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** (6.4 mg, 0.01 mmol, 5 mol%) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (0.2 ml, $c = 1.00$ mol/l) gelöst. Nach der Zugabe von Tosylamid **22** (65.1 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.), wasserfreiem Triethylamin (14 μl , 0.10 mmol, 0.5 Äq.) und Phenylsilan (37 μl , 0.30 mmol, 1.5 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch auf 60 °C erwärmt und für 2 Stunden gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Kieselgel filtriert (Glasfritte, Eluent: Diethylether). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1). Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 26.1 mg (0.06 mmol, 30%) als Gemisch aus Homoallylsilan **332**/Vinylsilan **333** – 4.7/1.0 erhalten (bestimmt per HPLC). Die Isomere wurden per HPLC getrennt (Petrolether/Essigsäureethylester – 10/1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.67\text{--}7.65$ (m, 2 H), 7.54–7.52 (m, 2 H), 7.43–7.20 (m, 8 H), 7.09–7.07 (m, 2 H), 6.26 (q, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 4.35–4.33 (m, 2 H), 4.16 (dd, $J = 14.9$ Hz, 1.9 Hz, 1 H), 4.03 (dt, $J = 14.9$ Hz, 1.7 Hz, 1 H), 3.52 (dd, $J = 8.9$ Hz, 6.6 Hz, 1 H), 2.94–2.87 (m, 1 H), 2.86–2.82 (m, 1 H), 2.39 (s, 3 H), 1.38 (dq, $J = 14.7$ Hz, 4.4 Hz, 1 H), 1.07–1.00 (m, 1 H) ppm; **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.8, 142.0, 136.5, 135.3, 133.2, 131.5, 130.1, 129.9, 128.7, 128.3, 128.2, 127.8, 127.2, 122.8, 53.7, 50.6, 41.5, 21.7, 14.0$ ppm; **IR** (in CDCl_3) $\nu = 3052$ (w), 3024 (w), 2922 (w), 2852 (w), 2138 (m), 1597 (w), 1493 (w), 1472 (w), 1448 (w), 1429 (w), 1402 (w), 1346 (s), 1305 (w), 1290 (w), 1163 (vs), 1116 (m), 1093 (m), 1041 (m), 1017 (w), 1004 (w), 938 (m), 864 (m), 844 (m), 816 (m), 750 (m), 700 (m), 664 (s), 590 (s), 549 (s), 519 (w) cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%): 472 (9), 456 (100), 434 (15), 356 (87), 276 (10), 200 (19); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{SSiNa}^+$: 456.1424; gefunden: 456.1404; $R_f = 0.35$ (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

Analytikdaten für (E)-3-Methyl-4-(phenyl(phenylsilyl)methylen)-1-tosylpyrrolidin **333**:



Die Verbindung wurde als Nebenprodukt in der Fe-katalysierten silylierenden Cyclisierung von Tosylamid **22** erhalten.

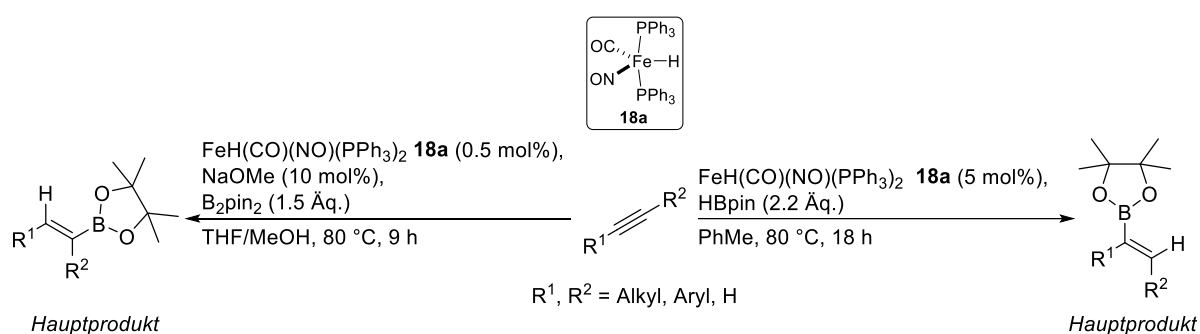
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.62-7.60 (m, 2 H), 7.36-7.33 (m, 3 H), 7.31-7.27 (m, 4 H), 7.25-7.24 (m, 2 H), 7.20-7.17 (m, 1 H), 6.88-6.87 (m, 2 H), 4.68 (q, J = 6.8 Hz, 2 H), 3.98 (d, J = 15.7 Hz, 1 H), 3.45 (d, J = 15.8 Hz, 1 H), 3.30 (dd, J = 9.5 Hz, 0.8 Hz, 1 H), 3.17 (dd, J = 9.3 Hz, 6.2 Hz, 1 H), 3.10 (quint, J = 6.8 Hz, 1 H), 2.43 (s, 3 H), 1.18 (d, J = 7.0 Hz, 3 H) ppm; **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ = 156.5, 143.7, 142.0, 135.5, 133.0, 130.8, 130.0, 129.8, 129.5, 128.8, 128.2, 127.9, 127.6, 126.7, 54.9, 50.9, 38.5, 21.7, 21.2 ppm; **IR** (in CDCl₃) ν = 3050 (w), 3021 (w), 2967 (w), 2924 (w), 2868 (w), 2146 (m), 1626 (w), 1597 (w), 1487 (w), 1452 (w), 1429 (w), 1348 (s), 1305 (w), 1162 (vs), 1113 (m), 1093 (m), 1047 (w), 1017 (w), 931 (w), 899 (w), 849 (m), 830 (m), 758 (w), 737 (w), 700 (m), 665 (s), 637 (w), 601 (m), 549 (m), 519 (w), 492 (w) cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z (%): 472 (5), 456 (100), 434 (42), 356 (8), 290 (18), 236 (13), 157 (63); **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₅H₂₈NO₂SSi⁺: 434.1605; gefunden: 434.1587; **R_f** = 0.35 (Petrolether/Essigsäureethylester - 10/1).

TEIL 3

Anhang

10 Abstract (deutsch)

Die vorliegende Dissertation behandelt Borylierungsreaktionen an C-C-Mehrfachbindungen, vornehmlich an internen Alkinen, katalysiert durch den wohldefinierten Eisen(0)-Komplex $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a**. Im ersten Teil der Abhandlung wird eine Hydroborierung interner Alkine beschrieben, die bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen regio-divergent verläuft (Schema 10.1). Dies wird durch die eingesetzte Borquelle erreicht, unter Verwendung von Pinacolboran (HBpin) wird das *Markownikow*-analoge Produkt im Überschuss erhalten, wohingegen mit *Bis*(pinacolato)dibor (B_2pin_2) das entsprechende *anti-Markownikow*-analoge Produkt bevorzugt entsteht.



38 Beispiele, bis zu 91% Ausbeute, (Z)/(E) bis zu 99/1,
r.r. bis zu 96/4

Schema 10.1: Fe-katalysierte borquellenabhängige regio-divergente Hydroborierung von Alkinen.

Dies weist auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen für die verwendeten Borquellen hin. Insgesamt wurden 38 symmetrische und unsymmetrische Alkine mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften als auch funktionellen Gruppen untersucht. Dabei ließ sich insbesondere zeigen, dass im Falle von B_2pin_2 eine sehr effiziente Reaktion vorliegt, bei der sich die Katalysatorladung auf lediglich 0.5 mol% verringern ließ.

Des Weiteren wird der Übertrag dieser Reaktivität auf komplexere 1,6-Enine als Ausgangsmaterialien beschrieben. Hierbei findet zusätzlich zum reduktiven Einbau der Boronatomfunktionalität ein Ringschluss statt (Schema 10.2). Der Reaktionsverlauf ist wiederum divergent in Abhängigkeit der Borquelle: mit B_2pin_2 werden Homoallylboronatprodukte erhalten, während mit HBpin borylierte [3.1.0]Bicyclohexane entstehen. Im letzteren Falle ließ sich erneut die Katalysatorladung auf lediglich 0.5 mol% verringern, die erhaltenen Bicyclohexane entstehen dabei zwar racemisch, aber diastereomerenrein. Für beide Reaktionspfade wurden zwölf bzw. 41 Beispiele beschrieben und die Toleranz der Reaktion gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen bzw. elektronischen und sterischen Einflussfaktoren eingehend untersucht.

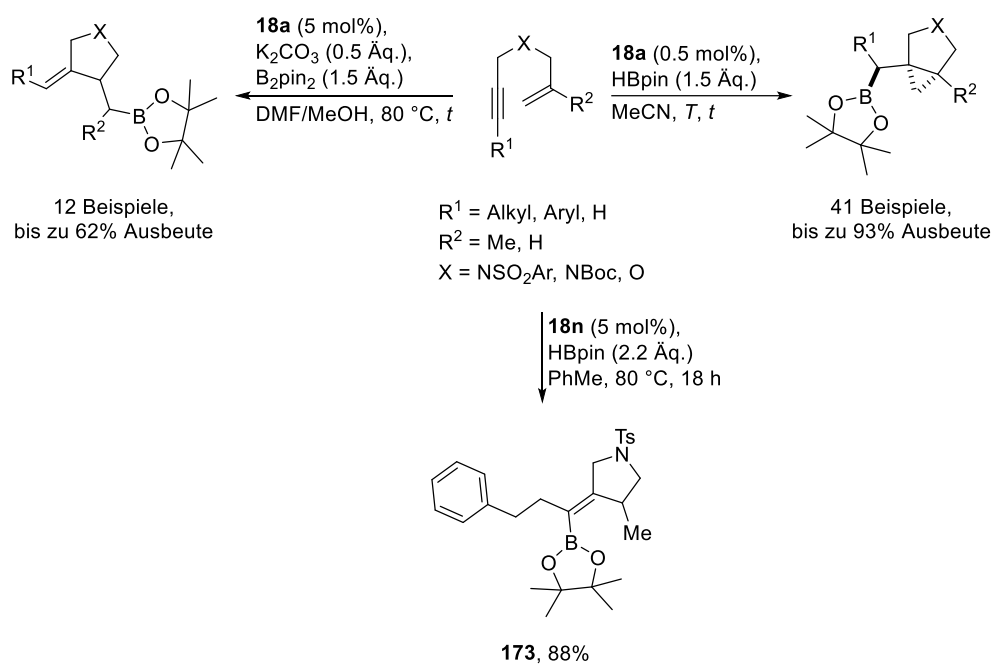
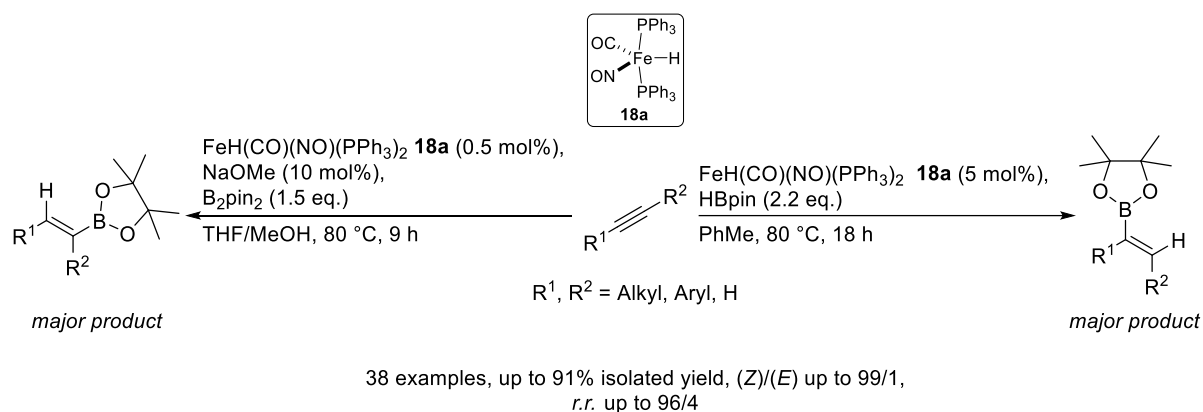


Abbildung 10.2: Fe-katalysierte reduktive borylierende Cyclisierungen von 1,6-Eninen.

Die strukturell zu **18a** ähnlichen Eisenkomplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PCy}_3)_2][\text{BF}_4]$ **18n** und $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{P}(n\text{-Bu})_3)_2][\text{BF}_4]$ **18o** wurden dargestellt. Mit diesen Eisenkomplexen können ausgehend von 1,6-Eninen heterocyclische Vinylboronate erhalten werden (Schema 10.2).

11 Abstract (english)

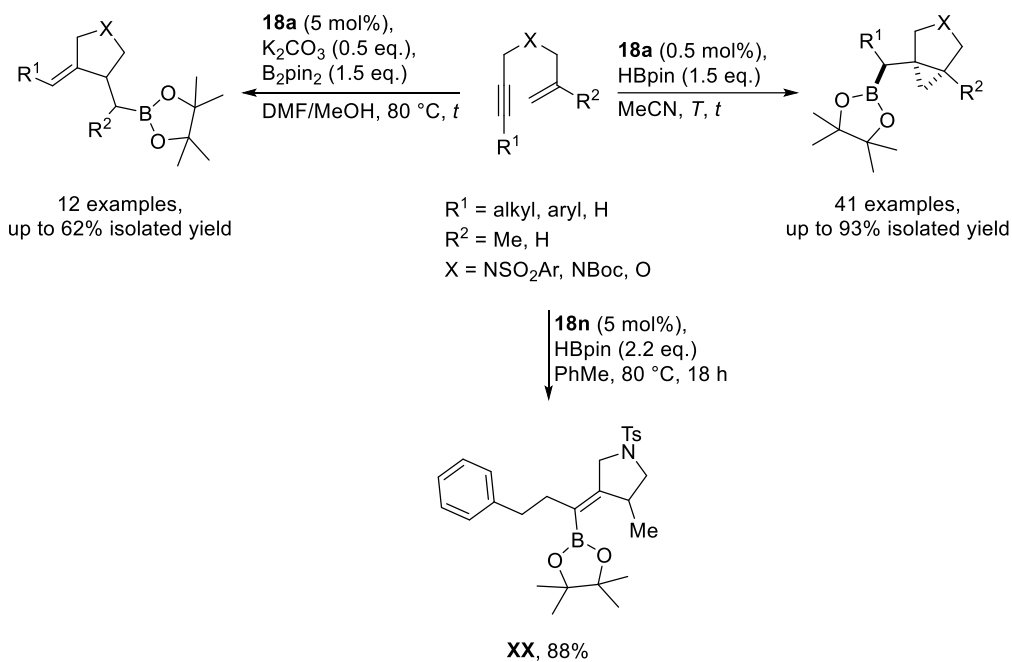
Within this dissertation, borylation reactions of C-C multiple bonds, i. e. alkynes, are described. The well-defined iron(0) complex $\text{FeH}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **18a** is used as catalyst for those transformations. A Fe-catalysed hydroboration of internal alkynes with **18a** is covered by the first part of this thesis. This hydroboration is regiodivergent based on the boron source employed in the reaction conditions. With pinacolborane (HBpin), the *Markovnikov*-type product is formed, while the corresponding *anti-Markovnikov* product is obtained when *bis*(pinacolato) diboron (B_2pin_2) is used (scheme 11.1).



Scheme 11.1: Fe-catalysed, boron-source dependent regiodivergent hydroboration of alkynes.

These findings suggest different reaction mechanisms for HBpin and B_2pin_2 . In total, 38 symmetrical and unsymmetrical internal alkynes with varying steric and electronic properties were investigated as starting materials for this reaction. In case of the B_2pin_2 conditions, the reaction proceeds very efficiently. A catalyst loading as low as 0.5 mol% was sufficient for a fast and complete transformation of the substrates.

Further, this reactivity was transferred to more complex 1,6-enynes as starting materials in the second part of this thesis. Here, a ring closure is obtained besides the reductive formation of a carbon-boron bond (scheme 11.2). The reactive pathway is again divergent in dependence of the boron source: with B_2pin_2 , homoallyl boronates are formed, whereas with HBpin, borylated [3.1.0]bicyclohexanes are obtained. For the latter, the catalyst loading could be reduced to only 0.5 mol%. The bicyclohexane products are formed as a racemic mixture, but as diastereomerically pure compounds. For both pathways, with HBpin and B_2pin_2 , 41 and twelve examples are described, respectively. The tolerance of various functional groups as well as the influence of steric and electronic factors on the reaction was investigated thoroughly.



Scheme 11.2: Fe-catalysed reductive borylative cyclisations of 1,6-enynes.

The iron complexes $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PCy}_3)_2][\text{BF}_4]$ **18n** and $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{P}(n\text{-Bu})_3)_2][\text{BF}_4]$ **18o**, which are structurally similar to the iron hydride **18a**, were prepared. With those catalysts, the transformation of 1,6-enynes towards heterocyclic vinylboronates was realised (scheme 11.2).

12 Abkürzungsverzeichnis

1,2-DCB	1,2-Dichlorbenzol
1,2-DCE	1,2-Dichlorethan
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
Ar	Aryl
Äq.	Äquivalente
aq.	wässrig, aquatic
BIPHEP	2,2'- <i>Bis</i> (diphenylphosphino)biphenyl
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
brsm	basierend auf reisolierem Edukt, based on recovered starting material
Bu	Butyl
Bz	Benzyl
bzw.	beziehungsweise
HBcat	Catecholboran, 1,3,2-Benzodioxaborol
HBpin	Pinacolboran, 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
<i>c</i>	Konzentration
Cy	Cyclohexyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadienyl
δ	chemische Verschiebung
<i>d</i>	Deutero-

Δ	Differenz
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DIAD	Azocarbonsäurediisopropylester, Diisopropyl azodicarboxylate
Diglyme	<i>Bis</i> (2-methoxyethyl)ether
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DME	1,2-Dimethoxyethan, Ethylenglycoldimethylether
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMPU	Dimethylpropylenharnstoff, <i>N,N'</i> -Dimethylpropyleneurea
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppb	1,4- <i>Bis</i> (diphenylphosphino)butan
dppbenz	1,2- <i>Bis</i> (diphenylphosphino)benzol
dppe	1,2- <i>Bis</i> (diphenylphosphino)ethan
dppf	1,1'- <i>Bis</i> (diphenylphosphino)ferrocen
dppp	1,2- <i>Bis</i> (diphenylphosphino)propan
DTBP	Di- <i>tert</i> -butylperoxid
E_A	Aktivierungsenergie
EI	Elektronenstoßionisation, electron impact ionisation
ESI	Elektronensprayionisation, electrospray ionisation
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
η	Haptizität
h	Stunde(n)
HFIP	Hexafluorisopropanol

HMDS	Hexamethyldisilazid
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, high performance liquid Chromatography
HRMS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie, high-resolution mass spectroscopy
Hz	Hertz
<i>i</i> -	<i>iso</i> -
I	induktiv, induktiver Effekt
IR	Infrarot
J	Joule
<i>J</i>	Kopplungskonstante
k	Kilo-, 10 ³
<i>k</i>	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
konz.	konzentriert
k. R.	keine Reaktion
l	Liter
ln	natürlicher Logarithmus, <i>logarithmus naturalis</i>
μ	mikro-, 10 ⁻⁶
m	milli-, 10 ⁻³
M	Mega-, 10 ⁶ , molar, Molarität (mol/l), Mesomerie, mesomerer Effekt
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoessäure
Me	Methyl
min	Minute(n)
MLCT	Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer, metal-to-ligand charge transfer

Ms	Mesyl, Methansulfonyl
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
<i>n</i> -	lineare Kette
n. b.	nicht bestimmt
nbd	Norbornadien
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanz, nuclear magnetic resonance
np	Nanopartikel
Oct	<i>n</i> -Octyl
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
ppm	parts per million
quant.	quantitative
R	allgemeiner organischer Rest
<i>R</i>	allgemeine Gaskonstante
<i>R_f</i>	Retentionsfaktor
<i>R²</i>	Bestimmtheitsmaß
r.r.	Regioisomerenverhältnis, regioisomeric ratio
RT	Raumtemperatur
Sp.	Spuren
<i>t</i> -, <i>tert</i> -	tertiär
<i>t</i>	Zeit

<i>T</i>	Temperatur
TBA	Tetra- <i>n</i> -butylammonium
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
Tf	Triflyl, Trifluormethansulfonyl
TFA	Trifluoressigsäure, trifluoroacetic acid
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TMDB	4,4,6-Trimethyl-1,3,2-dioxaborinan
TMEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
Tol	Tolyl, 4-Methylphenyl
Ts	Tosyl, Toluolsulfonyl
ÜZ	Übergangszustand
vs.	<i>versus</i> , gegenüber
<i>Y_P</i>	Ausbeute

13 Röntgenstrukturanalysen

13.1 Röntgenstruktur für 18a

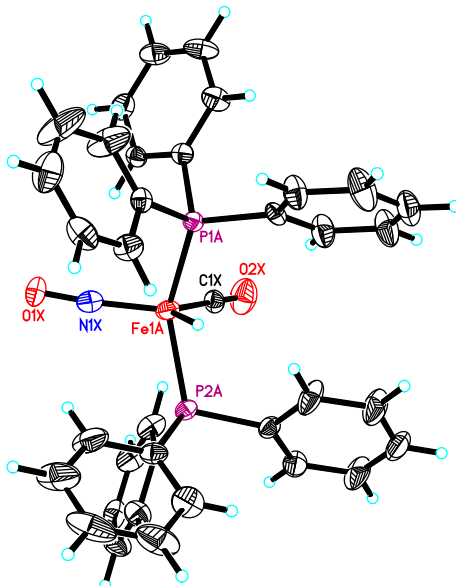


Tabelle 13.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für **18a**.

Identifikationsnummer	s2525lm
Empirische Formel	$C_{37}H_{31}FeNO_2P_2$
Formelgewicht	639.42
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, P c a 21
Gitterparameter	a = 23.0901(15) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 13.4750(9) Å $\beta = 90^\circ$ c = 20.2657(12) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	6305.5(7) Å ³
Z, berechnete Dichte	8, 1.347 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.614 mm ⁻¹
F(000)	2656
Kristallgröße	0.45 x 0.20 x 0.10 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.51 bis 28.30°
Bereich für Indizes	-28<=h<=30, -17<=k<=17, -27<=l<=26
Gesammelte/unabhängige Reflexe	53297 / 14678 [R(int) = 0.0612]
Vollständigkeit für Theta = 28.30	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7457 und 0.6703
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	14678 / 1 / 782
Goodness-of-fit auf F ²	1.016
Abschließende R-Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0456, wR2 = 0.0739
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0878, wR2 = 0.0818
Absoluter Strukturparameter	0.00(2)
Restelektronendichte	0.487 und -0.487 e. Å ⁻³

13.2 Röntgenstruktur für 95

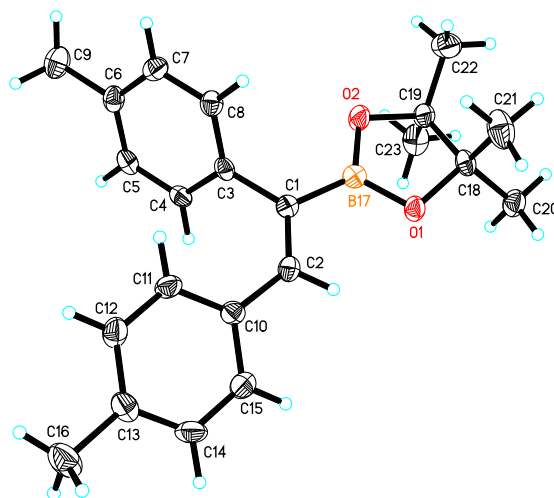


Tabelle 13.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für 95.

Identifikationsnummer	s25471m1
Empirische Formel	C ₂₂ H ₂₇ BO ₂
Formelgewicht	334.25
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C 2/c
Gitterparameter	a = 35.070(3) Å α = 90° b = 6.2286(7) Å β = 119.212(5)° c = 20.596(2) Å γ = 90°
Volumen	3926.8(7) Å ³
Z, berechnete Dichte	8, 1.131 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.070 mm ⁻¹
F(000)	1440
Kristallgröße	0.49 x 0.28 x 0.05 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.99 bis 26.42°
Bereich für Indizes	-43 ≤ h ≤ 43, -7 ≤ k ≤ 7, -25 ≤ l ≤ 23
Gesammelte/unabhängige Reflexe	15455 / 4021 [R(int) = 0.0525]
Vollständigkeit für Theta = 26.42	99.6 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7454 und 0.6981
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	4021 / 0 / 232
Goodness-of-fit auf F ²	1.012
Abschließende R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.0999
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0989, wR2 = 0.1109
Restelektronendichte	0.247 und -0.241 e. Å ⁻³

13.3 Röntgenstruktur für 96

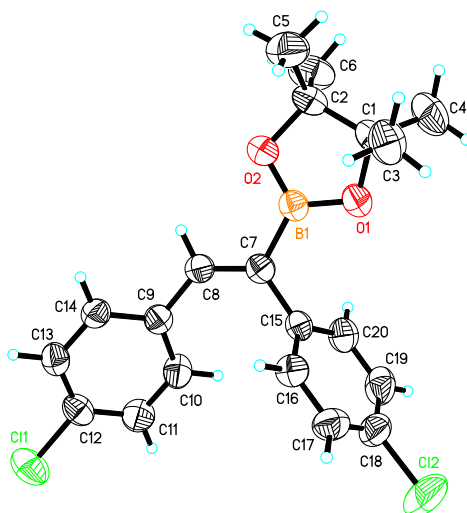


Tabelle 13.3: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen von **96**.

Identifikationsnummer	s2268rm
Empirische Formel	$C_{20}H_{21}BCl_2O_2$
Formelgewicht	375.08
Temperatur	299(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C 2/c
Gitterkonstante	a = 27.0010(12) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 6.0841(3) Å $\beta = 108.298(2)^\circ$ c = 25.1455(11) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3922.0(3) Å ³
Z, berechnete Dichte	8, 1270 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.341 mm ⁻¹
F(000)	1568
Kristallgröße	0.48 x 0.14 x 0.12 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.71 bis 26.38°
Bereich für Indizes	-33 ≤ h ≤ 33, -7 ≤ k ≤ 7, -31 ≤ l ≤ 31
Gesammelte/unabhängige Reflexe	18698 / 3997 [R(int) = 0.0310]
Vollständigkeit für Theta = 26.38	99.3%
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7454 und 0.7116
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	3997 / 0 / 230
Goodness-of-fit auf F ²	1.034
Abschließende R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0420, wR2 = 0.1146
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0628, wR2 = 0.1241
Restelektronendichte	0.193 und -0.251 e.Å ⁻³

13.4 Röntgenstruktur für 98

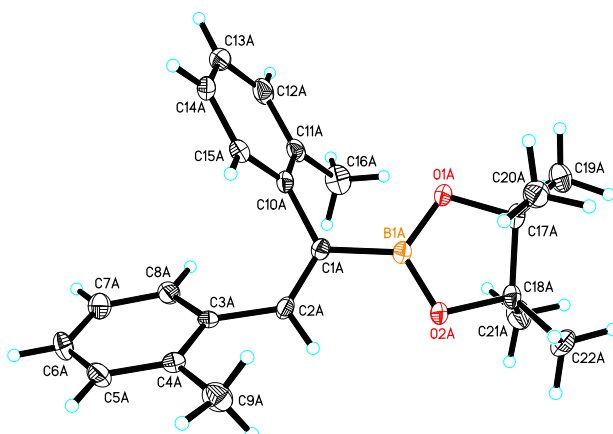


Tabelle 13.4: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für **98**.

Identifikationsnummer	s2514lm
Empirische Formel	$C_{22}H_{27}BO_2$
Formelgewicht	334.25
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, P c a 21
Gitterparameter	$a = 25.447(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.3811(8)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 24.281(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3942.7(8)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	8, 1.126 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.069 mm ⁻¹
F(000)	1440
Kristallgröße	0.38 x 0.35 x 0.20 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.68 bis 26.39°
Bereich für Indizes	$-31 \leq h \leq 20$, $-7 \leq k \leq 7$, $-23 \leq l \leq 30$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	25919 / 7241 [R(int) = 0.0366]
Vollständigkeit für Theta = 26.39	99.4 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7454 und 0.6820
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	7241 / 1 / 463
Goodness-of-fit auf F ²	1.042
Abschließende R-Indizes [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0450, wR2 = 0.1097
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0574, wR2 = 0.1156
Absoluter Strukturparameter	-0.6(10)
Restelektronendichte	0.249 und -0.237 e. Å ⁻³

13.5 Röntgenstruktur für 139

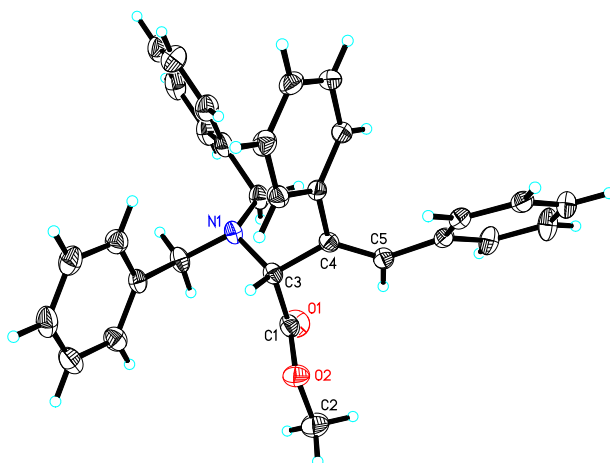


Tabelle 13.5: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für **139**.

Identifikationsnummer	s2460lm
Empirische Formel	$C_{31}H_{29}NO_2$
Formelgewicht	447.55
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, P b c a
Gitterkonstante	a = 10.3856(7) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 19.1525(13) Å $\beta = 90^\circ$ c = 24.8503(17) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4943.0(6) Å ³
Z, berechnete Dichte	8, 1.203 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.074 mm ⁻¹
F(000)	1904
Kristallgröße	0.49 x 0.42 x 0.33 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.64 bis 30.55°
Bereich für Indizes	-14 ≤ h ≤ 14, -27 ≤ k ≤ 27, -35 ≤ l ≤ 35
Gesammelte/unabhängige Reflexe	62208 / 7553 [R(int) = 0.0238]
Vollständigkeit für Theta = 30.55	99.7 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7462 and 0.7067
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	7553 / 0 / 308
Goodness-of-fit auf F ²	1.062
Abschließende R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.1161
R-Indizes (Alle Daten)	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1231
Restelektronendichte	0.347 und -0.212 e. Å ⁻³

13.6 Röntgenstruktur für 142

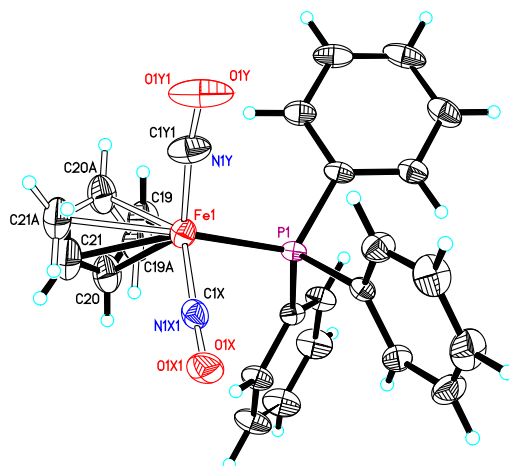


Tabelle 13.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen von **142**.

Identifikationsnummer	s2353lm
Empirische Formel	C ₂₂ H ₂₀ FeNO ₂ P
Formelgewicht	417.21
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P -1
Gitterkonstante	a = 9.3482(8) Å α = 78.434(6)° b = 10.4589(10) Å β = 85.458(5)° c = 10.6585(10) Å γ = 79.464(5)°
Volumen	1002.75(16) Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.382 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.848 mm ⁻¹
F(000)	432
Kristallgröße	0.21 x 0.16 x 0.06 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.95 bis 28.33°
Bereich für Indizes	-12 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14
Gesammelte/unabhängige Reflexe	21798 / 4962 [R(int) = 0.0417]
Vollständigkeit für Theta = 28.33	99.3 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.9691 and 0.8944
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	4962 / 41 / 255
Goodness-of-fit auf F ²	1.030
Abschließende R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0745
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0679, wR2 = 0.0805
Restelektronendichte	0.376 und -0.413 e.Å ⁻³

13.7 Röntgenstruktur für 167

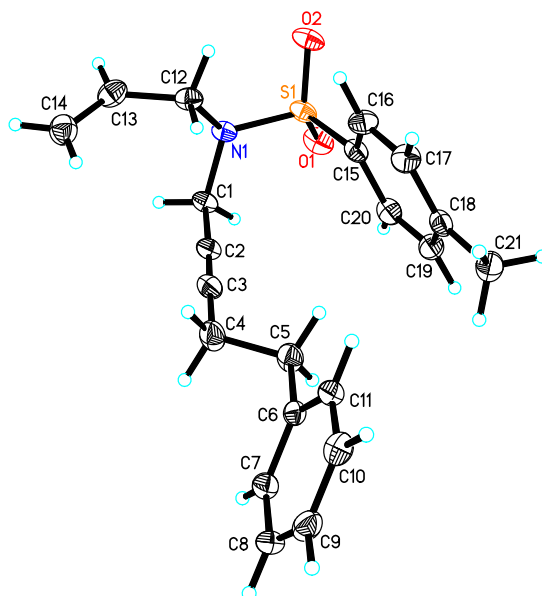


Tabelle 13.7: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für **167**.

Identifikationsnummer	s2527lm
Empirische Formel	$C_{21}H_{23}NO_2S$
Formelgewicht	353.46
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 21/n
Gitterparameter	$a = 13.1617(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.2474(5)$ Å $\beta = 94.777(3)^\circ$ $c = 17.2860(9)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1869.87(18)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.256 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.187 mm ⁻¹
F(000)	752
Kristallgröße	0.56 x 0.44 x 0.22 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.87 bis 30.52°
Bereich für Indizes	$-17 \leq h \leq 18$, $-10 \leq k \leq 11$, $-24 \leq l \leq 24$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	20340 / 5668 [R(int) = 0.0333]
Vollständigkeit für Theta = 30.52°	99.3 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7461 und 0.7024
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	5668 / 0 / 228
Goodness-of-fit auf F ²	1.025
Abschließende R-Indizes [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.1030
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0599, wR2 = 0.1113
Extinktionskoeffizient	0.0096(15)
Restelektronendichte	0.330 und -0.415 e. Å ⁻³

13.8 Röntgenstruktur für 275

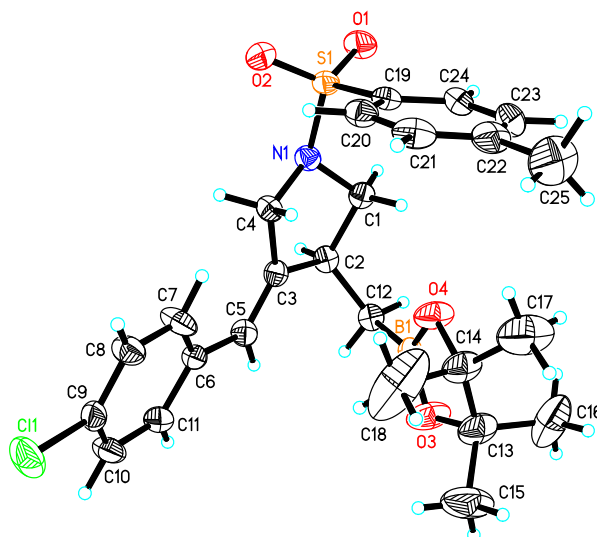


Tabelle 13.8: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für **275**.

Identifikationsnummer	s2574lm
Empirische Formel	$C_{25}H_{31}BCINO_4S$
Formelgewicht	487.83
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 21/c
Gitterparameter	$a = 11.4872(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.7377(8)$ Å $\beta = 105.783(3)^\circ$ $c = 19.6002(14)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2543.1(3)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.274 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.263 mm ⁻¹
F(000)	1032
Kristallgröße	0.53 x 0.41 x 0.08 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.84 bis 26.39°
Bereich für Indizes	$-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 10$, $-24 \leq l \leq 23$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	21162 / 5208 [R(int) = 0.0471]
Vollständigkeit für Theta = 26.39	99.7 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7454 and 0.6966
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	5208 / 0 / 303
Goodness-of-fit auf F ²	1.042
Abschließende R-Indizes [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1423
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0960, wR2 = 0.1559
Restelektronendichte	0.752 und -0.331 e. Å ⁻³

13.9 Röntgenstruktur für 168

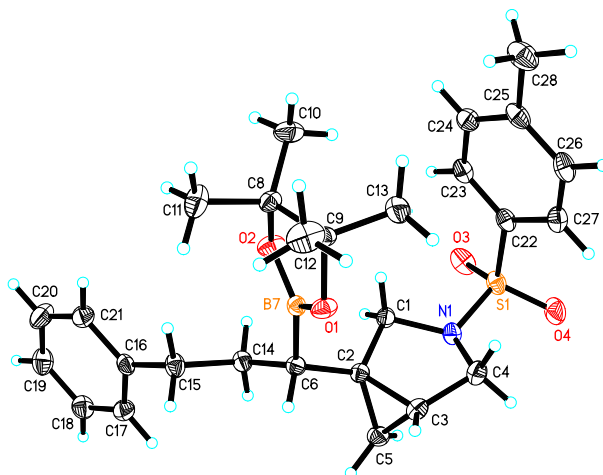


Tabelle 13.9: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für **168**.

Identifikationsnummer	s2582lm
Empirische Formel	$C_{27}H_{36}BNO_4S$
Formelgewicht	481.44
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin, P -1
Gitterparameter	$a = 6.6199(4)$ Å $\alpha = 93.562(3)^\circ$ $b = 9.9439(5)$ Å $\beta = 98.060(2)^\circ$ $c = 20.6371(12)$ Å $\gamma = 106.098(3)^\circ$
Volumen	$1285.02(13)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.244 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.159 mm ⁻¹
F(000)	516
Kristallgröße	0.63 x 0.32 x 0.16 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	2.00 bis 28.32°
Bereich für Indizes	$-8 \leq h \leq 8$, $-11 \leq k \leq 13$, $-27 \leq l \leq 27$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	27206 / 6330 [R(int) = 0.0348]
Vollständigkeit für Theta = 28.32	98.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7453 und 0.7249
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	6330 / 0 / 313
Goodness-of-fit auf F ²	1.048
Abschließende R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0477, wR2 = 0.1074
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0653, wR2 = 0.1129
Extinktionskoeffizient	$0.0107(14)$
Restelektronendichte	0.431 und -0.337 e. Å ⁻³

13.10 Röntgenstruktur für 278

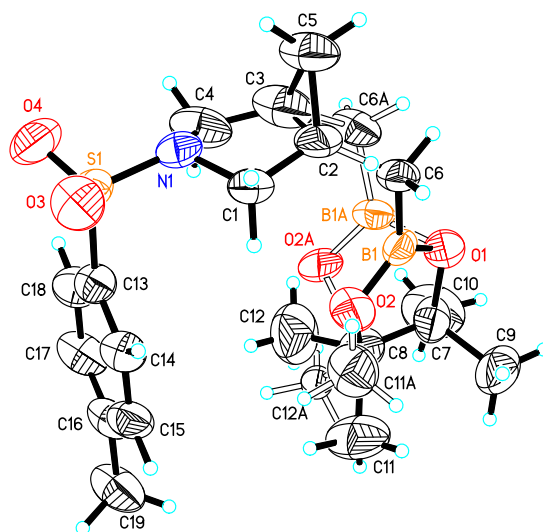


Tabelle 13.10: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für **278**.

Identifikationsnummer	s2552lm
Empirische Formel	$C_{19}H_{28}BNO_4S$
Formelgewicht	377.29
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 21/c
Gitterparameter	$a = 10.7513(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 16.4761(14)$ Å $\beta = 114.264(4)^\circ$ $c = 12.4977(11)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2018.3(3)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.242 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.183 mm ⁻¹
F(000)	808
Kristallgröße	0.22 x 0.14 x 0.12 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	2.08 bis 25.44°
Bereich für Indizes	$-12 \leq h \leq 12$, $-19 \leq k \leq 19$, $-12 \leq l \leq 15$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	27807 / 3700 [R(int) = 0.0819]
Vollständigkeit für Theta = 25.44	99.3 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7371 und 0.7140
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	3700 / 30 / 287
Goodness-of-fit auf F ²	1.018
Abschließende R-Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0728, wR2 = 0.1525
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1567, wR2 = 0.1742
Restelektronendichte	0.542 und -0.252 e. Å ⁻³

13.11 Röntgenstruktur für 176

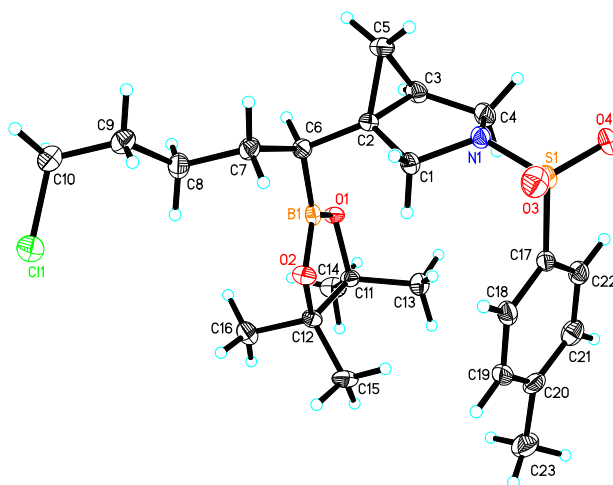


Tabelle 13.11: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für **176**.

Identifikationsnummer	s2652Im
Empirische Formel	$C_{23}H_{35}BCINO_4S$
Formelgewicht	467.84
Temperatur	135(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 21/n
Gitterparameter	a = 6.9219(9) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 38.329(5) Å $\beta = 104.545(7)^\circ$ c = 9.4119(10) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2417.0(5) Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.286 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.273 mm ⁻¹
F(000)	1000
Kristallgröße	0.34 x 0.13 x 0.08 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	2.13 bis 27.50°
Bereich für Indizes	-8 < h <= 8, -49 <= k <= 49, -12 <= l <= 11
Gesammelte/unabhängige Reflexe	30054 / 5321 [R(int) = 0.0432]
Vollständigkeit für Theta = 27.50	96.1 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7433 und 0.7096
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	5321 / 0 / 285
Goodness-of-fit auf F ²	1.037
Abschließende R-Indizes [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0615, wR2 = 0.1250
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0828, wR2 = 0.1321
Restelektronendichte	0.433 und -0.384 e. Å ⁻³

13.12 Röntgenstruktur für 280

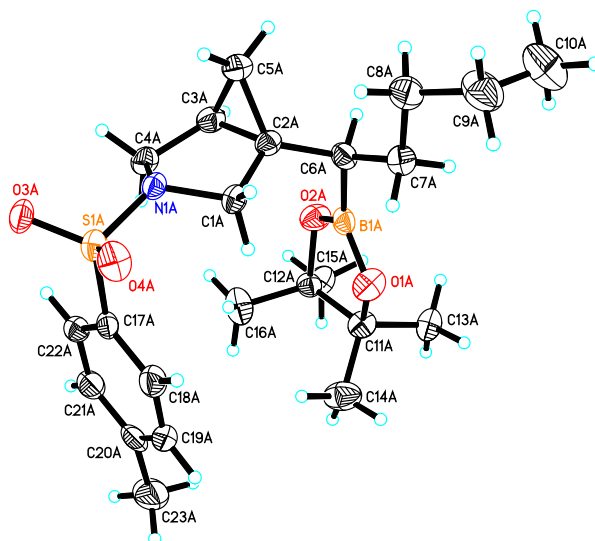


Tabelle 13.12: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für **280**.

Identifikationsnummer	s2676lm
Empirische Formel	$C_{23}H_{36}BNO_4S$
Formelgewicht	433.40
Temperatur	135(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 21/n
Gitterparameter	$a = 10.1088(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.0673(11)$ Å $\beta = 97.779(3)^\circ$ $c = 23.9205(13)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4807.8(4)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	8, 1.198 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.162 mm ⁻¹
F(000)	1872
Kristallgröße	0.31 x 0.19 x 0.08 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.72 bis 26.44°
Bereich für Indizes	$-12 \leq h \leq 12$, $-25 \leq k \leq 25$, $-29 \leq l \leq 29$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	38893 / 9854 [R(int) = 0.0815]
Vollständigkeit für Theta = 26.44	99.5 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7454 and 0.6991
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	9854 / 6 / 554
Goodness-of-fit auf F ²	1.023
Abschließende R-Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0564, wR2 = 0.0891
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1425, wR2 = 0.1013
Extinktionskoeffizient	0.00087(12)
Restelektronendichte	0.299 und -0.344 e.Å ⁻³

13.13 Röntgenstruktur für 281

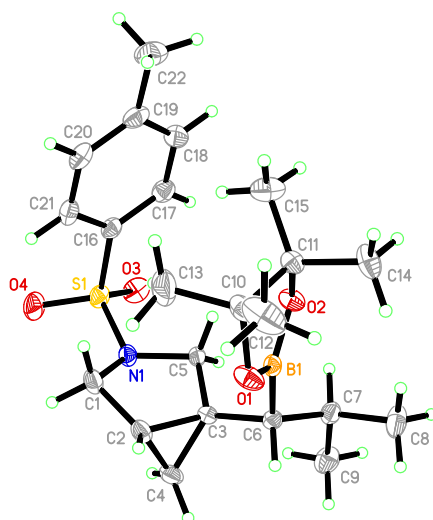


Tabelle 13.13: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für **281**.

Identifikationsnummer	s2695lm
Empirische Formel	C ₂₂ H ₃₄ BNO ₄ S
Formelgewicht	419.37
Temperatur	135(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2(1)/n
Gitterparameter	a = 6.4384(6) Å α = 90° b = 23.403(2) Å β = 93.381(2)° c = 15.2573(13) Å γ = 90°
Volumen	2294.9(3) Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.214 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.168 mm ⁻¹
F(000)	904
Kristallgröße	0.736 x 0.447 x 0.264 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.595 bis 28.398°
Bereich für Indizes	-8<=h<=8, -31<=k<=30, -20<=l<=19
Gesammelte/unabhängige Reflexe	26079 / 5661 [R(int) = 0.0261]
Vollständigkeit für Theta = 25.242	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7457 und 0.7005
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	5661 / 0 / 270
Goodness-of-fit auf F ²	1.050
Abschließende R-Indizes [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1102
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0566, wR2 = 0.1143
Extinktionskoeffizient	0.0076(8)
Restelektronendichte	0.348 und -0.387 e.Å ⁻³

13.14 Röntgenstruktur für 286

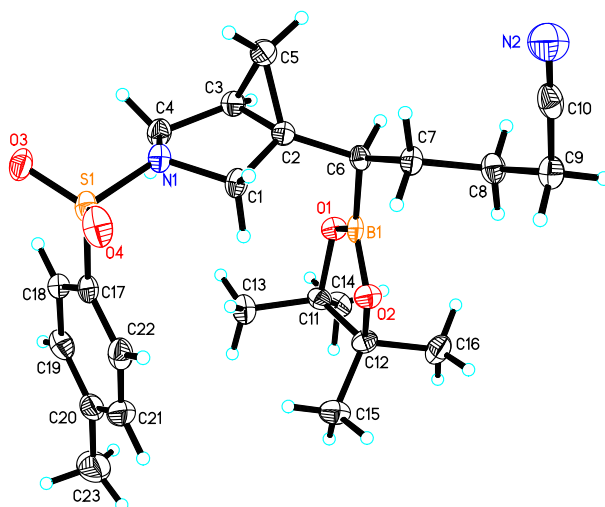


Tabelle 13.14: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für **286**.

Identifikationsnummer	s2671lm
Empirische Formel	$C_{23}H_{33}BN_2O_4S$
Formelgewicht	444.38
Temperatur	135(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P c
Gitterparameter	$a = 9.7547(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.8298(8)$ Å $\beta = 108.615(2)^\circ$ $c = 10.9369(8)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1196.05(15)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.234 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.166 mm ⁻¹
F(000)	476
Kristallgröße	0.38 x 0.13 x 0.04 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.72 bis 25.39°
Bereich für Indizes	$-11 \leq h \leq 11$, $-14 \leq k \leq 14$, $-13 \leq l \leq 13$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	16641 / 4387 [R(int) = 0.0423]
Vollständigkeit für Theta = 25.39	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7452 und 0.7159
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	4387 / 2 / 286
Goodness-of-fit auf F ²	1.040
Finale R-Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0628
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0538, wR2 = 0.0662
Absoluter Strukturparameter	0.02(5)
Extinktionskoeffizient	0.0050(7)
Restelektronendichte	0.187 und -0.244 e.Å ⁻³

13.15 Röntgenstruktur für 294

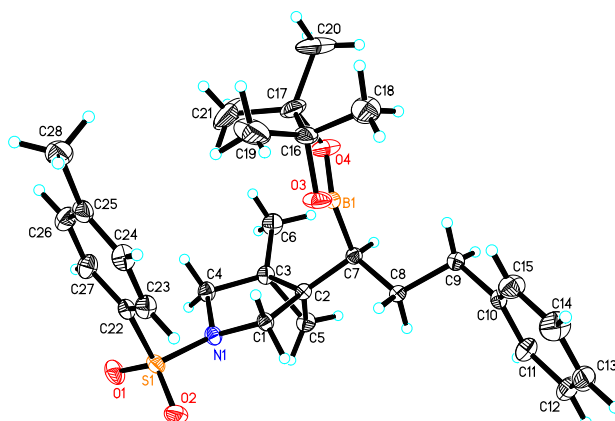


Tabelle 13.15: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für **294**.

Identifikationsnummer	s2602lm
Empirische Formel	$C_{28}H_{38}BNO_4S$
Formelgewicht	495.46
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 21/c
Gitterparameter	$a = 10.3260(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 18.2045(7)$ Å $\beta = 103.806(2)^\circ$ $c = 14.7493(6)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2692.47(18)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.222 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.154 mm ⁻¹
F(000)	1064
Kristallgröße	0.69 x 0.52 x 0.44 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.81 bis 30.60°
Bereich für Indizes	$-14 \leq h \leq 14$, $-26 \leq k \leq 26$, $-20 \leq l \leq 21$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	35305 / 8263 [R(int) = 0.0304]
Vollständigkeit für Theta = 30.60°	99.7 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7462 und 0.7080
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	8263 / 0 / 322
Goodness-of-fit auf F ²	1.049
Abschließende R-Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0421, wR2 = 0.1098
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0592, wR2 = 0.1176
Restelektronendichte	0.364 und -0.353 e. Å ⁻³

13.16 Röntgenstruktur für 324

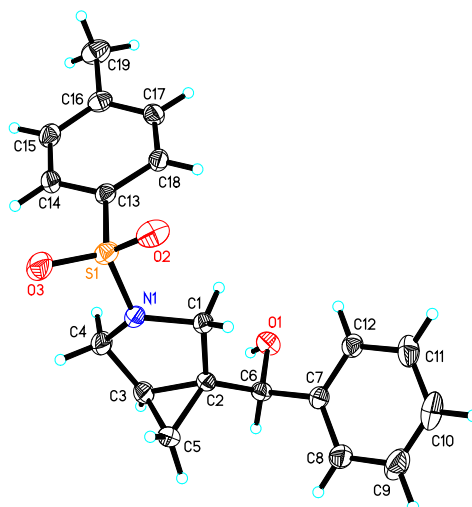


Tabelle 13.16: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen von **324**.

Identifikationsnummer	s2472lm
Empirische Formel	$C_{19}H_{21}NO_3S$
Formelgewicht	343.43
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 21/c
Gitterparameter	$a = 11.5126(8)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.3294(7)$ Å $\beta = 100.063(3)^\circ$ $c = 14.6800(9)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1718.9(2)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.327 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.205 mm ⁻¹
F(000)	728
Kristallgröße	0.88 x 0.29 x 0.07 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.80 bis 28.33°
Bereich für Indizes	$-15 \leq h \leq 15$, $-13 \leq k \leq 13$, $-19 \leq l \leq 19$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	28854 / 4263 [R(int) = 0.0224]
Vollständigkeit für Theta = 28.33	99.3 %
Absorptionskorrektur	Numerical
Max. und min. Transmission	0.9948 and 0.9208
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	4263 / 0 / 221
Goodness-of-fit auf F ²	1.039
Abschließende R-Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0347, wR2 = 0.1029
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0429, wR2 = 0.1084
Restelektronendichte	0.366 und -0.280 e. Å ⁻³

13.17 Röntgenstruktur für 18n

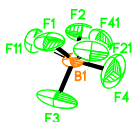
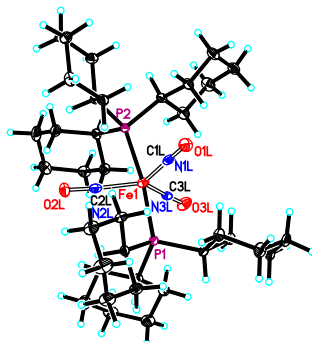


Tabelle 13.17: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für **18n**.

Identifikationsnummer	s2598lm
Empirische Formel	$C_{38}H_{66}BF_4FeNO_3P_2$
Formelgewicht	789.52
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 21/n
Gitterparameter	$a = 14.4028(11)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.8792(16)$ Å $\beta = 111.900(4)^\circ$ $c = 14.9093(11)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3960.7(5)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.324 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.517 mm ⁻¹
F(000)	1688
Kristallgröße	0.21 x 0.11 x 0.06 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.68 bis 26.48°
Bereich für Indizes	$-17 \leq h \leq 18$, $-24 \leq k \leq 24$, $-17 \leq l \leq 18$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	38131 / 8137 [R(int) = 0.0984]
Vollständigkeit für Theta = 26.48	99.4 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7396 and 0.7104
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	8137 / 136 / 479
Goodness-of-fit auf F ²	1.043
Abschließende R-Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.0803
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1158, wR2 = 0.0899
Restelektronendichte	0.414 und -0.494 e. Å ⁻³

13.18 Röntgenstruktur für 18t'

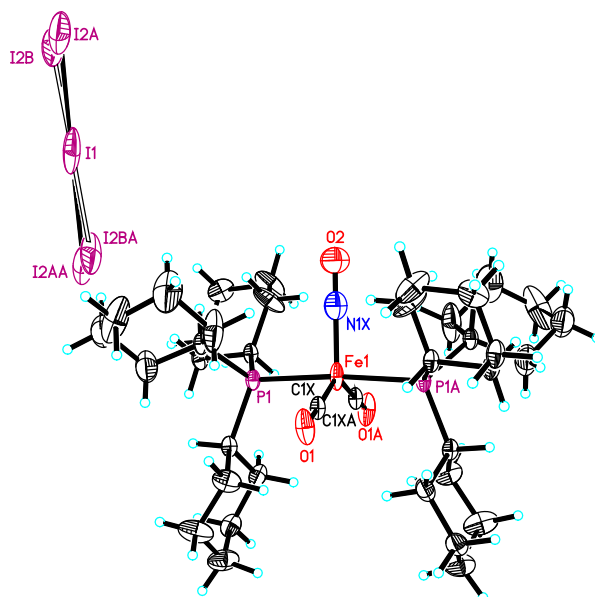


Tabelle 13.18: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für 18t'.

Identifikationsnummer	s2643lm
Empirische Formel	$C_{38}H_{66}Fe_3NO_3P_2$
Formelgewicht	1083.41
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C 2/c
Gitterparameter	$a = 25.7202(12)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.1655(4)$ Å $\beta = 95.551(3)^\circ$ $c = 16.3777(7)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4262.0(3)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.688 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.637 mm ⁻¹
F(000)	2160
Kristallgröße	0.11 x 0.08 x 0.04 mm
Theta-Bereich für Datensammlung	1.59 bis 26.43°
Bereich für Indizes	$-32 \leq h \leq 32$, $-12 \leq k \leq 12$, $-20 \leq l \leq 20$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	34710 / 4388 [R(int) = 0.0726]
Vollständigkeit für Theta = 26.43°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Numerical
Max. und min. Transmission	0.9719 und 0.8791
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares auf F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	4388 / 14 / 230
Goodness-of-fit auf F ²	1.031
Abschließende R-Indizes [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0779, wR2 = 0.1748
R-Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1362, wR2 = 0.1982
Restelektronendichte	2.294 und -1.991 e. Å ⁻³

14 Literaturverzeichnis

- [1] D. G. Hall, „Structure, Properties, and Preparation Of Boronic Acid Derivatives. Overview of Their Reactions and Applications“, 1-99, in „Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine“, Hrsg.: D. G. Hall, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, Weinheim.
- [2] H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5694-5695.
- [3] A. S. Ivanov, A. A. Zhalnina, S. V. Shishkov, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7105-7108.
- [4] „Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine“, Hrsg.: D. G. Hall, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, Weinheim.
- [5] Ausgewählte Publikationen für Rh-katalysierte 1,2-Additionen an Aldehyde: a) M. Sakai, M. Ueda, N. Miyaura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3279-3281; b) R. A. Batey, A. N. Thadani, D. V. Smil, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1683-1686; c) M. Ueda, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4450-4452; d) A. Fürstner, H. Krause, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 343-350; e) H.-F. Duan, J.-H. Xie, W.-J. Shi, Q. Zhang, Q.-L. Zhou, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1479-1481; und für die 1,2-Addition an Imine: f) M. Ueda, A. Saito, N. Miyaura, *Synlett* **2000**, *11*, 1637-1639; g) K. Ueura, S. Miyamura, T. Satoh, M. Miura, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2821-2826; h) V. L. Truong, J. Y. Pfeiffer, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1633-1635; i) R. Shintani, Y.-T. Soh, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4106-4109; j) R. Crampton, S. Woodward, M. Fox, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 903-906.
- [6] N. Miyaura, T. Ishiyama, M. Ishikawa, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6369-6372.
- [7] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [8] a) G. Zweifel, H. Arzoumanian, C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3652-3653; b) ein Übersichtsartikel über Zweifel-Olefinierungen: R. J. Armstrong, V. K. Aggarwal, *Synthesis* **2017**, *49*, 3323-3336; für Boronatsubstrate: c) D. S. Matteson, P. K. Jesthi, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 25-37; d) D. A. Evans, R. C. Thomas, J. A. Walker, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *18*, 1427-1430.
- [9] a) P. B. Tripathy, D. S. Matteson, *Synthesis* **1990**, 200-206; b) für einen Übersichtsartikel: D. S. Matteson, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10009-10023.
- [10] a) G. A. Molander, N. M. Ellis, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6841-6844; b) X. Li, D. G. Hall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10304-10308.
- [11] a) K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, *277*, 211-213; b) H. Chen, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3391-3393; c) K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*

2000, 122, 11358-11369; d) J.-Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka Jr., M. R. Smith III, *Science* **2002**, 295, 305-308; e) T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 3-11; f) J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. Fan, C. E. Webster, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2538-2552; g) T. Ishiyama, N. Miyaura, *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 1369-1375; h) N. Selander, B. Willy, K. J. Szabó, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4145-4147; i) J. F. Hartwig, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1992-2002; j) H.-X. Dai, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 134-137; k) T. Dombay, C. G. Werncke, S. Jiang, M. Grellier, L. Vendier, S. Bontemps, J.-B. Sortais, S. Sabo-Etienne, C. Darcel, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4062-4065; l) K. T. Smith, S. Berritt, M. González-Moreiras, S. Ahn, M. R. Smith III, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *Science* **2016**, 351, 1424-1427.

[12] H. C. Brown, E. F. Knights, C. G. Scouten, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7765-7770.

[13] H. C. Brown, C. G. Scouten, R. Liotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 96-99.

[14] a) S. Krishnamurthy, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1864-1865; b) H. C. Brown, S. Krishnamurthy, N. M. Yoon, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1778-1791; c) W. Fan, L. Li, G. Zhang, *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 5987-5996.

[15] H. C. Brown, A. K. Mandal, S. U. Kulkarni, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1392-1398.

[16] H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5249-5255.

[17] S. Pereira, M. Srebnik, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3283-3286.

[18] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 878-879.

[19] C. E. Tucker, J. Davidson, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3482-3485.

[20] a) T. Ishiyama, M. Murata, T. Ahiko, N. Miyaura, *Org. Synth.* **2000**, 77, 176-179; b) J.-F. Li, Z.-Z. Wei, Y.-Q. Wang, M. Ye, *Green Chem.* **2017**, 19, 4498-4502.

[21] J. Zhang, W. Dai, Q. Liu, S. Cao, *Org. Lett.* **2017**, 19, 3283-3286.

[22] Für einen Übersichtsartikel: E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhalid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 9091-9161.

[23] B. Sundararaju, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 14050-14054.

[24] a) K. Endo, M. Hirokami, T. Shibata, *Synlett* **2009**, 8, 1331-1335; b) S. Lee, D. Li, J. Yun, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 2440-2443; c) Z. Zuo, Z. Huang, *Org. Chem. Front.* **2016**, 3, 434-438.

- [25] L. C. Moraes, R. C. Figueiredo, J. P. Espinós, F. Vattier, A. Franconetti, C. Jaime, B. Lacroix, J. Rojo, P. Lara, S. Conejero, *Nanoscale* **2020**, *12*, 6821-6831.
- [26] a) J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008-3010; b) T. Ohmura, Y. Yamamoto, N. Miyaoura, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4990-4991; c) N. Iwadate, M. Sugimoto, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1899-1902; d) H. Yoshida, M. Kimura, H. Tanaka, Y. Murashige, I. Kageyuki, I. Osaka, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5420-5422.
- [27] J. J. J. Juliette, D. Rutherford, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2696-2704.
- [28] K. Yamamoto, Y. Mohara, Y. Mutoh, S. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17042-17047.
- [29] Q. Wang, S. E. Motika, N. G. Akhmedov, J. L. Petersen, X. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5418-5422.
- [30] a) H. Yoshida, I. Kageyuki, K. Takaki, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3512-3515; b) R. Mamidala, V. K. Pandey, A. Rit, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 989-992; c) Y. Wang, R. Guan, P. Sivaguru, X. Cong, X. Bi, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4035-4038.
- [31] a) J. V. Obligation, J. M. Neely, A. N. Yazdani, I. Pappas, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5855-5858; b) J. Guo, B. Cheng, X. Shen, Z. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15316-15319; c) H. Ben-Daat, C. L. Rock, M. Flores, T. L. Groy, A. C. Bowman, R. J. Trovitch, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7333-7336; d) L. Ferrand, Y. Lyu, A. Rivera-Hernández, B. J. Fallon, M. Amatore, C. Aubert, M. Petit, *Synthesis* **2017**, *49*, A-J.
- [32] S. Pereira, M. Srebnik, *Organometallics* **1995**, *14*, 3127-3128.
- [33] A. Bismuto, S. P. Thomas, M. J. Cowley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15356-15359.
- [34] S. Mandal, P. K. Verma, K. Geetharani, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13690-13693.
- [35] a) X. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1696-1702; b) J. F. Hartwig, C. N. Muhoro, *Organometallics* **2000**, *19*, 30-38.
- [36] S. Mandal, S. Mandal, K. Geetharani, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 4553-4556.
- [37] M. Magre, B. Maity, A. Falconnet, L. Cavallo, M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7025-7029.
- [38] a) L. Alig, M. Fritz, S. Schneider, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2681-2751; b) F. Lou, Y. Zhou, X. Zeng, *Small* **2017**, *13*, 1701931.

- [39] K. H. Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 1217-1232.
- [40] a) M. F. Perutz, M. G. Rossman, A. F. Cullis, H. Muirhead, G. Will, A. C. T. North, *Nature* **1960**, *185*, 416-422; b) C. Brink, D. C. Hodgkin, J. Lindsey, J. Pickworth, J. H. Robertson, J. G. White, *Nature* **1954**, *174*, 1169-1171; c) R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 145-178; d) A. Eschenmoser, C. E. Wintner, *Science* **1977**, *196*, 1410-1420.
- [41] a) I. Bauer, H.-J. Knölker, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170-3387; b) K. S. Egorova, V. P. Ananikov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12150-12162.
- [42] a) T. Hatanaka, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1657-1666; b) T. J. Mazzacano, N. P. Mankad, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17258-17261; c) C. Wang, C. Wu, S. Ge, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7585-7589; d) Y. Yoshigoe, Y. Kuninobu, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3450-3453; e) T. Kato, S. Kuriyama, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 2097-2101.
- [43] R. B. Bedford, P. B. Brenner, E. Carter, T. Gallagher, D. M. Murphy, D. R. Pye, *Organometallics* **2014**, *33*, 5940-5943.
- [44] a) für einen Übersichtsartikel: J. V. Obligacion, P. J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15-34; b) M. D. Greenhalgh, S. P. Thomas, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11230-11232; c) J. V. Obligacion, P. J. Chirik, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2680-2683; d) L. Zhang, D. Peng, X. Leng, Z. Huang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3764-3768; e) J. Zheng, J.-B. Sortais, C. Darcel, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 763-766; f) K.-N. T. Tseng, J. W. Kampf, N. K. Szymczak, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 411-415; g) M. Espinal-Viguri, C. R. Woof, R. L. Webster, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11605-11608; h) T. Ogawa, A. J. Ruddy, O. L. Sydora, M. Stradiotto, L. Turculet, *Organometallics* **2017**, *36*, 417-423; i) A. J. MacNair, C. R. P. Millet, G. S. Nichol, A. Ironmonger, S. P. Thomas, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7217-7221; j) X. Chen, Z. Cheng, Z. Lu, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 969-971; k) C. M. Macaulay, S. J. Gustafson, J. T. Fuller III, D.-H. Kwon, T. Ogawa, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. D. Lumsden, S. M. Bischof, O. L. Sydora, D. H. Ess, M. Stradiotto, L. Turculet, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9907-9925.
- [45] Für Carbonyle: a) S. R. Tamang, M. Findlater, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 12857-12862; b) S. Khoo, J. Cao, F. Ng, C.-W. So, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12452-12455; c) U. K. Das, C. S. Higman, B. Gabidullin, J. E. Hein, R. T. Baker, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1076-1081; d) A. Baishya, S. Baruah, K. Geetharani, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9231-9236; e) G. Zhang, J. Cheng, K. Davis, M. G. Bonifacio, C. Zajaczkowski, *Green Chem.* **2019**, *21*, 1114-1121; f) X. Qi, T. Zheng, J. Zhou, Y. Dong, X. Zuo, X. Li, H. Sun, O. Fuhr, D. Fenske, *Organometallics* **2019**, *38*, 268-277; für Nitrile: g) M. Ito, M. Itazaki, H. Nakazawa, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13709-13714.

- [46] M. Haberberger, S. Enthaler, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 50-54.
- [47] V. S. Rawat, B. Sreedhar, *Synlett* **2014**, *25*, 1132-1136.
- [48] K. Nakajima, T. Kato, Y. Nishibayashi, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4323-4326.
- [49] N. Gorgas, L. G. Alves, B. Stöger, A. M. Martins, L. F. Veiros, K. Kirchner, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8130-8133.
- [50] A. Singh, S. Shafiei-Haghighi, C. R. Smith, D. K. Unruh, M. Findlater, *Asian J. Org. Chem.* **2020**, *9*, 416-420.
- [51] K. Semba, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4179-4184.
- [52] C. Belger, B. Plietker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5419-5421.
- [53] a) J.-L. A. Roustan, A. Forgues, J.-Y. Merour, N. D. Venayak, B. A. Morrow, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1339-1346; b) M. Cygler, F. R. Ahmed, A. Forgues, J. L. A. Roustan, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1026-1030.
- [54] a) S. Rommel, C. Belger, J.-M. Begouin, B. Plietker, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1292-1301; b) S. Rommel, L. Hettmanczyk, J. E. M. N. Klein, B. Plietker, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2140-2147.
- [55] S. Rommel, „Wohl-definierte Eisen-Hydrid-Komplexe als Katalysatoren für selektive Reduktionen“, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2015**.
- [56] a) S. Onozawa, Y. Hanataka, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **1997**, 1229-1230; b) S. Onozawa, Y. Hanataka, N. Choi, M. Tanaka, *Organometallics* **1997**, *16*, 5389-5391; c) M. Suginome, T. Matsuda, Y. Ito, *Organometallics* **1998**, *17*, 5233-5235; d) R. R. Singidi, A. M. Kutney, J. C. Galucci, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13078-13087; e) M. Gerdin, S. K. Nadakudity, C. Worch, C. Moberg, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2559-2570; f) Y.-C. Xiao, C. Moberg, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 308-311.
- [57] Für einen Übersichtsartikel zu borylierenden Cyclisierungen siehe: a) E. Buñuel, D. J. Cárdenas, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 5446-5464, b) L. Mao, S. K. Bose, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, DOI: [10.1002/adsc.202000603](https://doi.org/10.1002/adsc.202000603).
- [58] a) T. Xi, Z. Lu, *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 1181-1185; b) C. Wang, S. Ge, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10687-10690; c) C. Wu, J. Liao, S. Ge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8882-8886; d) Q. Huang, M.-Y. Hu, S.-F. Zhu, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7883-7887.

- [59] N. Cabrera-Lobera, P. Rodríguez-Salamanca, J. C. Nieto-Carmona, E. Buñuel, D. J. Cárdenas, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 784-788.
- [60] A. J. Warner, J. R. Lawson, V. Fasano, M. J. Ingleson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11245-11249.
- [61] J. Marco-Martínez, V. López-Carrillo, E. Buñuel, R. Simancas, D. J. Cárdenas, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1874-1875.
- [62] a) J. W. Epstein, H. J. Brabander, W. J. Fanshawe, C. M. Hofmann, T. C. McKenzie, S. R. Safir, A. C. Osterberg, D. B. Cosulich, F. M. Lovell, *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 481-490; b) M. Zhang, F. Jovic, T. Vickers, B. Dyck, J. Tamiya, J. Grey, J. A. Tran, B. A. Fleck, R. Pick, A. C. Foster, C. Chen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 3682-3686.
- [63] F. Rami, „Entwicklung Fe-katalysierter Reduktionen“, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart, **2015**.
- [64] J. Teske, „Untersuchungen zur Fe-katalysierten Cycloisomerisierung“, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart, **2014**.
- [65] L. Hettmanczyk, „Darstellung neuartiger Eisen-Hydrid-Komplexe und deren Anwendung in der Katalyse“, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, **2012**.
- [66] D. P. Curran, A. Solovyev, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294-10317.
- [67] M. Toure, O. Chuzel, J.-L. Parrain, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17892-17895.
- [68] M. Shimoi, T. Watanabe, K. Maeda, D. P. Curran, T. Taniguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9485-9490.
- [69] S. Gardner, T. Kawamoto, D. P. Curran, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9794-9797.
- [70] L. Dang, H. Zhao, Z. Lin, T. B. Marder, *Organometallics* **2008**, *27*, 1178-1186.
- [71] H. Yoshida, S. Kawashima, Y. Takemoto, K. Okada, J. Ohshita, K. Takaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 235-238.
- [72] N. Miyaura, A. Suzuki, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 130.
- [73] S. R. Bheemireddy, P. C. Ubaldo, P. W. Rose, A. D. Finke, J. Zhuang, L. Wang, K. N. Plunkett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15762-15766.

- [74] M. J. Mio, L. C. Kopel, J. B. Braun, T. L. Gadzikwa, K. L. Hull, R. G. Brisbois, C. J. Markworth, P. A. Grieco, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3199-3202.
- [75] Y. Miao, A. Dupé, C. Bruneau, C. Fischmeister, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5071-5077.
- [76] M. Buck, J. M. Chong, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5825-5827.
- [77] T. L. Jacobs, *Organic Reactions* **1949**, *5*, 1-78.
- [78] D. N. Brattesani, C. H. Heathcock, *Synth. Commun.* **1973**, *3*, 245-248.
- [79] T. Mukhopadhyay, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 385-391.
- [80] S. M. Smith, J. M. Takacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1740-1741.
- [81] M. Yoshida, H. Otaka, T. Doi, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 6010-6016.
- [82] S. Komiya, *Synthesis of Organometallic Compounds: A Practical Guide*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1997**.
- [83] S. Chakrabarty, J. M. Takacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6066-6069.
- [84] S.-R. Choi, M. Breugst, K. N. Houk, C. D. Poulter, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3572-3580.
- [85] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722-6737.
- [86] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168.
- [87] S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544-4568.
- [88] A. Wilsily, F. Tratumola, N. A. Owston, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5794-5797.
- [89] D. Janssen-Müller, M. Schedler, M. Fleige, C. D. Daniliuc, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12492-12496.
- [90] M. Prieto, S. Mayor, K. Rodríguez, P. Lloyd-Williams, E. Giralt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1047-1050.
- [91] G. A. Molander, B. Canturk, L. E. Kennedy, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 973-980.
- [92] S. Darses, J.-L. Brayer, J.-P. Demoute, J.-P. Genet, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4393-4396.
- [93] S. Darses, J.-P. Genet, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4313-4327.

- [94] H. C. Brown, T. Hamaoka, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6456-6457.
- [95] C. Liu, X. Li, Y. Wu, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 15354-15358.
- [96] N. A. Petasis, I. Akritopoulou, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 583-586.
- [97] N. A. Petasis, I. A. Zavialov, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 445-446.
- [98] Z. He, A. K. Yudin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13770-13773.
- [99] H. Jourdan, G. Gouhier, L. Van Hijfte, P. Angibaud, S. R. Piettre, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8027-8031.
- [100] S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2168-2171.
- [101] J.-L. A. Roustan, A. Forgues, J.-Y. Merour, N. D. Venayak, B. A. Morrow, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1339-1346.
- [102] Y. Cui, W. Li, T. Sato, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1193-1205.
- [103] J. D. Sears, P. G. N. In Substanze, M. L. Neidig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11872-11883.
- [104] J. D. Sears, S. B. Muñoz III, S. L. Daifuku, A. A. Shaps, S. H. Carpenter, W. W. Brennessel, M. L. Neidig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2769-2773.
- [105] P. G. N. In Substanze, M. D. Greenhalgh, W. W. Brennessel, S. P. Thomas, M. L. Neidig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10099-10108.
- [106] B. Butschke, K. L. Fillman, T. Bendikov, L. J. W. Shimon, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, S. I. Gorelsky, M. L. Neidig, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4909-4926.
- [107] W. R. Bowman, S. L. Krintel, M. B. Schilling, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 585-592.
- [108] T. Enokido, K. Fugami, M. Endo, M. Kameyama, M. Kosugi, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1685-1688.
- [109] M. Endo, K. Fugami, T. Enokido, H. Sano, M. Kosugi, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1025-1027.
- [110] H.-J. Song, W.-T. Jiang, Q.-L. Zhou, M.-Y. Xu, B. Xiao, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9287-9291.
- [111] C. Fricke, A. Dahiya, W. B. Reid, F. Schoenebeck, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 9231-9236.

- [112] S. Schweizer, C. Tresse, P. Bissere, J. Lalevée, G. Evano, N. Blanchard, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1794-1797.
- [113] T. Matsuda, S. Kadowaki, Y. Yamaguchi, M. Murakami, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1056-1058.
- [114] H. Liang, Y.-X. Ji, R.-H. Wang, Z.-H. Zhang, B. Zhang, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2750-2754.
- [115] M. Itazaki, M. Kamitani, H. Nakazawa, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7854-7856.
- [116] T. Schwier, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5191-5194.
- [117] S. Kees, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1898-1901.
- [118] J. Teske, B. Plietker, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7148-7151.
- [119] J. Teske, B. Plietker, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2257-2260.
- [120] F. Kramm, J. Teske, F. Ullwer, W. Frey, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13335-13338.
- [121] R. Liang, T. Ma, S. Zhu, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4412-4415.
- [122] Z. Cao, H. Zhu, X. Meng, L. Tian, G. Chen, X. Sun, J. You, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 12401-12407.
- [123] J. Bah, J. Franzén, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1066-1072.
- [124] O. Mitsunobu, M. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 2380-2382.
- [125] F. Ullwer, „Untersuchungen zur Struktur-Aktivitätsbeziehung neuartiger Eisen-Hydrid-Katalysatoren“, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart, **2016**.
- [126] F. Ullwer, B. Plietker, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [127] a) A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7158-7161; b) T. P. Blaisdell, T. C. Caya, L. Zhang, A. Sanz-Marco, J. P. Morcken, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9264-9267.
- [128] M. Wegmann, T. Back, *Synthesis* **2017**, *49*, 209-217.
- [129] R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc., Trans.* **1915**, *107*, 1080-1106.
- [130] a) J. E. M. N. Klein, G. Knizia, B. Miehlich, J. Kästner, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7254-7257; b) G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5518-5522.

- [131] a) P. Haberfield, J. Friedman, M. F. Pinkston, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 71-75; b) M. J. Blandamer, J. Burgess, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 93-121.
- [132] R. L. Keiter, E. A. Keiter, K. H. Hecker, C. A. Boecker, *Organometallics* **1988**, *7*, 2466-2469.
- [133] G. M. Lang, D. Skaper, T. Shima, M. Otto, L. Wang, J. A. Gladysz, *Aust. J. Chem.* **2015**, *68*, 1342-1351.
- [134] P. Kundel, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *339*, 297-307.
- [135] a) K. Tamao, T. Kakui, M. Akita, T. Iwahara, R. Kanatani, J. Yoshida, M. Kumada, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 983-990; b) K. Tamao, N. Ishida, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2120-2122; c) I. Fleming, R. Henning, H. Plaut, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 29-31.
- [136] a) Y. Hanataka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918-920; b) S. E. Denmark, C. S. Regens, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1486-1499.
- [137] a) I. Ojima, R. J. Donovan, W. R. Shay, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6580-6582; b) I. Ojima, A. T. Vu, S.-Y. Lee, J. V. McCullagh, A. C. Moralee, M. Fujiwara, T. H. Hoang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9164-9174; c) K. H. Park, S. Y. Kim, S. U. Son, Y. K. Chung, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4341-4345; d) H. Chakrapani, C. Liu, R. A. Widenhoefer, *J. Org. Chem.* **2003**, *5*, 157-159; e) B.-M. Fan, J.-H. Xie, S. Li, L.-X. Wang, Q.-L. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1275-1277.
- [138] a) G. A. Molander, W. H. Retsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8817-8825; b) G. A. Molander, W. H. Retsch, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5507-5516; c) G. A. Molander, C. P. Corrette, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9697-9703.
- [139] T. Xi, Z. Lu, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 8858-8866.
- [140] K. H. Park, I. G. Jung, S. Y. Kim, Y. K. Chung, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4967-4970.
- [141] M. Takachi, N. Chatani, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5132-5134.
- [142] M. Gerdin, S. K. Nadakudity, C. Worch, C. Moberg, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2559-2570.
- [143] M. Holzwarth, A. Dieskau, M. Tabassam, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7251-7255.
- [144] S. M. Smith, M. Uteuliyev, J. M. Takacs, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7812-7814.

- [145] J. Moon, M. Jeong, H. Nam, J. Ju, J. H. Moon, H. M. Jung, S. Lee, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 945-948.
- [146] Z. Lei, H. Liu, M. Cai, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *852*, 54-63.
- [147] J. M. Hammann, F. H. Lutter, D. Haas, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1082-1086.
- [148] C. Xu, W. Du, Y. Zeng, B. Dai, H. Guo, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 948-951.
- [149] J. Bucher, T. Wurm, K. S. Nalivela, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3854-3858.
- [150] N. Sakai, R. Komatsu, N. Uchida, R. Ikeda, T. Konakahara, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1300-1303.
- [151] O. Dumele, D. Wu, N. Trapp, N. Goroff, F. Diederich, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4722-4725.
- [152] R. J. Marshall, S. L. Griffin, C. Wilson, R. S. Forgan, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4870-4877.
- [153] M. Erdélyi, A. Gogoll, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4165-4169.
- [154] D. A. Offermann, J. E. McKendrick, J. J. P. Sejberg, B. Mo, M. D. Holdom, B. A. Helm, R. J. Leatherbarrow, A. J. Beavil, B. J. Sutton, A. C. Spivey, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3197-3214.
- [155] T. H. Jespen, J. L. Kristensen, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9423-9426.
- [156] V. A. Rassadin, V. P. Boyarskiy, V. Y. Kukushkin, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3502-3505.
- [157] S. Handa, J. C. Fennewald, B. H. Lipshutz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3432-3435.
- [158] S. Liu, X. Chen, Y. Hu, L. Yuan, S. Chen, P. Wu, W. Wang, S. Zhang, W. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 553-560.
- [159] A. Rosiak, W. Frey, J. Christoffers, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4044-4054.
- [160] M.-I. Picher, B. Plietker, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 340-344.
- [161] Y.-S. Feng, C.-Q. Xie, W.-L. Qiao, H.-J. Xu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 936-939.
- [162] Y. Park, I. Jeon, S. Shin, J. Min, P. H. Lee, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10209-10220.
- [163] Y.-S. Feng, C.-Q. Xie, W.-L. Qiao, H.-J. Xu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 936-939.

- [164] Y. Liu, L. Hu, H. Chen, H. Du, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3495-3501.
- [165] C.-C. Tai, M.-S. Yu, Y.-L. Chen, W.-H. Chuang, T.-H. Lin, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4344-4346.
- [166] C. J. Martin, B. Gil, S. D. Perera, S. M. Draper, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3491-3499.
- [167] J. Heppekausen, R. Stade, A. Kondoh, G. Seidel, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10281-10299.
- [168] C. Yi, R. Hua, H. Zeng, Q. Huang, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1738-1742.
- [169] R. Liu, L. Giordano, A. Tenaglia, *Chem. Asian. J.* **2017**, *12*, 2245-2257.
- [170] A. Błaszczuk, M. Chadim, C. von Hänisch, M. Mayor, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3809-3825.
- [171] J. Oliver-Meseguer, A. Doménech-Carbó, M. Boronat, A. Leyva-Pérez, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6435-6439.
- [172] Y. Zhao, Q. Song, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13272-13274.
- [173] K. D. Jones, D. J. Power, D. Bierer, K. M. Gericke, S. G. Stewart, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 208-211.
- [174] H. Huang, H. Jiang, K. Chen, H. Liu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9061-9064.
- [175] A. Sagadevan, K. C. Hwang, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3421-3427.
- [176] A. C. Götzinger, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 3498-3500.
- [177] S. Vercruyssen, L. Cornelissen, F. Nahra, L. Collard, O. Riant, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1834-1838.
- [178] I. Fleming, R. Chandrashekar, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1504-1510.
- [179] R.-Y. Zhu, J. He, X.-C. Wang, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13194-13197.
- [180] D. J. Wardrop, J. P. Komenda, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1548-1551.
- [181] Y. Kawasaki, Y. Ishikawa, K. Igawa, K. Tomooka, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20712-20715.
- [182] J. A. Johnson, B. M. Petersen, A. Kormos, E. Echevarría, Y.-S. Chen, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10293-10298.

- [183] L. García, J. Sendra, N. Miralles, E. Reyes, J. J. Carbj, J. L. Vicario, E. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14059-14063.
- [184] H. R. Kim, J. Yun, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2943-2945.
- [185] A. Bismuto, S. P. Thomas, M. J. Cowley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15356-15359.
- [186] M. Fleige, J. Möbius, T. vom Stein, F. Glorius, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10830-10833.
- [187] J. Guo, B. Cheng, X. Shen, Z. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15316-15319.
- [188] S. Xu, C.-T. Lee, H. Rao, E. Negishi, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2981-2987.
- [189] W. Yuan, S. Ma, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 7266-7268.
- [190] Y. Su, X. Sun, G. Wu, N. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9808-9812.
- [191] N. Y. Phani Kumar, A. Bechtoldt, K. Raghuvanshi, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6929-6932.
- [192] L. Ackermann, A. R. Kapdi, S. Fenner, C. Kornhaaß, C. Schulzke, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2965-2971.
- [193] P. J. Kropp, S. D. Crawford, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3102-3112.
- [194] T. Schabel, C. Belger, B. Plietker, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2858-2861.
- [195] H. F. Bettinger, M. Filthaus, H. Bornemann, I. M. Ooppel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4744-4747.
- [196] R. K. Everett, J. P. Wolfe, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2926-2929.
- [197] M. Yan, T. Jin, Y. Ishikawa, T. Minato, T. Fujita, L.-Y. Chen, M. Bao, N. Asao, M.-W. Chen, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17536-17542.
- [198] B. M. Trost, C. A. Kalnals, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2346-2349.
- [199] R. M. Williams, M. R. Sabol, H.-d. Kim, A. Kwast, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6621-6633.
- [200] K. Belyk, M. J. Rozema, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4070-4074.
- [201] P. Steib, B. Breit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6572-6576.

- [202] S. Aoyagi, T. C. Wang, C. Kibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11393-11409.
- [203] C. M. Le, P. J. C. Menzies, D. A. Petrone, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 254-257.
- [204] T. Nomura, S. Yokoshima, T. Fukuyama, *Organic Letters* **2018**, *20*, 119-121.
- [205] T. Morimoto, K. Fuji, K. Tsutsumi, K. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3806-3807.
- [206] H. W. Lee, L. N. Lee, A. S. C. Chan, F. Y. Kwong, *Chem. Eur. J.* **2008**, 3403-3406.
- [207] G. Blay, I. Fernández, A. Marco-Aleixandre, J. R. Pedro, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6674-6677.
- [208] J. Ying, H. Wang, X. Qi, J.-B. Peng, X.-F. Wu, *Organometallics* **2018**, *37*, 2837-2841.
- [209] T. Koshikawa, M. Satoh, K. Masutomi, Y. Shibata, K. Tanaka, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 1488-1492.
- [210] F. Inagaki, S. Hira, C. Mukai, *Synlett* **2017**, *28*, 2143-2146.
- [211] K. M. Mennie, S. M. Banik, E. C. Reichert, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4797-4802.
- [212] Y. Ashikari, T. Nokami, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11840-11843.
- [213] 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.
- [214] J. A. Souto, D. Zian, K. Muñiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7242-7245.
- [215] A. Horn, U. Kazmaier, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4595-4599.
- [216] A. Garzan, A. Jaganathan, N. S. Marzijarani, R. Yousefi, D. C. Whitehead, J. E. Jackson, B. Borhan, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9015-9021.
- [217] H. Sommer, J. Y. Hamilton, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6161-6165.
- [218] F. Cadoret, G. A. Molander, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2199-2202.
- [219] Ò. Torres, A. Roglans, A. Pla-Quintana, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3512-3516.
- [220] B. Schmidt, F. Wolf, H. Brunner, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2972-2982.

- [221] H. Teller, M. Corbet, L. Mantilli, G. Gopakumar, R. Goddard, W. Thiel, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15331-15342.
- [222] A. Lin, Z.-W. Zhang, J. Yang, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 386-389.
- [223] S. Ikeda, R. Sanuki, H. Miyachi, H. Miyashita, M. Taniguchi, K. Odashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10331-10338.
- [224] C. Nieto-Oberhuber, S. López, M. P. Muñoz, E. Jiménez-Núñez, E. Buñuel, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1694-1702.
- [225] D.-H. Zhang, Y. Wei, M. Shi, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7026-7029.
- [226] I. Hatial, J. Das, A. K. Ghosh, A. Basak, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 6017-6024.
- [227] M. Chen, Y. Weng, M. Guo, H. Zhang, A. Lei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2279-2282.
- [228] H. Park, E.-H. Kang, L. Müller, T.-L. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2244-2251.
- [229] X. Liu, Y. Wang, J. Zhou, Y. Yu, H. Cao, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 2406-2414.
- [230] A. Hosseini, D. Seidel, A. Miska, P. R. Schreiner, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2808-2811.
- [231] P. Q. Le, J. A. May, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12219-12222.
- [232] D. L. Boger, C. M. Tarby, P. L. Myers, L. H. Caporale, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2109-2110.
- [233] W.-Z. Zhang, W.-J. Li, X. Zhang, H. Zhou, X.-B. Lu, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4748-4751.
- [234] T. Kobayashi, Y. Koga, K. Narasaka, *J. Orgmet. Chem.* **2001**, *624*, 73-87.
- [235] K. Miura, H. Saito, N. Fujisawa, A. Hosomi, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8119-8122.
- [236] J. Tan, T. Zheng, K. Xu, C. Liu, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 4946-4950.

15 Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Fabian Rami
Geburtsdatum: 04. Dezember 1989 in Backnang
Geschlecht: männlich
Familienstatus: ledig

Ausbildung

Jan. 2016 – Juni 2020 **Promotion**, Universität Stuttgart, Institut für Organische Chemie in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Bernd Plietker*, Thema: „*Entwicklung eisenkatalysierter Borylierungsreaktionen*“

Nov. 2019 – Feb. 2020 **Forschungsaufenthalt** in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Dennis G. Hall* an der University of Alberta, AB, Canada.

Sep. 2015 **Studienabschluss M. Sc. Chemie** nach 4 Semestern

Apr. – Sep. 2015 **Masterarbeit**, Universität Stuttgart, Institut für Organische Chemie in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Bernd Plietker*, Thema: „*Entwicklung Fe-katalysierter Reduktionen*“

Okt. 2013 – Sep. 2015 **Masterstudium** im Fachbereich Chemie der Universität Stuttgart

Sep. 2013 **Studienabschluss B. Sc. Chemie** nach 6 Semestern

Apr. – Juli 2013 **Bachelorarbeit**, Universität Stuttgart, Institut für Organische Chemie in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Bernd Plietker*, Thema: „*Studien zur Totalsynthese von Macrospheliden*“

Okt. 2010 – Sep. 2013 **Bachelorstudium** im Fachbereich Chemie der Universität Stuttgart

Juli 2009 – März 2010 **Zivildienst** am Landratsamt Rems-Murr-Kreis

2000 – 2009 **Allgemeine Hochschulreife** am Limes-Gymnasium in Welzheim

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich, *Fabian Rami*, versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Entwicklung eisenkatalysierter Borylierungsreaktionen“

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

Stuttgart, den