

Fe-katalysierte Cycloisomerisierungsreaktionen

– Teil I –

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

vorgelegt von

Johannes Maximilian Wolfgang Teske

geboren am 20.10.1989 in Bonn

Hauptberichter: Prof. Dr. Bernd Plietker

Mitberichter: Prof. Dr. René Peters

Tag der mündlichen Prüfung: 11.06.2018

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

2018

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Fe-katalysierte Cycloisomerisierungsreaktionen“

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

Name: Johannes Maximilian Wolfgang Teske

Unterschrift:

Datum:

Die folgende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Prof. Dr. Bernd Plietker am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart im Zeitraum von November 2014 bis Januar 2018.

Einige Auszüge der vorliegenden Dissertation sind bereits veröffentlicht und werden in Teilen wiedergegeben.

- 1) „*A Redox-Neutral Fe-Catalyzed Cycloisomerization of Enyne Acetates*”
J. Teske, B. Plietker, *ACS Catal.* **2016**, 6, 7148 – 7151.
- 2) „*Fe-Catalyzed Cycloisomerizations*”
J. Teske, B. Plietker, *Isr. J. Chem.* **2017**, 57, 1082 – 1089.
- 3) „*A Redox-Neutral Fe-Catalyzed Cycloisomerization*”
J. Teske, B. Plietker, *Summer School on Catalysis and Organometallic Synthesis*, Würzburg, **2017**, Poster und Appetizer Talk
- 4) „*Iron-Catalyzed Cycloisomerisations*”
J. Teske, *21. Tag der Organischen Chemie Universität Stuttgart (TOCUS)*, Stuttgart, **2017**, Vortrag
- 5) „*Fe-Catalyzed Cycloisomerization of Aryl Allenyl Ketones: Access to 3-Arylideneindan-1-ones*”
J. Teske, B. Plietker, *Org. Lett.* Manuskript zur Veröffentlichung akzeptiert, DOI: 10.1021/acs.orglett.8b00612

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich *Herrn Prof. Dr. Bernd Plietker* für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die interessante und herausfordernde Themenstellung, die fortwährende Unterstützung, die exzellenten Arbeitsbedingungen und die zahlreichen fachlichen Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, herzlich danken.

Des Weiteren danke ich *Herrn Prof. Dr. René Peters* für die freundliche Übernahme des Koreferats und *Herrn Prof. Dr. Michael Buchmeiser* für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bei allen ehemaligen und aktuellen Kollegen des Arbeitskreises möchte ich mich für das gute Arbeitsklima, die interessanten Gespräche, das in Kaffeepausen gesammelte, fachfremde „Wissen“ und zahlreichen Aktivitäten außerhalb des normalen Laboralltages bedanken.

Im Besonderen möchte ich meinen Laborpartnern *Che-Hung Lin* und *Frederik Kramm* für die entspannte Laboratmosphäre und die passende musikalische Untermalung derselben danken.

Frederik Kramm und *Franziska Ullwer* sei für die weitere Bearbeitung des Themengebietes herzlich gedankt.

Bei *Frederik Kramm*, *Franziska Ullwer* und *Annika Röske* möchte ich mich für die sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit herzlich bedanken.

Meinen Bachelorstudenten *Christian Weinmann* und *Daniel Auweiler* sowie meinen Forschungspraktikanten *Robert Klenk* und *Marina Fuhrer* danke ich für die tatkräftige Unterstützung im Labor.

Den Mitarbeitern der Analytikabteilung namentlich *Frau Twiehaus-Heynhold*, *Herr Wegner*, *Herr Trinkner* und *Herrn Dr. Kramer* danke ich für Aufnahme zahlloser NMR und Massenspektren. Im Besonderen danke ich *Herrn Dr. Wolfgang Frey* für die Aufnahme und Auswertung der Röntgenstrukturen. Zudem danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie, die durch ihre Arbeit im Hintergrund das reibungslose Ablaufen der Promotion ermöglicht haben.

Letztlich möchte ich mich bei meiner *Familie* für die Unterstützung, das Ermöglichen des Studiums und der Promotion, sowie von ganzem Herzen bei *Sabine* für die praktisch endlose Geduld, die Unterstützung in allen Lagen und die schöne, gemeinsam verbrachte Zeit bedanken.

Meiner Familie und Sabine

„When an ordinary man attains knowledge, he is a sage; when a sage attains understanding, he is an ordinary man.”

Zen saying

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	V
Abstract (deutsch).....	IX
Abstract (englisch).....	XI

Theoretischer Teil

1 Einleitung	2
1.1 Cycloisomerisierungen	2
1.2 Pd(II)-, Ru(II)- und Rh(I)-katalysierte Cycloisomerisierungen	3
1.3 Au(I)-katalysierte Cycloisomerisierungen.....	6
1.4 Fe-katalysierte Cycloisomerisierungen.....	8
2 Problemstellung	13
3 Darstellung von Eisen-Komplexen.....	14
3.1 Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{X}]$	14
3.2 Darstellung von (Cyclopentadienon)eisen(dicarbonyl)(nitril)-Komplexen	20
3.3 Darstellung von $(\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)$	22
3.4 Darstellung von $(\text{PDI})\text{Fe}(\text{Br})_2$	23
3.5 Zusammenfassung	24
4 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern	25
4.1 Bildung von Allenylpyrrolidinen und -tetrahydrofuranen	25
4.1.1 Vorarbeiten.....	25
4.1.2 Untersuchung verschiedener Katalysatoren	26
4.1.3 Darstellung von Eninestern	32
4.1.4 Untersuchung des Substratspektrums.....	45
4.1.5 Zusammenfassung.....	54
4.2 Bildung von 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylestern.....	55
4.2.1 Erste Überlegungen und Initialergebnisse.....	55
4.2.2 Synthese von Eninestern	57
4.2.3 Optimierung der Reaktionsparameter	58
4.2.4 Untersuchung des Substratspektrums.....	61
4.2.5 Zusammenfassung.....	63

Inhaltsverzeichnis

4.3	Mechanistische Studien zur eisenkatalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern.....	64
4.3.1	Grundlagen aus der Au-Katalyse	64
4.3.2	Untersuchung des „eisernen Karussell“	66
4.3.3	Untersuchung der Wanderung des Esters.....	69
4.3.4	Transfer von Stereoinformation	71
4.4	Vorgeschlagener Mechanismus	74
4.4.1	Mechanismus über eine 1,2-Oxyferrierung	74
4.4.2	Mechanismus über eine 1,3-Oxyferrierung	75
4.5	Eisenkatalysierte decarboxylierende Cyclisierung von Enincarbonaten.....	77
4.5.1	Erste Überlegungen und Initialergebnis	77
4.5.2	Synthese von Enincarbonaten	78
4.5.3	Optimierung der Reaktionsparameter	80
4.5.4	Cyclisierung des tertiären Enincarbonates 287	82
4.6	Zusammenfassung	83
5	Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen	85
5.1	Erste Überlegungen und Initialergebnisse	85
5.2	Darstellung von Aryllallenylketonen	88
5.3	Optimierung der Reaktionsparameter	97
5.4	Untersuchung des Substratspektrums	104
5.5	Thermische <i>Nazarov</i> -Cyclisierung	110
5.6	Mechanistische Studien zur eisenkatalysierten Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen	112
5.6.1	Kommunikation zwischen Keton und Aromat	112
5.6.2	Koordination des Katalysators	113
5.6.3	Kinetische Isotopeneffekte	120
5.6.4	<i>In-situ</i> IR Spektroskopie.....	123
5.7	Vorgeschlagener Mechanismus	125
5.8	Dehydratisierende Cyclisierung.....	126
5.9	Dimerisierung von Ketenimininen.....	129
5.10	Ringöffnende Isomerisierung von Alkynylcyclopropylacetaten.....	132
5.11	Zusammenfassung.....	133
6	Zusammenfassung	135

Experimenteller Teil

7	Allgemeine Angaben.....	142
7.1	Verwendete Geräte	142
7.2	Chromatographie	144
7.3	Reagenzien und Lösungsmittel	145
7.4	Arbeitstechnik.....	145
8	Darstellung von Eisen-Komplexen.....	146
8.1	Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{X}]$	146
8.2	Darstellung von (Cyclopentadienon)eisen(dicarbonyl)(nitril)-Komplexen	152
8.3	Darstellung von $(\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)$	155
8.4	Darstellung von $(\text{PDI})\text{Fe}(\text{Br})_2$	156
8.5	Darstellung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})][\text{NBu}_4] - \text{TBAFe}$	157
9	Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern	159
9.1	Bildung von Allenylpyrrolidinen und -tetrahydrofuranen	159
9.1.1	Untersuchung verschiedener Katalysatoren	159
9.1.2	Darstellung von Eninestern	161
9.1.3	Untersuchung des Substratspektrums.....	237
9.2	Bildung von 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylestern.....	261
9.2.1	Synthese von Eninestern	261
9.2.2	Optimierung der Reaktionsparameter	264
9.2.3	Untersuchung des Substratspektrums.....	265
9.3	Mechanistische Studien zur eisenkatalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern.....	270
9.3.1	Untersuchung des „eisernen Karussell“	270
9.3.2	Untersuchung der Wanderung des Esters.....	273
9.3.3	Transfer von Stereoinformation	274
9.4	Eisenkatalysierte decarboxylierende Cyclisierung von Enincarbonaten.....	279
9.4.1	Erste Überlegungen und Initialergebnis	279
9.4.2	Darstellung von Enincarbonaten	282
9.4.3	Cyclisierung des tertiären Enincarbonates 287	289
10	Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen	291
10.1	Darstellung von Aryllallenylketonen	291

Inhaltsverzeichnis

10.2	Optimierung der Reaktionsparameter	321
10.3	Untersuchung des Substratspektrums	321
10.4	Thermische <i>Nazarov</i> -Cyclisierung.....	338
10.5	Mechanistische Studien zur eisenkatalysierten Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen	339
10.6	Dehydratisierende Cyclisierung	362
10.7	Dimerisierung von Keteniminen	366
10.8	Ringöffnende Isomerisierung von Alkynylcyclopropylacetaten.....	367
11	Röntgenstrukturen	369
12	Literaturverzeichnis	392
13	Lebenslauf	402

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid
aq	wässrig(e/er)
Äq	Äquivalent
Ar	Aryl
atm.	physikalische Atmosphäre (Einheit)
[BArF] ⁻	Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
CCl ₄	Tetrachlormethan
C ₆ D ₆	deutertes Benzol
CD ₂ Cl ₂	deutertes Dichlormethan
CDCl ₃	deutertes Chloroform
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CH ₃ CN	Acetonitril
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
d	Tag(e)
1,2-DCE	1,2-Dichlorethan
δ	chemische Verschiebung
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DEAD	Azodicarbonsäurediethylester
demin.	demineralisiert
DIAD	Azodicarbonsäurediisopropylester
DIBAL-H	<i>Di</i> sobutylaluminiumhydrid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid

Abkürzungsverzeichnis

<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss (enantiomeric excess)
„ <i>Echavarrens Katalysator</i> “	(Acetoniril)[(2-Biphenyl)di ^t butylphosphin]gold(I)-hexafluoroantimonat
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
[Fe] ⁺	[Fe(CO)(NO)(PPh ₃) ₂] ⁺
gef.	gefunden
Gew%	Gewichtsprozent(e)
h	Stunde(n)
HBF ₄ ·OEt ₂	Tetrafluoroborsäure-Diethylether-Komplex
<i>hν</i>	Bestrahlung (üblicherweise mit UV-Licht)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (High Resolution Mass Spectrometry)
HWE-Reaktion	<i>Horner-Wadsworth-Emmons</i> -Reaktion
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>iso</i>
<i>I</i>	induktiver Effekt
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
<i>JohnPhos</i>	(2-Biphenyl)di ^t butylphosphin
kat.	katalytisch
Kat.	Katalysator
Konz.	Konzentration
LA	<i>Lewis</i> -Säure (<i>Lewis</i> -Acid)
LiAlH ₄	Lithiumaluminiumhydrid
2,6-Lutidin	2,6-Dimethylpyridin
m/z	Verhältnis von Masse und Ladung

Abkürzungsverzeichnis

<i>m</i>	<i>meta</i>
M	molar (Konzentration)
<i>M</i>	mesomerer Effekt
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
min.	Minute(n)
Ms	Methansulfonyl
MTBE	Methylbutylether
<i>n</i>	linear
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
NOE	Kern- <i>Overhauser</i> -Effekt (Nuclear <i>Overhauser</i> Effect)
<i>o</i>	<i>ortho</i>
[Ox]	Oxidation
OTf	Trifluormethansulfonyl
<i>p</i>	<i>para</i>
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PDI	Bis(imino)pyridin
Ph	Phenyl
Piv	Pivaloat
PPh ₃	Triphenylphosphan
ppm	parts per million
quant.	quantitativ
R	Rest
(<i>rac</i>)	racemisch
Red-Al	Natrium-bis(2-methoxyethoxy)-aluminiumhydrid
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
t	Zeit
<i>t</i>	tert(iär)
T	Temperatur
TBAFe	[Fe(CO) ₃ (NO)][NBu ₄]

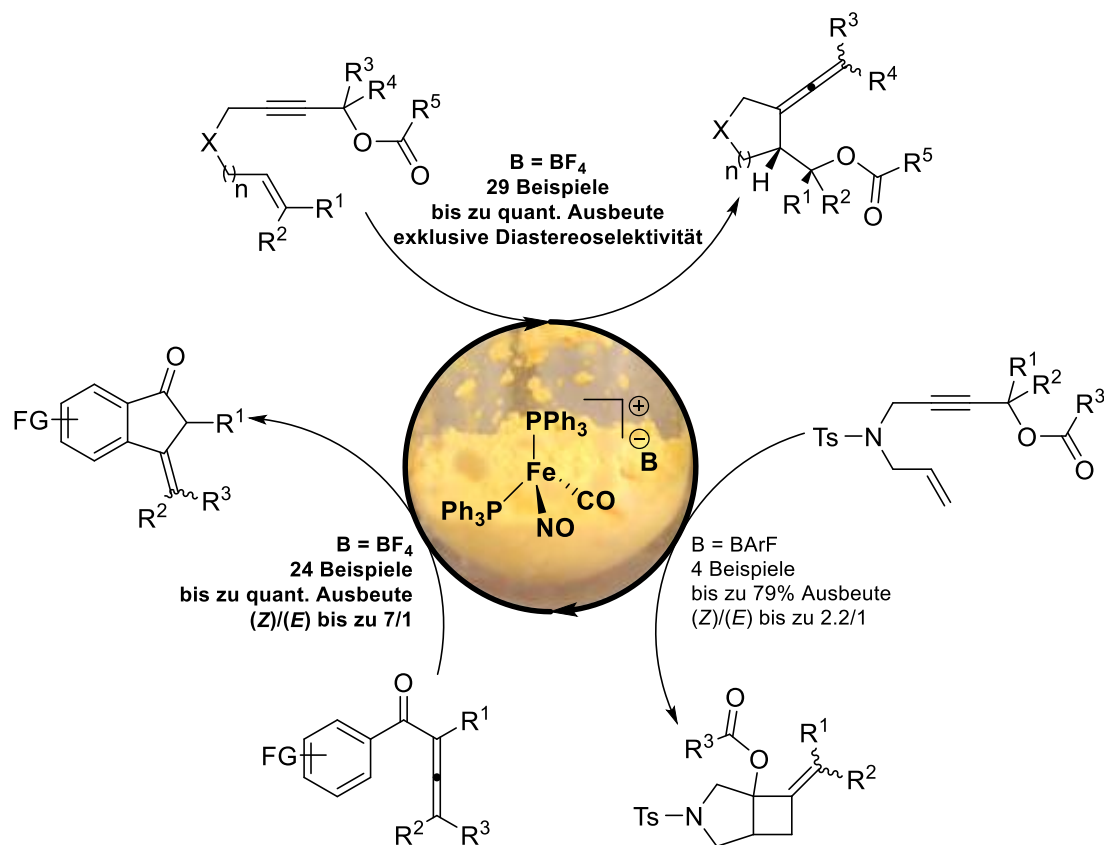
Abkürzungsverzeichnis

TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl/Tetramethylsilan
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl
ü. N.	über Nacht
z	Ladung

Abstract (deutsch)

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst verschiedene Eisenkomplexe dargestellt und ihre katalytische Aktivität in der, in meiner Masterarbeit gefundenen, eisenkatalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern evaluiert. Dabei bewies der erstmals durch *Roustan* beschriebene Eisen(0)nitrosylkomplex $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ sein Potential als äußerst selektiver und aktiver Katalysator dieser Transformation.

In der Folge konnten 29 Eninester in bis zu quantitativer Ausbeute und exklusiver Diastereoselektivität in ihre korrespondierenden Allenylpyrrolidine, -piperidine bzw. -tetrahydrofurane überführt werden, wodurch neben einer guten funktionellen Gruppentoleranz auch die breite Anwendbarkeit in der organischen Synthesechemie aufgezeigt wurde (Schema 1).



Schema 1: Im Rahmen dieser Arbeit entwickelte $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ katalysierte Cycloisomerisierungsreaktionen.

Die Variation des $[\text{BF}_4]^-$ -Gegenions des Katalysators zu $[\text{BArF}]^-$ ermöglichte die Cycloisomerisierung von Eninestern mit terminalem Olefin zu 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylestern. Die Praktikabilität des entwickelten Protokolls zum *in-situ* Austausch des Gegenions

wurde an vier Beispielen in guten Ausbeuten und akzeptablen (*Z*)/(*E*)-Selektivitäten veranschaulicht.

Mit Hilfe verschiedener Kontroll- und Markierungsexperimente konnte in Anlehnung an die Literatur für den Katalysecyclus der Cycloisomerisierung von Eninestern eine Dichotomie aus initialer 1,2- bzw. 1,3-Oxyferrierung des Alkins vorgeschlagen werden.

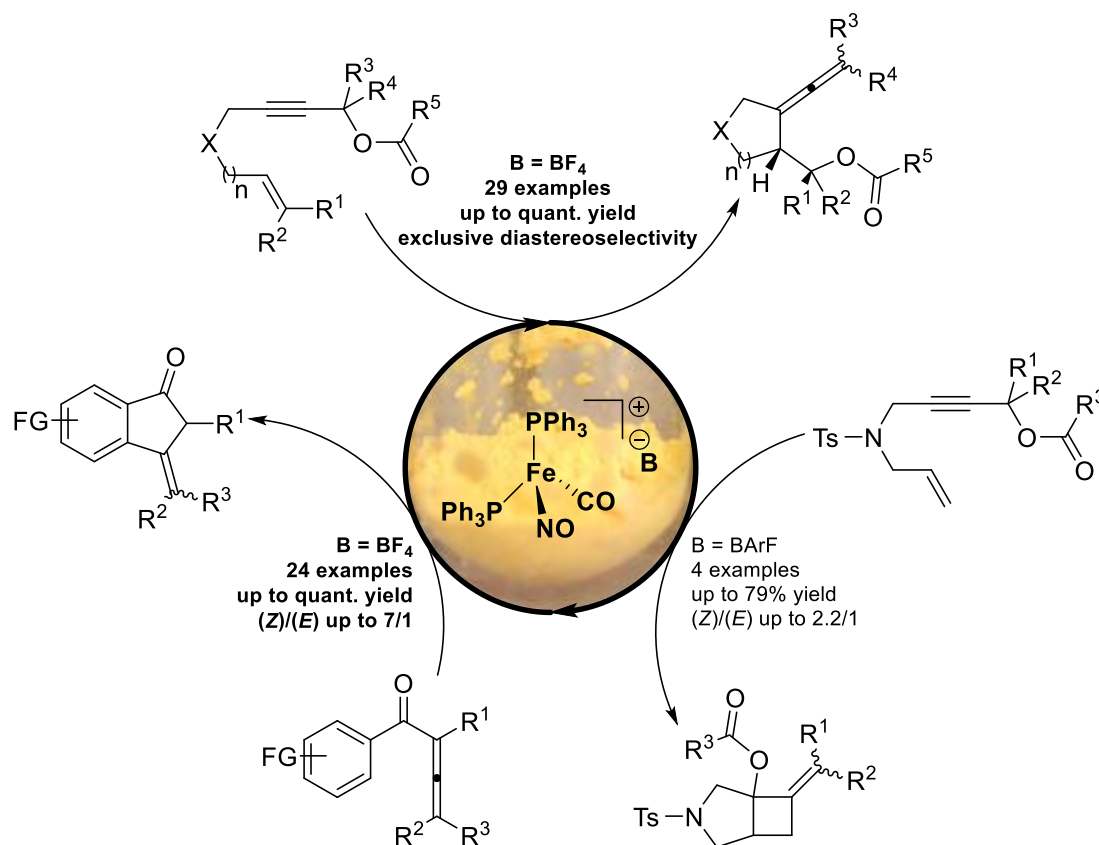
Im Anschluss konnte die entwickelte Methodik nach einigen Optimierungsarbeiten erfolgreich auf die Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen übertragen werden. Dabei wurden anstelle der sonst üblichen Furanderivate durch den Eisenkatalysator selektiv 3-Aryliden- bzw. 3-Alkylidenindan-1-one in bis zu quantitativen Ausbeuten ohne Umlagerung der exocyclischen Doppelbindung generiert. An 24 Beispielen konnte eine breite Anwendbarkeit und gute funktionelle Gruppentoleranz der entwickelten Cycloisomerisierung aufgezeigt werden.

Obwohl von einer Dichotomie des Katalysecyclus, bestehend aus initialer π - bzw. *O*-Koordination ausgegangen werden muss, konnte durch etliche mechanistische Studien eine klare Tendenz hin zum π -Koordinationsmechanismus der Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen aufgezeigt werden.

Abstract (english)

In the present work, various iron-complexes were synthesized and their catalytic activity in the iron-catalyzed cycloisomerization of enyneesters, a reaction that was found in my Master thesis, was evaluated. Through this the iron(0)-nitrosyl-complex $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$, which was first described by *Roustan*, highlighted its potential as a very selective and active catalyst for this transformation.

Subsequently, by converting 29 enyneesters to their corresponding allenylpyrrolidines, -piperidines and -tetrahydrofuranes in up to quantitative yields and exclusive diastereoselectivities, a good functional group tolerance as well as the broad applicability in organic synthesis could be underscored (Schema 2).



Schema 2: $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ catalyzed cycloisomerizations developed in the present work.

By means of variation of the catalysts $[\text{BF}_4]^-$ counterion to $[\text{BArF}]^-$ a cycloisomerization of enyneesters bearing a terminal olefin to give 3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylesters was achieved. The practicability of the developed protocol for the *in-situ* counterion exchange was displayed transforming four substrates in good yields and acceptable (Z)/(E)-selectivities.

Via various control- and labeling-experiments and in accordance to the literature a dichotomy of 1,2- and 1,3-oxyferration of the alkyne respectively was proposed as the initial steps of the catalytic cycle for the iron-catalyzed cycloisomerization of enynesters.

After some optimizations the developed methodology could be adapted to the cycloisomerization of aryl allenyl ketones. Instead of the expected furan-derivates the iron-catalyst selectively generated 3-arylidene- and 3-alkylidenindan-1-ones in up to quantitative yields without observing a rearrangement of the exocyclic double bond. By employing 24 aryl allenyl ketones a good functional group tolerance as well as the broad applicability of the developed cycloisomerization could be demonstrated.

Although a dichotomy of initial π - and *O*-coordination must be assumed for the catalytic cycle of the iron-catalyzed cycloisomerization of aryl allenyl ketones, several mechanistic investigations revealed a clear tendency towards the π -coordination mechanism.

I. Theoretischer Teil

1 Einleitung

1.1 Cycloisomerisierungen

Der Reaktionstyp der Cycloisomerisierung ist eine durch intramolekulare Verschiebung von Elektronendichte induzierte Umlagerung von polyungesättigten, organischen Verbindungen **I** unter Ausbildung eines neuen Ringsystems **II** (Schema 3).^[1]



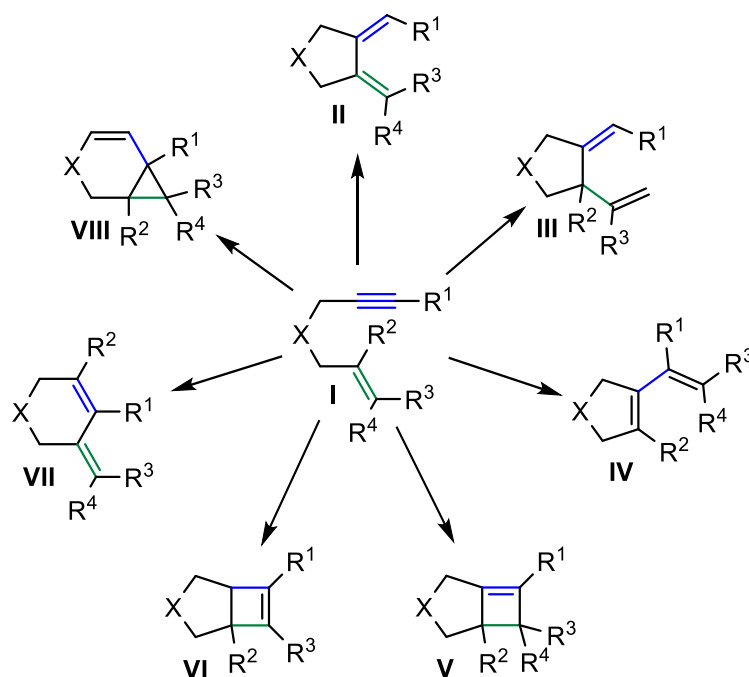
Schema 3: Cycloisomerisierungs-Reaktionen.

Mithilfe dieser Reaktion werden verschiedene Herausforderungen an eine moderne organische Synthesechemie erfolgreich adressiert:

- Die bei der Cycloisomerisierung gebildeten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen fungieren als Rückgrat fast jedes organischen Moleküls, weshalb deren selektive Synthese als Schlüsselschritt der organischen Chemie betrachtet wird.^[2]
- Der definierte Aufbau von Ringsystemen, wie sie in zahlreichen organischen Funktionsmaterialien vorhanden sind, ist zentrales Element vieler präparativer Synthesen und kann durch eine Cycloisomerisierung erfolgreich realisiert werden.^[3]
- Im Rahmen der Zielsetzung nachhaltiger Chemie im 21. Jahrhundert formulierten *Anastas* und *Warner* die zwölf Prinzipien der Grünen Chemie.^[4] Ein zentrales Element stellt die von *Trost*^[5] beschriebene Atomökonomie dar. Da bei Isomerisierungen alle Atome des Ausgangsmaterials auch im gebildeten Produkt enthalten sind und keine Abfallprodukte gebildet werden, ist auch die Cycloisomerisierung eine erstrebenswerte, voll atomökonomische Reaktion.
- Durch Verwendung von Katalysatoren können die harschen Reaktionsbedingungen, die normalerweise für Cycloisomerisierungen benötigt werden, umgangen und damit auch komplexere, polyfunktionale Substrate erfolgreich umgesetzt werden.

Zusammengefasst ermöglichen Cycloisomerisierungen auf eine nachhaltige Weise die Generierung hoher molekularer Komplexität aus gut zugänglichen, acyclischen Ausgangsmaterialien.

Unter den bislang beschriebenen Substraten zeichnen sich besonders Enine **I** aus, da aus diesen, durch Verwendung verschiedener Katalysatoren und Reaktionsbedingungen, eine Vielzahl unterschiedlicher (Hetero)Cyclen **II** - **VIII** zugänglich gemacht werden können (Schema 4).^[6-10]



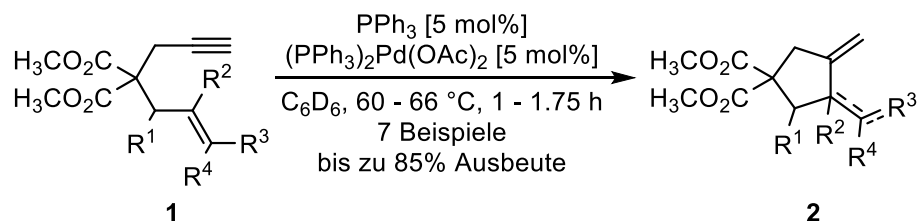
Schema 4: Enine **I** in Cycloisomerisierungen.

Durch die Präsenz von sowohl Dreifach- als auch Doppelbindungen ist zudem mittels elektronischer Differenzierung eine eindeutige Regioselektivitätslenkung der Isomerisierungsreaktion möglich.

Neben der Möglichkeit einer enantioselektiven Durchführung der Reaktion unter Verwendung chiraler Liganden^[1,3,11] führt im besonderen Maße die meist hohe funktionelle Gruppentoleranz und einfache Funktionalisierbarkeit der gebildeten (Hetero)Cyclen zur häufigen Anwendung der Cycloisomerisierung als Schlüsselschritt in Naturstoffsynthesen.^[8,12]

1.2 Pd(II)-, Ru(II)- und Rh(I)-katalysierte Cycloisomerisierungen

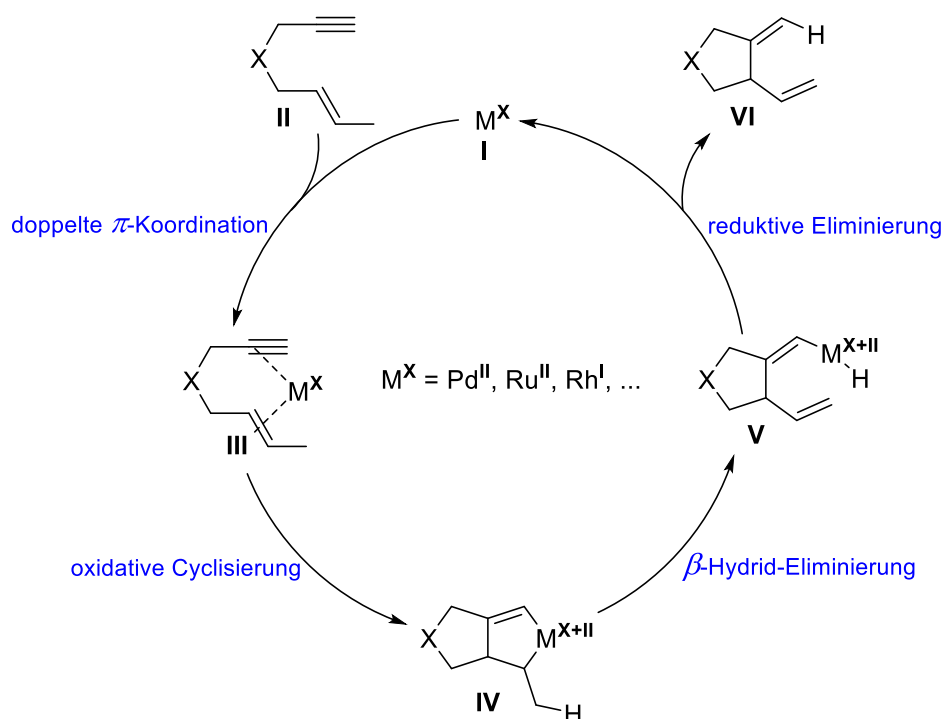
Aufbauend auf den Pionierarbeiten von *Oppolzer*^[13] zur intramolekularen *Alder-En*-Reaktion von Dienen berichtete *Trost*^[14] im Jahre 1985 erstmals eine palladiumkatalysierte Cycloisomerisierung von Eninen **1** (Schema 5).



Schema 5: Pd-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen **1** nach *Trost*.^[14]

Die *Alder-En*-artige Cycloisomerisierung wurde als Nebenreaktion bei der Synthese der Enine **1** durch eine *Tsuji-Trost*-Allylierung^[15] gefunden und konnte an sieben Beispielen in bis zu sehr guten Ausbeuten veranschaulicht werden.

Zahlreiche mechanistische Studien wurden durchgeführt und haben zum in Schema 6 dargestellten, allgemein anerkannten Katalysecyclus der Cycloisomerisierung von Eninen durch Metallkatalysatoren beigetragen.^[16]



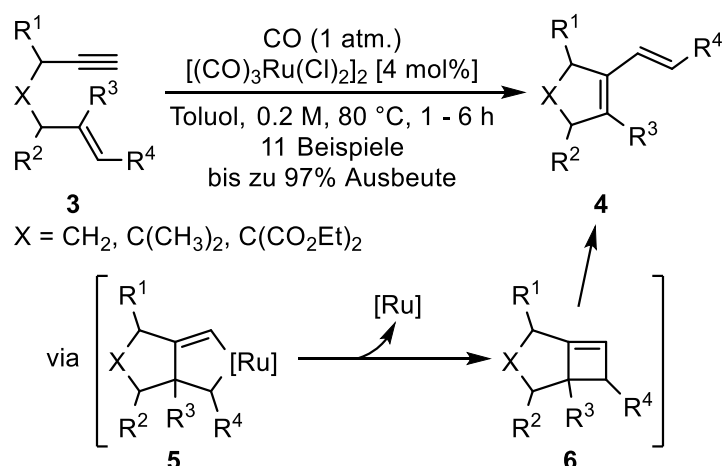
Schema 6: Mechanismus von Pd(II)-/Ru(II)-/Rh(I)-katalysierten Cycloisomerisierungen von Eninen **II**.

Dabei komplexiert zunächst der Metallkatalysator **I** das Alkin und Olefin des Enins **II** unter Ausbildung des doppelten π -Komplexes **III** (Schema 6). Durch die anschließende oxidative Cyclisierung wird das Metallacyclopenten **IV** gebildet, welches über eine β -Hydrideliminierung das Vinylmetallhydrid **V** generiert. Mittels einer reduktiven

Eliminierung wird das Produkt **VI** freigesetzt, der Katalysator **I** regeneriert und somit der Katalysezyklus geschlossen.

Es ist jedoch anzumerken, dass weitere mechanistische Szenarien zur Cycloisomerisierung von Eninen wie etwa eine initiale Hydrometallierung des Alkins bei Verwendung von Metallhydriden als Katalysatoren oder die Ausbildung eines π -Allyl-Komplexes mit dem Olefin bei gegebenem Substitutionsmuster des Olefins existieren.^[6]

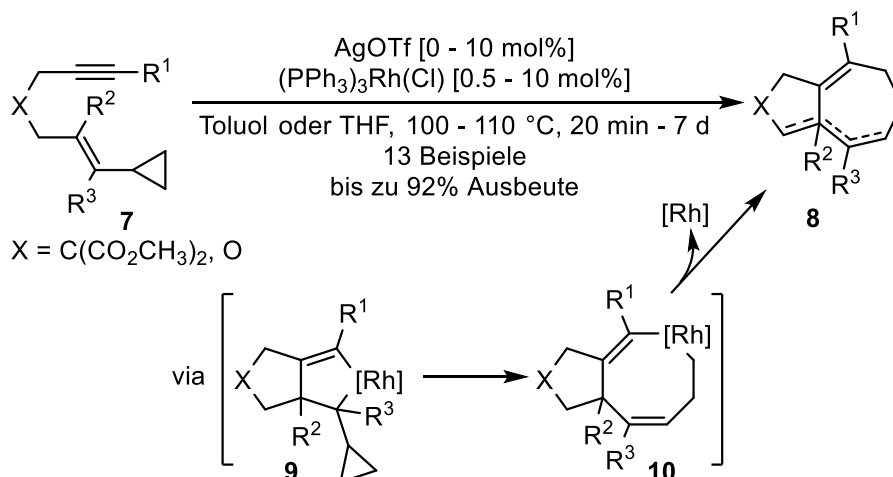
In der Folge konnten weitere Edelmetalle als Katalysatoren für Cycloisomerisierungen von Eninen identifiziert werden. Besonders den Arbeiten von *Murai*^[17] und *Trost*^[18] ist die erfolgreiche Etablierung verschiedener Rutheniumkomplexe^[19] zu verdanken. Bei deren erstmaliger Anwendung durch *Murai*^[17] wurden jedoch unerwartet Vinylcyclopentene **4** gebildet, die an die von *Trost*^[20] beschriebene Pd-katalysierte Eninmetathese erinnerten (Schema 7).



Schema 7: Ru-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen **3** nach *Murai*.^[17]

Als mögliche mechanistische Erklärung wurde argumentiert, dass das gebildete Ruthenacyclopenten **5** statt einer β -Hydrideliminierung eine reduktive Eliminierung zum Cyclobuten **6** eingeht, welches unter Cycloreversion die benötigte Gerüstumlagerung vollzieht.

Nachdem bereits *Grigg*^[21] unter Verwendung des „*Wilkinson Katalysators*“^[22] (PPh₃)₃Rh(Cl) erstmals eine Rh-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen beschrieb, konnte *Wender*^[23] durch die erste übergangsmetallkatalysierte [5+2] Cycloaddition das Portfolio der Cycloisomerisierungen von Eninen **7** entscheidend erweitern (Schema 8).



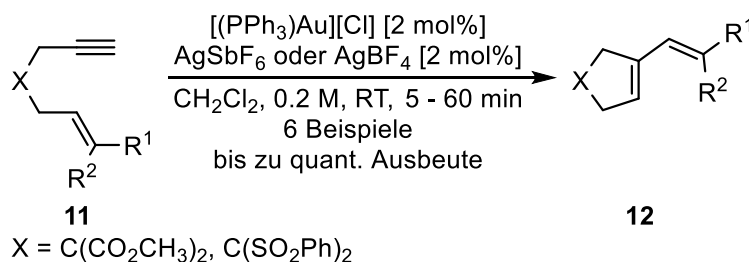
Schema 8: Rh-katalysierte Cycloisomerisierung von cyclopropylsubstituierten Eninen **7** nach Wender.^[23]

Dies gelang durch den Einsatz von cyclopropylsubstituierten Olefinen **7**, bei denen auf der Stufe des Rhodacyclopentens **9** unter Öffnung der Cyclopropylringe eine Ringerweiterung stattfindet. Das gebildete Rhodacyclooctadien **10** setzt anschließend durch reduktive Eliminierung das Produkt **8** frei und regeneriert den Katalysator.

1.3 Au(I)-katalysierte Cycloisomerisierungen

Zu Beginn des Jahrtausends wurde die hohe Aktivität und Selektivität verschiedener Goldverbindungen als Katalysatoren für Cycloisomerisierungsreaktionen erkannt, wodurch dieses Forschungsgebiet in der Folge einen enormen Zuwachs an Publikationen verzeichnete.^[8]

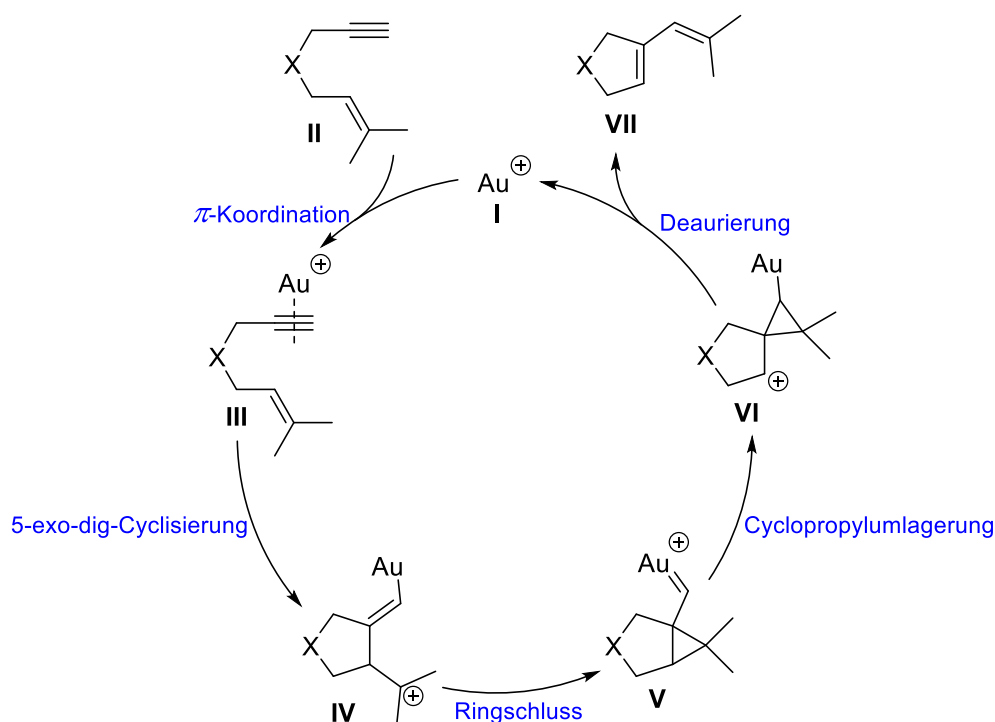
Nachdem *Hashmi*^[24] im Jahre 2000 unter Verwendung simpler Goldsalze eine Cycloisomerisierung von Allenylketonen zu Furanen berichtete, konnten bereits im Jahre 2004 die Gruppen von *Echavarren*,^[25] *Fürstner*,^[26] und *Toste*^[27] den Goldkomplex $[(\text{PPh}_3)\text{Au}]^+$ als Katalysator für Cycloisomerisierungen von Eninen **11** nutzen (Schema 9).



Schema 9: Au-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen **11** nach *Echavarren*.^[25]

Der hoch aktive Katalysator wurde dabei jeweils *in-situ* durch Zugabe von Silbersalzen mit mäßig koordinierenden Gegenionen unter Ausfällung von Silberchlorid generiert.

Obwohl die gebildeten Produkte **12** eine hohe strukturelle Ähnlichkeit mit den von Murai^[17] in der Ru-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninen erhaltenen Vinylcyclopenten aufweisen (Schema 7), muss der Mechanismus, der zu deren Bildung führt, grundlegend verschieden sein, da oxidative Additionen an Goldkomplexe^[28] nicht einfach zugänglich sind.^[7] Zudem induzieren die für Gold stark ausgeprägten relativistischen Effekte in Kombination mit einer bevorzugt bidentaten Koordination eine hohe π -Lewis-Acidität gegenüber den sterisch leicht zugänglichen Alkinen der Enine.^[29] Dies führte, unterstützt durch weitere mechanistische Untersuchungen, zur Formulierung des in Schema 10 dargestellten Katalysezyclus der Au(I)-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninen.^[10]



Schema 10: Mechanismus der Au-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninen **II**.

Dabei reagiert der Goldkatalysator **I** zunächst als π -Lewis-Säure mit dem Alkin des Enins **II** unter Ausbildung des π -Komplexes **III**, welcher durch eine 5-exo-dig-Cyclisierung die Vinylgoldspezies **IV** generiert. Ein durch die Goldcarbenbildung initiiertes Ringschluss bildet das Cyclopropan **V**, welches zur Alkylgoldspezies **VI** umlagert. Die anschließende Deaurierung setzt das Produkt **VII** frei, regeneriert den Katalysator **I** und schließt somit den Katalysezyclus.

Eine wichtige Entwicklung auf dem Gebiet der Cycloisomerisierungen gelang der Gruppe von *Echavarren*^[30] im Jahre 2006 durch die Synthese und Anwendung des Gold(I)-Komplexes **13** (Abbildung 1).

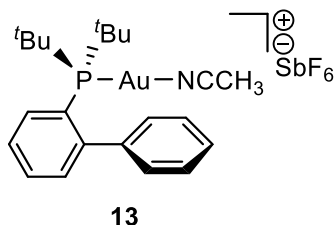


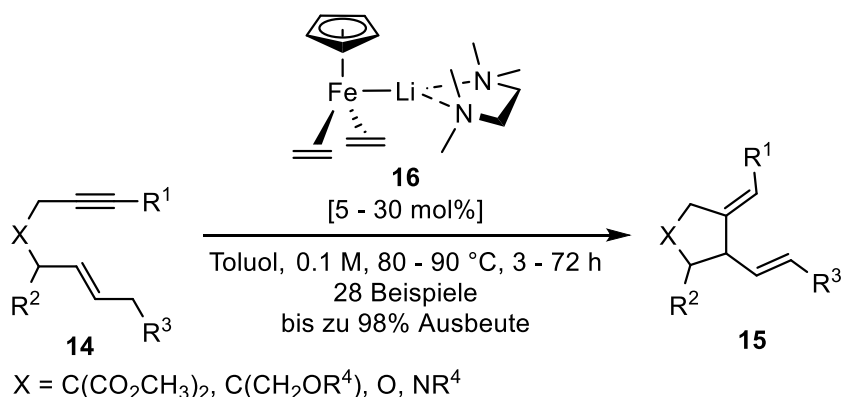
Abbildung 1: „*Echavarrens Katalysator*“ **13**.^[30]

Unter Verwendung des ursprünglich für *Buchwald-Hartwig*-artige Kupplungen^[31] entwickelten „*JohnPhos*“-Liganden^[32] konnte ein stabiler, jedoch gleichzeitig hoch aktiver Gold(I)-Komplex **13** gebildet werden. Sowohl dessen kommerzielle Verfügbarkeit als auch die Tatsache, dass keine weiteren zur Aktivierung dienenden Additive benötigt werden, führte zu einem rapiden Anstieg an Berichten zu goldkatalysierten (Cycloisomerisierungs)-Reaktionen.^[33]

1.4 Fe-katalysierte Cycloisomerisierungen

Wie bereits zuvor gezeigt, eignen sich besonders Edelmetallkomplexe als Katalysatoren für Cycloisomerisierungsreaktionen. Ihre Verwendung ist jedoch im Angesicht der voranschreitenden Ressourcenknappheit, ihrer hohen Preise und nicht zu unterschätzenden Toxizität nicht immer erstrebenswert.^[34] Das Ziel, biorelevante Metalle mit günstigen Liganden als nachhaltige Katalysatoren zu verwenden,^[35] konnte für Cycloisomerisierungen bislang nur in geringem Maße realisiert werden.^[36]

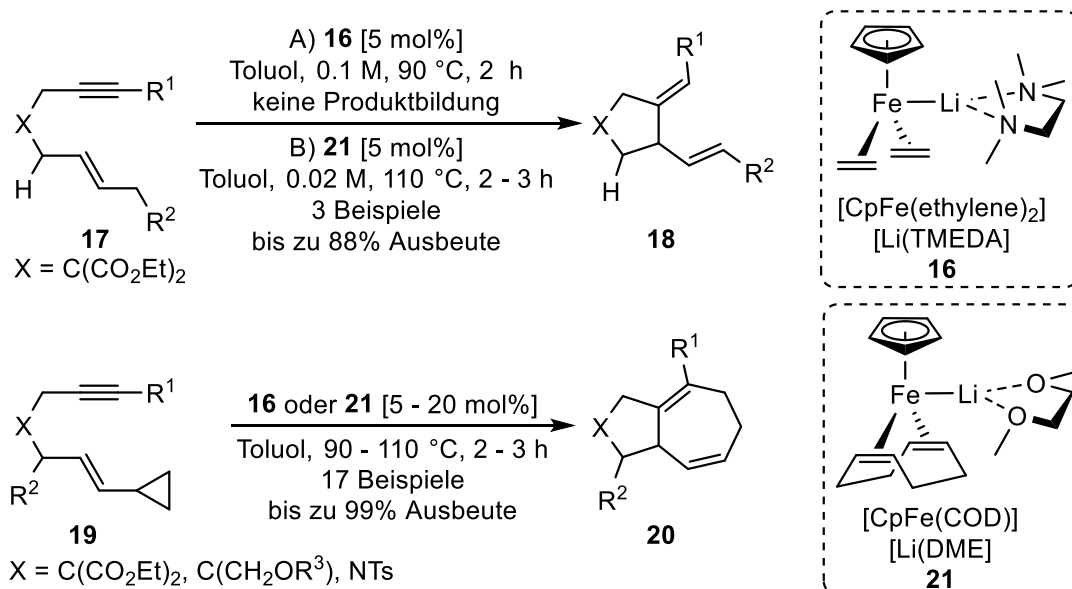
Obwohl bereits Ende der 1980er Jahre *Takacs*^[37] und *Tietze*^[38] eisenkatalysierte Cycloisomerisierungen von aktivierten Tri- bzw. Dienen berichteten und eine eisenvermittelte *Pauson-Khand*- bzw. *Alder-En*-Reaktionen von Eninen^[39] bekannt war, konnte erst im Jahre 2005 eine eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Eninen durch *Fürstner*^[40] berichtet werden (Schema 11).



Schema 11: Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen **14** nach Fürstner.^[40]

Aus der Struktur des als Katalysator verwendeten „Jonas-Komplexes“^[41] **16** kann dessen Pd(II)-, Ru(II)- bzw. Rh(I)-artige Aktivierung des Enins **14** bereits abgelesen werden. Die in **16** durch zwei Ethenyliganden beobachtete doppelte π -Koordination ist ein zentraler Bestandteil des Katalysezyklus, in dem **16** sowohl das Olefin, als auch das Alkin des Enins **14** komplexiert, um den Weg für die anschließende oxidative Cyclisierung zu ebnet.

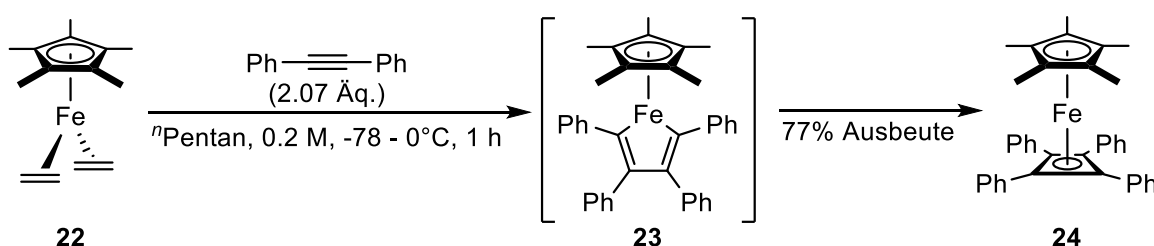
In weiterführenden Arbeiten konnte die Gruppe von Fürstner^[42] durch Modifikation des Katalysators **16** mittels Austauschs der zwei Ethenyl- zu einem COD- sowie des Li-Chelat-Liganden weitere, in Schema 12 gezeigte Cycloisomerisierungen zugänglich machen.



Schema 12: Weitere Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen **17** bzw. **19** nach Fürstner.^[42]

Einerseits konnten nun auch Enine **17** ohne weitere Reste in α -Position des verbrückenden Atoms, die vermutlich einen *Thorpe-Ingold*-artigen Effekt ausübten,^[43] in der Cycloisomerisierung verwendet werden. Andererseits war nun auch der Einsatz cyclopropylsubstituierter Enine **19** analog zur von *Wender*^[23] berichteten Rh-katalysierten [5+2]-Cycloadditionen möglich.

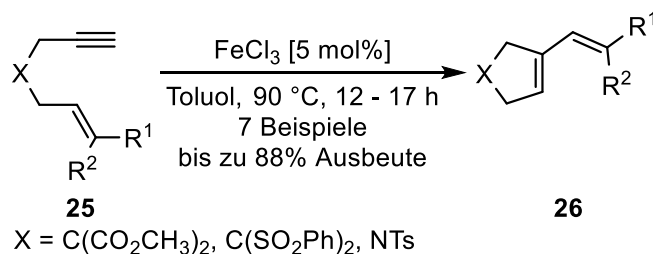
Um den zugrundeliegenden Mechanismus zu untersuchen, wurde der Fe(I)-Komplex **22** mit Tolan umgesetzt (Schema 13).



Schema 13: Mechanistische Studien zur Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Eninen nach *Fürstner*.^[42]

Dabei konnte der Fe(I)-Cyclobutadienkomplex **24** erhalten werden, dessen Bildung am besten durch eine oxidative Cyclisierung unter Generierung des Ferracyclopentadiens **23** erklärt werden kann. Dies sowie weitere durchgeführte Isotopenmarkierungsexperimente stützen die initiale Hypothese eines Pd(II)-, Ru(II)- bzw. Rh(I)-artigen Mechanismus der „Jonas-Komplexe“ **16** und **21** zur Aktivierung von Eninen.

Im Zuge der Untersuchungen zu Au-katalysierten Cycloisomerisierungen wurden von *Echavarren*^[30] auch verschiedene einfache *Lewis*-Säuren als Katalysatoren getestet. Schema 14 zeigt die dabei gefundene FeCl₃-katalysierte Cycloisomerisierung.



Schema 14: FeCl₃-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen **25** nach *Echavarren*.^[30]

Bei der Aufklärung des Substratspektrums zeigte sich jedoch schnell eine starke Einschränkung der Anwendungsbreite. Zum einen konnten lediglich Enine **25** mit terminalem Alkin umgesetzt werden, zum anderen wurde bei Erhöhung der Katalysatorladung eine

gleichzeitige Chlorierung des Alkins beobachtet.^[44] Somit scheint die Nutzung simpler Eisensalze als Katalysatoren in Cycloisomerisierungen nur beschränkt möglich zu sein.

Im Rahmen meiner Masterarbeit^[45] wurde das Ziel verfolgt, im Gegensatz zur von *Fürstner* berichteten Pd(II)-, Ru(II)- bzw. Rh(I)-artigen Aktivierung von Eninen eine Au(I)-artige Cycloisomerisierung mit einem Fe-Komplex zu realisieren. Als besonders geeigneter Kandidat wurde der erstmals durch *Roustan*^[46,47] beschriebene und in Abbildung 2 gezeigte Eisen(0)-Nitrosyl-Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** ausgewählt.

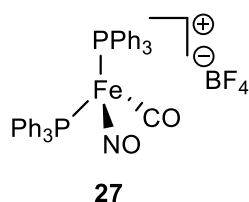


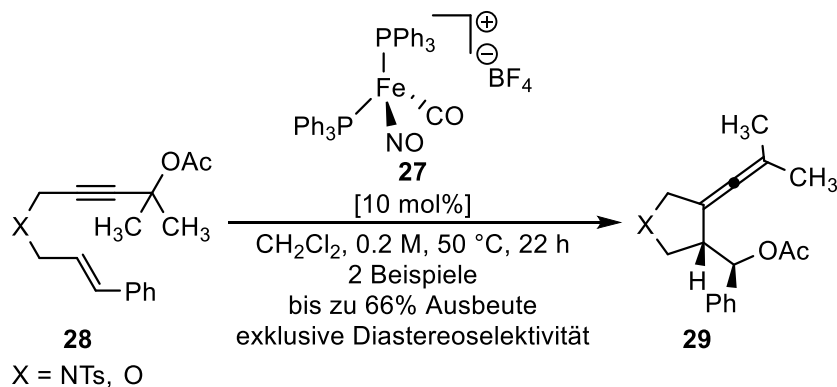
Abbildung 2: $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27**.

Durch seine Struktur und Eigenschaften sollte es **27** möglich sein, zentrale Charakteristika von Goldkatalysatoren zu imitieren.

- Analog zu Au(I)-Komplexen, deutete *Roustan*^[47] eine freie Koordinationsstelle des Komplexes **27** an, die durch das mäßig koordinierende Gegenion $[\text{BF}_4]^-$ nicht abgesättigt wird.
- Dieses hat zur Folge, dass die positive Ladung des Fe-Komplexes **27** wie bei Au(I)-Katalysatoren nur sehr schwach abgeschirmt wird, wodurch das Substrat an den Komplex koordinieren kann.
- Au(I)-Katalysatoren sind weiche *Lewis*-Säuren, die bevorzugt π -Komplexe mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen ausbilden.^[48] Da es sich bei **27** vermutlich um einen Fe(0)-Komplex handelt und für den verwandten Katalysator $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})][\text{NBu}_4]$ durch eine direkte Interaktion der Fe-NO-Bindung mit einem Olefin eine Aufweitung des reaktiven Zentrums nachgewiesen wurde,^[49] kann **27** ebenfalls als weiche π -*Lewis*-Säure betrachtet werden.
- Die für Eisen im Vergleich zu Gold in deutlich geringerem Maße vorhandenen Rumpfelektronen, die maßgeblich zur Stabilisierung der als Zwischenstufen generierten Goldcarbene beitragen, könnten durch die σ -Donor-Eigenschaft der zwei Phosphinliganden von **27** kompensiert werden. Gleichzeitig kann durch die

nicht-unschuldige Eigenschaft des Nitrosylliganden eine weitere Stabilisierung reaktiver Zwischenstufen erreicht werden.^[50]

Die ausgearbeitete Hypothese konnte durch die $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninacetaten **28** unter Beweis gestellt werden (Schema 15).



Schema 15: In meiner Masterarbeit gefundene Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninacetaten **28**.^[45]

Das als Produkt gebildete Allenylpyrrolidin bzw. -tetrahydrofuran **29** wurde jeweils als diastereomerenreine Substanz in guter Ausbeute erhalten. Die so gefundene Cycloisomerisierung stellt den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit dar.

2 Problemstellung

Wie bereits in der Einleitung dargelegt, werden die meisten Cycloisomerisierungen durch Edelmetallkomplexe katalysiert. Beispiele, die auf die Verwendung von Eisen als Zentralatom des aktiven Katalysators zurückgreifen, sind vergleichsweise rar.^[36]

Aufbauend auf den Ergebnissen meiner Masterarbeit soll die Fe-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninacetaten und verwandten Systemen eingehender untersucht werden. Dazu sollen zunächst weitere Eisenkomplexe dargestellt werden, die analog zum Eisen(0)-Nitrosyl-Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** eine freie Koordinationsstelle oder alternativ einen leicht abspaltbaren Liganden aufweisen. Ihre katalytische Aktivität soll evaluiert und anschließend die gefundene Transformation mit dem geeignetsten Katalysator weiter untersucht werden. Durch die Bildung verschiedener Allenylpyrrolidine, -piperidine und -tetrahydrofurane soll die Anwendbarkeit und funktionelle Gruppentoleranz der entwickelten Cycloisomerisierung von Eninestern veranschaulicht werden. Um einen plausiblen mechanistischen Vorschlag für den zugrundeliegenden Katalysezyklus unterbreiten zu können, sollen verschiedene Markierungs- und Kontrollexperimente durchgeführt werden. Des Weiteren soll versucht werden, die entwickelte Methodik auf weitere, polyungesättigte organische Verbindungen auszuweiten. Von besonderem Interesse ist hierbei das in der Cycloisomerisierung von Eninestern gebildete Strukturmotiv des Allens (Abbildung 3).

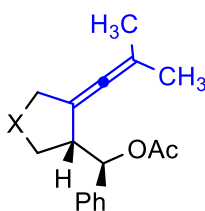


Abbildung 3: Allen als zentrales Strukturmotiv.

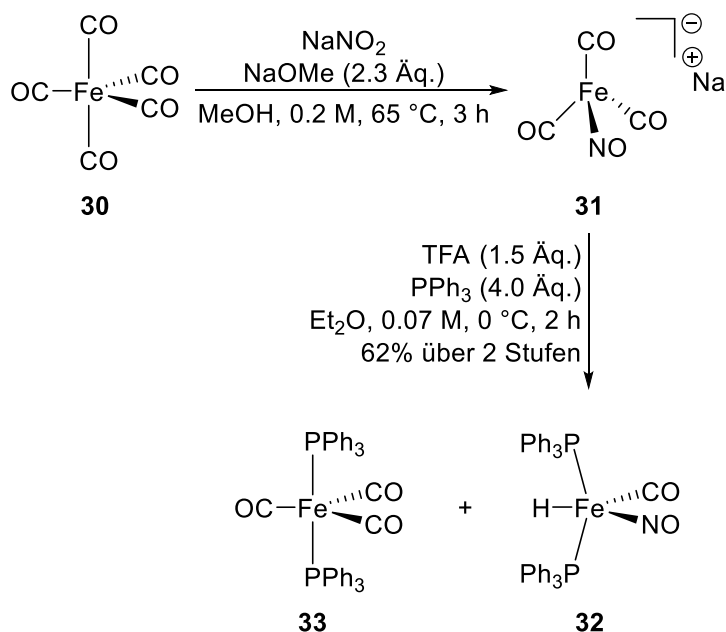
Dieses würde sich für weitere Cycloisomerisierungen anbieten, wodurch der synthetische und ökonomische Wert der gebildeten Produkte abermals steigerbar wäre. Bei Auffinden weiterer eisenkatalysierter Cycloisomerisierungen sollen ebenfalls, nach Optimierung der benötigten Reaktionsparameter, die Anwendbarkeit durch breite Substratspektren aufgezeigt sowie mechanistische Studien zur Ergründung der durchlaufenen Katalysemechanismen durchgeführt werden.

3 Darstellung von Eisen-Komplexen

Zu Beginn der Arbeit wurden verschiedene Eisenkomplexe dargestellt, um deren katalytische Aktivität in der Cycloisomerisierung von Eninestern zu vergleichen. Als zentrales Motiv besitzen die dargestellten Komplexe eine freie Koordinationsstelle oder einen labilen Liganden, der leicht abgespalten werden kann, da dies für die Komplexierung eines Alkinliganden unerlässlich ist.^[51] Eine Synthese der „Jonas-Komplexe“ ist aktuell aufgrund der Nichtverfügbarkeit von Lithiumsand nicht möglich. Deshalb wurden für vergleichende Studien strukturell ähnliche Cyclopentadien(yl/on)eisenkomplexe dargestellt.

3.1 Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{X}]$

Begonnen wurde mit der Darstellung des Katalysators $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27**, in der Folge als $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** bezeichnet. Dazu wurde zunächst nach einer modifizierten Vorschrift von *Roustan*^[52], ausgehend von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ **30**, der Eisenhydridkomplex $\text{HFe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **32** über zwei Stufen in guter Ausbeute synthetisiert (Schema 16).

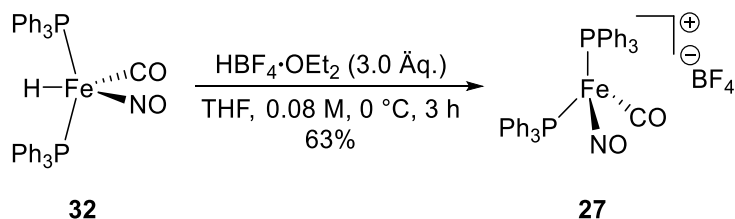


Schema 16: Synthese von $\text{HFe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **32** ausgehend von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ **30**.

Die in meiner Masterarbeit^[45] beobachtete, nicht abtrennbare Verunreinigung durch $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ **33** konnte, wie unter ähnlichen Umständen von *Neibecker*^[53] gezeigt, auf verbliebenes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ **30** im zunächst gebildeten $[\text{Na}][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ **31** zurückgeführt

werden. Um dies zu umgehen, wurde das gebildete **31** anschließend im Hochvakuum getrocknet und erst dann weiter zu **32** umgesetzt. Dadurch wurde in der Folge erfreulicherweise keine weitere Bildung von **33** mehr beobachtet.

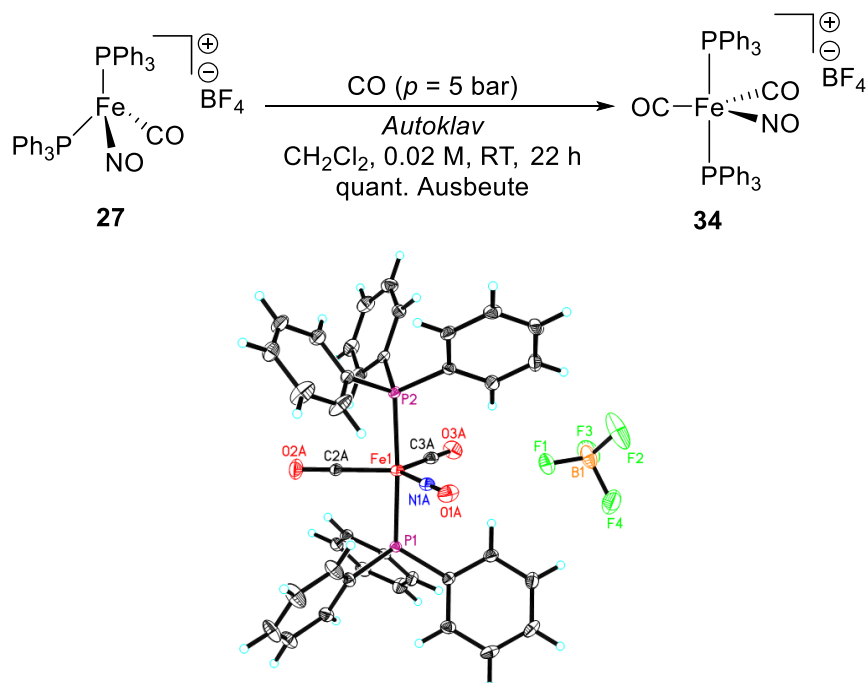
Wie bereits von *Roustan*^[46,47] beschrieben und in Schema 17 gezeigt, wurde bei der Umsetzung von **32** mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ unter H_2 -Extrusion der kationische Eisennitrosylkomplex $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** gebildet.



Schema 17: Darstellung von $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** ausgehend von **32**.

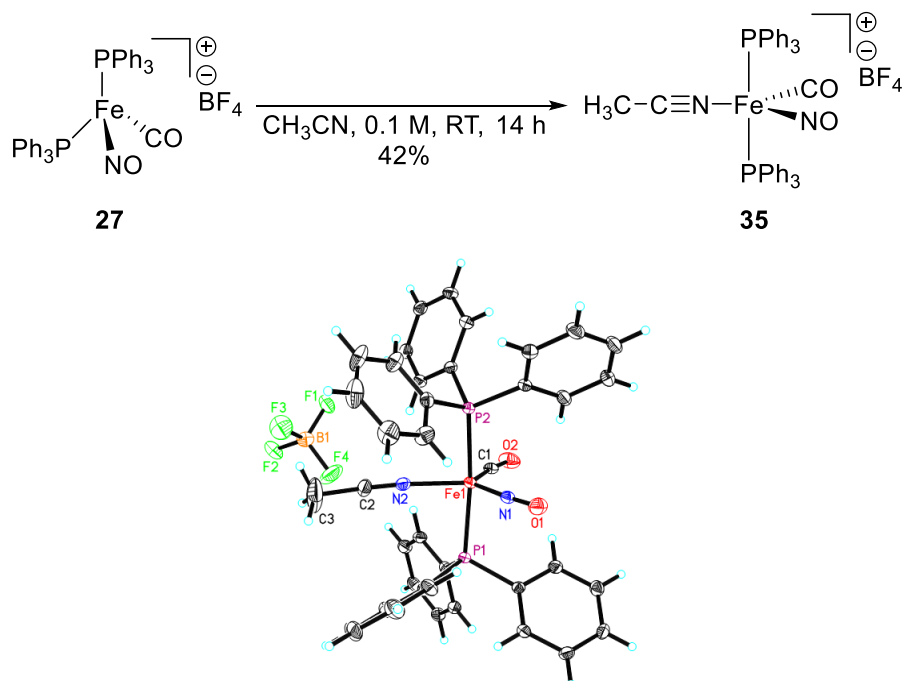
Der gebildete Komplex **27** f\u00e4llt dabei aus der Reaktionsl\u00f6sung als feiner, gelber Feststoff aus. Nach Isolation mittels einer Umkehr-*Schlenk*-Fritte wurde der Komplex mehrfach mit kaltem THF gewaschen, um Verunreinigungen und Spuren von $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ vollst\u00e4ndig zu entfernen. Da der Komplex **27** als amorphes Pulver gebildet wurde und paramagnetisch ist, wurde versucht, **27** durch Derivatisierung mit geeigneten Liganden in eine spektroskopierbare, im Idealfall kristallisierbare Form zu \u00fcberf\u00fchren.

Dies gelang durch Behandlung des Komplexes **27** mit einer CO-Gasatmosph\u00e4re im Autoklaven. Die erhaltene R\u00f6ntgenstruktur des Komplexes $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **34** ist in Schema 18 gezeigt.



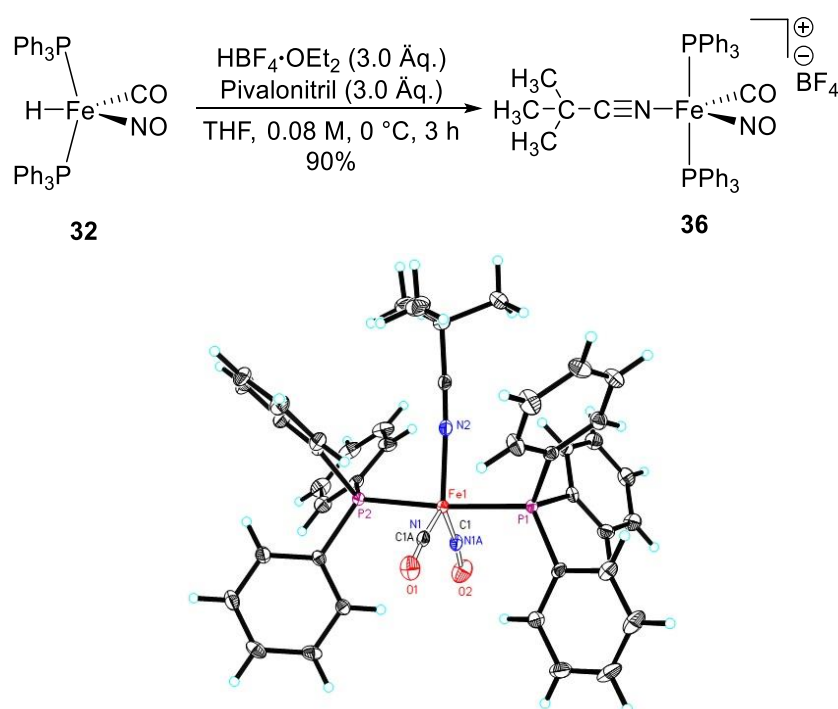
Schema 18: Carbonylierung von **27** zu $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ **34** und dessen Röntgenstruktur.

Andererseits war es möglich, durch Rühren des Komplexes **27** in Acetonitril und anschließendes Ausfällen den Acetonitrilatokomplex $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **35** zu isolieren und röntgenographisch zu untersuchen (Schema 19).^[45]



Schema 19: Synthese und Einkristallstruktur von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **35** ausgehend von **27**.^[45]

Erfreulicherweise zeigte sich, dass Nitrilato-Komplexe wie **35** auch direkt ausgehend von den Eisenhydridkomplexen **32** zugänglich sind. So gelingt die direkte Synthese des Pivalonitril-stabilisierten Komplexes **36** durch Zugabe des Nitrils zu einer Lösung des Eisenhydridkomplexes **32** und anschließende Umsetzung mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ in exzellenter Ausbeute (Schema 20).

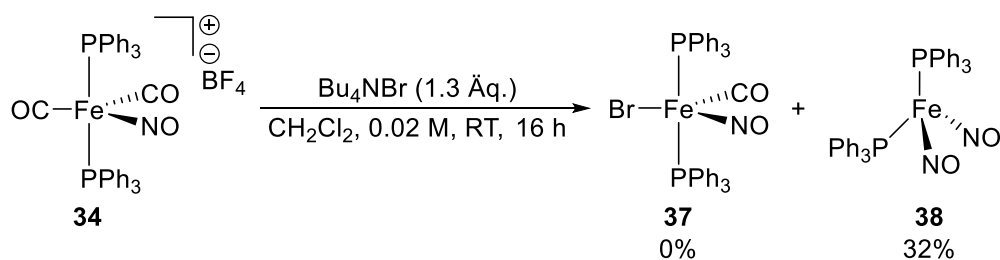


Schema 20: Direkte Synthese von $[(\text{CH}_3)_3\text{CCN}]\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **36** ausgehend von **32**.

Auch hier konnte die Struktur durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig gezeigt werden.

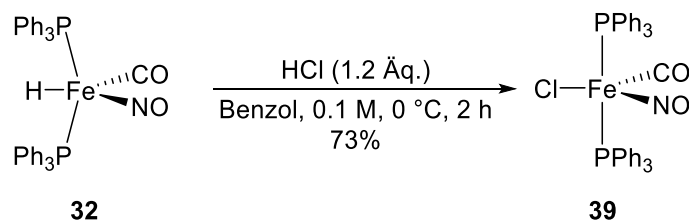
Die oben gezeigten Komplexe sollen in der Katalyse als stabile, koordinativ gesättigte Fe-Komplexe durch Ligandenaustausch aktiviert werden und sich insgesamt in der Katalyse als stabilere Spezies mit längerer Lebensdauer beweisen. Auf der entgegengesetzten Seite wurde versucht, Eisennitrosylkomplexe mit verschieden stark koordinierenden Gegenionen zu synthetisieren, um deren Einfluss auf die Katalyse zu testen.

So würde der Aufbau einer praktisch kovalenten Eisenhalogenbindung zu einem stark abgesättigten Eisenkomplex führen. Leider verliefen die Versuche zur Synthese mittels decarbonylierender Salzmetathese von **34** mit Bu_4NBr nach Gladysz^[54] erfolglos. Es konnte lediglich das Zersetzungsprodukt $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ **38** isoliert werden (Schema 21).



Schema 21: Versuch einer Salzmetathese von **34** und Bu_4NBr .

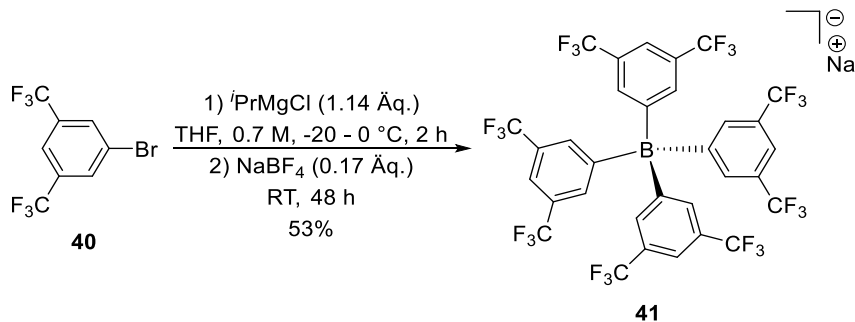
Erfreulicherweise gelang durch direkte Umsetzung des Eisenhydridkomplexes **32** in Benzol mit etherischer HCl-Lösung jedoch die Darstellung des Eisenchlorokomplexes $(\text{Cl})\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **39** in guter Ausbeute (Schema 22).



Schema 22: Synthese von $(\text{Cl})\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **39** durch Umsetzung von **32** mit HCl.

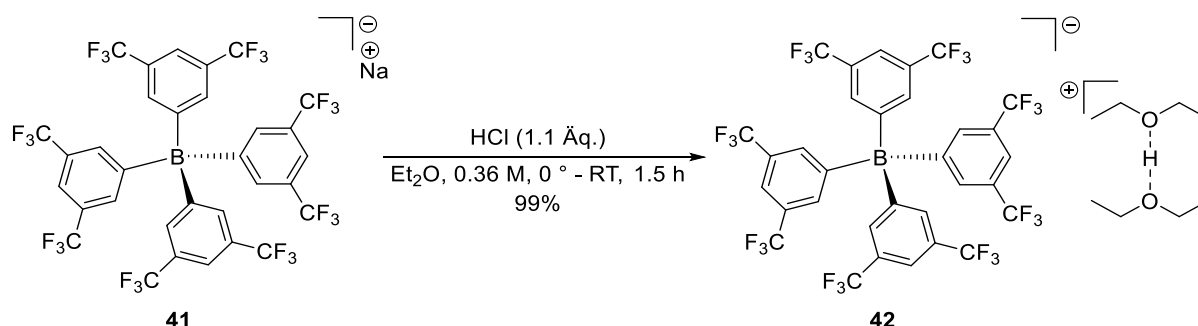
Während im Fall des Chlorokomplexes **39** analog zu den Nitril- oder Carbonylkomplexen die freie Koordinationsstelle am Metall durch Liganden abgesättigt wird, wurde alternativ versucht, durch Verwendung des erstmalig von *Kobayashi*^[55] synthetisierten BARF-Anions als schwach koordinierendes Gegenion^[56] einen Komplex mit ausgeprägter Unsättigung darzustellen.

Dazu wurde zunächst $[\text{Na}][\text{BARF}]$ **41** wie in Schema 23 gezeigt ausgehend von 1-Brom-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol **40** nach *Bergman*^[57] in einer Stufe und guter Ausbeute dargestellt.



Schema 23: Synthese von $[\text{Na}][\text{BARF}]$ **41** ausgehend von 1-Brom-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol **40**.

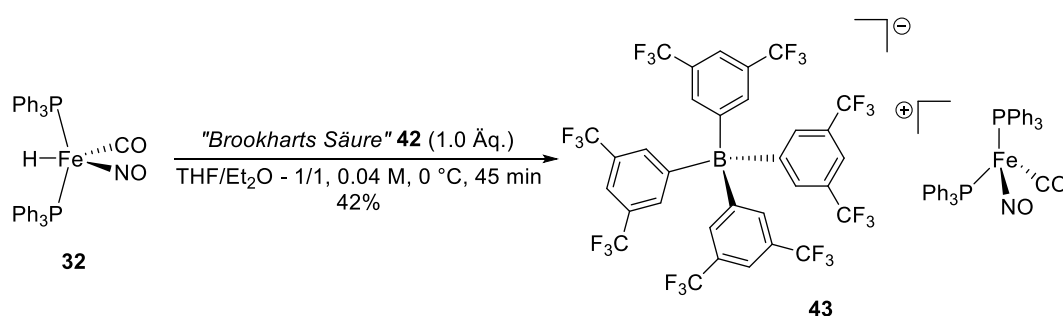
Schema 24 zeigt, dass durch Zugabe etherischer HCl-Lösung zu einer Lösung von [Na][BArF] **41** in Diethylether, NaCl ausgefällt und „Brookharts Säure“ („Brookhart's Acid“) **42** in fast quantitativer Ausbeute gebildet wurde.^[58]



Schema 24: Bildung von „Brookharts Säure“ **42** aus [Na][BArF] **41** durch Einwirkung von HCl.

Während der Feststoff **42** bei tiefer Temperatur (-20 °C) lange lagerbar ist, konnte Brookhart bereits zeigen, dass dessen Lösungen schnell umgesetzt werden müssen, da die starke Oxonium-Säure das [BArF]-Anion zu $\text{B}(\text{Ar})_3$ und 1,3-Bis(trifluoromethyl)benzol zersetzt ($t_{1/2} = \text{ca. } 20$ Stunden in CD_2Cl_2).^[58]

Die synthetisierte „Brookharts Säure“ **42** konnte nun analog zu $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ verwendet werden, um den Eisenhydridkomplex **32** zu protonieren und ebenfalls unter H_2 -Extrusion den kationischen Eisennitrosylkomplex $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BArF}]$ **43** zu bilden (Schema 25). Dieser wird in der Folge mit $[\text{Fe}][\text{BArF}]$ **43** abgekürzt.



Schema 25: Umsetzung von **32** mit „Brookharts Säure“ **42** zur Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BArF}]$ **43**.

Beim Versuch der Kristallisation von $[\text{Fe}][\text{BArF}]$ **43** aus einer mit „Pentan überschichteten“ Lösung von **43** in Et_2O wurden lediglich Kristalle des Biscarbonyl-Eisen-Komplexes $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BArF}]$ **44** erhalten, deren Struktur mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie eindeutig aufgeklärt werden konnte (Abbildung 4).

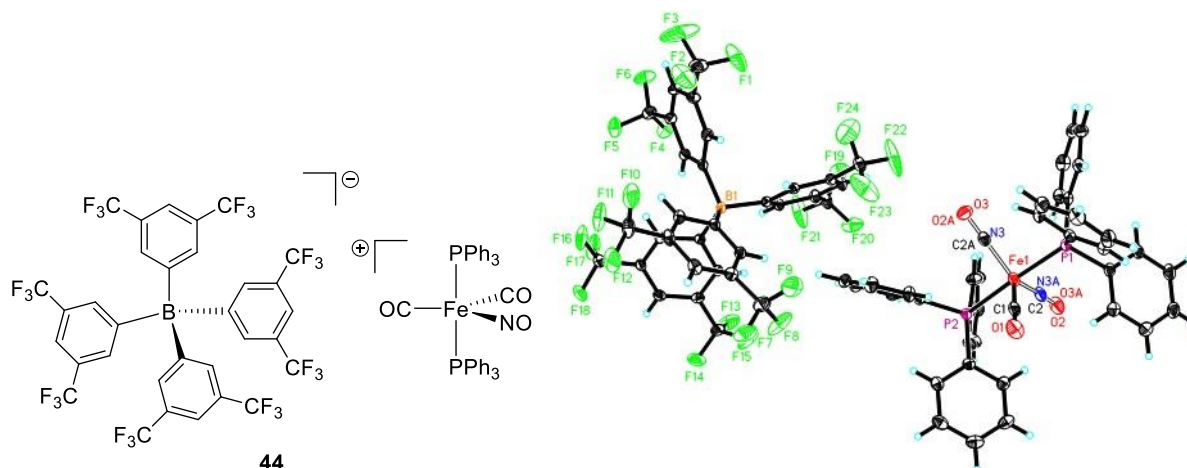


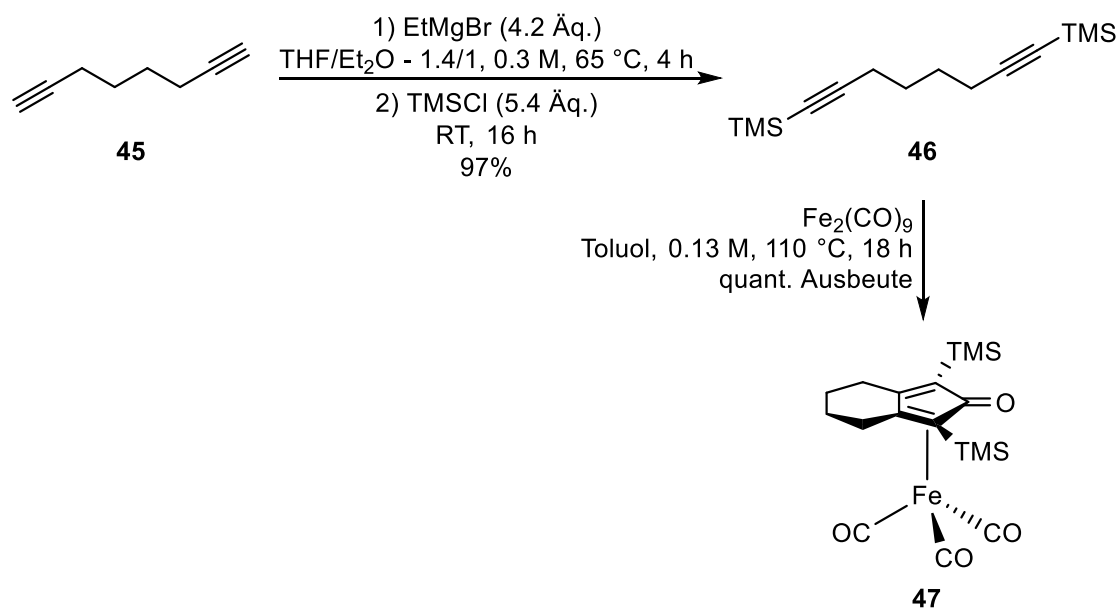
Abbildung 4: Einkristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BARf}]$ **44**.

Um die Reaktivität der dargestellten Eisen-Nitrosyl-Komplexe in der Cycloisomerisierung von Eninen systematisch einordnen zu können, wurden in der Folge weitere niedervalente Eisenkomplexe dargestellt, die in vergleichenden Studien verwendet werden sollten.

3.2 Darstellung von (Cyclopentadienon)eisen(dicarbonyl)(nitril)-Komplexen

Cyclopentadienon-Eisen-Komplexe wurden ursprünglich von *Knölker*^[59] als $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Transferreagenzien^[60] beschrieben. Vor wenigen Jahren konnte die Gruppe um *Casey*^[61] jedoch zeigen, dass diese Komplexe außerordentlich effizient in der Hydrierung bzw. Transferhydrierung von Ketonen sind. In der Folge wurden zahlreiche Arbeiten zur Oxidations- und Reduktionskatalyse unter Verwendung von „*Knölker-Katalysatoren*“ beschrieben.^[62] Während in vielen Fällen ausgehend vom $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex die *in-situ* Aktivierung durch die Zugabe von Me_3NO erfolgt, konnte gezeigt werden, dass die resultierende Spezies durch labile Nitrilliganden stabilisiert wird.^[63] Die resultierenden (Cyclopentadienon)eisen(dicarbonyl)(nitril)-Komplexe erwiesen sich als luftstabile Reduktions- und Oxidationskatalysatoren.^[63,64] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten diese als Katalysatoren für die Cycloisomerisierung von Eninestern getestet werden.

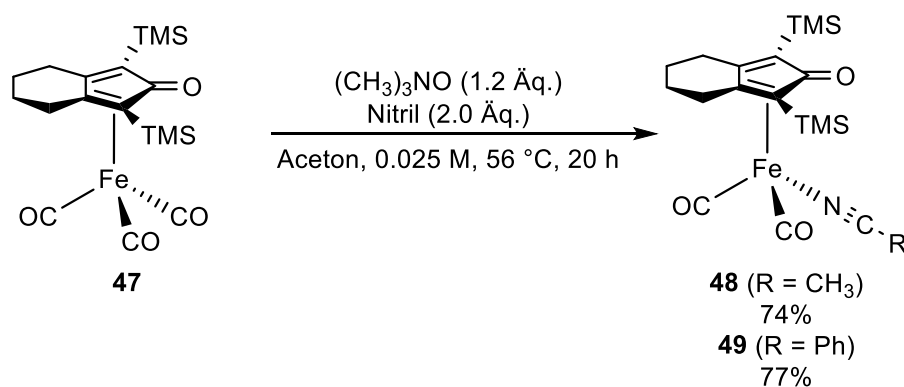
Dazu wurde zunächst 1,7-Octadiin **45** in guter Ausbeute zu 1,8-Bis(trimethylsilyl)-1,7-octadiin **46** umgesetzt,^[63] welches anschließend mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ nach *Renaud*^[64] in einer *Pauson-Khand-Reaktion*^[65] zum entsprechenden (Cyclopentadienon)eisen-(tricarbonyl)-Komplex **47** in quantitativer Ausbeute reagierte (Schema 26).



Schema 26: Darstellung von (Cyclopentadienon)eisen(tricarbonyl) **47** ausgehend von 1,7-Octadiin **45**.

Da die zuerst durchgeführte *Pauson-Khand*-Reaktion von **46** mit zwei Äquivalenten Fe(CO)₅ in einem Autoklaven zu einer deutlich verringerten Ausbeute (53%) bei gleichzeitig stark erhöhtem präparativem Aufwand führte, ist die Verwendung von Fe₂(CO)₉ zu bevorzugen.

Nach *Funk*^[63] wurde unter Einwirkung von Trimethylamin-*N*-oxid der Carbonylligand als CO₂ abgespalten und die gebildete freie Koordinationsstelle durch den labilen Nitrilliganden besetzt (Schema 27). Die so gebildeten (Cyclopentadienon)eisen(dicarbonyl)(nitril)-Komplexe **48** und **49** wurden in sehr guten Ausbeuten isoliert.

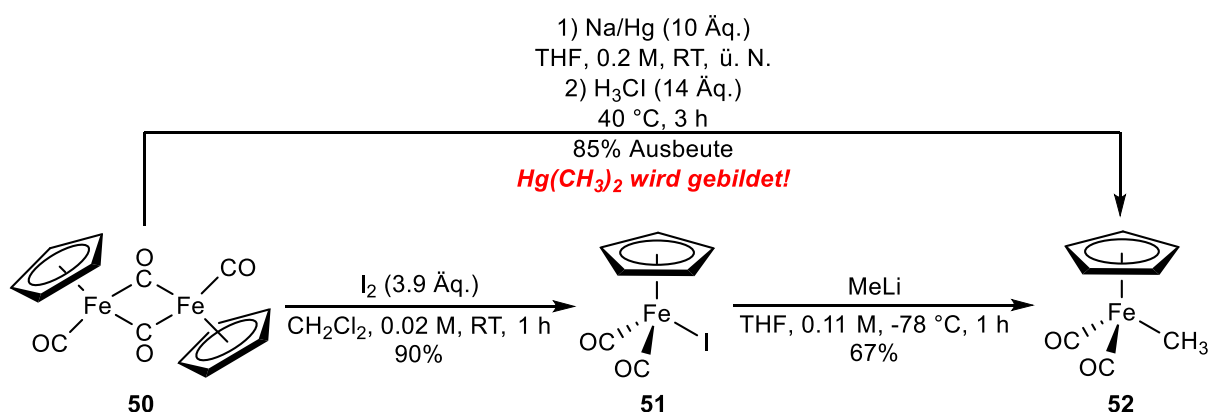


Schema 27: Synthese der (Cyclopentadienon)eisen(dicarbonyl)(nitril)-Komplexe **48** und **49**.

3.3 Darstellung von $(\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)$

Der Komplex $(\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)$ **52** ähnelt strukturell formal dem Cyclopentadienon-Komplex **47**. Im Gegensatz zu **47** ist jedoch der Cp-Ligand in **52** weitestgehend redox-inaktiv. Insofern wäre es interessant, diesen Komplex ebenfalls einer vergleichenden Studie zu unterziehen, da der Methyligand des Komplexes $(\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)$ **52** durch Zugabe starker Säuren wie $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ protoniert wird und nach CH_4 -Extrusion der koordinativ ungesättigte Komplex $[(\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ **53** gebildet werden kann.^[66] In der Literatur wurden **53** und dessen Derivate bereits als Katalysatoren für Hydrosilylierungen von Estern,^[67] reduktiven Aminierungen,^[68] *Meinwald*-Umlagerungen^[69] und Cyclopropanierungen^[66] sowie als potentielle *Diels-Alder*-Katalysatoren^[70] verwendet. Eine Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften auf die Cycloisomerisierung von Eninestern ist daher naheliegend.

Die Synthese von $(\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)$ **52** wurde ausgehend von $(\text{Cp})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ **50** - auch fip-Dimer genannt - auf zwei verschiedenen Routen durchgeführt (Schema 28).



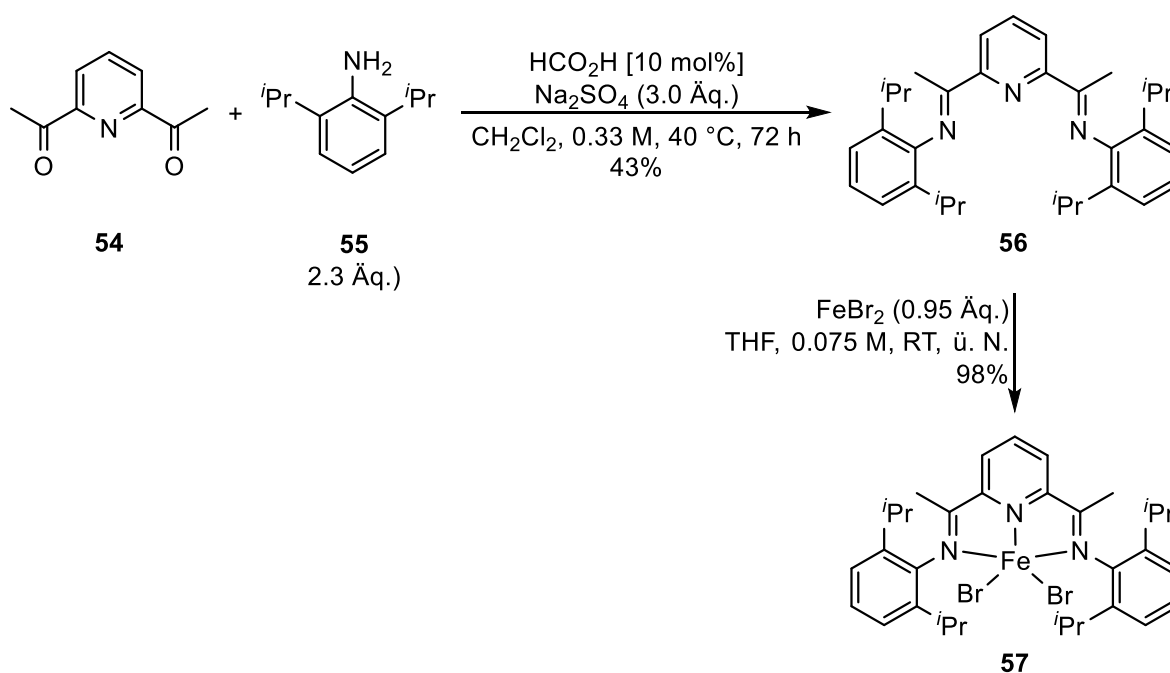
Schema 28: Darstellung von $(\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)$ **52** nach *Diaz*^[71] und *Turnbull*,^[72] sowie *Gobetto*.^[73]

Einerseits wurde nach *Diaz*^[71] das fip-Dimer **50** zunächst mit Iod zu $(\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ **51** gespalten und anschließend nach *Turnbull*^[72] durch die Zugabe von MeLi methyliert, um **52** zu erhalten. Andererseits wurde nach *Gobetto*^[73] die direkte Methylierung des fip-Dimers **50** mit Natriumamalgam und Methyljodid zur Bildung von **52** durchgeführt. Trotz der erhöhten Ausbeute der direkten Route ist von dieser strengstens abzuraten, da bei der Synthese vermutlich extrem toxisches $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ^[74] gebildet wird.

3.4 Darstellung von (PDI)Fe(Br)₂

Die von der Gruppe um *Chirik* ausführlich untersuchten Bis(imino)pyridineisen-Komplexe^[75] wurden unter anderem als Katalysatoren für Reduktionen,^[76] [2+2]-Cycloadditionen^[77,78] und C-H Arylierungen^[79] verwendet. Wie im Jahre 2013 von *Chirik*^[78] gezeigt wurde, geht ihre ungewöhnliche Reaktivität primär auf das Zusammenspiel zwischen dem redoxaktiven Bis(imino)pyridin-Liganden, kurz PDI, und dem Eisenzentrum zurück. In den von *Chirik*^[80] beschriebenen Cyclisierungen von 1,6-Eninen war eine H₂-Atmosphäre notwendig, um den Katalysator zu regenerieren. Eninacetate, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Substrate genutzt werden, wurden von *Chirik* nicht untersucht, sind jedoch aufgrund ihres Substitutionsmusters präaktiviert und könnten somit neue Reaktionsräume für diese Art von Eisenkatalysatoren öffnen. Insofern sollten (PDI)-Eisen-Komplexe ebenfalls dargestellt und als Katalysatoren für die Cycloisomerisierung von Eninestern getestet werden.

Schema 29 zeigt die Synthese des PDI-Liganden^[79] **56** ausgehend von 1,3-Diacetylpyridin **54** und 1,3-Diⁱpropylanilin **55** sowie dessen anschließende Verwendung zur Komplexierung von FeBr₂.



Schema 29: Synthese von (PDI)Fe(Br)₂ **57** nach *Fensterbank*.^[79]

Komplex **57** konnte als feines, blaues Pulver erhalten werden, welches durch langsame Kristallisation aus CH₂Cl₂/ⁿPentan (1/2.5) weiter aufgereinigt werden konnte.

3.5 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurden verschiedene neuartige, sowie literaturbekannte Eisenkomplexe dargestellt (Abbildung 5).

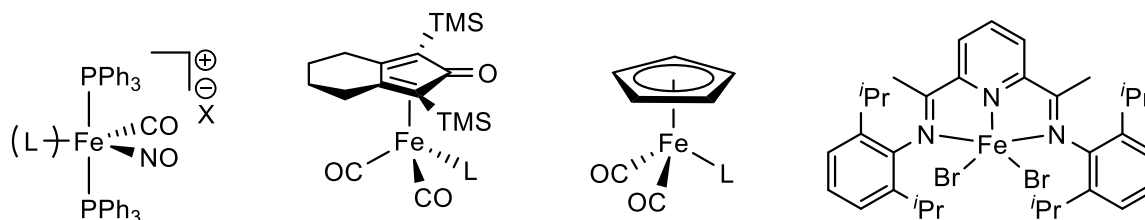


Abbildung 5: Synthetisierte Eisenkomplexe.

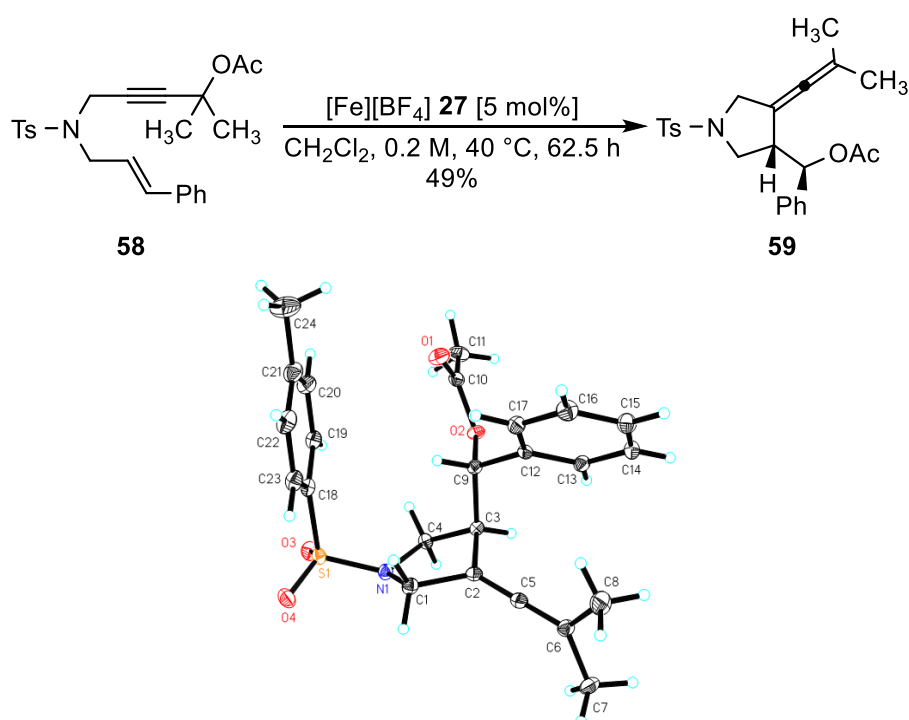
Diese zeichnen sich durch eine freie Koordinationsstelle oder einen labilen, leicht abspaltbaren Liganden aus, wodurch ihr Einsatz als Katalysatoren für Cycloisomerisierungsreaktionen denkbar ist und in der Folge überprüft wurde.

4 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern

4.1 Bildung von Allenylpyrrolidinen und -tetrahydrofuranen

4.1.1 Vorarbeiten

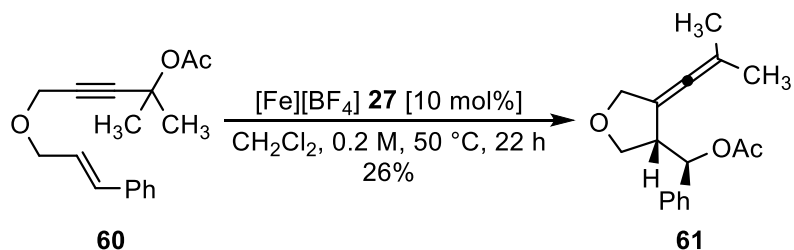
Im Rahmen meiner Masterarbeit^[45] im Jahre 2014 wurde die in Schema 30 dargestellte $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** katalysierte Cycloisomerisierung des Eninacetates **58** in exklusiver Diastereoselektivität zum Allenylpyrrolidin **59** gefunden.



Schema 30: $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninacetat **58** zu Allenylpyrrolidin **59** und dessen Röntgenstruktur.^[45]

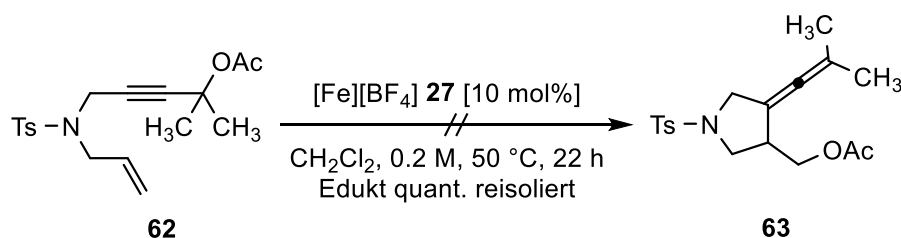
Die Struktur des Allenylpyrrolidins **59** konnte durch 2D NMR Spektroskopie sowie durch eine Röntgenstruktur belegt werden.

Im weiteren Verlauf meiner Masterarbeit konnte nach Optimierung der Reaktionsparameter das Eninacetat **60** zu seinem korrespondierenden Allenyltetrahydrofuran **61** umgesetzt (Schema 31).



Schema 31: $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninacetat **60** zu Allenyltetrahydrofuran **61**.

Beim in Schema 32 gezeigten Versuch der Cycloisomerisierung von Eninacetat **62**, welches ein terminales Olefin besitzt, konnte lediglich das Ausgangsmaterial **62** quantitativ reisoliert werden. Das entsprechende Allenylpyrrolidin **63** wurde nicht beobachtet.

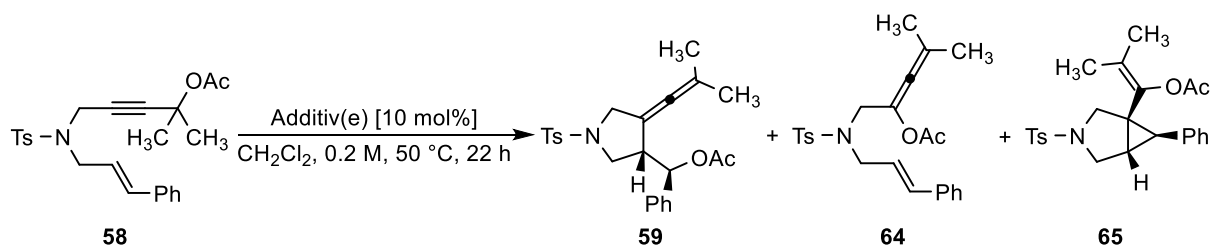


Schema 32: Versuch einer $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** katalysierten Cycloisomerisierung von Eninacetat **62**.

Die Ergebnisse der Masterarbeit stellten den Ausgangspunkt der im folgenden dargestellten Untersuchungen zu Beginn meiner Promotion dar.

4.1.2 Untersuchung verschiedener Katalysatoren

Die zuvor synthetisierten, sowie weitere kommerziell erhältliche Metallkomplexe wurden auf ihre Fähigkeit hin untersucht, die Cycloisomerisierung von Eninacetat **58** zu katalysieren (Tabelle 1).

Tabelle 1: Untersuchung des Einflusses verschiedener Additive auf die Cycloisomerisierung von Eninacetat **58**.^[a]

Eintrag	Additiv [10 mol%]	Ausbeute ^[b]			
		58	59	64	65
1	[Fe][BF ₄] 27	-	67%	-	-
2 ^[d]	[Fe][BF ₄] 27	-	45% ^[c]	-	-
3 ^[e]	[Fe][BF ₄] 27	-	Spuren	-	-
4 ^[f]	[Fe][BF ₄] 27	-	14%	-	-
5	HFe(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 32	quant.	-	-	-
6	HFe(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 32 HBF ₄ ·OEt ₂	quant.	-	-	-
7	[(Ph) ₃ C][BF ₄]	-	-	-	-
8 ^[g]	[(CH ₃ CN)Fe(CO)(NO)(PPh ₃) ₂][BF ₄] 35	quant.	-	-	-
9	[((CH ₃) ₃ CCN)Fe(CO)(NO)(PPh ₃) ₂][BF ₄] 36	quant.	-	-	-
10	Fe(NO) ₂ (PPh ₃) ₂ 38	quant.	-	-	-
11	(Cl)Fe(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 39	quant.	-	-	-
12	(Cl)Fe(CO)(NO)(PPh ₃) ₂ 39 Ag[BF ₄]	63%	23%	3%	-
13	Ag[BF ₄]	17%	-	78%	-
14	[Fe][BArF] 43	-	Spuren	-	-
15	[Fe(CO) ₃ (NO)][NBu ₄] 66	quant.	-	-	-

Eintrag	Additiv [10 mol%]	Ausbeute ^[b]			
		58	59	64	65
16	(Cyclopentadienon)Fe(CO) ₃ 47	quant.	-	-	-
17	(Cyclopentadienon)Fe(CO) ₃ 47 Cs ₂ CO ₃	quant.	-	-	-
18	(Cyclopentadienon)Fe(CO) ₂ (H ₃ CCN) 48	quant.	-	-	-
19	(Cyclopentadienon)Fe(CO) ₂ (PhCN) 49	quant.	-	-	-
20	(PDI)Fe(Br) ₂ 57	quant.	-	-	-
21	(PDI)Fe(Br) ₂ 57 AgBF ₄	quant.	-	-	-
22	(PDI)Fe(Br) ₂ 57 AgBF ₄ ^[h]	90%	4%	-	-
23	(Cp)Fe(CO) ₂ I 51	quant.	-	-	-
24 ^[g]	(Cp)Fe(CO) ₂ I 51	quant.	-	-	-
25	(Cp)Fe(CO) ₂ I 51 AgBF ₄	40%	20%	14%	-
26	(Cp)Fe(CO) ₂ I 51 [Na][BArF] 41	quant.	-	-	-
27	(Cp)Fe(CO) ₂ (CH ₃) 52	quant.	-	-	-
28 ^[g]	(Cp)Fe(CO) ₂ (CH ₃) 52	95%	-	-	-
29	(Cp)Fe(CO) ₂ (CH ₃) 52 HBF ₄ ·OEt ₂	-	55%	-	-
30	AuCl ₃	-	-	-	81% ^[c]
31	„Echavarrens Katalysator“ 13	-	-	-	quant. ^[c]
32	PtCl ₂	16%	-	62% ^[c]	

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden mittels ^1H NMR Spektroskopie in CDCl_3 unter Verwendung des internen Standards Mesitylen ($28\ \mu\text{L}$, 0.2 mmol) bestimmt. [c] Isolierte Ausbeute. [d] Die Reaktion wurde unter einer CO-Atmosphäre durchgeführt. [e] Die Reaktion wurde unter Luft durchgeführt. [f] Der Katalysator wurde vor der Reaktion 1 Stunde an Luft gelagert. [g] Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur unter UV-Bestrahlung in einem Photoreaktor durchgeführt. [h] 20 mol% AgBF_4 wurden verwendet.

Es konnte gezeigt werden, dass eine CO-Atmosphäre zwar die katalytische Aktivität von **27** negativ beeinflusst (Tabelle 1, Eintrag 2), dieser Effekt jedoch im Gegensatz zu Luftkontakt wesentlich schwächer ausgeprägt ist (Einträge 3, 4). Dadurch scheint eine Decarbonylierung des Komplexes **27** als Aktivierungsschritt nicht wahrscheinlich, eine zur Desaktivierung führende Koordination von Sauerstoff jedoch plausibel. Ein *Pauson-Khand*-Produkt konnte nicht beobachtet werden. Sowohl der Eisenhydridkomplex **32** als auch der theoretisch *in-situ* erzeugte Komplex **27** wiesen keine katalytische Aktivität auf (Einträge 5, 6). Analog zur Zugabe von $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ führte die Zugabe von TrBF_4 zu einer Zersetzung des Ausgangsmaterials (Eintrag 7), weshalb ein reiner Carbokationen-Mechanismus weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Die Verwendung des pivalonitrilsubstituierten Komplexes **36** führte wie auch die Verwendung des acetonitrilsubstituierten Komplexes **35** unter UV-Bestrahlung zu keiner detektierbaren Reaktion (Einträge 8, 9). Wie in Eintrag 10 zu sehen ist, besitzt der Dinitrosyleisenkomplex **38** ebenfalls keine katalytische Aktivität in der Cycloisomerisierung von Eninacetat **58**. Der Einfluss des Gegenions des $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Komplexes erwies sich als erheblich (Einträge 11 – 14). Während der Eisenchlorokomplex **39** durch seine koordinative Absättigung praktisch keine katalytische Aktivität mehr besaß (Eintrag 11), führte die Zugabe von $[\text{Fe}][\text{BArF}]$ **43** zur kompletten Zersetzung des Ausgangsmaterials (Eintrag 14). Eine erneute Aktivierung des Eisenchlorokomplexes **39** durch Zugabe von AgBF_4 konnte zwar erreicht werden, jedoch war die katalytische Aktivität des *in-situ* erzeugten Komplexes **27** geringer (Eintrag 12). Die im Rahmen dieser Reaktion beobachtete Bildung des Allenylacetates **64**, welches aus einer formalen 1,3-OAc-Verschiebung^[81] stammt, konnte auf den Einfluss des zugesetzten AgBF_4 zurückgeführt werden (Eintrag 13). Der im Gegensatz zu den bisher getesteten elektrophilen Katalysatoren stehende nucleophile Eisenkomplex TBAFe **66** führte zu keiner Reaktion des Eninacetates **58** (Eintrag 15). Wie aus den Einträgen 16 – 19 hervorgeht, konnten die synthetisierten Cyclopentadienoneisencarbonylkomplexe **47**, **48** und **49** ebenfalls keine Reaktion des Eninacetates **58** herbeiführen. Ähnlich wie beim zuvor getesteten

Eisenchlorokomplex **39** konnte eine Aktivität der Komplexe (PDI)Fe(Br)₂ **57** und (Cp)Fe(CO)₂I **51** erst nach Zugabe von AgBF₄ erzielt werden (Einträge 20 – 26). Interessant ist hierbei jedoch der vergleichsweise hohe Anteil des gebildeten Allenylacetates **64** bei Verwendung von **51** und AgBF₄ (Eintrag 25). Einträge 27 – 29 verdeutlichen, dass (Cp)Fe(CO)₂(CH₃) **52** katalytisch inaktiv ist, jedoch *in-situ* durch Zugabe von HBF₄·OEt₂ der katalytisch aktive Komplex [(Cp)Fe(CO)₂][BF₄]^[66] **53** gebildet werden kann. Auch der Einfluss von Edelmetallen auf die Cycloisomerisierung von Eninacetat **58** wurde untersucht (Einträge 30 – 32). Wie in Eintrag 32 dargestellt, entsteht unter PtCl₂-Katalyse analog zu AgBF₄ das Allenylacetat **64**, wenn auch in leicht verringerter Ausbeute. Bei Verwendung von Au(I)- **13** bzw. Au(III)-Komplexen kommt es nicht zur Bildung des Allenylpyrrolidins **59**, sondern zur Bildung des anellierten [5,3]-Ringsystems **65** dessen Röntgenstruktur in Abbildung 6 dargestellt ist (Einträge 30, 31).

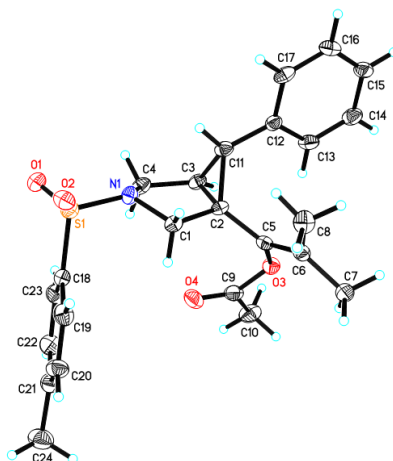
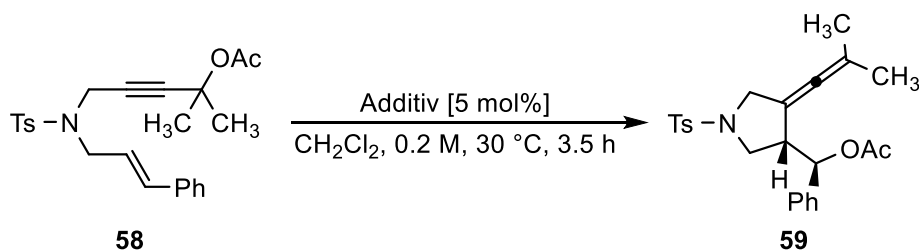


Abbildung 6: Röntgenstruktur des anellierten [5,3]-Ringsystems **65** als Produkt der goldkatalysierten Cycloisomerisierung von Eninacetat **58**.

Die Verwendung von [Fe][BArF] **43** führte überraschenderweise zur Zersetzung des Propargylacetates **58**. Dieser starke Anioneneffekt sollte in weiterführenden Arbeiten untersucht werden (Tabelle 2).

Tabelle 2: Genauere Untersuchung der Cycloisomerisierung unter [Fe][BArF] **43** Katalyse.^[a]

Eintrag	Additiv [5 mol%]	Ausbeute ^[b]	
		58	59
1	[Fe][BArF] 43	18%	61%
2	„Brookharts Säure“ 42	-	-
3	[Na][BArF] 41	quant.	-
4 ^[c]	[Fe][BArF] 43	82%	17%
5 ^[d]	[Fe][BArF] 43	50%	40%
6 ^[e]	[Fe][BArF] 43	-	65%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die ¹H NMR Ausbeuten wurden in CDCl₃ unter Verwendung des internen Standards Mesitylen (28 μL, 0.2 mmol) bestimmt. [c] 1 mol% [Fe][BArF] **43** wurde verwendet. [d] Bedingungen: 1 mol% [Fe][BArF] **43** in Dichlormethan (1 mL) bei 50 °C für 22 Stunden. [e] Bedingungen: 1 mol% [Fe][BArF] **43** in 1,2-Dichlorethan (1 mL) bei 100 °C für 3.5 Stunden.

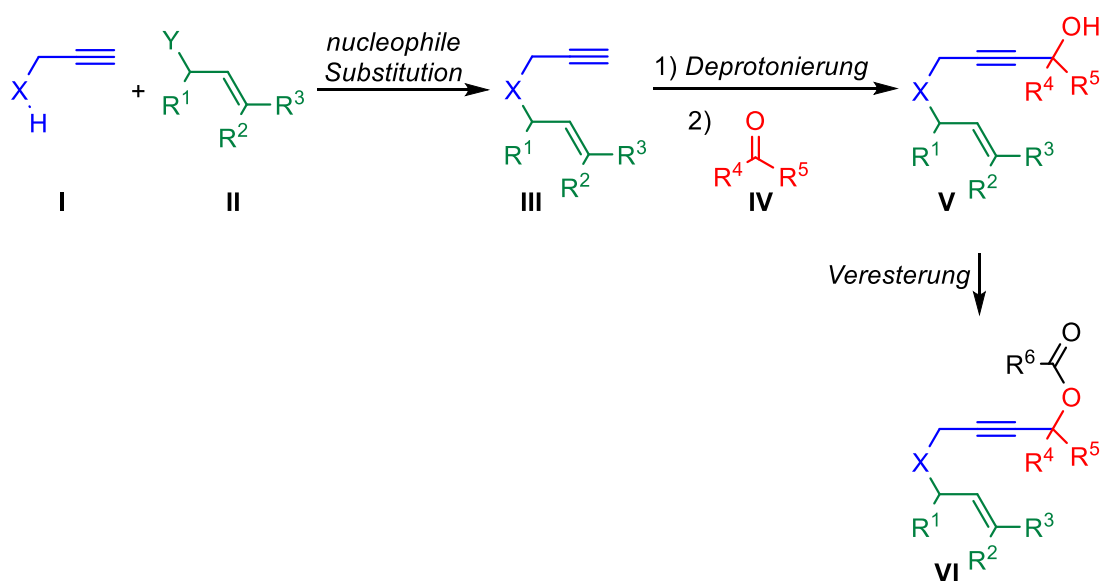
Dabei zeigte sich, dass eine Reduktion von Katalysatorladung und Temperatur die Zersetzung beträchtlich verringert (Tabelle 2, Eintrag 1), jedoch „Brookharts Säure“ **42** unter diesen Bedingungen immer noch eine vollständige Zersetzung herbeiführt (Eintrag 2). Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass das [BArF]⁻ Anion katalytisch inaktiv ist (Eintrag 3). Einträge 4 – 6 zeigen, dass eine weitere Reduktion der Katalysatorladung auf 1 mol% unter weiterhin guter Ausbeute möglich ist. Insofern weist der Katalysator eine beträchtlich erhöhte Reaktivität auf.

Zusammenfassend lässt sich aus der Katalysatorstudie sagen, dass die meisten getesteten Eisenkomplexe katalytisch inaktiv sind. *Offensichtlich besitzen kationische Eisenkomplexe der Struktur [Fe(CO)(NO)(P)₂]⁺ Eigenschaften, die mit den bislang veröffentlichten Fe-basierenden Katalysatoren nicht deckungsgleich sind.* Klassische Kationenmechanismen konnten weitestgehend ausgeschlossen werden.

Mit $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** und $[\text{Fe}][\text{BArF}]$ **43** konnten zwei Katalysatoren entwickelt werden, die eine gute Aktivität in der Cycloisomerisierung aufweisen. Da $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** leichter zugänglich und besser in der Handhabung ist, wurde für die Untersuchung des Substratspektrums auf diesen Katalysator zurückgegriffen.

4.1.3 Darstellung von Eninestern

Um das Substratspektrum der eisenkatalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern zu untersuchen, wurden verschiedene Eninester nach der in Schema 33 gezeigten Route dargestellt.



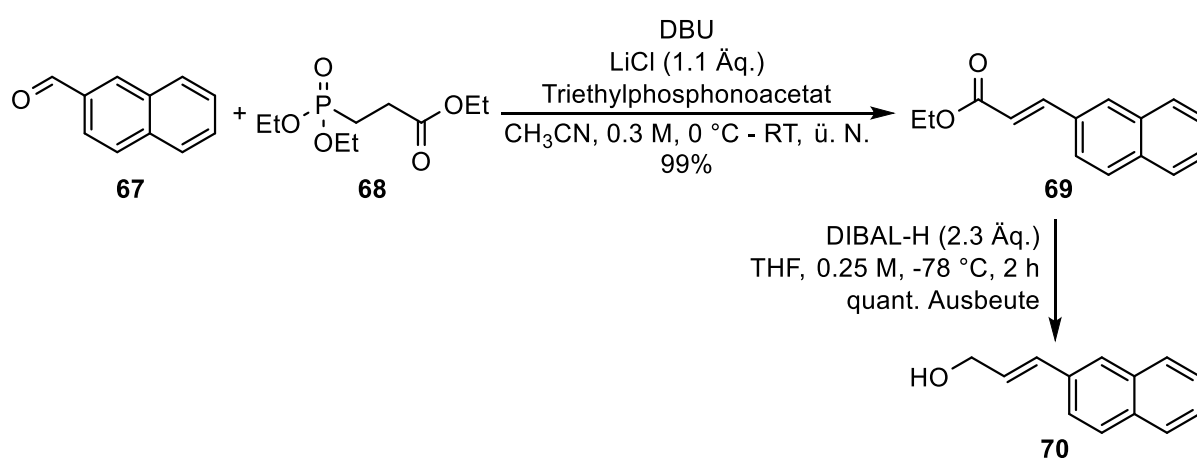
Schema 33: Allgemeine Route zur Darstellung von Eninestern **VI**.

Dazu wurde zunächst das EninGrundgerüst **III** aus dem Alkin- **I** und Olefinbaustein **II** durch eine nucleophile Substitution generiert. Im Anschluss wurde das terminale Alkin mit $n\text{BuLi}$ deprotoniert und mit einem Aldehyd oder Keton **IV** abgefangen. Die so erhaltenen Eninalkohole **V** konnten durch eine Veresterung in ihre korrespondierenden Eninester **VI** überführt werden. Aufgrund des modularen Aufbaus der Eninester über die gezeigte Route ist durch einfache Variation der Bausteine eine hohe Vielfalt substituierter Eninester zugänglich. Bereits in meiner Masterarbeit berichtete Ergebnisse sind der Vollständigkeit halber mit aufgeführt und als solche kenntlich gemacht.

4.1.3.1 Darstellung von Allylkoholen

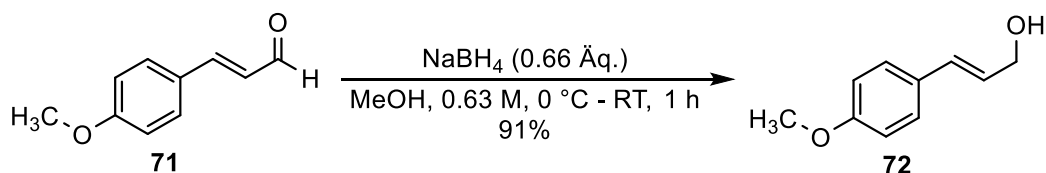
Um das olefinische Segment des Eninesters zu variieren, wurden verschiedene Allylkohole dargestellt, die in der Folge mittels einer *Mitsunobu*-Reaktion^[82] mit dem entsprechenden propargylischen Sulfonamiden gekuppelt wurden.

Da die Größe des in Konjugation zur Doppelbindung stehenden aromatischen Systems einen erheblichen Einfluss auf dessen Reaktivität ausüben kann, wurde (*E*)-3-(Naphthalen-2-yl)prop-2-en-1-ol **70** über eine *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion^[83] und anschließende Reduktion^[84] dargestellt (Schema 34).



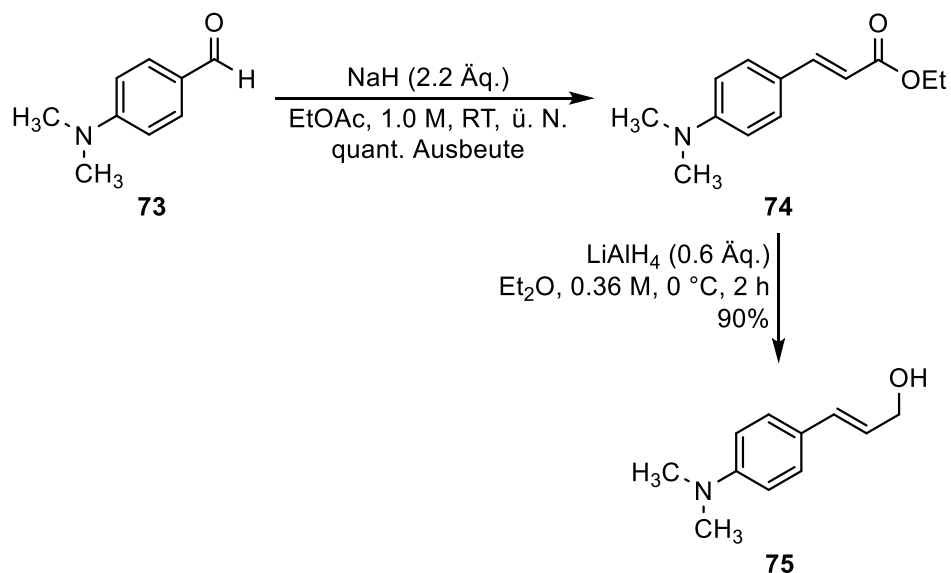
Schema 34: Synthese von (*E*)-3-(Naphthalen-2-yl)prop-2-en-1-ol **70** nach *Renaud*^[83] und *Radosevich*.^[84]

Da bei Vorhandensein von +*M*-Substituenten in *para*-Position des in Konjugation zur Doppelbindung stehenden Aromaten Carbokationen besser stabilisiert werden, wurden zwei dieser Allylkohole dargestellt. Zum einen wurde, wie aus Schema 35 hervorgeht, 4-Methoxyzimtalkohol **72** nach *Waldmann*^[85] aus kommerziell erhältlichem 4-Methoxyzimtaldehyd **71** in guter Ausbeute dargestellt.



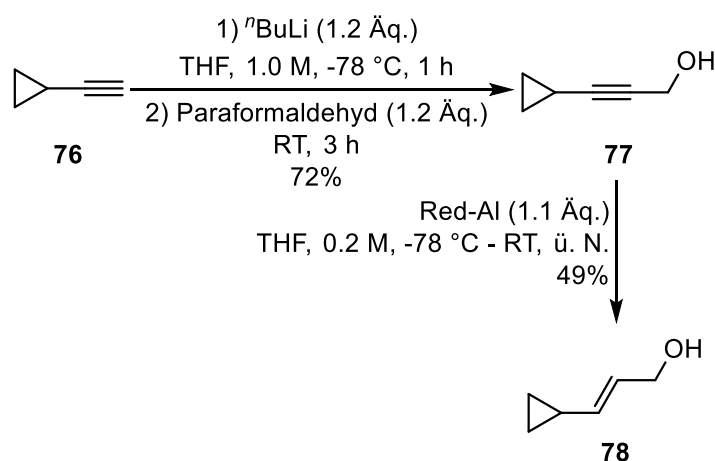
Schema 35: Synthese von 4-Methoxyzimtalkohol **72** nach *Waldmann*.^[85]

Zum anderen konnte nach *Shirodkar*^[86] 4-Dimethylaminobenzaldehyd **73** in einer Aldolkondensation mit EtOAc zum Allylester **74** umgesetzt werden, welcher anschließend mit LiAlH₄ zum Allylalkohol **75** reduziert wurde (Schema 36).



Schema 36: 4-Dimethylaminozimmtalkohol **75** ausgehend von 4-Dimethylaminobenzaldehyd **73**.

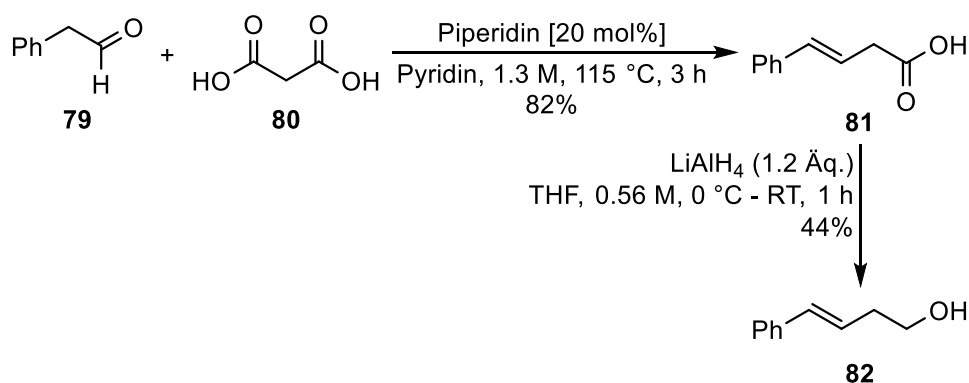
Da wie bereits in der Einleitung dargelegt, bei der Verwendung von cyclopropylsubstituierten Eninen häufig eine Ringöffnung zu Gunsten der Bildung des ringerweiterten Cyclisierungsproduktes auftritt,^[87] wurde (*E*)-3-Cyclopropylprop-2-en-1-ol **78** ausgehend von Cyclopropylacetylen **76** aufgebaut (Schema 37).^[88]



Schema 37: Darstellung von (*E*)-3-Cyclopropylprop-2-en-1-ol **78** ausgehend von Cyclopropylacetylen **76**.^[88]

Die Generierung des primären Alkohols **77** erfolge durch Deprotonierung des Alkins **76** und anschließende Zugabe von festem Paraformaldehyd.

Um zu testen, ob in der Cycloisomerisierung neben den 5-gliedrigen Allenylpyrrolidinen auch 6-gliedrige Allenylpiperidine gebildet werden können, wurde der Homoallylalkohol **82** dargestellt (Schema 38).

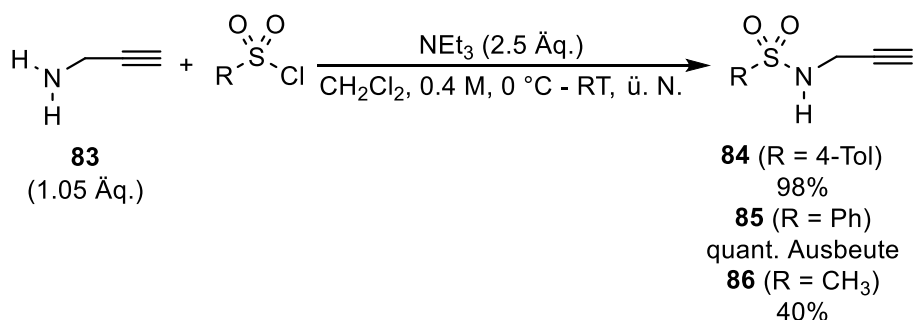


Schema 38: Synthese von Homoallylalkohol **82**.

Dazu wurde zunächst in einer *Knoevenagel-Doebner*-Reaktion aus 2-Phenylacetaldehyd **79** und Malonsäure **80** (*E*)-4-Phenylbut-3-ensäure **81** synthetisiert, welche anschließend nach *Spivey*^[89] zum Homoallylalkohol **82** reduziert wurde.

4.1.3.2 Darstellung propargylierter Sulfonamide

Zur Evaluierung des Einflusses der Schutzgruppe des Amins in der Katalyse wurden verschiedene propargylierte Sulfonamide **84** – **86** aus Propargylamin **83** und Sulfonsäurechloriden dargestellt (Schema 39).^[90]



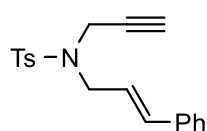
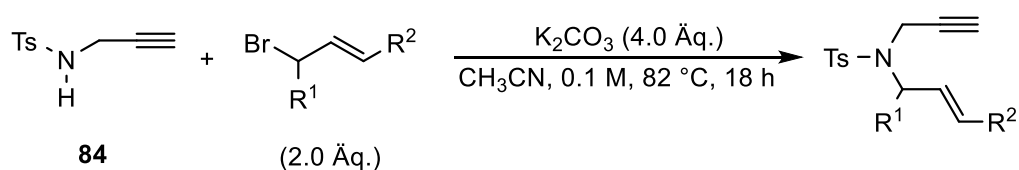
Schema 39: Darstellung propargylierter Sulfonamide **84** - **86**.^[90]

Die vergleichsweise geringe Ausbeute des Methansulfonamids **86** ist auf Verunreinigungen des verwendeten Methansulfonsäurechlorids zurückzuführen.

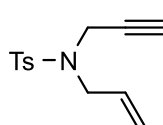
4.1.3.3 Darstellung von Eninen

Im nächsten Schritt wurden Enine mit terminalem Alkin aufgebaut. Für sulfonamidverbrückte Enine war dies einerseits durch eine nucleophile Substitution zwischen dem Toylpropargylsulfonamid **84** und den entsprechenden kommerziell erhältlichen allylischen Bromiden analog zu *Chirik*^[80] möglich (Tabelle 3).

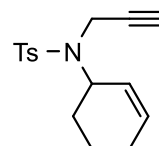
Tabelle 3: Synthese von Eninen **87** - **89** aus **84** und Allylbromiden.^{[a][80]}



95%



95%

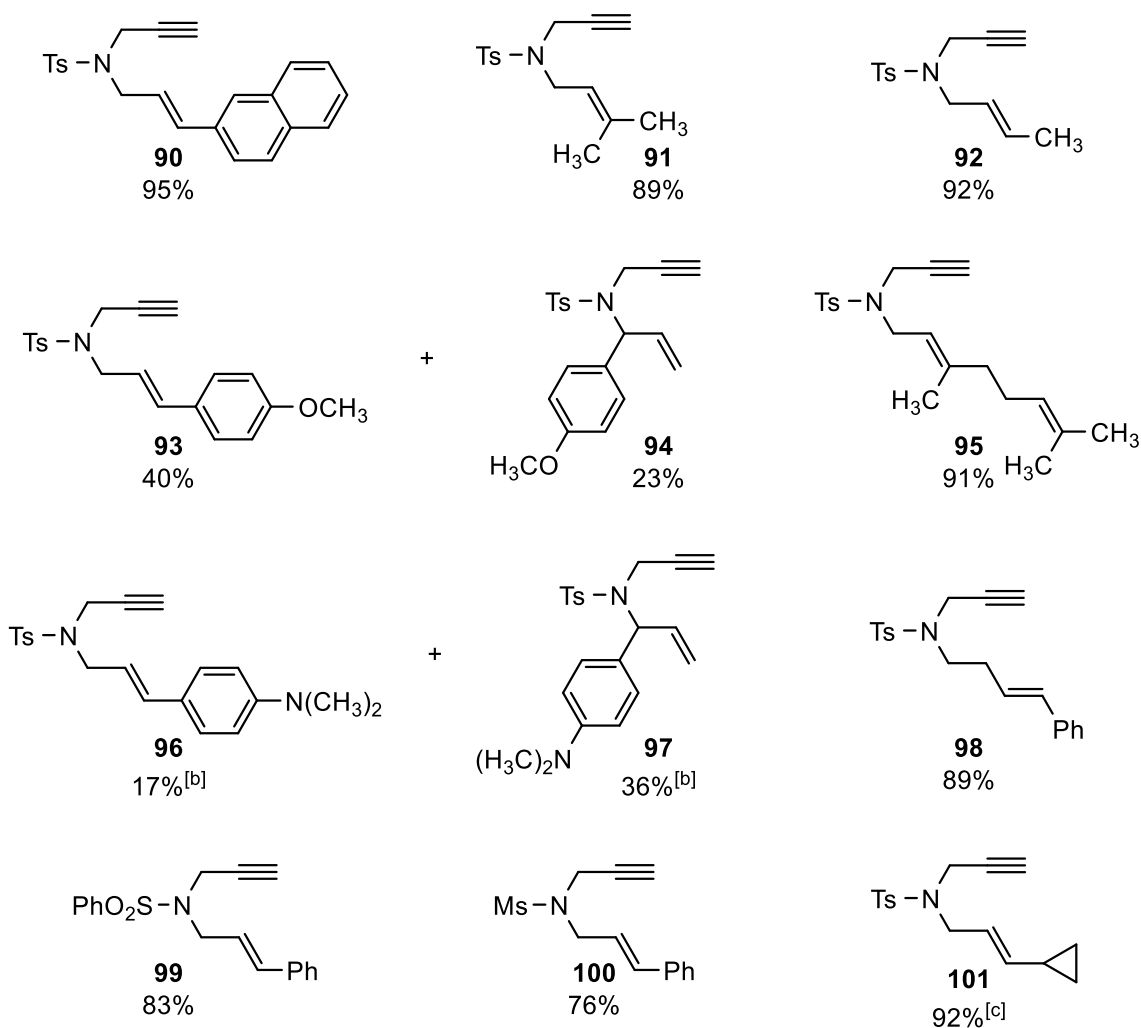
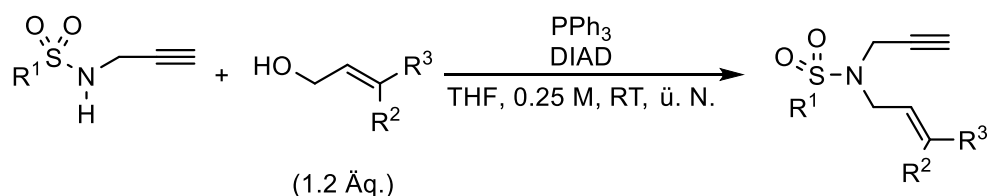


88%

[a] Isolierte Ausbeuten.

Neben den linearen cinnamyl- und allylsubstituierten Bromiden lieferte auch Cyclohexenylbromid eine hohe Ausbeute des Eninproduktes **89**. Andererseits konnten nach einer abgewandelten Vorschrift von *Yang*^[91] die Enine **90** – **101** über eine *Mitsunobu*-Reaktion aus den zuvor synthetisierten Propargylsulfonamiden **84** – **86** und allylischen Alkoholen in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden (Tabelle 4).

Tabelle 4: Synthese von Eninen **90** - **101** aus Sulfonamiden und allylischen Alkoholen.^{[a][91]}

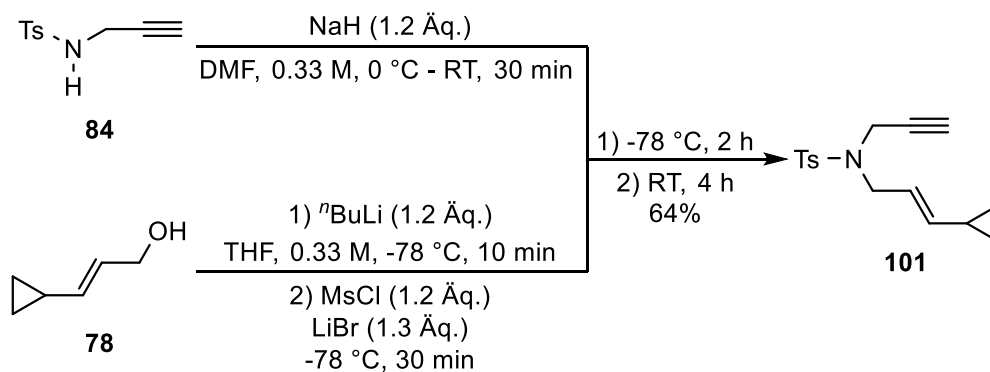


[a] Isolierte Ausbeuten. [b] Anstelle von DIAD wurde DEAD verwendet. [c] Als nicht trennbares 3.3/1 Gemisch aus S_N2- und S_N2'-Produkt.

Auch für diese Verknüpfungsreaktion waren die erzielten Ausbeuten der Enine sehr hoch. Bei Verwendung der zuvor synthetisierten allylischen Alkohole **72** und **75** mit *+M*-Substituenten in *para*-Position des in Konjugation stehenden Aromaten wurden zusätzlich zu den erwarteten S_N2-Produkten **93** und **96** auch die S_N2'-Produkte **94** und **97** gebildet. Diese wurden per

HPLC separiert und getrennt weiter umgesetzt. Besonders interessant ist, dass sich mit steigendem *+M*-Effekt das Produktverhältnis zu Gunsten des S_N2' -Produktes ändert.

Da das erhaltene S_N2/S_N2' -Produktgemisch von **101** nicht trennbar war, wurde versucht, das Enin **101** nach Chung^[92] aufzubauen (Schema 40).

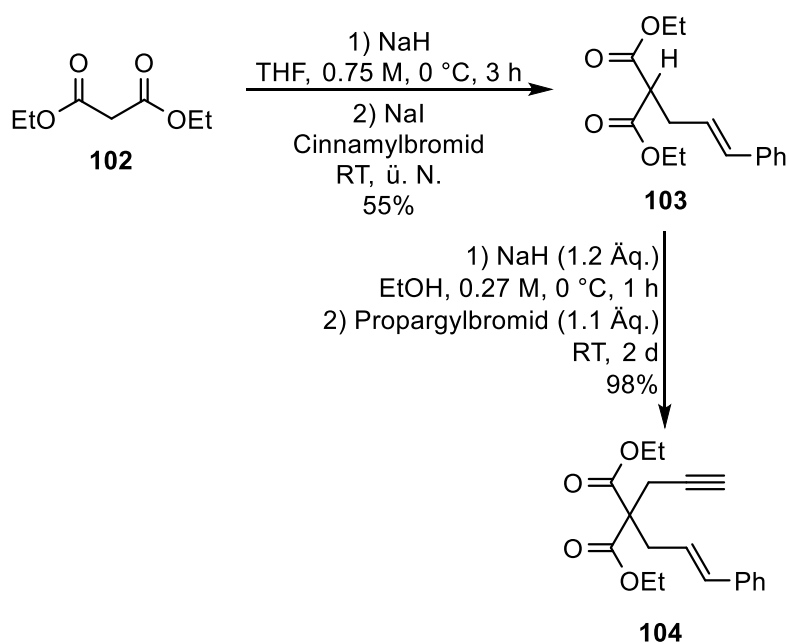


Schema 40: S_N2' -freie Darstellung von **101** nach Chung.^[92]

Dazu wurde Allylalkohol **78** *in-situ* in sein Bromid überführt und bei tiefer Temperatur zu einer Lösung des deprotonierten Sulfonamids **84** getropft. Das gebildete Produkt **101** war frei von seinem S_N2' -Analogon.

Um den Einfluss des verbrückenden Atoms der Eninester auf den Verlauf der Katalyse weiter zu untersuchen, wurden neben Sulfonamiden auch Malonate und Ether synthetisiert.

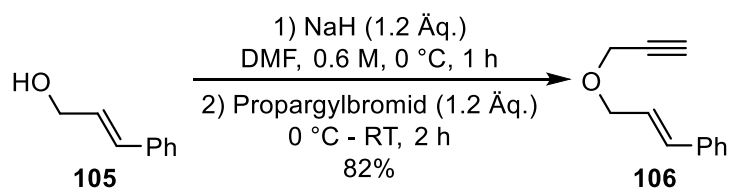
Schema 41 zeigt, wie Diethylmalonat **102** mit Cinnamylbromid zu **103** allyliert und anschließend mit Propargylbromid zum Enin **104** umgesetzt wurde.



Schema 41: Synthese des Malonat-verbrückten Enins **104**.

Das im ersten Schritt erhaltene Produktgemisch von **103** und dem diallylierten Malonat konnte durch Kugelrohrdestillation getrennt werden.

Wie aus Schema 42 zu entnehmen ist, wurde das Ether-verbrückte Enin **106** in einer *Williamson*-Ethersynthese aus Zimtalkohol **105** und Propargylbromid nach *Liu*^[93] erzeugt.

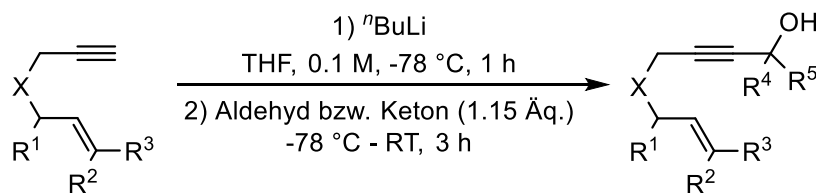


Schema 42: *Williamson*-Ethersynthese von Enin **106** nach *Liu*.^[93]

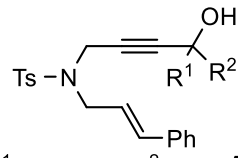
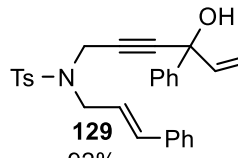
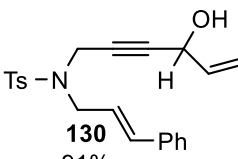
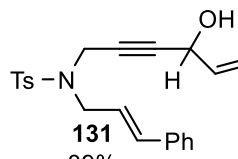
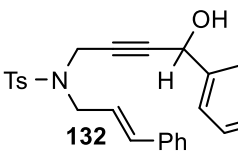
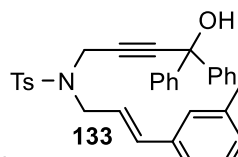
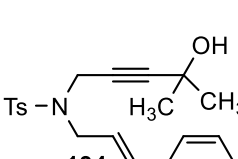
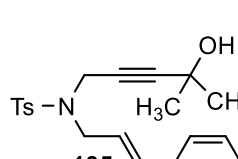
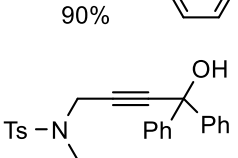
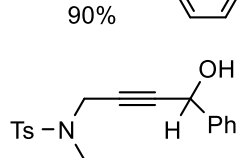
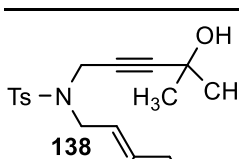
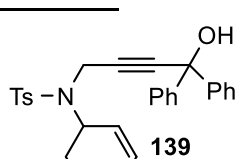
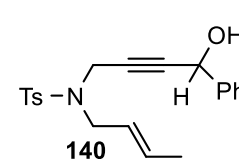
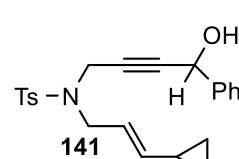
4.1.3.4 Darstellung von Eninalkoholen

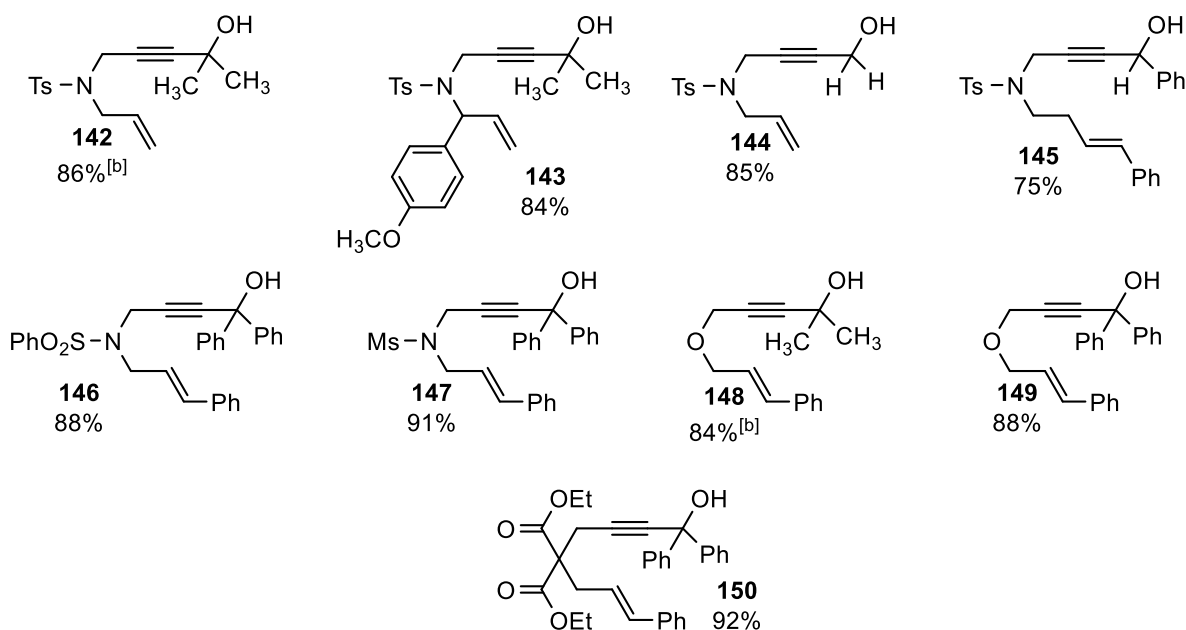
In der Folge wurden das terminale Alkin der zuvor synthetisierten Enine mit ^tBuLi deprotoniert^[94] und anschließend mit Ketonen bzw. Aldehyden abgefangen, um 44 verschiedene Eninalkohole **107** - **150** in sehr guten Ausbeuten zu generieren (Tabelle 5).

Tabelle 5: Bildung der Eninalkohole **107 - 150** aus den zuvor synthetisierten Eninen.^[a]



	R ¹	R ²	Ausbeute
107	CH ₃	CH ₃	78% ^[b]
108	CCl ₃	CCl ₃	21%
109	CH ₃	<i>t</i> Bu	75%
110	CH ₃	Bn	61%
111	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	69%
112	CH ₃	Ph	69%
113	Ph	Ph	75%
114	4-FC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	88%
115	H	CH ₃	91%
116	H	Cy	83%
117	H	Ph	89%
118	H	4-FC ₆ H ₄	91%
119	H	4-ClC ₆ H ₄	87%
120	H	4-BrC ₆ H ₄	84%
121	H	4-(CF ₃)C ₆ H ₄	88%
122	H	4-(CH(OEt) ₂)C ₆ H ₄	87%
123	H	4-(CO ₂ CH ₃)C ₆ H ₄	81%
124	H	3-(OCH ₃)C ₆ H ₄	79%
125	H	3-(NO ₂)C ₆ H ₄	93%
126	H	2-Fu	88%
127	H	H	74%

 <p>128 74%</p>	 <p>129 92%</p>
 <p>130 91%</p>	 <p>131 89%</p>
 <p>132 84%</p>	 <p>133 72%</p>
 <p>134 90%</p>	 <p>135 90%</p>
 <p>136 93%</p>	 <p>137 98%</p>
 <p>138 90%</p>	 <p>139 93%</p>
 <p>140 quant. Ausbeute</p>	 <p>141 98%</p>

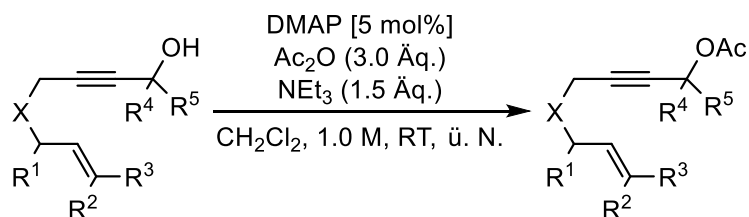


[a] Isolierte Ausbeuten. [b] Bereits in meiner Masterarbeit^[45] berichtet.

Neben der Synthese von tertiären und sekundären Eninalkoholen konnten durch Zugabe von Paraformaldehyd auch die primären Eninalkohole **127** und **144** gebildet werden. Die geringe Ausbeute von **108** lässt sich vermutlich durch den mit der Addition in Konkurrenz stehenden Lithium-Halogen-Austausch^[95] zwischen der gebildeten Alkynyl-Lithium-Spezies und Hexachloroaceton erklären.

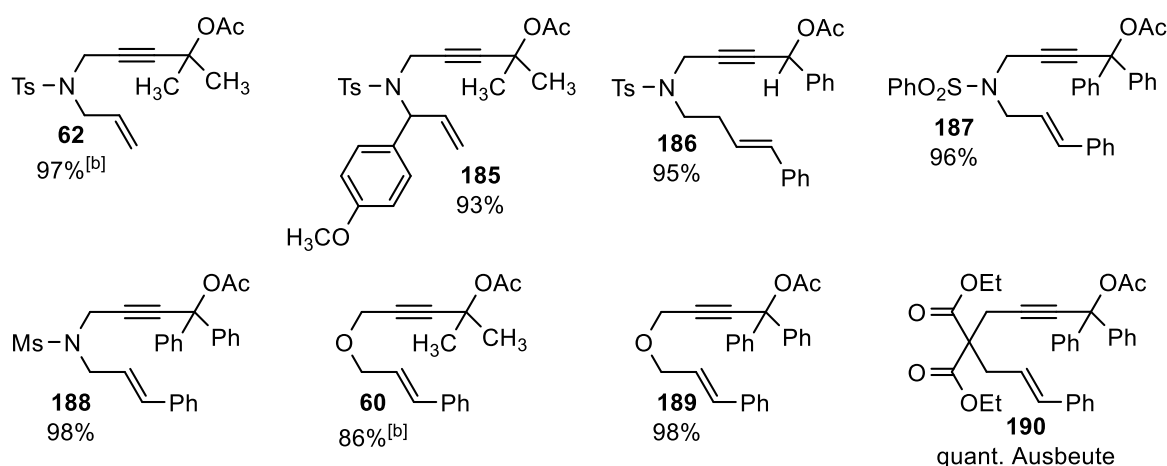
4.1.3.5 Darstellung von Eninestern

Die zuvor generierten Eninalkohole wurden nun in ihre korrespondierenden Eninester überführt, um sie anschließend in der eisenkatalysierten Cycloisomerisierung einzusetzen (Tabelle 6).^[94]

Tabelle 6: Synthese der Eninacetate **58**, **60**, **62** und **151** - **190** aus den zuvor synthetisierten Eninalkoholen **107** - **150**.^[a]


	R ¹	R ²	Ausbeute
58	CH ₃	CH ₃	94% ^[b]
151	CCl ₃	CCl ₃	90%
152	CH ₃	^t Bu	53%
153	CH ₃	Bn	96%
154	ⁱ Pr	ⁱ Pr	32%
155	CH ₃	Ph	98%
156	Ph	Ph	79%
157	4-FC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	97%
158	H	CH ₃	94%
159	H	Cy	quant.
160	H	Ph	98%
161	H	4-FC ₆ H ₄	93%
162	H	4-ClC ₆ H ₄	quant.
163	H	4-BrC ₆ H ₄	quant.
164	H	4-(CF ₃)C ₆ H ₄	94%
165	H	4-(CH(OEt) ₂)C ₆ H ₄	89%
166	H	4-(CO ₂ CH ₃)C ₆ H ₄	88%
167	H	3-(OCH ₃)C ₆ H ₄	94%
168	H	3-(NO ₂)C ₆ H ₄	quant.
169	H	2-Fu	93%
170	H	H	quant.

171			85%
172			93%
173			84%
174			87%
175			quant. Ausbeute
176			86%
177			92%
178			72%
179			97%
180			93%
181			95%
182			90%
183			98%
184			98%



[a] Isolierte Ausbeuten. [b] Bereits in meiner Masterarbeit^[45] berichtet.

Die dabei erzielten Ausbeuten der Eninacetate waren generell sehr hoch. Lediglich durch das Vorhandensein erhöhten sterischen Drucks in der Umgebung des Eninalkohols verringerten sich die isolierten Ausbeuten von **152** und **154**. Zudem war darauf zu achten, dass die Eninacetate häufig unter Ausbildung einer honigartigen Konsistenz Lösungsmittel einschlossen. Dieses musste entweder durch längeres Erhitzen im Hochvakuum entfernt oder durch Coevaporation mit CH_2Cl_2 vor der Katalyse ersetzt werden.

Drei der synthetisierten Eninester wurden kristallisiert und ihre Struktur röntgenographisch aufgeklärt (Abbildung 7).

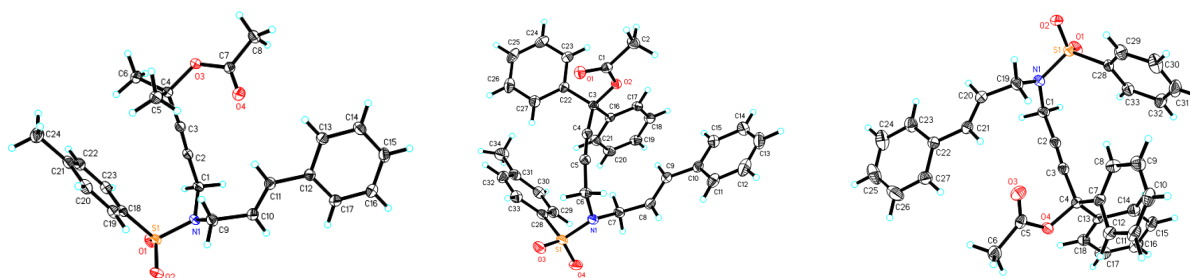
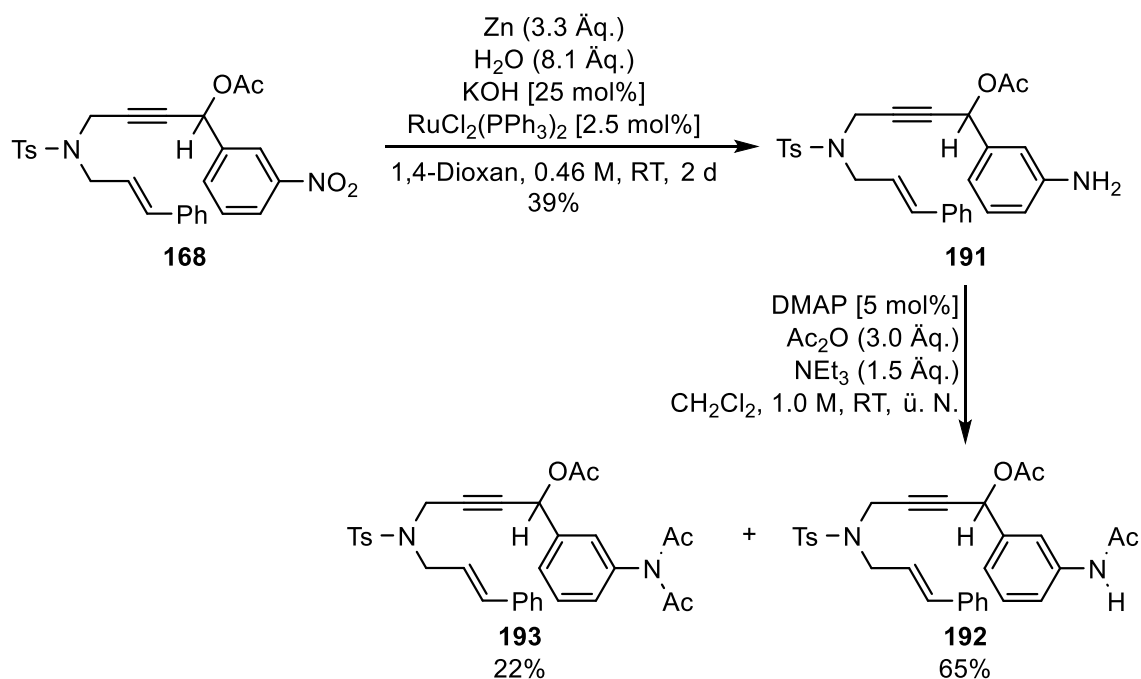


Abbildung 7: Röntgenstrukturen der Eninester **58**,^[45] **156** und **187**.

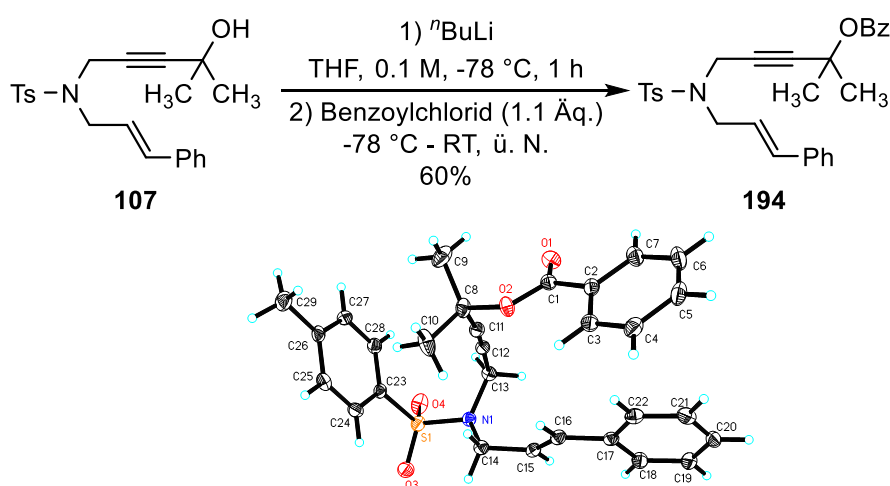
Im Jahr 2013 zeigten *Schabel, Belger* und *Plietker*, dass es möglich ist, chemoselektiv Nitrogruppen in Gegenwart von Ketonen und Alkinen unter Verwendung des Ru-Katalysators $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ zu reduzieren.^[96] Dies ermöglichte, wie in Schema 43 gezeigt, ausgehend von **168** den Zugang zum entsprechenden Anilin **191**.



Schema 43: Chemoselektive Reduktion der Nitrofunktion des Eninesters **168** analog zu *Plietker*^[96] und anschließende Veresterung zu **192** und **193**.

Dieses konnte anschließend erfolgreich zum Acetamid **192** verestert werden. Neben dem gewünschten Acetamids **192** wurde auch das Bisacetamid **193** gebildet und isoliert.

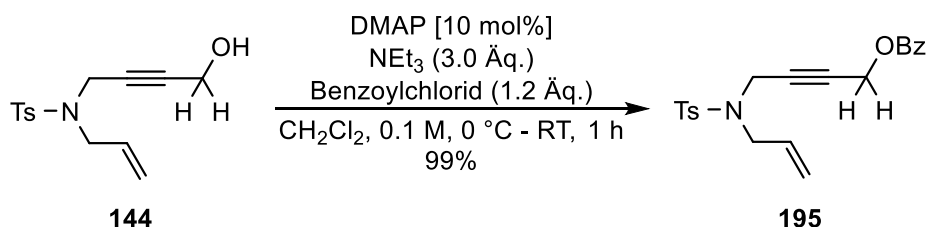
Um die Toleranz der Katalyse in Bezug auf den Transfer verschiedener Ester zu testen, wurden außer den bereits dargestellten Acetaten auch zwei Benzoate und ein Pivaloat hergestellt. Schema 44 zeigt die Synthese des Eninbenzoates **194** und dessen Röntgenstruktur.



Schema 44: Synthese und Röntgenstruktur von **194**.

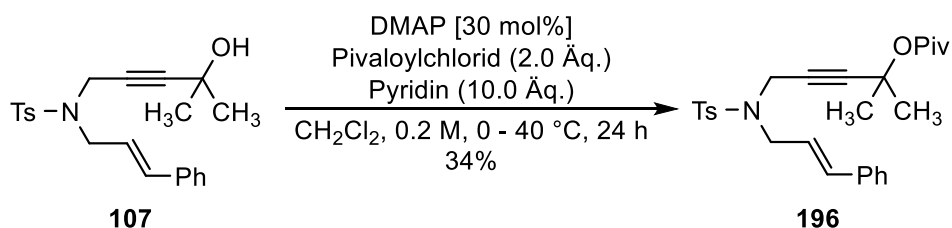
Die dabei vergleichsweise geringe Ausbeute ist auf die zusätzlich durchgeführte Umkristallisation des isolierten Produktes zurückzuführen.

Die in Schema 45 gezeigte Darstellung des zweiten Eninbenzoats **195** aus Eninalkohol **144** wurde nach *She*^[97] in fast quantitativer Ausbeute durchgeführt.



Schema 45: Darstellung von Eninbenzoat **195** nach *She*.^[97]

Das Eninpivaloat **196** wurde nach *Shi*^[94] aus Eninalkohol **107** durch Reaktion mit DMAP, Pivaloylchlorid und Pyridin generiert (Schema 46).



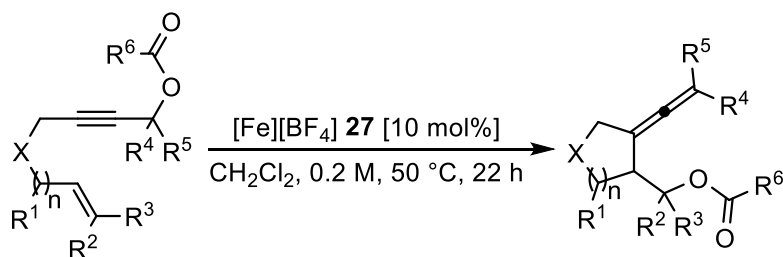
Schema 46: Eninpivaloat **196** aus Eninalkohol **107** nach *Shi*.^[94]

Trotz verlängerter Reaktionszeit konnte nur eine mäßige Ausbeute des Produktes **196** erhalten werden. Erklärbar ist dies durch einen aufgrund der hohen Sterik erschwertem Angriff des Alkohols **107** am gebildeten Aktivester.

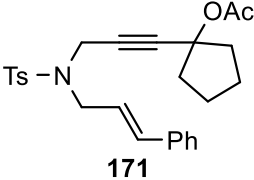
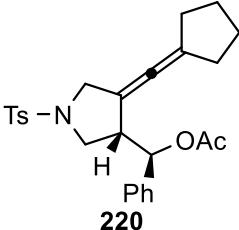
Zusammenfassend konnte in diesem Unterkapitel die Synthese von 49 verschiedenen Eninestern gezeigt werden.

4.1.4 Untersuchung des Substratspektrums

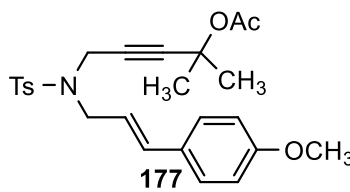
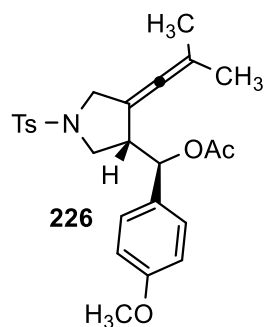
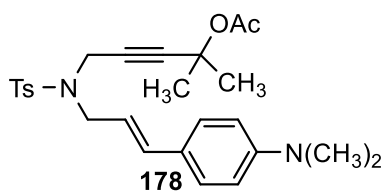
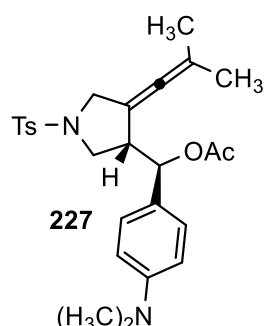
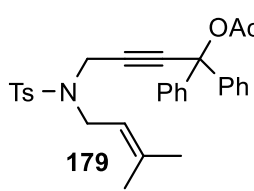
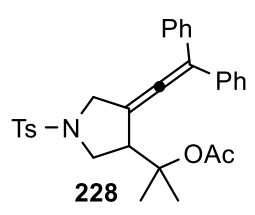
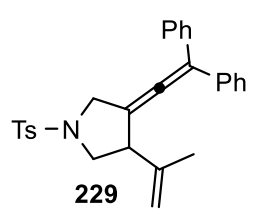
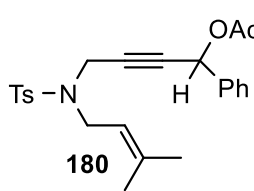
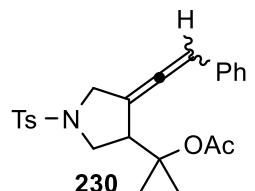
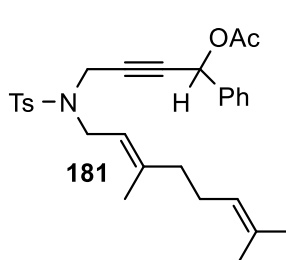
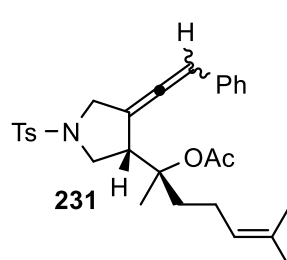
Die zuvor synthetisierten Eninester wurden unter den optimierten Bedingungen zu ihren korrespondierenden Allenylpyrrolidinen bzw. -tetrahydrofuranen umgesetzt (Tabelle 7).

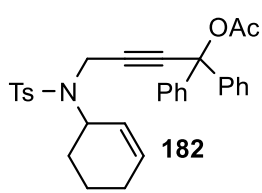
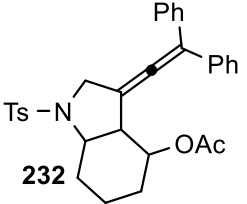
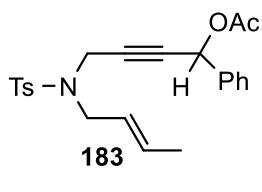
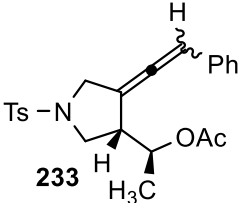
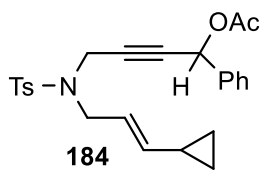
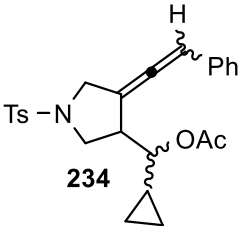
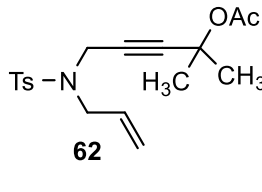
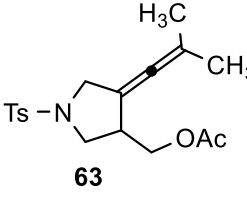
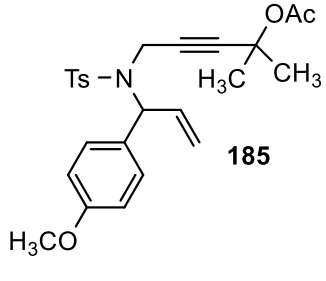
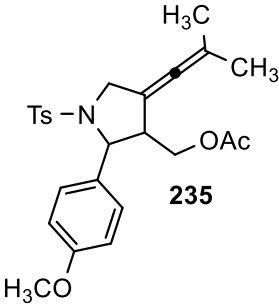
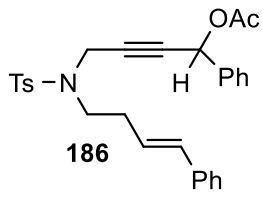
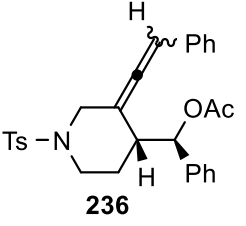
Tabelle 7: Substratspektrum der $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** katalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern.^[a]


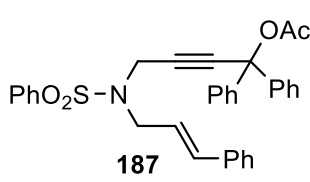
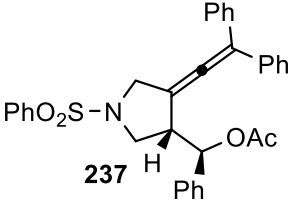
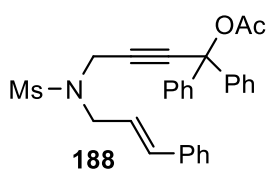
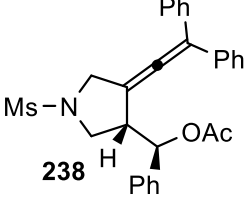
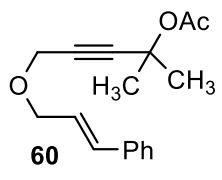
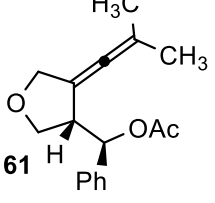
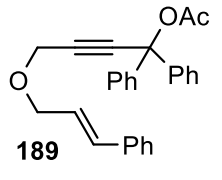
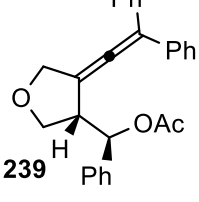
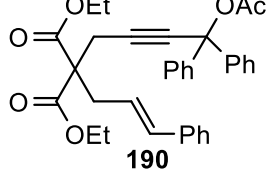
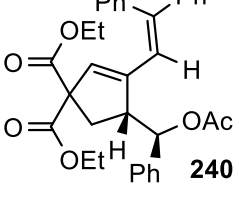
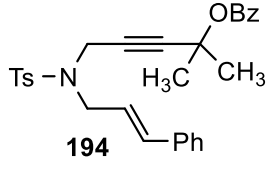
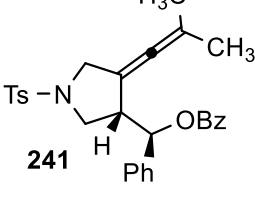
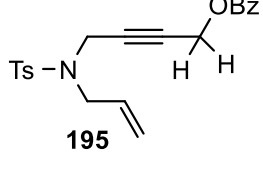
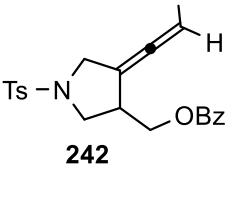
Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[b]
1	58 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$)	59 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$)	66% ^[c]
2	151 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CCl}_3$)	197 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CCl}_3$)	keine Reaktion
3	152 ($\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{tBu}$)	198 ($\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{tBu}$)	74%
4	153 ($\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{Bn}$)	199 ($\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{Bn}$)	67%
5	154 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{iPr}$)	200 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{iPr}$)	47%
6	155 ($\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{Ph}$)	201 ($\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{Ph}$)	76%
7	156 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$)	202 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$)	79%
8	157 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$)	203 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$)	82%
9	158 ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$)	204 ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$)	keine Reaktion
10	159 ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Cy}$)	205 ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Cy}$)	keine Reaktion
11	160 ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Ph}$)	206 ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Ph}$)	93%

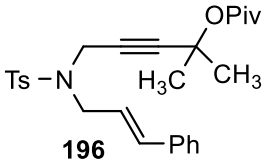
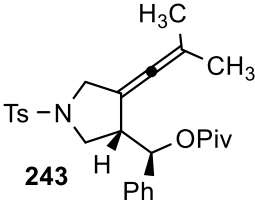
Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[b]
12	161 ($R^1 = H, R^2 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$)	207 ($R^1 = H, R^2 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$)	quant.
13	162 ($R^1 = H, R^2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$)	208 ($R^1 = H, R^2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$)	quant.
14	163 ($R^1 = H, R^2 = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$)	209 ($R^1 = H, R^2 = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$)	quant.
15	164 ($R^1 = H, R^2 = 4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{H}_4$)	210 ($R^1 = H, R^2 = 4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{H}_4$)	11% (98%) ^[d]
16	165 ($R^1 = H,$ $R^2 = 4\text{-(CH(OEt)}_2\text{)C}_6\text{H}_4$)	211 ($R^1 = H,$ $R^2 = 4\text{-(CH(OEt)}_2\text{)C}_6\text{H}_4$)	0%
17	166 ($R^1 = H,$ $R^2 = 4\text{-(CO}_2\text{CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4$)	212 ($R^1 = H,$ $R^2 = 4\text{-(CO}_2\text{CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4$)	53%
18	167 ($R^1 = H,$ $R^2 = 3\text{-(OCH}_3\text{)C}_6\text{H}_4$)	213 ($R^1 = H,$ $R^2 = 3\text{-(OCH}_3\text{)C}_6\text{H}_4$)	67%
19	168 ($R^1 = H,$ $R^2 = 3\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_4$)	214 ($R^1 = H,$ $R^2 = 3\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_4$)	keine Reaktion
20	191 ($R^1 = H,$ $R^2 = 3\text{-(NH}_2\text{)C}_6\text{H}_4$)	215 ($R^1 = H,$ $R^2 = 3\text{-(NH}_2\text{)C}_6\text{H}_4$)	94% Edukt
21	192 ($R^1 = H,$ $R^2 = 3\text{-(NHAc)C}_6\text{H}_4$)	216 ($R^1 = H,$ $R^2 = 3\text{-(NHAc)C}_6\text{H}_4$)	51% (59%) ^[d]
22	193 ($R^1 = H,$ $R^2 = 3\text{-(NAC}_2\text{)C}_6\text{H}_4$)	217 ($R^1 = H,$ $R^2 = 3\text{-(NAC}_2\text{)C}_6\text{H}_4$)	85% Edukt
23	169 ($R^1 = H, R^2 = 2\text{-Fu}$)	218 ($R^1 = H, R^2 = 2\text{-Fu}$)	Zersetzung
24	170 ($R^1 = R^2 = H$)	219 ($R^1 = R^2 = H$)	keine Reaktion
25	 <p>171</p>	 <p>220</p>	19%

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[b]
26	 172	 221	Zersetzung
27	 173	 222	Zersetzung
28	 174	 223	50% ^[e]
29	 175	 224	84%
30	 176	 225	33%

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[b]
31	 <p>177</p>	 <p>226</p>	Zersetzung
32	 <p>178</p>	 <p>227</p>	keine Reaktion
33	 <p>179</p>	 <p>228</p>	31% 228
		 <p>229</p>	27% 229
34	 <p>180</p>	 <p>230</p>	69%
35	 <p>181</p>	 <p>231</p>	Zersetzung

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[b]
36	 <p>182</p>	 <p>232</p>	Zersetzung
37	 <p>183</p>	 <p>233</p>	56% Edukt
38	 <p>184</p>	 <p>234</p>	61% ^[f]
39	 <p>62</p>	 <p>63</p>	keine Reaktion ^[c]
40	 <p>185</p>	 <p>235</p>	Zersetzung
41	 <p>186</p>	 <p>236</p>	48% ^[g]

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[b]
42	 <p>187</p>	 <p>237</p>	72%
43	 <p>188</p>	 <p>238</p>	54%
44	 <p>60</p>	 <p>61</p>	26% ^[c]
45	 <p>189</p>	 <p>239</p>	37%
46	 <p>190</p>	 <p>240</p>	45%
47	 <p>194</p>	 <p>241</p>	62%
48	 <p>195</p>	 <p>242</p>	keine Reaktion

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[b]
49	 196	 243	Zersetzung

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeute. [c] Bereits in meiner Masterarbeit^[45] berichtet. [d] Der Wert in Klammern gibt die Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt an. [e] Als ein Allenisomer. [f] Das Produkt wurde als Diastereomeregemisch erhalten. [g] Die Reaktion wurde im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt.

Zuerst wurde der Einfluss verschiedener Substituenten in propargylierischer Position auf die Katalyse untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass verschiedene Eninacetate mit tertiärem Acetat in guter Ausbeute in ihre entsprechenden Allenylpyrrolidine **59** und **197** – **203** überführt wurden (Tabelle 7, Einträge 1 – 8). Auch bei sterisch anspruchsvoll substituierten Propargylacetaten **152** und **154** wurden gute Ausbeuten erzielt (Einträge 3, 5). Bei Verwendung sekundärer Acetate ist die Art der Substituenten der propargylierischen Position entscheidend. Während bei Alkylresten keine Reaktion des Ausgangsmaterials mehr beobachtet wurde (Einträge 9, 10), führten Arylsubstituenten zu exzellenten Ausbeuten der entsprechenden Produkte (Einträge 11 – 14). Eine Verwendung primärer Acetate war nicht möglich (Eintrag 24).

Um die Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen zu evaluieren, wurden funktionalisierte Arene verwendet (Einträge 12 – 23). Einträge 12 – 14, 17, 18 und 21 zeigen, dass Halogenide, Ester, Ether und Acetamide in der Katalyse verwendet werden konnten. Bei Einsatz des acetalgeschützten Aldehyds **165** wurde zwar spektroskopisch voller Umsatz festgestellt und als Produkt der entschützte Aldehyd im ¹H NMR Spektrum beobachtet, jedoch konnte kein Produkt isoliert werden (Eintrag 16). Wie aus Eintrag 15 hervorgeht, brachte eine CF₃-Substitution am Aromaten die Katalyse fast zum Erliegen. Während Nitrogruppen (Eintrag 19), freie Amine (Eintrag 20) und Bisacetamide (Eintrag 22) keine Reaktion mehr zuließen, führte ein Furylrest zur vollständigen Zersetzung (Eintrag 23). Weitere Doppelbindungen im Ausgangsmaterial verringerten die Aktivität des Katalysators nur marginal (Eintrag 29) und konnten bei richtiger Substitution sogar in direkter Nachbarschaft des reaktiven Zentrums vorliegen (Einträge 26 – 28). Eine akzeptable funktionelle Gruppentoleranz der Katalyse konnte somit gezeigt werden.

Das olefinische Substitutionsmuster des Eninacetates ist ebenfalls ein wichtiger Faktor. Neben der möglichen Verwendung von Aryl- und *gem*-Dimethylresten (Einträge 7, 30, 33, 34) zeigte sich jedoch, dass +*M*-Substituenten in *para*-Position eines in Konjugation zum Olefin stehenden Arylrestes hinderlich waren (Eintrag 31, 32). Zudem verringerte die Eliminierung von Essigsäure aus Produkt **228** dessen Ausbeute unter Bildung von **229** (Eintrag 33). Wie aus Eintrag 38 hervorgeht, führte ein Cyclopropylsubstituent zur Aufhebung der exklusiven Diastereoselektivität der Katalyse. Eine mögliche Erklärung ist die zusätzliche Koordination des Cyclopropylringes über seine „*banana bonds*“ an den Eisenkomplex.^[98] Die dadurch resultierende Aufhebung des sonst vorliegenden geordneten Übergangszustandes, der zu exklusiver Diastereoselektivität führt, bewirkt die Bildung des anderen Diastereomers. Produkte, die unter Öffnung des Cyclopropylringes generiert werden, konnten nicht detektiert werden. Bei Vorliegen eines terminalen Olefins konnte ebenfalls keine Produktbildung beobachtet werden (Einträge 39, 40).

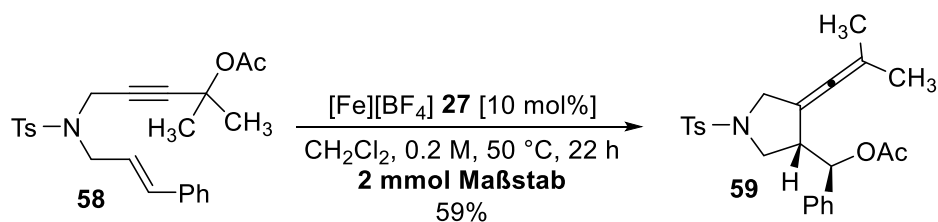
Durch Einsatz von Eninacetat **186** war es möglich, auch das 6-gliedrige Ringsystem des Allenylpiperidins **236** in guter Ausbeute darzustellen (Eintrag 41).

Ein Einfluss der Schutzgruppe des Amins konnte nachgewiesen werden, indem sowohl das Phenylsulfonat **187** als auch das Methylsulfonat **188** eine leicht verringerte Ausbeute der korrespondierenden Cycloisomerisierungsprodukte **237** und **238** lieferten (Einträge 42, 43).

Der Aufbau anderer 5-gliedriger Ringsysteme gelang zum einen durch die in Eintrag 44 und 45 gezeigte Verwendung von etherverbrückten Eninacetaten **60** und **189**, die zur Bildung von Allenyltetrahydrofuranen **61** und **239** führte, als auch durch die Verwendung des malonatverbrückten Enin-Acetates **190**, aus dem das Vinylcyclopenten **240** entstand (Eintrag 46). Dessen Erzeugung ist aus dem entsprechenden, zuerst gebildeten Allenylcyclopentan mittels einer [1,3]-H-Verschiebung denkbar. So konnte bereits 1991 von *Pasto*^[99] gezeigt werden, dass eine [1,3]-H-Verschiebung bei alkylsubstituierten Allenen thermisch möglich ist. Zudem konnte die Gruppe von *Das*^[100] durch theoretische Berechnungen sowohl einen intermolekularen Reaktionspfad zwischen zwei Allenen als auch einen Carbonyl-katalysierten Reaktionspfad der formalen [1,3]-H-Verschiebung identifizieren.

Wie in Eintrag 47 gezeigt, konnte analog zu den bereits gezeigten Acetaten auch das Benzoat **194** unter praktisch gleichbleibender Ausbeute verwendet werden. Beim Einsatz des korrespondierenden Pivaloats **196** kam es jedoch zur Zersetzung des Ausgangsmaterials (Eintrag 49). Da die verwendeten Ester in der Katalyse wandern, wirkt sich der erhöhte sterische Anspruch des Pivaloates stark negativ auf den Verlauf der Reaktion aus.

Um die Praktikabilität der Katalyse in der organischen Synthese aufzuzeigen, wurde die Reaktion von Eninacetat **58** im 2 mmol Maßstab (0.85 Gramm) durchgeführt (Schema 47).

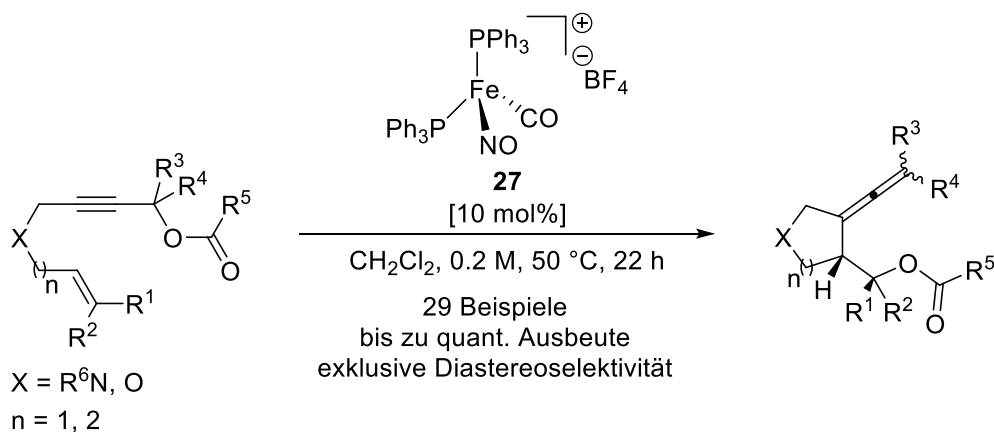


Schema 47: Katalyse von Eninacetat **58** im 2 mmol Maßstab.

Trotz der Verzehnfachung des normalen Katalyseansatzes konnte nur ein minimaler Abfall der Ausbeute des isolierten Allenylpyrrolidins **59** beobachtet werden.

4.1.5 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde die $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern zu Allenylpyrrolidinen bzw. -tetrahydrofuranen untersucht. An 29 Beispielen konnte die Anwendbarkeit der gefundenen Cycloisomerisierung in exklusiver Diastereoselektivität und bis zu quantitativen Ausbeuten dargestellt werden (Schema 48).



Schema 48: $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern zu Allenylpyrrolidinen, -piperidinen bzw. -tetrahydrofuranen.

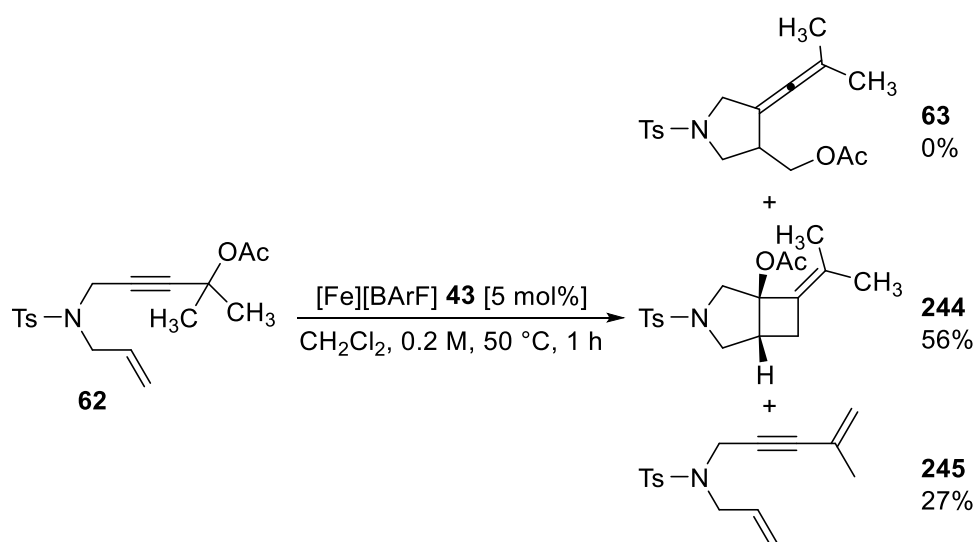
Eine gute funktionelle Gruppentoleranz gegenüber Halogeniden, Estern, Ethern und Acetamiden sowie die Verwendung verschieden-verbrückter Eninester zur Generierung unterschiedlicher 5- und 6-gliedriger (Hetero)Cyclen konnte gezeigt werden. Der daraus resultierende Nutzen für die organische Synthese konnte zudem durch die Verzehnfachung

des Katalyseansatzes unter nur marginal verringerter Ausbeute des Produktes hervorgehoben werden.

4.2 Bildung von 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylestern

4.2.1 Erste Überlegungen und Initialergebnisse

Wie in Kapitel 4.1.1 bereits gezeigt werden konnte, sind Eninester mit terminalem Olefin in der $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** katalysierten Cycloisomerisierung nicht reaktiv. Jedoch wurde ebenfalls gefunden, dass der $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ Komplex mit $[\text{BArF}]^-$ Gegenion **43** eine deutlich erhöhte katalytische Aktivität im Vergleich zu seinem $[\text{BF}_4]^-$ Analogon **27** aufweist. Als logische Schlussfolgerung wurde versucht, die erhöhte Reaktivität von **43** auszunutzen, um eine Cycloisomerisierung von Eninacetat **62** zu erzwingen (Schema 49).



Schema 49: $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BArF}]$ **43** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninacetat **62**.

Dabei wurde jedoch nicht das erwartete Allenylpyrrolidin **63**, sondern das 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat **244** und das Eliminierungsprodukt **245** gebildet. Die Struktur von **244** konnte sowohl durch 2D NMR Spektroskopie als auch durch eine Röntgenstruktur belegt werden (Abbildung 8).

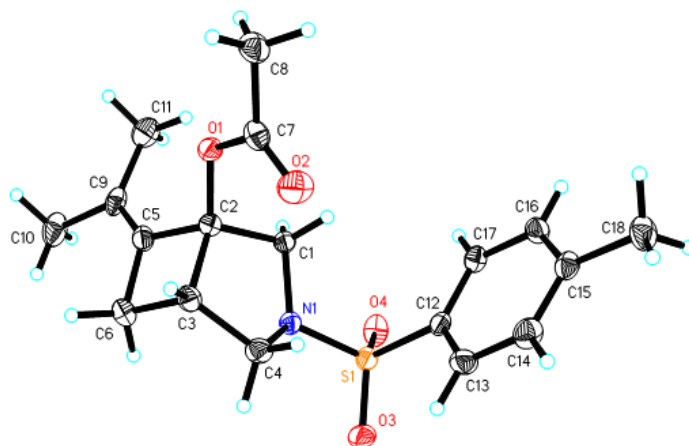
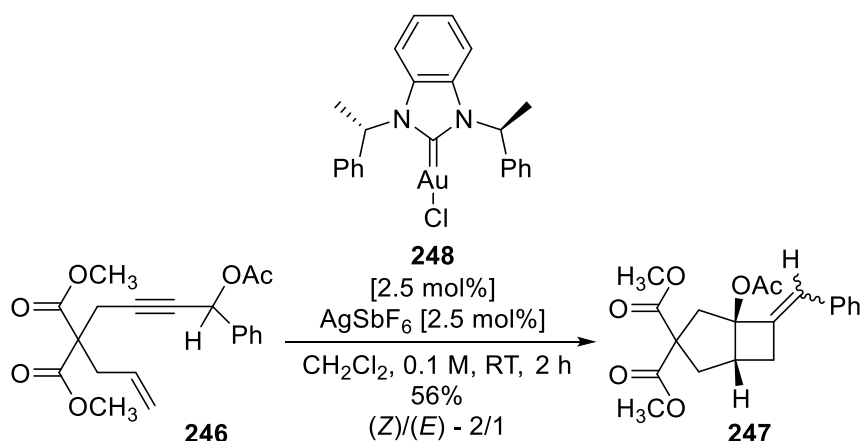


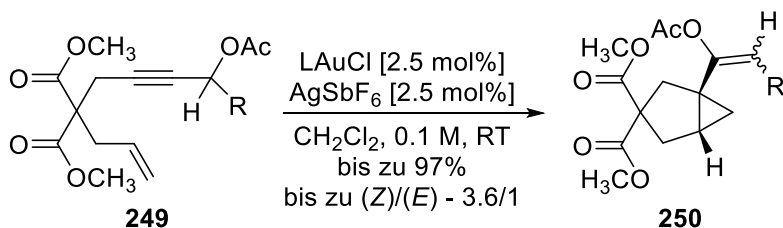
Abbildung 8: Röntgenstruktur des 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetates **244**.

Eine ähnliche Reaktivität wurde 2010 von Gung^[101] unter Verwendung des Gold(I)carbenkomplexes **248** beobachtet (Schema 50).



Schema 50: Au(I)-Carben **248** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninacetat **246**.^[101]

Das praktisch racemisch gebildete Bicyclo[3.2.0]heptan **247** konnte jedoch nur für Substrat **246** mit einem Phenylrest in propargylier Position und unter Verwendung von Katalysator **248** erzeugt werden. Bei Verwendung anderer Katalysatoren oder Substrate **249** wurden die in Schema 51 gezeigten Bicyclo[3.1.0]hexane **250** gebildet.

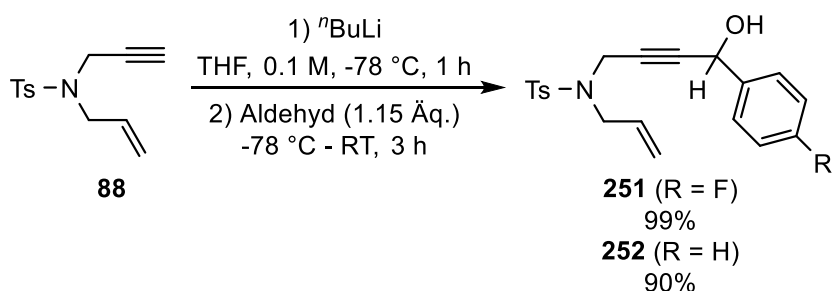


Schema 51: Au(I)-Carben katalysierte Cycloisomerisierung von Eninacetaten **249**.^[101]

Die gefundene Cycloisomerisierung von Eninestern mit terminalem Olefin stellt somit eine für Eisen neuartige, „gold“-ähnliche Reaktivität dar, die in der Folge weiter untersucht wurde.

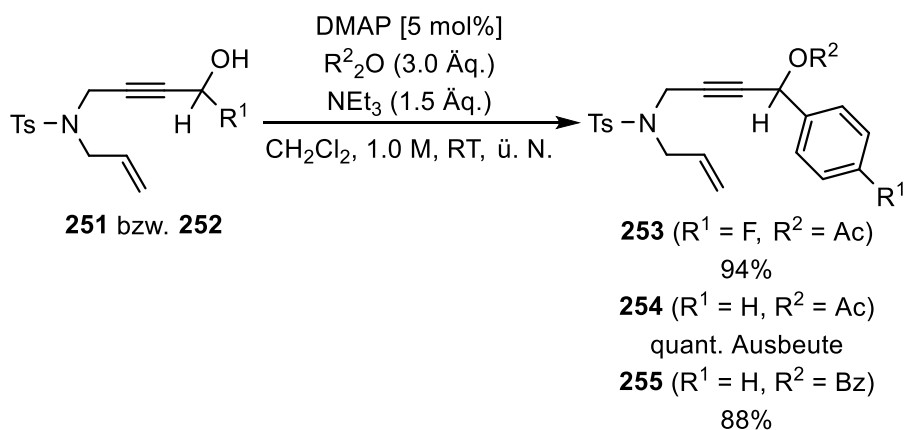
4.2.2 Synthese von Eninestern

Um die Reaktion weiter zu erforschen, wurden verschiedene Eninester mit terminalem Olefin synthetisiert. Dazu wurde zuerst das bereits zuvor synthetisierte Enin **88** mit n BuLi deprotoniert und mit 4-Fluorobenzaldehyd bzw. Benzaldehyd abgefangen, um die Eninalkohole **251** und **252** in sehr guten Ausbeuten zu isolieren (Schema 52).



Schema 52: Darstellung der Eninalkohole **251** und **252**.

Im nächsten Schritt wurden die Eninalkohole **251** und **252** in ihre korrespondierenden Eninester **253** - **255** überführt (Schema 53).



Schema 53: Veresterung der Eninalkohole **251** und **252**.

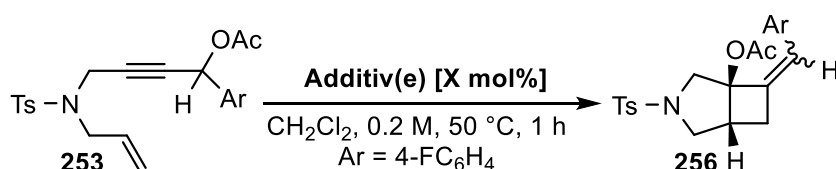
Neben der Synthese der zwei Eninacetate **253** und **254** konnte auch das Eninbenzoat **255** in sehr guter Ausbeute isoliert werden.

4.2.3 Optimierung der Reaktionsparameter

In der Folge wurden verschiedene Parameter der [Fe][BArF] **43** katalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern untersucht. Die Optimierungsreaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. Das fluorosubstituierte Eninacetat **253** wurde für diese Studien verwendet, da unter Zugabe des internen Standards 4,4'-Difluorobenzophenon nach der Reaktion die spektroskopische Ausbeute mittels ^{19}F NMR Spektroskopie vergleichsweise einfach und genau festgestellt werden konnte.

Tabelle 8 zeigt die Untersuchung des Einflusses verschiedener Additive auf die Cycloisomerisierung von Eninacetat **253**, um einen geeigneten Katalysator für weitere Optimierungen zu identifizieren.

Tabelle 8: Verwendung verschiedener Additive in der Cycloisomerisierung von Eninacetat **253**.^[a]



Eintrag	Additiv(e)	Ausbeute ^[b]		(Z)/(E) ^[c]
		253	256	
1	-	98%	-	-
2	[Fe][BF ₄] 27 [5 mol%]	85%	-	-
3	[Fe][BArF] 43 [5 mol%]	-	85%	1.5/1
4	[Fe][BF ₄] 27 [5 mol%] [Na][BArF] 41 [6 mol%]	-	85%	1.5/1
5 ^[d]	[Fe][BF ₄] 27 [5 mol%] [Na][BArF] 41 [6 mol%]	-	69%	1.5/1
6 ^[e]	[Fe][BF ₄] 27 [5 mol%] [Na][BArF] 41 [6 mol%]	-	86%	1.4/1
7	[Na][BArF] 41 [6 mol%]	99%	-	-
8	„Brookharts Säure“ 42 [6 mol%]	2%	87%	1.7/1

Eintrag	Additiv(e)	Ausbeute ^[b]		(Z)/(E) ^[c]
		253	256	
9	[Fe][BF ₄] 27 [5 mol%] [Na][BArF] 41 [2.5 mol%]	82%	-	-
10	[Fe][BF ₄] 27 [5 mol%] [Na][BPh ₄] [6 mol%]	95%	-	-
11	[Fe][BF ₄] 27 [5 mol%] [Na][SbF ₆] [6 mol%]	61%	27%	0.8/1
12	[Fe][BF ₄] 27 [5 mol%] [Na][OTf] [6 mol%]	90%	-	-

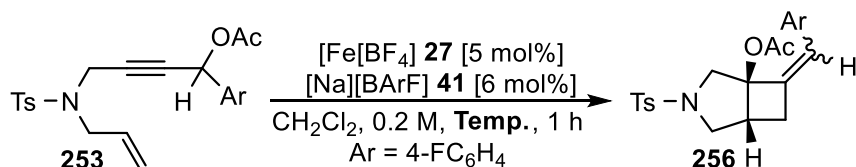
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden mittels ¹⁹F NMR Spektroskopie in CDCl₃ unter Verwendung des internen Standards 4,4'-Difluorobenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) bestimmt. [c] Das (Z)/(E)-Verhältnis wurde durch Integration der zugehörigen Signale im ¹⁹F NMR Spektrum bestimmt. [d] Die Reaktion wurde ohne Trocknung der Apparatur und des Lösungsmittels unter Luft durchgeführt. [e] Die Reaktion wurde 6 Stunden gerührt.

Wie aus Tabelle 8, Eintrag 1 hervorgeht, fand ohne Zugabe eines Additivs keine Umsetzung des Substrates statt. Auch [Fe][BF₄] **27** war nicht imstande, die Katalyse durchzuführen (Eintrag 2). Wurde jedoch der Komplex mit [BArF]⁻ Gegenion **43** verwendet, konnte das Produkt in sehr guter Ausbeute und akzeptabler Selektivität zu Gunsten des (Z)-Isomers gebildet werden (Eintrag 3). Erfreulicherweise war es möglich, Komplex **27** durch Zugabe von [Na][BArF] **41** *in-situ* zu aktivieren, wodurch eine gesonderte, aufwändigere Synthese des Komplexes **43** nicht mehr notwendig war (Eintrag 4). Eintrag 5 zeigt, dass eine Nichteinhaltung sauberer Arbeitstechniken die Ausbeute des Produktes nur marginal verringerte. Auch durch längere Reaktionszeit zersetzte sich das gebildete Produkt nicht (Eintrag 6). Während [Na][BArF] **41** alleine katalytisch inaktiv ist (Eintrag 7), konnte unter Zugabe von „Brookharts Säure“ **42** eine dem Eisenkomplex **43** ähnliche Aktivität festgestellt werden (Eintrag 8). Wie in Eintrag 9 verdeutlicht wird, führte eine im Vergleich zum Komplex **27** unterstöchiometrische Menge an [Na][BArF] **41** nicht zu dessen Aktivierung. Ebenso konnte durch Zugabe von [Na][BPh₄] und [Na][OTf] keine Katalyse ermöglicht werden (Einträge 10, 12). Bei der Verwendung von [Na][SbF₆] als Aktivator wurde bei mäßigem Umsatz das Produkt unter inverser (Z)/(E)-Selektivität gebildet (Eintrag 11). Als optimaler Katalysator wurde eine Kombination von 5 mol% [Fe][BF₄] **27** und 6 mol% von dem als

Aktivator genutzten $[\text{Na}][\text{BArF}]$ **41** identifiziert, weshalb folgende Umsetzungen mit dieser Katalysatorzusammensetzung durchgeführt wurden.

In der Folge wurde die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um die optimale Reaktionstemperatur zu identifizieren (Tabelle 9).

Tabelle 9: Evaluierung des Einflusses verschiedener Temperaturen auf die Cycloisomerisierung von Eninacetat **253**.^[a]

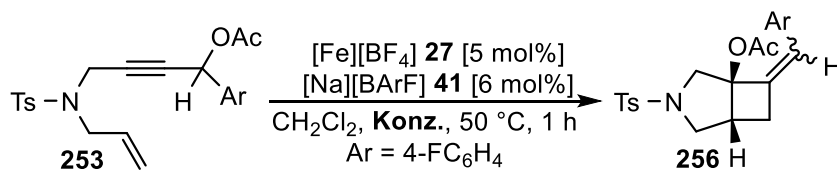


Eintrag	Temperatur	Ausbeute ^[b]		(Z)/(E) ^[c]
		253	256	
1	40 °C	28%	51%	1.5/1
2	45 °C	5%	67%	1.4/1
3	50 °C	-	85%	1.5/1

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden mittels ^{19}F NMR Spektroskopie in CDCl_3 unter Verwendung des internen Standards 4,4'-Difluorobenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) bestimmt. [c] Das (Z)/(E)-Verhältnis wurde durch Integration der zugehörigen Signale im ^{19}F NMR Spektrum bestimmt.

Dabei zeigte sich jedoch, dass ein schon geringfügiges Absenken der Reaktionstemperatur einen Rückgang der Ausbeute des Produktes **256** bewirkte (Tabelle 9, Einträge 1 – 3), weshalb in den folgen Untersuchungen die Reaktion bei weiterhin bei 50 °C durchgeführt wurde.

Da die Konzentration einer Reaktion ebenfalls häufig einen großen Einfluss auf ihren Verlauf hat, wurden wie in Tabelle 10 gezeigt verschiedene Konzentrationen untersucht.

Tabelle 10: Evaluierung des Einflusses verschiedener Konzentrationen auf die Cycloisomerisierung von Eninacetat **253**.^[a]

Eintrag	Konzentration	Ausbeute ^[b]		(Z)/(E) ^[c]
		253	256	
1	0.1 M	-	86%	1.6/1
2	0.2 M	-	85%	1.5/1
3	1.0 M	24%	40%	1/1

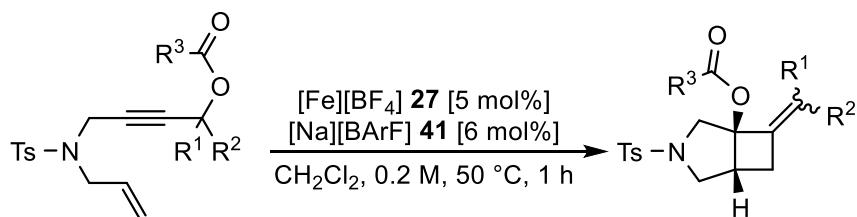
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden mittels ¹⁹F NMR Spektroskopie in CDCl₃ unter Verwendung des internen Standards 4,4'-Difluorobenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) bestimmt. [c] Das (Z)/(E)-Verhältnis wurde durch Integration der zugehörigen Signale im ¹⁹F NMR Spektrum bestimmt.

Wie aus Tabelle 10 hervorgeht, wurde zwar bei einer geringen Konzentration von 0.1 mol/L eine leichte Verbesserung im Vergleich zu 0.2 mol/L erzielt, jedoch rechtfertigt diese die Verdoppelung des benötigten Lösungsmittels nicht (Einträge 1, 2). Wurde die Reaktion bei höherer Konzentration durchgeführt, konnte sowohl ein Rückgang der Ausbeute als auch der (Z)/(E)-Selektivität beobachtet werden. Deshalb wurde in der Folge weiterhin die Reaktion bei einer Konzentration von 0.2 mol/L durchgeführt.

Durch die durchgeführten Optimierungen konnten die folgenden Bedingungen als bestmöglich identifiziert werden: 5 mol% [Fe][BF₄] **27** katalysieren unter Zugabe von 6 mol% [Na][BArF] **41** die Cycloisomerisierung von Eninestern mit terminalem Olefin zu 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylestern in Dichlormethan bei einer Temperatur von 50 °C und einer Konzentration von 0.2 mol/L in einer Stunde Reaktionszeit.

4.2.4 Untersuchung des Substratspektrums

Unter den optimierten Bedingungen wurden die zuvor synthetisierten Eninester mit terminalem Olefin zu den entsprechenden 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylestern im 0.5 mmol Maßstab umgesetzt (Tabelle 11).

Tabelle 11: Substratspektrum der Cycloisomerisierung von Eninestern mit terminalem Olefin.^[a]


Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[b]
1	<p style="text-align: center;">62</p>	<p style="text-align: center;">244</p> <p style="text-align: center;">H</p> <p style="text-align: center;">245</p>	<p style="text-align: center;">244 71%</p> <p style="text-align: center;">245 15%</p>
2	<p style="text-align: center;">253</p>	<p style="text-align: center;">256</p> <p style="text-align: center;">H</p> <p style="text-align: center;">(Z)/(E) 1.6/1</p>	79%
3	<p style="text-align: center;">254</p>	<p style="text-align: center;">257</p> <p style="text-align: center;">H</p> <p style="text-align: center;">(Z)/(E) 2.1/1</p>	52%
4	<p style="text-align: center;">255</p>	<p style="text-align: center;">258</p> <p style="text-align: center;">H</p> <p style="text-align: center;">(Z)/(E) 2.2/1</p>	44% (77%) ^[c]

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeute. [c] Der Wert in Klammern gibt die Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt an.

Die in Tabelle 11 gezeigten Ergebnisse verdeutlichen, dass sowohl tertiäre als auch sekundäre Ester in der Katalyse erfolgreich Verwendung fanden. Im Vergleich zum Initialergebnis (Schema 49) war es möglich, durch die Optimierungen eine höhere Ausbeute des Cycloisomerisierungsproduktes **244** unter gleichzeitiger Reduktion des Eliminierungsproduktes **245** zu erreichen (Eintrag 1). Die bei Einsatz sekundärer Ester (Einträge 2 – 4) beobachtete akzeptable (*Z*)/(*E*)-Selektivität ist praktisch deckungsgleich zu der von Gung^[101] gefundenen (*Z*)/(*E*)-Selektivität in der Cycloisomerisierung von Eninacetat **246** unter Au(I)-Carben-Katalyse (Schema 50). Aus Eintrag 3 und 4 geht hervor, dass das Eninbenzoat **255** eine im Vergleich zum korrespondierenden Eninacetat **254** leicht verringerte Reaktivität aufwies.

Die Doppelbindungsisomere der generierten Cycloisomerisierungsprodukte konnten nach Trennung durch Säulen- bzw. HPLC-Chromatographie mittels 2D NOESY-NMR-Spektroskopie zugeordnet werden (Abbildung 9).

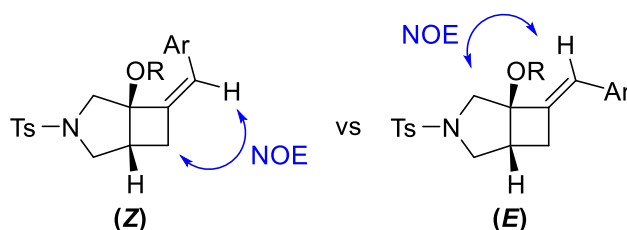


Abbildung 9: Zuordnung der Doppelbindungsisomere mittels 2D NOESY-NMR-Spektroskopie.

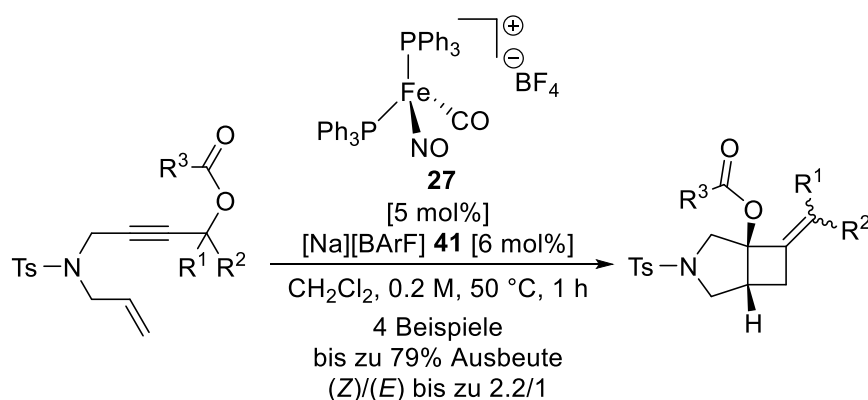
Dazu wurde jeweils das NOESY-Kreuzsignal des olefinischen Protons betrachtet. Während für das (*Z*)-Isomer ein starker NOE zu den im Hochfeld befindlichen Protonen des Cyclobutanrings beobachtet wurde, konnte für das (*E*)-Isomer ein starker NOE zu den deutlich stärker abgeschirmten Protonen in α -Position des Stickstoffes detektiert werden.

Zusammenfassend war es möglich, vier Eninester mit terminalem Olefin in guten Ausbeuten und akzeptablen (*Z*)/(*E*)-Selektivitäten in ihre korrespondierenden 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylester zu überführen.

4.2.5 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde die [Fe][BArF] **43** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern mit terminalen Olefinen zu 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylestern untersucht. Dabei war es möglich, durch Zugabe von [Na][BArF] **41** den aktiven Katalysator **43** *in-situ* aus seinem [BF₄]⁻ Analogon **27** zu erzeugen. Nach einigen Optimierungen konnten vier

Eninester in guter Ausbeute und akzeptabler (*Z*)/(*E*)-Selektivität in ihre korrespondierenden 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylester überführt werden (Schema 54).



Schema 54: [Fe][BArF] **43** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern zu 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylestern.

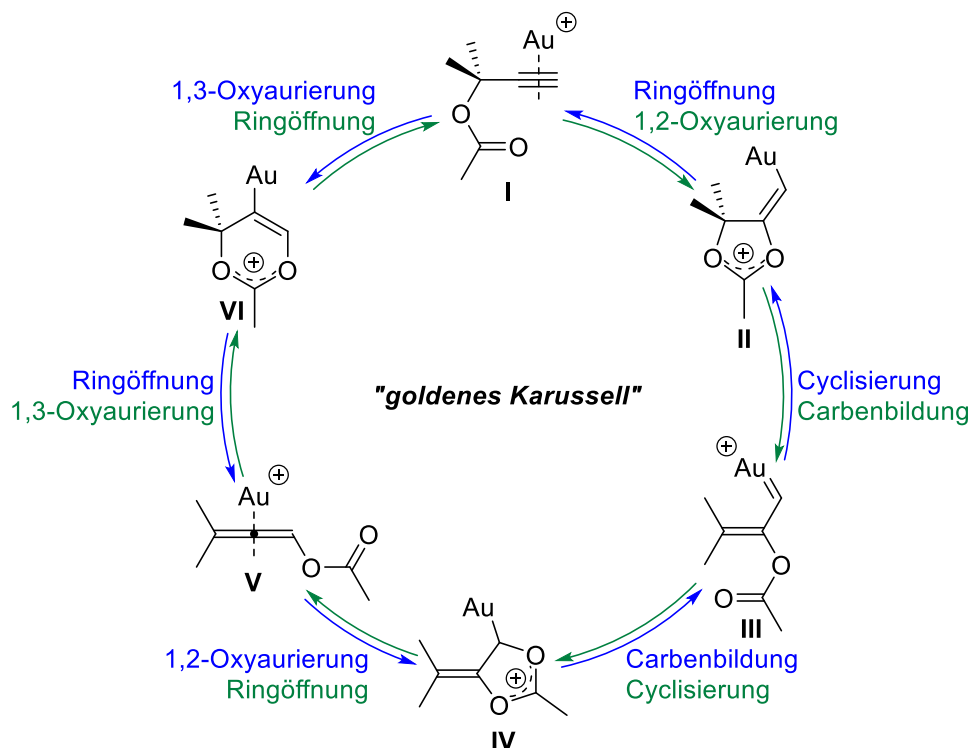
Die weitere Bearbeitung des Projektes wurde von *Frederik Kramm* und *Franziska Ullwer* im Arbeitskreis *Plietker* übernommen.

4.3 Mechanistische Studien zur eisenkatalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern

Um einen plausiblen mechanistischen Vorschlag unterbreiten zu können, wurden Studien zur Aufklärung des Mechanismus unternommen.

4.3.1 Grundlagen aus der Au-Katalyse

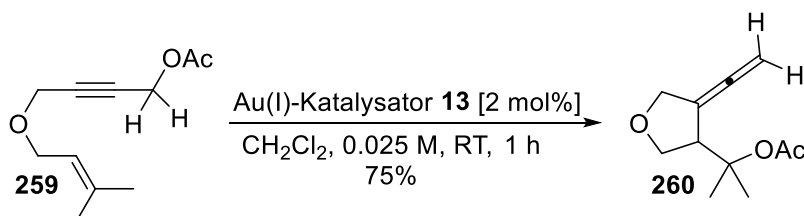
Eine intensive theoretische Untersuchung der Aktivierung von propargylischen Acetaten durch Au-Katalysatoren wurde bereits im Jahre 2008 von *Cavallo* in Zusammenarbeit mit *Nolan*, *Fensterbank* und *Malacria* publiziert (Schema 55).^[102]



Schema 55: „Goldenes Karussell“ („Golden Carousel“) nach Cavallo.^[102]

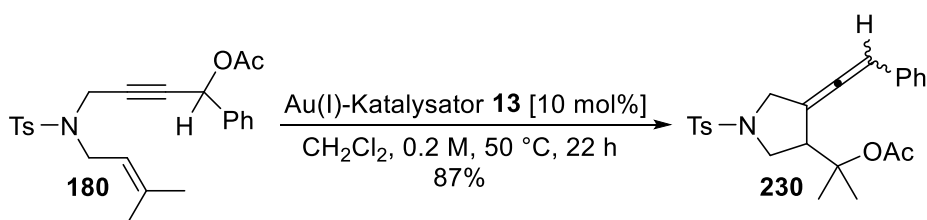
Nach dieser Studie wird nach Koordination des Au-Katalysators an das Alkin des Propargylacetates **I** mittels einer 1,2-Oxyaurierung des Alkins die Vinylgoldspezies **II** gebildet (Schema 55, grüner Pfad). Durch Ausbildung des Goldcarbens wird der Ring geöffnet und **III** gebildet, welches anschließend zu **IV** cyclisiert. Das Allenylacetat **V**, welches nach Ringöffnung von **IV** entsteht, wird durch eine 1,3-Oxyaurierung des Allens in die Vinylgoldspezies **VI** überführt. Mittels Öffnung des Ringes wird das initiale Propargylacetat **I** regeneriert und das „goldene Karussell“ („Golden Carousel“) geschlossen. Dabei ist jedoch anzumerken, dass das „goldene Karussell“ auch in die andere Richtung durchlaufen werden kann (blauer Pfad). Der Au-Katalysator komplexiert zunächst das Alkin des propargylischen Acetates **I**, um anschließend durch eine 1,3-Oxyaurierung des Alkins die Vinylgoldspezies **VI** zu bilden. Diese reagiert nun zum Allenylacetat **V**, welches das Produkt einer formalen 1,3-OAc-Verschiebung^[81] des Propargylacetates **I** darstellt. Mittels einer 1,2-Oxyaurierung des zentralen Allenkohlenstoffes wird Alkylgoldspezies **IV** gebildet, welche leicht zum Goldcarben **III** isomerisiert. Durch den Angriff des Carbonylsauerstoffs am Olefin kommt es zur Ausbildung des Vinylgoldkomplexes **II**, welcher anschließend das Au-komplexierte Propargylacetat **I** regeneriert und das „goldene Karussell“ schließt.

Im Jahr 2010 berichteten die Gruppen von *Fensterbank* und *Malacria* eine Anwendung dieses Konzeptes in der Cycloisomerisierung von Eninacetat **259** zu Allenyltetrahydrofuran **260** unter Verwendung von „*Echavarrens Katalysator*“ **13** (Schema 56).^[103]



Schema 56: Au(I)-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninacetat **259**.^[103]

Um zu überprüfen, ob eine Analogie zwischen den von *Fensterbank* und *Malacria* berichteten Ergebnissen und der gefundenen Cycloisomerisierung besteht, wurde Eninacetat **180** mit dem Au(I)-Katalysator **13** umgesetzt (Schema 57).

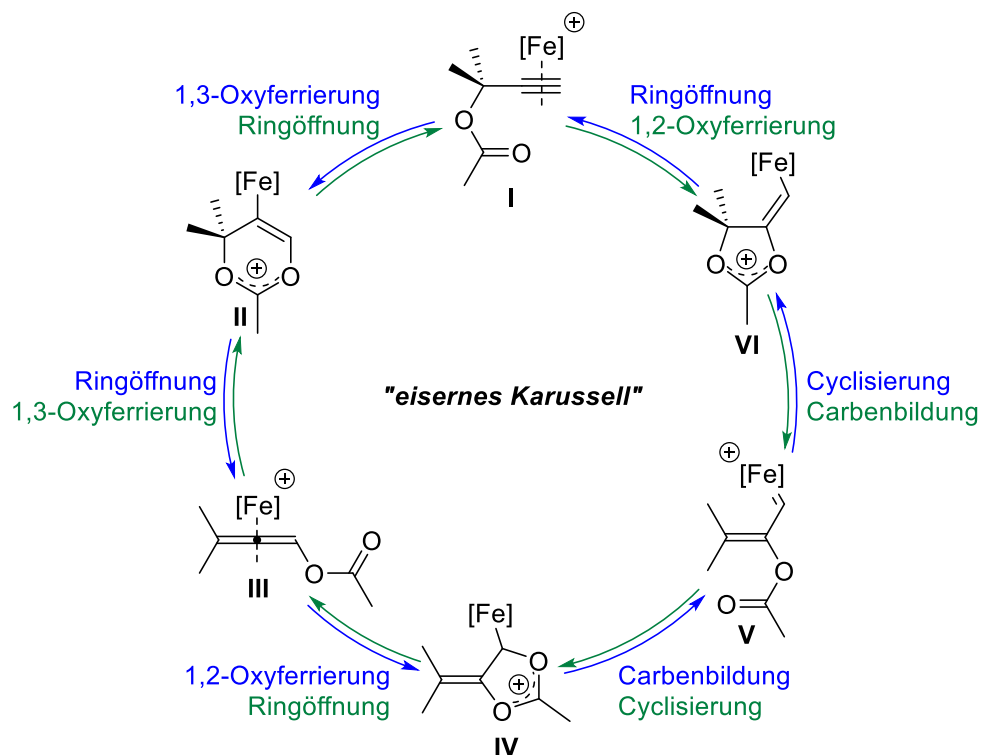


Schema 57: Au(I)-katalysierte Cycloisomerisierung von Enin-Acetat **180**.

In Übereinstimmung mit der Fe-Katalyse wurde unter Au-Katalyse dasselbe Produkt **230** in vergleichbarer Ausbeute gebildet.

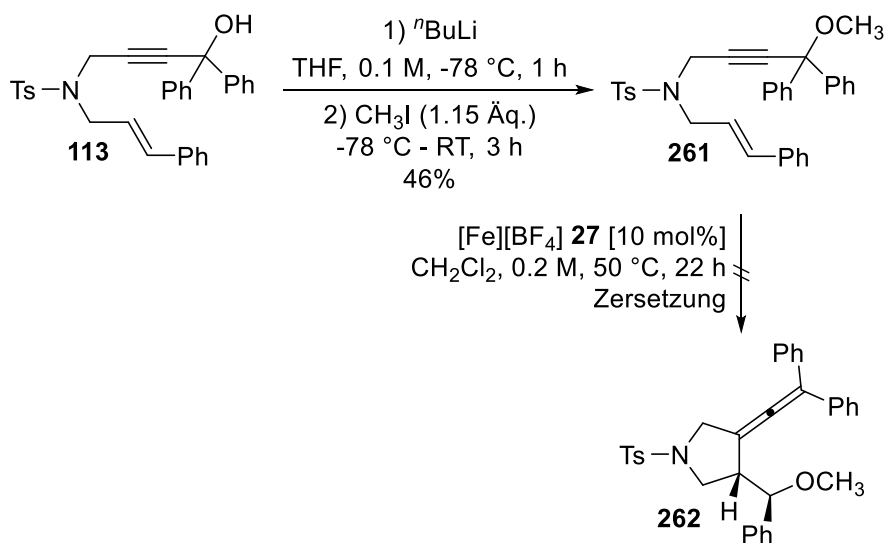
4.3.2 Untersuchung des „eisernen Karussell“

Da eine ähnliche Reaktivität zwischen dem Eisenkomplex [Fe][BF₄] **27** und „*Echavarrens Katalysator*“ **13** in der Cycloisomerisierung von Eninacetat **180** gefunden wurde, wurde untersucht, ob die Aktivierung des Ausgangsmaterials ähnlich zu *Cavallo* über den propargylischen Ester abläuft. Die Formulierung eines analogen „*eisernen Karussell*“ ist in Schema 58 gezeigt.



Schema 58: „Eisernes Karussell“ analog dem „goldenen Karussell“.

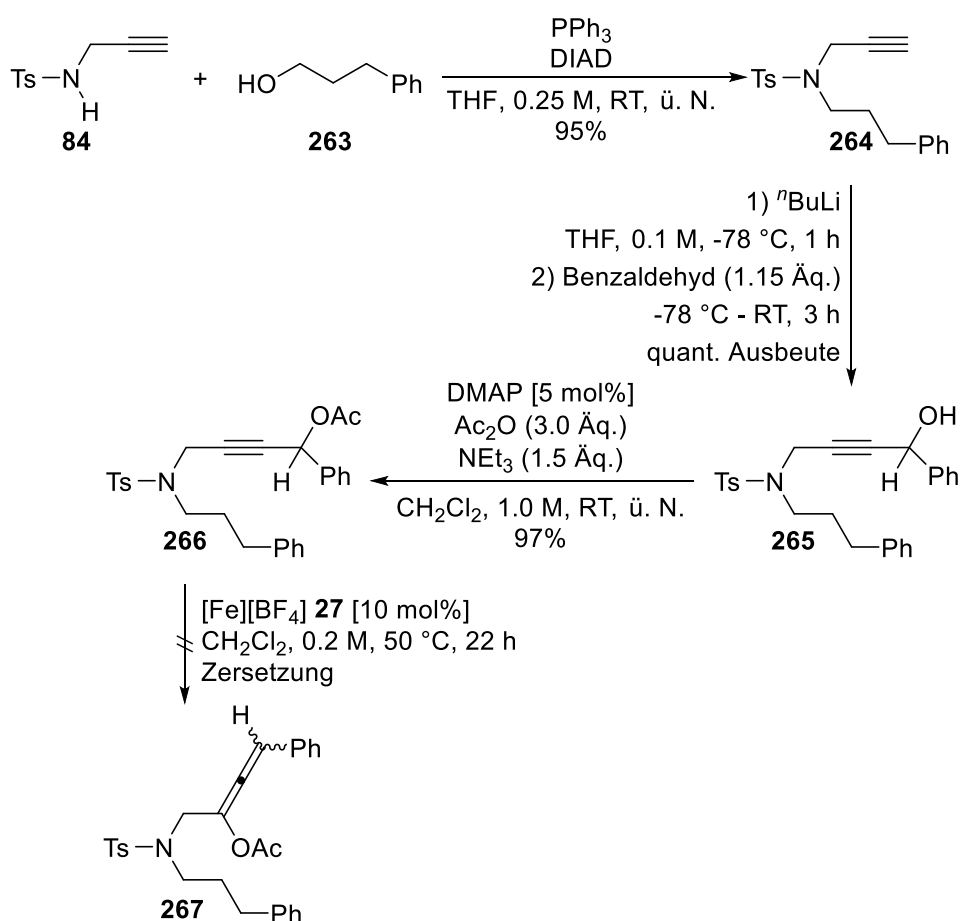
Aus Schema 58 ist ersichtlich, dass das Vorhandensein eines Carbonylsauerstoffs in Form des propargylischen Acetates für das Durchlaufen des „eisernen Karussell“ notwendig ist. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde Eninether **261** dargestellt und in der Cycloisomerisierung verwendet (Schema 59).



Schema 59: Synthese und Zersetzung von Eninether **261**.

Wie zuvor angenommen, wurde keine Bildung des korrespondierenden Produktes **262** beobachtet. Lediglich die Zersetzung des Ausgangsmaterials **261** hat stattgefunden. Dies deutet darauf hin, dass die Carbonylfunktion des Eninesters eine wichtige Funktion analog des „eisernen Karussell“-Mechanismus innehat.

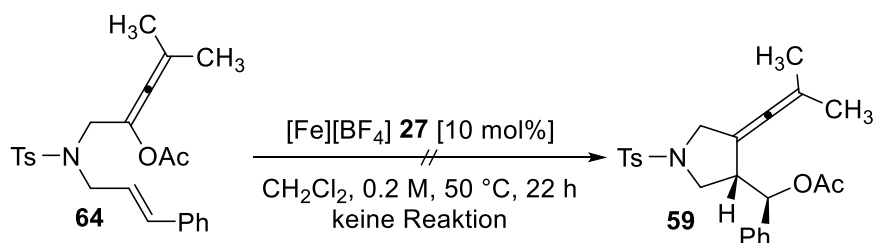
Da über das „eisernen Karussell“ auch die Bildung eines Allenylacetates aus einem Propargylacetat erfolgen könnte, wurde das Propargylacetat **266** synthetisiert und in der Katalyse getestet (Schema 60).



Schema 60: Synthese und Zersetzung von Propargylacetat **266**.

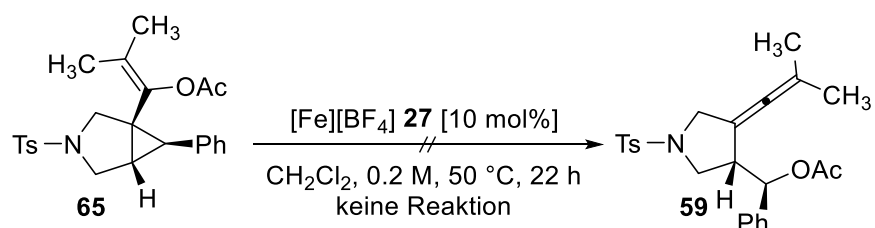
Das erwartete Allenylacetat **267** konnte jedoch nicht isoliert werden, es wurde lediglich die Zersetzung des Ausgangsmaterials **266** beobachtet. Da in Abwesenheit des Olefins die gebildete reaktive Zwischenstufe keinen Ringschluss eingehen konnte, kam es zu dessen Zersetzung.

Um zu klären, ob ein Allenylacetat dennoch eine Zwischenstufe des Katalysemechanismus darstellen kann, wurde das zuvor durch AgBF_4 - bzw. PtCl_2 -Katalyse gebildete Allenylacetat **64** mit dem Katalysator umgesetzt (Schema 61).



Schema 61: Versuch einer Cycloisomerisierung von Allenylacetat **64**.

Ebenso wurde wie in Schema 62 dargestellt, die Umsetzung des durch „Echavarrens Katalysator“ **13** gebildeten, anellierten [5,3]-Ringsystems **65** mit dem Eisenkatalysator **27** untersucht.



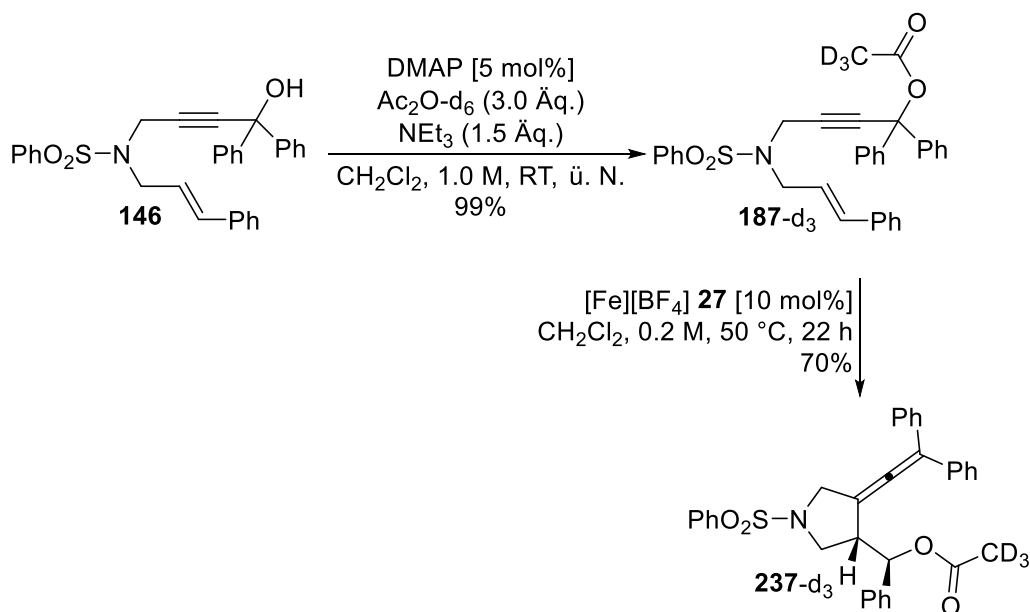
Schema 62: Versuch einer Cycloisomerisierung des anellierten [5,3]-Ringsystems **65**.

Da in beiden Fällen keine Reaktion der Substrate **64** und **65** beobachtet werden konnte, können diese mit hoher Wahrscheinlichkeit als Zwischenstufen der $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** katalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern ausgeschlossen werden.

4.3.3 Untersuchung der Wanderung des Esters

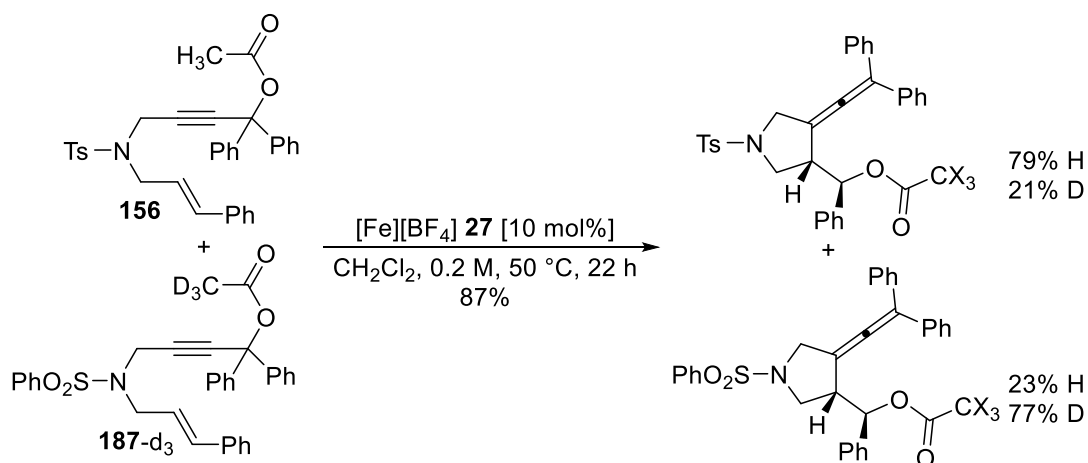
Da für die Cycloisomerisierung von Eninestern sowohl ein intra- als auch ein intermolekularer Ester-Transfer denkbar ist, wurden Experimente zur Differenzierung zwischen diesen vorgenommen.

Zunächst wurde das deuterierte Eninacetat **187-d₃** durch Veresterung des Eninalkohols **146** mit $\text{Ac}_2\text{O-d}_6$ dargestellt und in der Katalyse eingesetzt (Schema 63).



Schema 63: Darstellung und Cycloisomerisierung von **187-d₃**.

Nachdem eine \u00e4hnliche Reaktivit\u00e4t des deuterierten Substrates **187-d₃** zu seinem undeuterierten Analogon **187** und dem Eninacetat **156** festgestellt wurde, war es m\u00f6glich, eine 1:1 Mischung von **156** und **187-d₃** in der Katalyse einzusetzen (Schema 64).



Schema 64: $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** katalysierte Cycloisomerisierung einer 1:1 Mischung von **156** und **187-d₃**.

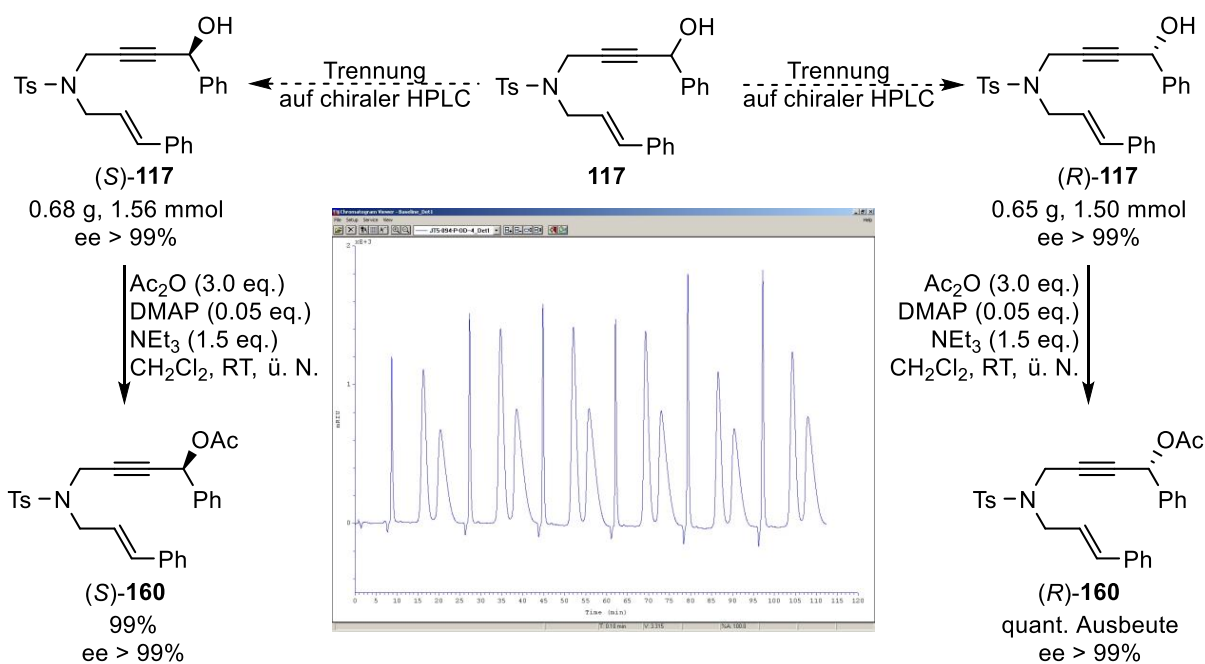
Es wurde dabei nur ein sehr geringer Anteil an Umesterung der Produkte beobachtet. Zudem war es m\u00f6glich durch weitere Umsetzung der Produkte miteinander die Umesterung auf eine sowohl thermische, als auch eine eisenkatalysierte Umesterung^[104] auf Seite der Produkte zur\u00fcckzuf\u00fchren.

Durch diese Ergebnisse scheint es sinnvoll, einen intramolekularen Transfer des Esters im Katalysemechanismus anzunehmen.

4.3.4 Transfer von Stereoinformation

Ein möglicher Transfer von Stereoinformation aus dem Edukt in das Produkt würde ebenfalls wichtige Einblicke in die Grundlagen des Katalysemechanismus zulassen. Dazu wurde sowohl der Chiralitätstransfer eines chiralen Eninacetates als auch der Transfer der Stereoinformation des Olefins untersucht.

Schema 65 stellt dar, wie Eninalkohol **117** mittels chiraler HPLC in sein (*S*)- und (*R*)-Enantiomer aufgetrennt und anschließend zu den enantiomerenreinen Eninacetaten (*S*)-**160** und (*R*)-**160** umgesetzt wurde.



Schema 65: Trennung von **117** auf der chiralen HPLC und Darstellung von (*S*)-**160** und (*R*)-**160**.

Zudem war es erfreulicherweise möglich, Kristalle zu erhalten, die mittels Röntgenspektroskopie dem (*S*)-Enantiomer von **160** zugeordnet werden konnten (Abbildung 10).

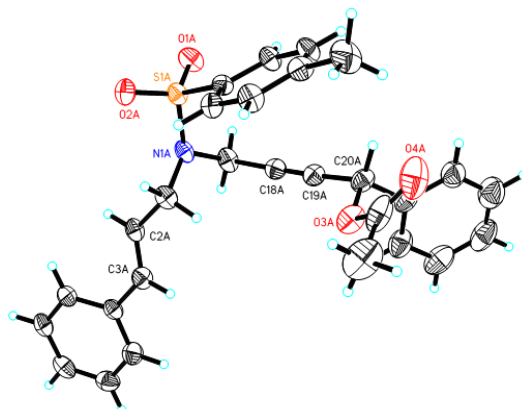
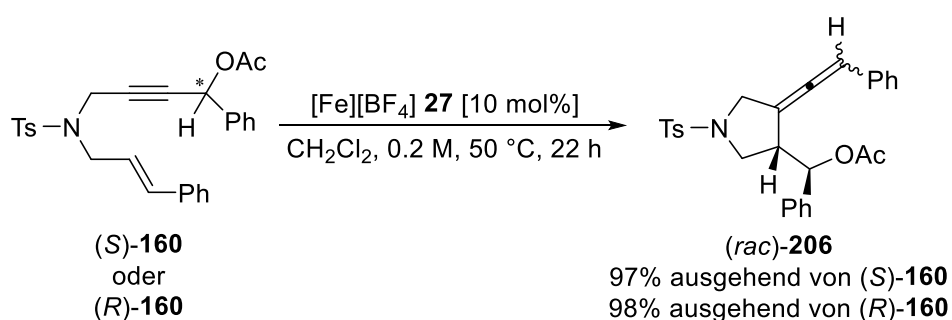


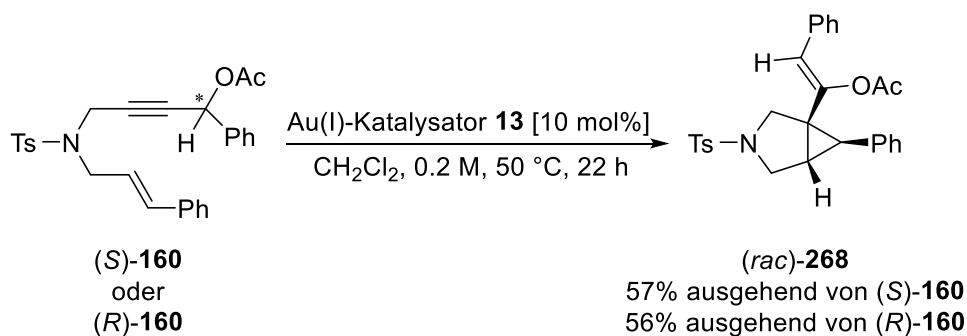
Abbildung 10: Röntgenstruktur von (S)-160.

Die so synthetisierten enantiomerenreinen Eninacetate (S)-160 und (R)-160 wurden anschließend in der Katalyse eingesetzt (Schema 66).



Schema 66: [Fe][BF₄] **27** katalysierte Cycloisomerisierung von (S)-160 und (R)-160.

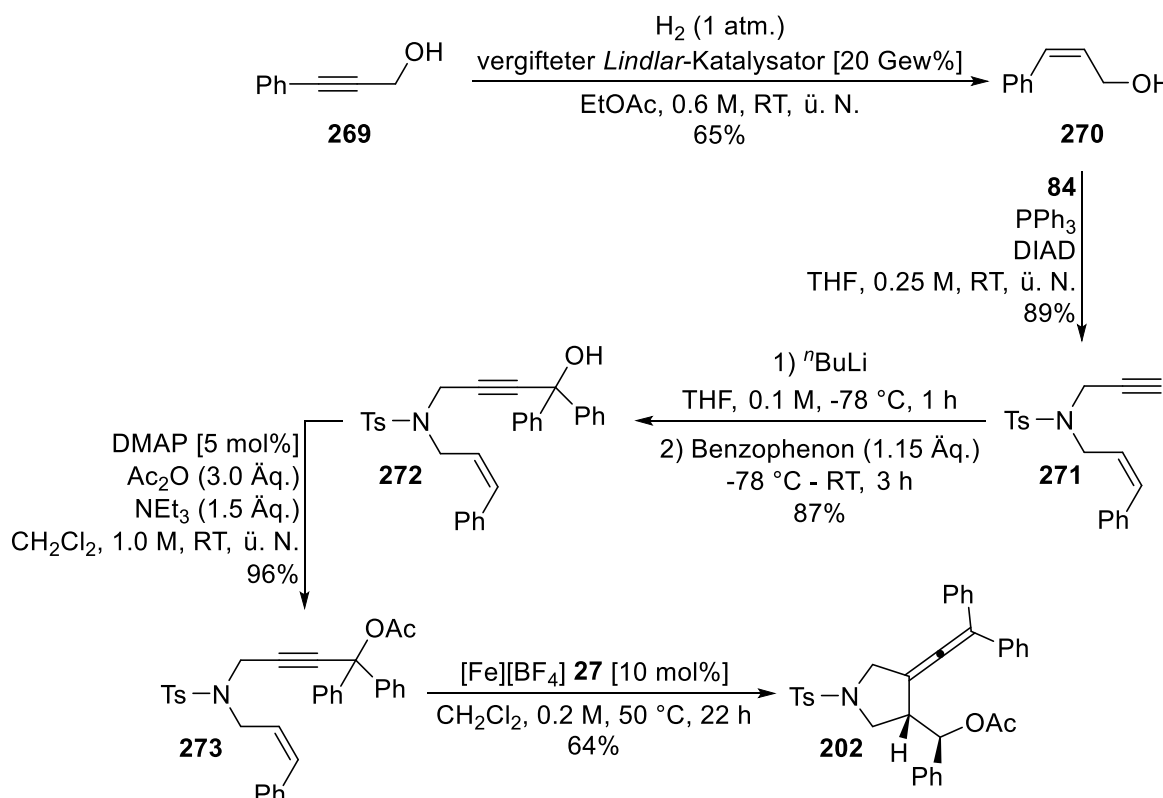
Das Produkt **206** wurde sowohl bei Verwendung von (S)-160 als auch bei Verwendung von (R)-160 racemisch als 1:1 Mischung des allenischen Stereozentrums gebildet. Deshalb muss der Katalysemechanismus einen Schritt involvieren, in dem das propargylische Stereozentrum racemisiert. Die analoge Umsetzung der Enantiomere mit „Echavarrens Katalysator“ **13** ist in Schema 67 dargestellt.



Schema 67: Au(I) **13** katalysierte Cycloisomerisierung von (S)-160 und (R)-160.

Auch in dieser Reaktion wurde das Produkt **268** zwar diastereomerenrein, aber in racemischer Form isoliert.

Um zu überprüfen ob die Stereoinformation des Olefins in das Produkt übertragen wird, wurde Eninacetat **273**, welches eine (*Z*)-konfigurierte Doppelbindung besitzt, ausgehend von 3-Phenylprop-2-yn-1-ol **269** in 4 Stufen dargestellt und anschließend in der Katalyse umgesetzt (Schema 68).



Schema 68: Synthese und Katalyse von Eninacetat **273** mit (*Z*)-konfigurierter Doppelbindung.

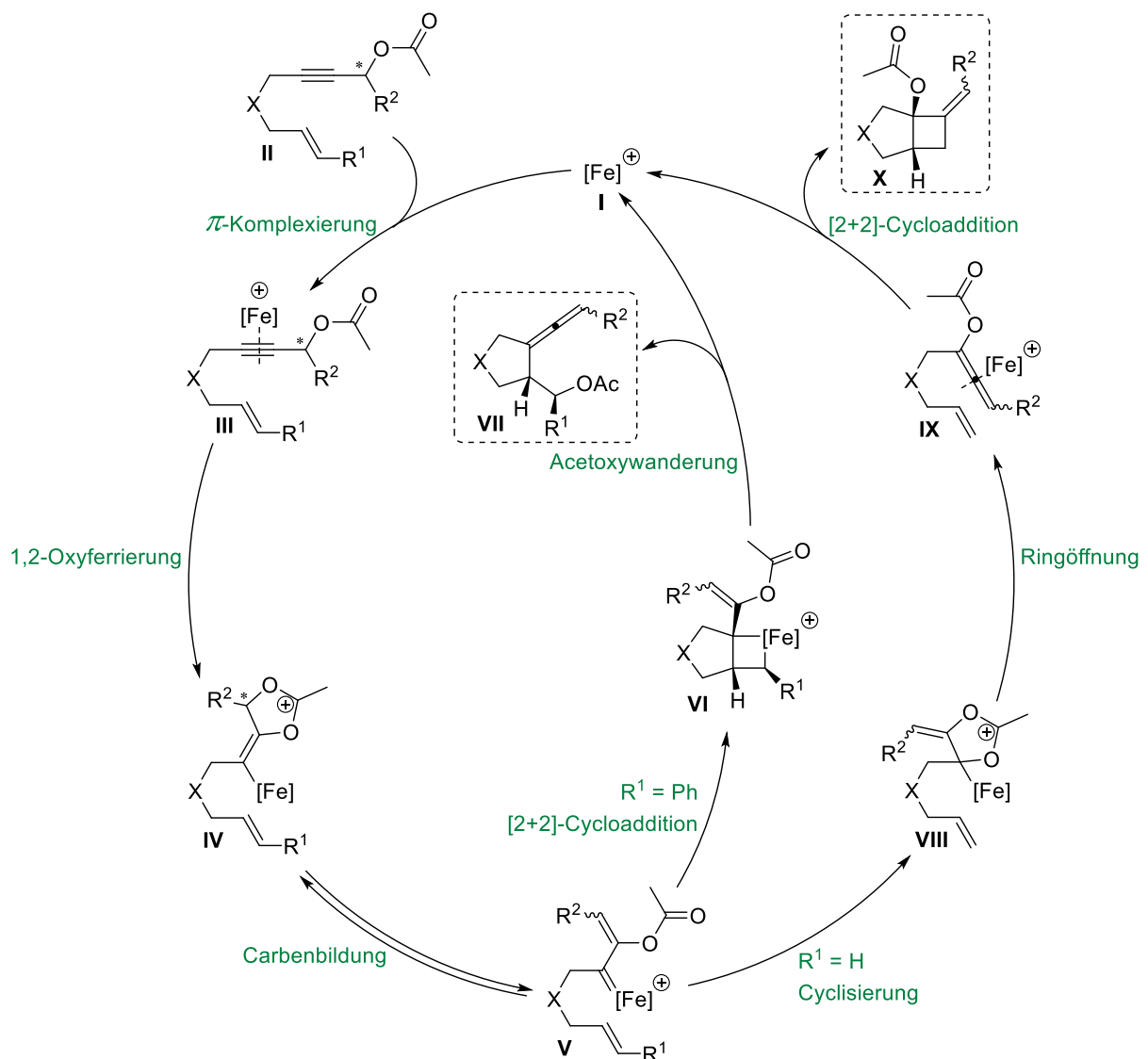
Da jedoch dasselbe diastereomerenreine Produkt **202** wie bei der Verwendung des Eninacetates **156**, welches eine (*E*)-konfigurierte Doppelbindung besitzt, gebildet wurde, involviert der Katalysezyclus einen Schritt, in dem die Stereoinformation des Olefins verloren geht.

4.4 Vorgeschlagener Mechanismus

Basierend auf den durchgeführten mechanistischen Studien konnte für die eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern eine mechanistische Dichotomie postuliert werden. Die vorgeschlagenen Katalysezyklen unterscheiden sich dabei primär durch die im Initialschritt durchgeführte 1,2- bzw. 1,3-Oxyferrierung des Alkins.

4.4.1 Mechanismus über eine 1,2-Oxyferrierung

Der im Folgenden postulierte Katalysemechanismus folgt dem 1,2-Oxyferrierungspfad des in Schema 58 gezeigten „eisernen Karussell“ von Propargylacetaten (grüner Kreis).

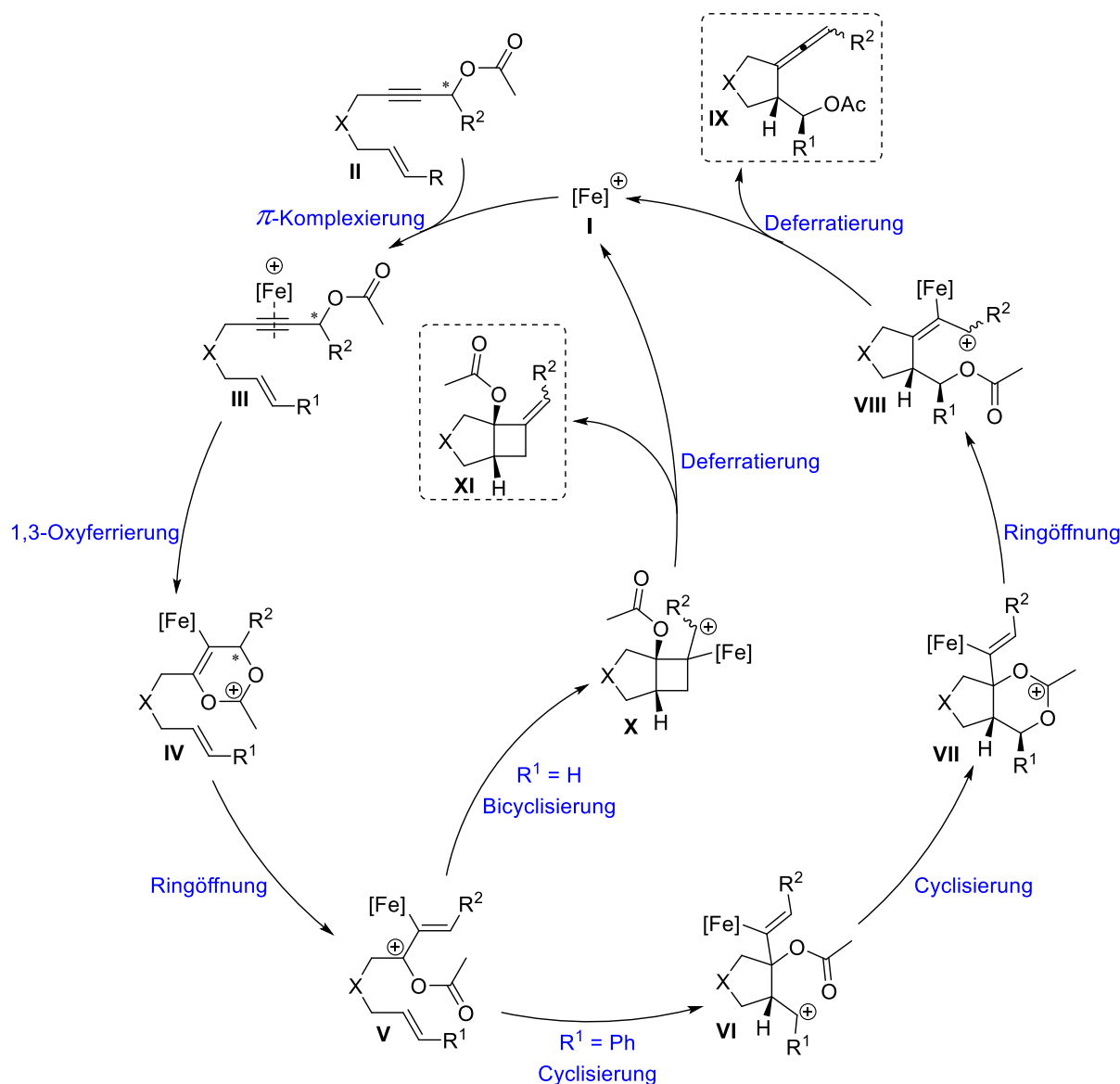


Schema 69: Postulierter Katalysezyklus für die eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern nach dem 1,2-Oxyferrierungspfad.

Der kationische Eisen(0)nitrosylkomplex **I** reagiert als π -Lewis-Säure und komplexiert das Alkin des Eninesters **II**, um den π -Komplex **III** zu bilden (Schema 69). Aus diesem heraus findet nun eine 1,2-Oxyferrierung des Alkins statt, durch die die Vinyleisenspezies **IV** generiert wird. Da diese mit dem Eisencarbenkomplex **V** im Gleichgewicht steht, geht die Stereoinformation des ehemals propargylischen Stereozentrum verloren. Der weitere Verlauf hängt von dem in Position R¹ befindlichen Substituenten ab. Für einen Phenylrest wird durch die folgende [2+2]-Cycloaddition zwischen dem Eisencarben und dem Olefin das Ferracyclobutan **VI** aufgebaut, welches anschließend durch konzertierte Cycloreversion/Acetoxywanderung das Allenylcyclopentan **VIII** freisetzt und den Katalysator **I** regeneriert. Die hohe Diastereoselektivität der Katalyse geht auf die Verringerung von sterischer Wechselwirkung in der Ferracyclobutanbildung und dessen danach konzertiert ablaufende Cycloreversion/Acetoxywanderung zurück. Bei Vorhandensein eines Wasserstoffes in der R¹ Position wird durch eine Cyclisierung das Carbokation **VIII** gebildet, welches über eine Ringöffnung in das Allenylacetat **IX** übergeht. Die folgende [2+2]-Cycloaddition zwischen dem Allen und dem Olefin setzt den 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylester **X** frei und regeneriert den Katalysator **I**.

4.4.2 Mechanismus über eine 1,3-Oxyferrierung

Der im Folgenden postulierte Katalysemechanismus folgt dem 1,3-Oxyferrierungspfad des in Schema 58 gezeigten „*eisernen Karussell*“ von Propargylacetaten (blauer Kreis).



Schema 70: Postulierter Katalysezyklus für die eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern nach dem 1,3-Oxyferrierungspfad.

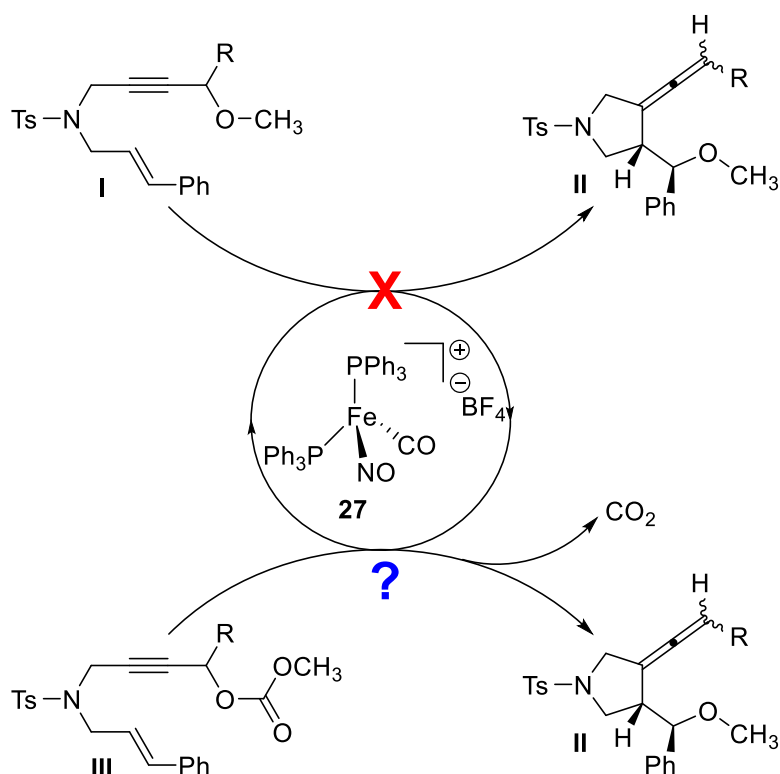
Der kationische Eisen(0)nitrosylkomplex **I** reagiert als π -Lewis-Säure und komplexiert das Alkin des Eninesters **II**, um den π -Komplex **III** zu bilden (Schema 70). Aus diesem heraus findet nun eine 1,3-Oxyferrierung des Alkins statt, durch die die Vinyl eisenspezies **IV** generiert wird. Eine anschließende Ringöffnung generiert das durch Mesomerie stabilisierte Carbokation **V**. Der weitere Verlauf hängt von dem in Position R^1 befindlichen Substituenten ab. Ist dieser in der Lage, ein Carbokation in seiner α -Position zu stabilisieren, kommt es zur Cyclisierung und Bildung von Carbokation **VI**, wodurch die Stereoinformation des Olefins verloren geht. Die nun durch Angriff des Acetates zur Generierung von **VII** folgende Cyclisierung erfolgt unter der Minimierung der sterischen Wechselwirkung des Substituenten

in der R^1 Position diastereoselektiv. Durch Isomerisierung der Doppelbindung wird der Ring geöffnet und Carbokation **VIII** gebildet. Zum einen erklärt dies den Verlust der Stereoinformation des ehemals propargylischen Zentrums. Zum anderen erklärt dies auch, warum ohne einen Rest in der R^2 Position, welcher in der Lage ist, ein Carbokation in seiner α -Position zu stabilisieren, keine Reaktion zu beobachten war. Die nun folgende Deferratierung setzt das Allenylpyrrolidin **IX** frei, regeneriert den Katalysator **I** und schließt somit den Katalysezyklus. Bei Vorhandensein eines Wasserstoffes in der R^1 Position kommt es zur direkten Ausbildung des Bicyclus **X**, welcher durch eine Deferratierung den 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylester **XI** freisetzt und den Katalysator **I** regeneriert.

4.5 Eisenkatalysierte decarboxylierende Cyclisierung von Enincarbonaten

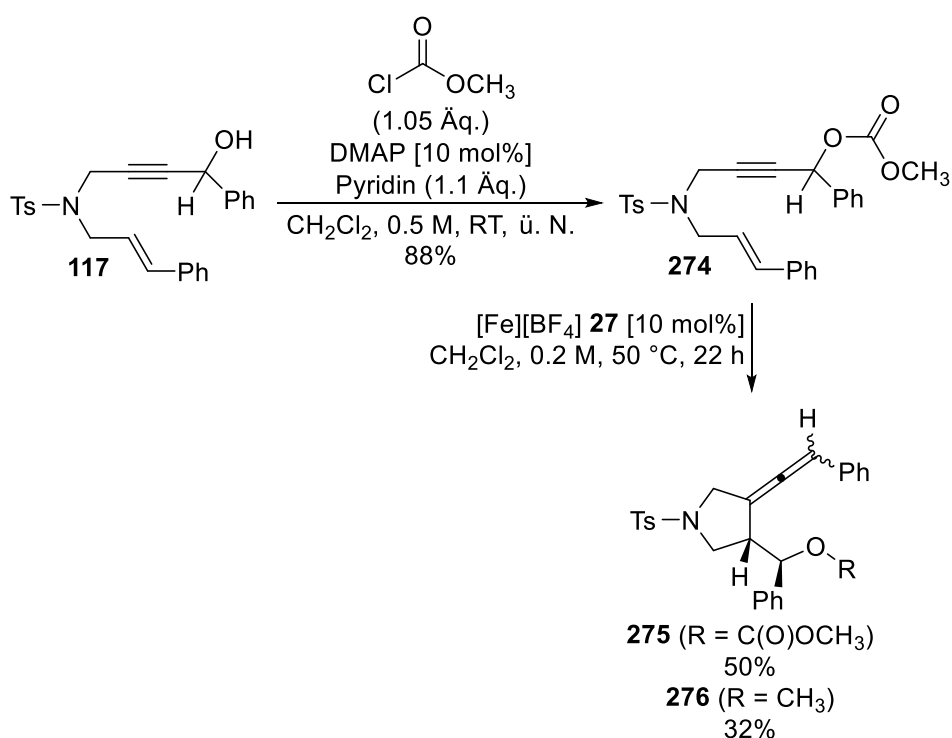
4.5.1 Erste Überlegungen und Initialergebnis

Wie in Kapitel 4.3.2 bereits gezeigt wurde, ist eine direkte Synthese von ethersubstituierten Allenylpyrrolidinen **II** aus den entsprechenden Eninethern **I** nicht möglich (Schema 71).



Schema 71: Synthese von Eninether **II** durch eine Fe-katalysierte decarboxylierende Cyclisierung.

Eine mögliche Erklärung ist die Inkompatibilität des Propargylethers mit dem postulierten „eisernen Karussell“ (Schema 58) durch Fehlen des Carbonylsauerstoffs. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die Hypothese aufgestellt, dass ein Enincarbonat **III** das „eiserne Karussell“ durchlaufen könnte und durch Abspaltung von CO₂ das korrespondierende ethersubstituierte Allenylpyrrolidin **II** bildet. Die aufgestellte Hypothese wurde durch Synthese des Enincarbonates **274** und dessen anschließende Umsetzung in der Eisenkatalyse überprüft (Schema 72).

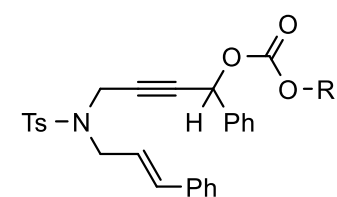
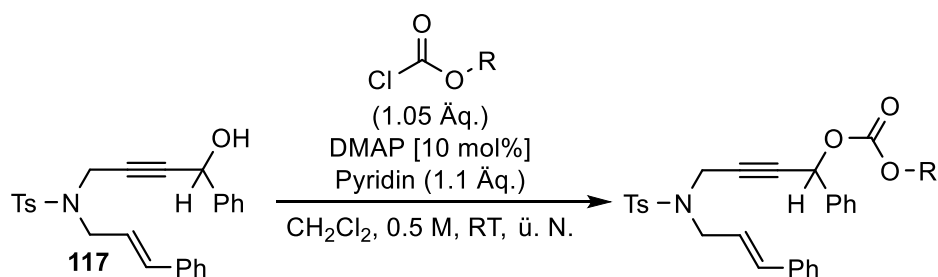


Schema 72: Synthese und decarboxylierende Cyclisierung von Enincarbonat **274**.

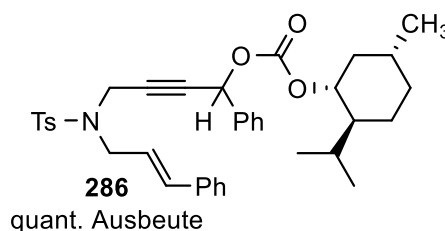
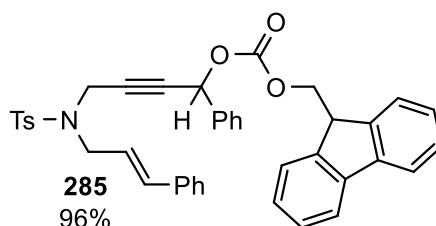
Erfreulicherweise wurde neben der Bildung des Cycloisomerisierungsproduktes **275** in guter Ausbeute auch das Produkt der decarboxylierenden Cyclisierung **276** isoliert.

4.5.2 Synthese von Enincarbonaten

Um in weiteren Studien den Einfluss des Carbonates auf den Verlauf der decarboxylierenden Cyclisierung zu untersuchen, wurden verschiedene sekundäre Enincarbonate **277** – **286** durch Umsetzung von Eninalkohol **117** mit den entsprechenden Chlorameisensäureestern synthetisiert (Tabelle 12).

Tabelle 12: Synthese der Enincarbonate **277** – **286** aus Eninalkohol **117**.

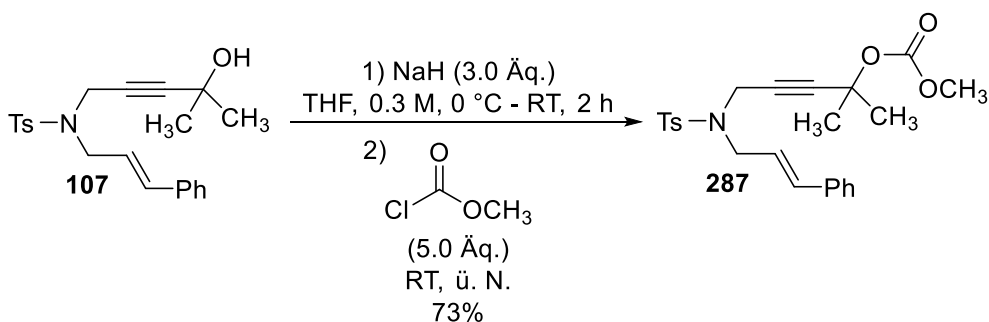
	R	Ausbeute
277	Et	quant.
278	CH ₂ CCl ₃	quant.
279	ⁿ Bu	99%
280	ⁱ Bu	quant.
281	^t Bu	quant. ^[b]
282	Allyl	83%
283	Bn	83%
284	Ph	quant.



[a] Isolierte Ausbeuten. [b] Anstelle eines Chlorameisensäureesters wurde Di^tbutyldicarbonat verwendet.

Bei Verwendung des enantiomerenreinen Chlorameisensäure(-)menthylesters wurde das Produkt **286** als Diastereomergemisch gebildet. Eine Trennung und anschließende Umsetzung der diastereomerenreinen Substanzen könnte Aufschluss über den stereochemischen Verlauf der Katalyse in Bezug auf das propargylische Stereozentrum liefern. Zudem könnte bei Einsatz des ^tbutylcarbonatsubstituierten Substrates **281** durch Zugabe eines externen Nucleophils dieses anstelle von ^tBuOH addiert werden, wodurch vielfältige Funktionalisierungen des Produktes ermöglicht würden.

Da die Synthese eines tertiären Enincarbonats auf diese Weise nicht möglich war, wurde die in Schema 73 gezeigte Route verwendet.



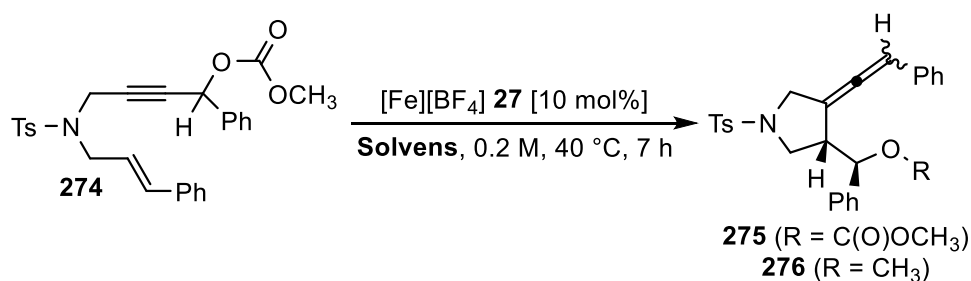
Schema 73: Darstellung des tertiären Enincarbonates **287**.

Durch Deprotonierung von Eninalkohol **107** und anschließende Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester konnte das Produkt **287** in guter Ausbeute isoliert werden.

4.5.3 Optimierung der Reaktionsparameter

Um eine bessere Verteilung der Produkte zugunsten des Decarboxylierungsproduktes **276** zu erreichen, wurden verschiedene Reaktionsparameter optimiert. Zuerst wurde der Einfluss des Lösungsmittels untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Evaluierung des Lösungsmiteinflusses auf die decarboxylierende Cyclisierung von Enincarbonat **274**.^[a]



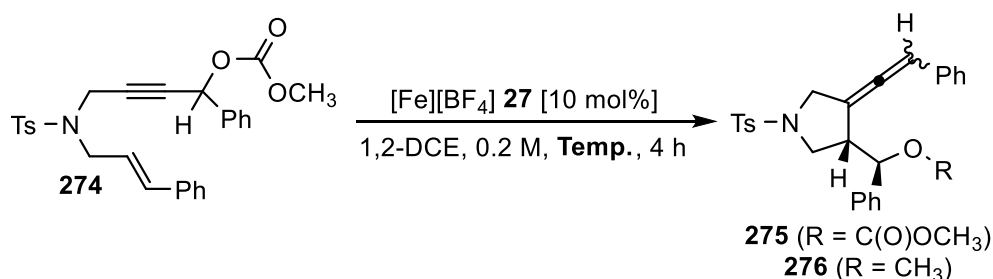
Eintrag	Solvens	Ausbeute ^[b]		
		274	275	276
1	CH ₂ Cl ₂	-	40%	38%
2	1,2-Dichlorethan	-	37%	41%
3	Benzol	91%	7%	-
4	THF	quant.	-	-

Eintrag	Solvens	Ausbeute ^[b]		
		274	275	276
5	n-Pentan	36%	9%	9%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden mittels ¹H NMR Spektroskopie in CDCl₃ unter Verwendung des internen Standards Mesitylen (28 μL, 0.2 mmol) bestimmt.

Es zeigte sich, dass Benzol, THF und n-Pentan keine geeigneten Lösungsmittel für diese Reaktion darstellen (Tabelle 13, Einträge 3 – 5). Da die Ergebnisse bei Verwendung von 1,2-Dichlorethan im Vergleich zu Dichlormethan fast identisch ausfielen, wurde in der Folge 1,2-Dichlorethan genutzt, da durch dessen höheren Siedepunkt ein breites Temperaturfenster zur Verfügung steht. Als nächstes wurde die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (Tabelle 14).

Tabelle 14: Evaluierung des Einflusses verschiedener Temperaturen auf die decarboxylierende Cyclisierung von Enincarbonat **274**.^[a]



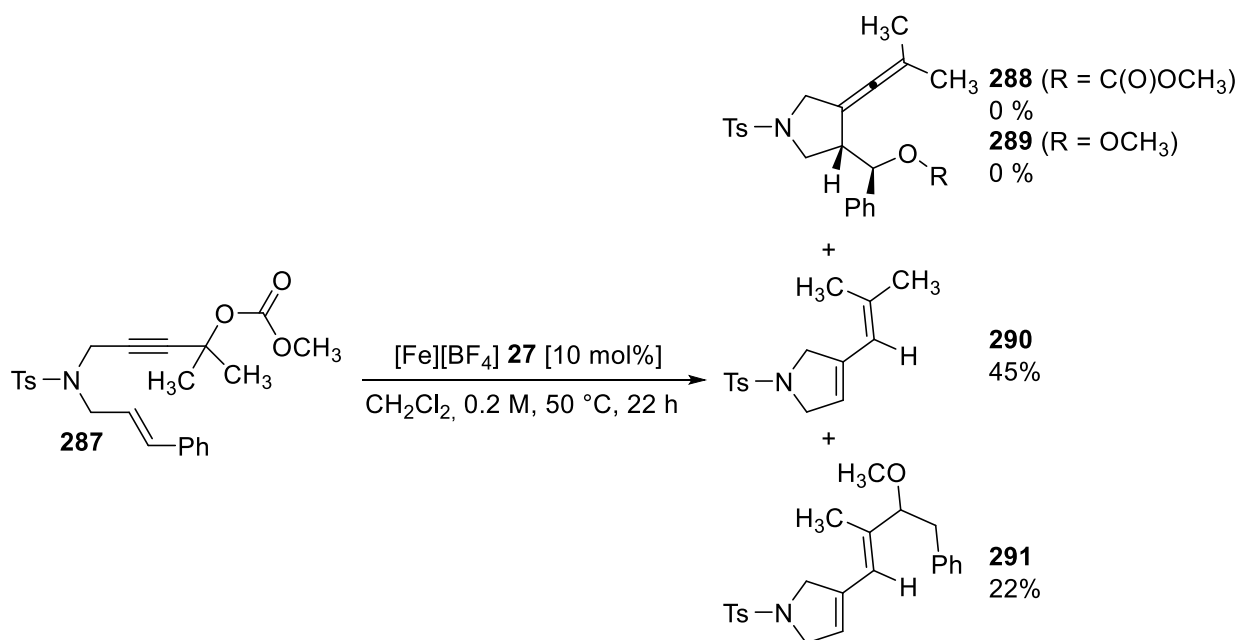
Eintrag	Temperatur	Ausbeute ^[b]		
		274	275	276
1	0 °C	quant.	-	-
2	20 °C	quant.	-	-
3	30 °C	85%	7%	Spuren
5	40 °C	-	38%	39%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden mittels ¹H NMR Spektroskopie in CDCl₃ unter Verwendung des internen Standards Mesitylen (28 μL, 0.2 mmol) bestimmt.

Dabei zeigte sich, dass unterhalb von 30 °C keine Reaktion mehr stattfand und bei 40 °C die Reaktion nach 4 Stunden beendet war. Weitere Studien wurden nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und das Projekt an den Kooperationspartner *Frederik Kramm* übergeben, der dieses im Rahmen seiner laufenden Dissertation im Arbeitskreis *Plietker* fortführt.

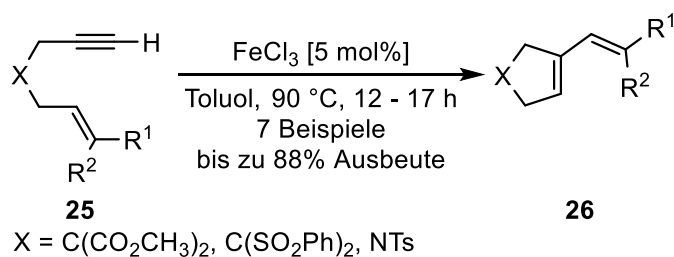
4.5.4 Cyclisierung des tertiären Enincarbonates **287**

Bei Umsetzung des zuvor synthetisierten tertiären Enincarbonates **287** in der Katalyse kam es jedoch nicht zu Bildung des erwarteten Cycloisomerisierungs- **288** bzw. Decarboxylierungsproduktes **289** (Schema 74).



Schema 74: Cyclisierung von **287** unter Bildung von **290** und **291**.

Stattdessen wurden die Vinylcyclopentene **290** und **291**, die formal unter Spaltung der cinnamylischen Doppelbindung generiert wurden und an Produkte einer Eninmetathese^[105] erinnern, in akzeptablen Ausbeuten isoliert. Strukturell ähnliche Produkte **26** konnten von *Echavarren*^[30] bei der $FeCl_3$ -katalysierten Cycloisomerisierung von Eninen **25** mit terminalem Alkin beobachtet werden (Schema 75).

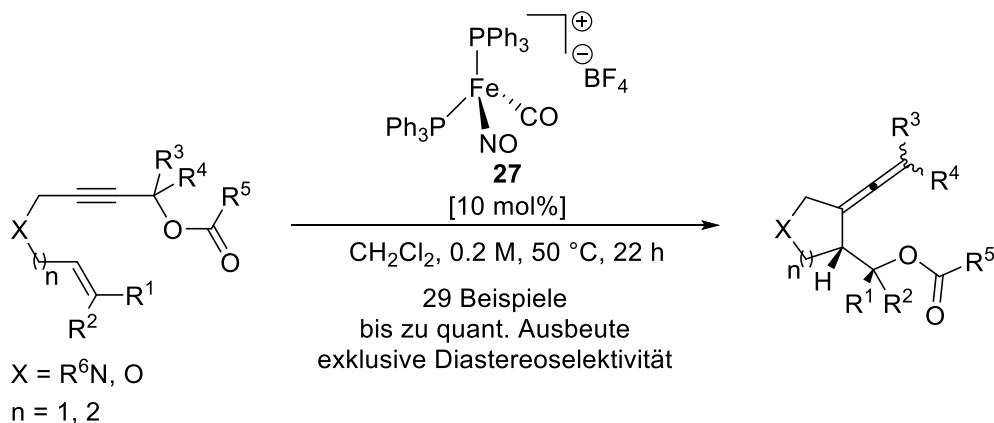


Schema 75: FeCl₃-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen **25** mit terminalem Alkin nach *Echavarren*.^[30]

Der Mechanismus der Bildung von **290** und **291** sowie die Anwendbarkeit dieser Reaktion sind Gegenstand aktueller Forschung im Arbeitskreis *Plietker*.

4.6 Zusammenfassung

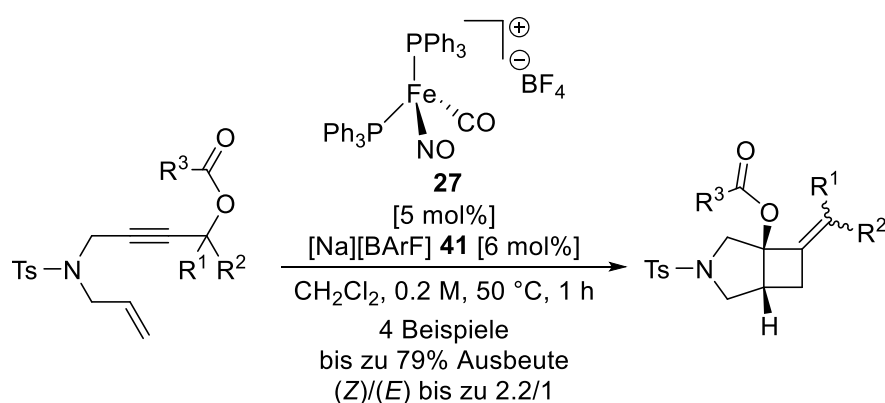
Im vorliegenden Kapitel wurden eisenkatalysierte Cycloisomerisierungen von Eninestern untersucht. Nach Erprobung der katalytischen Aktivität verschiedener dargestellter Eisenkomplexe erwiesen sich [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** und [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BARF] **43** als die am besten geeigneten Katalysatoren. Die eisenkatalysierte Cycloisomerisierung konnte auf 29 Eninester in bis zu quantitativer Ausbeute und exklusiver Diastereoselektivität angewendet werden (Schema 76).



Schema 76: [Fe][BF₄] **27** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern.

Dabei konnte neben einer guten funktionellen Gruppentoleranz gegenüber Halogeniden, Estern, Ethern und Acetamiden auch die Verwendung verschieden verbrückter Eninester zur Generierung unterschiedlicher 5- und 6-gliedriger (Hetero)Cyclen gezeigt werden.

In der Folge war es möglich, eine Methodik zu entwickeln, um Eninester mit terminalem Olefin in ihre korrespondierenden 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylester zu isomerisieren. Der dafür benötigte Katalysator $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BArF}]$ **43** konnte *in-situ* aus seinem $[\text{BF}_4]^-$ Analogon **27** erzeugt werden, wodurch vier Eninester in guten Ausbeuten und akzeptabler (Z)/(E)-Selektivität hergestellt werden konnten (Schema 77).



Schema 77: $[\text{Fe}][\text{BArF}]$ **43** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern.

Im Einklang mit den durchgeführten Untersuchungen war es möglich, eine plausible mechanistische Dichotomie bestehend aus initialer 1,2- bzw. 1,3-Oxyferrierung des Alkins für den Katalysezyklus der eisenkatalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern zu entwickeln.

5 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Aryllallylketonen

5.1 Erste Überlegungen und Initialergebnisse

Im vorherigen Kapitel konnte unter Verwendung des Katalysators $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** eine Vielzahl von Eninestern in ihre korrespondierenden Allenylpyrrolidine bzw. -tetrahydrofurane überführt werden. Betrachtet man diese aus synthetischer Sicht, so ist das gebildete Allen von besonderem Interesse (Abbildung 11).

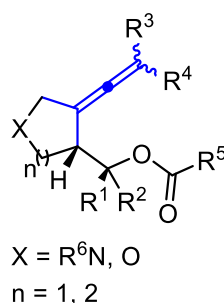
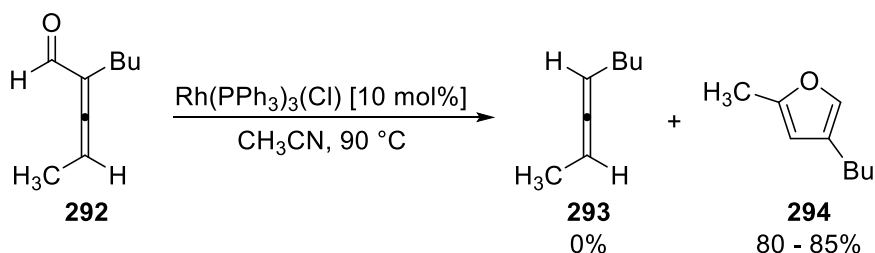


Abbildung 11: Das Allen als zentrales Strukturmotiv weiterer Untersuchungen.

Dieses könnte für weitere Umsetzungen genutzt werden, um sowohl den Wert als auch den synthetischen Nutzen der Cycloisomerisierungsprodukte weiter zu steigern. Zudem weisen Allene als 1,2-Propadienbausteine häufig eine gewisse Ähnlichkeit in ihrer Reaktivität gegenüber π -Lewis-Säuren wie die isomeren Alkine auf, die als 1,1-Propadiene betrachtet werden können. Metallkatalysiert können Nucleophile an die durch Koordination der π -Lewis-Säure aktivierte π -Bindung im Allen angreifen und so interessante, neue molekulare Bausteine generieren.^[106] Die von *Marshall*^[107] gefundene Cycloisomerisierung von carbonylsubstituierten Allenen zu Furanderivaten in Gegenwart von Rh-Katalysatoren stellt eine solche Reaktion dar. Furane finden sich in einer Vielzahl von Naturstoffen,^[108] weisen selbst eine hohe biologische Aktivität^[109] auf und sind von industriellem Nutzen^[110].

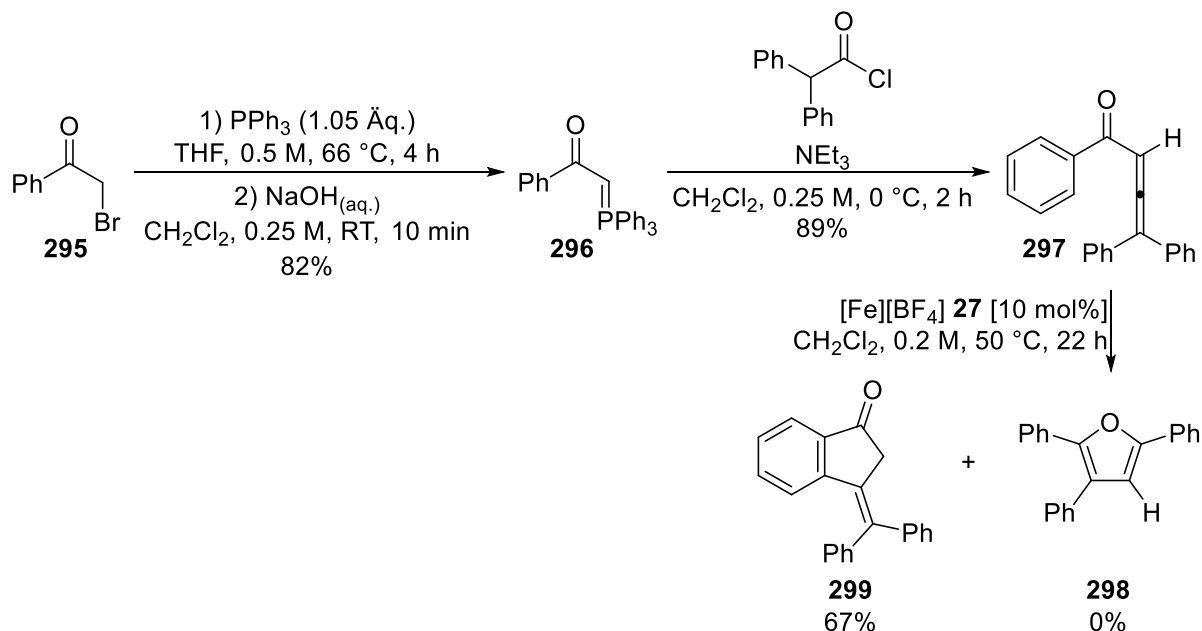
1990 beobachtete *Marshall* bei der Reaktion von Allenylaldehyd **292** mit $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{Cl})$ statt dem erwarteten Decarbonylierungsprodukt **293** die Bildung des Furans **294** in sehr guter Ausbeute (Schema 78).^[107]



Schema 78: Synthese von Furan **294** aus dem Allenylaldehyd **292** nach *Marshall*.^[107]

Gleichzeitig konnte eine hohe katalytische Aktivität von Ag(I)-Salzen beobachtet werden, welche in weiteren Publikationen^[111] von *Marshall* intensiv erforscht wurde. Die gefundene Methodik konnte in der Folge unter anderem von *Hashmi*^[112] und *Gevorgyan*^[113–115] unter der Verwendung zahlreicher Metall-^[116], aber auch *Brønsted*-Säure-Katalysatoren^[117] ausgeweitet werden.

Da im voran gegangenen Kapitel eine „gold“-artige Aktivität von $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** gezeigt werden konnte, stellt sich die Frage, ob dieser Katalysator auch Allene aktiviert. Das Aryllallenylketon **297** wurde dazu, ausgehend von Phenacylbromid **295**, in guter Ausbeute dargestellt^[114] und in der Katalyse getestet (Schema 79).



Schema 79: Synthese und Cycloisomerisierung von Aryllallenylketon **297**.

Überraschenderweise wurde jedoch anstelle des Furans **298** das 3-Arylideneindan-1-on **299**, welches das formelle Produkt einer Hydroarylierung des Allens darstellt, in guter Ausbeute

generiert. Dessen Struktur konnte durch 2D NMR-Spektroskopie sowie durch eine Röntgenstruktur aufgeklärt werden (Abbildung 12).

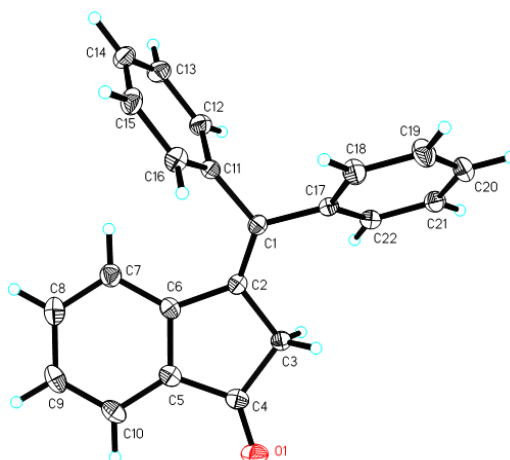
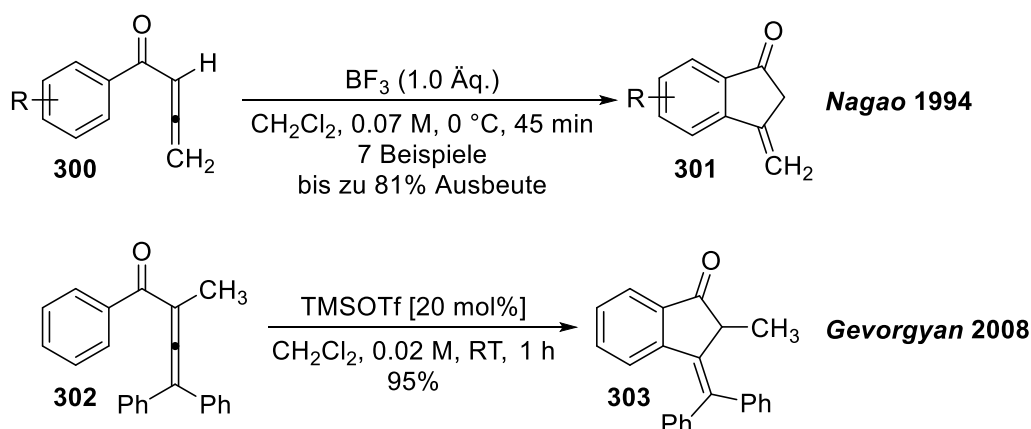


Abbildung 12: Röntgenstruktur von **299**.

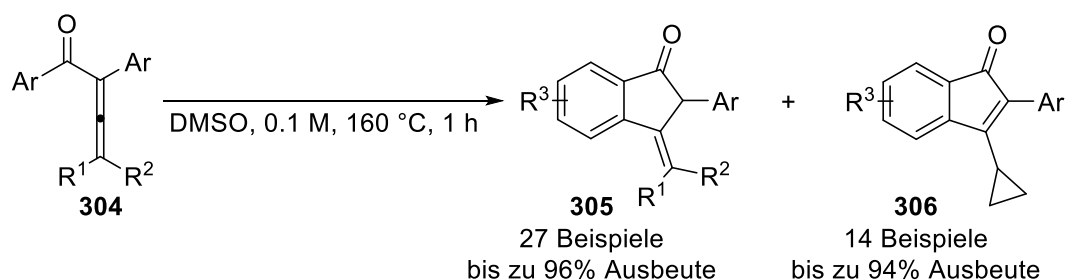
Eine ähnliche Reaktivität wurde bislang nur von *Nagao*^[118] bei der Verwendung von simplen Aryllallenylketonen **300** unter Zugabe von einem Äquivalent BF_3 sowie von *Gevorgyan*^[115] bei Verwendung des α -substituierten Aryllallenylketons **302** in Gegenwart verschiedener Metall- bzw. Silyltriflat(e) beobachtet (Schema 80).



Schema 80: Vorarbeiten zur Cyclisierung von Aryllallenylketonen **300** bzw. **302** durch *Nagao*^[118] und *Gevorgyan*^[115].

Obwohl 3-Aryliden- bzw. 3-Alkylidenindan-1-one im Gegensatz zu den korrespondierenden 2-Aryliden- bzw. 2-Alkylidenindanonen eine unterrepräsentierte Substanzklasse darstellen,^[119] ist ihr Strukturmotiv sowohl in einem Naturstoff^[120] als auch in untersuchten, fiebersenkenden und entzündungshemmenden Schmerzmitteln^[121] enthalten.

Während diese Studien durchgeführt wurden, konnte *Miao*^[122] die in Schema 81 dargestellte thermische *Nazarov*-Cyclisierung von α -arylsubstituierten Aryllallenylketonen **304** berichten.

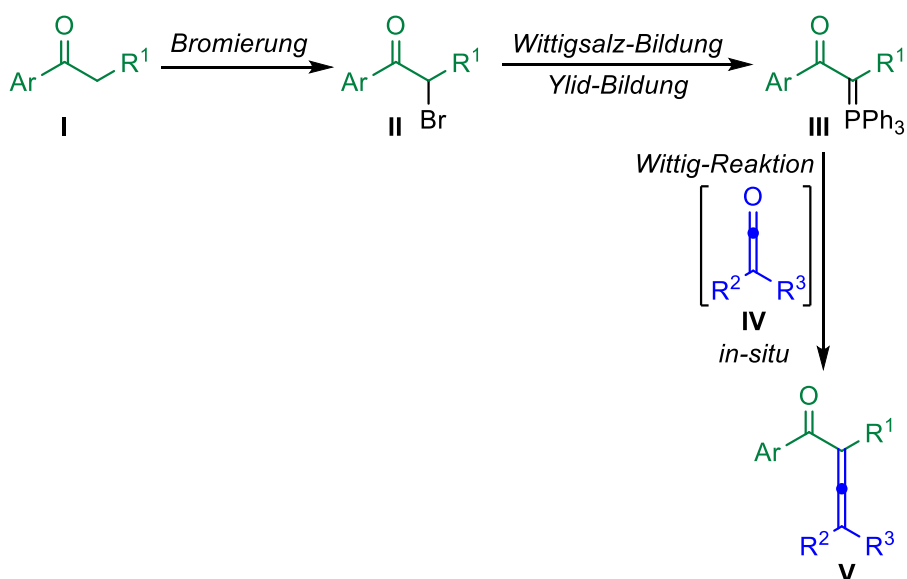


Schema 81: Thermische *Nazarov*-Cyclisierung α -arylsubstituierter Aryllallenylketone **304** nach *Miao*.^[122]

Durch die hohen Temperaturen, die für die unkatalysierte Reaktion benötigt wurden, kam es jedoch zu Nebenreaktionen wie der Umlagerung der exocyclischen Doppelbindung, was zu einem stark eingeschränkten Substitutionsmuster der verwendeten Aryllallenylketone **304** führte.

5.2 Darstellung von Aryllallenylketonen

Um den Einfluss verschiedener Substituenten und eine funktionelle Gruppentoleranz zu untersuchen, wurden verschiedene Aryllallenylketone in der Regel nach der in Schema 82 dargestellten Route synthetisiert.



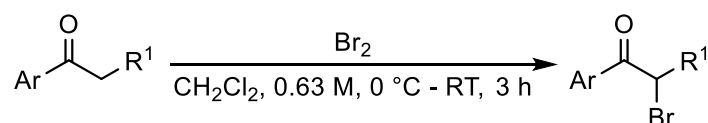
Schema 82: Allgemeine Route zur Darstellung von Aryllallenylketonen **V**.

Dazu wurden zunächst die Acetophenonderivate **I** bromiert. Die erhaltenen Bromide **II** wurden mit PPh_3 in ihre *Wittig*-Salze überführt, welche direkt weiter zu den stabilen Yliden **III** umgesetzt wurden. Über eine *Wittig*-Reaktion zwischen den Yliden **III** und *in-situ* generierten Ketenen **IV** wurden die Aryllallenylketone **V** aufgebaut. Einige Bromide und Ylide wurden von *Marina Fuhrer* in ihrem Forschungspraktikum unter meiner Aufsicht dargestellt. Diese sind der Vollständigkeit halber mit aufgeführt und als solche kenntlich gemacht. Zudem wurden drei Aryllallenylketone über Routen ohne *Wittig*-Reaktion aufgebaut. Dies soll den breiten Zugang zu den als Substrate verwendeten Aryllallenylketonen verdeutlichen.

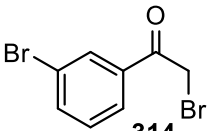
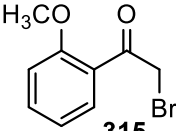
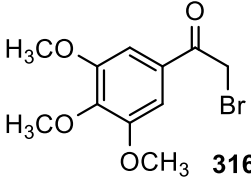
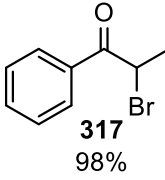
5.2.1 Bromierung von Acetophenonderivaten

Tabelle 15 zeigt die im ersten Schritt der Eduktsynthese durchgeführte Bromierung verschiedener Acetophenonderivate unter Verwendung von Brom.

Tabelle 15: Bromierung von Acetophenonderivaten.^[a]



R	Ausbeute
307 CH ₃	94%
308 OCH ₃	43% ^[b]
309 F	95% ^[b]
310 Br	91% ^[b]
311 I	93% ^[b]
312 CO ₂ CH ₃	92%
313 CN	quant.

 <p>314 93%^[b]</p>	 <p>315 98%</p>
 <p>316 quant. Ausbeute</p>	 <p>317 98%</p>

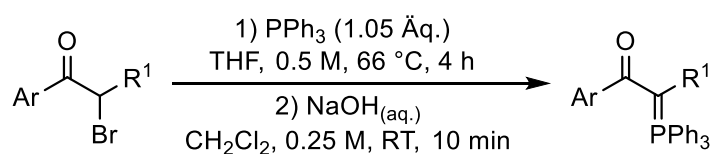
[a] Die Ausbeuten wurden mittels ¹H NMR Spektroskopie in CDCl₃ bestimmt. [b] Unter meiner Anweisung von *Marina Fuhrer* dargestellt.

Nach wässriger Aufarbeitung wurde der Produktgehalt in der Rohmischung mittels ¹H NMR Spektroskopie bestimmt und das Rohprodukt ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

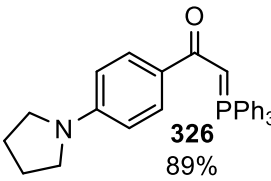
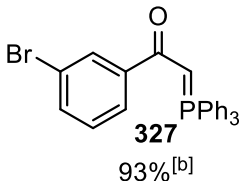
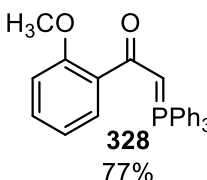
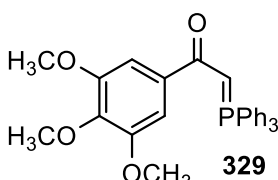
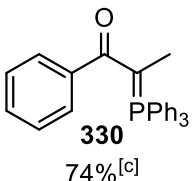
5.2.2 Darstellung von Yliden

Da in der *Wittig*-Salz-Bildung unbromierte Ketone unreaktiv und dibromierte Ketone wesentlich reaktionsträger sind, konnten jeweils die Rohmischungen der synthetisierten α -Bromoketone ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden. Die erwähnten Kontaminanten wurden durch Waschen des ausgefallenen *Wittig*-Salzes mit THF praktisch quantitativ entfernt. Die Synthese der *Wittig*-Salze und ihre anschließende Umsetzung zu den korrespondierenden, stabilen Yliden analog zu *Pullarkat*^[123] ist in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Synthese der Ylide **296** und **318** – **330**.^{[a][123]}



R	Ausbeute
296	H 82%
318	CH ₃ 93%
319	OCH ₃ 80% ^[b]
320	F 94% ^[b]
321	Br 96% ^[b]
322	I 96% ^[b]
323	CO ₂ CH ₃ 70%
324	CN 86%
325	NO ₂ 99%

 <p>326 89%</p>	 <p>327 93%^[b]</p>
 <p>328 77%</p>	 <p>329 90%</p>
 <p>330 74%^[c]</p>	

[a] Isolierte Ausbeuten. [b] Unter meiner Anweisung von *Marina Fuhrer* dargestellt. [c] Die Reaktion wurde 48 Stunden refluxiert.

Die Isolierung der Ylide gelang dabei in guter bis fast quantitativer Ausbeute. Für die Bildung des korrespondierenden *Wittig*-Salzes von Ylid **330** wurde aufgrund der α -Substitution eine verlängerte Reaktionszeit von 48 Stunden benötigt.

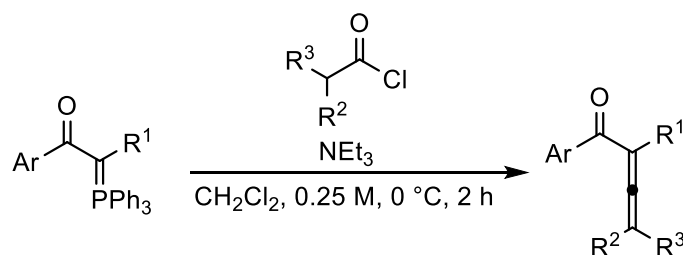
5.2.3 Darstellung von Aryllallylketonen

5.2.3.1 Über eine Wittig-Reaktion mit Ketenen

Die zuvor synthetisierten Ylide wurden mit *in-situ* generierten Ketenen in einer Wittig-Reaktion umgesetzt und die Aryllallylketone erhalten. Obwohl abgesehen von **297** alle Aryllallylketone über längere Zeit bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden konnten, ist ein zeitnaher Einsatz dieser ratsam.

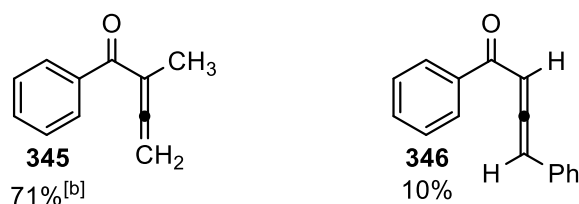
Eine Möglichkeit der Generierung der Ketene verlief hierbei über eine Umsetzung von Säurechloriden mit NEt_3 , wodurch $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ ausfiel und das entstandene Keten die Wittig-Reaktion einging. Tabelle 17 zeigt die Synthese der Aryllallylketone **297** und **331** – **346** analog einer Vorschrift von *Gevorgyan*.^[114]

Tabelle 17: Darstellung der Aryllallylketone **297** und **331** – **346**.^{[a][114]}



R	Ausbeute
297 H	89%
331 CH ₃	88%
332 OCH ₃	77%
333 F	82%
334 Br	77%
335 I	79%
336 CO ₂ CH ₃	43%
337 CN	40%
338 NO ₂	53%

	339 68%		340 81%
	341 87%		342 80%
	343 58%		344 21%

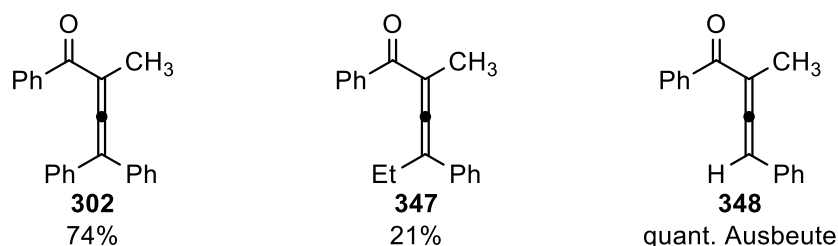
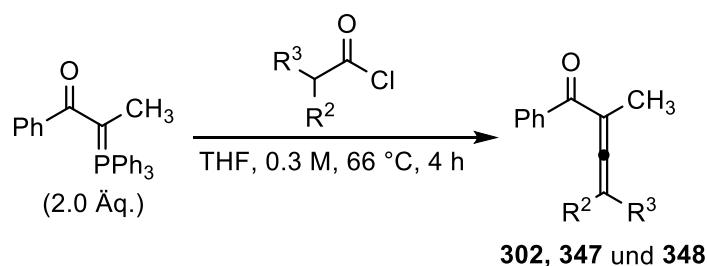


[a] Isolierte Ausbeuten. [b] Die Reaktion wurde 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die geringen Ausbeuten der Produkte **344** und **346** sind auf die verringerte Azidität der α -Protonen der Säurechloride zurückzuführen, wodurch die korrespondierenden Ketene in geringerem Maße gebildet wurden. Die Verwendung einer stärkeren Base könnte höhere Ausbeuten liefern.

Da disubstituierte Ylide deutlich reaktionsträger sind, wurden diese analog zu *Bestmann*^[124] im Überschuss in THF mit dem entsprechenden Säurechlorid refluxiert (Tabelle 18).

Tabelle 18: Darstellung der Aryllallenylketone **302**, **347** und **348**.^{[a][124]}

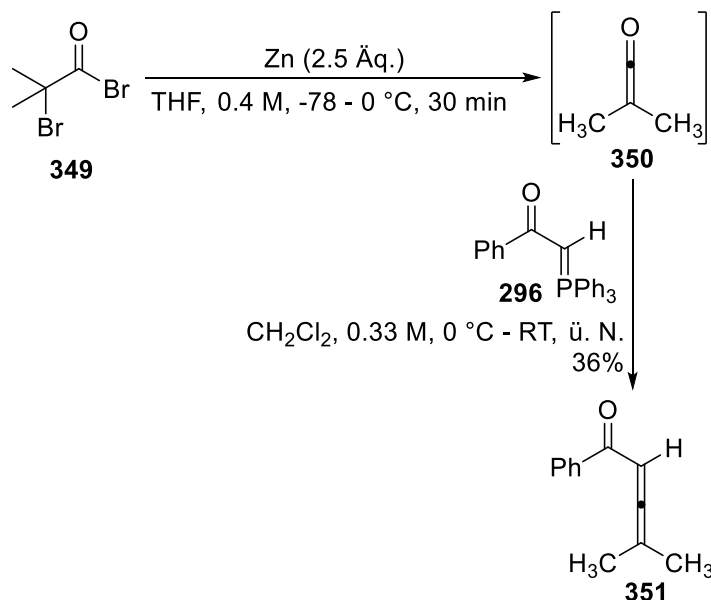


[a] Isolierte Ausbeuten.

Ein Äquivalent des Ylides fungierte als Base und erzeugte das freie Keten, welches mit dem anderen Äquivalent des Ylides eine *Wittig*-Reaktion einging. **347** wurde dabei in deutlich geringerer Ausbeute als **302** und **348** isoliert, was an einer möglichen Isomerisierung des gebildeten Ketens liegen könnte.

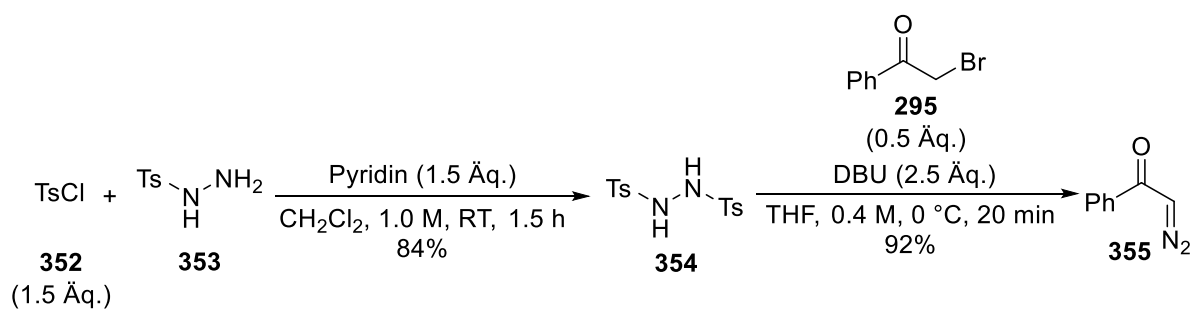
Eine weitere Möglichkeit, das benötigte Keten zu generieren, besteht durch Reaktion von α -Bromsäurebromiden mit Zink unter Bildung von ZnBr_2 . Ausgehend von

2-Bromo^tbutyrylbromid **349** wurde nach *Fu*^[125] Dimethylketen **350** erzeugt, welches analog zu *Salomon*^[126] direkt mit dem Ylid **296** zum Aryllallenylketon **351** umgesetzt wurde (Schema 83).



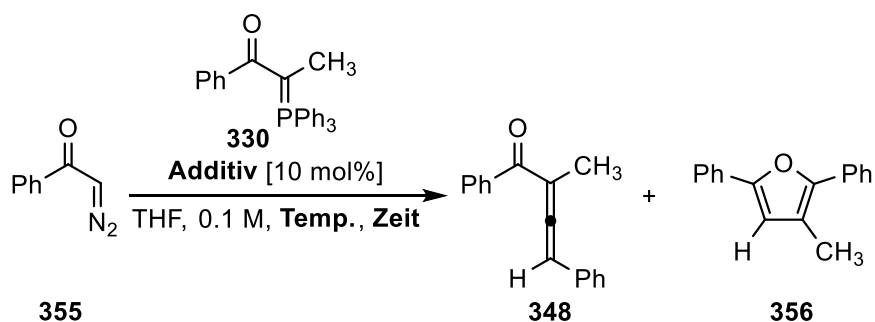
Schema 83: Synthese von Aryllallenylketon **351** ausgehend von 2-Bromo^tbutyrylbromid **349**.

Durch eine *Wolff*-Umlagerung^[127] ist die \u00dcberf\u00fchrung α -Diazoketonen in die ben\u00f6tigten Ketene ebenfalls m\u00f6glich. Dazu wurde nach *Fukuyama*^[128] Ditosylhydrazid **354** hergestellt und f\u00fcr die Bildung der Diazoverbindung **356** eingesetzt (Schema 84).



Schema 84: Synthese der Diazoverbindung **355**.

Da eine *Wolff*-Umlagerung sowohl photochemisch als auch metallkatalysiert ablaufen kann, wurden verschiedene Reaktionsbedingungen f\u00fcr die Tandem *Wolff*-Umlagerung/*Wittig*-Reaktion untersucht (Tabelle 19).

Tabelle 19: Tandem *Wolff*-Umlagerung/*Wittig*-Reaktion des Diazoketons **355**.^[a]

Eintrag	Additiv	Temperatur	Zeit	Ausbeute ^[b]	
				348	356
1 ^[c]	-	RT	14 d	64%	-
2	AgOC(O)CF ₃	RT	1.5 h	68%	32%
3	AgOC(O)CF ₃	66 °C	30 min	Spuren	96%

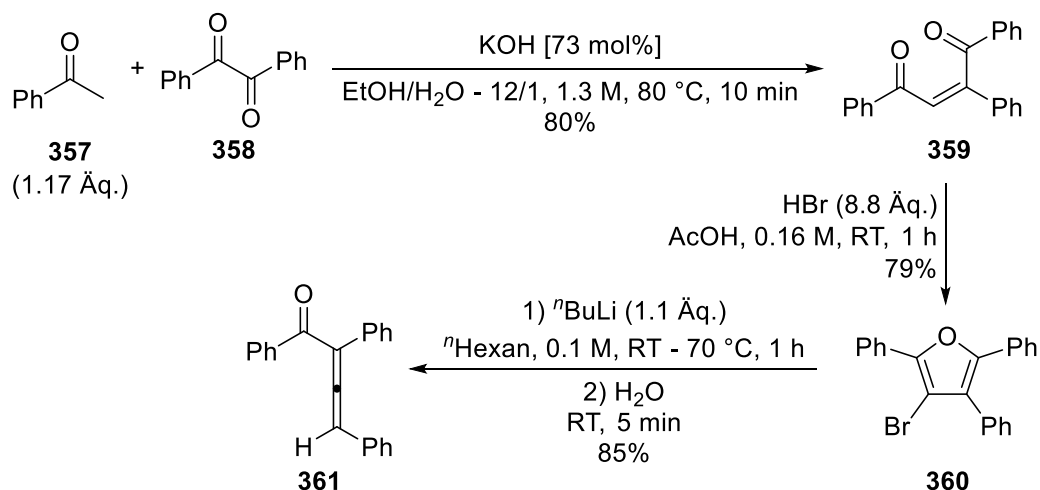
[a] Alle Reaktionen wurden im 1.0 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeuten [c] Die Reaktion wurde unter UV-Bestrahlung durchgeführt.

Ohne Zusatz eines Katalysators konnten erst nach zwei Wochen Reaktionszeit größere Mengen des Arylallenylketons **348** isoliert werden (Tabelle 19, Eintrag 1). Durch Zusatz eines katalytisch wirkenden Silbersalzes konnte die zuvor lange Reaktionszeit drastisch reduziert und das gewünschte Produkt in guter Ausbeute erhalten werden (Eintrag 2). Die dabei beobachtete Bildung des Cycloisomerisierungsproduktes **356** konnte durch Erhöhung der Temperatur forciert werden, was die Möglichkeit einer Ag(I)-katalysierten Tandem *Wolff*-Umlagerung/*Wittig*-Reaktion/Cycloisomerisierung eröffnete, welche jedoch nicht weiter untersucht werden konnte (Eintrag 3).

5.2.3.2 Über eine Route ohne *Wittig*-Reaktion

In der Folge wurden drei Arylallenylketone über verschiedene Routen aufgebaut, die keine *Wittig*-Reaktion involvieren.

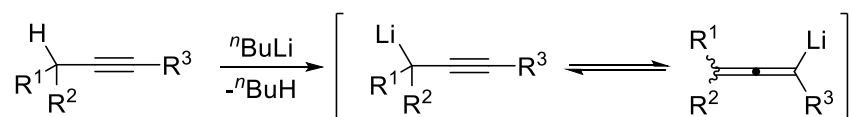
Schema 85 zeigt eine dieser Möglichkeiten, Arylallenylketone zu synthetisieren. Dazu wurde das Halofuran **360** nach *Gilchrist*^[129] durch einen Lithium-Halogen-Austausch geöffnet und das Arylallenylketon **361** in sehr guter Ausbeute erhalten.



Schema 85: Synthese des Aryllallenylketons **361** aus dem Halofuran **360**.

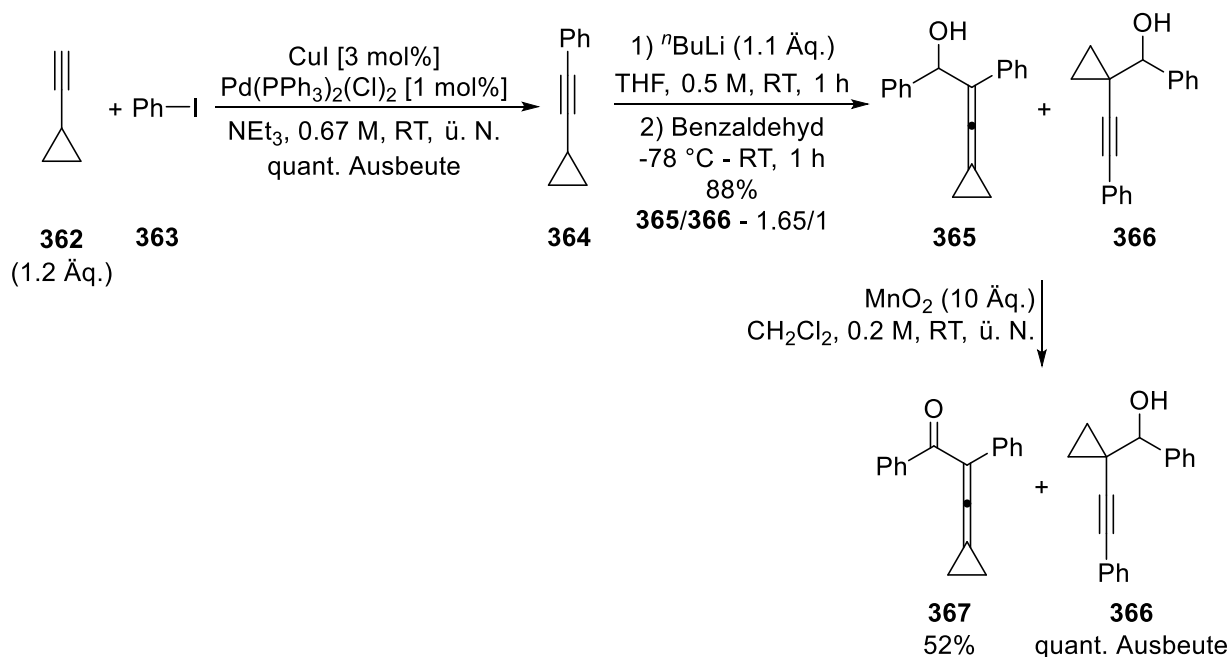
Die Synthese des Halofurans **360** wurde, ausgehend von Benzil **358** und Acetophenon **357**, nach *Rees*^[130] und anschließender Halocyclisierung nach *Prathapan*^[131] durchgeführt. Alternativ wäre jedoch auch eine Synthese nach *Gevorgyan*^[113] durch die Cycloisomerisierung eines Haloallenylketons denkbar.

Eine weitere Möglichkeit der Darstellung von Allenen besteht in der Isomerisierung von internen Alkinen, die beispielsweise durch Deprotonierung ihrer α -Position erreicht werden kann (Schema 86).



Schema 86: Basenvermittelte Isomerisierung von internen Alkinen.

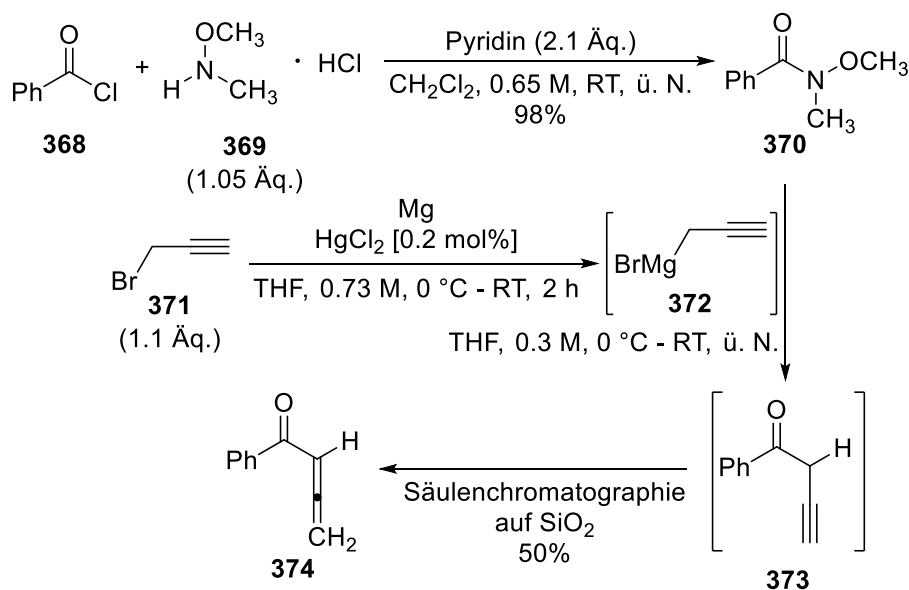
Eine Anwendung dieses Prinzips ist in Schema 87 durch die von *Miao*^[132] berichtete Synthese des cyclopropylsubstituierten Allenylalkohols **365** dargestellt.



Schema 87: Synthese des cyclopropylsubstituierten Arylallenylketons **367**.

Dazu wurde Cyclopropylacetylen **362** mit Iodbenzol **363** in einer *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung^[133] zu **364** umgesetzt. Durch die von *Miao*^[132] veröffentlichte Vorschrift konnte eine nicht trennbare Mischung der Additionsprodukte **365** und **366** erhalten werden. In der Folge wurden verschiedene Oxidationsprotokolle (2-Iodoxybenzoesäure, *Dess-Martin*-Periodinan, *Swern*-Oxidation, *Jones*-Oxidation, Pyridiniumdichromat) getestet, wobei es jedoch fast immer zur vollständigen Zersetzung des Allenes **365** und Oxidation von **366** kam. Die äußerst milde Oxidation mittels aktiviertem Braunstein lieferte schließlich das Arylallenylketon **367** unter Beibehalt von **366**. Das dargestellte Substrat **367** ist dabei von besonderem Interesse, da bei dessen Verwendung durch *Miao*^[122] in der thermischen *Nazarov*-Cyclisierung eine Isomerisierung der exocyclischen Doppelbindung beobachtet wurde.

Ma^[134] konnte zeigen, dass Homopropargylketone bei ihrer säulenchromatographischen Aufreinigung an Kieselgel zu den entsprechenden Allenylketonen isomerisieren. Deshalb wurde die in Schema 88 gezeigte Synthese des Homopropargylketons **373** durchgeführt.



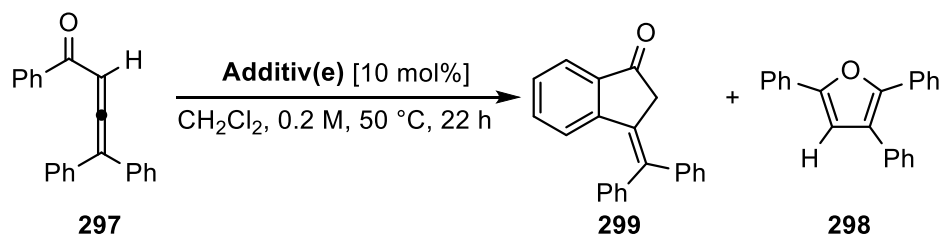
Schema 88: Synthese des Arylallenylketons **374** durch Isomerisierung des Homopropargylketons **373**.

Zunächst wurde das *Weinreb*-Amid **370** nach *Studer*^[135] dargestellt und mit, nach einer abgewandelten Vorschrift von *Merck*^[136], *in-situ* generiertem Propargylmagnesiumbromid **372** zum Homopropargylketon **373** umgesetzt. Dieses wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel zum entsprechenden Arylallenylketon **374** isomerisiert.

5.3 Optimierung der Reaktionsparameter

In diesem Unterkapitel ist die Optimierung verschiedener Reaktionsparameter der $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** katalysierten Cycloisomerisierung von Arylallenylketonen zusammengefasst. Die Optimierungsreaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. Die dabei erzielten Ausbeuten wurden in der Regel mittels ^1H NMR-Spektroskopie in CDCl_3 unter Verwendung des internen Standards 1,3,5-Trimethoxybenzol ermittelt.

Tabelle 20 zeigt die Untersuchung des Einflusses verschiedener Additive auf die Cycloisomerisierung von Arylallenylketon **297**.

Tabelle 20: Verwendung verschiedener Additive in der Cycloisomerisierung von Aryllallylketon **297**.^[a]

Eintrag	Additiv(e)	Ausbeute ^[b]		
		297	299	298
1	[Fe][BF ₄] 27	-	67% ^[c]	-
2 ^[d]	[Fe][BF ₄] 27	19%	5%	-
3	-	46%	-	-
4	HBF ₄ ·OEt ₂	-	36% ^[c]	-
5	Fe(BF ₄) ₂ ·(H ₂ O) ₆	10%	16%	29%
6	PPh ₃	43%	-	-
7	Bu ₄ NBF ₄	45%	-	-
8	[(CH ₃ CN)Fe(CO)(NO)(PPh ₃) ₂][BF ₄] 35	33%	-	-
9	TMSOTf	-	8%	41%
10	„Echavarrens Katalysator“ 13	-	-	76% (70% ^[c])
11	AuCl ₃	31%	-	-
12	PtCl ₂	41%	-	-
13	(PPh ₃)AuCl, AgBF ₄	14%	49%	-
14	(PPh ₃)AuCl	51%	-	-
15	AgBF ₄	9%	47%	-

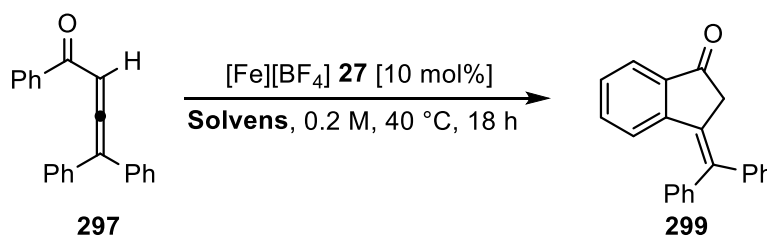
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden mittels ¹H NMR Spektroskopie in CDCl₃ unter Verwendung des internen Standards 1,3,5-Trimethoxybenzol (33.6 mg, 0.2 mmol) bestimmt. [c] Isolierte Ausbeute. [d] Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

Wie aus Tabelle 20, Eintrag 3 hervorgeht, fand ohne Zugabe eines Additivs lediglich die Zersetzung des Ausgangsmaterials **297** statt. Bei Durchführung der Reaktion bei

Raumtemperatur wurde fast keine Produktbildung bei gleichzeitig starker Zersetzung des Eduktes **297** beobachtet (Eintrag 2). Bei Verwendung von $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ kam es zwar zur Bildung von **299**, jedoch in deutlich verringerter Ausbeute (Eintrag 4). Dadurch scheint eine im Hintergrund ablaufende *Brønsted*-Säure-Katalyse^[137] nicht ausschlaggebend zu sein. Zudem konnte, wie in Eintrag 5 gezeigt, auch bei Verwendung von $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ keine hohe Aktivität festgestellt werden. Auch PPh_3 , welches aus der Zersetzung des Komplexes stammen könnte, sowie das $[\text{BF}_4]^-$ Gegenion katalysierten die Reaktion nicht (Einträge 6, 7). Analog zur Cycloisomerisierung von Eninacetaten konnte keine katalytische Aktivität von $[(\text{H}_3\text{CCN})\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **35** ausgemacht werden. Wie aus Eintrag 9 ersichtlich ist, führte der Einsatz oxophiler *Lewis*-Säuren primär zur Bildung des Furans **298**, wodurch bereits ein erstes Indiz gegen einen reinen *O*-Koordinationsmechanismus vorliegt (siehe Kapitel 5.6.2). Auch verschiedene Edelmetalle wurden auf ihre Aktivität hin untersucht (Einträge 10 – 15). Dabei konnte für PtCl_2 keine Produktbildung detektiert werden (Eintrag 12). Für Goldkomplexe wurde eine starke Abhängigkeit zwischen ihrer Koordination und Reaktivität festgestellt (Einträge 10 – 14). Obwohl AuCl_3 unter den getesteten Bedingungen katalytisch inaktiv war, wurde unter Verwendung von „*Echavarrens Katalysator*“ **13** das Furan **298** in guter Ausbeute gebildet (Einträge 10, 11). Bei Einsatz von *in-situ* generiertem $[(\text{PPh}_3)\text{Au}][\text{BF}_4]$ konnte zwar die Bildung von **299** beobachtet werden, jedoch wurde in weiteren Experimenten eine praktisch identische katalytische Signatur des Aktivators AgBF_4 nachgewiesen (Einträge 13 – 15).

Da $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** die mit Abstand beste Aktivität und Selektivität der getesteten Additive aufwies, wurden alle weiteren Cycloisomerisierungen von Aryllallenylketonen unter dessen Verwendung durchgeführt.

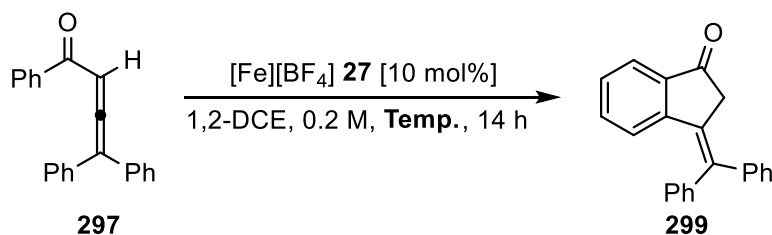
Tabelle 21 fasst die Effekte bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel zusammen.

Tabelle 21: Verwendung verschiedener Lösungsmittel in der Cycloisomerisierung von Aryllallenylketon **297**.^[a]

Eintrag	Solvens	Ausbeute ^[b]	
		297	299
1	THF	73%	-
2	<i>n</i> Pentan	30%	13%
3	Benzol	39%	33%
4	CH ₂ Cl ₂	11%	59%
5	1,2-Dichlorethan	12%	57%
6	CCl ₄	48%	17%
7	Acetonitril	75%	-
8	Et ₂ O	67%	-
9	EtOAc	61%	-
10	DMSO	60%	-
11	DMF	67%	-

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden mittels ¹H NMR Spektroskopie in CDCl₃ unter Verwendung des internen Standards 1,3,5-Trimethoxybenzol (33.6 mg, 0.2 mmol) bestimmt.

Es zeigte sich, dass lediglich in *n*Pentan, Benzol, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan und CCl₄ das Produkt **299** gebildet wurde (Tabelle 21, Einträge 2 – 6). Bei vergleichbarer Reaktivität in Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan wurde für weitere Studien letzteres verwendet, da durch dessen höheren Siedepunkt ein breiteres Temperaturfenster zur Verfügung steht (Einträge 4, 5). Dieses wurde in der Folge genauer untersucht (Tabelle 22).

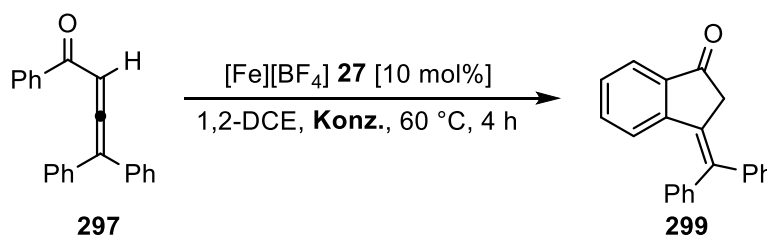
Tabelle 22: Verwendung verschiedener Temperaturen in der Cycloisomerisierung von Aryllallenylketon **297**.^[a]

Eintrag	Temperatur	Ausbeute ^[b]	
		297	299
1	20 °C	60%	9%
2	50 °C	6%	50%
3	60 °C	3%	62%
4	80 °C	-	63%
5	100 °C	-	65%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden mittels ¹H NMR Spektroskopie in CDCl₃ unter Verwendung des internen Standards 1,3,5-Trimethoxybenzol (33.6 mg, 0.2 mmol) bestimmt.

Wie aus Tabelle 22, Eintrag 3 hervorgeht, war eine Temperatur von 60 °C für praktisch kompletten Umsatz des Substrates **297** ausreichend. Während eine weitere Absenkung der Reaktionstemperatur zu deutlich geringerer Produktbildung führte (Einträge 1, 2), brachte eine Erhöhung der Temperatur keinen weiteren Produktgewinn mit sich (Einträge 4, 5).

Auch der Einfluss der Konzentration auf den Ausgang der Reaktion wurde evaluiert (Tabelle 23).

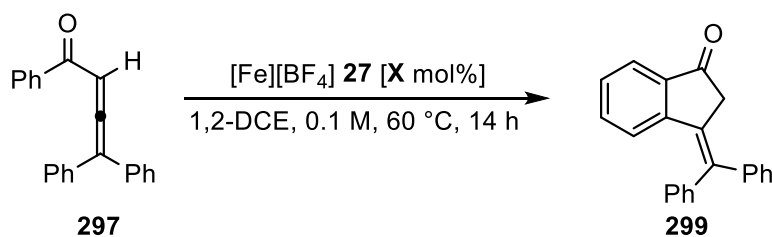
Tabelle 23: Verwendung verschiedener Konzentrationen in der Cycloisomerisierung von Aryllallenylketon **297**.^[a]

Eintrag	Konzentration	Ausbeute ^[b]	
		297	299
1	0.1 M	-	72%
2	0.2 M	-	66%
3	0.5M	-	57%
4	1.0 M	-	45%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden mittels ¹H NMR Spektroskopie in CDCl₃ unter Verwendung des internen Standards 1,3,5-Trimethoxybenzol (33.6 mg, 0.2 mmol) bestimmt.

Obwohl jeweils vollständiger Umsatz des Substrates **297** festgestellt wurde, konnten für geringe Konzentrationen bessere Ausbeuten des Produktes **299** detektiert werden (Tabelle 23, Einträge 1 – 4). Eine mögliche Erklärung könnten Dimerisierungen sein, die durch verringerte Konzentrationen unterdrückt werden. In der Folge wurden weitere Reaktionen bei 0.1 mol/L durchgeführt.

Die Ergebnisse bei Verwendung verschiedener Katalysatorladungen ist in Tabelle 24 zusammengefasst.

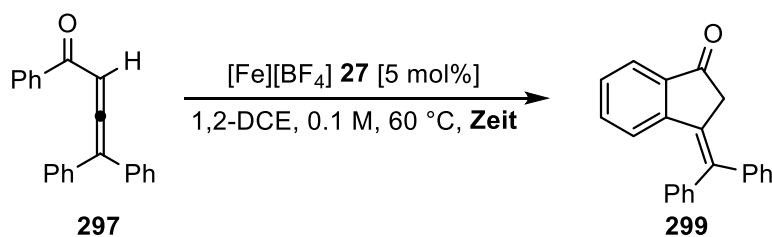
Tabelle 24: Verwendung verschiedener Katalysatorladungen in der Cycloisomerisierung von Aryllallenylketon **297**.^[a]

Eintrag	Katalysatorladung	Ausbeute ^[b]	
		297	299
1	10 mol%	-	62%
2	5 mol%	-	58%
3	2.5 mol%	29%	33%
4	1 mol%	50%	7%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden mittels ¹H NMR Spektroskopie in CDCl₃ unter Verwendung des internen Standards 1,3,5-Trimethoxybenzol (33.6 mg, 0.2 mmol) bestimmt.

Es zeigte sich, dass auch unter Halbierung der Katalysatorladung auf 5 mol% das Substrat **297** noch vollständig umgesetzt wurde, während dies bei weiterer Verringerung nicht mehr der Fall war. Deshalb wurden in folgenden Untersuchungen 5 mol% des Katalysators **27** verwendet.

Als letzter Parameter wurde die benötigte Reaktionszeit bis zur Feststellung vollständigen Umsatzes ermittelt (Tabelle 25).

Tabelle 25: Untersuchung verschiedener Reaktionszeiten in der Cycloisomerisierung von Aryllallenylketon **297**.^[a]

Eintrag	Reaktionszeit	Ausbeute ^[b]	
		297	299
1	4 h	16%	61%
2	6 h	6%	67%
3	8 h	3%	73%

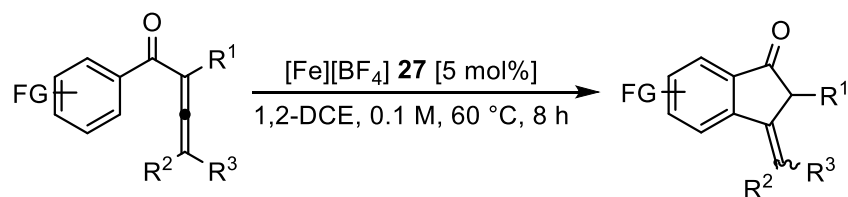
[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden mittels ¹H NMR Spektroskopie in CDCl₃ unter Verwendung des internen Standards 1,3,5-Trimethoxybenzol (33.6 mg, 0.2 mmol) bestimmt.

Nach einer Reaktionszeit von 8 Stunden konnte praktisch kein verbliebenes Substrat **297** mehr detektiert werden.

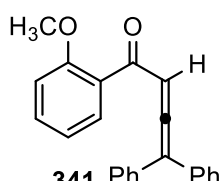
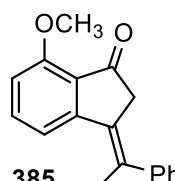
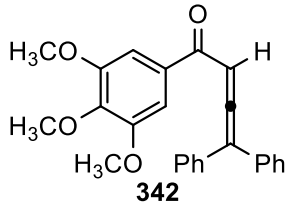
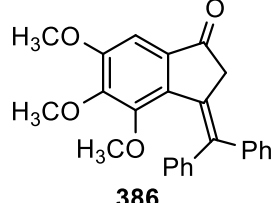
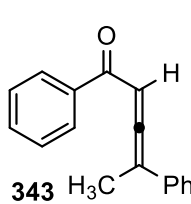
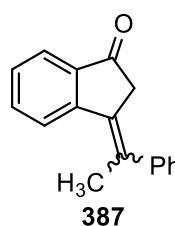
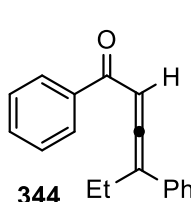
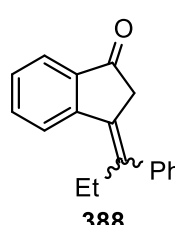
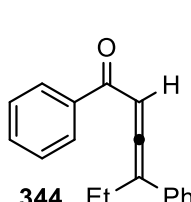
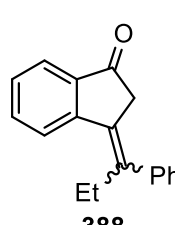
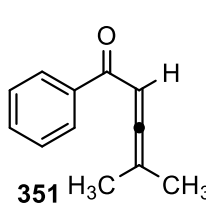
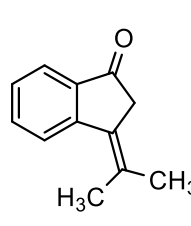
Aus der Optimierung ergaben sich folgende Parameter als optimal: 5 mol% [Fe][BF₄] **27** katalysieren die Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen zu 3-Arylidenindan-1-onen in 1,2-Dichlorethan bei einer Temperatur von 60 °C und einer Konzentration von 0.1 mol/L in einer acht Stunden Reaktionszeit.

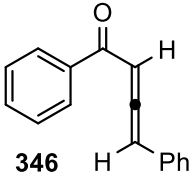
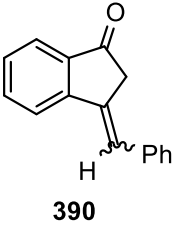
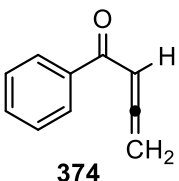
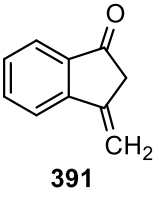
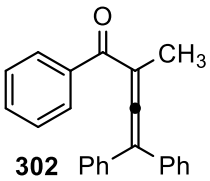
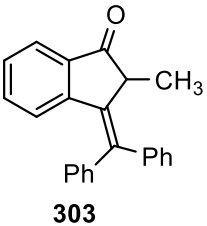
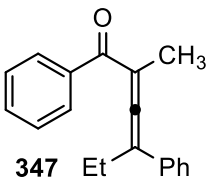
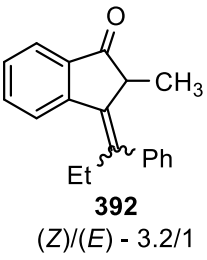
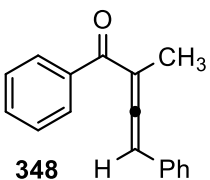
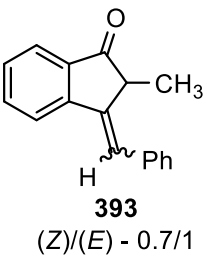
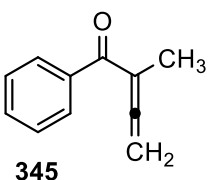
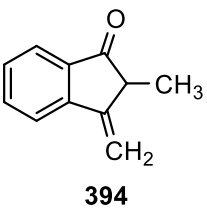
5.4 Untersuchung des Substratspektrums

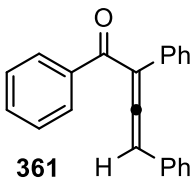
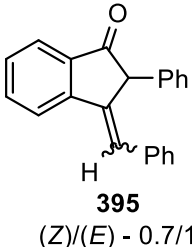
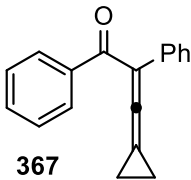
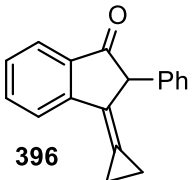
Die zuvor synthetisierten Aryllallenylketone wurden unter den optimierten Bedingungen zu ihren korrespondierenden 3-Aryliden- bzw. 3-Alkylidenindan-1-onen umgesetzt (Tabelle 26).

Tabelle 26: Substratspektrum der $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** katalysierten Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[b]
1			83%
2			93% (94%)
3			78% (83%)
4			56% (67%)
5			53%
6			65% (84%)
7			40% (59%)
8			43% Edukt
9			62% Edukt
10			16% (71%)
11			61% (74%)

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[b]
12	 341	 385	38% (63%)
13	 342	 386	99%
14	 343	 387 (Z)/(E) - 1.4/1	19% (65%)
15	 344	 388 (Z)/(E) - 5.7/1	20% (quant.)
16 ^[c]	 344	 388 (Z)/(E) - 7/1	48% (83%)
17	 351	 389	14% (18%)

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[b]
18	 <p>346</p>	 <p>390</p>	46% Edukt
19	 <p>374</p>	 <p>391</p>	Zersetzung
20	 <p>302</p>	 <p>303</p>	quant.
21	 <p>347</p>	 <p>392 (Z)/(E) - 3.2/1</p>	quant.
22	 <p>348</p>	 <p>393 (Z)/(E) - 0.7/1</p>	86%
23	 <p>345</p>	 <p>394</p>	41% (63%)

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[b]
24	 <p>361</p>	 <p>395 (Z)/(E) - 0.7/1</p>	54% (94%)
25	 <p>367</p>	 <p>396</p>	29%

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeute; der Wert in Klammern gibt die Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt an. [c] Die Reaktion wurde bei 100 °C durchgeführt.

Wie aus Tabelle 26, Einträge 1 – 10 hervorgeht, haben Substituenten in *para*-Position des Aromaten des Aryllallenylketons einen großen Einfluss auf die Reaktion. Sowohl bei stark elektronenziehenden Substituenten (Einträge 4, 7 – 9) als auch bei starken +*M*-Substituenten wurde ein Abfall der Ausbeute der Produkte beobachtet (Eintrag 10). Im Gegensatz dazu führten +*I*-Substituenten zu einer Erhöhung der Ausbeute (Eintrag 2). Eine Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen konnte in Bezug auf Ether (Eintrag 3), Halogenide (Einträge 4 – 6), Ester (Eintrag 7) und Amine (Eintrag 10) nachgewiesen werden. Eintrag 11 demonstriert, dass bei möglicher Bildung zweier regioisomerer Produkte (Substituent in *ortho*- bzw. *para*-Position zur neu gebildeten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung) lediglich das Produkt mit geringerer sterischer Wechselwirkung gebildet wurde. Während die Substitution der *ortho*-Position zu verringerter Ausbeute führte (Eintrag 12), konnte das hochdekorierte Aren des Aryllallenylketons **342** in fast quantitativer Ausbeute in das Cycloisomerisierungsprodukt **386** überführt werden (Eintrag 13). Aus den Einträgen 14 – 19 wird ersichtlich, dass durch Austausch der Phenylsubstituenten am Allen durch Alkyl- bzw. Wasserstoffsubstituenten zwar die Ausbeuten zurückgingen, jedoch hohe (Z)/(E)-Selektivitäten von bis zu 7/1 erreicht wurden. Durch Einführung von Substituenten in der α -Position des Ketons konnte eine beträchtliche Erhöhung der Ausbeuten erreicht werden (Einträge 20 – 25). So war es nun möglich, neben der quantitativen Isolation der Produkte (Einträge 20, 21) auch ein terminales Allen in moderater Ausbeute umzusetzen (Eintrag 23).

Eine Zuordnung der Doppelbindungsisomere der generierten Cycloisomerisierungsprodukte konnte nach Trennung durch Säulen- bzw. HPLC-Chromatographie mittels 2D NOESY-NMR-Spektroskopie erfolgen (Abbildung 13).

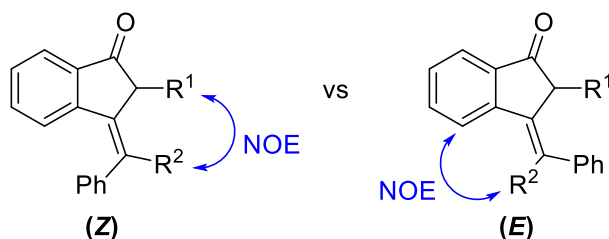


Abbildung 13: Mittels 2D NOESY-NMR-Spektroskopie beobachtete NOE der Doppelbindungsisomere.

Dazu wurde jeweils das NOESY-Kreuzsignal des olefinischen bzw. allylischen Protons betrachtet. Während für das (*Z*)-Isomer ein starker NOE zu den aliphatischen Protonen beobachtet wurde, konnte für das (*E*)-Isomer ein starker NOE zu den deutlich stärker abgeschirmten aromatischen Protonen detektiert werden.

Eine Umlagerung der exocyclischen Doppelbindung, wie von *Miao*^[122] beschrieben, konnte erfreulicherweise unter den vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen für keines des Substrate beobachtet werden.

Neben dem bereits erwähnten Produkt **299** war es auch möglich, die bromsubstituierten Produkte **379** und **385** zu kristallisieren, deren Röntgenstrukturen in Abbildung 14 dargestellt sind.

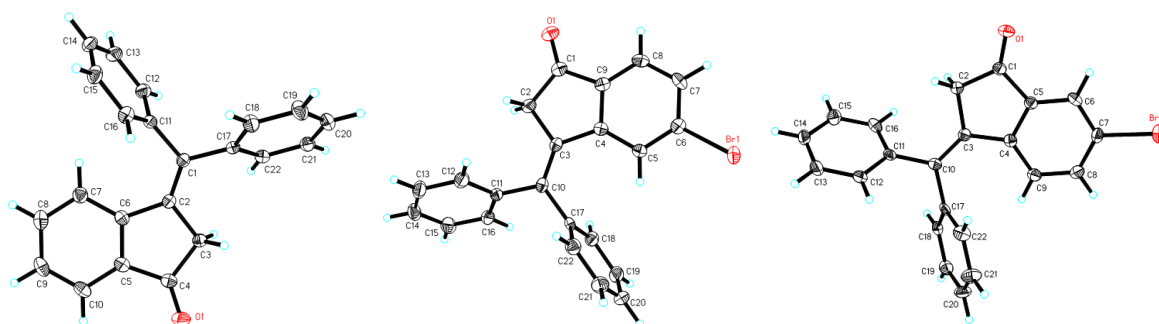
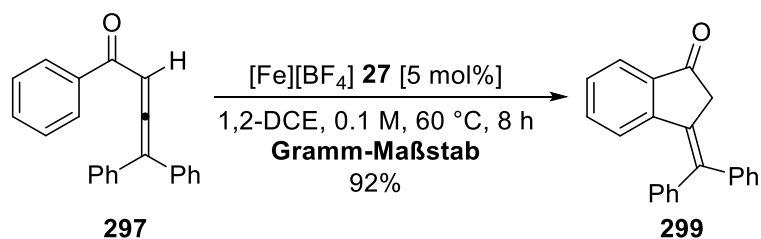


Abbildung 14: Röntgenstrukturen der Cycloisomerisierungsprodukte **299**, **379** und **385**.

Um die Praktikabilität der Katalyse in der organischen Synthese aufzuzeigen, wurde die Reaktion von Aryllallenylketon **297** im Gramm-Maßstab durchgeführt (Schema 89).



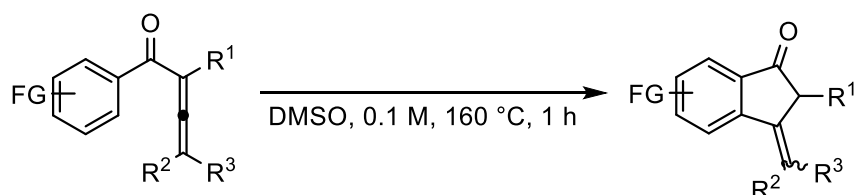
Schema 89: Katalyse von Aryllallenylketon **297** im Gramm Maßstab.

Bei der fast siebenfach erhöhten Menge des normalen Katalyseansatzes konnte sogar eine leichte Erhöhung der isolierten Ausbeute des 3-Arylideneindan-1-ons **299** festgestellt werden.

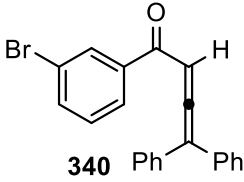
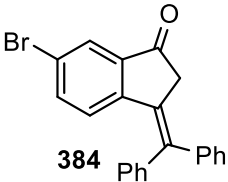
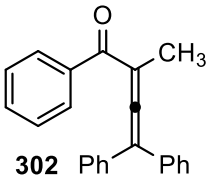
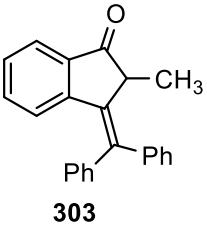
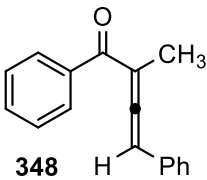
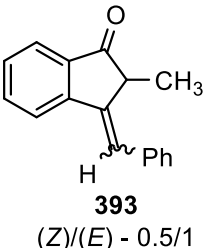
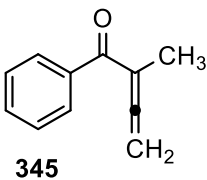
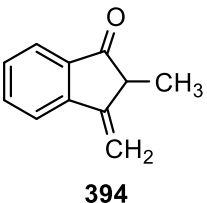
5.5 Thermische Nazarov-Cyclisierung

Eine Auswahl der synthetisierten Aryllallenylketone wurde vergleichend unter den von Miao^[122] berichteten thermischen Bedingungen umgesetzt (Tabelle 27).

Tabelle 27: Thermische Nazarov-Cyclisierung von Aryllallenylketonen.^[a]



Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[b, c]
1			11% (83%)
2	331 (R = CH ₃)	375 (R = CH ₃)	8% (93%)
3	332 (R = OCH ₃)	376 (R = OCH ₃)	9% (78%)
4	335 (R = I)	379 (R = I)	4% (65%)

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[b, c]
5	 340	 384	0% (61%)
6	 302	 303	99% (quant.)
7	 348	 393 (Z)/(E) - 0.5/1	72% (86%)
8	 345	 394	5% (41%) 93% Edukt

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.2 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden mittels ^1H NMR Spektroskopie in CDCl_3 unter Verwendung des internen Standards Mesitylen (28 μL , 0.2 mmol) bzw. 1,3,5-Trimethoxybenzol (33.6 mg, 0.2 mmol für **297** und **348**) bestimmt. [c] Der Wert in Klammern gibt Ausbeute der Produkte in der $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** katalysierten Cycloisomerisierung an.

Lediglich zwei Aryllallylketone mit einem Methylsubstituenten in der α -Position des Ketons **302** und **348** wiesen vergleichbare Reaktivität zu der eisenkatalysierten Variante auf (Tabelle 27, Einträge 6, 7). Während sich die vier Substrate ohne weiteren Substituenten in der α -Position des Ketons primär zersetzten (Einträge 1 – 4), reagierte das terminale Allen **345** praktisch nicht (Eintrag 8).

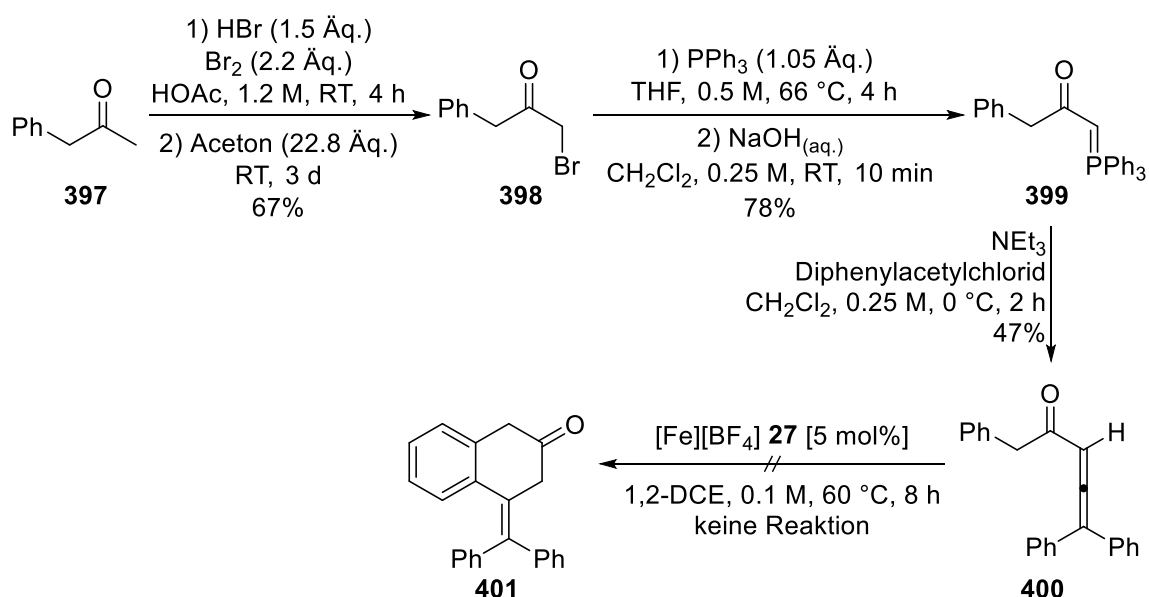
Somit konnte gezeigt werden, dass eine thermische *Nazarov*-Cyclisierung keine Alternative zur eisenkatalysierten Cycloisomerisierung von Aryllallylketonen darstellt.

5.6 Mechanistische Studien zur eisenkatalysierten Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen

Um einen plausiblen mechanistischen Vorschlag unterbreiten zu können, wurden Studien zur Aufklärung des Mechanismus unternommen

5.6.1 Kommunikation zwischen Keton und Aromat

In diesem Unterkapitel wurde die benötigte Konnektivität zwischen dem Keton und Aromaten genauer untersucht. Zunächst wurde durch den formalen Einbau einer Methylengruppe zwischen dem Keton und dem Aromaten deren elektronische Kommunikation gestört. Die Synthese des Substrates sowie seine Anwendung in der Katalyse sind in Schema 90 gezeigt.

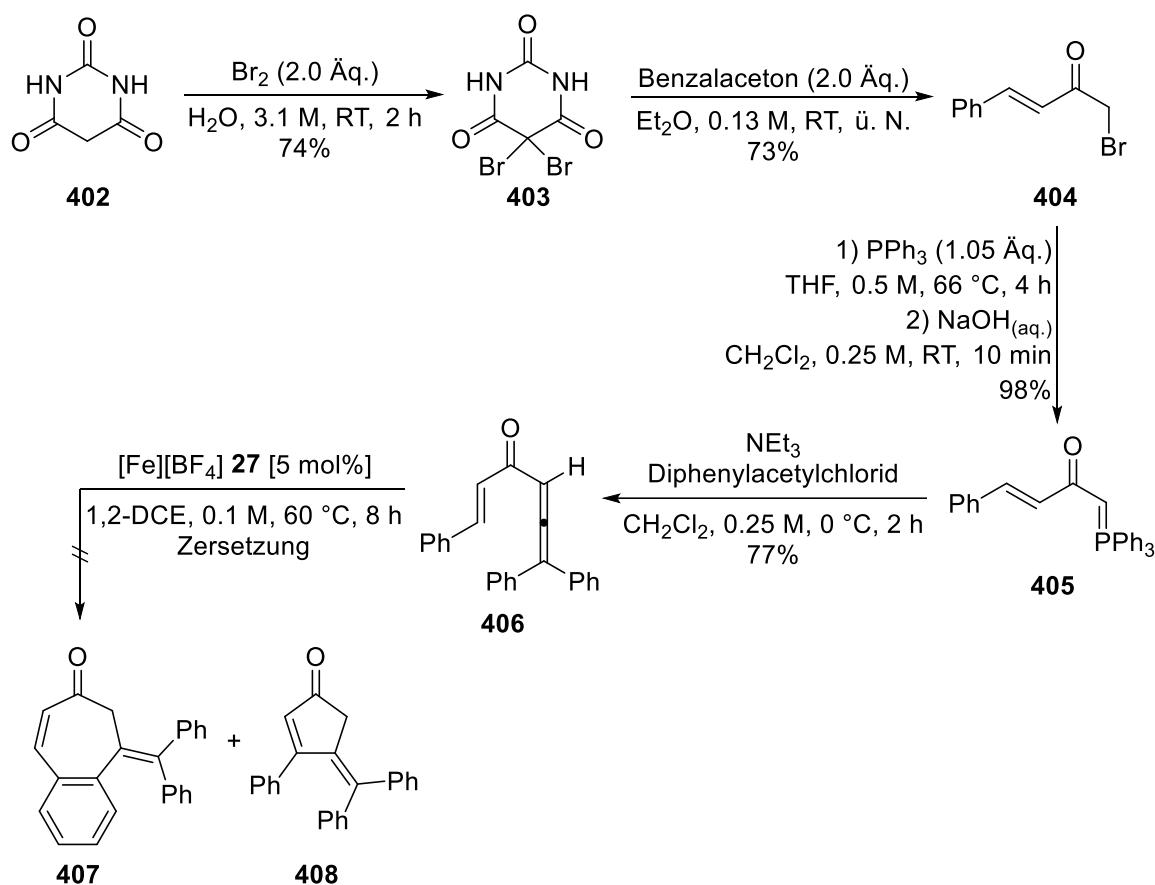


Schema 90: Synthese des Allenylketons **400** und dessen Anwendung in der Katalyse.

Die Synthese des Bromides **398** wurde ausgehend von **397** nach einem Patent der Firma *Bristol-Myers Squibb*^[138] durchgeführt. Die Zugabe von Aceton diente der Entfernung mehrfach bromierter Produkte unter der Bildung des Reizstoffes Bromoacetone, weshalb bei der Aufarbeitung besondere Vorsicht geboten war.

Da in der Katalyse kein Umsatz des Substrates **400** festgestellt werden konnte, ist eine elektronische Kommunikation zwischen dem Keton und Aromaten für die Katalyse zwingend erforderlich. Um diese elektronische Kommunikation zu ermöglichen wurde formal eine

Vinylgruppe zwischen das Keton und den Aromaten eingebaut. Die Synthese des Substrates **406** sowie seine Anwendung in der Katalyse sind in Schema 91 gezeigt.

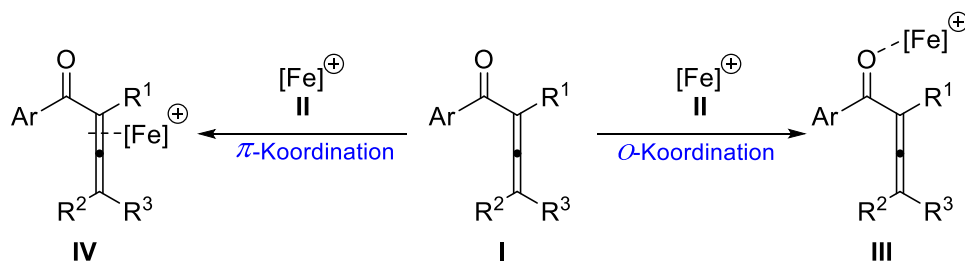


Schema 91: Synthese des Allenylvinylketons **406** und dessen Anwendung in der Katalyse.

Die Synthese von 5,5-Dibrombarbitursäure **403** und dessen Verwendung zur chemoselektiven Bromierung des α,β -ungesättigten Benzalacetons wurde nach *Rimpler*^[139] durchgeführt. Anschließend wurde analog zu *Pullarkat*^[123] das Ylid **405** und analog zu *Gevorgyan*^[114] das Allenylvinylketon **406** dargestellt. Bei dessen Einsatz in der Katalyse konnte jedoch nur eine komplexe Produktmischung beobachtet werden. Um einen produktiven Verlauf der Reaktion zu ermöglichen, muss das Keton direkt mit dem Aromaten verbunden sein.

5.6.2 Koordination des Katalysators

Für die initiale Bindung des Katalysators an das Aryllallenylketon existieren zwei mögliche Pfade, die in Schema 92 dargestellt sind.



Schema 92: Mögliche Koordinationen des Katalysators **II** an das Arylallenylketon **I**.

Zum einen ist, analog der klassischen *Nazarov*-Cyclisierung^[140], eine Koordination des Eisenkomplexes **II** an den Sauerstoff der Carbonylgruppe des Arylallenylketons **I** denkbar. Andererseits könnte der Katalysator **II** an das Allen des Arylallenylketons **I** koordinieren, wodurch der π -Komplex **IV** gebildet würde, welcher mit in der Literatur berichteten Eisen-Allen- π -Komplexen^[141] im Einklang stünde.

Ein erster Hinweis auf einen π -Koordinationsmechanismus konnte bereits in Kapitel 5.3 gezeigt werden, indem die Verwendung der oxophilen *Lewis*-Säure TMSOTf primär zur Bildung des Furans führte. In der Folge wurde versucht, durch Modifikation der Struktur des Arylallenylketons eine Präferenz der Bindung des Katalysators auszumachen.

5.6.2.1 Doppelte Koordination

Da in der Literatur bereits für *Lewis*-Säure katalysierte *Nazarov*-Cyclisierungen gezeigt werden konnte, dass bei Vorhandensein einer zweiten Koordinationsstelle ein erheblicher Anstieg der katalytischen Aktivität zu beobachten ist, wurde dieses Konzept auch für die gefundene Cycloisomerisierung überprüft (Abbildung 15).^[142,143]

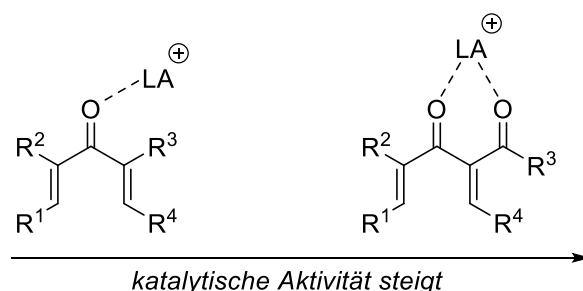
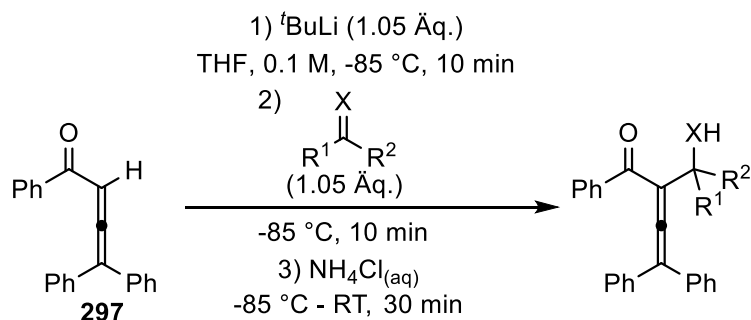


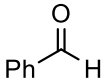
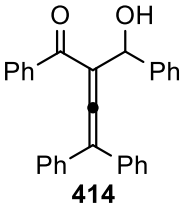
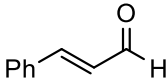
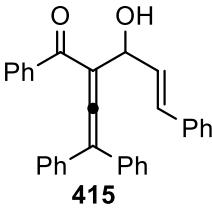
Abbildung 15: Erhöhung der katalytischen Aktivität durch doppelte Koordination der *Lewis*-Säure.

Um diese Koordinationsstelle einzuführen, wurde Arylallenylketon **297** in Anlehnung an *Petasis*^[144] deprotoniert und mit einer Carbonylverbindung abgefangen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28: Addition von Carbonylverbindungen an das Aryllallylketon **297**.



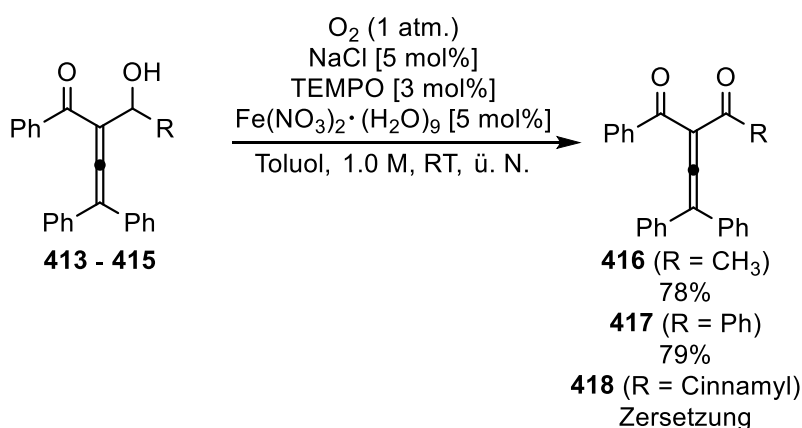
Eintrag	Carbonylverbindung	erwartetes Produkt	Ausbeute ^[a]
1			Zersetzung
2			74% Edukt
3			72% Edukt
4			60% Edukt
5			76%

Eintrag	Carbonylverbindung	erwartetes Produkt	Ausbeute ^[a]
6		 414	73%
7		 415	58%

[a] Isolierte Ausbeuten.

Bei der Lithiierung von Aryllallenylketonen wird wie von *Petasis*^[144] berichtet, das entsprechende instabile Trienenolat gebildet, weshalb die Reaktionen bei sehr tiefer Temperatur unter Verwendung starker, nicht nucleophiler Basen durchgeführt werden mussten. Dies hatte jedoch zur Folge, dass lediglich Aldehyde (Tabelle 28, Einträge 5 – 7) addiert werden konnten. Selbst die Verwendung von Aceton (Eintrag 3) war unter diesen Bedingungen nicht möglich.

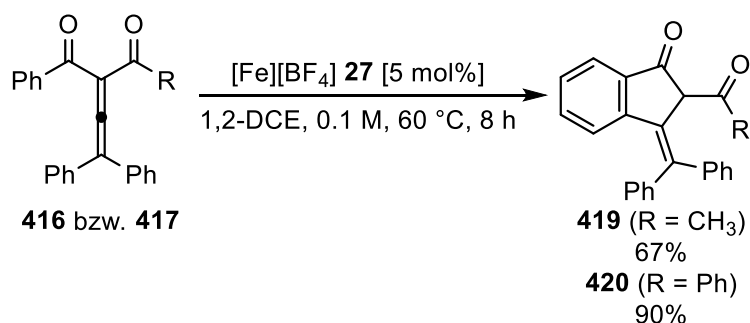
Die erhaltenen Allenylalkohole **413** – **415** wurden analog zu *Ma*^[134] zu den entsprechenden Ketonen oxidiert (Schema 93).



Schema 93: Oxidation der Allenylalkohole **413** – **415** analog zu *Ma*^[134]

Während die Ketone **416** und **417** in sehr guten Ausbeuten isoliert wurden, konnte bei der Reaktion von Allenylalkohol **415** nur dessen vollständige Zersetzung beobachtet werden. Die

so synthetisierten Aryllallyldiketone **416** und **417** wurden anschließend mit dem Katalysator umgesetzt (Schema 94).



Schema 94: [Fe][BF₄] **27** katalysierte Cycloisomerisierung der Aryllallyldiketone **416** und **417**.

Die dabei im Vergleich zum 3-Arylideneindan-1-on **299** erhaltenen Ausbeuten der 2-Acyl-3-arylideneindan-1-one **419** und **420** waren für **420** unwesentlich höher und für **419** sogar geringer. Dies zeigt, dass eine zweite Koordinationsstelle die katalytische Aktivität von [Fe][BF₄] **27** nicht erhöhen konnte, was im Gegensatz zu Beobachtungen von *Lewis*-Säure katalysierten *Nazarov*-Cyclisierungen steht.^[142,143]

5.6.2.2 Sterische Hinderung

Wie aus Abbildung 16 hervorgeht, können auch die Reste R¹ und R⁴ über ihren sterischen Anspruch zur Diskriminierung der möglichen Koordinationen des Katalysators verwendet werden.

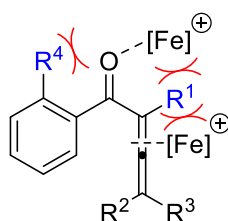
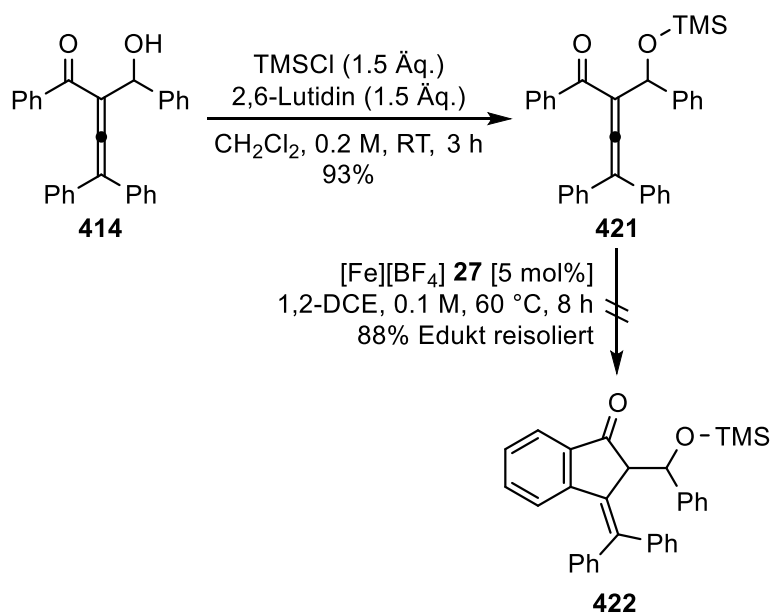


Abbildung 16: Sterische Wechselwirkungen der Reste R¹ und R⁴ mit dem Katalysator.

Während ein hoher sterischer Anspruch des Restes R¹ sich sowohl negativ auf eine *O*- als auch auf eine π -Koordination auswirken würde, wäre ein großer Rest in der R⁴ Position lediglich ungünstig für die *O*-Koordination.

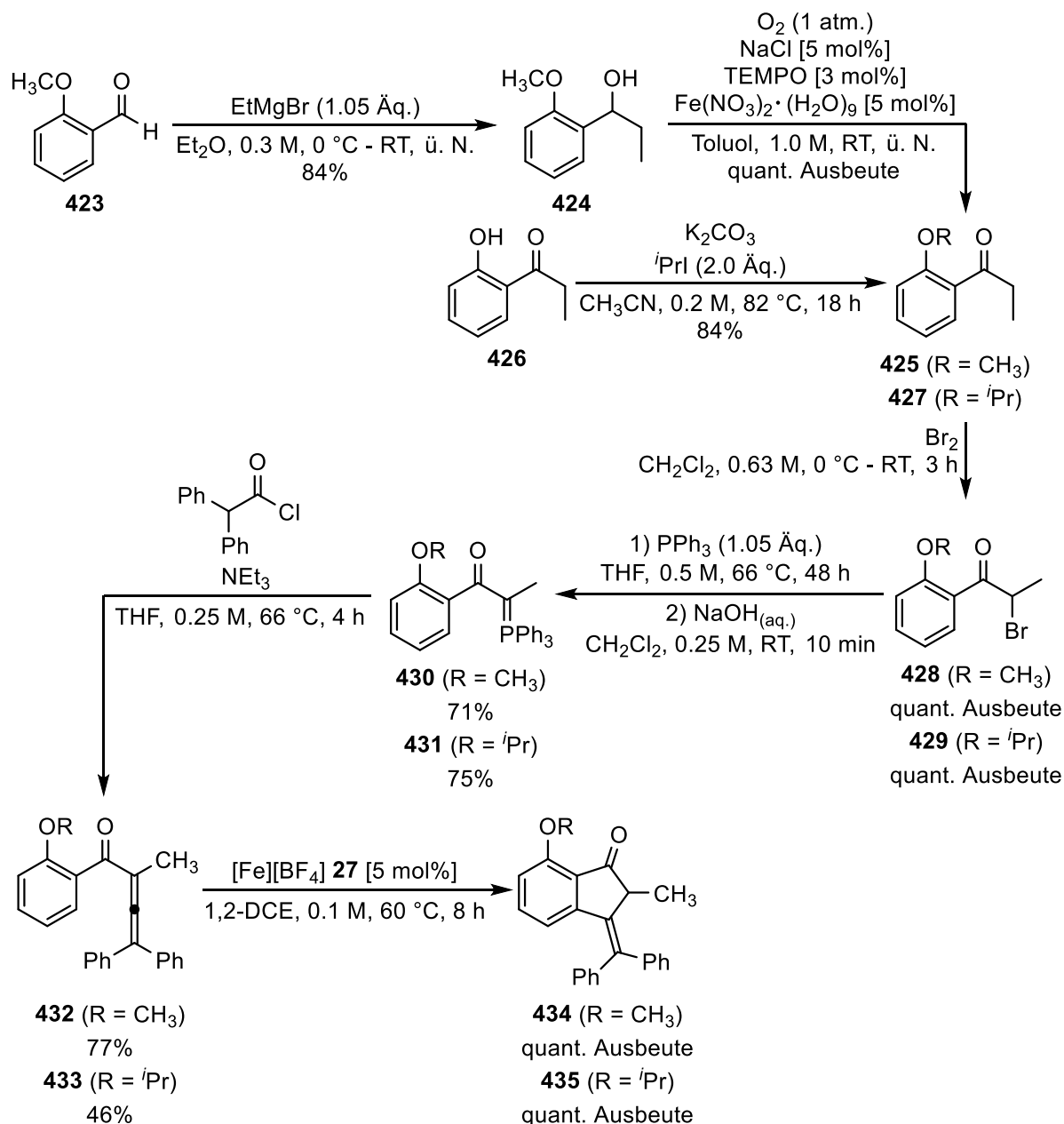
Durch Generierung des Silylethers **421** aus dem Allenylalkohol **414** konnte ein sterisch anspruchsvoller Rest in der R¹ Position eingeführt werden (Schema 95).



Schema 95: Generierung von Silylether **421** und dessen Umsetzung in der Katalyse.

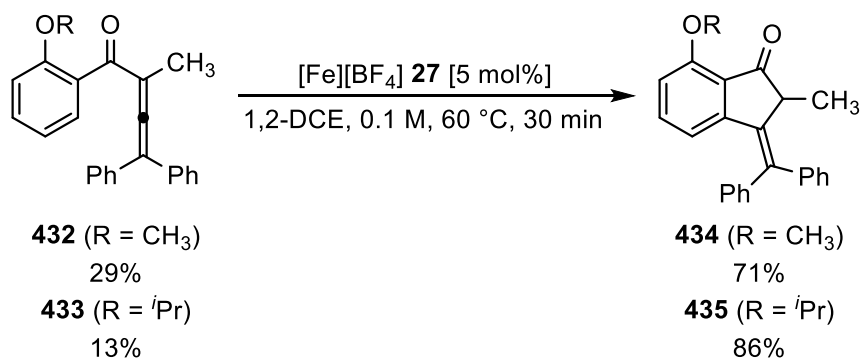
In der anschließenden Katalyse konnte das Substrat **421** in sehr guter Ausbeute reisoliert werden, wodurch gezeigt wurde, dass hoher sterischer Anspruch in der R¹ Position zum Erliegen der Katalyse führt. Obwohl über 15.5 Stunden 41% Desilylierung des Substrates **421** in CDCl₃ beobachtet wurde, war das reisierte Edukt **421** vollkommen silyliert.

Als Substituenten mit erhöhtem sterischen Anspruch in der R⁴ Position wurden das 2'-Methoxy- **432** bzw. 2'-i-Propoxyphenylallenylketon **433**, ausgehend von 2'-Methoxybenzaldehyd **423** bzw. 2'-Hydroxypropiofenon **426**, dargestellt (Schema 96).



Schema 96: Generierung der 2'-Alkoxyphenallenylketone **432** und **433** sowie deren Umsetzung in der Katalyse.

Bei deren anschließender Umsetzung in der [Fe][BF₄] **27** katalysierten Cycloisomerisierung konnten die korrespondierenden Produkte **434** und **435** in quantitativer Ausbeute isoliert werden. Dies zeigt, dass ein erhöhter sterischer Anspruch in der R⁴ Position keinen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktion hat. Da eine ähnliche Reaktivität der 2'-Alkoxyphenylallenylketone **432** und **433** beobachtet wurde, wurde das in Schema 97 dargestellte Experiment zum direkten Vergleich des sterischen Einflusses durchgeführt.



Schema 97: Direkter Vergleich des sterischen Einflusses der 2'-Alkoxyphenylallenylketone **432** und **433** in der Katalyse.

Die Umsetzung einer 1:1 Mischung der 2'-Alkoxyphenylallenylketone **432** und **433** mit dem Katalysator [Fe][BF₄] **27** wurde nach 30 Minuten abgebrochen und mittels ¹H NMR Spektroskopie untersucht. Im starken Kontrast zu dem erwarteten Ergebnis bei einer *O*-Koordination des Katalysators reagierte das sterisch anspruchsvollere Substrat **433** schneller. Dies zeigt, dass der vergleichsweise gering erhöhte *+I*-Effekt, den die *i*Propoxygruppe gegenüber der Methoxygruppe ausübt, den deutlich gesteigerten sterischen Anspruch, den die *i*Propoxygruppe gegenüber der Methoxygruppe besitzt, überwiegt.

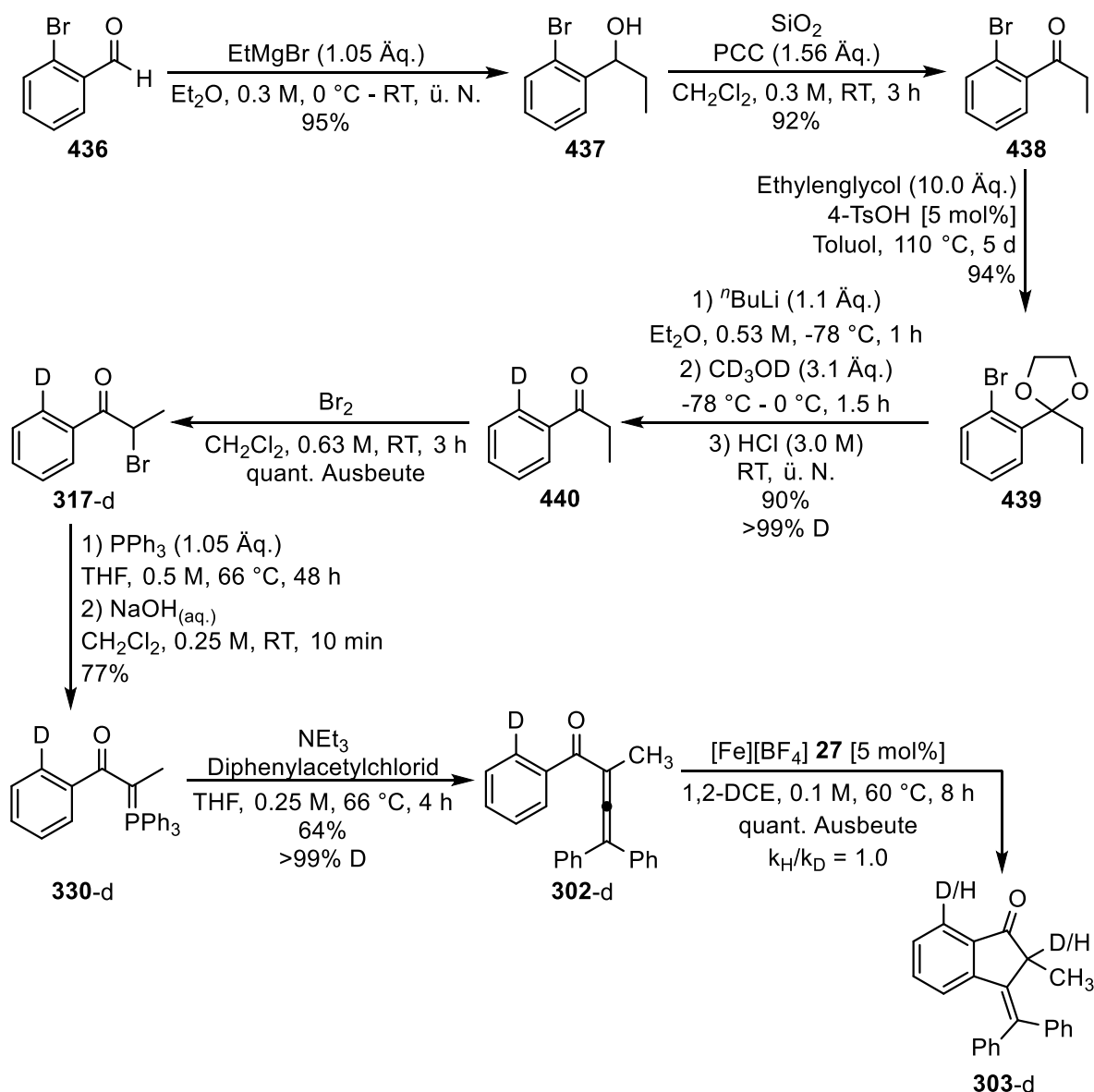
Durch die zuvor gezeigten Experimente scheint eine π -Koordination des Komplexes [Fe][BF₄] **27** an das Aryllallenylketon deutlich wahrscheinlicher als eine *O*-Koordination zu sein.

5.6.3 Kinetische Isotopeneffekte

Das Auftreten eines kinetischen Isotopeneffektes in der Katalyse gibt wichtige Hinweise auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Mechanismus einer Reaktion.^[145] Deshalb wurden verschiedene deuterierte Substrate dargestellt und in der Katalyse eingesetzt.

5.6.3.1 Primärer kinetischer Isotopeneffekt

Bei Vorhandensein eines primären kinetischen Isotopeneffektes wird die isotoopenmarkierte Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Mechanismus gebrochen bzw. gebildet. Um das eventuelle Vorhandensein eines primären kinetischen Isotopeneffektes zu untersuchen, wurde das deuterierte Aryllallenylketon **302-d** über sieben Stufen, ausgehend von 2-Bromobenzaldehyd **436**, synthetisiert und in der Katalyse eingesetzt (Schema 98).



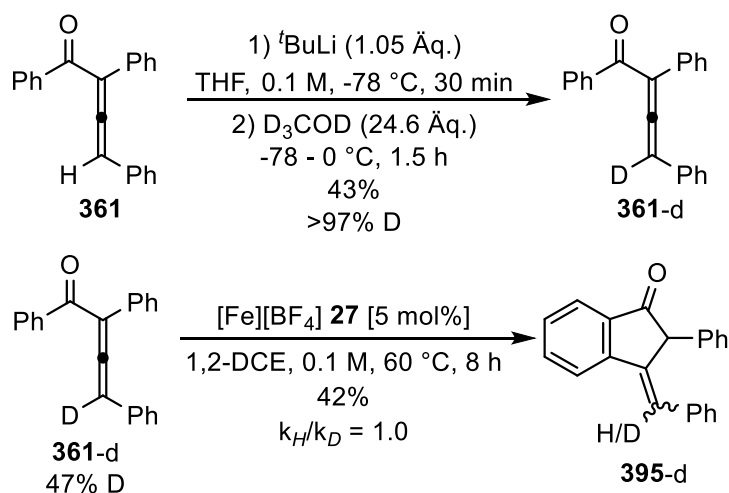
Schema 98: Untersuchung eines primären kinetischen Isotopeneffektes in der Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen.

Der zentrale, zur Deuterierung genutzte Lithium-Halogen-Austausch wurde analog zu einer von *Ackermann*^[146] publizierten Vorschrift durchgeführt und generierte das Keton **440** mit praktisch quantitativer Deuterierung, die in der weiteren Synthese nicht verloren ging. Bei Verwendung des deuterierten Substrates **302-d** in der Katalyse wurde das korrespondierende Produkt **303-d** jedoch mit 50% Deuterierung im Aromaten erhalten. Da somit die Wanderung des Deuteriums im gleichem Maße stattfand wie die Wanderung des Wasserstoffes, liegt kein primärer kinetischer Isotopeneffekt vor. Dies bedeutet, dass weder das Brechen der alten noch

die Bildung der neuen C-D/H Bindung am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Katalysemechanismus beteiligt ist.

5.6.3.2 Sekundäre kinetische Isotopeneffekte

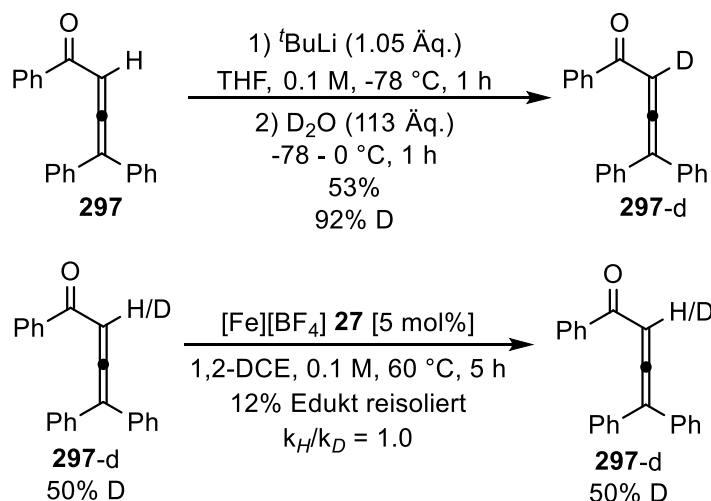
Ein sekundärer kinetischer Isotopeneffekt wird beobachtet, wenn die isotopenmarkierte Bindung nicht im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion gebrochen oder gebildet wird. Die Ursache des Effektes liegt bei deuterierten Verbindungen in aller Regel an einer Änderung der Hybridisierung bzw. einer an einer vom Deuterium ausgeübten Hyperkonjugation.^[145,147] Um zu überprüfen, ob ein sekundärer kinetischer Isotopeneffekt beobachtet werden kann, wurden zwei weitere deuterierte Verbindungen dargestellt und in der Katalyse eingesetzt. Das Aryllallenylketon **361** konnte mit ^tBuLi deprotoniert und durch anschließende Zugabe von D₃COD mit über 97% Deuterierungsgrad erhalten werden (Schema 99).



Schema 99: Deuterierung von Aryllallenylketon **361** und dessen Umsetzung in der Katalyse.

Bei der anschließenden Umsetzung einer 1:1 Mischung des deuterierten und undeuterierten Substrates konnte jedoch kein signifikanter kinetischer Isotopeneffekt festgestellt werden, da beide Edukte gleich schnell reagierten. Sowohl das reisolierte Edukt **361(-d)** als auch die gebildeten Produkte **395(-d)** wiesen einen Deuterierungsgrad von 47% auf.

Schema 100 zeigt die Synthese des deuterierten Aryllallenylketons **297-d** und dessen Umsetzung in der Katalyse.



Schema 100: Deuterierung von Aryllallenylketon **297** und dessen Umsetzung in der Katalyse.

Da im Katalyseprodukt **299(-d)** die mit Deuterium markierte Position einer Keto-Enol-Tautomerie unterliegt, geht ihre Deuterierung bei der Aufarbeitung fast vollkommen verloren. Deshalb wurde die Katalyse nach fünf Stunden abgebrochen und der Deuterierungsgrad des reisolierten Edukts **297(-d)** bestimmt. Da dieser jedoch genau mit dem am Anfang eingesetzten Deuterierungsgrad übereinstimmt, konnte auch für diese Position kein sekundärer kinetischer Isotopeneffekt beobachtet werden.

5.6.4 *In-situ* IR Spektroskopie

Die Bildung von Intermediaten in der Katalyse kann bei adäquater Lebenszeit durch die Verwendung der *in-situ* IR Spektroskopie nachgewiesen werden.^[148] Zu diesem Zweck wurde die Cycloisomerisierung des Aryllallenylketons **297** mittels *in-situ* IR Spektroskopie untersucht (Abbildung 17).

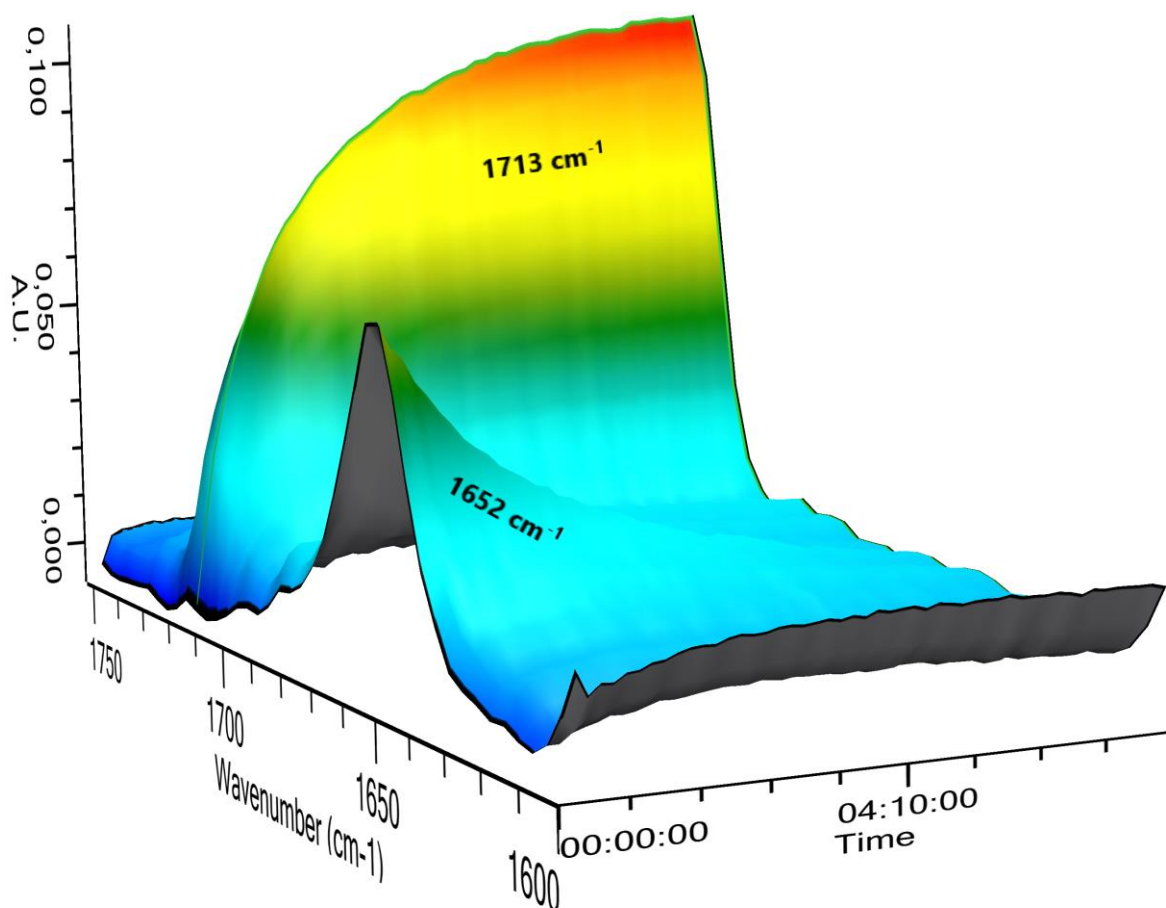
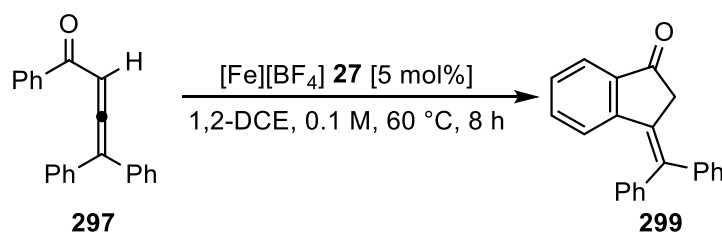
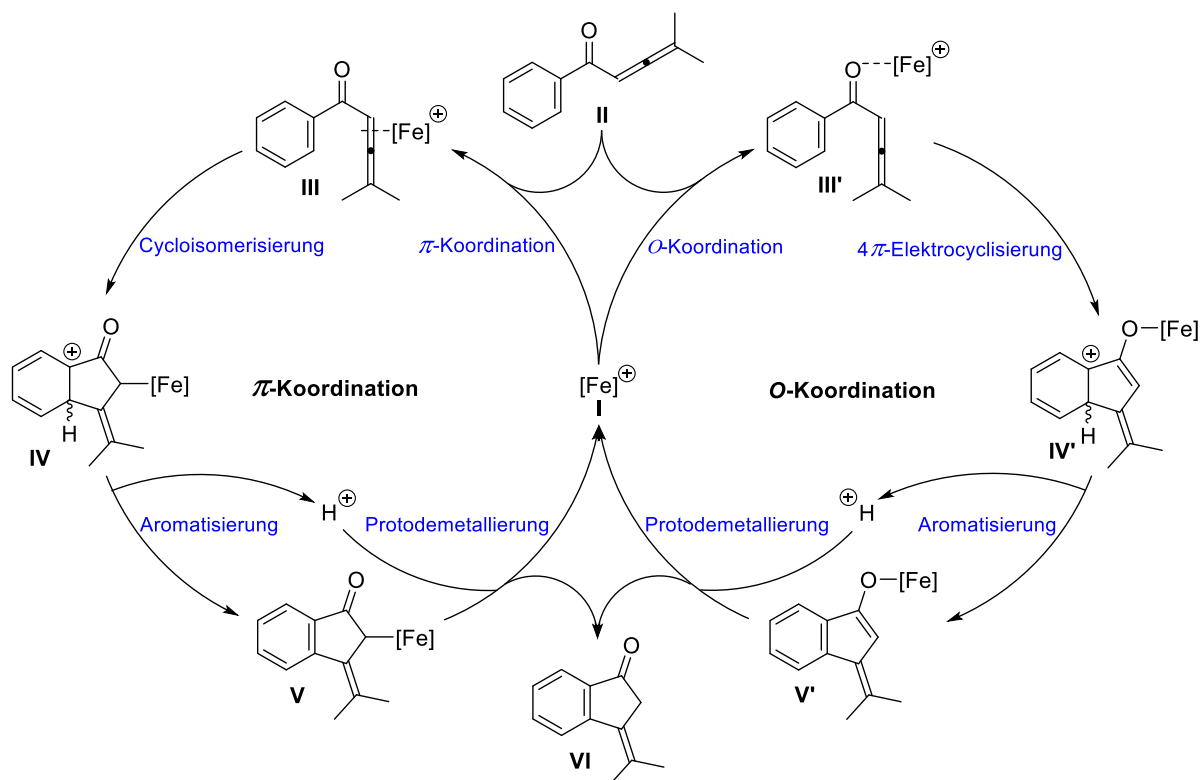


Abbildung 17: Cycloisomerisierung von **297** und dazugehöriges *in-situ* IR Spektrum.

Bei Betrachtung des erhaltenen Spektrums konnte anhand der Carbonylbanden die Abnahme des Substrates **297** (Signal bei ν 1652 cm⁻¹) bei gleichzeitiger Bildung des Produktes **299** (Signal bei ν 1713 cm⁻¹) detektiert werden. Eine Bildung von Intermediaten mit adäquater Lebenszeit konnte nicht festgestellt werden.

5.7 Vorgeschlagener Mechanismus

Schema 101 zeigt die mechanistische Dichotomie für die eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen. Basierend auf den durchgeführten mechanistischen Studien erscheint jedoch das Durchlaufen eines π -Koordinationsmechanismus (linker Kreis) wahrscheinlicher als eine *O*-Koordination des Katalysators (rechter Kreis).



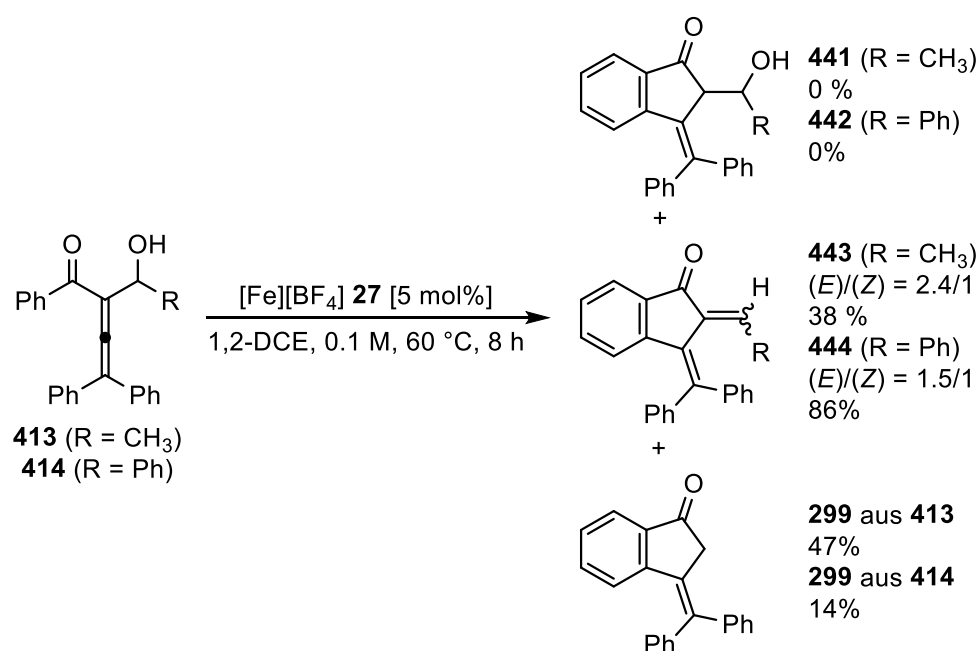
Schema 101: Postulierte mechanistische Dichotomie der Fe-katalysierten Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen.

Der kationische Eisen(0)-Komplex **I** reagiert als π -Lewis-Säure und koordiniert an das Allen des Aryllallenylketons **II**, wodurch der π -Komplex **III** gebildet wird (Schema 101, linker Kreis). Durch die folgende Cycloisomerisierung entsteht das mesomeriestabilisierte Carbokation **IV**, welches unter Abgabe eines Protons zur Alkyleisenspezies **V** aromatisiert. Die anschließende Protodemetallierung setzt das Produkt **VI** frei und regeneriert den Katalysator **I**. Analog einer Lewis-Säure katalysierten *Nazarov*-Cyclisierung ist auch die Koordination des Katalysators **I** an die Carbonylgruppe des Aryllallenylketons **II** unter Ausbildung des Komplexes **III'** denkbar (Schema 101, rechter Kreis). Die anschließende 4π -Elektrocyclisierung generiert das mesomeriestabilisierte Carbokation **IV'**, welches unter

Ausbildung des Eisenenolatkomplexes **V'** aromatisiert. Durch eine Protodemetallierung wird das Produkt **V** generiert und der Katalysezyklus geschlossen. Wie bereits zuvor erwähnt, deuten die durchgeführten mechanistischen Studien jedoch deutlich auf das Durchlaufen des π -Koordinationsmechanismus hin (Schema 101, linker Kreis).

5.8 Dehydratisierende Cyclisierung

Bei Verwendung der zuvor synthetisierten Allenylalkohole **413** und **414** in der Katalyse konnten die erwarteten 2-Alkoxy-3-arylidinindan-1-one **441** bzw. **442** nicht isoliert werden. (Schema 102).



Schema 102: Dehydratisierende Cyclisierung der Allenylalkohole **413** und **414**.

Stattdessen wurden deren Dehydratisierungsprodukte **443** und **444** in annehmbarer bzw. sehr guter Ausbeute sowie das Retroadditionsprodukt **299** isoliert. Für **415** konnte lediglich eine vollständige Zersetzung beobachtet werden. Die Struktur des Dehydratisierungsproduktes (*Z*)-**444** konnte durch die in Abbildung 18 gezeigte Röntgenstruktur belegt werden.

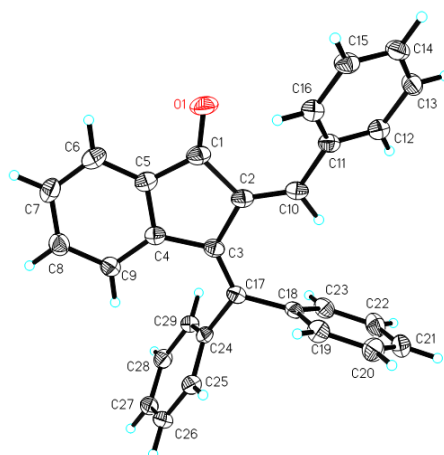
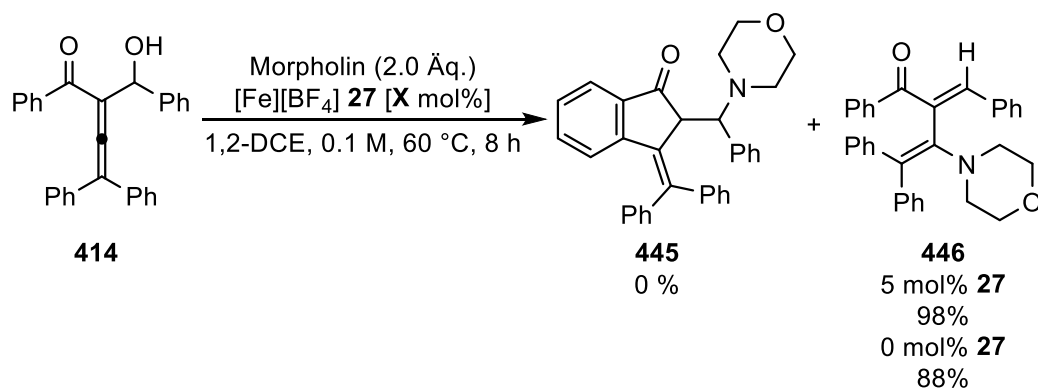


Abbildung 18: Röntgenstruktur von (Z)-444.

Das entsprechende Retroadditionsprodukt **299** wurde bei Einsatz des Methylalkohols **413** in stärkerem Maße gebildet als bei Nutzung des Benzylalkohols **414**, was auf ein kurzlebiges Carbokation in dieser Position hindeuten könnte. Schema 103 zeigt den Versuch diese Hypothese durch eine Addition von Morpholin zu überprüfen.



Schema 103: S_N2' -Reaktion zwischen Allenylalkohol **415** und Morpholin.

Anstelle des erwarteten morpholinsubstituierten Cylisierungsprodukts **445** wurde das S_N2' -Produkt **446** in fast quantitativer Ausbeute isoliert. Da diese Reaktion auch ohne Zugabe von Katalysator mit ähnlicher Effizienz ablief, wurden keine weiteren Studien durchgeführt. Abbildung 19 stellt die Röntgenstruktur von **446** dar.

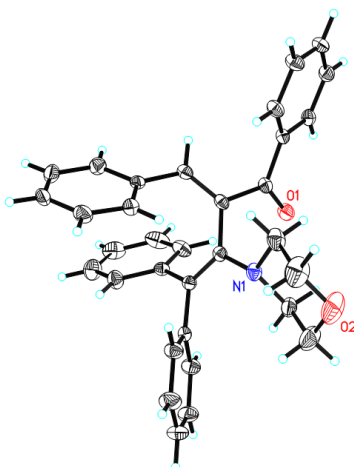
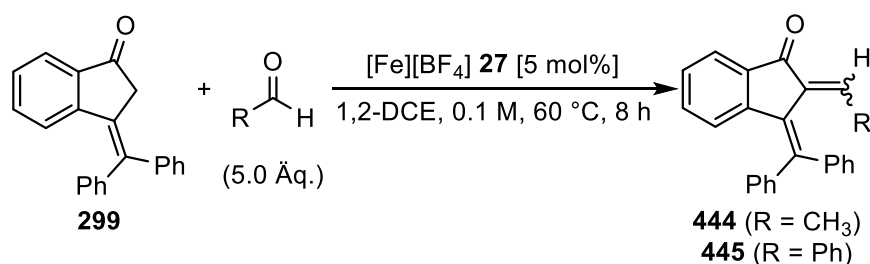


Abbildung 19: Röntgenstruktur von **446**.

Da in der Katalyse von **413** und **414** neben den Produkten der dehydratisierenden Cyclisierung **443** und **444** auch jeweils das Retroaldolprodukt **299** entstand (Schema 102), wurde überprüft, ob der Katalysator $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** auch Aldol-Reaktionen katalysieren kann (Tabelle 29).^[149]

Tabelle 29: $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** katalysierte Aldol-Kondensation von **299**.^[a]



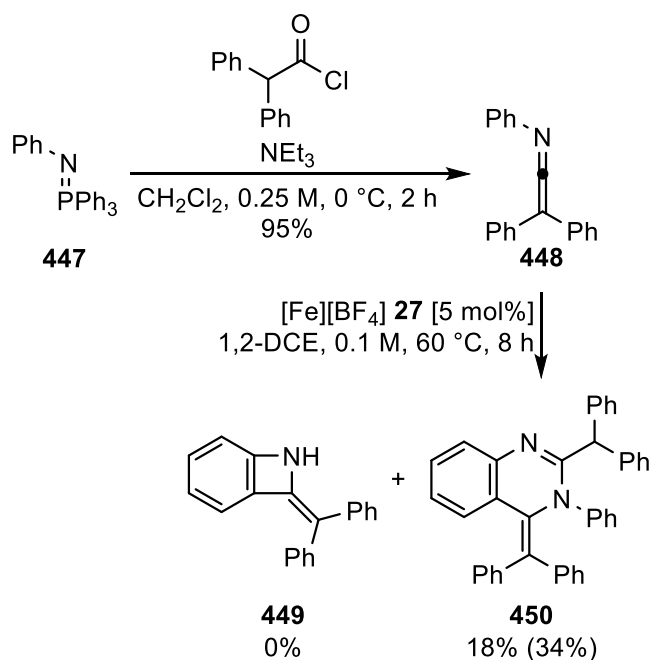
Eintrag	R	Ausbeute ^[b]		<i>(E)</i> / <i>(Z)</i> ^[c]
		299	443 bzw. 444	
1	CH ₃	45%	38%	3.8/1
2 ^[d]	CH ₃	97%	-	-
3	Ph	61%	32%	1.5/1

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.5 mmol Maßstab durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden mittels ¹H NMR Spektroskopie in CDCl₃ unter Verwendung des internen Standards Mesitylen (28 µL, 0.2 mmol) bestimmt. [c] Das *(E)*/*(Z)*-Verhältnis wurde durch Integration der zugehörigen Signale im ¹H NMR Spektrum bestimmt. [d] Die Reaktion wurde ohne Zugabe von $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** durchgeführt.

Wie aus Tabelle 29 hervorgeht, katalysiert $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** die Aldol-Kondensation von **299** mit Aldehyden. Die beim Einsatz von Acetaldehyd erzielte (*E*)/(*Z*)-Selektivität (3.8/1) ist sogar höher als in der dehydratisierenden Cyclisierung (2.4/1) (Eintrag 1). Aus Eintrag 2 ist ersichtlich, dass es sich um einen eisenkatalysierten Prozess handelt, da ohne Zugabe von $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** keine Reaktion ablief. Neben Acetaldehyd konnte auch Benzaldehyd für die Aldol-Kondensation genutzt werden (Eintrag 3).

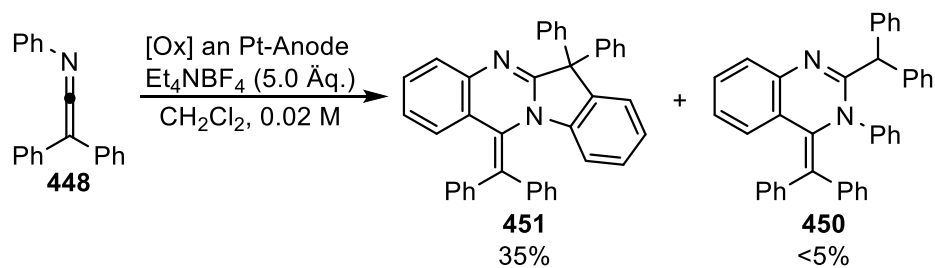
5.9 Dimerisierung von Ketenimininen

Um zu validieren, ob die entwickelte Cyclisomerisierung von Aryllallenylketonen auf Ketenimine übertragbar ist, wurde das Triphenylketenimin **448** über eine Aza-Wittig-Reaktion hergestellt (Schema 104).



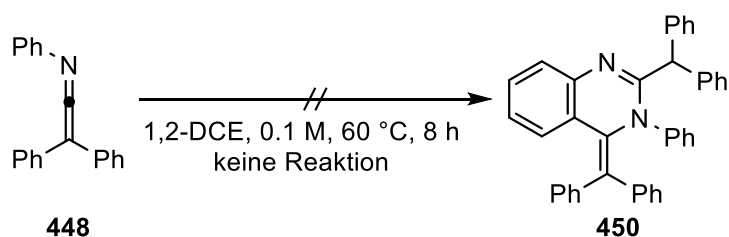
Schema 104: Dimerisierung von Triphenylketenimin **448**.

Das für die Reaktion benötigte *N*-Phenyltriphenyliminophosphoran **447** wurde von *Che-Hung Lin* im Arbeitskreis *Plietker* nach *Harrity*^[150] dargestellt. Durch Umsetzung mit dem Katalysator **27** wurde **448** jedoch nicht in das Azetidin **449**, sondern durch Dimerisierung in das Quinazolin **450** überführt. Die dabei erzielte Ausbeute von 18% erscheint im ersten Moment gering, jedoch ist bei Dimerisierungsreaktionen eine maximale Ausbeute von 50% möglich. Die Bildung des Produktes **450** konnte bislang nur in Spuren von *Becker*^[151,152] bei der anodischen Oxidation des Ketenimins **448** beobachtet werden (Schema 105).



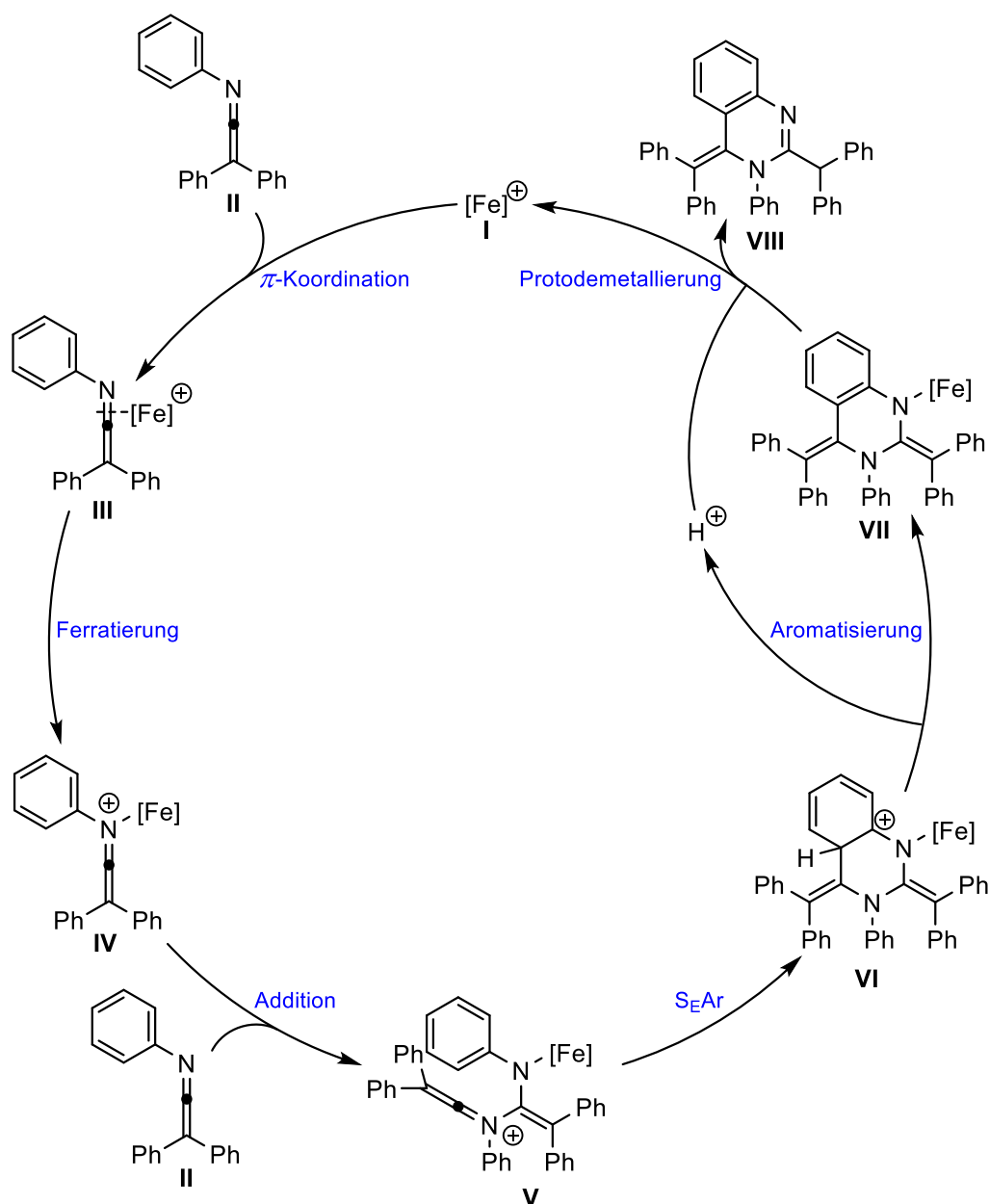
Schema 105: Von *Becker* berichtete Bildung von **450** bei der anodischen Oxidation von **448**.^[151]

Wurde die Reaktion, wie in Schema 106 gezeigt, ohne Zugabe des Katalysators **27** durchgeführt, konnte kein Umsatz des Substrates **448** festgestellt werden.



Schema 106: Katalysatorfreie Umsetzung von Triphenylketenimin **448**.

In Schema 107 ist ein mechanistischer Vorschlag zur Dimerisierung des Triphenylketenimins **448** dargestellt.

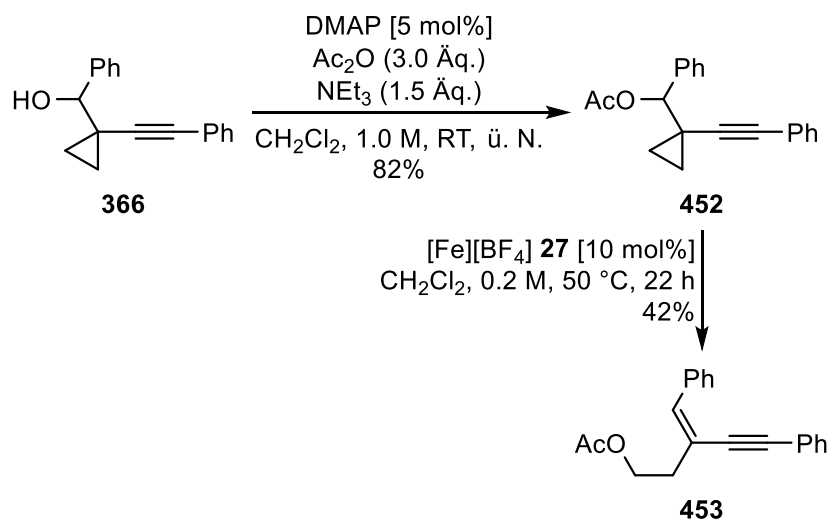


Schema 107: Mechanistischer Vorschlag zur Dimerisierung von Triphenylketenimin **448**.

Der Eisenkomplex **I** koordiniert an das Ketenimin **II**, wodurch der π -Komplex **III** entsteht (Schema 107). Durch Ausbildung des σ -Komplexes **IV** wird der Iminkohlenstoff aktiviert und von einem weiteren Ketenimin **II** angegriffen. Da der Iminkohlenstoff in **V** ebenfalls aktiviert ist, kommt es zu einer elektrophilen aromatischen Substitution, die das Quinazolingerüst **VI** aufbaut. Der Aromatisierung zu **VII** folgt die Protodemetallierung, die das Produkt **VIII** freisetzt und den Katalysator **I** regeneriert. Aus Zeitgründen konnten keine weiteren Studien zu diesem Projekt durchgeführt werden.

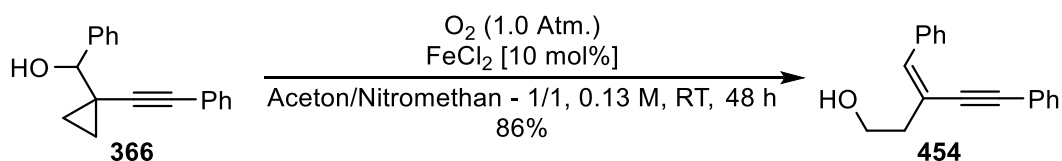
5.10 Ringöffnende Isomerisierung von Alkynylcyclopropylacetaten

Der bei der Synthese des cyclopropylsubstituierten Aryllallenylketons **367** erhaltene Alkynylcyclopropylalkohol **366** wurde in sehr guter Ausbeute zum Acetat **452** verestert und in der Katalyse verwendet (Schema 108).



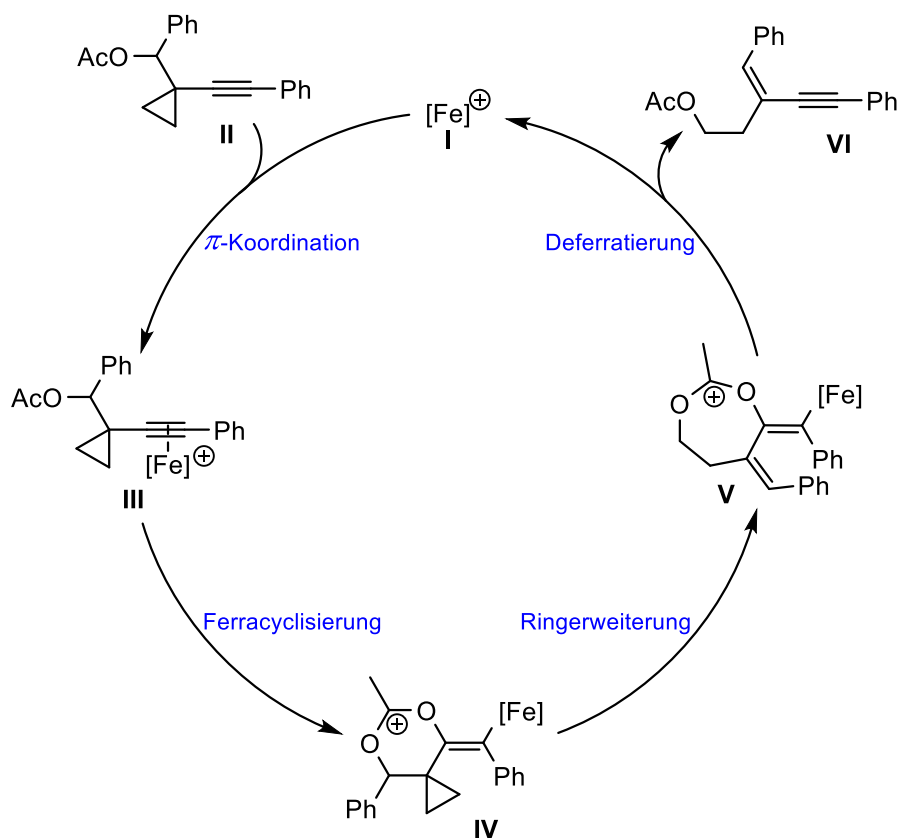
Schema 108: Ringöffnende Isomerisierung des Alkynylcyclopropylacetates **452**.

Unter Einwirkung des Katalysators **27** kam es zu einer Isomerisierung des Substrates **452**, bei der durch Öffnung des Cyclopropanringes und Wanderung des Acetates das Eninacetat **453** in annehmbarer Ausbeute gebildet wurde. Eine analoge Reaktion wurde von *Jiao*^[153] bei Verwendung des Alkynylcyclopropylalkohols **366** und FeCl₂ unter einer O₂-Atmosphäre festgestellt (Schema 109).



Schema 109: Von *Jiao* berichtete FeCl₂ katalysierte Isomerisierung von **366** zu **454**.^[153]

Ein mechanistischer Vorschlag zur ringöffnenden Isomerisierung des Alkynylcyclopropylacetates **452** ist in Schema 110 dargestellt.

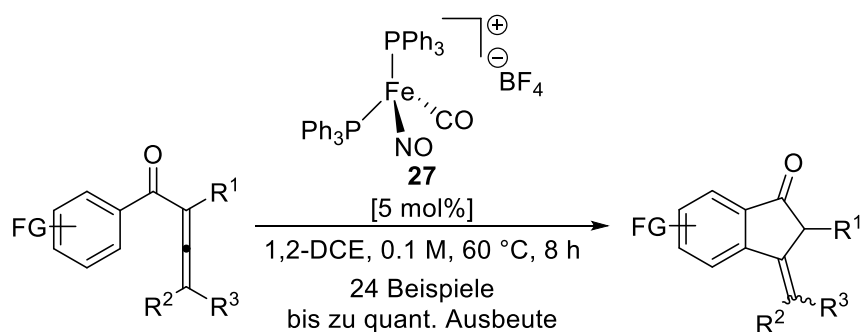


Schema 110: Mechanistischer Vorschlag zur ringöffnenden Isomerisierung des Alkynylcyclopropylacetates **452**.

Der kationische Eisenkomplex **I** koordiniert an das Alkin des Alkynylcyclopropylacetates **II** unter Ausbildung des π -Komplexes **III**. Durch eine Ferracyclisierung wird die Vinyleisenspezies **IV** generiert, welche durch eine Ringerweiterung in **V** übergeht. Die anschließende Deferratierung setzt das Produkt **VI** frei und regeneriert den Katalysator **I**. Eine weitere Bearbeitung des Projektes war aus Zeitgründen nicht möglich.

5.11 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde die eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen zu 3-Aryliden- bzw. 3-Alkylidenindan-1-onen untersucht. Nach zahlreichen Optimierungen konnten die für die Cycloisomerisierung von Eninestern entwickelte Methodik auf Aryllallenylketone übertragen werden. Unter Verwendung von nur 5 mol% $[\text{Fe}][\text{BF}_4]$ **27** konnten 24 Aryllallenylketone in bis zu quantitativer Ausbeute zu ihren korrespondierenden 3-Aryliden bzw. 3-Alkylidenindan-1-onen isomerisiert werden (Schema 111).



Schema 111: [Fe][BF₄] **27** katalysierte Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen.

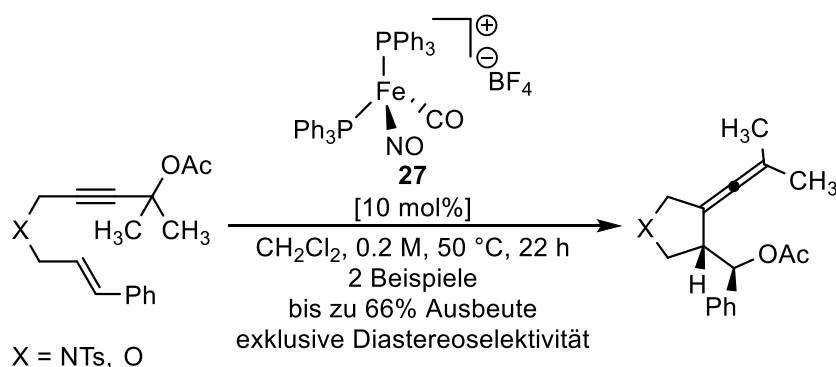
Neben einer guten funktionellen Gruppentoleranz gegenüber Halogeniden, Ethern, Estern und Aminen konnten hochdekorierte Arene und sogar terminale Allene in der Cycloisomerisierung verwendet werden. Bei Durchführung der Katalyse im Gramm-Maßstab konnte sogar eine Erhöhung der isolierten Ausbeute des korrespondierenden Cycloisomerisierungsproduktes von 83% auf 92% beobachtet werden, wodurch eine Anwendung in der organischen Synthese verdeutlicht wurde.

Durch etliche mechanistische Untersuchungen konnte eine Dichotomie des Katalysezyclus postuliert werden, welche jedoch eine klare Tendenz zu einem π -Koordinationsmechanismus aufweist.

6 Zusammenfassung

6.1 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierungen von Eninestern

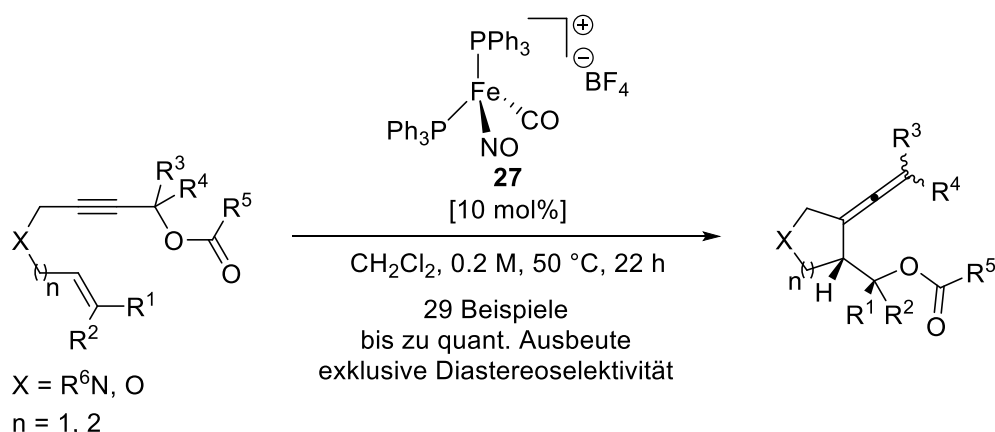
Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die in meiner Masterarbeit^[45] gefundene $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninacetaten weiter untersucht (Schema 112).



Schema 112: In meiner Masterarbeit gefundene $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninacetaten.^[45]

Dazu wurden zunächst verschiedene neuartige sowie literaturbekannte Eisenkomplexe dargestellt, welche sich durch eine freie Koordinationsstelle oder einen labilen, leicht abspaltbaren Liganden auszeichnen. Durch die Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften konnte neben dem [BARF] Analogon **43** von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** auch *in-situ* generiertes $[(\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ **53** als potentieller Katalysator identifiziert werden. Dabei zeichnete sich jedoch $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** durch seine hohe Selektivität bei sehr guter Aktivität aus, weshalb weitere Studien mit diesem Katalysator durchgeführt wurden.

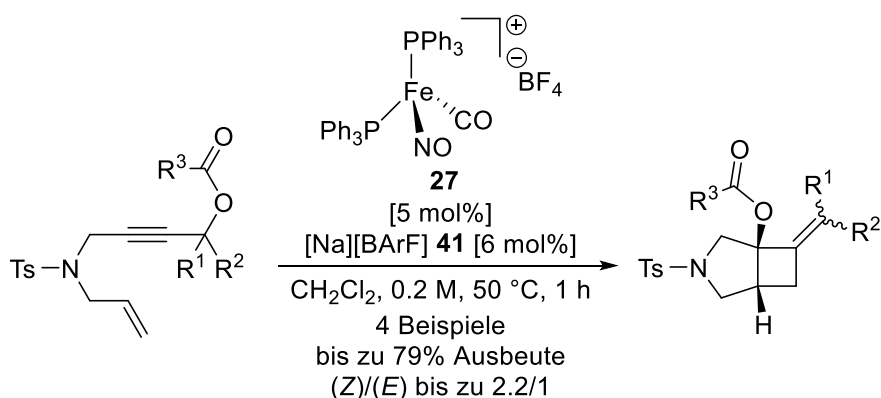
In der Folge konnte an insgesamt 29 Eninestern die Anwendbarkeit der gefundenen Cycloisomerisierung zu Allenylpyrrolidinen bzw. -tetrahydrofuranen in exklusiver Diastereoselektivität und bis zu quantitativen Ausbeuten dargestellt werden (Schema 113).



Schema 113: $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern zu Allenylpyrrolidinen bzw. -tetrahydrofuranen.

Neben dem Aufzeigen einer guten funktionellen Gruppentoleranz gegenüber Halogeniden, Estern, Ethern und Acetamiden, war es möglich, verschieden verbrückte Eninester zur Generierung unterschiedlicher (Hetero)Cyclen umzusetzen. Auch der Aufbau von 6-gliedrigen Ringsystemen konnte exemplarisch durch die Generierung eines Allenylpiperidins veranschaulicht werden. Der daraus resultierende Nutzen für die organische Synthese konnte zudem durch die Verzehnfachung des Katalyseansatzes unter nur marginal verringerter Ausbeute des Produktes hervorgehoben werden.

Unter Verwendung von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BArF}]$ **43** konnten nun auch Eninester mit terminalem Olefin in der Cycloisomerisierung eingesetzt werden. Dabei wurden interessanterweise jedoch keine Allenylpyrrolidine, sondern 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylester gebildet. Nach einigen Optimierungen war es möglich, ein Protokoll zu entwickeln, in dem der aktive Katalysator aus seinem $[\text{BF}_4]$ Analogon **27** durch Zugabe von $[\text{Na}][\text{BArF}]$ **41** *in-situ* erzeugt wurde. Dieses wurde auf vier verschiedene Eninester angewendet (Schema 114).



Schema 114: $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BARF}]$ **43** katalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern zu 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylestern.

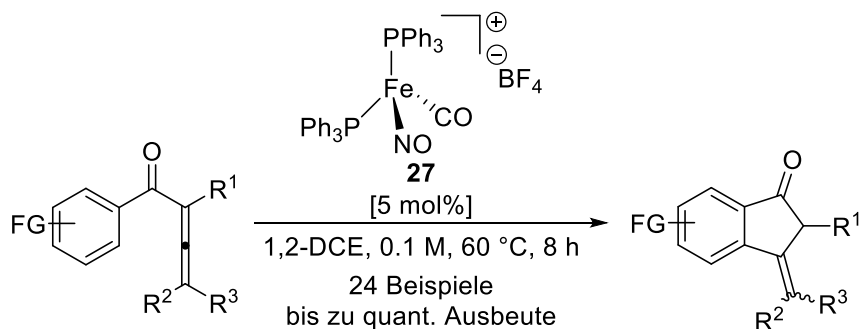
Die korrespondierenden Cycloisomerisierungsprodukte wurden in bis zu sehr guten Ausbeuten und akzeptablen (Z)/(E)-Selektivitäten erhalten. Die weitere Bearbeitung des Projektes wurde von *Frederik Kramm* und *Franziska Ullwer* im Arbeitskreis *Plietker* übernommen.

Durch etliche mechanistische Untersuchungen konnte eine Dichotomie aus initialer 1,2- bzw. 1,3-Oxyferrierung des Alkins für den Katalysezyklus als plausibler mechanistischer Vorschlag der $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ katalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern unterbreitet werden.

6.2 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen

Um den synthetischen Wert der gebildeten Cycloisomerisierungsprodukte weiter zu steigern, wurde der Versuch unternommen, die gefundene Methodik auf die Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen zu übertragen. Dabei wurde anstelle der erwarteten Furanderivate die Bildung von 3-Aryliden- bzw. 3-Alkylidenindan-1-onen beobachtet.

Nach zahlreichen Optimierungen konnten die bestmöglichen Bedingungen für eine $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** katalysierte Cycloisomerisierung identifiziert und auf 24 Aryllallenylketone angewendet werden (Schema 115).



Schema 115: $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** katalysierte Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen.

Die dabei gebildeten Cycloisomerisierungsprodukte wurden in bis zu quantitativer Ausbeute isoliert. Eine Umlagerung der exocyclischen Doppelbindung der Produkte oder die Bildung der korrespondierenden Furanderivate konnte nicht beobachtet werden, wodurch die hohe Selektivität des Katalysators veranschaulicht wurde. Neben dem Aufzeigen einer guten funktionellen Gruppentoleranz gegenüber Halogeniden, Estern, Ethern und Aminen, war es möglich, hochdekoriertere Arene und sogar terminale Allene in der Cycloisomerisierung zu verwenden. Der Nutzen der entwickelten Katalyse für die organische Synthese konnte mittels Durchführung der Cycloisomerisierung im Gramm-Maßstab unter gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeute von 83% auf 92% verdeutlicht werden.

Durch verschiedene mechanistische Studien konnte für die postulierte Dichotomie des Katalysezyklus der $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ katalysierten Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen eine klare Tendenz hin zum π -Koordinationsmechanismus ausgemacht werden.

6.3 Einordnung der Arbeit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit dieser Arbeit eine Anwendung des erstmalig von *Roustan* beschriebenen, kationischen Eisen(0)-Nitrosyl-Komplexes $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ als selektiver und effizienter Katalysator für verschiedene Cycloisomerisierungen von polyungesättigten organischen Verbindungen identifiziert wurde.

An zwei der entwickelten eisenkatalysierten Cycloisomerisierungen konnte durch ein breites Substratspektrum die hohe Anwendbarkeit und funktionelle Gruppentoleranz der entwickelten Methodik veranschaulicht werden. Verschiedene mechanistische Untersuchungen führten zum Schluss, dass der Eisenkatalysator die Substrate initial als π -Lewis-Säure aktiviert.

Neben dem Ausbau der bereits gefundenen Cycloisomerisierungen könnten durch eine Variation der Koordinationssphäre des Komplexes, beispielweise mittels verschiedenen Phosphin- oder NHC-Liganden, weitere Cycloisomerisierungen zugänglich gemacht werden.

Durch seine π -Lewis-Säure-Eigenschaft könnte [Fe][BF₄] **27** ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen auch für den Angriff externer Nucleophile aktivieren, wodurch beispielsweise Fe-katalysierte Hydroaminierungen oder Hydroalkoxylierungen denkbar wären.^[154]

Fe-katalysierte Cycloisomerisierungsreaktionen

– Teil II –

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

vorgelegt von

Johannes Maximilian Wolfgang Teske

geboren am 20.10.1989 in Bonn

Hauptberichter: Prof. Dr. Bernd Plietker

Mitberichter: Prof. Dr. René Peters

Tag der mündlichen Prüfung: 11.06.2018

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

2018

II. Experimenteller Teil

7 Allgemeine Angaben

7.1 Verwendete Geräte

7.1.1 NMR Spektroskopie

Die NMR Spektren wurden an den Geräten *Avance 300* bei 300 MHz (^1H NMR), 75 MHz (^{13}C NMR), 121 MHz (^{31}P NMR), *Ascend 400* bei 400 MHz (^1H NMR), 101 MHz (^{13}C NMR), 376 MHz (^{19}F NMR), 162 MHz (^{31}P NMR), *Avance 500* bei 500 MHz (^1H NMR), 126 MHz (^{13}C NMR), 202 MHz (^{31}P NMR) oder *Avance 700* bei 700 MHz (^1H NMR), 176 MHz (^{13}C NMR) der Firma *Bruker* aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde, solange nicht anders angegeben, CDCl_3 verwendet, welches über 4 Å Molsieb gelagert wurde. Die chemischen Verschiebungen der Signale sind in ppm aufgeführt und auf das in Klammern angegebene Lösungsmittel^[155] bzw. den internen Standard Tetramethylsilan bezogen. Die Angabe der Signalaufspaltungen wurde wie folgt abgekürzt: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multiplett), dt (Dublett von Triplet). Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben. Bei Bestimmung spektroskopischer Ausbeuten mittels ^1H NMR Spektroskopie wurde in der Regel Mesitylen oder 1,3,5-Trimethoxybenzol und für ^{19}F NMR Spektroskopie wurde 4,4'-Difluorobenzophenon als interner Standard zugegeben.

7.1.2 Hochaufgelöste Massenspektrometrie

Hochaufgelöste Massenspektren wurden von *Joachim Trinkner* bzw. *Dr. Markus Kramer* an den Geräten *MAT 95* der Firma *Finnigan* (EI) und *micro-TOF-Q* der Firma *Bruker* (ESI) aufgenommen.

7.1.3 IR Spektroskopie

Infrarotspektren (IR) wurden an dem FT-IR Spektrometer *Vector 22* mit *Specac Golden Gate Single Reflection Diamant ATR System* der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Auftragung der Proben geschah in der Regel in Lösung (CDCl_3) und die Messung wurde nach vollständigem Abdampfen des Lösungsmittels gestartet. Die Messwerte sind in reziproker Wellenlänge (cm^{-1}) angegeben und auf eine Wellenzahl gerundet. Die Angabe der Bandenintensitäten haben folgende Bedeutung: s (stark), m (mittelstark), w (schwach).

Das *in-situ* IR Spektrum wurde an einem *ReactIR 15* unter Verwendung des *SiComp* (Silizium) Sensors der Firma *Mettler Toledo* gemessen und mit der *iC IR 4.3* Software der Firma *Mettler Toledo* analysiert.

7.1.4 ESR Spektroskopie

Die Elektronenresonanzspektren (ESR) wurden von *Dr. Fabian Ehret* bzw. *Dr. Sebastian Plebst* an einem *EMX X-Band* Spektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen. Alle Messungen wurden ohne Lösungsmittel am Festkörper bei Raumtemperatur und 110 K durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen der Signale sind in *g* aufgeführt.

7.1.5 Einkristallröntgendiffraktometrie

Die gezeigten Einkristallröntgendiffraktometrie wurden von *Dr. Wolfgang Frey* am Gerät *Kappa APEXII Duo* Spektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse sowie die Rohdaten können bei *Prof. Dr. Bernd Plietker* am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart unter Angabe der entsprechenden Identifikationsnummer angefordert werden.

7.1.6 Photoreaktor

Reaktionen unter UV-Bestrahlung wurden in einer vor äußerem Licht abgeschirmten Metallbox unter Verwendung einer *180W Hg-Lampe* der Firma *Heraeus* durchgeführt.

7.1.7 Polarimeter

Der spezifische Drehwinkel der enantiomerenreinen Verbindungen wurde an einem *241* Polarimeter der Firma *PerkinElmer* unter Verwendung einer Natriumlampe bei 25 °C gemessen.

7.1.8 Autoklav

Die Carbonylierungsreaktion des Komplexes **27** wurde in einem bis 200 bar zugelassenen, 100 mL rostfreien Stahlautoklaven der Firma *Parr* unter Verwendung eines *4848 Reactor Controllers* der Firma *Parr* bei 5 bar CO-Druck durchgeführt.

7.2 Chromatographie

7.2.1 Säulenchromatographie

Für die säulenchromatographische Auftrennung wurde, solange nicht anders angegeben, Kiesegel (60, Dm 0.04 – 0.063 mm) der Firma *Mecherey-Nagel* verwendet. Zur Reaktions- und Säulenchromatographiekontrolle wurde Dünnschichtchromatographie an DC-Alufolien (Kieselgel 60, F₂₅₄) der Firma *Mecherey-Nagel* durchgeführt. Nach Betrachtung unter UV-Licht wurden die DC-Folien entweder mit einer 2%-iger Kaliumpermanganat-Lösung in 0.2 M Schwefelsäure oder mittels 10%-iger Molybdätophosphorsäure-Lösung in Ethanol und anschließendem Erwärmen behandelt.

7.2.2 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) wurde mit einer *K-501* Pumpe und einem *K 2400* RI-Detektor der Firma *Knauer* durchgeführt. Die dabei verwendeten Säulen waren vom Typ *VP 250/21 Nucleodur 100-5* der Firma *Mechery-Nagel*.

7.2.3 Semi-präparative chirale Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die Auftrennung des racemischen Eninkohols **117** wurde mittels semi-präparativer chiraler Hochleistungsflüssigkeitschromatographie unter Verwendung einer *K-501* Pumpe und einem *K 2400* RI-Detektor der Firma *Knauer* durchgeführt. Die dabei verwendete Säule war vom Typ *Chiralpak OD-CSP 250x20 mm* der Firma *Grom*.

7.2.4 Analytische chirale Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses erfolgte mittels analytischer chiraler Hochleistungsflüssigkeitschromatographie unter Verwendung eines *HP Series 1050* HPLC Modules der Firma *Hewlett Packard* auf einer *ChiraCel OD 250x4.6 mm* bzw. einer *Chiralpak AD-H 250x4.6 mm* Säule der Firma *Deicel*.

Weitere Einzelheiten zur chiralen HPLC der gezeigten Verbindungen sowie deren Chromatogramme können bei *Prof. Dr. Bernd Plietker* am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart unter Angabe der Verbindung angefordert werden.

7.3 Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Laufmittelzusammensetzungen sind in Volumenverhältnissen angegeben.

Sämtliche Lösungsmittel, abgesehen von demin. H₂O, Diethylether, ⁿPentan und ⁿHexan wurden vor ihrem Einsatz destilliert. Die trockenen und sauerstofffreien Lösungsmittel Dichlormethan, Toluol, Acetonitril, MTBE und ⁿPentan wurden aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage (SPS) *MB-SPS-800* der Firma *MBraun* entnommen. Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoff und über Natrium, mit Benzophenon als Indikator, von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit. Die trockenen und sauerstofffreien Lösungsmittel Benzol, Ethylacetat, 1,2-Dichlorethan, Tetrachlormethan und ⁿHexan wurden über CaH₂ getrocknet und unter N₂ destilliert. Trockenes und sauerstofffreies Dimethylformamid wurde über P₂O₅ getrocknet und unter N₂ destilliert.

Essigsäureanhydrid wurde 5 Stunden über P₂O₅ refluxiert und anschließend destilliert.

Sämtliche flüssigen Säurechloride wurden vor ihrer Verwendung destilliert.

Die eingesetzten Chemikalien wurden von den Firmen *Sigma Aldrich*, *TCI*, *Alfa Aesar*, *Acros Organics*, *Fluka*, *Merck* und *ChemPur* bezogen und, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Aktiviertes MnO₂ wurde von der Firma *Sigma Aldrich* gekauft und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

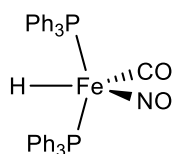
7.4 Arbeitstechnik

Alle Reaktionen, die empfindlich gegenüber Wasser- und Luftkontakt waren, wurden unter einer inerten N₂-Atmosphäre in unter Vakuum ausgeheizten Glasgeräten mit getrockneten Chemikalien und Lösungsmitteln durchgeführt (Standard Schlenk-Technik).

8 Darstellung von Eisen-Komplexen

8.1 Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{X}]$

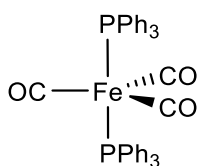
$\text{HFe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ **32**



Abgewandelt von Lit.:^[52] Zu einer Lösung von NaNO_2 (2.6 g, 37.7 mmol) und NaOCH_3 (4.7 g, 87.0 mmol) in Methanol (200 mL) wurde $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (>99.99% Fe, 5.0 mL, 37.2 mmol) zugetropft und 3 Stunden bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (Etherbrücke) bei 30 °C entfernt, der so erhaltene Feststoff **31** im Hochvakuum für mindestens 24 Stunden getrocknet, in Et_2O (500 mL) gelöst und unter N_2 filtriert. Zu dieser Lösung wurde unter Kühlung auf 0 °C PPh_3 (39.0 g, 149.0 mmol) und Trifluoressigsäure (4.3 mL, 56.0 mmol) gegeben und 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde mit einer Schutzgasfritte isoliert, mit Et_2O (50 mL) gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und anschließend mit Benzol (250 mL) von der Schutzgasfritte gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (Etherbrücke) bei 30 °C entfernt und der erhaltene Feststoff **32** im Hochvakuum für mindestens 24 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 14.84 g (23.21 mmol, 62%) als oranger Feststoff. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, THF-d_8) δ 7.55 (s, breit, 12H), 7.27 (s, breit, 18H), -4.99 (t, $J = 78.1$ Hz, 1H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, THF-d_8) δ 222.2 (t, $J = 21.8$ Hz), 138.7 (t, $J = 23.7$ Hz), 133.9 (t, $J = 5.4$ Hz), 129.7 (d, $J = 185.9$ Hz), 128.8 (t, $J = 4.4$ Hz) ppm. $^{31}\text{P NMR}$ (202 MHz, THF-d_8) δ 77.3 (d, $J = 78.0$ Hz) ppm. **IR** (ATR, THF-d_8) ν 3054 (w), 1902 (s), 1673 (s), 1478 (m), 1432 (s), 1091 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{FeNO}_2\text{P}_2\text{Na}^+$: 662.1072, gef.: 662.1097.

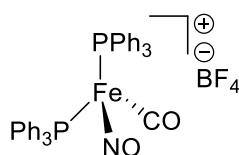
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ **33**



33 wurde bei der Synthese von **32** gebildet, wenn nach der Bildung von $[\text{Na}][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ **31** das verbliebene $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nicht vollständig im Hochvakuum entfernt wurde.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.60 (s, breit, 12H), 7.40 (s, breit, 18H) ppm.
 $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ 214.4 (t, $J = 29.1$ Hz), 136.7 (t, $J = 23.2$ Hz), 133.5 (t, $J = 5.0$ Hz), 130.0, 128.3 (t, $J = 4.5$ Hz) ppm. $^{31}\text{P NMR}$ (202 MHz, CDCl_3) δ 82.3 ppm.
HRMS (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{FeO}_3\text{P}_2^+$: 664.1020, gef.: 664.1022.

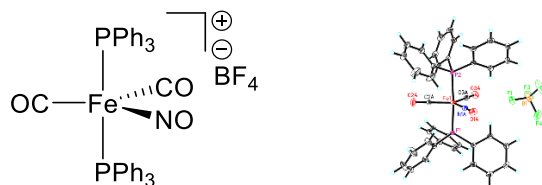
$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27**



Abgewandelt von Lit.:^[46,47] Zu einer Lösung von **32** (2.0 g, 3.13 mmol) in THF (40 mL) wurde unter Argon und Kühlung auf 0 °C langsam $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (1.3 mL, 9.38 mmol) zugetropft und 3 Stunden bei 0 °C gerührt. Der gebildete Feststoff wurde mit kaltem THF (9x 10 mL) trituiert, das verbliebene THF unter vermindertem Druck (Etherbrücke) bei 30 °C entfernt und der erhaltene Feststoff **27** im Hochvakuum für mindestens 24 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 1.43 g (1.97 mmol, 63%) als gelber Feststoff. **ESR** (110 K, in Substanz) g 1.922, 2.033, 4.240.

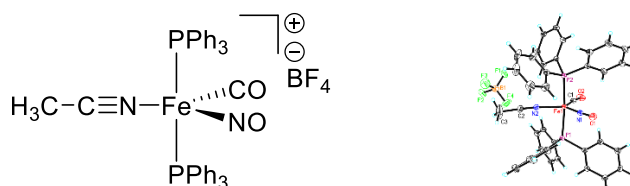
$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **34**



Eine Lösung von **27** (132.0 mg, 0.182 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde in einem Autoklaven unter einer CO-Atmosphäre ($p = 5$ bar) bei Raumtemperatur 22 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde unter vermindertem Druck eingengt und der erhaltene Feststoff **34** im Hochvakuum für mindestens 24 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 136.8 mg (0.182 mmol, quant.) als gelber Feststoff. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.63 – 7.66 (m, 18H), 7.43 (s, 12H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ 205.7 (t, $J = 26.1$ Hz), 133.2, 133.0 (t, $J = 5.2$ Hz), 130.2 (t, $J = 5.6$ Hz), 128.4 – 129.3 (m) ppm. $^{31}\text{P NMR}$ (202 MHz, CDCl_3) δ 59.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3062 (w), 2048 (m), 1985 (s), 1782 (s), 1482 (w), 1436 (m), 1312 (w), 1285 (w), 1189 (w), 1165 (w), 1094 (m), 1055 (s) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{FeNO}_3\text{P}_2^+$: 666.1046, gef.: 666.1029.

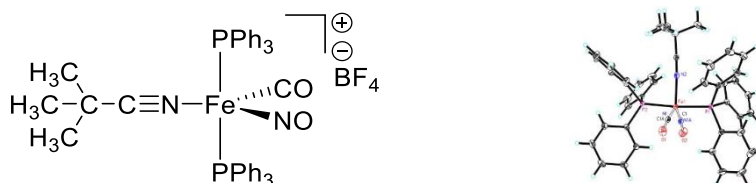
$[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **35**



Eine Lösung von **27** (200.0 mg, 0.28 mmol) in Acetonitril (2.5 mL) wurde 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von Et_2O (5 mL) wurde der ausgefallene Feststoff **35** durch Filtration (Schutzgasfritte) isoliert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 89.3 mg (0.12 mmol, 42%) als oranger Feststoff. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.62 (s, breit, 30H), 1.61 (s, 3H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 213.4 (t, $J = 33.3$ Hz), 137.3, 133.8, 132.5, 129.9, 2.8 ppm. Der quartäre Nitrilkohlenstoff konnte nicht beobachtet werden. $^{31}\text{P NMR}$ (202 MHz, CD_2Cl_2) δ 60.1 ppm. **IR** (ATR, in CD_2Cl_2) ν 3063 (w), 2862 (w), 1949 (m), 1739 (m), 1481 (w), 1436 (m), 1096 (m), 1056 (m) cm^{-1} .

$[(\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{CN})\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **36**

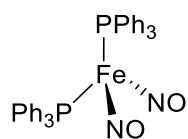


Zu einer Lösung von **32** (1.00 g, 1.56 mmol) und Pivalonitril (0.52 mL, 4.69 mmol) in THF (20 mL) wurde unter Kühlung auf 0°C langsam $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (0.64 mL, 4.69 mmol) zutropft und 3 Stunden bei 0°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (Etherbrücke) entfernt und der so erhaltene Feststoff in CH_2Cl_2 (20 mL) gelöst. Unter heftigem Rühren wird langsam Et_2O (50 mL) zutropft, der ausgefallene Feststoff **36** durch

Filtration (Schutzgasfritte) isoliert, mit Et₂O (5x 10 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.13 g (1.40 mmol, 90%) als oranger Feststoff. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃) δ 7.59 (s, 18H), 7.43 (s, 12H), 0.63 (s, 9H) ppm. **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ 133.5, 132.3, 129.8, 129.5, 30.6, 26.6 ppm. Der Carbonyl- und quartäre Nitrikkohlenstoff konnten nicht beobachtet werden. **³¹P NMR** (202 MHz, CDCl₃) δ 60.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3063 (w), 2979 (w), 1948 (s), 1734 (s), 1481 (w), 1436 (m), 1095 (s), 1056 (s) cm⁻¹.

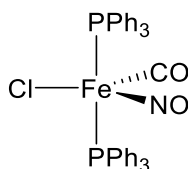
Fe(NO)₂(PPh₃)₂ **38**



Analog zu Lit.:^[54] Zu einer Lösung von **34** (0.45 g, 0.60 mmol) in CH₂Cl₂ (25 mL) wurde langsam Bu₄NBr (0.25 g, 0.78 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) zugetropft und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde unter vermindertem Druck eingengt und **38** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (ⁿPentan/CH₂Cl₂ – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 0.12 g (0.19 mmol, 32%) als schwarzer Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.29 – 7.33 (m, 6H), 7.14 – 7.22 (m, 24H) ppm. **³¹P NMR** (162 MHz, CD₂Cl₂) δ 60.6 ppm. **IR** (ATR, in CD₂Cl₂) ν 3055 (w), 1710 (m), 1663 (s), 1586 (w), 1572 (w), 1434 (m), 1183 (w), 1092 (m), 1027 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₃₆H₃₀FeO₂P₂Na⁺: 663.1025, gef.: 663.1017.

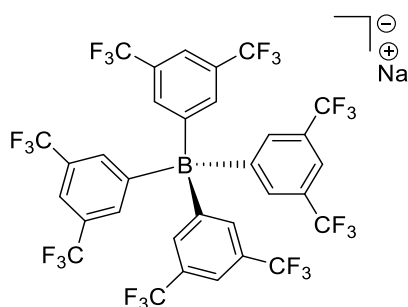
(Cl)Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂ **39**



Zu einer Lösung von **32** (127.9 mg, 0.2 mmol) in Benzol (2 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C langsam eine HCl-Lösung (2.0 M in Et₂O, 0.12 mL, 0.24 mmol) zugetropft und 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Unter heftigem Rühren wird langsam ⁿPentan (5 mL) zugetropft, der ausgefallene Feststoff **39** durch Filtration (Schutzgasfritte) isoliert, mit ⁿPentan (3x 5 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

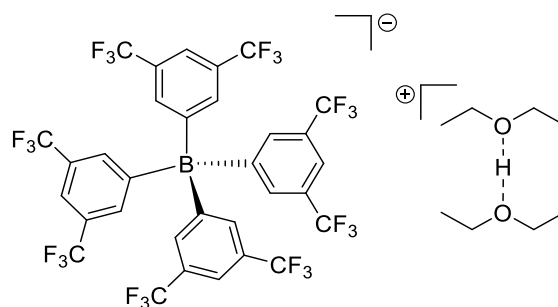
Ausbeute: 98.7 mg (0.146 mmol, 73%) als brauner Feststoff. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.43 (s, 30H) ppm. $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, CDCl_3) δ 56.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3056 (w), 1918 (s), 1684 (m), 1481 (w), 1435 (m), 1186 (w), 1095 (w) cm^{-1} .

Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat – [Na][BArF] 41



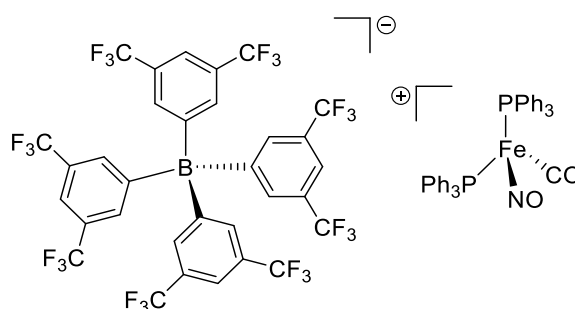
Nach Lit.:^[57] Zu einer Lösung von 1,3-Bis(trifluoromethyl)-5-brombenzol (24.14 mL, 140.0 mmol) in THF (120 mL) wurde unter Kühlung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ $i\text{PrMgCl}$ (2.0 M in THF, 80 mL, 160.0 mmol) über 45 Minuten zugegeben. Nachdem die Reaktion über 1 Stunde hinweg von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt wurde, wurde trockenes NaBF_4 (2.7 g, 24.0 mmol) schnell zugegeben und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde die Reaktion in eine Lösung von Na_2CO_3 (44 g) und NaHCO_3 (20 g) in H_2O (600 mL) geschüttet, 1 Stunde stark gerührt und anschließend die wässrige Phase mit Et_2O (4x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung (200 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingedunstet. Das so erhaltene Rohprodukt **41** wurde bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ und 0.13 mbar über 10 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 11.36 g (12.82 mmol, 53%) als feines, weißes Pulver. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Aceton-d_6) δ 7.82 – 7.83 (m, 8H), 7.70 (s, 4H) ppm. $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, Aceton-d_6) δ -63.3 ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, Aceton-d_6) δ 162.6 (q, $J = 49.9$ Hz), 135.4 – 135.7 (m), 130.2 (qq, $J = 2.9, 63.2$ Hz), 125.4 (q, $J = 271.8$ Hz), 118.3 – 118.6 (m) ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 1702 (w), 1611 (w), 1354 (m), 1273 (s), 1113 (s), 1028 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_4^-$: 863.0660, gef.: 863.0660.

„Brookharts Säure“ („Brookhart's Acid“) – HBArF **42**


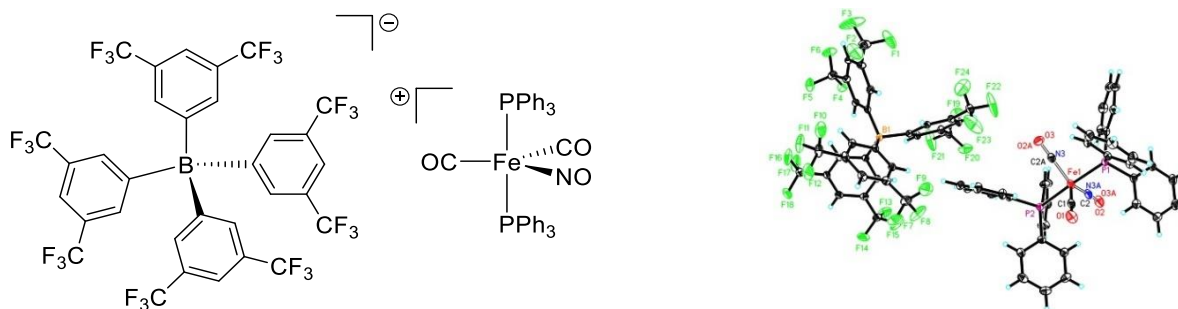
Nach Lit.:^[58] Zu einer Lösung von **41** (2.00 g, 2.26 mmol) in Et₂O (5 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C langsam eine HCl-Lösung (2.0 M in Et₂O, 1.24 mL, 2.48 mmol) zugetropft und 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde die Reaktion filtriert (Schutzgasfritte), das ausgefallene NaCl mit Et₂O (3x 2 mL) gewaschen und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt **42** wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.26 g (2.23 mmol, 99%) als feines, weißes Pulver. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 12.14 (s, breit, 1H), 7.72 – 7.74 (m, 8H), 7.58 (s, 4H), 3.89 (q, *J* = 7.1 Hz, 8H), 1.32 (t, *J* = 7.2 Hz, 12H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 162.2 (q, *J* = 49.8 Hz), 135.3, 129.0 (qq, *J* = 2.9, 52.6 Hz), 125.1 (q, *J* = 272.3 Hz), 117.9 – 118.1 (m), 66.4, 14.1 ppm.

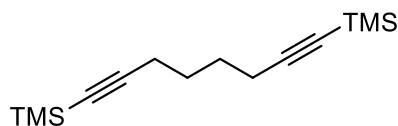
[Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BArF] **43**


Zu einer Lösung von **32** (0.32 g, 0.5 mmol) in THF/Et₂O (6/6 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C langsam **42** (0.51 g, 0.5 mmol) zugegeben und 45 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach erfolgter Zugabe von ⁿPentan (50 mL) wurde der ausgefallene Feststoff **43** durch Filtration (Schutzgasfritte) isoliert, mit ⁿPentan (3x 5 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.31 g (0.21 mmol, 42%) als ockerfarbener Feststoff.

[Fe(CO)₂(NO)(PPh₃)₂][BArF] 44


Beim Versuch der Kristallisation von [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BArF] **43** aus einer mit ⁿPentan überschichteten Lösung von **43** in Et₂O wurden Kristalle von [Fe(CO)₂(NO)(PPh₃)₂][BArF] **44** erhalten, die mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie von *Dr. Wolfgang Frey* untersucht worden sind.

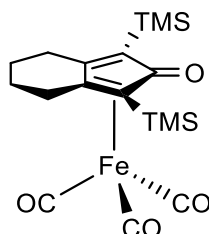
8.2 Darstellung von (Cyclopentadienon)eisen(dicarbonyl)(nitril)-Komplexen
1,8-Bis(trimethylsilyl)octa-1,7-diin 46


Nach Lit.^[63] Zu einer Lösung von EtMgBr (3.0 M in Et₂O, 35.0 mL, 105.0 mmol) in THF (13 mL) wurde unter Erwärmung auf 60 °C eine Lösung von 1,7-Octadiin (3.32 mL, 25.0 mmol) in THF (36 mL) über 1 Stunde zugetropft und anschließend 3 Stunden bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde langsam TMSCl (17.1 mL, 135.0 mmol) zugegeben und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (5 mL) wurde H₂O (40 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit ⁿHexan (3x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und **46** wurde nach Kugelrohrdestillation (*p* = 5.3 mbar, *T* = 105 °C) isoliert.

Ausbeute: 6.11 g (24.37 mmol, 97%) als farblose Flüssigkeit. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.23 – 2.26 (m, 4H), 1.60 – 1.63 (m, 4H), 0.14 (s, 18H) ppm. ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 107.2, 84.8, 27.8, 19.5, 0.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 2957 (w), 2900 (w), 2864 (w),

2174 (m), 1429 (w), 1324 (w), 1248 (m), 1046 (w) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Si}_2^+$: 250.1573, gef.: 250.1574.

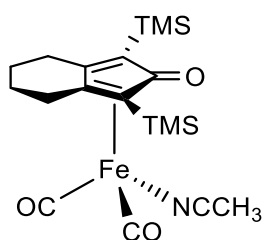
Tricarbonyl(η^4 -1,3-bis(trimethylsilyl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-inden-2-on)eisen 47



Nach Lit.:^[64] Zu einer Lösung von **46** (2.0 g, 8.0 mmol) in Toluol (60 mL) wurde $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (2.91 g, 8.0 mmol) gegeben und 18 Stunden bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck eingeeengt und **47** nach Säulenchromatographie an neutralem Al_2O_3 (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 3.34 g (7.97 mmol, quant.) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.45 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 2.56 (s, 4H), 1.83 (s, 4H), 0.27 (s, 18H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 209.1, 181.3, 111.1, 71.9, 24.9, 22.5, -0.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 2951 (w), 2898 (w), 2872 (w), 2052 (m), 1989 (s), 1608 (m), 1443 (w), 1398 (w), 1372 (w), 1243 (w), 1043 (w) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{FeSi}_2^+$: 418.0719, gef.: 418.0720.

Acetonitrilatodicarbonyl(η^4 -1,3-bis(trimethylsilyl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-inden-2-on)eisen 48

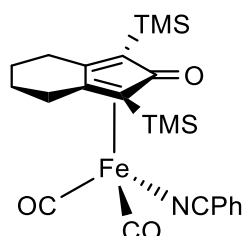


Nach Lit.:^[63] Zu einer Lösung von **47** (0.5 g, 1.2 mmol) in Aceton (50 mL) wurde Acetonitril (0.13 mL, 2.4 mmol) und Trimethylamin-*N*-oxid (0.11 g, 1.44 mmol) gegeben und 20 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde H_2O (60 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und **48** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 1/1) isoliert.

Ausbeute: 0.38 g (0.88 mmol, 74%) als brauner Feststoff. **R_f-Wert** 0.41 (Petrolether/EtOAc – 1/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 1.07 – 2.81 (m, 11H), 0.21 (s, 18H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 213.0, 180.2, 126.2, 106.7, 70.1, 25.0, 22.4, 4.6, 0.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 2943 (w), 2898 (w), 2864 (w), 1983 (s), 1926 (s), 1584 (m), 1440 (w), 1366 (w), 1241 (m), 1054 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₁₉H₂₉FeNO₃Si₂Na⁺: 454.0928, gef.: 454.0928.

Benzonitrilatodicarbonyl(η⁴-1,3-bis(trimethylsilyl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-inden-2-on)eisen **49**

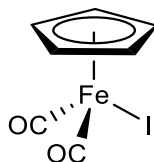


Nach Lit.:^[63] Zu einer Lösung von **47** (0.5 g, 1.2 mmol) in Aceton (50 mL) wurde Benzonitril (0.25 mL, 2.4 mmol) und Trimethylamin-*N*-oxid (0.11 g, 1.44 mmol) gegeben und 20 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde H₂O (60 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und **49** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 0.45 g (0.92 mmol, 77%) als brauner Feststoff. **R_f-Wert** 0.51 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.82 (s, breit, 2H), 7.61 (s, breit, 1H), 7.49 (s, breit, 2H), 2.38 (s, breit, 4H), 1.66 (s, breit, 4H), 0.26 (s, 18H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 212.9, 180.0, 133.3, 132.9, 129.2, 128.0, 112.2, 107.1, 70.8, 25.0, 22.5, 0.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3048 (w), 2940 (w), 2861 (w), 1985 (s), 1934 (s), 1580 (m), 1441 (w), 1393 (w), 1243 (m), 1186 (w), 1069 (w), 1054 (w), 1032 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₄H₃₁FeNO₃Si₂Na⁺: 516.1084, gef.: 516.1073.

8.3 Darstellung von (Cp)Fe(CO)₂(CH₃)

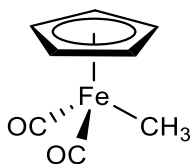
Cyclopentadienyldicarbonyliseniodid **51**



Nach Lit.:^[71] Zu einer Lösung von Cyclopentadienyldicarbonylisen-Dimer (0.35 g, 1.0 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL) wurde Iod (0.99 g, 3.9 mmol) gegeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, mit wässriger Na₂S₂O₃·(H₂O)₉-Lösung (4.0 g in 50 mL H₂O) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, über Celite (Eluent: CH₂Cl₂) filtriert, unter vermindertem Druck eingeeengt und **51** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 0.55 g (1.81 mmol, 90%) als lilafarbener, kristalliner Feststoff. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **¹H NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.14 (s, 5H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 213.6, 85.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3115 (w), 3082 (w), 2038 (s), 1972 (m), 1951 (w), 1434 (w), 1007 (w) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₇H₅FeIO₂⁺: 303.8684, gef.: 303.8681.

Cyclopentadienyldicarbonylmethyleisen **52**



Variante 1:^[72] Zu einer Lösung von **51** (0.24 g, 0.8 mmol) in THF (7.5 mL) wurde unter Kühlung auf -78 °C langsam MeLi (1.6 M in Et₂O, 0.5 mL, 0.8 mmol) zugetropft und 1 Stunde bei -78 °C gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung durch eine kurze Al₂O₃ Schicht filtriert (Eluent: Et₂O), unter vermindertem Druck eingeeengt und **52** nach Säulenchromatographie an neutralem Al₂O₃ ("Pentan/Et₂O – 10/1) isoliert. **Ausbeute:** 0.10 g (0.53 mmol, 67%) als orange-brauner Feststoff. **R_f-Wert** 0.74 ("Pentan/Et₂O – 10/1).

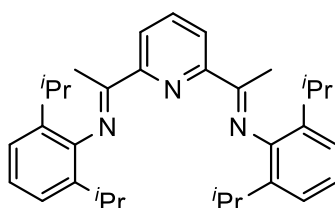
Variante 2:^[73] **DIESE VARIANTE SOLLTE NICHT VERWENDET WERDEN, DA VERMUTLICH EXTREM TOXISCHES Hg(CH₃)₂ GEBILDET WIRD!** Zu Hg

(0.37 mL, 25.0 mmol) wurde langsam Na (0.32 g, 14.0 mmol) in kleinen Stücken gegeben und sobald das gebildete Natriumamalgam erkaltet war, wurde THF (2.8 mL) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe von Cyclopentadienyldicarbonylisen-Dimer (0.50 g, 1.42 mmol) in THF (2.8 mL) wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde über 30 Minuten CH₃I (1.25 mL, 20.0 mmol) zugegeben und 3 Stunden bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck eingengt (**Etherbrücke mit N₂(0) gekühlter Kühlfalle um Hg(CH₃)₂ auszufrieren!**) und **52** durch Sublimation ($p = 20$ mbar, $T = 50$ °C) an einen wassergekühlten Kühlfinger isoliert. **Ausbeute:** 0.46 g (2.41 mmol, 85%) als orange-brauner Feststoff.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.73 (s, 5H), 0.15 (s, 3H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 217.5, 85.2, -23.3 ppm. IR (ATR, in CDCl₃) ν 2966 (w), 2893 (w), 2811 (w), 1997 (s), 1933 (s), 1431 (w), 1418 (w), 1169 (w), 1015 (w) cm⁻¹. HRMS (EI, m/z) ber. für C₈H₈FeO₂⁺: 191.9874, gef.: 191.9870.

8.4 Darstellung von (PDI)Fe(Br)₂

(1*E*,1'*E*)-1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(*N*-(2,6-diⁱpropylphenyl)ethan-1-imin) **56** - PDI **56**

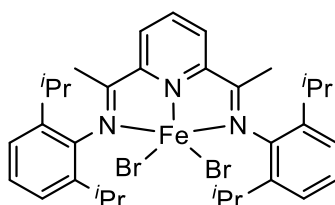


Abgewandelt von Lit.:^[79] Zu einer Lösung von 2,6-Diacetylpyridin (2.45 g, 15.0 mmol) und 2,6-Diⁱpropylanilin (6.5 mL, 34.5 mmol) in CH₂Cl₂ (45 mL) wurde Ameisensäure (56.6 μL, 1.5 mmol) und wasserfreies Na₂SO₄ (6.4 g, 45.0 mmol) gegeben und 72 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit CH₂Cl₂ (150 mL) verdünnt, filtriert, unter vermindertem Druck eingengt und **56** nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂ (70 mL) isoliert.

Ausbeute: 3.13 g (6.49 mmol, 43%) als weißer Feststoff. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.50 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.94 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.18 – 7.20 (m, 4H), 7.09 – 7.13 (m, 2H), 2.78 (septet, $J = 6.8$ Hz, 4H), 2.28 (s, 6H), 1.18 (d, $J = 6.9$ Hz, 24H) ppm. ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 167.1, 155.3, 146.6, 137.0, 135.9, 123.7, 123.2, 122.4, 28.5,

23.4, 23.1, 17.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 2958 (m), 2866 (w), 1642 (m), 1454 (m), 1436 (w), 1361 (m), 1319 (w), 1239 (w), 1190 (w), 1122 (w), 1102 (w), 1075 (w), 1056 (w) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{N}_3^+$: 481.3457, gef.: 481.3455.

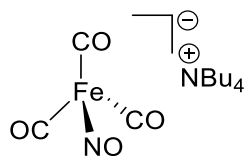
(PDI)Fe(Br)₂ 57



Nach Lit.:^[79] Zu einer Lösung von **56** (0.75 g, 1.56 mmol) in THF (20 mL) wurde unter Erwärmung und heftigem Rühren FeBr_2 (0.32 g, 1.48 mmol) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Unter heftigem Rühren wird langsam Et_2O (20 mL) zugetropft, der ausgefallene Feststoff **57** durch Filtration (Schutzgasfritte) isoliert, mit Et_2O (2x 10 mL) und n -Pentan (3x 10 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.02 g (1.45 mmol, 98%) als dunkelblauer Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 76.83 (s, 1H), 75.12 (s, 2H), 15.05 (s, 4H), -2.20 (s, 12H), -4.77 (s, 12H), -10.33 (s, 2H), -12.06 (s, 2H), -27.91 (m, 6H) ppm. 2 Wasserstoffe wurden nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3075 (w), 3058 (w), 2963 (s), 2926 (m), 1868 (m), 1578 (m), 1465 (m), 1443 (m), 1372 (m), 1269 (m), 1203 (w), 1187 (w), 1102 (w), 1056 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{Br}_2\text{FeN}_3\text{Na}^+$: 720.1049, gef.: 720.1042.

8.5 Darstellung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})][\text{NBu}_4] - \text{TBAFe 66}$



In Anlehnung an Lit.:^[156] Zu einer Lösung von NaNO_2 (2.76 g, 40.0 mmol) und Bu_4NBr (12.89 g, 40.0 mmol) in entgastem, demin. H_2O (13.3 mL) wurde $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (5.4 mL, 40.0 mmol) in CH_2Cl_2 (13.3 mL) unter Argon zugetropft und 3 Stunden bei Raumtemperatur unter Schutz vor Lichteinstrahlung heftig gerührt. Die organische Phase wurde mit demin. H_2O (20 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck bei 30 °C eingengt. Der Rückstand

wurde dreimal in MeOH (30 mL) aufgenommen und unter vermindertem Druck eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mit wenig MeOH versetzt und unter heftigem Rühren in entgastes demin. H₂O (200 mL) getropft. Nach 30 Minuten schied sich ein gelber Feststoff **66** ab, der isoliert und 3 Tage im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 11.59 g (28.1 mmol, 70%) als gelber Feststoff. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃) δ 3.16 (s, breit, 8H), 1.65 (s, breit, 8H), 1.44 (s, breit, 8H), 1.03 (s, breit, 12H) ppm. **¹³C NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂) δ 225.1, 59.3, 24.2, 20.1, 13.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 2965 (m), 2936 (m), 2876 (m), 1981 (m), 1854 (s), 1624 (s), 1451 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₃FeNO₄⁺: 169.9182, gef.: 169.9200.

9 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Eninestern

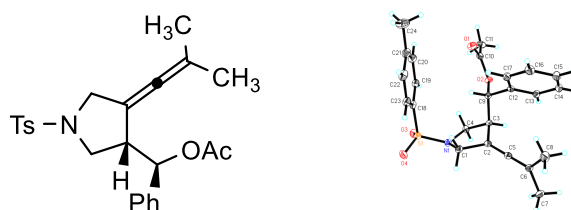
9.1 Bildung von Allenylpyrrolidinen und -tetrahydrofuranen

9.1.1 Untersuchung verschiedener Katalysatoren

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV-1)

Ein 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde unter Hochvakuum mit einer Heatgun gründlich ausgeheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Eninester **58** (85.1 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit dem Additiv (0.02 mmol) versetzt und 22 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung durch eine kurze SiO₂-Schicht (Eluent: Et₂O) filtriert, die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck eingengt, in CDCl₃ (2 mL) gelöst, mit Mesitylen (28 µL, 0.2 mmol) versetzt und die Ausbeute mittels ¹H NMR Spektroskopie bestimmt.

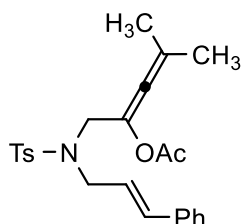
(4-(2-Methylprop-1-en-1-yliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat **59**



Nach **AAV-1** wurde **58** (85.1 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **59** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (*n*-Pentan/Et₂O – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 56.4 mg (0.132 mmol, 66%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.31 (*n*-Pentan/Et₂O – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.69 – 7.72 (m, 2H), 7.20 – 7.36 (m, 7H), 5.63 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 3.83 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 3.68 (dd, *J* = 1.0, 12.7 Hz, 1H), 3.43 – 3.51 (m, 1H), 3.20 – 3.28 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.31 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 194.9, 169.8, 143.8, 138.6, 133.1, 129.8, 128.4, 128.2, 127.9, 127.2, 101.8, 96.1, 75.9, 50.2, 50.1, 46.2, 21.7, 21.1, 20.5, 20.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3034 (w), 2961 (w), 2923 (w), 2902 (w), 2845 (w), 1743 (m), 1596 (w), 1495 (w), 1456 (w), 1374 (w), 1342 (m), 1217 (s), 1156 (s), 1109 (w), 1090 (m), 1051 (m), 1009 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₄H₂₇NO₄SNa⁺: 448.1553, gef.: 448.1559.

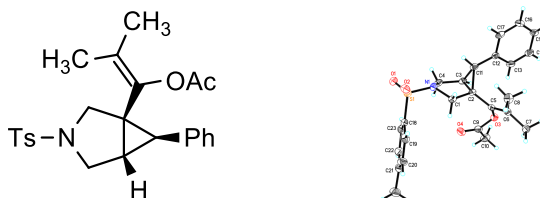
(E)-1-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-4-methylpenta-2,3-dien-2-ylacetat 64



Analog zu **AAV-1** wurde **58** (85.1 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit PtCl_2 (5.3 mg, 0.02 mmol) versetzt und **64** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) als untrennbare Mischung mit seinem Edukt **58** isoliert.

Ausbeute: 66.8 mg (0.123 mmol, 62%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.22 – 7.36 (m, 7H), 6.42 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 5.91 (dt, $J = 6.9, 15.7$ Hz, 1H), 4.07 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 3.99 (s, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.78 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 193.3, 168.9, 143.2, 138.0, 136.2, 134.3, 129.7, 128.6, 127.9, 127.2, 126.4, 123.4, 114.3, 109.4, 48.6, 47.6, 21.5, 21.3, 21.0 ppm.

2-Methyl-1-(6-phenyl-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)prop-1-en-1-ylacetat 65



Analog zu **AAV-1** wurde **58** (85.1 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit „Echavarrens Katalysator“ **13** (15.4 mg, 0.02 mmol) versetzt und **65** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

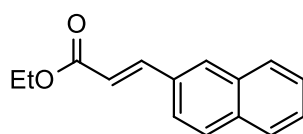
Ausbeute: 85.1 mg (0.2 mmol, quant.) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.74 (m, 2H), 7.35 – 7.37 (m, 2H), 7.12 – 7.22 (m, 3H), 6.91 – 6.92 (m, 2H), 3.88 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 3.71 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 3.54 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 3.21 (dd, $J = 3.7, 9.4$ Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.28 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 1.97 (s, 3H), 1.90 (t, $J = 4.1$ Hz, 1H), 1.37 (s, 3H), 1.33 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 169.3, 143.6, 137.3, 136.4, 133.7, 129.8, 127.8, 127.6, 127.0, 126.7, 126.1, 54.3, 50.2, 37.6, 32.5, 29.5, 21.7, 20.5, 18.5, 17.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3033 (w), 2920 (w), 2860 (w),

1744 (m), 1599 (w), 1498 (w), 1455 (w), 1369 (w), 1345 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1264 (w), 1214 (s), 1161 (s), 1102 (s), 1087 (m), 1068 (w), 1029 (m), 1015 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 448.1553, gef.: 448.1554.

9.1.2 Darstellung von Eninestern

9.1.2.1 Darstellung von Allylalkoholen

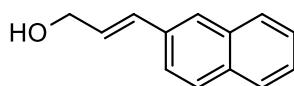
(*E*)-Ethyl-3-(naphthalen-2-yl)acrylat **69**



Nach Lit.:^[83] Zu einer Suspension von LiCl (0.85 g, 20.0 mmol) in Acetonitril (60 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C Triethylphosphonoacetat (3.6 mL, 18.0 mmol) und 2-Naphthaldehyd (2.81 g, 18.0 mmol) gegeben und 5 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach erfolgter Zugabe von DBU (2.7 mL, 18.0 mmol) wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und Et₂O (200 mL) zugegeben. Die organische Phase wurde mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (100 mL) und gesättigter, wässrige NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, durch Celite (Eluent: Et₂O) filtriert, unter vermindertem Druck eingeeengt und **69** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 4.04 g (17.85 mmol, 99%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.93 (s, 1H), 7.82 – 7.87 (m, 4H), 7.66 – 7.68 (m, 1H), 7.49 – 7.54 (m, 2H), 6.56 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 4.30 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.37 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 167.1, 144.6, 134.2, 133.3, 131.9, 129.9, 128.7, 128.5, 127.8, 127.2, 126.7, 123.5, 118.4, 60.5, 14.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3057 (w), 2979 (w), 2936 (w), 2902 (w), 1705 (s), 1633 (s), 1367 (m), 1307 (m), 1292 (m), 1257 (s), 1169 (s), 1037 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Na}^+$: 249.0886, gef.: 249.0882.

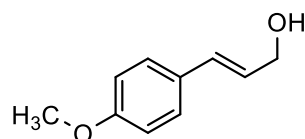
(*E*)-3-(Naphthalen-2-yl)prop-2-en-1-ol **70**



Nach Lit.:^[84] Zu einer Lösung von **69** (3.4 g, 15.0 mmol) in THF (60 mL) wurde unter Kühlung auf -78 °C langsam DIBAL-H (1.0 M in Toluol, 34.5 mL, 34.5 mmol) zugetropft, 2 Stunden bei -78 °C und 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach erfolgter Zugabe von einer gesättigten, wässrigen NH₄Cl-Lösung (25 mL) wurde gesättigte, wässrige Seignettesalz-Lösung (75 mL) und EtOAc (75 mL) zugegeben, 30 Minuten gerührt und die wässrige Phase mit EtOAc (3x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (200 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und **70** isoliert, welches ohne weitere Aufreinigung verwendet wurde.

Ausbeute: 2.80 g (15.00 mmol, quant.) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.17 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.77 (m, 3H), 7.66 (s, 1H), 7.53 – 7.55 (m, 1H), 7.41 – 7.43 (m, 2H), 6.71 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 6.43 (dt, *J* = 15.9, 5.7 Hz, 1H), 4.32 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H), 2.15 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 134.2, 133.6, 133.1, 131.2, 129.0, 128.3, 128.1, 127.7, 126.6, 126.3, 126.0, 123.6, 63.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3316 (m, breit), 3053 (w), 2920 (w), 2859 (w), 1703 (w), 1333 (w), 1368 (w), 1175(w), 1092 (w), 1010 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₁₃H₁₂ONa⁺: 207.0770, gef.: 207.0765.

(E)-3-(4-Methoxyphenyl)prop-2-en-1-ol 72

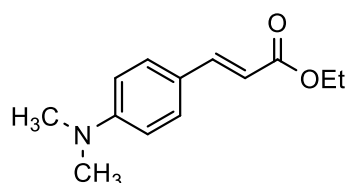


Nach Lit.:^[85] Zu einer Lösung von 4-Methoxyzimtaldehyd (8.11 g, 50.0 mmol) in MeOH (80 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C langsam NaBH₄ (1.26 g, 33.33 mmol) zugegeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von H₂O (30 mL) wurde die wässrige Phase mit Et₂O (3x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (150 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und das so erhaltene Rohprodukt **72** ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 7.48 g (45.53 mmol, 91%) als weißer Feststoff. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.29 – 7.34 (m, 2H), 6.83 – 6.88 (m, 2H), 6.55 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 6.23 (dt, *J* = 5.9, 15.8 Hz, 1H), 4.29 (dd, *J* = 1.4, 6.0 Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 1.68 (s, 1H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 159.4, 131.0, 129.6, 127.8, 126.4, 114.1, 64.0, 55.4 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3353 (w, breit), 3033 (w), 3017 (w), 2970 (w), 2914 (w), 2841 (w), 1604 (m), 1575 (w), 1509 (s), 1457 (m), 1442 (m), 1305 (w), 1270 (m), 1242 (s), 1189 (m), 1153 (s), 1085 (m), 1024 (s), 1006 (s) cm^{-1} . HRMS (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2^+$: 164.0837, gef.: 164.0838.

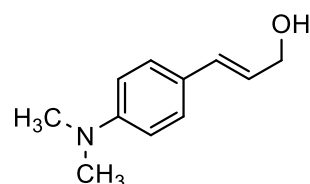
Ethyl-(E)-3-(4-(dimethylamino)phenyl)acrylat 74



Nach Lit.:^[86] Zu einer Suspension von NaH (60% auf Mineralöl, 3.52 g, 88.0 mmol) in EtOAc (40 mL) wurde langsam eine Lösung von 4-Dimethylaminobenzaldehyd (5.97 g, 40.0 mmol) in EtOAc (40 mL) zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (120 mL) wurde die wässrige Phase mit Et_2O (3x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und das so erhaltene Rohprodukt **74** ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 8.77 g (40.00 mmol, quant.) als gelber Feststoff. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.62 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 7.40 – 7.44 (m, 2H), 6.64 – 6.69 (m, 2H), 6.22 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 4.24 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.02 (s, 6H), 1.33 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) ppm.

(E)-3-(4-(Dimethylamino)phenyl)prop-2-en-1-ol 75

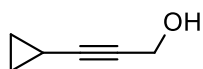


Zu einer Suspension von LiAlH_4 (0.91 g, 24.0 mmol) in Et_2O (80 mL) wurde unter Kühlung auf -10 °C langsam eine Lösung von **74** (8.77 g, 40.0 mmol) in Et_2O (30 mL) zugetropft und 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Nach erfolgter Zugabe von einer gesättigten, wässrigen NH_4Cl -Lösung (170 mL) wurde die wässrige Phase mit Et_2O (3x 100 mL) extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und das so erhaltene Rohprodukt **75** ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 6.37 g (35.96 mmol, 90%) als gelber Feststoff. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.27 – 7.31 (m, 2H), 6.65 – 6.70 (m, 2H), 6.52 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.18 (dt, $J = 6.2, 15.8$ Hz, 1H), 4.27 (s, 2H), 2.96 (s, 6H), 1.37 (s, 1H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 150.3, 132.0, 127.6, 124.1, 112.5, 64.4, 40.6, 31.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3324 (w, breit), 3017 (w), 2958 (w), 2853 (w), 2800 (w), 1607 (s), 1519 (s), 1489 (w), 1444 (w), 1351 (m), 1225 (w), 1186 (m), 1166 (m), 1087 (m), 1001 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NOH}^+$: 178.1226, gef.: 178.1233.

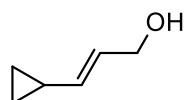
3-Cyclopropylprop-2-in-1-ol **77**



Nach **AAV-5** (siehe unten) wurde Cyclopropylacetylen (4.23 mL, 50.0 mmol) in THF (50 mL) gelöst, mit $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 37.5 mL, 60.0 mmol) und Paraformaldehyd (1.80 g, 60.0 mmol) versetzt und **77** nach Säulenchromatographie an SiO_2 ($n\text{Pentan}/\text{Et}_2\text{O} - 2/1$) und anschließender Kugelrohrdestillation ($p = 2.5$ mbar, $T = 75$ °C) isoliert.

Ausbeute: 3.45 g (35.88 mmol, 72%) als farblose Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.43 ($n\text{Pentan}/\text{Et}_2\text{O} - 2/1$). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.22 – 4.23 (m, 2H), 1.65 (s, 1H), 1.23 – 1.30 (m, 1H), 0.67 – 0.72 (m, 2H), 0.74 – 0.80 (m, 2H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 89.8, 73.8, 51.5, 8.3, -0.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3315 (wm breit), 3013 (w), 2922 (w), 2235 (w), 1427 (w), 1359 (w), 1157 (w), 1044 (m) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_1^+$: 96.0575, gef.: 96.0579.

(*E*)-3-Cyclopropylprop-2-en-1-ol **78**

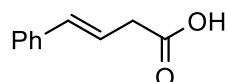


Nach Lit.:^[88] Zu einer Lösung von **77** (3.45 g, 35.9 mmol) in THF (175 mL) wurde unter Kühlung auf -78 °C langsam Red-Al (3.5 M in Toluol, 11.3 mL, 39.5 mmol) zugetropft, 30 Minuten bei -78 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung (150 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit Et_2O (3x 100 mL)

extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und **78** nach Kugelrohrdestillation ($p = 15$ mbar, $T = 60$ °C) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.72 g (17.5 mmol, 49%) als farblose Flüssigkeit. **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 5.68 – 5.75 (m, 1H), 5.18 – 5.24 (m, 1H), 4.06 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H), 1.35 – 1.47 (m, 2H), 0.69 – 0.74 (m, 2H), 0.35 – 0.39 (m, 2H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 137.5, 126.6, 63.8, 13.5, 6.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3317 (w, breit), 3082 (w), 3005 (w), 2865 (w), 1667 (w), 1458 (w), 1427 (w), 1297 (w), 1225 (w), 1171 (w), 1085 (w), 1046 (w), 1006 (m) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_1^+$: 98.0732, gef.: 98.0731.

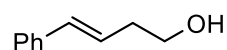
(*E*)-4-Phenylbut-3-ensäure **81**



Zu einer Lösung von Malonsäure (8.08 g, 77.6 mmol) in Pyridin (50 mL) wurde Phenylacetaldehyd (7.54 mL, 64.6 mmol) und Piperidin (1.28 mL, 12.9 mmol) zugegeben und 3 Stunden refluxiert. Die Reaktionslösung wurde unter vermindertem Druck eingengt, mit wässriger HCl-Lösung (2.0 M, 80 mL) versetzt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und das so erhaltene Rohprodukt **81** ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 8.64 g (53.25 mmol, 82%) als gelbes Öl. **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 9.67 (s, breit, 1H), 7.36 – 7.38 (m, 2H), 7.29 – 7.32 (m, 2H), 7.23 – 7.25 (m, 1H), 6.51 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 6.28 (dt, $J = 7.1, 15.8$ Hz, 1H), 3.29 (dd, $J = 1.4, 7.1$ Hz, 2H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 177.9, 136.8, 134.1, 128.7, 127.8, 126.5, 121.0, 38.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3028 (m, breit), 1704 (s), 1598 (w), 1494 (w), 1450 (w), 1409 (m), 1298 (m), 1221 (m), 1089 (w), 1068 (w), 1028 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Na}^+$: 161.0608, gef.: 161.0614.

(*E*)-4-Phenylbut-3-en-1-ol **82**



Nach Lit.^[89] Zu einer Lösung von **81** (6.38 g, 39.35 mmol) in THF (70 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C langsam LiAlH₄ (1.79 g, 47.2 mmol) zugegeben, 20 Minuten bei 0 °C und 40 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von H₂O (2.2 mL) und wässriger NaOH-Lösung (10Gew%, 6.4 mL) wurde die Reaktionsmischung durch Celite (Eluent: EtOAc) filtriert, unter vermindertem Druck eingeeengt und **82** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

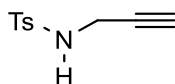
Ausbeute: 2.59 g (17.48 mmol, 44%) als oranges Öl. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.34 – 7.37 (m, 2H), 7.28 – 7.31 (m, 2H), 7.19 – 7.23 (m, 1H), 6.49 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 6.20 (dt, *J* = 7.2, 15.8 Hz, 1H), 3.74 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.45 – 2.50 (m, 2H), 1.57 – 1.66 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 137.4, 132.9, 128.7, 127.4, 126.5, 126.2, 62.1, 36.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3334 (w, breit), 3081 (w), 3059 (w), 3025 (w), 2932 (w), 2877 (w), 1598 (w), 1493 (w), 1448 (w), 1043 (m) cm⁻¹.

9.1.2.2 Darstellung propargylierter Sulfonamide

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV-2)

Analog zu Lit.^[90] Zu einer Lösung von Propargylamin (7.7 mL, 120 mmol) in CH₂Cl₂ (285 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C NEt₃ (40 mL, 285 mmol) und das Sulfonsäurechlorid (114 mmol) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von Et₂O (1.15 L) wurde die organische Phase mit wässriger HCl-Lösung (1.0 M, 500 mL), gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (500 mL) und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (500 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und das so erhaltene propargylierte Sulfonamid ohne weitere Aufreinigung verwendet.

4-Methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **84**

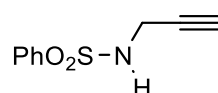


Nach **AAV-2** wurde Propargylamin (7.7 mL, 120 mmol) in CH₂Cl₂ (285 mL) gelöst, mit NEt₃ (40 mL, 285 mmol) und 4-Toluolsulfonsäurechlorid (21.8 g, 114 mmol) versetzt und **84** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 23.46 g (112.13 mmol, 98%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.13 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.77 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.29 (d,

$J = 8.1$ Hz, 2H), 5.07 (t, $J = 5.7$ Hz, 1H), 3.80 (dd, $J = 2.5, 6.0$ Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.08 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 143.9, 136.6, 129.8, 127.5, 78.1, 73.0, 32.9, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3254 (s), 2933 (w), 2860 (w), 2118 (w), 1925 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1433 (m), 1324 (s), 1304 (m), 1293 (m), 1244 (w), 1158 (s), 1092 (m), 1059 (s) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 232.0403, gef.: 232.0391.

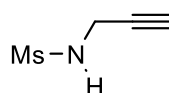
***N*-(Prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 85**



Nach **AAV-2** wurde Propargylamin (1.34 mL, 21 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) gelöst, mit NEt_3 (7.0 mL, 50.0 mmol) und Benzolsulfonsäurechlorid (2.56 mL, 20 mmol) versetzt und **85** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 3.90 g (20.0 mmol, quant) als weißer Feststoff. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.88 – 7.92 (m, 2H), 7.49 – 7.62 (m, 3H), 4.95 (s, 1H), 3.85 (dd, $J = 2.5, 6.1$ Hz, 2H), 2.07 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 139.7, 133.1, 129.2, 127.5, 78.0, 73.1, 33.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3279 (m, breit), 1586 (w), 1480 (w), 1447 (m), 1429 (w), 1321 (s), 1154 (s), 1091 (s), 1068 (s), 1025 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 218.0246, gef.: 218.0264.

***N*-(Prop-2-in-1-yl)methansulfonamid 86**



Nach **AAV-2** wurde Propargylamin (2.05 mL, 32 mmol) in CH_2Cl_2 (75 mL) gelöst, mit NEt_3 (10.6 mL, 76.0 mmol) und Methansulfonsäurechlorid (2.35 mL, 30 mmol) versetzt und **86** nach wässriger Aufarbeitung und anschließender Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 1.5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.61 g (12.1 mmol, 40%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 2/1). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.79 (s, 1H), 3.98 (dd, $J = 2.5, 6.2$ Hz, 2H), 3.10 (s, 3H), 2.39 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 79.0, 73.5, 41.6, 32.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3278 (m, breit), 3022 (w), 2933 (w), 1628 (w), 1432 (m), 1412 (m),

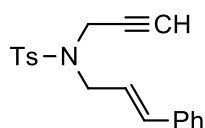
1308 (s), 1140 (s), 1068 (s) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 156.0090, gef.: 156.0099.

9.1.2.3 Darstellung von Eninen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV-3)

Analog zu Lit.:^[80] Zu einer Suspension von **84** (6.28 g, 30.0 mmol) und fein gemörsertem K_2CO_3 (16.6 g, 120 mmol) in Acetonitril (300 mL) wurde das allylische Bromid (60 mmol) zugetropft und 18 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in gesättigter, wässriger NaHCO_3 -Lösung (400 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit Et_2O (3x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und das Enin nach Säulenchromatographie an SiO_2 isoliert.

N-Cinnamyl-4-methyl-*N*-(prop-2-ynyl)benzolsulfonamid **87**

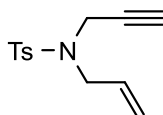


Nach **AAV-3** wurden **84** (6.28 g, 30.0 mmol) und K_2CO_3 (16.6 g, 120.0 mmol) in Acetonitril (300 mL) mit Cinnamylbromid (8.9 mL, 120.0 mmol) versetzt und **87** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 30/1 → 5/1) und anschließender Umkristallisation aus siedendem *n*-Hexan (100 mL pro 1.5 g Rohprodukt) isoliert.

Ausbeute: 9.3 g (28.58 mmol, 95%) als weißer, kristalliner Feststoff. **R_f -Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ 7.75 – 7.79 (m, 2H), 7.25 – 7.35 (m, 7H), 6.57 (dt, $J = 1.3, 15.8$ Hz, 1H), 6.08 (dt, $J = 6.9, 15.7$ Hz, 1H), 4.13 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 3.99 (dd, $J = 1.1, 6.8$ Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 2.05 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) δ 143.8, 136.2, 136.2, 135.1, 129.7, 128.8, 128.2, 128.0, 126.7, 123.1, 74.0, 48.7, 36.0, 21.7 ppm. 1 Kohlenstoff liegt unter dem CDCl_3 -Signal. **$^{13}\text{C NMR}$** (75 MHz, Aceton- d_6) δ 144.6, 137.6, 137.4, 135.2, 130.5, 129.5, 128.8, 128.6, 127.4, 124.2, 77.8, 75.5, 49.5, 36.8, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3290 (w), 3027 (w), 2979 (w), 2922 (w), 2856 (w), 2119 (w), 1734 (w), 1671 (w), 1597 (w), 1495 (w), 1447 (w),

1347 (m), 1326 (m), 1241 (w), 1159 (s), 1091 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 348.1029, gef.: 348.1019.

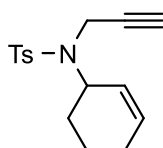
N*-Allyl-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **88*



Nach **AAV-3** wurden **84** (4.19 g, 20.0 mmol) und K_2CO_3 (10.58 g, 80.0 mmol) in Acetonitril (200 mL) mit Allylbromid (3.46 mL, 40.0 mmol) versetzt und **88** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 4.73 g (18.99 mmol, 95%) als weißer Feststoff. **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ 7.19 – 7.75 (m, 2H), 7.28 – 7.31 (m, 2H), 5.66 – 5.80 (m, 1H), 5.22 – 5.32 (m, 2H), 4.09 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 2.81 – 2.84 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.00 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) δ 143.7, 136.1, 132.0, 129.6, 127.9, 120.2, 76.6, 73.8, 49.1, 35.9, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3268 (m, scharf), 3088 (w), 3072 (w), 3049 (w), 2978 (w), 2923 (w), 2906 (w), 2859 (w), 2118 (w), 1644 (w), 1599 (w), 1497 (w), 1443 (w), 1425 (w), 1413 (w), 1358 (w), 1340 (m), 1324 (s), 1308 (m), 1258 (w), 1159 (s), 1146 (s), 1121 (m), 1090 (s), 1063 (m), 1019 (w), 1000 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 272.0716, gef.: 272.0719.

N*-(Cyclohex-2-en-1-yl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **89*



Nach **AAV-3** wurden **84** (2.09 g, 10.0 mmol) und K_2CO_3 (5.29 g, 40.0 mmol) in Acetonitril (100 mL) mit und 3-Bromcyclohexen (2.30 mL, 20.0 mmol) versetzt und **89** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1) isoliert.

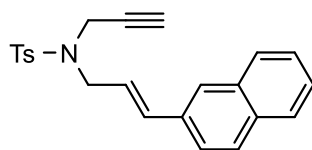
Ausbeute: 2.54 g (8.78 mmol, 88%) als farbloses Öl. **R_f -Wert** 0.30 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ 7.79 – 7.83 (m, 2H), 7.27 – 7.30 (m, 2H), 5.85 – 5.91 (m, 1H), 5.27 – 5.33 (m, 1H), 4.44 – 4.52 (m, 1H), 4.13 (dd, $J = 2.9, 18.4$ Hz, 1H), 3.91 (dd, $J = 2.4, 18.6$ Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.16 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 1.93 – 2.02 (m, 2H), 1.71 – 1.86

(m, 3H), 1.55 – 1.63 (m, 1H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 143.2, 138.0, 133.3, 129.5, 127.4, 127.1, 80.6, 72.0, 55.1, 32.7, 28.0, 24.4, 21.5, 21.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3276 (m, scharf), 3028 (w), 2936 (w), 2864 (w), 2038 (w), 1598 (w), 1449 (w), 1334 (m), 1159 (s), 1096 (m), 1034 (m), 1018 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 312.1029, gef.: 312.1039.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV-4)

Abgewandelt von Lit.:^[91] Zu einer Lösung des Sulfonamids (10 mmol) in THF (40 mL) wurden unter Kühlung auf 0 °C der Alkohol (12 mmol), PPh_3 (2.6 g, 10 mmol) und DIAD (2 mL, 10 mmol) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt nach Säulenchromatographie an SiO_2 isoliert.

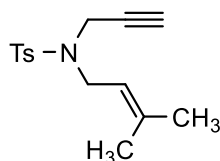
(E)-4-Methyl-N-(3-(naphthalen-2-yl)allyl)-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **90**



Nach **AAV-4** wurde **84** (1.46 g, 7.0 mmol) in THF (30 mL) mit **70** (1.35 g, 7.35 mmol), PPh_3 (1.84 g, 7.0 mmol) und DIAD (1.5 mL, 7.0 mmol) versetzt und **90** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 2.51 g (6.68 mmol, 95%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 7/1). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.77 – 7.83 (m, 5H), 7.70 (s, 1H), 7.53 – 7.55 (m, 1H), 7.43 – 7.50 (m, 2H), 7.31 – 7.33 (m, 2H), 6.74 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.21 (dt, $J = 6.8, 15.8$ Hz, 1H), 4.17 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 4.06 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 2.08 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 143.8, 136.1, 135.1, 133.7, 133.6, 133.3, 129.7, 128.4, 128.1, 127.9, 127.8, 126.9, 126.5, 126.3, 123.5, 123.4, 76.7, 74.0, 48.8, 36.1, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3288 (w), 3055 (w), 2978 (w), 2921 (w), 2858 (w), 1597 (w), 1437 (w), 1345 (m), 1330 (m), 1158 (s), 1094 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 398.1178, gef.: 398.1169.

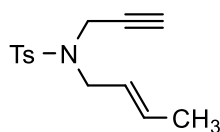
4-Methyl-N-(3-methylbut-2-enyl)-N-(prop-2-ynyl)benzolsulfonamid 91



Nach **AAV-4** wurde **84** (2.1 g, 10.0 mmol) in THF (40 mL) mit Prenol (1.1 mL, 10.5 mmol), PPh₃ (2.6 g, 10.0 mmol) und DIAD (2.1 mL, 10.0 mmol) versetzt und **91** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 2.48 g (8.93 mmol, 89%) als gelbliche Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.75 (m, 2H), 7.28 – 7.30 (m, 2H), 5.08 – 5.12 (m, 1H), 4.07 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.81 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.98 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H), 1.72 (s, 3H), 1.70 (s, 3H) ppm. **¹H NMR** (400 MHz, C₆D₆) δ 7.77 – 7.79 (m, 2H), 6.80 – 6.82 (m, 2H), 5.03 – 5.07 (m, 1H), 3.98 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.87 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.92 (s, 3H), 1.53 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 1.46 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 143.4, 139.1, 136.1, 129.4, 127.8, 117.9, 73.4, 43.9, 35.4, 25.9, 21.6, 17.9 ppm. 1 Kohlenstoff liegt unter dem CDCl₃ Signal. **¹³C NMR** (101 MHz, C₆D₆) δ 142.9, 138.5, 137.6, 129.5, 128.3, 118.8, 77.6, 73.4, 44.2, 35.6, 25.7, 21.2, 17.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3276 (w), 2973 (w), 2921 (w), 1673 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1444 (w), 1342 (m), 1157 (s), 1092 (m), 1070 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₁₅H₁₉NO₂SNa⁺: 300.1029, gef.: 300.1030.

(E)-N-(But-2-en-1-yl)-4-methyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 92

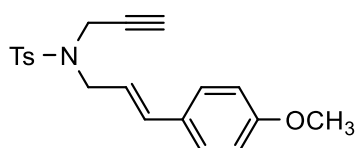


Nach **AAV-4** wurde **84** (3.14 g, 15.0 mmol) in THF (60 mL) gelöst, mit Crotylalkohol (1.34 mL, 15.75 mmol), PPh₃ (3.93 g, 15.0 mmol) und DIAD (94%, 3.13 mL, 15.0 mmol) versetzt und **92** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) isoliert.

Ausbeute: 3.63 g (13.78 mmol, 92%) als gelblicher Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.28 – 7.30 (m, 2H), 5.67 – 5.75 (m, 1H), 5.32 – 5.40 (m, 1H), 4.08 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.75 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.99 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 1.69 (d,

$J = 6.6$ Hz, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 143.6, 136.2, 131.8, 129.5, 127.9, 124.6, 76.8, 73.6, 48.4, 35.5, 21.7, 17.8 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3276 (w, scharf), 2919 (w), 2859 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1445 (w), 1345 (m), 1330 (m), 1157 (s), 1019 (w), 1091 (m), 1055 (w), 1018 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 286.0872, gef.: 268.0875.

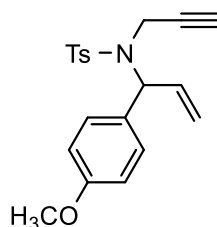
(E)-N-(3-(4-Methoxyphenyl)allyl)-4-methyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 93



Nach **AAV-4** wurde **84** (4.19 g, 20.0 mmol) in THF (80 mL) mit **72** (3.45 g, 21.0 mmol), PPh_3 (5.25 g, 20.0 mmol) und DIAD (94%, 4.18 mL, 20.0 mmol) versetzt und **93** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1 \rightarrow 5/1) isoliert.

Ausbeute: 2.86 g (8.04 mmol, 40%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 5/1). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.74 – 7.77 (m, 2H), 7.24 – 7.31 (m, 4H), 6.82 – 6.86 (m, 2H), 6.51 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 5.92 (dt, $J = 6.9, 15.8$ Hz, 1H), 4.12 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 3.96 (dd, $J = 1.0, 7.0$ Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.04 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 159.7, 143.7, 136.2, 134.6, 129.6, 129.0, 127.9, 120.6, 114.1, 76.8, 73.9, 55.4, 48.8, 35.9, 21.6 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3284 (w, breit), 3022 (w), 2996 (w), 2934 (w), 1607 (m), 1510 (m), 1442 (w), 1345 (m), 1305 (w), 1251 (m), 1159 (s), 1094 (m), 1032 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 378.1134, gef.: 378.1149.

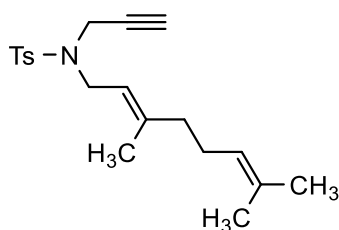
N-(1-(4-Methoxyphenyl)allyl)-4-methyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 94



94 wurde bei der Synthese von **93** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1 \rightarrow 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.63 g (4.59 mmol, 23%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.43 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.77 – 7.80 (m, 2H), 7.19 – 7.27 (m, 4H), 6.80 – 6.85 (m, 2H), 6.18 (ddd, *J* = 7.2, 10.1, 17.2 Hz, 1H), 5.56 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 5.22 (dt, *J* = 1.1, 10.2 Hz, 1H), 5.15 (dt, *J* = 1.2, 17.0 Hz, 1H), 4.13 (dd, *J* = 2.4, 18.6 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.77 (dd, *J* = 2.6, 18.5 Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.03 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 159.5, 143.4, 137.8, 134.4, 129.8, 129.6, 129.3, 128.0, 119.0, 114.0, 79.6, 72.7, 63.4, 55.4, 33.8, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3285 (w, breit), 3022 (w), 2987 (w), 2934 (w), 2838 (w), 1609 (w), 1510 (m), 1462 (w), 1424 (w), 1331 (m), 1305 (m), 1247 (m), 1177 (m), 1157 (s), 1090 (m), 1050 (m), 1031 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₀H₂₁NO₃SNa⁺: 378.1134, gef.: 378.1159.

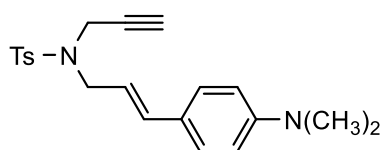
(E)-N-(3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-yl)-4-methyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 95



Nach **AAV-4** wurde **84** (2.09 g, 10.0 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit Geraniol (1.82 mL, 10.5 mmol), PPh₃ (2.62 g, 10.0 mmol) und DIAD (94%, 2.09 mL, 10.0 mmol) versetzt und **95** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 10/1 → 5/1) isoliert.

Ausbeute: 3.15 g (9.12 mmol, 91%) als gelbliches Öl. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.76 (m, 2H), 7.27 – 7.30 (m, 2H), 5.00 – 5.08 (m, 2H), 4.06 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 3.83 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.99 – 2.09 (m, 4H), 1.97 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.59 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 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** (ATR, in CDCl₃) ν 3276 (w), 2966 (w), 2920 (w), 1598 (w), 1446 (w), 1345 (m), 1158 (s), 1092 (m), 1069 (w), 1040 (w), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₀H₂₇NO₂SNa⁺: 368.1655, gef.: 368.1660.

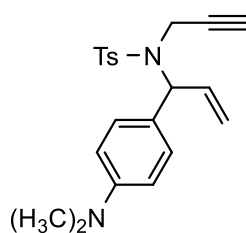
(E)-N-(3-(4-(Dimethylamino)phenyl)allyl)-4-methyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid
96



Analog zu **AAV-4** wurde **84** (3.14 g, 15.0 mmol) in THF (60 mL) gelöst, mit **75** (2.79 g, 15.75 mmol), PPh₃ (3.93 g, 15.0 mmol) und DEAD (97%, 2.42 mL, 15.45 mmol) versetzt und **96** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 10/1 → 3/1) isoliert.

Ausbeute: 0.92 g (2.51 mmol, 17%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.66 – 7.69 (m, 2H), 7.19 – 7.22 (m, 2H), 7.12 – 7.15 (m, 2H), 6.55 – 6.58 (m, 2H), 6.39 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 5.75 (dt, *J* = 7.2, 15.5 Hz, 1H), 4.03 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 3.87 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.86 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 1.94 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 150.4, 143.5, 136.2, 135.3, 129.5, 127.9, 127.6, 124.5, 118.0, 112.3, 76.8, 73.7, 48.9, 40.5, 35.6, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3276 (w, breit), 3016 (w), 2987 (w), 2919 (w), 2876 (w), 2803 (w), 1607 (m), 1521 (m), 1445 (w), 1343 (s), 1218 (w), 1187 (w), 1157 (s), 1093 (m), 1060 (m), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₁H₂₄N₂O₂SH⁺: 369.1631, gef.: 369.1639.

N-(1-(4-(Dimethylamino)phenyl)allyl)-4-methyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 97

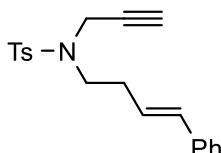


97 wurde bei der Synthese von **96** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 10/1 → 3/1) isoliert.

Ausbeute: 2.01 g (5.46 mmol, 36%) als rötlicher Feststoff. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.78 – 7.81 (m, 2H), 7.24 – 7.26 (m, 2H), 7.12 – 7.14 (m, 2H), 6.63 – 6.65 (m, 2H), 6.14 – 6.24 (m, 1H), 5.54 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 5.13 – 5.20 (m, 2H), 4.12 (dd, *J* = 2.3, 18.5 Hz, 1H), 3.75 (dd, *J* = 2.5, 18.5 Hz, 1H), 2.93 (s, 6H), 2.42 (s, 3H), 2.03 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 150.4, 143.2, 138.0, 134.9,

129.3, 129.3, 128.0, 125.1, 118.4, 112.4, 79.9, 72.5, 63.6, 40.6, 33.7, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3281 (w), 3077 (w), 3032 (w), 2982 (w), 2922 (w), 2890 (w), 2803 (w), 1612 (m), 1521 (m), 1446 (w), 1358 (m), 1332 (m), 1159 (s), 1092 (m), 1051 (m), 1018 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{SH}^+$: 369.1631, gef.: 369.1625.

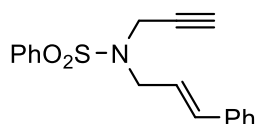
(E)-4-Methyl-N-(4-phenylbut-3-en-1-yl)-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 98



Nach **AAV-4** wurde **84** (1.57 g, 7.50 mmol) in THF (30 mL) gelöst, mit **82** (1.17 g, 7.88 mmol), PPh_3 (1.97 g, 7.50 mmol) und DIAD (94%, 1.47 mL, 7.50 mmol) versetzt und **98** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 2.27 g (6.69 mmol, 89%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.25 – 7.33 (m, 6H), 7.19 – 7.23 (m, 1H), 6.45 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.13 (dt, $J = 7.1, 15.8$ Hz, 1H), 4.17 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 3.34 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.48 – 2.53 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.06 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 143.6, 137.3, 136.1, 132.5, 129.6, 128.6, 127.8, 127.4, 126.2, 126.2, 76.8, 73.9, 46.2, 36.7, 31.7, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3285 (w, scharf), 3026 (w), 2923 (w), 2868 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1449 (w), 1344 (m), 1323 (m), 1156 (s), 1118 (w), 1090 (m), 1045 (w), 1018 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 362.1185, gef.: 362.1174.

N-Cinnamyl-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 99

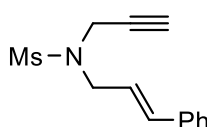


Nach **AAV-4** wurde **85** (1.95 g, 10.0 mmol) in THF (40 mL) mit Zimtalkohol (1.35 mL, 10.5 mmol), PPh_3 (2.6 g, 10.0 mmol) und DIAD (2.1 mL, 10.0 mmol) versetzt und **99** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 2.57 g (8.26 mmol, 83%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.80 – 7.82 (m, 2H), 7.49 – 7.53 (m, 1H), 7.42 – 7.46 (m,

2H), 7.23 – 7.27 (m, 4H), 7.16 – 7.21 (m, 1H), 6.50 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.00 (dt, $J = 6.9$, 15.8 Hz, 1H), 4.06 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 3.94 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 1.94 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 139.1, 136.1, 135.2, 133.0, 129.0, 128.7, 128.2, 127.8, 126.7, 122.8, 76.5, 74.0, 48.7, 36.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3284 (w), 3061 (w), 3027 (w), 2917 (w), 1598 (w), 1496 (w), 1479 (w), 1446 (w), 1346 (m), 1329 (m), 1157 (s), 1093 (m), 1071 (w), 1025 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 334.0872, gef.: 334.0871.

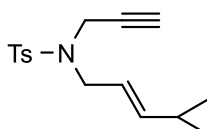
N*-Cinnamyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)methansulfonamid **100*



Nach **AAV-4** wurde **86** (1.33 g, 10.0 mmol) in THF (40 mL) mit Zimtalkohol (1.35 mL, 10.5 mmol), PPh_3 (2.6 g, 10.0 mmol) und DIAD (2.1 mL, 10.0 mmol) versetzt und **100** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/ CH_2Cl_2 – 1/3) isoliert.

Ausbeute: 1.89 g (7.57 mmol, 76%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.43 (Petrolether/ CH_2Cl_2 – 1/3). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.39 – 7.41 (m, 2H), 7.32 – 7.35 (m, 2H), 7.27 – 7.29 (m, 1H), 6.66 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.17 (dt, $J = 6.9$, 15.7 Hz, 1H), 4.11 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 4.06 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.99 (s, 3H), 2.41 (t, $J = 2.3$ Hz, 1H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 136.0, 135.2, 128.8, 128.3, 126.7, 122.9, 77.4, 74.6, 48.8, 38.6, 35.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3251 (m), 3018 (w), 2973 (w), 2933 (w), 2855 (w), 2115 (w), 1597 (w), 1495 (w), 1445 (w), 1430 (w), 1376 (w), 1341 (m), 1319 (s), 1278 (w), 1241 (w), 1205 (w), 1179 (w), 1138 (s), 1070 (m), 1026 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 272.0716, gef.: 272.0706.

(E)*-*N*-(3-Cyclopropylallyl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **101*

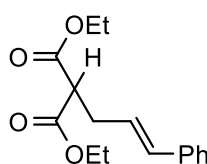


Nach Lit.^[92] Zu einer Lösung von **78** (0.98 g, 10.0 mmol) in THF (30 mL) wurde unter Kühlung auf -78 °C langsam $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 7.5 mL, 12.0 mmol) zugetropft und

10 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach erfolgter Zugabe von MsCl (0.93 mL, 12.0 mmol) und LiBr (1.13 g, 13.0 mmol) wurde weitere 30 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Zu einer Lösung von **84** (2.09 g, 10.0 mmol) in DMF (30 mL) wurde unter Kühlung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam NaH (60% auf Mineralöl, 0.48 g, 12.0 mmol) zugegeben und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Unter Kühlung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde nun die zuvor hergestellte Lösung des Enylbromids langsam zugetropft, 2 Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde gesättigte, wässrige NaCl -Lösung (50 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit Et_2O (3x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und **101** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/ EtOAc – 10/1) isoliert.

Ausbeute: 1.86 g (6.44 mmol, 64%) als weißer Feststoff. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.27 – 7.29 (m, 2H), 5.39 (dt, $J = 7.2, 14.5$ Hz, 1H), 5.22 (dd, $J = 8.7, 15.2$ Hz, 1H), 4.08 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 3.75 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.98 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H), 1.33 – 1.42 (m, 1H), 0.69 – 0.73 (m, 2H), 0.33 – 0.37 (m, 2H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 143.5, 140.9, 136.3, 129.5, 127.9, 120.6, 76.9, 73.6, 48.3, 35.5, 21.7, 13.5, 7.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3289 (w, scharf), 3005 (w), 2923 (w), 1665 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1429 (w), 1346 (m), 1158 (s), 1093 (m), 1055 (w), 1019 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 312.1029, gef.: 312.1006.

Diethyl-2-cinnamylmalonat **103**

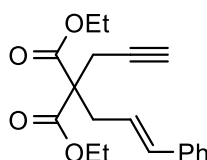


Zu einer Suspension von NaH (60% auf Mineralöl, 0.60 g, 15.0 mmol) in THF (20 mL) wurde unter Kühlung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam Diethylmalonat (2.27 mL, 15.0 mmol) zugetropft und 3 Stunden bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach erfolgter von Zugabe NaI (2.25 g, 15.0 mmol) wurde langsam Cinnamylbromid (2.22 mL, 15.0 mmol) zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurden Et_2O (15 mL) und H_2O (15 mL) zugegeben, die organische Phase mit H_2O (15 mL) und gesättigter, wässriger NaCl -Lösung (15 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und **103** nach

Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 40/1 → 20/1) und anschließender Kugelrohrdestillation ($p = 5 \cdot 10^{-2}$ mbar, $T = 130$ °C) isoliert.

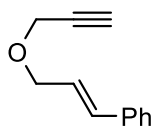
Ausbeute: 2.26 g (8.19 mmol, 55%) als farblose Flüssigkeit. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.27 – 7.34 (m, 4H), 7.18 – 7.23 (m, 1H), 6.48 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.16 (dt, $J = 7.2, 15.7$ Hz, 1H), 4.15 – 4.24 (m, 4H), 3.49 (t, $J = 5.0$ Hz, 1H), 2.79 (td, $J = 1.3, 11.0$ Hz, 2H), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 169.0, 137.2, 132.9, 128.6, 127.5, 126.3, 125.7, 61.6, 52.1, 32.3, 14.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3026 (w), 2982 (w), 2937 (w), 1728 (s), 1598 (w), 1494 (w), 1463 (w), 1447 (w), 1368 (w), 1332 (w), 1261 (m), 1224 (m), 1149 (s), 1095 (m), 1030 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₁₆H₂₀O₄Na⁺: 299.1254, gef.: 299.1247.

Diethyl-2-cinnamyl-2-(prop-2-in-1-yl)malonat **104**



Zu einer Lösung von **103** (2.26 g, 8.19 mmol) in EtOH (30 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C langsam NaH (60% auf Mineralöl, 0.39 g, 9.83 mmol) zugegeben und 1 Stunde bei 0 °C gerührt. Nach erfolgter Zugabe von Propargylbromid (80% in Toluol, 0.97 mL, 9.01 mmol) wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde gesättigte, wässrige NH₄Cl-Lösung (20 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit Et₂O (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und **104** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 10/1) isoliert.

Ausbeute: 2.52 g (8.00 mmol, 98%) als farbloses Öl. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.26 – 7.34 (m, 4H), 7.19 – 7.23 (m, 1H), 6.52 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 6.02 (dt, $J = 7.8, 15.5$ Hz, 1H), 4.23 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 2.96 (dd, $J = 1.1, 7.7$ Hz, 2H), 2.84 (d, $J = 2.9$ Hz, 2H), 2.06 (t, $J = 2.8$ Hz, 1H), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 169.9, 137.1, 134.7, 128.6, 127.6, 126.4, 123.4, 79.1, 71.7, 61.9, 57.1, 35.8, 23.0, 14.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3288 (w, scharf), 3028 (w), 2981 (w), 2936 (w), 1728 (s), 1598 (w), 1495 (w), 1463 (w), 1447 (w), 1367 (w), 1288 (m), 1274 (m), 1241 (m), 1183 (s), 1094 (m), 1068 (m), 1055 (m), 1034 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₁₉H₂₂O₄Na⁺: 337.1410, gef.: 337.1406.

(E)-(3-(Prop-2-in-1-yloxy)prop-1-en-1-yl)benzol 106

Nach Lit.:^[93] Zu einer Lösung von Zimtalkohol (1.94 mL, 15.0 mmol) in DMF (25 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C langsam NaH (60% auf Mineralöl, 0.72 g, 18.0 mmol) zugegeben und 1 Stunde bei 0 °C gerührt. Nun wurde Propargylbromid (80% in Toluol, 1.94 mL, 18.0 mmol) zugetropft und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (250 mL) wurde die wässrige Phase mit Et₂O (5x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und **106** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (ⁿPentan/Et₂O – 100/0 → 97/3) isoliert.

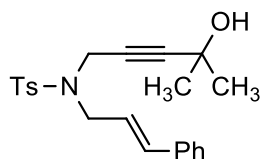
Ausbeute: 2.13 g (12.37 mmol, 82%) als gelbliche Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.29 (ⁿPentan/Et₂O – 97/3). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.22 – 7.42 (m, 5H), 6.65 (dt, *J* = 1.3, 16.0 Hz, 1H), 6.28 (dt, *J* = 6.2, 16.0 Hz, 1H), 4.25 (dd, *J* = 1.3, 6.2 Hz, 2H), 4.21 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 2.46 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 136.7, 133.6, 128.7, 128.0, 126.7, 125.2, 79.8, 74.7, 70.4, 57.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3297 (w), 3026 (w), 2850 (w), 1657 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1388 (w), 1355 (w), 1261 (w), 1118 (m), 1075 (s), 1028 (w) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₁₂H₁₂O⁺: 172.0888, gef.: 172.0863.

9.1.2.4 Darstellung von Eninalkoholen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV-5)

Analog zu Lit.:^[94] Zu einer Lösung des Alkins (4.0 mmol) in THF (40 mL) wurde unter Kühlung auf -78 °C langsam ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.5 mL, 4.0 mmol) zugetropft, 1 Stunde bei -78 °C gerührt und die Carbonylverbindung (4.6 mmol) zugegeben. Nachdem 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde gesättigte, wässrige NH₄Cl-Lösung (25 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit Et₂O (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und der Eninalkohol nach Säulenchromatographie an SiO₂ isoliert.

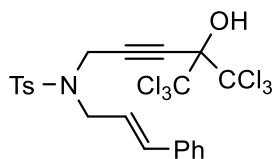
N*-Cinnamyl-*N*-(4-hydroxy-4-methyl-pent-2-ynyl)-4-methylbenzolsulfonamid **107*



Nach **AAV-5** wurde **87** (5.0 g, 15.4 mmol) in THF (150 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 9.6 mL, 15.4 mmol) und Aceton (1.3 mL, 17.7 mmol) versetzt und **107** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1 → 2/1) isoliert.

Ausbeute: 4.57 g (11.91 mmol, 78%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.25 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.76 – 7.79 (m, 2H), 7.22 – 7.35 (m, 7H), 6.57 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.10 (dt, *J* = 6.8, 15.8 Hz, 1H), 4.13 (s, 2H), 3.99 (dd, *J* = 0.8, 6.8 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.59 (s, 1H), 1.28 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 143.7, 136.4, 136.2, 134.9, 129.7, 128.8, 128.2, 128.1, 126.7, 123.1, 90.7, 74.9, 64.9, 48.9, 36.3, 31.2, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3510 (m, breit), 3058 (w), 3030 (w), 3001 (w), 2981 (w), 2930 (w), 2913 (w), 2852 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1453 (w), 1435 (w), 1390 (w), 1369 (w), 1358 (w), 1339 (m), 1321 (m), 1305 (m), 1233 (w), 1156 (s), 1138 (s), 1096 (m), 1085 (m), 1061 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₂H₂₅NO₃SNa⁺: 406.1447, gef.: 406.1448.

N*-Cinnamyl-4-methyl-*N*-(5,5,5-trichloro-4-hydroxy-4-(trichloromethyl)pent-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **108*

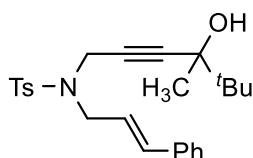


Nach **AAV-5** wurde **87** (1.63 g, 5.00 mmol) in THF (50 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 3.13 mL, 5.00 mmol) und Hexachloroacetone (0.87 mL, 5.75 mmol) versetzt und **108** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 7/1 → 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.61 g (1.03 mmol, 21%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.76 – 7.78 (m, 2H), 7.26 – 7.36 (m, 7H), 6.65 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.08 (dt, *J* = 7.1, 15.5 Hz, 1H), 4.31 (s, 2H), 4.12 (s, 1H), 4.05 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 144.3, 136.1, 135.9, 135.9, 130.0, 128.8, 128.4, 128.0, 126.7, 122.3, 100.9, 86.2, 85.8, 79.5, 49.0, 35.9, 21.7 ppm.

IR (ATR, in CDCl₃) ν 3363 (w, breit), 3028 (w), 1716 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1448 (w), 1345 (m), 1306 (m), 1159 (s), 1094 (m), 1060 (m), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₂H₁₉Cl₆NO₃SNa⁺: 609.9109, gef.: 609.9110.

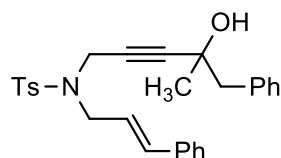
N*-Cinnamyl-*N*-(4-hydroxy-4,5,5-trimethylhex-2-ynyl)-4-methylbenzolsulfonamid **109*



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.0 g, 3.1 mmol) in THF (30 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 1.9 mL, 3.1 mmol) und Pinacolon (0.44 mL, 3.5 mmol) versetzt und **109** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (ⁿPentan/Et₂O – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 0.90 g (2.12 mmol, 75%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.31 (ⁿPentan/Et₂O – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.76 – 7.78 (m, 2H), 7.23 – 7.33 (m, 7H), 6.58 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.11 (dt, *J* = 6.9, 15.8 Hz, 1H), 4.18 (s, 2H), 4.01 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.41 (s, 1H), 1.21 (s, 3H), 0.88 (s, 9H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 143.7, 136.5, 136.2, 135.0, 129.8, 128.8, 128.3, 127.9, 126.7, 123.1, 89.6, 76.8, 73.8, 48.9, 38.1, 36.3, 25.1, 24.7, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3529 (w, breit), 3027 (w), 2968 (w), 2872 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1448 (w), 1346 (m), 1158 (s), 1092 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₅H₃₁NO₃SNa⁺: 448.1917, gef.: 448.1942.

N*-Cinnamyl-*N*-(4-hydroxy-4-methyl-5-phenylpent-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **110*

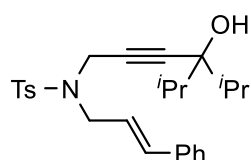


Nach **AAV-5** wurde **87** (1.63 g, 5.0 mmol) in THF (50 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 3.1 mL, 5.0 mmol) und Phenylaceton (0.73 mL, 5.8 mmol) versetzt und **110** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1 → 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.41 g (3.06 mmol, 61%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.68 – 7.70 (m, 2H), 7.28 – 7.34 (m, 7H), 7.23 – 7.27 (m,

1H), 7.20 – 7.22 (m, 2H), 7.15 – 7.17 (m, 2H), 6.44 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 6.05 (dd, $J = 6.8$, 15.8 Hz, 1H), 4.05 – 4.18 (m, 2H), 3.84 – 3.97 (m, 2H), 2.73 (s, 2H), 2.39 (s, 3H), 1.61 (s, 1H), 1.31 (s, 3H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 143.5, 136.2, 136.1, 136.0, 134.7, 130.6, 129.5, 128.6, 128.2, 128.1, 127.9, 127.1, 126.5, 123.0, 88.9, 77.2, 67.7, 49.1, 48.7, 36.1, 29.4, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3507 (m, breit), 3083 (w), 3060 (w), 3028 (w), 2980 (w), 2923 (w), 2861 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1345 (s), 1158 (s), 1119 (m), 1091 (s), 1069 (w), 1030 (w), 1018 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 482.1753, gef.: 482.1743.

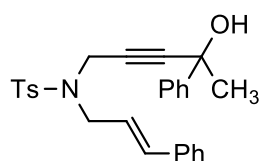
N*-Cinnamyl-*N*-(4-hydroxy-4-*i*-propyl-5-methylhex-2-ynyl)-4-methylbenzolsulfonamid **111*



Nach **AAV-5** wurde **87** (2.0 g, 6.1 mmol) in THF (60 mL) gelöst, mit $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 3.8 mL, 6.1 mmol) und Diisopropylketon (1.0 mL, 7.1 mmol) versetzt und **111** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 0.86 g (1.56 mmol, 69%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.19 (Petrolether/EtOAc – 7/1). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.75 – 7.77 (m, 2H), 7.23 – 7.35 (m, 7H), 6.58 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.11 (dt, $J = 6.8$, 15.8 Hz, 1H), 4.03 (dd, $J = 0.8$, 6.8 Hz, 2H), 4.21 (s, 2H), 1.74 (septet, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.30 (s, 1H), 0.85 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H), 0.82 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 143.7, 136.6, 136.2, 135.0, 129.8, 128.8, 128.3, 127.8, 126.7, 123.2, 87.1, 78.3, 77.4, 48.7, 36.2, 34.2, 21.6, 18.1, 16.3 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3532 (m, breit), 3028 (w), 2967 (w), 2875 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1467 (w), 1449 (w), 1347 (m), 1159 (s), 1094 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 462.2073, gef.: 462.2093.

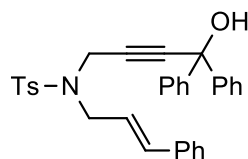
N*-Cinnamyl-*N*-(4-hydroxy-4-phenylpent-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **112*



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.3 g, 4.0 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.5 mL, 4.0 mmol) und Acetophenon (0.54 mL, 4.6 mmol) versetzt und **112** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1 → 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.23 g (2.77 mmol, 69%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.20 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.74 – 7.76 (m, 2H), 7.38 – 7.42 (m, 2H), 7.23 – 7.34 (m, 8H), 7.19 – 7.21 (m, 2H), 6.53 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.10 (dt, *J* = 6.9, 15.8 Hz, 1H), 4.16 - 4.28 (m, 2H), 3.94 – 4.05 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.01 (s, 1H), 1.53 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 145.2, 143.8, 136.2, 136.1, 135.0, 129.7, 128.7, 128.4, 128.2, 128.0, 127.9, 126.6, 124.8, 123.0, 89.5, 77.6, 69.7, 49.0, 36.4, 32.9, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3496 (w, breit), 3059 (w), 3027 (w), 2982 (w), 2925 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1447 (w), 1344 (m), 1327 (m), 1306 (w), 1232 (w), 1155 (s), 1118 (w), 1092 (m), 1070 (w), 1027 (w), 1017 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₇H₂₇NO₃SNa⁺: 468.1604, gef.: 468.1613.

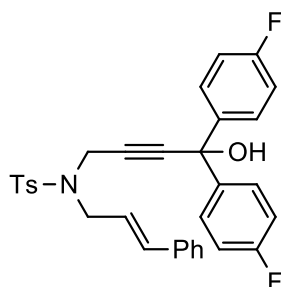
N-Cinnamyl-*N*-(4-hydroxy-4,4-diphenylbut-2-ynyl)-4-methylbenzolsulfonamid **113**



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.0 g, 3.1 mmol) in THF (30 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 1.9 mL, 3.1 mmol) und Benzophenon (0.64 g, 3.5 mmol) versetzt und **113** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 1.08 g (2.13 mmol, 75%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.17 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.75 (m, 2H), 7.34 – 7.37 (m, 4H), 7.24 – 7.31 (m, 11H), 7.11 – 7.14 (m, 2H), 6.43 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.08 (dt, *J* = 6.9, 15.8 Hz, 1H), 4.29 (s, 2H), 3.98 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.22 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 144.4, 143.7, 136.1, 136.0, 135.1, 129.6, 128.6, 128.2, 128.1, 127.9, 127.8, 126.6, 125.9, 122.8, 88.7, 80.1, 74.1, 49.0, 36.4, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3483 (w, breit), 3059 (w), 3027 (w), 2920 (w), 1597 (w), 1491 (w), 1448 (m), 1335 (m), 1157 (s), 1092 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₃₂H₂₉NO₃SNa⁺: 530.1760, gef.: 530.1754.

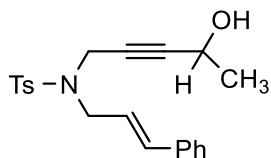
N*-(4,4-Bis(4-fluorophenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-*N*-cinnamyl-4-methylbenzolsulfonamid **114*



Nach **AAV-5** wurde **87** (0.98 g, 3.0 mmol) in THF (30 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 1.9 mL, 3.0 mmol) und 4,4'-Difluorobenzophenon (0.75 g, 3.5 mmol) in THF (5 mL) versetzt und **114** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1 → 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.43 g (2.63 mmol, 88%) als gelblicher Feststoff. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.27 – 7.32 (m, 6H), 7.22 – 7.26 (m, 3H), 7.14 – 7.16 (m, 2H), 6.93 – 6.98 (m, 4H), 6.42 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.06 (dt, *J* = 6.8, 15.8 Hz, 1H), 4.26 (s, 2H), 3.95 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.48 – 2.50 (m, 1H), 2.32 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 162.3 (d, *J* = 247 Hz), 143.9, 140.3 (d, *J* = 3 Hz), 136.2, 136.0, 135.2, 129.7, 128.8, 128.3, 128.0, 127.8 (d, *J* = 8 Hz), 126.6, 122.8, 115.2 (d, *J* = 21 Hz), 88.2, 80.8, 73.3, 49.3, 36.5, 21.6 ppm. **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃) δ –114.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3471 (w, breit), 3029 (w), 1601 (m), 1504 (m), 1345 (m), 1224 (m), 1155 (s), 1094 (m), 1013 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₃₂H₂₇F₂NO₃SNa⁺: 566.1534, gef.: 566.1527.

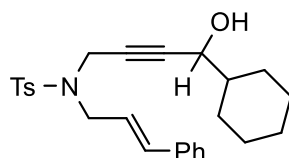
N*-Cinnamyl-*N*-(4-hydroxypent-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **115*



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.30 g, 4.00 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.50 mL, 4.0 mmol) und Acetaldehyd (0.26 mL, 4.6 mmol) versetzt und **115** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 3/1 → 2/1) isoliert.

Ausbeute: 1.34 g (3.64 mmol, 91%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.36 (Petrolether/EtOAc – 2/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.76 – 7.78 (m, 2H), 7.29 – 7.34 (m, 6H), 7.22 – 7.27 (m, 1H), 6.56 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.08 (dt, *J* = 6.8, 15.8 Hz, 1H), 4.26 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H), 4.12 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 3.98 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.64 (s, 1H), 1.22 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 143.8, 136.3, 136.2, 134.9, 129.6, 128.7, 128.2, 128.0, 126.6, 123.1, 87.8, 76.8, 58.1, 48.9, 36.3, 24.1, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3508 (w, breit), 3028 (w), 2980 (w), 2927 (w), 1597 (w), 1495 (w), 1447 (w), 1343 (m), 1327 (m), 1155 (s), 1088 (m), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₁H₂₃NO₃SNa⁺: 392.1302, gef.: 392.1308.

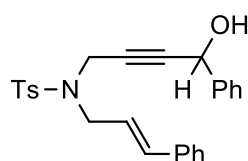
***N*-Cinnamyl-*N*-(4-cyclohexyl-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 116**



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.30 g, 4.00 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.50 mL, 4.0 mmol) und Cyclohexylcarboxaldehyd (0.56 mL, 4.6 mmol) versetzt und **116** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 1.45 g (3.32 mmol, 83%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.75 – 7.77 (m, 2H), 7.21 – 7.34 (m, 7H), 6.56 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.08 (dt, *J* = 6.8, 15.8 Hz, 1H), 4.16 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H), 3.99 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 3.90 (dt, *J* = 1.5, 5.9 Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 1.60 – 1.81 (m, 6H), 1.25 – 1.39 (m, 1H), 1.05 – 1.22 (m, 3H), 0.81 – 0.97 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 143.7, 136.3, 136.1, 134.9, 129.6, 128.7, 128.1, 127.9, 126.6, 123.0, 86.0, 78.3, 66.9, 48.8, 43.8, 36.3, 28.5, 28.1, 26.4, 25.9, 25.8, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3517 (w, breit), 3027 (w), 2924 (w), 2852 (w), 1597 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1344 (m), 1157 (m), 1092 (m), 1050 (w), 1016 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₆H₃₁NO₃SNa⁺: 460.1917, gef.: 460.1910.

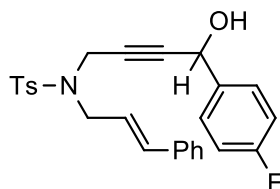
***N*-Cinnamyl-*N*-(4-hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 117**



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.63 g, 5.0 mmol) in THF (50 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 3.1 mL, 5.0 mmol) und Benzaldehyd (0.58 mL, 5.8 mmol) versetzt und **117** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1 → 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.92 g (4.45 mmol, 89%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.74 – 7.76 (m, 2H), 7.24 – 7.36 (m, 10H), 7.20 – 7.22 (m, 2H), 6.49 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.07 (dt, *J* = 6.9, 15.7 Hz, 1H), 5.19 (s, 1H), 4.15 – 4.26 (m, 2H), 3.92 – 4.02 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.95 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 143.8, 140.2, 136.1, 135.1, 129.6, 128.7, 128.7, 128.6, 128.2, 128.0, 126.7, 126.5, 123.0, 85.7, 79.6, 64.4, 49.0, 36.4, 21.6 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3488 (w, breit), 3029 (w), 2920 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1449 (w), 1399 (w), 1342 (m), 1327 (m), 1306 (w), 1242 (w), 1154 (s), 1118 (w), 1091 (m), 1056 (w), 1017 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₆H₂₅NO₃SNa⁺: 454.1447, gef.: 454.1442.

***N*-Cinnamyl-*N*-(4-(4-fluorophenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid**
118

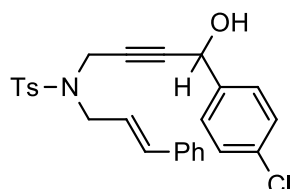


Nach **AAV-5** wurde **87** (1.3 g, 4.0 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.5 mL, 4.0 mmol) und 4-Fluorobenzaldehyd (0.49 mL, 4.6 mmol) versetzt und **118** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.63 g (3.62 mmol, 91%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.21 – 7.30 (m, 7H), 7.19 – 7.21 (m, 2H), 6.96 – 7.00 (m, 2H), 6.48 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.04 (dt, *J* = 6.9, 15.6 Hz, 1H), 5.18 (s, 1H), 4.17 (s, 2H), 3.95 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.50 (s, 1H), 2.43 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 162.6 (d, *J* = 246.9 Hz), 143.8, 136.2 (d, *J* = 4.5 Hz), 136.0, 135.0, 129.6, 128.7, 128.3 (d, *J* = 8.2 Hz), 128.2, 127.9, 126.6, 122.9, 115.4 (d, *J* = 21.3 Hz), 85.5, 79.7, 63.5, 49.1, 36.4, 21.5 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃) δ –113.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3490 (w, breit), 3028 (w), 2922 (w), 1602 (w), 1507 (m), 1448 (w), 1343 (m), 1327 (m),

1306 (w), 1222 (m), 1155 (s), 1118 (w), 1092 (m), 1016 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{SFNa}^+$: 472.1353, gef.: 472.1348.

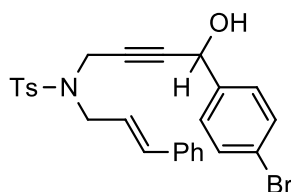
***N*-Cinnamyl-*N*-(4-(4-chlorophenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid
119**



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.3 g, 4.0 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 2.5 mL, 4.0 mmol) und 4-Chlorobenzaldehyd (0.65 g, 4.6 mmol) in THF (3 mL) versetzt und **119** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.62 g (3.47 mmol, 87%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.24 – 7.31 (m, 7H), 7.20 – 7.24 (m, 4H), 6.48 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.04 (dt, $J = 6.8, 15.7$ Hz, 1H), 5.17 (s, 1H), 4.17 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H), 3.90 – 3.99 (m, 2H), 2.35 (s, 4H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 143.9, 138.7, 136.0, 135.0, 134.2, 129.6, 128.7, 128.2, 127.9, 127.9, 126.6, 122.8, 85.3, 79.9, 63.5, 49.1, 36.4, 21.6 ppm. 2 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3474 (w, breit), 3028 (w), 2919 (w), 1654 (w), 1597 (w), 1578 (w), 1489 (m), 1447 (w), 1402 (w), 1343 (m), 1327 (m), 1306 (w), 1155 (s), 1118 (m), 1089 (s), 1056 (w), 1013 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{SCINa}^+$: 488.1058, gef.: 488.1036.

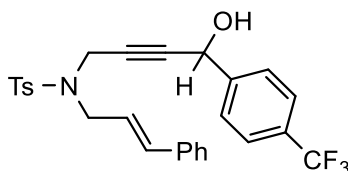
***N*-Cinnamyl-*N*-(4-(4-bromophenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid
120**



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.3 g, 4.0 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.5 mL, 4.0 mmol) und 4-Bromobenzaldehyd (0.85 g, 4.6 mmol) in THF (3 mL) versetzt und **120** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.71 g (3.35 mmol, 84%) als orange-gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.42 – 7.44 (m, 2H), 7.24 – 7.31 (m, 5H), 7.20 – 7.22 (m, 2H), 7.15 – 7.17 (m, 2H), 6.48 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.05 (dt, *J* = 6.9, 15.7 Hz, 1H), 5.16 (s, 1H), 4.18 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 3.90 – 3.40 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.28 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 143.9, 139.3, 136.1, 136.1, 135.0, 131.7, 129.7, 128.7, 128.2, 128.2, 127.9, 126.6, 122.9, 122.4, 85.2, 80.0, 63.6, 49.1, 36.4, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3477 (w, breit), 3027 (w), 2920 (w), 1596 (w), 1485 (w), 1447 (w), 1400 (w), 1343 (m), 1327 (m), 1306 (w), 1242 (w), 1155 (s), 1118 (w), 1092 (m), 1069 (m), 1009 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₆H₂₄NO₃SBrNa⁺: 532.0552, gef.: 532.0558.

N*-Cinnamyl-*N*-(4-hydroxy-4-(4-(trifluoromethyl)phenyl)but-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **121*

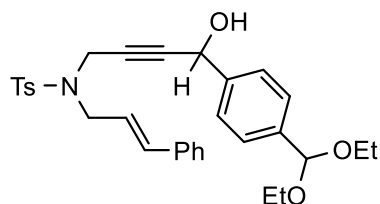


Nach **AAV-5** wurde **87** (1.30 g, 4.00 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.50 mL, 4.0 mmol) und frisch destilliertem 4-Trifluoromethylbenzaldehyd (0.63 mL, 4.6 mmol) versetzt und **121** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.49 g (3.53 mmol, 88%) als gelblicher Feststoff **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.75 (m, 2H), 7.56 – 7.58 (m, 2H), 7.41 – 7.43 (m, 2H), 7.25 – 7.31 (m, 5H), 7.21 – 7.33 (m, 2H), 6.48 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.05 (dt, *J* = 6.8, 15.7 Hz, 1H), 5.28 (s, 1H), 4.19 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 3.97 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.29 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 144.0, 143.9, 136.2, 136.0, 135.1, 130.6 (q, *J* = 32.5 Hz), 129.7, 128.8, 128.3, 128.0, 126.8, 126.6, 125.6 (q, *J* = 3.7 Hz), 124.1 (q, *J* = 271.9 Hz), 122.9, 84.9, 80.5, 63.6, 49.2, 36.4, 21.6 ppm. **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃) δ –62.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3480 (w, breit), 3029 (w),

1619 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1448 (w), 1416 (w), 1322 (s), 1156 (s), 1120 (s), 1106 (s), 1065 (s), 1016 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 522.1321, gef.: 522.1329.

N*-Cinnamyl-*N*-(4-(4-(diethoxymethyl)phenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **122*

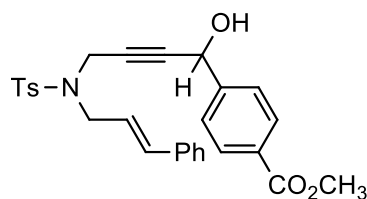


Nach **AAV-5** wurde **87** (1.30 g, 4.00 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 2.50 mL, 4.0 mmol) und 4-(Diethoxymethyl)benzaldehyd (0.92 mL, 4.6 mmol) versetzt und **122** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.86 g (3.48 mmol, 87%) als oranges Öl. **R_f -Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 3/1).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.73 – 7.76 (m, 2H), 7.43 – 7.46 (m, 2H), 7.22 – 7.33 (m, 9H), 6.48 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.07 (dt, $J = 6.8, 15.8$ Hz, 1H), 5.50 (s, 1H), 5.19 (s, 1H), 4.13 – 4.27 (m, 2H), 3.89 – 4.03 (m, 2H), 3.48 – 3.66 (m, 4H), 2.37 (s, 3H), 2.10 (s, 1H), 1.23 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H) ppm. **^{13}C NMR** (75 MHz, CDCl_3) δ 143.8, 140.3, 139.5, 136.2, 136.1, 135.0, 129.7, 128.7, 128.2, 128.0, 127.0, 126.6, 126.3, 122.9, 101.3, 85.7, 79.7, 64.1, 61.2, 49.0, 36.4, 21.6, 15.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3487 (w, breit), 3028 (w), 2975 (w), 2879 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1446 (w), 1346 (m), 1159 (s), 1093 (m), 1052 (m), 1018 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{NO}_5\text{SNa}^+$: 556.2128, gef.: 556.2113.

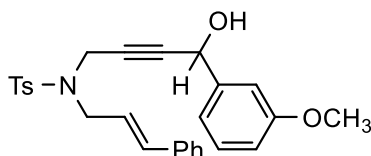
(*E*)-Methyl-4-(4-(*N*-cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-1-hydroxybut-2-in-1-yl)benzoat **123**



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.3 g, 4.0 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.5 mL, 4.0 mmol) und 4-Formylbenzoat (0.76 g, 4.6 mmol) in THF (3 mL) versetzt und **123** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 2/1 → 1.5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.60 g (3.26 mmol, 81%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.23 (Petrolether/EtOAc – 2/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.95 – 7.97 (m, 2H), 7.70 – 7.72 (m, 2H), 7.34 – 7.36 (m, 2H), 7.22 – 7.29 (m, 5H), 7.18 – 7.20 (m, 2H), 6.45 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.02 (dt, *J* = 7.3, 14.6 Hz, 1H), 5.26 (s, 1H), 4.16 (s, 2H), 3.87 – 3.94 (m, 5H), 3.07 (s, 1H), 2.33 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 166.8, 145.2, 143.8, 136.0, 135.9, 134.9, 129.8, 129.6, 128.6, 128.1, 127.8, 126.5, 126.3, 122.7, 85.2, 79.9, 63.6, 52.2, 49.0, 36.3, 21.5 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3476 (w, breit), 3028 (w), 2952 (w), 1717 (m), 1611 (w), 1598 (w), 1578 (w), 1495 (w), 1436 (w), 1412 (w), 1345 (w), 1308 (w), 1277 (s), 1190 (w), 1157 (s), 1102 (m), 1017 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₈H₂₇NO₅SNa⁺: 512.1502, gef.: 512.1520.

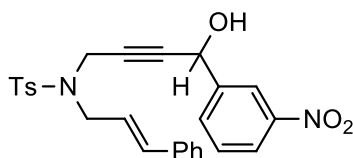
N*-Cinnamyl-*N*-(4-hydroxy-4-(3-methoxyphenyl)but-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **124*



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.3 g, 4.0 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.5 mL, 4.0 mmol) und 3-Anisaldehyd (0.56 mL, 4.6 mmol) versetzt und **124** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.46 g (3.17 mmol, 79%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.23 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.70 – 7.72 (m, 2H), 7.20 – 7.27 (m, 6H), 7.17 – 7.19 (m, 2H), 6.82 – 6.90 (m, 3H), 6.47 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.03 (dt, *J* = 6.9, 15.7 Hz, 1H), 5.15 (s, 1H), 4.16 (s, 2H), 3.94 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 3.76 (s, 3H), 2.48 (s, 1H), 2.33 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 159.7, 143.7, 141.9, 136.1, 135.9, 135.0, 129.6, 129.6, 128.6, 128.1, 127.8, 126.6, 122.8, 118.7, 113.7, 112.1, 85.7, 79.3, 64.1, 55.3, 48.9, 36.3, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3486 (w, breit), 3028 (w), 2920 (w), 2836 (w), 1599 (m), 1488 (m), 1451 (m), 1435 (m), 1343 (m), 1326 (m), 1259 (m), 1155 (s), 1118 (m), 1091 (m), 1041 (m), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₇H₂₇NO₄SNa⁺: 484.1553, gef.: 484.1543.

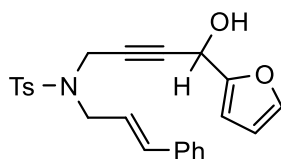
***N*-Cinnamyl-*N*-(4-hydroxy-4-(3-nitrophenyl)but-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid
125**



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.63 g, 5.0 mmol) in THF (50 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 3.2 mL, 5.0 mmol) und 3-Nitrobenzaldehyd (0.87 g, 5.8 mmol) versetzt und **125** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 2.21 g (4.64 mmol, 93%) als oranges Feststoff. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 2/1). **¹H NMR** (400 MHz, Aceton-d₆) δ 8.25 (s, 1H), 8.18 – 8.20 (m, 1H), 7.76 – 7.79 (m, 3H), 7.63 – 7.67 (m, 1H), 7.28 – 7.37 (m, 6H), 7.23 – 7.26 (m, 1H), 6.59 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.15 (dt, *J* = 6.8, 15.8 Hz, 1H), 5.47 (s, 1H), 5.33 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 4.26 (s, 2H), 4.01 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, Aceton-d₆) δ 149.1, 144.9, 144.5, 137.3, 137.2, 135.2, 133.6, 130.5, 130.4, 129.4, 128.7, 128.6, 127.3, 124.1, 123.4, 121.8, 86.5, 80.1, 63.2, 49.7, 37.1, 21.4 ppm. **IR** (ATR, in Aceton-d₆) ν 3474 (w, breit), 3028 (w), 2922 (w), 1694 (m), 1597 (w), 1527 (s), 1495 (w), 1447 (w), 1347 (s), 1247 (m), 1197 (w), 1155 (s), 1119 (w), 1090 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₆H₂₄N₂O₅SNa⁺: 499.1298, gef.: 499.1279.

***N*-Cinnamyl-*N*-(4-(furan-2-yl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 126**

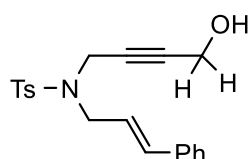


Nach **AAV-5** wurde **87** (1.30 g, 4.00 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.50 mL, 4.0 mmol) und frisch destilliertem Fufural (0.38 mL, 4.6 mmol) versetzt und **126** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.49 g (3.53 mmol, 88%) als gelblicher Feststoff. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.75 – 7.77 (m, 2H), 7.38 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H), 7.25 – 7.31 (m, 7H), 6.55 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.33 (dd, *J* = 1.9, 3.0 Hz, 1H),

6.21 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 6.09 (dt, $J = 6.9, 15.7$ Hz, 1H), 5.18 (s, 1H), 4.20 (s, 2H), 4.00 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.38 (s, 3H), 2.03 (s, 1H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 152.6, 143.9, 143.1, 136.2, 135.1, 129.7, 128.8, 128.2, 128.0, 126.7, 123.0, 110.5, 107.8, 83.2, 79.0, 58.0, 49.1, 36.4, 21.6 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3477 (w), 3028 (w), 2922 (w), 1597 (w), 1496 (w), 1448 (w), 1342 (m), 1155 (s), 1092 (m), 1009 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 444.1240, gef.: 444.1240.

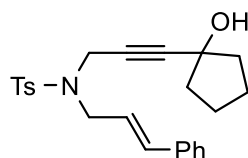
***N*-Cinnamyl-*N*-(4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 127**



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.63 g, 5.00 mmol) in THF (50 mL) gelöst, mit $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 3.2 mL, 5.00 mmol) und Paraformaldehyd (0.20 g, 6.5 mmol) versetzt und **127** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1 \rightarrow 2/1) isoliert.

Ausbeute: 1.32 g (3.70 mmol, 74%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 2/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.77 – 7.79 (m, 2H), 7.25 – 7.36 (m, 7H), 6.56 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.09 (dt, $J = 6.8, 15.8$ Hz, 1H), 4.14 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H), 3.98 – 4.01 (m, 4H), 2.45 (s, 3H), 1.55 (s, 1H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 143.8, 136.3, 136.2, 134.9, 129.6, 128.8, 128.3, 128.1, 126.7, 123.2, 84.0, 78.9, 51.0, 49.0, 36.4, 21.7 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3520 (w, breit), 3026 (w), 2923 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1448 (w), 1344 (m), 1159 (s), 1093 (m), 1017 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 378.1134, gef.: 378.1141.

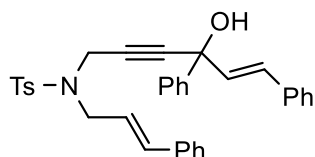
***N*-Cinnamyl-*N*-(3-(1-hydroxycyclopentyl)prop-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 128**



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.00 g, 2.84 mmol) in THF (30 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 1.77 mL, 2.84 mmol) und Cyclopentanon (0.29 mL, 3.26 mmol) versetzt und **128** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (ⁿPentan/Et₂O – 2/1 → 1/1) isoliert.

Ausbeute: 0.86 g (2.11 mmol, 74%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.34 (ⁿPentan/Et₂O – 1/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.75 – 7.80 (m, 2H), 7.22 – 7.35 (m, 7H), 6.57 (dt, *J* = 1.1, 15.9 Hz, 1H), 6.11 (dt, *J* = 6.8, 15.7 Hz, 1H), 4.15 (s, 2H), 3.99 (dd, *J* = 1.0, 6.8 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.59 – 1.79 (m, 8H), 1.36 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 143.7, 136.5, 136.2, 134.9, 129.7, 128.8, 128.2, 128.1, 126.7, 123.2, 89.8, 75.9, 74.2, 49.0, 42.3, 36.5, 23.5, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3510 (w, breit), 3027 (w), 2962 (w), 2871 (w), 1721 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1344 (m), 1328 (m), 1156 (s), 1118 (m), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₄H₂₇NO₃SNa⁺: 423.1604, gef.: 423.1627.

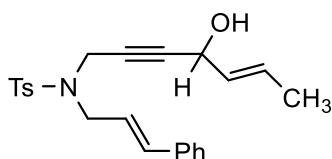
N*-Cinnamyl-*N*-((*E*)-4-hydroxy-4,6-diphenylhex-5-en-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **129*



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.63 g, 5.00 mmol) in THF (50 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 3.13 mL, 5.00 mmol) und Chalcon (1.20 g, 5.75 mmol) versetzt und **129** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 2.46 g (4.61 mmol, 92%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.23 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.75 – 7.78 (m, 2H), 7.42 – 7.46 (m, 2H), 7.30 – 7.37 (m, 7H), 7.21 – 7.28 (m, 6H), 7.15 – 7.18 (m, 2H), 6.69 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.52 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.18 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.11 (dt, *J* = 6.8, 15.6 Hz, 1H), 4.31 (s, 2H), 4.02 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.26 (s, 3H), 2.10 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 143.9, 143.0, 136.2, 136.1, 136.0, 135.2, 132.3, 129.8, 129.4, 128.8, 128.5, 128.3, 128.3, 128.2, 128.0, 127.0, 126.7, 125.7, 122.9, 87.1, 80.6, 72.7, 49.2, 36.5, 21.5 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3481 (w, breit), 3059 (w), 3027 (w), 1597 (w), 1493 (w), 1449 (w), 1346 (m), 1159 (s), 1093 (m), 1069 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₃₄H₃₁NO₃SNa⁺: 556.1917, gef.: 556.1924.

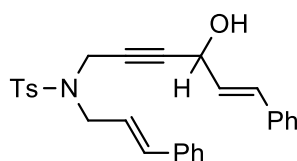
N*-Cinnamyl-*N*-((*E*)-4-hydroxyhept-5-en-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **130*



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.30 g, 4.00 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.50 mL, 4.0 mmol) und Crotonaldehyd (0.38 mL, 4.6 mmol) versetzt und **130** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.44 g (3.65 mmol, 91%) als oranger Feststoff. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.76 – 7.78 (m, 2H), 7.28 – 7.34 (m, 6H), 7.22 – 7.27 (m, 1H), 6.56 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.08 (dt, *J* = 6.8, 15.8 Hz, 1H), 5.65 – 5.74 (m, 1H), 5.37 – 5.43 (m, 1H), 4.56 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 4.16 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 3.98 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.69 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H), 1.63 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 143.7, 136.3, 136.2, 134.9, 129.9, 129.6, 128.9, 128.7, 128.2, 128.0, 126.6, 123.1, 85.4, 78.8, 62.7, 49.0, 36.4, 21.6, 17.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3501 (w, breit), 3028 (w), 2917 (w), 2856 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1447 (w), 1344 (m), 1328 (m), 1156 (s), 1092 (m), 1070 (w), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₃H₂₅NO₃SNa⁺: 418.1447, gef.: 418.1433.

N*-Cinnamyl-*N*-((*E*)-4-hydroxy-6-phenylhex-5-en-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **131*

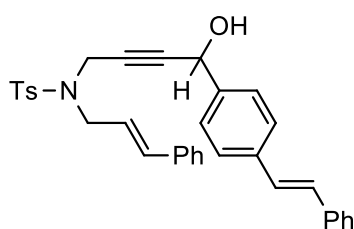


Nach **AAV-5** wurde **87** (1.30 g, 4.0 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.5 mL, 4.0 mmol) und Zimtaldehyd (0.58 mL, 4.6 mmol) versetzt und **131** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1 → 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.63 g (3.55 mmol, 89%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.77 – 7.79 (m, 2H), 7.34 – 7.35 (m, 4H), 7.24 – 7.30 (m, 8H), 6.55 – 6.59 (m, 2H), 6.05 – 6.13 (m, 2H), 4.80 (s, 1H), 4.21 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 4.00 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.73 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 143.8, 136.2, 136.1, 135.9, 135.0, 132.1, 129.7, 128.8, 128.8, 128.4, 128.2, 128.0, 127.5,

126.9, 126.7, 123.0, 84.8, 79.5, 62.7, 49.1, 36.4, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3483 (w, breit), 3026 (w), 2920 (w), 1597 (w), 1578 (w), 1495 (w), 1448 (w), 1399 (w), 1342 (m), 1327 (m), 1306 (w), 1207 (w), 1154 (s), 1119 (w), 1090 (m), 1069 (m), 1018 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 480.1604, gef.: 480.1587.

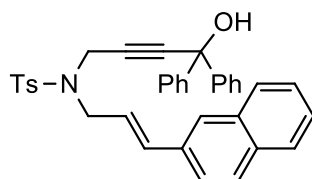
N*-Cinnamyl-*N*-(4-hydroxy-4-(4-((*E*)-styryl)phenyl)but-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **132*



Nach **AAV-5** wurde **87** (1.30 g, 4.0 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 2.5 mL, 4.0 mmol) und (*E*)-4-Stilbencarboxaldehyd (0.96 mL, 4.6 mmol) in THF (3 mL) versetzt und **132** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1 \rightarrow 2/1) isoliert.

Ausbeute: 1.79 g (3.35 mmol, 84%) als gelblicher Feststoff. **R_f-Wert** 0.24 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.75 – 7.77 (m, 2H), 7.52 – 7.54 (m, 2H), 7.47 – 7.49 (m, 2H), 7.36 – 7.39 (m, 2H), 7.29 – 7.31 (m, 7H), 7.21 – 7.26 (m, 3H), 7.11 – 7.12 (m, 2H), 6.51 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.08 (dt, $J = 6.8, 15.7$ Hz, 1H), 5.20 (s, 1H), 4.17 – 4.27 (m, 2H), 3.94 – 4.04 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.86 – 1.98 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 143.8, 139.4, 137.7, 137.2, 136.2, 136.2, 135.1, 129.7, 129.5, 128.9, 128.8, 128.2, 128.0, 128.0, 126.9, 126.8, 126.7, 123.0, 85.6, 79.8, 64.2, 49.1, 36.5, 21.7 ppm. 2 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3484 (w, breit), 3026 (w), 2920 (w), 1597 (w), 1509 (w), 1494 (w), 1448 (w), 1343 (m), 1327 (m), 1305 (w), 1155 (s), 1091 (m), 1071 (w), 1056 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 556.1917, gef.: 556.2024.

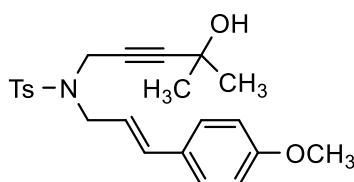
(E)-N-(4-Hydroxy-4,4-diphenylbut-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-(naphthalen-2-yl)allyl)benzolsulfonamid 133



Nach **AAV-5** wurde **90** (1.1 g, 3.0 mmol) in THF (30 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 1.9 mL, 3.0 mmol) und Benzophenon (0.63 g, 3.5 mmol) in THF (4 mL) versetzt und **133** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.21 g (2.16 mmol, 72%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.27 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.74 – 7.80 (m, 5H), 7.57 (s, 1H), 7.43 – 7.48 (m, 3H), 7.36 – 7.39 (m, 4H), 7.28 – 7.32 (m, 6H), 7.12 – 7.14 (m, 2H), 6.59 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.20 (dt, *J* = 6.9, 15.6 Hz, 1H), 4.32 (s, 2H), 4.03 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.29 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 144.5, 143.8, 136.2, 135.4, 133.5, 133.3, 129.8, 128.5, 128.4, 128.1, 128.0, 128.0, 127.8, 127.0, 126.5, 126.3, 126.0, 123.5, 123.2, 88.9, 80.2, 74.3, 49.2, 36.6, 21.6 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3477 (w, breit), 3058 (w), 1730 (w), 1597 (w), 1490 (w), 1345 (m), 1158 (m), 1093 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₃₆H₃₁NO₃SNa⁺: 580.1917, gef.: 580.1903.

(E)-N-(4-Hydroxy-4-methylpent-2-in-1-yl)-N-(3-(4-methoxyphenyl)allyl)-4-methylbenzolsulfonamid 134

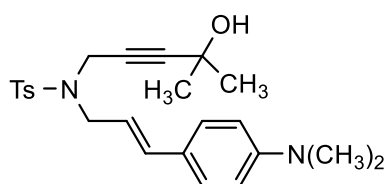


Nach **AAV-5** wurde **93** (1.60 g, 4.50 mmol) in THF (45 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.81 mL, 4.50 mmol) und Aceton (0.38 mL, 5.18 mmol) versetzt und **134** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 1.68 g (4.06 mmol, 90%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.75 – 7.79 (m, 2H), 7.25 – 7.34 (m, 4H), 6.82 – 6.87 (m, 2H), 6.50 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 5.95 (dt, *J* = 6.8, 16.0 Hz, 1H), 4.12 (s, 2H), 3.96 (dd, *J* = 1.2,

6.8 Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 1.62 (s, 1H), 1.28 (s, 6H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 159.7, 143.7, 136.5, 134.5, 129.7, 129.0, 128.0, 127.9, 120.7, 114.2, 90.6, 74.9, 64.9, 55.4, 49.0, 36.2, 31.2, 21.6 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3501 (w, breit), 3036 (w), 2980 (w), 2932 (w), 2838 (w), 1607 (w), 1512 (m), 1442 (w), 1345 (m), 1305 (w), 1251 (m), 1160 (s), 1094 (w), 1034 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 436.1553, gef.: 436.1564.

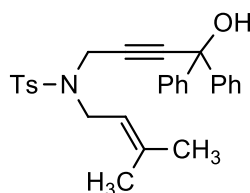
(E)-N-(3-(4-(Dimethylamino)phenyl)allyl)-N-(4-hydroxy-4-methylpent-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 135



Nach **AAV-5** wurde **96** (0.83 g, 2.25 mmol) in THF (30 mL) gelöst, mit $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 1.41 mL, 2.25 mmol) und Aceton (0.19 mL, 2.59 mmol) versetzt und **135** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 0.86 g (2.03 mmol, 90%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 2/1). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.76 – 7.78 (m, 2H), 7.31 – 7.34 (m, 2H), 7.21 – 7.24 (m, 2H), 6.64 – 6.67 (m, 2H), 6.46 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 5.86 (dt, $J = 7.1, 15.6$ Hz, 1H), 4.12 (s, 2H), 3.95 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.96 (s, 6H), 2.43 (s, 3H), 1.53 (s, 1H), 1.28 (s, 6H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 143.6, 136.6, 135.2, 129.6, 128.1, 127.7, 112.4, 90.5, 75.1, 64.9, 49.3, 40.6, 36.0, 31.2, 21.6 ppm. 3 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3506 (w, breit), 3025 (w), 2979 (w), 2926 (w), 2803 (w), 1608 (m), 1523 (m), 1445 (w), 1345 (m), 1220 (w), 1159 (s), 1094 (w), 1062 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{SNa}^+$: 449.1869, gef.: 449.1889.

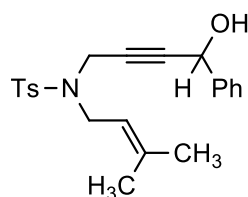
N-(4-Hydroxy-4,4-diphenylbut-2-ynyl)-4-methyl-N-(3-methylbut-2-enyl)benzolsulfonamid 136



Nach **AAV-5** wurde **91** (1.1 g, 4.0 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.5 mL, 4.0 mmol) und Benzophenon (0.84 g, 4.6 mmol) in THF (4 mL) versetzt und **136** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.71 g (3.82 mmol, 93%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.69 – 7.71 (m, 2H), 7.29 – 7.33 (m, 4H), 7.23 – 7.28 (m, 6H), 7.06 – 7.08 (m, 2H), 5.08 – 5.13 (m, 1H), 4.22 (s, 2H), 3.80 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.35 – 2.36 (m, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.51 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 144.4, 143.5, 139.2, 136.3, 129.5, 128.2, 127.9, 127.8, 125.9, 117.9, 88.1, 80.4, 74.1, 44.2, 35.8, 25.9, 21.5, 17.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3482 (w, breit), 3060 (w), 3028 (w), 2972 (w), 2917 (w), 1672 (w), 1598 (w), 1491 (w), 1449 (w), 1341 (m), 1156 (s), 1069 (m), 1015 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₈H₂₉NO₃SNa⁺: 482.1760, gef.: 482.1752.

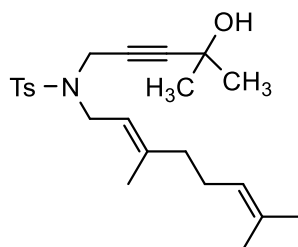
N*-(4-Hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-methylbut-2-en-1-yl)benzolsulfonamid **137*



Nach **AAV-5** wurde **91** (1.1 g, 4.0 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.5 mL, 4.0 mmol) und Benzaldehyd (0.47 mL, 4.6 mmol) versetzt und **137** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1 → 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.51 g (3.94 mmol, 98%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.23 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.70 – 7.72 (m, 2H), 7.28 – 7.33 (m, 3H), 7.25 – 7.27 (m, 2H), 7.18 – 7.20 (m, 2H), 5.15 – 5.16 (m, 1H), 5.07 – 5.11 (m, 1H), 4.08 – 4.18 (m, 2H), 3.74 – 3.83 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.13 (s, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.57 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 143.5, 140.2, 139.2, 136.1, 129.5, 128.6, 128.4, 128.0, 126.4, 117.9, 85.2, 79.8, 64.3, 44.2, 35.8, 25.9, 21.6, 17.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3488 (w, breit), 3031 (w), 2972 (w), 2917 (w), 1672 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1451 (w), 1378 (w), 1338 (m), 1306 (w), 1259 (w), 1186 (w), 1155 (s), 1091 (m), 1068 (w), 1017 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₂H₂₅NO₃SNa⁺: 406.1447, gef.: 406.1438.

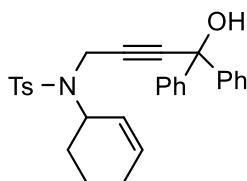
(E)-N-(3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-yl)-N-(4-hydroxy-4-methylpent-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 138



Nach **AAV-5** wurde **95** (3.00 g, 8.68 mmol) in THF (85 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 5.40 mL, 8.68 mmol) und Aceton (0.73 mL, 9.99 mmol) versetzt und **138** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 3.14 g (7.77 mmol, 90%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.36 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.77 (m, 2H), 7.31 – 7.33 (m, 2H), 5.01 – 5.13 (m, 2H), 4.07 (s, 2H), 3.83 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.01 – 2.09 (m, 4H), 1.67 (s, 6H), 1.59 (s, 3H), 1.54 (s, 1H), 1.25 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 143.5, 142.5, 136.6, 132.0, 129.6, 128.1, 123.8, 118.0, 90.1, 75.3, 64.8, 44.0, 39.8, 35.5, 31.1, 26.3, 25.8, 21.6, 17.8, 16.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3517 (w, breit), 2979 (w), 2923 (w), 1598 (w), 1450 (w), 1345 (m), 1234 (w), 1159 (s), 1093 (m), 1070 (w), 1038 (w), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₃H₃₃NO₃SNa⁺: 426.2073, gef.: 426.2090.

N-(Cyclohex-2-en-1-yl)-N-(4-hydroxy-4,4-diphenylbut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 139

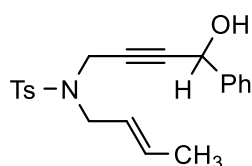


Nach **AAV-5** wurde **89** (2.46 g, 8.50 mmol) in THF (85 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 5.3 mL, 8.50 mmol) und Benzophenon (1.78 g, 9.78 mmol) versetzt und **139** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 3.72 g (7.89 mmol, 93%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.75 (m, 2H), 7.43 – 7.47 (m, 4H), 7.22 – 7.33 (m, 6H), 7.04 – 7.07 (m, 2H), 5.78 – 5.85 (m, 1H), 5.31 – 5.35 (m, 1H), 4.50 – 4.54 (m, 1H), 4.28

(d, $J = 18.5$ Hz, 1H), 4.11 (d, $J = 18.5$ Hz, 1H), 2.79 (s, 1H), 2.31 (s, 3H), 1.89 – 1.96 (m, 2H), 1.67 – 1.78 (m, 3H), 1.46 – 1.57 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 144.7, 144.7, 143.2, 138.2, 133.1, 129.6, 128.2, 127.7, 127.5, 127.4, 126.1, 86.4, 83.9, 74.3, 55.0, 33.1, 28.1, 24.4, 21.5 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3469 (w, breit), 3060 (w), 3027 (w), 2930 (w), 2863 (w), 1598 (w), 1490 (w), 1449 (m), 1329 (m), 1155 (s), 1094 (m), 1032 (m), 1016 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 494.1760, gef.: 494.1762.

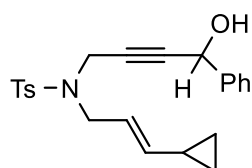
(E)-N-(But-2-en-1-yl)-N-(4-hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid
140



Nach **AAV-5** wurde **92** (1.05 g, 4.00 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 2.50 mL, 4.0 mmol) und Benzaldehyd (0.47 mL, 4.6 mmol) versetzt und **140** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.48 g (4.00 mmol, quant.) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 3/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.68–7.73 (m, 2H), 7.26–7.35 (m, 5H), 7.16–7.18 (m, 2H), 5.59–5.68 (m, 1H), 5.31–5.38 (m, 1H), 5.16 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 4.10–4.20 (m, 2H), 3.68–3.77 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.10–2.17 (m, 1H), 1.66 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 143.6, 140.2, 136.1, 131.8, 129.5, 128.6, 128.4, 127.9, 126.5, 124.5, 85.4, 79.6, 64.3, 48.6, 35.9, 21.6, 17.8 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3489 (w, breit), 3030 (w), 2917 (w), 2856 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1450 (w), 1341 (m), 1328 (m), 1155 (s), 1119 (m), 1091 (m), 1053 (w), 1033 (w), 1016 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 392.1291, gef.: 392.1281.

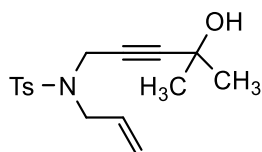
(E)-N-(3-Cyclopropylallyl)-N-(4-hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid
141



Nach **AAV-5** wurde **101** (1.16 g, 4.0 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.5 mL, 4.0 mmol) und Benzaldehyd (0.47 mL, 4.6 mmol) versetzt und **141** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 1.54 g (3.90 mmol, 98%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.21 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.67 – 7.70 (m, 2H), 7.26 – 7.31 (m, 5H), 7.17 – 7.19 (m, 2H), 5.36 (dt, *J* = 7.2, 14.5 Hz, 1H), 5.15 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 5.10 (dd, *J* = 8.9, 15.2 Hz, 1H), 4.09 – 4.18 (m, 2H), 3.66 – 3.76 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.27 (s, 1H), 1.28 – 1.37 (m, 1H), 0.65 – 0.70 (m, 2H), 0.27 – 0.31 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 143.5, 140.8, 140.3, 136.1, 129.5, 128.5, 128.3, 127.9, 126.4, 120.4, 85.5, 79.5, 64.2, 48.5, 35.9, 21.5, 13.4, 6.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3488 (w, breit), 3005 (w), 2922 (w), 1665 (w), 1597 (w), 1493 (w), 1452 (w), 1344 (m), 1327 (m), 1156 (s), 1092 (m), 1051 (w), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₃H₂₅NO₃Na⁺: 418.1447, gef.: 418.1444.

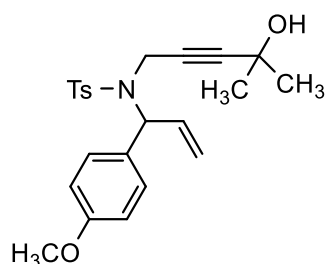
N*-Allyl-*N*-(4-hydroxy-4-methylpent-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **142*



Nach **AAV-5** wurde **88** (1.20 g, 4.81 mmol) in THF (50 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 3.0 mL, 4.81 mmol) und Aceton (0.41 mL, 5.54 mmol) versetzt und **142** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 1.28 g (4.16 mmol, 86%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.41 (Petrolether/EtOAc – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.76 (m, 2H), 7.30 – 7.33 (m, 2H), 5.68 – 5.81 (m, 1H), 5.22 – 5.33 (m, 2H), 4.09 (s, 2H), 3.81 – 3.83 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.53 (s, 1H), 1.26 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 143.7, 136.4, 132.1, 129.7, 128.0, 120.0, 90.6, 74.7, 64.9, 49.2, 36.1, 31.1, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3503 (w, breit), 2980 (w), 2927 (w), 2865 (w), 1598 (w), 1345 (m), 1327 (m), 1235 (w), 1156 (s), 1091 (m), 1065 (w), 1037 (w), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (EI, *m/z*) ber. für C₁₆H₂₁NO₃S⁺: 307.1242, gef.: 307.1235.

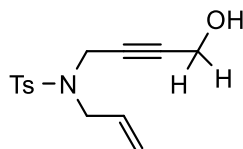
N*-(4-Hydroxy-4-methylpent-2-in-1-yl)-*N*-(1-(4-methoxyphenyl)allyl)-4-methylbenzolsulfonamid **143*



Nach **AAV-5** wurde **94** (1.60 g, 4.50 mmol) in THF (45 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.81 mL, 4.50 mmol) und Aceton (0.38 mL, 5.18 mmol) versetzt und **143** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 1.59 g (3.79 mmol, 84%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.80 – 7.83 (m, 2H), 7.26 – 7.29 (m, 2H), 7.17 – 7.20 (m, 2H), 6.81 – 6.85 (m, 2H), 6.15 (ddd, *J* = 6.8, 10.2, 17.0 Hz, 1H), 5.59 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 5.26 (dt, *J* = 1.1, 10.5 Hz, 1H), 5.19 (dt, *J* = 1.2, 17.0 Hz, 1H), 4.06 (d, *J* = 18.5 Hz, 1H), 3.90 (d, *J* = 18.5 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 1.57 (s, 1H), 1.26 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 159.5, 143.4, 138.1, 134.6, 130.1, 129.8, 129.4, 128.1, 118.8, 114.0, 88.7, 77.9, 64.9, 63.1, 55.4, 33.8, 31.0, 30.9, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3503 (w, breit), 3018 (w), 2980 (w), 2932 (w), 2838 (w), 1609 (w), 1510 (m), 1459 (w), 1330 (m), 1247 (m), 1156 (s), 1091 (m), 1055 (w), 1032 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₃H₂₇NO₄SN⁺: 436.1553, gef.: 436.1565.

N*-Allyl-*N*-(4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **144*

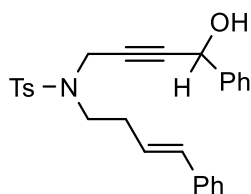


Nach **AAV-5** wurde **88** (1.25 g, 5.0 mmol) in THF (50 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 3.2 mL, 5.0 mmol) und Paraformaldehyd (0.17 g, 5.75 mmol) versetzt und **144** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 2/1 → 1/1) isoliert.

Ausbeute: 1.19 g (4.27 mmol, 85%) als farblose Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.75 (m, 2H), 7.29 – 7.32 (m, 2H), 5.65 – 5.78 (m, 1H), 5.20 – 5.30 (m, 2H), 4.08 – 4.09 (m, 2H), 3.96 – 3.99 (m, 2H),

3.81 (dt, $J = 1.1, 6.4$ Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.47 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 143.8, 136.2, 132.0, 129.5, 128.0, 120.0, 83.9, 78.6, 50.8, 49.3, 36.2, 21.6 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3515 (w, breit), 2921 (w), 2865 (w), 1643 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1342 (m), 1326 (m), 1155 (s), 1090 (m), 1015 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}\text{-H}^+$: 278.0856, gef.: 278.0863.

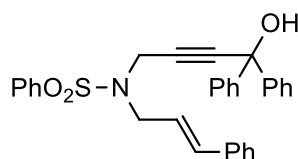
(E)-N-(4-Hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(4-phenylbut-3-en-1-yl)benzolsulfonamid 145



Nach **AAV-5** wurde **98** (1.70 g, 5.0 mmol) in THF (50 mL) gelöst, mit $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 3.2 mL, 5.0 mmol) und Benzaldehyd (0.58 g, 5.75 mmol) versetzt und **145** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.70 g (3.77 mmol, 75%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 3/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.65 – 7.68 (m, 2H), 7.23 – 7.30 (m, 10H), 7.09 – 7.12 (m, 2H), 6.38 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 6.07 (dt, $J = 7.1, 15.7$ Hz, 1H), 5.17 (s, 1H), 4.19 (s, 2H), 3.28 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.62 (s, 1H), 2.43 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.27 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 143.5, 140.2, 137.1, 135.8, 132.3, 129.5, 128.5, 128.3, 127.7, 127.3, 126.4, 126.1, 126.1, 85.6, 79.4, 64.1, 46.2, 36.9, 31.6, 21.4 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3484 (w, breit), 3029 (w), 2923 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1451 (w), 1344 (w), 1324 (w), 1157 (m), 1118 (w), 1090 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 468.1604, gef.: 468.1609.

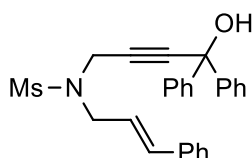
N-Cinnamyl-N-(4-hydroxy-4,4-diphenylbut-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 146



Nach **AAV-5** wurde **99** (2.49 g, 8.0 mmol) in THF (100 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 5.0 mL, 8.0 mmol) und Benzophenon (1.68 g, 9.2 mmol) in THF (10 mL) versetzt und **146** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 3.34 g (7.04 mmol, 88%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.23 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.83 – 7.85 (m, 2H), 7.44 – 7.47 (m, 1H), 7.32 – 7.36 (m, 6H), 7.22 – 7.29 (m, 11H), 6.42 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.05 (dt, *J* = 6.9, 15.7 Hz, 1H), 4.28 (s, 2H), 3.97 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.45 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 144.4, 139.0, 136.0, 135.3, 132.8, 129.1, 128.7, 128.3, 128.2, 127.9, 127.8, 126.6, 126.0, 122.7, 88.8, 80.1, 74.2, 49.1, 36.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3482 (w, breit), 3062 (w), 1598 (w), 1491 (w), 1448 (w), 1347 (w), 1329 (w), 1162 (m), 1095 (w), 1010 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₃₁H₂₇NO₃SNa⁺: 516.1604, gef.: 516.1603.

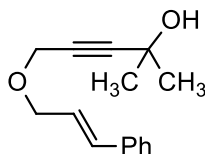
N*-Cinnamyl-*N*-(4-hydroxy-4,4-diphenylbut-2-in-1-yl)methansulfonamid **147*



Nach **AAV-5** wurde **100** (0.75 g, 3.0 mmol) in THF (30 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 1.9 mL, 3.0 mmol) und Benzophenon (0.63 g, 3.5 mmol) in THF (3 mL) versetzt und **147** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.18 g (2.74 mmol, 91%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.56 (m, 4H), 7.24 – 7.36 (m, 11H), 6.58 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.15 (dt, *J* = 6.9, 15.6 Hz, 1H), 4.23 (s, 2H), 3.98 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.93 (s, 1H), 2.74 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 144.5, 136.0, 135.3, 128.8, 128.5, 128.4, 128.2, 126.7, 126.1, 122.8, 89.4, 81.2, 74.6, 49.3, 38.4, 36.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3464 (w, breit), 3059 (w), 3026 (w), 2928 (w), 2854 (w), 1959 (w), 1598 (w), 1401 (w), 1449 (m), 1321 (s), 1204 (w), 1147 (s), 1073 (w), 1032 (w), 1014 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₆H₂₅NO₃SNa⁺: 454.1447, gef.: 454.1424.

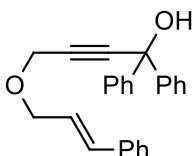
5-(Cinnamyloxy)-2-methylpent-3-in-2-ol 148



Nach **AAV-5** wurde **106** (1.03 g, 6.0 mmol) in THF (60 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 3.8 mL, 6.0 mmol) und Aceton (0.63 mL, 6.9 mmol) versetzt und **148** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (ⁿPentan/Et₂O – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 1.16 g (5.04 mmol, 84%) als gelbliche Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.43 (ⁿPentan/Et₂O – 20/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.38 – 7.41 (m, 2H), 7.30 – 7.35 (m, 2H), 7.24 – 7.28 (m, 1H), 6.62 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 6.27 (dt, *J* = 6.5, 15.9 Hz, 1H), 4.21 – 4.23 (m, 4H), 1.93 (s, 1H), 1.54 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 136.6, 133.4, 128.6, 127.9, 126.6, 125.2, 91.4, 77.9, 70.3, 65.1, 57.4, 31.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3399 (w, breit), 3026 (w), 2980 (w), 2932 (w), 2852 (w), 1655 (w), 1599 (w), 1578 (w), 1492 (w), 1449 (w), 1356 (m), 1233 (w), 1166 (m), 1116 (m), 1074 (s), 1041 (m), 1016 (w) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₁₅H₁₈O₂⁺: 230.1307, gef.: 230.1303.

4-(Cinnamyloxy)-1,1-diphenylbut-2-in-1-ol 149

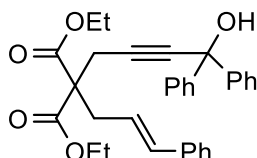


Nach **AAV-5** wurde **106** (0.86 g, 5.0 mmol) in THF (50 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 3.1 mL, 5.0 mmol) und Benzophenon (1.05 g, 5.8 mmol) in THF (5 mL) versetzt und **149** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 1.55 g (4.38 mmol, 88%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.52 – 7.53 (m, 4H), 7.15 – 7.29 (m, 11H), 6.52 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 6.19 (dt, *J* = 6.2, 15.9 Hz, 1H), 4.26 (s, 2H), 4.17 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H), 2.85 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 144.9, 136.6, 133.7, 128.7, 128.4, 128.0, 127.9, 126.7, 126.1, 125.2, 89.3, 83.5, 74.5, 70.5, 57.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3388 (w, breit), 3058 (w), 3026 (w), 2850 (w), 1598 (w), 1490 (w), 1448 (m), 1353 (w), 1202 (w), 1179 (w),

1107 (w), 1074 (w), 1031 (w), 1011 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Na}^+$: 377.1512, gef.: 377.1498.

Diethyl-2-cinnamyl-2-(4-hydroxy-4,4-diphenylbut-2-in-1-yl)malonat **150**



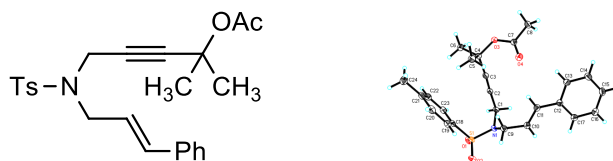
Nach **AAV-5** wurde **104** (1.26 g, 4.00 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 2.53 mL, 4.00 mmol) und Benzophenon (0.84 g, 4.6 mmol) versetzt und **150** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 1.82 g (3.66 mmol, 92%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.24 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.56 – 7.59 (m, 4H), 7.29 – 7.33 (m, 4H), 7.18 – 7.27 (m, 7H), 6.41 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 6.01 (dt, $J = 7.7, 15.5$ Hz, 1H), 4.19 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 2.95 – 2.97 (m, 4H), 2.91 (s, 1H), 1.22 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 170.0, 145.2, 137.0, 134.7, 128.6, 128.3, 127.7, 127.6, 126.4, 126.1, 123.3, 86.5, 82.8, 74.5, 61.9, 57.3, 36.3, 23.5, 14.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3478 (w, breit), 3059 (w), 3027 (w), 2981 (w), 2935 (w), 1722 (s), 1598 (w), 1491 (w), 1449 (m), 1367 (w), 1291 (m), 1274 (m), 1187 (s), 1095 (m), 1065 (m), 1032 (m), 1015 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Na}^+$: 519.2142, gef.: 519.2133.

9.1.2.5 Darstellung von Eninestern

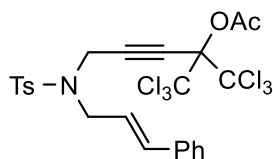
Allgemeine Arbeitsvorschrift 6 (AAV-6)

Analog zu Lit.:^[94] Zu einer Lösung des Alkohols (3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) wurden DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol), das Säureanhydrid (9.0 mmol) und NEt_3 (0.62 mL, 4.5 mmol) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (10 mL) wurde die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und der Eninester nach Säulenchromatographie an SiO_2 isoliert.

(E)-5-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-2-methylpent-3-in-2-ylacetat 58


Nach **AAV-6** wurde **107** (4.0 g, 10.4 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) gelöst, mit DMAP (63.7 mg, 0.52 mmol), Ac₂O (3.0 mL, 31.3 mmol) und NEt₃ (2.2 mL, 15.6 mmol) versetzt und **58** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (n-Pentan/Et₂O – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 4.19 g (9.85 mmol, 94%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.42 (n-Pentan/Et₂O – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.74 – 7.78 (m, 2H), 7.21 – 7.37 (m, 7H), 6.64 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.08 (dt, *J* = 6.9, 15.8 Hz, 1H), 4.16 (s, 2H), 4.00 (dd, *J* = 0.8, 6.9 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.41 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 169.2, 143.5, 136.5, 136.4, 135.2, 129.7, 128.7, 128.1, 127.9, 126.7, 123.0, 87.1, 77.0, 71.5, 48.6, 36.4, 28.8, 22.0, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in Substanz) ν 3016 (w), 2986 (w), 2937 (w), 2858 (w), 1730 (s), 1656 (w), 1596 (w), 1493 (w), 1448 (w), 1368 (w), 1347 (m), 1328 (m), 1262 (m), 1243 (s), 1163 (s), 1115 (m), 1089 (m), 1036 (w), 1016 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₄H₂₇NO₄SNa⁺: 448.1553, gef.: 448.1555.

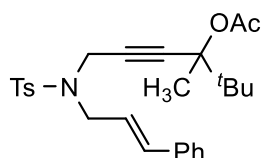
1,1,1-Trichloro-5-((N-cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-2-(trichloromethyl)pent-3-in-2-ylacetat 151


Nach **AAV-6** wurde **108** (0.59 g, 1.00 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst, mit DMAP (6.1 mg, 0.05 mmol), Ac₂O (0.28 mL, 3.00 mmol) und NEt₃ (0.21 mL, 1.50 mmol) versetzt und **151** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.57 g (0.90 mmol, 90%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.80 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.68 – 7.70 (m, 2H), 7.16 – 7.27 (m, 7H), 6.60 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.03 (dt, *J* = 7.1, 15.6 Hz, 1H), 4.35 (s, 2H), 4.04 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.16 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 165.4, 143.5, 136.8, 136.2, 135.7, 130.0, 128.7, 128.2, 127.7, 126.7, 122.7, 100.5, 90.7, 86.9, 75.1, 48.6, 36.1, 21.9, 21.7 ppm.

IR (ATR, in CDCl_3) ν 3027 (w), 1791 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1449 (w), 1426 (w), 1350 (m), 1160 (s), 1096 (w), 1038 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Cl}_6\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 651.9215, gef.: 651.9208.

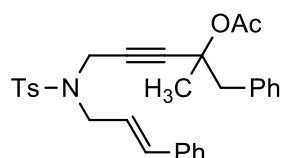
(E)-6-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-2,2,3-trimethylhex-4-in-3-ylacetat 152



Nach **AAV-6** wurde **109** (0.84 g, 2.0 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst, mit DMAP (12.0 mg, 0.10 mmol), Ac_2O (0.56 mL, 5.9 mmol) und NEt_3 (0.51 mL, 2.9 mmol) versetzt und **152** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (n-Pentan/ Et_2O – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 0.49 g (1.04 mmol, 53%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.51 (n-Pentan/ Et_2O – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl_3) δ 7.74 – 7.77 (m, 2H), 7.21 – 7.37 (m, 7H), 6.68 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 6.09 (dt, J = 6.9, 15.7 Hz, 1H), 4.21 (d, J = 1.9 Hz, 2H), 4.07 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 4.05 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 0.91 (s, 9H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl_3) δ 168.9, 143.1, 136.3, 136.3, 134.9, 129.6, 128.5, 127.8, 127.5, 126.5, 122.9, 85.1, 80.1, 78.7, 48.2, 38.5, 36.0, 24.8, 21.8, 21.4, 20.4 ppm. **IR** (ATR, in Substanz) ν 2973 (w), 1737 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1370 (m), 1345 (m), 1325 (w), 1245 (m), 1189 (w), 1160 (s), 1126 (m), 1080 (m), 1020 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 490.2023, gef.: 490.2034.

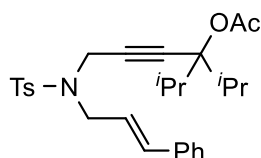
(E)-5-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-2-methyl-1-phenylpent-3-in-2-ylacetat 153



Nach **AAV-6** wurde **110** (1.38 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol), Ac_2O (0.85 mL, 9.0 mmol) und NEt_3 (0.62 mL, 4.5 mmol) versetzt und **153** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/ EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.44 g (2.88 mmol, 96%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.33 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.27 – 7.33 (m, 7H), 7.25 – 7.26 (m, 1H), 7.22 – 7.24 (m, 2H), 7.13 – 7.15 (m, 2H), 6.56 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.05 (dd, *J* = 6.9, 15.7 Hz, 1H), 4.12 – 4.22 (m, 2H), 3.91 – 4.01 (m, 2H), 2.95 (s, 2H), 2.38 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.37 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 169.1, 143.4, 136.4, 136.4, 135.5, 135.2, 130.9, 129.7, 128.7, 128.1, 128.1, 127.9, 127.2, 126.7, 123.0, 85.9, 79.1, 74.4, 48.6, 46.7, 36.3, 26.1, 22.0, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3028 (w), 2925 (w), 1737 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1450 (w), 1421 (w), 1367 (w), 1347 (m), 1234 (m), 1159 (s), 1086 (m), 1061 (w), 1016 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₃₀H₃₁NO₄SNa⁺: 524.1858, gef.: 524.1846.

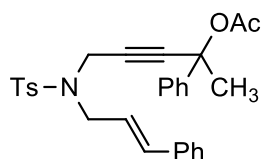
(*E*)-6-(*N*-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-3-^{iso}propyl-2-methylhex-4-in-3-ylacetat
154



Nach **AAV-6** wurde **111** (1.7 g, 3.9 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL) gelöst, mit DMAP (23.2 mg, 0.19 mmol), Ac₂O (1.10 mL, 11.6 mmol) und NEt₃ (0.80 mL, 5.8 mmol) versetzt und **154** nach Säulenchromatographie an SiO₂ ("Pentan/Et₂O – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 0.59 g (1.22 mmol, 32%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.43 ("Pentan/Et₂O – 3/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.74 – 7.77 (m, 2H), 7.21 – 7.36 (m, 7H), 6.68 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.10 (dt, *J* = 6.9, 15.8 Hz, 1H), 4.26 (s, 2H), 4.10 (dd, *J* = 0.8, 6.9 Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.05 (septet, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.98 (s, 3H), 0.87 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 0.86 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 168.8, 143.1, 136.7, 136.4, 135.0, 129.7, 128.6, 127.9, 127.6, 126.6, 123.1, 85.3, 83.0, 81.1, 48.3, 36.2, 34.8, 21.9, 21.5, 18.4, 17.5 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3027 (w), 2972 (w), 2936 (w), 2877 (w), 1742 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1349 (m), 1235 (m), 1161 (s), 1096 (w), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₈H₃₅NO₄SNa⁺: 504.2179, gef.: 504.2184.

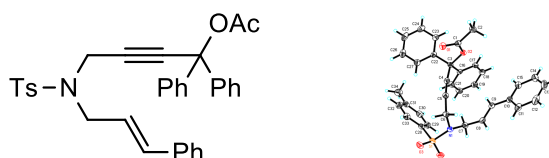
(E)-5-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-2-phenylpent-3-yn-2-ylacetat 155



Nach **AAV-6** wurde **112** (1.20 g, 2.68 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) gelöst, mit DMAP (16.4 mg, 0.13 mmol), Ac₂O (0.76 mL, 8.1 mmol) und NEt₃ (0.56 mL, 4.0 mmol) versetzt und **155** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 1.28 g (2.62 mmol, 98%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.41 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.78 – 7.80 (m, 2H), 7.21 – 7.33 (m, 12H), 6.65 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.10 (dt, *J* = 7.0, 15.7 Hz, 1H), 4.30 (s, 2H), 4.04 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.63 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 168.3, 143.5, 142.2, 136.3, 136.2, 135.3, 129.7, 128.6, 128.3, 128.0, 127.9, 127.8, 126.6, 124.7, 122.7, 85.4, 80.1, 75.2, 48.6, 36.4, 31.7, 21.7, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3028 (w), 2990 (w), 2932 (w), 1745 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1448 (w), 1365 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1292 (w), 1235 (m), 1186 (w), 1160 (s), 1119 (w), 1091 (w), 1060 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₉H₂₉NO₄SNa⁺: 510.1710, gef.: 510.1704.

(E)-4-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-1,1-diphenylbut-2-ynylacetat 156

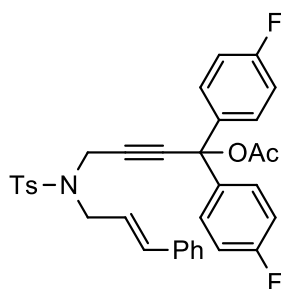


Nach **AAV-6** wurde **113** (0.9 g, 1.8 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst, mit DMAP (10.8 mg, 0.09 mmol), Ac₂O (0.5 mL, 5.3 mmol) und NEt₃ (0.46 mL, 2.7 mmol) versetzt und **156** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (*n*-Pentan/Et₂O – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 0.75 g (1.37 mmol, 79%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.27 (*n*-Pentan/Et₂O – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.74 – 7.76 (m, 2H), 7.18 – 7.30 (m, 17H), 6.53 (dt, *J* = 1.1 Hz, 15.9 Hz, 1H), 6.06 (dt, *J* = 7.0, 15.7 Hz, 1H), 4.33 (s, 2H), 3.96 (dd, *J* = 0.5, 6.9 Hz, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.08 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 167.9, 143.5, 142.2, 136.3, 136.3, 135.4, 129.8, 128.7, 128.3, 128.1, 128.0, 127.8, 126.7, 126.2, 122.7, 85.0, 82.9, 79.1, 48.7, 36.5, 21.9, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3027 (w), 2924 (w), 1752 (m),

1598 (w), 1493 (w), 1450 (w), 1349 (m), 1227 (m), 1163 (s), 1095 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 572.1866, gef.: 572.1874.

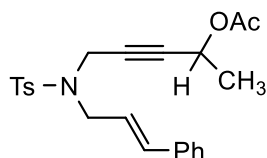
(E)-4-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-1,1-bis(4-fluorophenyl)but-2-in-1-ylacetat 157



Nach **AAV-6** wurde **114** (1.38 g, 2.5 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst, mit DMAP (15.5 mg, 0.13 mmol), Ac_2O (0.72 mL, 7.6 mmol) und NEt_3 (0.53 mL, 3.8 mmol) versetzt und **157** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1 \rightarrow 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.45 g (2.47 mmol, 97%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.33 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.74 – 7.76 (m, 2H), 7.19 – 7.30 (m, 11H), 6.92 – 6.97 (m, 4H), 6.53 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.05 (dt, $J = 7.3, 14.7$ Hz, 1H), 4.32 (s, 2H), 3.97 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.08 (s, 3H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 167.9, 162.3 (d, $J = 248$ Hz), 143.6, 137.9 (d, $J = 4$ Hz), 136.3, 136.2, 135.4, 129.8, 128.7, 128.2, 128.1 (d, $J = 8$ Hz), 127.8, 126.7, 122.7, 115.3 (d, $J = 22$ Hz), 84.4, 83.5, 78.1, 48.8, 36.5, 21.8, 21.7 ppm. **$^{19}\text{F NMR}$** (376 MHz, CDCl_3) δ –113.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3028 (w), 1755 (m), 1602 (w), 1505 (m), 1349 (m), 1223 (s), 1160 (s), 1097 (m), 1016 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{F}_2\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 608.1678, gef.: 608.1659.

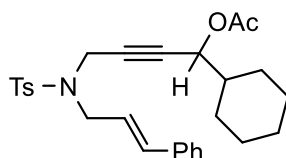
5-((N-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)pent-3-in-2-ylacetat 158



Nach **AAV-6** wurde **115** (1.29 g, 3.5 mmol) in CH_2Cl_2 (3.5 mL) gelöst, mit DMAP (21.4 mg, 0.18 mmol), Ac_2O (0.99 mL, 10.5 mmol) und NEt_3 (0.73 mL, 5.25 mmol) versetzt und **158** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1 \rightarrow 4/1) isoliert.

Ausbeute: 1.35 g (3.29 mmol, 94%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.75 – 7.77 (m, 2H), 7.29 – 7.35 (m, 6H), 7.23 – 7.27 (m, 1H), 6.56 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.07 (dt, *J* = 6.9, 15.8 Hz, 1H), 5.16 (qt, *J* = 1.6, 11.2 Hz, 1H), 4.15 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 3.96 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.24 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 169.7, 143.7, 136.3, 136.2, 135.0, 129.7, 128.7, 128.2, 127.9, 126.7, 123.0, 84.4, 77.6, 60.0, 48.9, 36.3, 21.6, 21.1, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3027 (w), 2988 (w), 2928 (w), 1737 (m), 1597 (w), 1494 (w), 1447 (w), 1346 (m), 1232 (m), 1158 (s), 1092 (m), 1053 (m), 1016 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₃H₂₅NO₄SNa⁺: 434.1396, gef.: 434.1398.

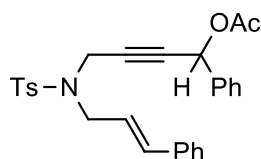
4-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-cyclohexylbut-2-in-1-ylacetat **159**



Nach **AAV-6** wurde **116** (1.09 g, 2.5 mmol) in CH₂Cl₂ (2.5 mL) gelöst, mit DMAP (15.3 mg, 0.13 mmol), Ac₂O (0.71 mL, 7.5 mmol) und NEt₃ (0.52 mL, 3.75 mmol) versetzt und **159** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 1.20 g (2.50 mmol, quant.) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.75 (m, 2H), 7.26 – 7.33 (m, 6H), 7.20 – 7.24 (m, 1H), 6.56 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.06 (dt, *J* = 6.9, 15.7 Hz, 1H), 4.97 (dt, *J* = 1.5, 6.1 Hz, 1H), 4.17 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H), 3.97 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.58 – 1.72 (m, 5H), 1.39 – 1.48 (m, 1H), 1.05 – 1.26 (m, 3H), 0.84 – 0.98 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 169.9, 143.3, 136.0, 136.0, 134.8, 129.5, 128.5, 127.9, 127.6, 126.4, 122.8, 82.3, 78.6, 67.8, 48.6, 41.3, 36.1, 28.3, 28.0, 26.0, 25.5, 25.5, 21.4, 20.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3027 (w), 2928 (w), 2853 (w), 1738 (m), 1597 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1348 (m), 1229 (s), 1160 (s), 1093 (m), 1067 (w), 1017 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₈H₃₃NO₄SNa⁺: 502.2023, gef.: 502.2111.

(E)-4-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat 160



Nach **AAV-6** wurde **117** (1.73 g, 4.0 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL) gelöst, mit DMAP (24.4 mg, 0.2 mmol), Ac₂O (1.1 mL, 12.0 mmol) und NEt₃ (0.83 mL, 6.0 mmol) versetzt und **160** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

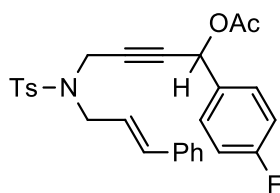
Ausbeute: 1.85 g (3.90 mmol, 98%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.33 (Petrolether/EtOAc – 5/1).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.33 – 7.38 (m, 3H), 7.23 – 7.30 (m, 7H), 7.18 – 7.20 (m, 2H), 6.50 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.18 (s, 1H), 6.07 (dt, *J* = 6.9, 15.7 Hz, 1H), 4.17 – 4.29 (m, 2H), 3.89 – 4.00 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.06 (s, 3H) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.7, 143.7, 136.6, 136.2, 135.9, 135.2, 129.7, 129.2, 128.8, 128.7, 128.2, 127.9, 127.7, 126.7, 122.8, 82.6, 80.2, 65.4, 49.0, 36.4, 21.7, 21.1 ppm.

IR (ATR, in CDCl₃) ν 3031 (w), 2922 (w), 1737 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1450 (w), 1368 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1223 (s), 1184 (w), 1159 (s), 1120 (w), 1092 (w), 1074 (w), 1055 (w), 1016 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₈H₂₇NO₄SNa⁺: 469.1553, gef.: 469.1545.

(E)-4-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-1-(4-fluorophenyl)but-2-in-1-ylacetat 161



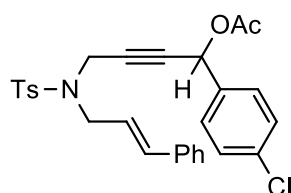
Nach **AAV-6** wurde **118** (1.35 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol), Ac₂O (0.85 mL, 9.0 mmol) und NEt₃ (0.62 mL, 4.5 mmol) versetzt und **161** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.38 g (2.80 mmol, 93%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 5/1).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.22 – 7.30 (m, 7H), 7.19 – 7.21 (m, 2H), 6.99 – 7.03 (m, 2H), 6.51 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.18 (s, 1H), 6.06 (dt, *J* = 6.9, 15.8 Hz, 1H), 4.17 – 4.28 (m, 2H), 3.91 – 4.01 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.04 (s, 3H) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.5, 163.0 (d, $J = 248.6$ Hz), 143.6, 136.1, 136.0, 135.0, 132.5 (d, $J = 3.1$ Hz), 129.6 (d, $J = 8.2$ Hz), 129.6, 128.7, 128.1, 127.8, 126.6, 122.8, 115.6, 82.2, 80.5, 64.6, 49.0, 36.4, 21.5, 21.0 ppm. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -112.1 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3029 (w), 1738 (m), 1605 (w), 1510 (m), 1448 (w), 1369 (w), 1348 (m), 1222 (s), 1159 (s), 1094 (m), 1055 (w), 1015 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{NO}_4\text{SFNa}^+$: 514.1459, gef.: 514.1463.

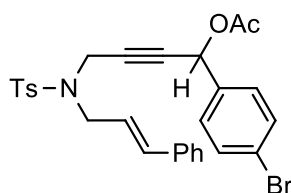
(E)-4-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-1-(4-chlorophenyl)but-2-in-1-ylacetat
162



Nach **AAV-6** wurde **119** (1.17 g, 2.5 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst, mit DMAP (15.3 mg, 0.13 mmol), Ac_2O (0.71 mL, 7.5 mmol) und NEt_3 (0.52 mL, 3.8 mmol) versetzt und **162** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.27 g (2.50 mmol, quant.) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 5/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.25 – 7.29 (m, 6H), 7.17 – 7.24 (m, 5H), 6.50 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.17 (s, 1H), 6.04 (dt, $J = 6.9, 15.7$ Hz, 1H), 4.16 – 4.26 (m, 2H), 3.90 – 4.00 (m, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.02 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.2, 143.5, 135.9, 135.8, 135.0, 134.9, 134.7, 129.4, 128.9, 128.7, 128.5, 128.0, 127.6, 126.4, 122.6, 81.9, 80.5, 64.4, 48.9, 36.3, 21.4, 20.8 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3029 (w), 1740 (m), 1598 (w), 1492 (w), 1448 (w), 1369 (w), 1348 (m), 1223 (s), 1160 (s), 1091 (m), 1056 (w), 1015 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{NO}_4\text{SClNa}^+$: 530.1163, gef.: 530.1167.

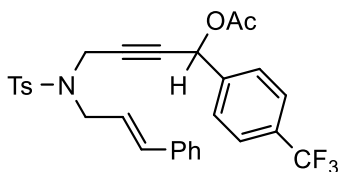
(E)-4-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-1-(4-bromophenyl)but-2-in-1-ylacetat
163



Nach **AAV-6** wurde **120** (1.53 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol), Ac₂O (0.85 mL, 9.0 mmol) und NEt₃ (0.62 mL, 4.5 mmol) versetzt und **163** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.71 g (2.50 mmol, quant.) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.30 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.42 – 7.46 (m, 2H), 7.26 – 7.31 (m, 4H), 7.21 – 7.25 (m, 1H), 7.18 – 7.20 (m, 2H), 7.13 – 7.16 (m, 2H), 6.50 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.15 (s, 1H), 6.05 (dt, *J* = 6.9, 15.7 Hz, 1H), 4.16 – 4.27 (m, 2H), 3.90 – 4.00 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.04 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 169.3, 143.6, 136.0, 135.9, 135.5, 135.0, 131.7, 129.5, 129.2, 128.6, 128.1, 127.7, 126.5, 123.1, 122.7, 81.8, 80.1, 64.5, 49.0, 36.3, 21.5, 20.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3029 (w), 1739 (m), 1596 (w), 1487 (w), 1448 (w), 1407 (w), 1368 (w), 1348 (m), 1306 (w), 1222 (s), 1159 (s), 1093 (m), 1071 (m), 1011 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₈H₂₆NO₄SBrNa⁺: 574.0658, gef.: 574.0665.

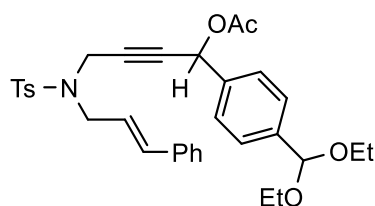
4-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)but-2-in-1-ylacetat **164**



Nach **AAV-6** wurde **121** (1.50 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (3.0 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol), Ac₂O (0.85 mL, 9.0 mmol) und NEt₃ (0.62 mL, 4.5 mmol) versetzt und **164** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 6/1) isoliert.

Ausbeute: 1.53 g (2.82 mmol, 94%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 6/1). **¹H NMR** (700 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.74 (m, 2H), 7.58 – 7.59 (m, 2H), 7.40 – 7.41 (m, 2H), 7.27 – 7.30 (m, 4H), 7.23 – 7.25 (m, 1H), 7.20 – 7.21 (m, 2H), 6.50 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.25 (s, 1H), 6.06 (dt, *J* = 6.8, 15.8 Hz, 1H), 4.20 – 4.26 (m, 2H), 3.93 – 3.99 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.07 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (176 MHz, CDCl₃) δ 169.4, 143.7, 140.4, 136.1, 136.0, 135.1, 131.1 (q, *J* = 32.6 Hz), 129.6, 128.7, 128.2, 127.9, 127.8, 126.6, 125.7 (q, *J* = 3.7 Hz), 123.9 (q, *J* = 272.3 Hz), 122.8, 81.6, 81.1, 64.5, 49.1, 36.4, 21.5, 20.9 ppm. **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃) δ –62.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3029 (w), 1742 (m), 1620 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1369 (w), 1348 (m), 1323 (s), 1222 (m), 1159 (s), 1124 (s), 1108 (m), 1067 (m), 1016 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₉H₂₆F₃NO₄SNa⁺: 564.1427, gef.: 564.1435.

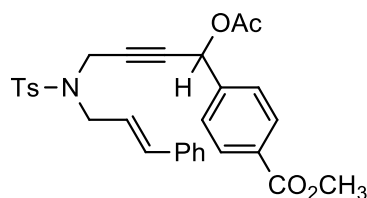
4-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-(diethoxymethyl)phenyl)but-2-in-1-ylacetat **165**



Nach **AAV-6** wurde **122** (1.86 g, 3.48 mmol) in CH₂Cl₂ (3.5 mL) gelöst, mit DMAP (21.3 mg, 0.17 mmol), Ac₂O (0.99 mL, 10.44 mmol) und NEt₃ (0.72 mL, 5.22 mmol) versetzt und **165** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 1.78 g (3.10 mmol, 89%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.36 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.45 – 7.47 (m, 2H), 7.27 – 7.30 (m, 6H), 7.20 – 7.26 (m, 3H), 6.50 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.20 (s, 1H), 6.06 (dt, *J* = 6.9, 15.6 Hz, 1H), 5.50 (s, 1H), 4.17 – 4.28 (m, 2H), 3.89 – 4.00 (m, 2H), 3.50 – 3.66 (m, 4H), 2.36 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.24 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 169.5, 143.6, 140.2, 136.5, 136.1, 135.9, 135.1, 129.6, 128.6, 128.1, 127.8, 127.4, 127.0, 126.6, 122.8, 101.2, 82.5, 80.2, 65.0, 61.2, 48.9, 36.4, 21.5, 21.0, 15.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3028 (w), 2975 (w), 2882 (w), 1738 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1446 (w), 1348 (m), 1223 (s), 1160 (s), 1092 (s), 1051 (s), 1015 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₃₃H₃₇NO₆SNa⁺: 598.2234, gef.: 598.2232.

(*E*)-Methyl-4-(1-acetoxy-4-(*N*-cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)but-2-in-1-yl)benzoat **166**

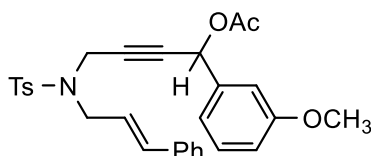


Nach **AAV-6** wurde **123** (0.98 g, 2.0 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst, mit DMAP (12.2 mg, 0.1 mmol), Ac₂O (0.57 mL, 6.0 mmol) und NEt₃ (0.42 mL, 3.0 mmol) versetzt und **166** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 0.93 g (1.75 mmol, 88%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.38 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 8.00 – 8.02 (m, 2H), 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.33 – 7.35 (m, 2H),

7.26 – 7.29 (m, 4H), 7.23 – 7.25 (m, 1H), 7.19 – 7.21 (m, 2H), 6.49 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.23 (s, 1H), 6.06 (dt, $J = 6.9, 15.7$ Hz, 1H), 4.18 – 4.28 (m, 2H), 3.92 – 3.96 (m, 5H), 2.34 (s, 3H), 2.07 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.3, 166.4, 143.6, 141.2, 136.0, 135.9, 135.0, 130.6, 129.9, 129.6, 128.6, 128.1, 127.7, 127.3, 126.5, 122.7, 81.8, 80.8, 64.6, 52.3, 49.0, 36.3, 21.5, 20.8 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 2953 (w), 1720 (s), 1613 (w), 1598 (w), 1579 (w), 1495 (w), 1436 (w), 1369 (w), 1348 (w), 1307 (w), 1279 (s), 1222 (s), 1160 (s), 1101 (m), 1017 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{NO}_6\text{SNa}^+$: 554.1608, gef.: 554.1598.

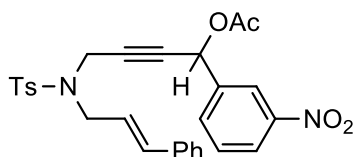
(E)-4-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-1-(3-methoxyphenyl)but-2-in-1-ylacetat 167



Nach **AAV-6** wurde **124** (1.38 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol), Ac_2O (0.85 mL, 9.0 mmol) und NEt_3 (0.62 mL, 4.5 mmol) versetzt und **167** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 1.42 g (2.82 mmol, 94%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 4/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.26 – 7.30 (m, 4H), 7.21 – 7.26 (m, 2H), 7.17 – 7.19 (m, 2H), 6.86 – 6.90 (m, 3H), 6.50 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.15 (s, 1H), 6.05 (dt, $J = 6.7, 15.8$ Hz, 1H), 4.16 – 4.26 (m, 2H), 3.89 – 4.00 (m, 2H), 3.78 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.04 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.4, 159.7, 143.6, 137.9, 136.1, 135.8, 135.0, 129.7, 129.5, 128.6, 128.0, 127.7, 126.5, 122.7, 119.7, 114.2, 113.3, 82.4, 80.0, 65.1, 55.2, 48.8, 36.3, 21.5, 20.9 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 2939 (w), 1738 (m), 1600 (m), 1491 (m), 1437 (w), 1368 (w), 1347 (m), 1286 (m), 1223 (s), 1159 (s), 1092 (m), 1047 (m), 1016 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{SNa}^+$: 526.1659, gef.: 526.1541.

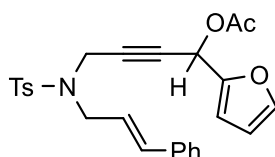
(E)-4-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-1-(3-nitrophenyl)but-2-in-1-ylacetat
168



Nach **AAV-6** wurde **125** (2.21 g, 4.6 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) gelöst, mit DMAP (28.3 mg, 0.23 mmol), Ac_2O (1.32 mL, 13.9 mmol) und NEt_3 (0.96 mL, 7.0 mmol) versetzt und **168** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 2.40 g (4.60 mmol, quant.) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 8.18 – 8.21 (m, 1H), 8.16 – 8.18 (m, 1H), 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.63 – 7.64 (m, 1H), 7.50 – 7.54 (m, 1H), 7.28 – 7.31 (m, 4H), 7.24 – 7.27 (m, 1H), 7.21 – 7.22 (m, 2H), 6.54 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.27 (s, 1H), 6.07 (dt, $J = 6.8, 15.8$ Hz, 1H), 4.23 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 3.99 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.09 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 169.2, 148.2, 143.6, 138.5, 136.0, 135.8, 134.9, 133.4, 129.7, 129.5, 128.6, 128.1, 127.7, 126.5, 123.8, 122.7, 122.3, 81.5, 81.1, 64.0, 49.1, 36.3, 21.4, 20.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3028 (w), 1743 (m), 1598 (w), 1531 (m), 1495 (w), 1447 (w), 1348 (s), 1306 (w), 1219 (s), 1159 (s), 1092 (m), 1054 (w), 1017 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6\text{SNa}^+$: 541.1404, gef.: 541.1424.

4-((N-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(furan-2-yl)but-2-in-1-ylacetat 169

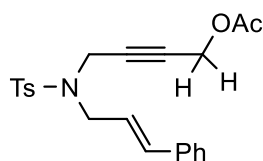


Nach **AAV-6** wurde **126** (1.26 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3.0 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol), Ac_2O (0.85 mL, 9.0 mmol) und NEt_3 (0.62 mL, 4.5 mmol) versetzt und **169** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.28 g (2.93 mmol, 93%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.39 (d, $J = 0.9$ Hz, 1H), 7.27 – 7.33 (m, 4H), 7.21 – 7.26 (m, 3H), 6.57 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.34 (dd, $J = 1.8, 3.1$ Hz, 1H), 6.29 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 6.23 (s, 1H), 6.08 (dt, $J = 6.9, 15.7$ Hz, 1H), 4.21 (s, 2H), 3.98 (d, $J = 6.8$ Hz,

2H), 2.36 (s, 3H), 2.04 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.4, 148.9, 143.7, 143.6, 136.1, 135.8, 135.2, 129.6, 128.6, 128.1, 127.8, 126.6, 122.8, 110.6, 110.2, 80.0, 79.5, 58.2, 48.9, 36.3, 21.5, 20.8 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3029 (w), 1738 (w), 1598 (w), 1496 (w), 1447 (w), 1347 (w), 1222 (m), 1160 (m), 1092 (w), 1010 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{SNa}^+$: 486.1346, gef.: 486.1333.

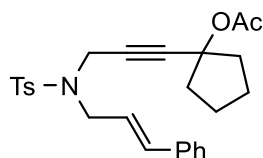
4-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat **170**



Nach **AAV-6** wurde **127** (1.24 g, 3.5 mmol) in CH_2Cl_2 (3.5 mL) gelöst, mit DMAP (21.4 mg, 0.18 mmol), Ac_2O (0.99 mL, 10.5 mmol) und NEt_3 (0.73 mL, 5.25 mmol) versetzt und **170** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1 \rightarrow 4/1) isoliert.

Ausbeute: 1.39 g (3.50 mmol, quant.) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 4/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.75 – 7.77 (m, 2H), 7.29 – 7.35 (m, 6H), 7.23 – 7.27 (m, 1H), 6.56 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 6.07 (dt, J = 6.8, 15.8 Hz, 1H), 4.41 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 4.15 (t, J = 1.7 Hz, 2H), 3.96 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 2.06 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 170.1, 143.7, 136.2, 136.0, 135.0, 129.6, 128.7, 128.2, 127.9, 126.6, 123.0, 79.8, 79.7, 51.9, 48.9, 36.3, 21.6, 20.8 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3028 (w), 1739 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1447 (w), 1346 (m), 1221 (m), 1158 (s), 1092 (m), 1024 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 420.1240, gef.: 420.1249.

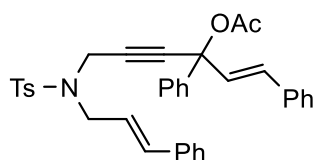
1-(3-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)prop-1-in-1-yl)cyclopentylacetat **171**



Nach **AAV-6** wurde **128** (0.81 g, 1.97 mmol) in CH_2Cl_2 (2.0 mL) gelöst, mit DMAP (12.0 mg, 0.10 mmol), Ac_2O (0.56 mL, 5.90 mmol) und NEt_3 (0.51 mL, 2.95 mmol) versetzt und **171** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Pentan/Et₂O – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 0.76 g (1.67 mmol, 85%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.40 ("Pentan/Et₂O – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.74 – 7.77 (m, 2H), 7.22 – 7.37 (m, 7H), 6.63 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.08 (dt, *J* = 6.9, 15.7 Hz, 1H), 4.17 (s, 2H), 4.00 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.00 – 2.06 (m, 2H), 1.97 (s, 3H), 1.54 – 1.81 (m, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 169.4, 143.4, 136.4, 136.3, 135.2, 129.7, 128.7, 128.1, 127.9, 126.7, 123.0, 86.7, 80.1, 77.4, 48.6, 40.2, 36.4, 23.4, 21.8, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3027 (w), 2957 (w), 2874 (w), 1737 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1448 (w), 1366 (w), 1347 (m), 1330 (w), 1240 (m), 1159 (s), 1092 (m), 1054 (w), 1016 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₆H₂₉NO₄SNa⁺: 474.1710, gef.: 474.1723.

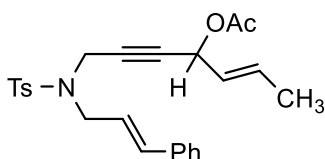
**(*E*)-6-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1,3-diphenylhex-1-en-4-in-3-ylacetat
172**



Nach **AAV-6** wurde **129** (2.43 g, 4.56 mmol) in CH₂Cl₂ (4.5 mL) gelöst, mit DMAP (27.9 mg, 0.23 mmol), Ac₂O (1.29 mL, 13.68 mmol) und NEt₃ (0.95 mL, 6.84 mmol) versetzt und **172** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 7/1 → 5/1) isoliert.

Ausbeute: 2.43 g (4.22 mmol, 93%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.23 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.74 (m, 2H), 7.22 – 7.36 (m, 15H), 7.01 – 7.04 (m, 2H), 6.74 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 6.64 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.44 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 6.13 (dt, *J* = 7.9, 13.7 Hz, 1H), 4.40 – 4.53 (m, 2H), 4.07 – 4.10 (m, 2H), 2.15 (s, 3H), 2.12 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 169.7, 143.6, 139.2, 136.6, 136.3, 136.1, 135.2, 134.5, 129.7, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.1, 127.8, 126.7, 126.6, 126.3, 125.1, 123.1, 90.4, 82.0, 74.6, 49.0, 36.9, 21.5, 21.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3057 (w), 3030 (w), 1736 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1448 (w), 1348 (m), 1228 (s), 1160 (s), 1093 (w), 1019 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₃₆H₃₃NO₄SNa⁺: 598.2023, gef.: 598.2012.

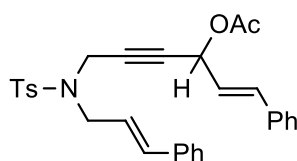
(E)-7-((N-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)hept-2-en-5-in-4-ylacetat 173



Nach **AAV-6** wurde **130** (1.38 g, 3.5 mmol) in CH₂Cl₂ (3.5 mL) gelöst, mit DMAP (21.4 mg, 0.18 mmol), Ac₂O (0.99 mL, 10.5 mmol) und NEt₃ (0.73 mL, 5.25 mmol) versetzt und **173** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.28 g (2.93 mmol, 84%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.36 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.74 – 7.76 (m, 2H), 7.28 – 7.33 (m, 6H), 7.22 – 7.25 (m, 1H), 6.56 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.07 (dt, *J* = 6.9, 15.6 Hz, 1H), 5.76 (dq, *J* = 7.1, 13.5 Hz, 1H), 5.75 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 5.35 (ddd, *J* = 1.5, 6.5, 15.2 Hz, 1H), 4.18 (s, 2H), 3.96 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.69 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 169.4, 143.5, 136.1, 136.0, 134.9, 131.5, 129.5, 128.6, 128.0, 127.8, 126.5, 125.7, 122.8, 82.0, 79.4, 63.9, 48.8, 36.3, 21.5, 21.0, 17.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3029 (w), 2919 (w), 1736 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1447 (w), 1348 (m), 1227 (m), 1160 (s), 1093 (m), 1015 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₅H₂₇NO₄SN⁺: 460.1553, gef.: 460.1542.

(E)-6-((N-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylhex-1-en-4-in-3-ylacetat 174

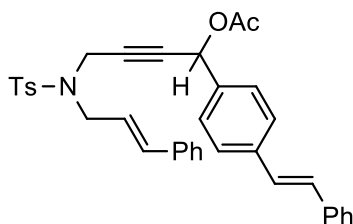


Nach **AAV-6** wurde **131** (1.60 g, 3.5 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL) gelöst, mit DMAP (21.4 mg, 0.18 mmol), Ac₂O (0.99 mL, 10.5 mmol) und NEt₃ (0.73 mL, 5.3 mmol) versetzt und **174** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.53 g (3.1 mmol, 87%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.75 – 7.77 (m, 2H), 7.27 – 7.34 (m, 9H), 7.22 – 7.25 (m, 3H), 6.56 – 6.64 (m, 2H), 5.99 – 6.12 (m, 2H), 5.79 – 5.81 (m, 1H), 4.23 (s, 2H), 3.94 - 4.04 (m, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.06 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 169.5, 143.7, 136.0, 135.8, 135.4, 135.0, 134.5, 129.6, 128.7, 128.6, 128.6, 128.1, 127.8, 126.9, 126.6, 123.2,

122.8, 81.5, 80.1, 63.9, 48.9, 36.4, 21.4, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3028 (w), 1737 (m), 1653 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1347 (m), 1224 (s), 1159 (s), 1092 (m), 1070 (w), 1015 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 522.1710, gef.: 522.1715.

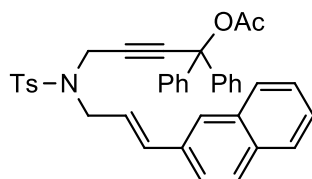
**4-(*N*-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-1-(4-((*E*)-styryl)phenyl)but-2-in-1-ylacetat
175**



Nach **AAV-6** wurde **132** (1.33 g, 2.5 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst, mit DMAP (15.3 mg, 0.13 mmol), Ac_2O (0.71 mL, 7.5 mmol) und NEt_3 (0.52 mL, 3.8 mmol) versetzt und **175** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 1.44 g (2.5 mmol, quant.) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.36 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.51 – 7.53 (m, 2H), 7.46 – 7.48 (m, 2H), 7.34 – 7.38 (m, 2H), 7.27 – 7.29 (m, 7H), 7.21 – 7.25 (m, 1H), 7.16 – 7.19 (m, 2H), 7.11 – 7.12 (m, 2H), 6.51 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.19 (s, 1H), 6.06 (dt, $J = 6.9, 15.7$ Hz, 1H), 4.17 – 4.28 (m, 2H), 3.91 – 4.01 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.05 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 169.5, 143.6, 138.2, 137.0, 136.1, 135.9, 135.6, 135.1, 129.9, 129.6, 128.8, 128.7, 128.1, 128.0, 127.8, 127.7, 126.7, 126.7, 126.6, 122.8, 82.4, 80.3, 65.1, 49.0, 36.4, 21.6, 21.0 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3028 (w), 1736 (m), 1598 (w), 1578 (w), 1510 (w), 1494 (w), 1448 (w), 1368 (w), 1347 (m), 1306 (w), 1223 (s), 1182 (w), 1159 (s), 1092 (m), 1071 (w), 1055 (w), 1015 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 598.2023, gef.: 598.2042.

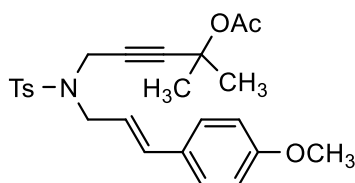
(*E*)-4-(4-Methyl-*N*-(3-(naphthalen-2-yl)allyl)phenylsulfonamido)-1,1-diphenylbut-2-in-1-ylacetat 176



Nach **AAV-6** wurde **133** (1.74 g, 1.7 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst, mit DMAP (10.6 mg, 0.09 mmol), Ac₂O (0.49 mL, 5.2 mmol) und NEt₃ (0.36 mL, 2.6 mmol) versetzt und **176** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.90 g (1.50 mmol, 86%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.75 – 7.80 (m, 5H), 7.63 (s, 1H), 7.42 – 7.52 (m, 3H), 7.20 – 7.27 (m, 12H), 6.72 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.19 (dt, *J* = 7.4, 14.8 Hz, 1H), 4.37 (s, 2H), 4.03 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.10 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 168.0, 143.5, 142.2, 136.2, 135.6, 133.8, 133.5, 133.2, 129.8, 128.3, 128.1, 128.1, 127.8, 127.8, 127.0, 126.4, 126.2, 123.6, 123.0, 85.0, 82.8, 79.1, 48.8, 36.6, 21.9, 21.7 ppm. 2 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3059 (w), 1749 (m), 1597 (w), 1492 (w), 1450 (w), 1347 (m), 1225 (m), 1160 (s), 1094 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₃₈H₃₃NO₄SNa⁺: 622.2023, gef.: 622.2001.

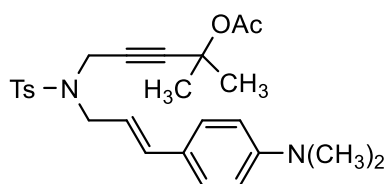
(E)-5-((N-(3-(4-Methoxyphenyl)allyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-2-methylpent-3-yn-2-ylacetat 177



Nach **AAV-6** wurde **134** (1.55 g, 3.75 mmol) in CH₂Cl₂ (3.75 mL) gelöst, mit DMAP (22.8 mg, 0.19 mmol), Ac₂O (1.06 mL, 11.24 mmol) und NEt₃ (0.78 mL, 5.62 mmol) versetzt und **177** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (n-Pentan/Et₂O – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 1.58 g (3.46 mmol, 92%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.23 (n-Pentan/Et₂O – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.74 – 7.77 (m, 2H), 7.27 – 7.32 (m, 4H), 6.83 – 6.85 (m, 2H), 6.58 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 5.93 (dt, *J* = 7.1, 15.6 Hz, 1H), 4.15 (s, 2H), 3.97 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.40 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 169.1, 159.6, 143.4, 136.4, 134.7, 129.6, 129.3, 127.9, 127.9, 120.6, 114.1, 87.0, 77.0, 71.5, 55.4, 48.7, 36.2, 28.8, 22.0, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3022 (w), 2987 (w), 2936 (w), 2837 (w), 1737 (m), 1607 (w), 1510 (m), 1442 (w), 1346 (m), 1242 (s), 1159 (s), 1133 (s), 1093 (m), 1016 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₅H₂₉NO₅SNa⁺: 478.1659, gef.: 478.1660.

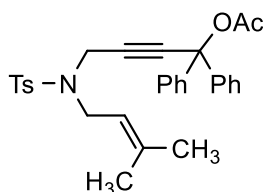
(E)-5-((N-(3-(4-(Dimethylamino)phenyl)allyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-2-methylpent-3-yn-2-ylacetat 178



Nach **AAV-6** wurde **135** (0.80 g, 1.88 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst, mit DMAP (11.5 mg, 0.09 mmol), Ac₂O (0.53 mL, 5.63 mmol) und NEt₃ (0.39 mL, 2.81 mmol) versetzt und **178** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 0.63 g (1.35 mmol, 72%) als farbloses Öl, welches auf SiO₂ gelb ist. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.74 – 7.76 (m, 2H), 7.28 – 7.31 (m, 2H), 7.22 – 7.25 (m, 2H), 6.63 – 6.66 (m, 2H), 6.54 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 5.84 (dt, *J* = 7.2, 15.5 Hz, 1H), 4.15 (s, 2H), 3.96 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.94 (s, 6H), 2.41 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.40 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 169.0, 150.3, 143.2, 136.3, 135.4, 129.5, 127.8, 127.6, 124.7, 117.9, 112.3, 86.8, 76.9, 71.4, 48.8, 40.4, 36.0, 28.7, 21.9, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3016 (w), 2987 (w), 2922 (w), 2865 (w), 1738 (m), 1608 (m), 1522 (m), 1445 (w), 1345 (m), 1243 (m), 1159 (s), 1134 (s), 1093 (m), 1063 (w), 1039 (w), 1016 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₆H₃₂N₂O₄SNa⁺: 491.1975, gef.: 491.1967.

4-(4-Methyl-N-(3-methylbut-2-enyl)phenylsulfonamido)-1,1-diphenylbut-2-ynylacetat 179

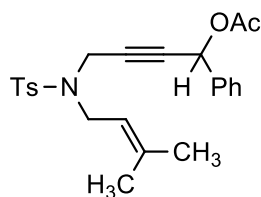


Nach **AAV-6** wurde **136** (1.38 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol), Ac₂O (0.85 mL, 9.0 mmol) und NEt₃ (0.62 mL, 4.5 mmol) versetzt und **179** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.45 g (2.90 mmol, 97%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.70 – 7.73 (m, 2H), 7.25 (s, 10 H), 7.12 – 7.15 (m, 2H), 5.08 – 5.13 (m, 1H), 4.29 (s, 2H), 3.77 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.68 (s,

3H), 1.53 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 167.9, 143.2, 142.2, 139.0, 136.7, 129.7, 128.3, 128.0, 127.7, 126.2, 118.2, 84.2, 83.6, 79.2, 44.1, 36.1, 25.9, 21.8, 21.7, 17.8 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3061 (w), 2972 (w), 2918 (w), 1752 (m), 1598 (w), 1492 (w), 1450 (w), 1345 (m), 1222 (s), 1158 (s), 1093 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 524.1886, gef.: 524.1881.

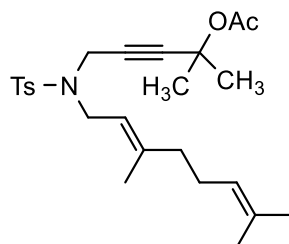
**4-(4-Methyl-N-(3-methylbut-2-en-1-yl)phenylsulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat
180**



Nach **AAV-6** wurde **137** (1.46 g, 3.8 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst, mit DMAP (23.2 mg, 0.19 mmol), Ac_2O (1.1 mL, 11.4 mmol) und NEt_3 (0.79 mL, 5.7 mmol) versetzt und **180** nach Säulenchromatographie an SiO_2 ("Pentan/ Et_2O – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 1.51 g (3.54 mmol, 93%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.26 ("Pentan/ Et_2O – 4/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.69 – 7.71 (m, 2H), 7.30 – 7.35 (m, 3H), 7.23 – 7.27 (m, 2H), 7.16 – 7.18 (m, 2H), 6.16 (t, J = 1.6 Hz, 1H), 5.07 – 5.11 (m, 1H), 4.11 – 4.23 (m, 2H), 3.71 – 3.83 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.70 (s, 3H), 1.57 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.6, 143.4, 139.2, 136.6, 136.0, 129.5, 129.0, 128.7, 127.8, 127.6, 117.9, 82.0, 80.6, 65.3, 44.2, 35.8, 25.9, 21.6, 21.0, 17.8 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 2925 (w), 1739 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1370 (w), 1346 (m), 1226 (m), 1160 (s), 1092 (m), 1069 (w), 1017 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 448.1553, gef.: 448.1554.

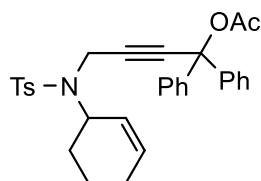
(E)-5-((N-(3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-yl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-2-methylpent-3-in-2-ylacetat 181



Nach **AAV-6** wurde **138** (3.00 g, 7.43 mmol) in CH₂Cl₂ (7.5 mL) gelöst, mit DMAP (45.4 mg, 0.37 mmol), Ac₂O (2.11 mL, 22.30 mmol) und NEt₃ (1.55 mL, 11.15 mmol) versetzt und **181** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 3.14 g (7.04 mmol, 95%) als leicht oranges Öl. **R_f-Wert** 0.49 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.75 (m, 2H), 7.28 – 7.30 (m, 2H), 5.01 – 5.12 (m, 2H), 4.10 (s, 2H), 3.83 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 1.98 – 2.08 (m, 4H), 1.93 (s, 3H), 1.66 (s, 6H), 1.59 (s, 3H), 1.38 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 169.1, 143.2, 142.4, 136.7, 132.0, 129.6, 127.9, 123.9, 118.1, 86.4, 77.5, 71.6, 43.9, 39.8, 35.6, 28.7, 26.3, 25.8, 21.9, 21.6, 17.8, 16.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 2984 (w), 2922 (w), 1742 (m), 1437 (w), 1348 (m), 1261 (m), 1242 (m), 1161 (s), 1136 (m), 1094 (m), 1017 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₅H₃₅NO₄SNa⁺: 468.2179, gef.: 468.2184.

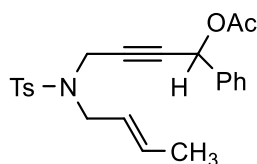
4-((*N*-(Cyclohex-2-en-1-yl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1,1-diphenylbut-2-in-1-ylacetat **182**



Nach **AAV-6** wurde **139** (0.85 g, 1.80 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst, mit DMAP (11.0 mg, 0.09 mmol), Ac₂O (0.51 mL, 5.41 mmol) und NEt₃ (0.38 mL, 2.71 mmol) versetzt und **182** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 7/1 → 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.83 g (1.63 mmol, 90%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.74 – 7.77 (m, 2H), 7.36 – 7.42 (m, 4H), 7.22 – 7.31 (m, 6H), 7.08 – 7.11 (m, 2H), 5.78 – 5.84 (m, 1H), 5.30 – 5.34 (m, 1H), 4.40 – 4.45 (m, 1H), 4.35 (d, *J* = 18.6 Hz, 1H), 4.16 (d, *J* = 18.5 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 1.90 – 1.96 (m, 2H), 1.64 – 1.74 (m, 3H), 1.40 – 1.56 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 168.0, 143.1, 142.3, 138.1, 133.1, 129.7, 128.3, 127.9, 127.5, 127.4, 126.3, 86.7, 82.4, 79.3, 54.8, 33.2, 27.9, 24.5, 21.9, 21.6, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3061 (w), 3028 (w), 2932 (w), 1752 (m), 1598 (w), 1492 (w), 1450 (w), 1333 (m), 1222 (s), 1158 (s), 1095 (m), 1032 (m), 1016 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₃₁H₃₁NO₄SNa⁺: 536.1866, gef.: 536.1863.

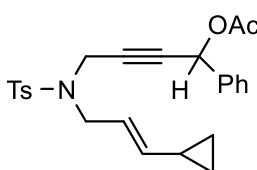
(E)-4-((N-(But-2-en-1-yl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat 183



Nach **AAV-6** wurde **140** (1.33 g, 3.5 mmol) in CH₂Cl₂ (3.5 mL) gelöst, mit DMAP (22.0 mg, 0.18 mmol), Ac₂O (1.202 mL, 10.80 mmol) und NEt₃ (0.75 mL, 5.40 mmol) versetzt und **183** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.57 g (3.82 mmol, 98%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.67 – 7.69 (m, 2H), 7.32 – 7.33 (m, 3H), 7.25 – 7.27 (m, 2H), 7.14 – 7.16 (m, 2H), 6.17 (s, 1H), 5.59 – 5.67 (m, 1H), 5.30 – 5.38 (m, 1H), 4.12 – 4.22 (m, 2H), 3.67 – 3.77 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.64 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 169.3, 143.3, 136.4, 135.9, 131.6, 129.4, 128.9, 128.5, 127.6, 127.4, 124.4, 82.1, 80.2, 65.1, 48.5, 35.8, 21.4, 20.8, 17.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 2919 (w), 1738 (m), 1597 (w), 1495 (w), 1453 (w), 1369 (w), 1347 (m), 1223 (s), 1159 (s), 1091 (m), 1052 (w), 1015 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₃H₂₅NO₄SNa⁺: 434.1396, gef.: 434.1398.

(E)-4-((N-(3-Cyclopropylallyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat 184

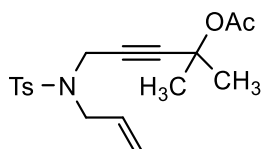


Nach **AAV-6** wurde **141** (1.19 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol), Ac₂O (0.85 mL, 9.0 mmol) und NEt₃ (0.62 mL, 4.5 mmol) versetzt und **184** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.29 g (2.95 mmol, 98%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.33 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.67 – 7.69 (m, 2H), 7.30 – 7.34 (m, 3H), 7.24 – 7.28 (m, 2H), 7.15 – 7.17 (m, 2H), 6.15 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 5.37 (dt, *J* = 7.3, 14.5 Hz, 1H), 5.11 (dd, *J* = 8.9, 15.2 Hz, 1H), 4.12 – 4.23 (m, 2H), 3.65 – 3.76 (m, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.29 – 1.37 (m, 1H), 0.65 – 0.70 (m, 2H), 0.27 – 0.31 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz,

CDCl₃) δ 169.3, 143.3, 140.9, 136.5, 135.8, 129.4, 128.9, 128.5, 127.6, 127.4, 120.2, 82.1, 80.2, 65.1, 48.4, 35.8, 21.4, 20.8, 13.3, 6.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3006 (w), 1738 (m), 1665 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1455 (w), 1347 (m), 1234 (s), 1159 (s), 1092 (m), 1050 (w), 1016 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₅H₂₇NO₄SNa⁺: 460.1553, gef.: 460.1550.

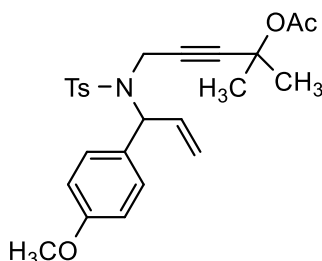
5-((N-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-2-methylpent-3-in-2-ylacetat **62**



Nach **AAV-6** wurde **142** (1.00 g, 3.25 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) gelöst, mit DMAP (19.9 mg, 0.16 mmol), Ac₂O (0.92 mL, 9.76 mmol) und NEt₃ (0.68 mL, 4.88 mmol) versetzt und **62** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 1.10 g (3.14 mmol, 97%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.69 (Petrolether/EtOAc – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.75 (m, 2H), 7.26 – 7.31 (m, 2H), 5.67 – 5.80 (m, 1H), 5.21 – 5.35 (m, 2H), 4.12 (s, 2H), 3.82 – 3.84 (m, 2H), 2.41 (s, 3H), 1.94 (s, 3H), 1.38 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 169.1, 143.4, 136.3, 132.0, 129.6, 127.9, 120.2, 86.9, 76.9, 71.5, 48.9, 36.2, 28.7, 21.9, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 2986 (w), 2925 (w), 2865 (w), 1738 (m), 1598 (w), 1433 (w), 1348 (m), 1330 (m), 1261 (m), 1241 (m), 1160 (s), 1133 (s), 1092 (m), 1016 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₁₈H₂₃NO₄SNa⁺: 372.1240, gef.: 372.1242.

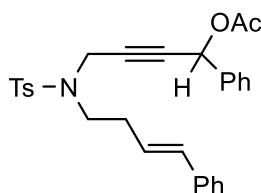
5-((N-(1-(4-Methoxyphenyl)allyl)-4-methylphenyl)sulfonamido)-2-methylpent-3-in-2-ylacetat **185**



Nach **AAV-6** wurde **143** (1.55 g, 3.75 mmol) in CH₂Cl₂ (3.75 mL) gelöst, mit DMAP (22.8 mg, 0.19 mmol), Ac₂O (1.06 mL, 11.24 mmol) und NEt₃ (0.78 mL, 5.62 mmol) versetzt und **185** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Pentan/Et₂O – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 1.59 g (3.50 mmol, 93%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Pentan/Et₂O – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.78 – 7.81 (m, 2H), 7.19 – 7.27 (m, 4H), 6.80 – 6.83 (m, 2H), 6.21 (ddd, *J* = 7.3, 10.1, 17.2 Hz, 1H), 5.53 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 5.20 (dt, *J* = 1.3, 10.2 Hz, 1H), 5.14 (dt, *J* = 1.3, 17.0 Hz, 1H), 4.16 (d, *J* = 18.5 Hz, 1H), 3.86 (d, *J* = 18.6 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.42 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 169.2, 159.4, 143.1, 138.0, 134.7, 130.0, 129.6, 129.3, 128.0, 118.7, 113.9, 85.1, 79.9, 71.7, 63.3, 55.4, 34.0, 28.6, 28.5, 21.9, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3020 (w), 2987 (w), 2936 (w), 2838 (w), 1739 (m), 1609 (w), 1510 (m), 1464 (w), 1426 (w), 1333 (m), 1242 (s), 1159 (s), 1133 (s), 1091 (m), 1032 (m), 1016 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₅H₂₉NO₅SNa⁺: 478.1659, gef.: 478.1675.

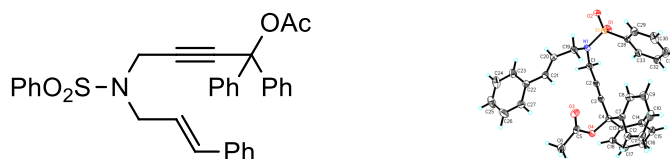
(E)-4-((4-Methyl-N-(4-phenylbut-3-en-1-yl)phenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat 186



Nach **AAV-6** wurde **145** (1.56 g, 3.51 mmol) in CH₂Cl₂ (3.5 mL) gelöst, mit DMAP (21.5 mg, 0.18 mmol), Ac₂O (1.00 mL, 10.53 mmol) und NEt₃ (0.73 mL, 5.27 mmol) versetzt und **186** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 1.63 g (3.33 mmol, 95%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.67 – 7.69 (m, 2H), 7.26 – 7.32 (m, 9H), 7.16 – 7.21 (m, 1H), 7.11 – 7.14 (m, 2H), 6.41 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.21 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H), 6.10 (dt, *J* = 7.0, 15.8 Hz, 1H), 4.20 – 4.31 (m, 2H), 3.28 – 3.35 (m, 2H), 2.47 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.01 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 169.4, 143.4, 137.1, 136.4, 135.8, 132.3, 129.5, 129.0, 128.6, 128.5, 127.6, 127.5, 127.2, 126.1, 126.0, 82.3, 80.2, 65.2, 46.2, 36.9, 31.6, 21.4, 20.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3028 (w), 2925 (w), 1737 (m), 1597 (w), 1494 (w), 1454 (w), 1347 (m), 1224 (m), 1159 (s), 1090 (m), 1016 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₉H₂₉NO₄SNa⁺: 510.1710, gef.: 510.1715.

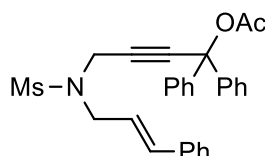
(E)-4-(N-Cinnamylphenylsulfonamido)-1,1-diphenylbut-2-in-1-ylacetat 187



Nach **AAV-6** wurde **146** (1.0 g, 2.0 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst, mit DMAP (12.2 mg, 0.12 mmol), Ac₂O (0.57 mL, 6.0 mmol) und NEt₃ (0.42 mL, 3.0 mmol) versetzt und **187** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (*n*Pentan/Et₂O – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 1.03 g (1.93 mmol, 96%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.31 (*n*Pentan/Et₂O – 2/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.87 – 7.89 (m, 2H), 7.51 – 7.55 (m, 1H), 7.41 – 7.45 (m, 2H), 7.23 – 7.30 (m, 15H), 6.52 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.06 (dt, *J* = 7.0, 15.6 Hz, 1H), 4.35 (s, 2H), 3.98 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.08 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 168.0, 142.2, 139.3, 136.3, 135.5, 132.8, 129.2, 128.7, 128.4, 128.1, 128.1, 127.7, 126.7, 126.2, 122.6, 85.0, 82.8, 79.0, 48.7, 36.5, 22.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3062 (w), 3028 (w), 1750 (m), 1598 (w), 1492 (w), 1448 (w), 1366 (w), 1349 (m), 1329 (w), 1224 (m), 1162 (s), 1133 (w), 1095 (w), 1014 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₃₃H₂₉NO₄SNa⁺: 558.1710, gef.: 558.1735.

(E)-4-(N-Cinnamylmethylsulfonamido)-1,1-diphenylbut-2-in-1-ylacetat 188

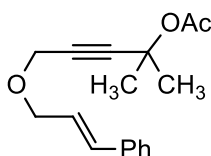


Nach **AAV-6** wurde **147** (1.1 g, 2.6 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) gelöst, mit DMAP (15.6 mg, 0.13 mmol), Ac₂O (0.72 mL, 7.7 mmol) und NEt₃ (0.53 mL, 3.8 mmol) versetzt und **188** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1 → 4/1) isoliert.

Ausbeute: 1.21 g (2.55 mmol, 98%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.46 – 7.48 (m, 4H), 7.25 – 7.38 (m, 11H), 6.64 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.17 (dt, *J* = 7.1, 15.3 Hz, 1H), 4.26 (s, 2H), 4.02 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.79 (s, 3H), 2.17 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 168.4, 142.1, 136.1, 135.3, 128.8, 128.6, 128.3, 126.7, 126.2, 123.0, 85.6, 83.8, 79.2, 49.1, 38.2, 36.5, 21.9 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3060 (w),

3027 (w), 2931 (w), 2256 (w), 1749 (s), 1598 (w), 1493 (w), 1450 (w), 1367 (w), 1342 (s), 1327 (s), 1224 (s), 1200 (m), 1151 (s), 1072 (w), 1015 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 496.1553, gef.: 496.1565.

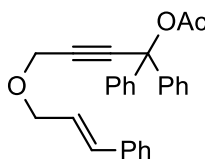
(E)-5-(Cinnamyloxy)-2-methylpent-3-in-2-ylacetat 60



Nach **AAV-6** wurde **148** (0.69 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol), Ac_2O (0.85 mL, 9.0 mmol) und NEt_3 (0.78 mL, 4.5 mmol) versetzt und **60** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (n -Pentan/ Et_2O – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.66 g (1.72 mmol, 86%) als gelbliche Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.34 (n -Pentan/ Et_2O – 5/1). **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ 7.38 – 7.40 (m, 2H), 7.28 – 7.33 (m, 2H), 7.21 – 7.26 (m, 1H), 6.64 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 6.27 (dt, J = 6.2, 15.9 Hz, 1H), 4.21 – 4.23 (m, 4H), 2.02 (s, 3H), 1.67 (s, 6H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) δ 169.5, 136.8, 133.5, 128.7, 127.9, 126.7, 125.4, 87.8, 80.2, 72.0, 70.2, 57.4, 29.1, 22.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3082 (w), 3059 (w), 3026 (w), 2987 (w), 2938 (w), 2849 (w), 1739 (s), 1599 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1364 (m), 1261 (m), 1238 (s), 1194 (w), 1133 (s), 1082 (m), 1044 (m), 1014 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Na}^+$: 295.1305, gef.: 295.1306.

(E)-4-(Cinnamyloxy)-1,1-diphenylbut-2-in-1-ylacetat 189

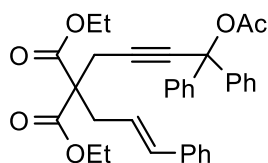


Nach **AAV-6** wurde **149** (1.06 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol), Ac_2O (0.85 mL, 9.0 mmol) und NEt_3 (0.78 mL, 4.5 mmol) versetzt und **189** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/ EtOAc – 10/1 \rightarrow 7/1) isoliert.

Ausbeute: 1.17 g (2.96 mmol, 98%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/ EtOAc – 7/1). **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.54 – 7.57 (m, 4H), 7.26 – 7.42 (m, 11H), 6.64 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 6.30 (dt, J = 6.3, 15.9 Hz, 1H), 4.41 (s, 2H), 4.28 (dd, J = 1.2, 6.3 Hz, 2H),

2.20 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 168.3, 142.5, 136.7, 133.7, 128.7, 128.4, 128.0, 127.9, 126.7, 126.3, 125.2, 86.1, 85.6, 79.3, 70.1, 57.4, 22.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3060 (w), 3026 (w), 2849 (w), 1751 (s), 1598 (w), 1492 (m), 1449 (m), 1365 (m), 1220 (s), 1200 (m), 1129 (m), 1074 (m), 1014 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Na}^+$: 419.1618, gef.: 419.1614.

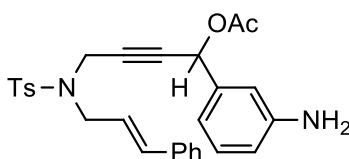
Diethyl-2-(4-acetoxy-4,4-diphenylbut-2-in-1-yl)-2-cinnamylmalonat **190**



Nach **AAV-6** wurde **150** (1.74 g, 3.5 mmol) in CH_2Cl_2 (3.5 mL) gelöst, mit DMAP (21.4 mg, 0.18 mmol), Ac_2O (0.99 mL, 10.5 mmol) und NEt_3 (0.73 mL, 5.25 mmol) versetzt und **190** nach Säulenchromatographie an SiO_2 ("Pentan/Et $_2$ O – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 1.89 g (3.50 mmol, quant.) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.26 ("Pentan/Et $_2$ O – 4/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.48 – 7.51 (m, 4H), 7.30 – 7.34 (m, 4H), 7.18 – 7.28 (m, 7H), 6.40 (d, J = 15.7 Hz, 1H), 5.98 (dt, J = 7.7, 15.5 Hz, 1H), 4.19 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 2.98 (s, 2H), 2.94 (dd, J = 0.9, 7.7 Hz, 2H), 2.15 (s, 3H), 1.22 (t, J = 7.1 Hz, 6H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.9, 168.1, 142.8, 137.2, 134.7, 128.6, 128.3, 127.9, 127.5, 126.4, 126.3, 123.3, 85.3, 82.5, 79.5, 61.8, 57.3, 36.1, 23.6, 22.0, 14.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3060 (w), 3027 (w), 2981 (w), 2935 (w), 1749 (m), 1729 (s), 1598 (w), 1492 (w), 1449 (w), 1366 (w), 1289 (w), 1272 (w), 1221 (s), 1197 (s), 1182 (s), 1139 (w), 1094 (w), 1065 (w), 1031 (w), 1013 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Na}^+$: 561.2248, gef.: 561.2254.

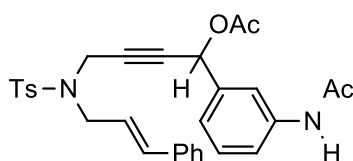
(*E*)-1-(3-Aminophenyl)-4-(*N*-cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)but-2-in-1-ylacetat **191**



Analog zu Lit.^[96] Ein 50 mL Schlenkkolben wurde unter Hochvakuum gründlich ausgeheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zu einer Lösung von **168** (2.41 g, 4.6 mmol) in 1,4-Dioxan (10 mL) KOH (65.1 mg, 1.16 mmol), Zn-Pulver (1.0 g, 15.3 mmol), RuCl₂(PPh₃)₃ (222.4 mg, 0.12 mmol) und H₂O (0.67 mL, 37.1 mmol) zugegeben und 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde durch eine kurze SiO₂-Schicht (Eluent: EtOAc) filtriert, unter vermindertem Druck eingengt und **191** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 0.88 g (1.80 mmol, 39%) als braunes Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 2/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.26 – 7.30 (m, 4H), 7.23 – 7.26 (m, 1H), 7.19 – 7.21 (m, 2H), 7.08 – 7.12 (m, 1H), 6.62 – 6.66 (m, 3H), 6.50 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.10 (s, 1H), 6.05 (dt, *J* = 6.9, 15.9 Hz, 1H), 4.15 – 4.27 (m, 2H), 3.89 – 4.00 (m, 2H), 3.74 (s, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.04 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 169.6, 146.9, 143.7, 137.6, 136.2, 135.8, 135.1, 129.6, 128.7, 128.1, 127.8, 126.6, 122.8, 117.5, 115.6, 114.0, 82.7, 79.9, 65.3, 48.9, 36.4, 21.6, 21.1 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3468 (w, breit), 3380 (w, breit), 3081 (w), 3027 (w), 2979 (w), 2923 (w), 2861 (w), 1736 (m), 1622 (m), 1609 (m), 1598 (m), 1530 (w), 1494 (m), 1463 (w), 1448 (w), 1369 (m), 1345 (m), 1306 (m), 1227 (s), 1160 (s), 1119 (w), 1092 (w), 1017 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₈H₂₈N₂O₄SNa⁺: 511.1662, gef.: 511.1655.

(E)-1-(3-Acetamidophenyl)-4-(N-cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)but-2-in-1-ylacetat 192

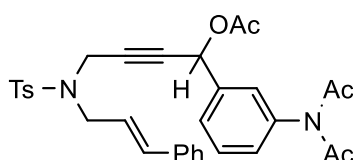


Analog zu **AAV-6** wurde **191** (0.57 g, 1.2 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst, mit DMAP (7.1 mg, 0.06 mmol), Ac₂O (0.33 mL, 3.5 mmol) und NEt₃ (0.24 mL, 1.7 mmol) versetzt und **192** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 2/1 → 1/1) isoliert.

Ausbeute: 0.40 g (0.75 mmol, 65%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 1/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 8.00 (s, 1H), 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.70 (s, 1H), 7.58 – 7.60 (m, 1H), 7.19 – 7.28 (m, 8H), 6.99 – 7.01 (m, 1H), 6.51 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.15 (s, 1H), 6.02 (dt, *J* = 6.9, 15.7 Hz, 1H), 4.14 – 4.25 (m, 2H), 3.91 – 4.00 (m, 2H), 2.35 (s, 3H),

2.15 (s, 3H), 2.03 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.6, 168.8, 143.9, 138.7, 137.3, 136.1, 135.7, 135.1, 129.7, 129.2, 128.6, 128.1, 127.7, 126.6, 123.0, 122.6, 120.3, 118.9, 82.4, 80.4, 65.1, 49.0, 36.4, 24.5, 21.5, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3344 (w, breit), 3150 (w), 3028 (w), 2978 (w), 2925 (w), 2860 (w), 1737 (m), 1672 (m), 1597 (m), 1548 (m), 1490 (m), 1440 (m), 1369 (m), 1345 (m), 1327 (m), 1306 (m), 1222 (s), 1157 (s), 1120 (w), 1091 (m), 1016 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{SNa}^+$: 553.1768, gef.: 553.1754.

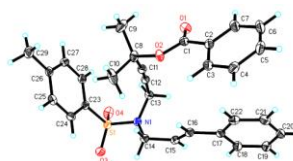
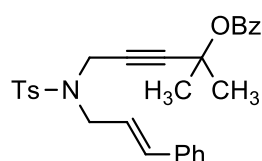
1-(3-(*N*-Acetylaceto)phenyl)-4-((*N*-cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylacetat **193**



193 wurde bei der Synthese von **192** gebildet und **193** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 2/1 \rightarrow 1/1) isoliert.

Ausbeute: 0.15 g (0.25 mmol, 22%) als braunes Öl. **R_f-Wert** 0.54 (Petrolether/EtOAc – 1/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.66 – 7.68 (m, 2H), 7.35 – 7.39 (m, 1H), 7.27 – 7.29 (m, 1H), 7.15 – 7.23 (m, 7H), 7.07 – 7.09 (m, 2H), 6.43 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.14 (s, 1H), 5.97 (dt, $J = 6.9, 15.7$ Hz, 1H), 4.08 – 4.19 (m, 2H), 3.81 – 3.93 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.21 (s, 6H), 2.00 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 172.8, 169.5, 143.8, 139.9, 138.6, 136.2, 136.1, 135.1, 130.1, 129.7, 129.5, 128.7, 128.2, 128.1, 128.0, 127.9, 126.7, 122.8, 81.8, 81.1, 64.7, 49.0, 36.4, 27.1, 21.6, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3059 (w), 3026 (w), 2924 (w), 2856 (w), 1739 (m), 1709 (s), 1597 (w), 1488 (w), 1367 (m), 1348 (m), 1220 (s), 1160 (s), 1092 (m), 1018 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6\text{SNa}^+$: 595.1873, gef.: 595.1852.

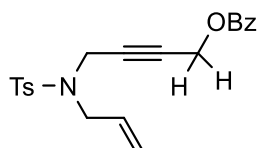
(*E*)-5-(*N*-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-2-methylpent-3-in-2-ylbenzoat **194**



Zu einer Lösung von **107** (0.84 g, 1.97 mmol) in THF (20 mL) wurde unter Kühlung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam $n\text{-BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 1.25 mL, 2.0 mmol) zugetropft und 1 Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach erfolgter Zugabe von frisch destilliertem Benzoylchlorid (0.25 mL, 2.2 mmol) in THF (4 mL) wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung (15 mL) zugegeben und die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und **194** nach Säulenchromatographie an SiO_2 ($n\text{-Pentan}/\text{Et}_2\text{O} - 2/1$) und Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$ (1 mL/6 mL) isoliert.

Ausbeute: 0.58 g (1.19 mmol, 60%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.26 ($n\text{-Pentan}/\text{Et}_2\text{O} - 2/1$). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl_3) δ 7.97 – 8.00 (m, 2H), 7.73 – 7.76 (m, 2H), 7.55 – 7.61 (m, 1H), 7.43 – 7.48 (m, 2H), 7.20 – 7.24 (m, 7H), 6.64 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.08 (dt, $J = 7.0, 15.8$ Hz, 1H), 4.17 (s, 2H), 4.05 (dd, $J = 0.8, 6.9$ Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.55 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl_3) δ 164.7, 143.5, 136.4, 136.3, 135.4, 133.1, 131.0, 129.7, 128.6, 128.5, 128.0, 127.9, 126.7, 123.0, 87.2, 77.2, 72.2, 48.6, 36.3, 28.9, 21.6 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 2986 (w), 2922 (w), 1720 (s), 1599 (w), 1494 (w), 1450 (w), 1349 (m), 1281 (s), 1259 (m), 1162 (s), 1141 (m), 1098 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 510.1710, gef.: 510.1704.

4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)but-2-in-1-ylbenzoat **195**

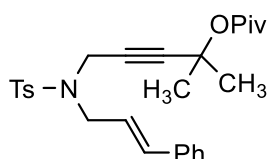


Nach Lit.:^[97] Zu einer Lösung von **144** (0.56 g, 2.0 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) wurden unter Kühlung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ NEt_3 (0.83 mL, 6.00 mmol), Benzoylchlorid (0.28 mL, 2.4 mmol) und DMAP (24.4 mg, 0.2 mmol) zugegeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von H_2O (10 mL) wurde die organische Phase mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung (10 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, unter vermindertem Druck eingeeengt und **195** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/ $\text{EtOAc} - 3.5/1$) isoliert.

Ausbeute: 0.76 g (1.99 mmol, 99%) als weiße Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/ $\text{EtOAc} - 3.5/1$). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 8.00 – 8.02 (m, 2H), 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.58 – 7.62

(m, 1H), 7.45 – 7.48 (m, 2H), 7.23 – 7.25 (m, 2H), 5.69 – 5.79 (m, 1H), 5.21 – 5.31 (m, 2H), 4.65 (t, $J = 1.9$ Hz, 2H), 4.15 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 3.82 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.33 (s, 3H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 165.8, 143.7, 136.1, 133.5, 132.0, 129.8, 129.5, 128.6, 127.9, 120.1, 79.8, 79.8, 52.4, 49.3, 36.2, 21.5 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3067 (w), 2922 (w), 1721 (s), 1598 (w), 1493 (w), 1451 (w), 1346 (m), 1263 (s), 1158 (s), 1091 (s), 1069 (m), 1026 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 406.1083, gef.: 406.1054.

5-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-2-methylpent-3-in-2-ylpivalat **196**



Nach Lit.:^[94] Zu einer Lösung von **107** (0.84 g, 1.97 mmol) und DMAP (72.1 mg, 0.59 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C Pyridin (1.98 mL, 19.66 mmol) und Pivaloylchlorid (0.48 mL, 3.93 mmol) zugetropft und 24 Stunden refluxiert. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis/ H_2O (10 mL) gegossen, die organische Phase mit wässriger HCl-Lösung (1.0 M, 10 mL), wässriger NaOH-Lösung (1.0 M, 10 mL) und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und **196** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1 \rightarrow 2/1) isoliert.

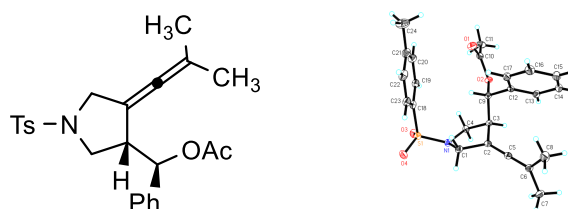
Ausbeute: 0.31 g (0.66 mmol, 34%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.60 (Petrolether/EtOAc – 2/1). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.74 – 7.77 (m, 2H), 7.20 – 7.37 (m, 7H), 6.66 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.08 (dt, $J = 7.0, 15.7$ Hz, 1H), 4.16 (s, 2H), 4.01 (dd, $J = 0.8, 6.8$ Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 1.39 (s, 6H), 1.14 (s, 9H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 176.5, 143.4, 136.4, 136.4, 135.3, 129.7, 128.6, 128.0, 127.8, 126.6, 122.9, 87.3, 76.5, 71.0, 48.4, 39.1, 36.2, 28.6, 27.1, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3022 (w) 2977 (w), 2954 (w), 1729 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1479 (w), 1449 (w), 1348 (m), 1286 (w), 1260 (w), 1161 (s), 1122 (s), 1094 (m), 1038 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 490.2023, gef.: 490.2043.

9.1.3 Untersuchung des Substratspektrums

Allgemeine Arbeitsvorschrift 7 (AAV-7)

Ein 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde unter Hochvakuum mit einer Heatgun gründlich ausgeheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Eninester (0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und 22 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung direkt durch Säulenchromatographie an SiO_2 aufgereinigt und das Allenylpyrrolidin bzw. Allenyltetrahydrofuran isoliert.

(4-(2-Methylprop-1-en-1-yliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat **59**



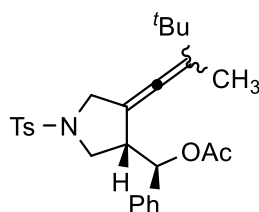
Nach **AAV-7** wurde **58** (85.1 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **59** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (*n*-Pentan/ Et_2O – 2/1) isoliert. **Ausbeute:** 56.4 mg (0.132 mmol, 66%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.31 (*n*-Pentan/ Et_2O – 2/1).

2.0 mmol Variante: Analog zu **AAV-7** wurde **58** (0.85 g, 2.0 mmol) in Dichlormethan (10 mL) gelöst und mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (145.2 mg, 0.2 mmol) versetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung durch eine kurze SiO_2 -Schicht (Eluent: Et_2O) filtriert, die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt und **59** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/ EtOAc – 5/1) isoliert. **Ausbeute:** 0.50 g (1.18 mmol, 59%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/ EtOAc – 5/1).

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.69 – 7.72 (m, 2H), 7.20 – 7.36 (m, 7H), 5.63 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 3.83 (d, $J = 12.7$ Hz, 1H), 3.68 (dd, $J = 1.0, 12.7$ Hz, 1H), 3.43 – 3.51 (m, 1H), 3.20 – 3.28 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.31 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl_3) δ 194.9, 169.8, 143.8, 138.6, 133.1, 129.8, 128.4, 128.2, 127.9, 127.2, 101.8, 96.1, 75.9, 50.2, 50.1, 46.2, 21.7, 21.1, 20.5, 20.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3034 (w), 2961 (w), 2923 (w), 2902 (w), 2845 (w), 1743 (m), 1596 (w), 1495 (w), 1456 (w), 1374 (w), 1342 (m),

1217 (s), 1156 (s), 1109 (w), 1090 (m), 1051 (m), 1009 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 448.1553, gef.: 448.1559.

Phenyl(1-tosyl-4-(2,3,3-trimethylbut-1-en-1-yliden)pyrrolidin-3-yl)methylacetat 198



Nach **AAV-7** wurde **152** (93.5 mg, 0.2 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **198** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) als eine 1.5:1-Mischung von Allenisomeren isoliert, die mittels HPLC (Petrolether/EtOAc – 5/1) getrennt wurde. **Ausbeute:** 69.0 mg (0.148 mmol, 74%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 5/1).

HPLC Fraktion 1

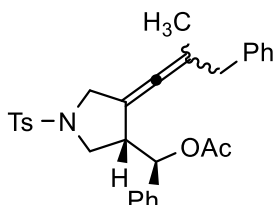
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.36 – 7.38 (m, 2H), 7.23 – 7.34 (m, 5H), 5.66 – 5.70 (m, 1H), 3.96 (d, $J = 12.6$ Hz, 1H), 3.72 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H), 3.49 – 3.56 (m, 1H), 3.23 – 3.31 (m, 2H), 2.47 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 0.86 (s, 9H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 193.0, 169.9, 143.8, 138.7, 133.3, 129.8, 128.6, 128.3, 127.9, 126.9, 115.6, 98.3, 76.1, 51.0, 50.0, 46.1, 34.0, 28.8, 21.7, 21.2, 15.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3033 (w), 2961 (w), 2867 (w), 1742 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1346 (m), 1306 (w), 1226 (s), 1159 (s), 1092 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 490.2023, gef.: 490.2023.

HPLC Fraktion 2

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.36 – 7.38 (m, 2H), 7.22 – 7.32 (m, 5H), 5.60 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 3.87 (d, $J = 12.7$ Hz, 1H), 3.71 (dd, $J = 1.5, 12.7$ Hz, 1H), 3.58 (dd, $J = 7.4, 9.8$ Hz, 1H), 3.29 – 3.35 (m, 1H), 3.17 (dd, $J = 7.3, 9.8$ Hz, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 0.79 (s, 9H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 193.6, 169.7, 143.8, 138.6, 132.8, 129.8, 128.4, 128.3, 127.9, 127.4, 115.0, 97.3, 76.3, 50.6, 50.5, 46.2, 34.1, 28.8, 21.6, 21.1, 14.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3033 (w), 2961 (w), 2866 (w), 1742 (m),

1598 (w), 1494 (w), 1348 (m), 1228 (s), 1116 (s), 1093 (w), 1044 (m), 1016 (m) cm^{-1} .
HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 490.2023, gef.: 490.2031.

Phenyl(4-(3-phenylprop-1-en-1-yliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)methylacetat 199



Nach **AAV-7** wurde **153** (100.3 mg, 0.2 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **199** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) als eine 1.2:1-Mischung von Allenisomeren isoliert, die mittels HPLC (Petrolether/EtOAc – 5/1) getrennt wurde. **Ausbeute:** 67.3 mg (0.134 mmol, 67%) als weißes Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 5/1).

HPLC Fraktion 1

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.70 – 7.72 (m, 2H), 7.34 – 7.36 (m, 2H), 7.28 – 7.32 (m, 2H), 7.17 – 7.27 (m, 5H), 7.11 – 7.15 (m, 1H), 7.00 – 7.03 (m, 2H), 5.56 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 3.89 (d, $J = 12.7$ Hz, 1H), 3.68 (dd, $J = 1.4, 12.6$ Hz, 1H), 3.49 (dd, $J = 7.3, 9.6$ Hz, 1H), 3.24 – 3.30 (m, 1H), 3.11 (dd, $J = 7.1, 9.6$ Hz, 1H), 2.94 (d, $J = 14.6$ Hz, 1H), 2.85 (d, $J = 14.7$ Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.32 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 195.5, 169.7, 143.8, 138.9, 138.6, 133.3, 129.8, 128.9, 128.5, 128.3, 127.9, 127.3, 126.4, 105.6, 97.5, 75.9, 50.4, 50.1, 46.2, 41.1, 21.7, 21.1, 18.1 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3062 (w), 3029 (w), 2924 (w), 1739 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1453 (w), 1407 (w), 1370 (w), 1345 (m), 1305 (w), 1290 (w), 1225 (s), 1159 (s), 1092 (m), 1042 (m), 1016 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 524.1866, gef.: 524.1880.

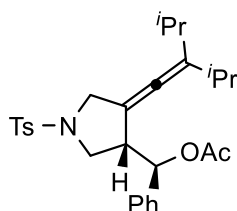
HPLC Fraktion 2

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.66 – 7.68 (m, 2H), 7.33 – 7.35 (m, 2H), 7.24 – 7.30 (m, 3H), 7.14 – 7.21 (m, 4H), 7.09 – 7.13 (m, 1H), 6.91 – 6.93 (m, 2H), 5.57 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 3.70 (dd, $J = 1.4, 12.8$ Hz, 1H), 3.63 (d, $J = 12.9$ Hz, 1H), 3.29 (dd, $J = 7.5, 10.0$ Hz, 1H), 3.22 (dd, $J = 6.1, 9.9$ Hz, 1H), 3.01 – 3.06 (m, 1H), 3.98 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.28 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 196.1, 169.7, 143.8, 139.0, 138.6, 133.0,

129.8, 128.8, 128.4, 128.3, 128.2, 127.9, 127.3, 126.3, 106.2, 97.8, 75.9, 50.2, 49.8, 46.4, 41.0, 21.7, 21.1, 18.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3026 (w), 3028 (w), 2900 (w), 1741 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1474 (w), 1453 (w), 1408 (w), 1370 (w), 1346 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1225 (s), 1159 (s), 1092 (m), 1041 (m), 1016 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₃₀H₃₁NO₄SNa⁺: 524.1866, gef.: 524.1898.

(4-(2-*i*-Propyl-3-methylbut-1-en-1-yliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat

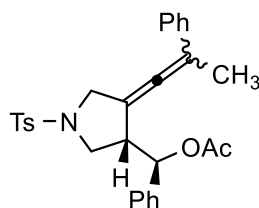
200



Nach **AAV-7** wurde **154** (96.3 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **200** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (ⁿPentan/Et₂O – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 45.7 mg (0.095 mmol, 47%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.34 (ⁿPentan/Et₂O – 2/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.36 – 7.38 (m, 2H), 7.25 – 7.33 (m, 3H), 7.21 – 7.23 (m, 2H), 5.65 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 3.95 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 3.76 (dd, *J* = 1.1, 12.6 Hz, 1H), 3.51 – 3.57 (m, 1H), 3.24 – 3.31 (m, 2H), 2.47 (s, 3H), 2.00 – 2.09 (m, 2H), 1.98 (s, 3H), 0.84 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 0.82 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H), 0.81 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H), 0.73 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 192.0, 169.8, 143.8, 138.8, 133.2, 129.8, 128.6, 128.3, 127.9, 126.9, 125.1, 102.1, 76.1, 51.0, 50.1, 46.7, 30.1, 30.0, 22.4, 22.3, 22.0, 21.8, 21.7, 21.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3033 (w), 2960 (w), 2928 (w), 2870 (w), 1744 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1456 (w), 1348 (s), 1230 (s), 1162 (s), 1092 (m), 1031 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₈H₃₅NO₄SNa⁺: 504.2179, gef.: 504.2179.

Phenyl(4-(2-phenylprop-1-en-1-yliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)methylacetat 201



Nach **AAV-7** wurde **155** (97.5 mg, 0.2 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **201** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) als eine 1:1-Mischung von Allenisomeren isoliert, die mittels HPLC (Petrolether/EtOAc – 5/1) getrennt wurde. **Ausbeute:** 73.7 mg (0.151 mmol, 76%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 5/1).

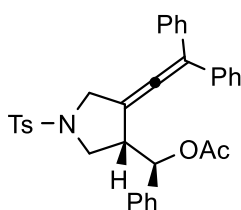
HPLC Fraktion 1

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.75 – 7.77 (m, 2H), 7.39 – 7.41 (m, 2H), 7.21 – 7.28 (m, 3H), 7.14 – 7.20 (m, 5H), 7.06 – 7.09 (m, 2H), 5.66 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 4.06 (d, *J* = 13.0 Hz, 1H), 3.88 (dd, *J* = 1.2, 12.9 Hz, 1H), 3.65 (dd, *J* = 7.5, 9.6 Hz, 1H), 3.42 – 3.48 (m, 1H), 3.29 (dd, *J* = 8.3, 9.5 Hz, 1H), 2.51 (s, 3H), 1.87 (s, 3H), 1.80 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 196.6, 169.7, 144.0, 138.3, 136.5, 133.1, 130.0, 128.4, 128.3, 128.0, 127.3, 127.0, 126.1, 106.8, 100.3, 75.7, 50.5, 50.2, 46.9, 21.8, 21.0, 16.9 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3032 (w), 2947 (w), 1741 (m), 1597 (w), 1493 (w), 1346 (m), 1227 (s), 1161 (s), 1092 (m), 1017 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₉H₂₉NO₄SNa⁺: 510.1710, gef.: 510.1711.

HPLC Fraktion 2

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.75 – 7.77 (m, 2H), 7.39 – 7.41 (m, 2H), 7.19 – 7.28 (m, 8H), 7.10 – 7.12 (m, 2H), 5.73 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 4.02 (d, *J* = 13.0 Hz, 1H), 3.87 (dd, *J* = 1.1, 13.0 Hz, 1H), 3.58 (dd, *J* = 6.8, 9.2 Hz, 1H), 3.41 – 3.46 (m, 1H), 3.38 (dd, *J* = 6.3, 9.2 Hz, 1H), 2.50 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.72 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 197.7, 169.8, 144.0, 138.4, 136.4, 133.0, 129.9, 128.6, 128.4, 128.4, 128.0, 127.3, 127.1, 126.0, 106.5, 100.2, 75.9, 50.3, 49.9, 46.6, 21.8, 21.2, 16.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3031 (w), 2947 (w), 1740 (m), 1597 (w), 1493 (w), 1346 (m), 1226 (s), 1160 (s), 1091 (m), 1016 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₉H₂₉NO₄SNa⁺: 510.1710, gef.: 510.1707.

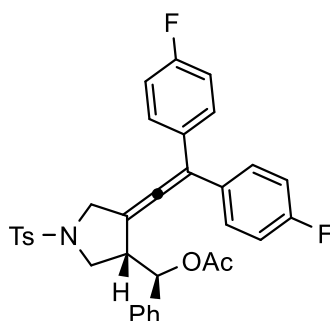
(4-(2,2-Diphenylvinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat **202**



Nach **AAV-7** wurde **156** (109.9 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **202** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (*n*-Pentan/ Et_2O – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 87.1 mg (0.158 mmol, 79%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.19 (*n*-Pentan/ Et_2O – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.34 – 7.36 (m, 2H), 7.23 – 7.27 (m, 6H), 7.11 (s, 5H), 6.99 – 7.02 (m, 2H), 6.93 – 6.96 (m, 2H), 5.69 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 4.09 (d, $J = 13.1$ Hz, 1H), 3.96 (dd, $J = 1.3, 13.2$ Hz, 1H), 3.59 (dd, $J = 8.3, 8.3$ Hz, 1H), 3.51 (ddd, $J = 7.2, 7.2, 7.2$ Hz, 1H), 3.31 (dd, $J = 7.0, 9.2$ Hz, 1H), 2.47 (s, 3H), 1.81 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl_3) δ 198.3, 169.7, 144.0, 138.2, 136.3, 136.3, 133.0, 130.0, 128.7, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.0, 127.8, 127.0, 115.3, 101.6, 75.7, 50.6, 50.5, 47.3, 21.8, 20.9 ppm. 2 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3060 (w), 3031 (w), 2925 (w), 2254 (w), 1952 (w), 1740 (s), 1598 (m), 1493 (m), 1453 (m), 1371 (s), 1226 (s), 1163 (s) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 572.1866, gef.: 572.1852.

(4-(2,2-Bis(4-fluorophenyl)vinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat **203**

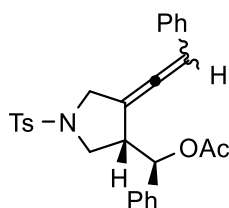


Nach **AAV-7** wurde **157** (117.1 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **203** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/ EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 95.9 mg (0.164 mmol, 82%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.24 (Petrolether/ EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.35 – 7.37 (m, 2H), 7.11 (s, 5H), 6.90 – 6.96 (m, 6H), 6.83 – 6.86 (m, 2H), 5.65 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 4.07 (d, $J = 13.2$ Hz, 1H), 3.94 (d, $J = 13.2$ Hz, 1H), 3.60 – 3.64 (m, 1H), 3.54 (dd, $J = 7.4, 14.8$ Hz, 1H), 3.27 – 3.32 (m, 1H), 2.48 (s, 3H), 1.85 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 198.0, 169.6, 163.7 (d, $J = 2$ Hz), 161.2 (d, $J = 2$ Hz), 144.1, 138.1, 132.8, 132.1 (d, $J = 3$ Hz), 132.0 (d, $J = 3$ Hz), 130.2 (d, $J = 8$ Hz), 130.1 (d, $J = 8$ Hz), 130.0, 128.5, 128.5,

128.0, 127.2, 115.4 (d, $J = 22$ Hz), 113.4, 101.9, 75.7, 50.7, 50.5, 47.2, 21.7, 20.9 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -113.9, -114.0 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 2927 (w), 1740 (m), 1599 (m), 1505 (s), 1347 (m), 1220 (s) 1156 (s), 1092 (m), 1014 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{F}_2\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 608.1678, gef.: 608.1667.

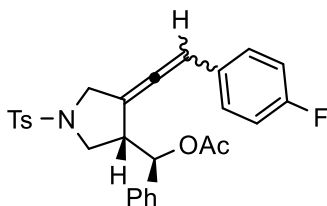
Phenyl(4-(2-phenylvinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)methylacetat 206



Nach **AAV-7** wurde **160** (94.7 mg, 0.2 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **206** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (n Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} - 1.5/1$) als eine untrennbare 1:1-Mischung von Allenisomeren isoliert.

Ausbeute: 88.4 mg (0.187 mmol, 93%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.30 (n Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} - 1.5/1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.73 – 7.74 (m, 2H), 7.71 – 7.72 (m, 2H), 7.38 – 7.38 (m, 2H), 7.36 – 7.36 (m, 2H), 7.14 – 7.25 (m, 16H), 6.99 – 7.01 (m, 2H), 6.94 – 6.96 (m, 2H), 6.06 – 6.09 (m, 1H), 5.85 – 5.88 (m, 1H), 5.71 – 5.73 (m, 2H), 3.83 – 4.05 (m, 4H), 3.50 – 3.56 (m, 2H), 3.35 – 3.43 (m, 4H), 2.47 (s, 6H), 2.01 (s, 3H), 1.90 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 198.3, 198.0, 169.7, 169.6, 144.1, 144.0, 138.3, 138.2, 133.6, 133.5, 133.0, 132.8, 129.9, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.3, 128.0, 127.9, 127.6, 127.5, 127.2, 127.1, 126.9, 126.9, 102.5, 102.3, 99.8, 99.6, 75.7, 75.5, 50.1, 50.1, 49.9, 47.4, 47.0, 21.7, 21.1, 21.1 ppm. 4 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3032 (w), 1963 (w), 1741 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1457 (w), 1372 (w), 1346 (m), 1306 (w), 1290 (w), 1225 (s), 1161 (s), 1091 (m), 1029 (m), 1015 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 496.1553, gef.: 496.1551.

4-(2-(4-Fluorophenyl)vinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat 207



Nach **AAV-7** wurde **161** (98.3 mg, 0.2 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **207** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 4/1) als eine 1:1-Mischung von Allenisomeren isoliert, die mittels HPLC (Petrolether/EtOAc – 4/1) getrennt wurde. **Ausbeute:** 98.3 mg (0.2 mmol, quant.) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 4/1).

HPLC Fraktion 1

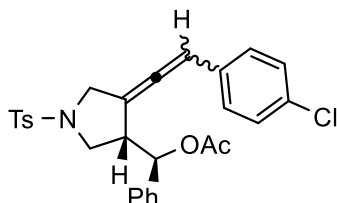
¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.74 (m, 2H), 7.36 – 7.38 (m, 2H), 7.13 – 7.19 (m, 5H), 6.89 – 6.90 (m, 2H), 6.88 (s, 2H), 6.02 – 6.05 (m, 1H), 5.70 – 5.71 (m, 1H), 3.98 (dd, $J = 3.6$, 13.1 Hz, 1H), 3.92 (ddd, $J = 1.1$, 4.0, 13.1 Hz, 1H), 3.49 – 3.55 (m, 1H), 3.36 – 3.44 (m, 2H), 2.47 (s, 3H), 1.92 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 197.9 (d, $J = 2.4$ Hz), 169.6, 162.2 (d, $J = 247.0$ Hz), 144.1, 138.1, 133.0, 129.9, 129.5 (d, $J = 3.4$ Hz), 128.7 (d, $J = 8.1$ Hz), 128.5, 128.0, 127.0, 115.5 (d, $J = 21.8$ Hz), 102.7, 98.8, 75.6, 50.2, 50.0, 47.4, 21.7, 21.1 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl_3) δ –112.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3034 (w), 1965 (w), 1740 (m), 1599 (w), 1508 (m), 1474 (w), 1455 (w), 1372 (w), 1346 (m), 1305 (w), 1221 (s), 1155 (s), 1091 (m), 1030 (m), 1015 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$: 514.1459, gef.: 514.1452.

HPLC Fraktion 2

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.36 – 7.38 (m, 2H), 7.15 – 7.26 (m, 5H), 6.88 – 6.99 (m, 4H), 5.81 – 5.84 (m, 1H), 5.71 – 5.73 (m, 1H), 4.03 (dd, $J = 3.7$, 13.2 Hz, 1H), 3.83 (ddd, $J = 1.4$, 4.1, 13.2 Hz, 1H), 3.55 (dd, $J = 7.3$, 9.6 Hz, 1H), 3.38 – 3.45 (m, 1H), 3.34 (dd, $J = 6.4$, 9.7 Hz, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.01 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 198.1 (d, $J = 2.3$ Hz), 169.7, 162.2 (d, $J = 247.1$ Hz), 144.1, 138.3, 132.9, 129.9, 129.5 (d, $J = 3.4$ Hz), 128.6 (d, $J = 8.1$ Hz), 128.5, 128.4, 128.0, 127.0, 115.6 (d, $J = 21.9$ Hz), 102.7, 98.7, 75.7, 50.2, 50.0, 47.0, 21.7, 21.1 ppm. **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl_3) δ –114.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3034 (w), 1741 (m), 1599 (m), 1508 (m), 1474 (w), 1455 (w),

1372 (w), 1346 (m), 1305 (w), 1222 (s), 1184 (w), 1155 (s), 1091 (m), 1030 (m), 1015 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{FNO}_4\text{SNa}^+$: 514.1459, gef.: 514.1445.

4-(2-(4-Chlorophenyl)vinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat **208**



Nach **AAV-7** wurde **162** (101.6 mg, 0.2 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **208** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) als eine 1:1-Mischung von Allenisomeren isoliert, die mittels HPLC (Petrolether/EtOAc – 4/1) getrennt wurde. **Ausbeute:** 101.6 mg (0.2 mmol, quant.) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.17 (Petrolether/EtOAc – 5/1).

HPLC Fraktion 1

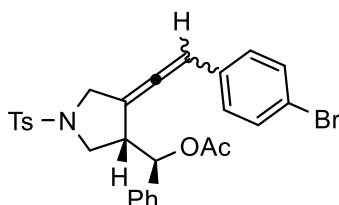
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.36 – 7.38 (m, 2H), 7.14 – 7.19 (m, 7H), 6.82 – 6.86 (m, 2H), 6.00 – 6.03 (m, 1H), 5.70 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 3.98 (dd, $J = 3.6, 13.1$ Hz, 1H), 3.89 – 3.94 (m, 1H), 3.53 (dd, $J = 6.6, 8.8$ Hz, 1H), 3.36 – 3.45 (m, 2H), 2.48 (s, 3H), 1.93 (s, 3H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 198.2, 169.6, 144.1, 138.1, 133.2, 133.1, 132.1, 130.0, 128.7, 128.6, 128.6, 128.4, 128.0, 127.1, 103.0, 98.8, 75.7, 50.3, 50.0, 47.5, 21.7, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3033 (w), 2927 (w), 1741 (s), 1597 (m), 1492 (m), 1455 (w), 1434 (w), 1371 (w), 1346 (s), 1305 (w), 1225 (s), 1162 (s), 1090 (s), 1031 (m), 1014 (s) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{ClNO}_4\text{SNa}^+$: 530.1163, gef.: 530.1158.

HPLC Fraktion 2

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.37 – 7.39 (m, 2H), 7.17 – 7.23 (m, 7H), 6.90 – 6.92 (m, 2H), 5.78 – 5.81 (m, 1H), 5.71 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 4.03 (dd, $J = 3.7, 13.3$ Hz, 1H), 3.83 (ddd, $J = 1.4, 4.1, 13.3$ Hz, 1H), 3.56 (dd, $J = 7.4, 9.7$ Hz, 1H), 3.40 – 3.46 (m, 1H), 3.33 (dd, $J = 6.4, 9.8$ Hz, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.01 (s, 3H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 198.4, 169.8, 144.1, 138.3, 133.2, 132.9, 132.2, 130.0, 128.8, 128.5, 128.5, 128.3, 128.0, 127.1, 102.9, 98.8, 75.8, 50.3, 50.0, 47.0, 21.8, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3033 (w), 2930 (w), 1740 (m), 1597 (w), 1491 (m), 1454 (w), 1434 (w), 1371 (w), 1346 (m), 1305 (w),

1225 (s), 1161 (s), 1089 (s), 1031 (m), 1013 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{ClNO}_4\text{SNa}^+$: 530.1163, gef.: 530.1156.

4-(2-(4-Bromophenyl)vinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat 209



Nach **AAV-7** wurde **163** (110.5 mg, 0.2 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **209** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 4/1) als eine 1:1-Mischung von Allenisomeren isoliert, die mittels HPLC (Petrolether/EtOAc – 4/1) getrennt wurde. **Ausbeute:** 110.5 mg (0.2 mmol, quant.) als gelblicher Feststoff. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 4/1).

HPLC Fraktion 1

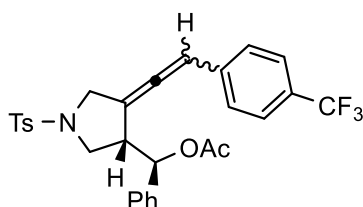
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.35 – 7.37 (m, 2H), 7.30 – 7.32 (m, 2H), 7.14 – 7.19 (m, 5H), 6.76 – 6.78 (m, 2H), 5.99 – 6.02 (m, 1H), 5.70 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H), 3.98 (dd, $J = 3.6, 13.1$ Hz, 1H), 3.92 (dd, $J = 3.5, 13.2$ Hz, 1H), 3.53 (dd, $J = 6.4, 8.6$ Hz, 1H), 3.36 – 3.45 (m, 2H), 2.47 (s, 3H), 1.92 (s, 3H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 198.2, 169.5, 144.1, 138.0, 133.0, 132.5, 131.6, 129.9, 128.7, 128.6, 128.5, 127.9, 127.0, 121.3, 103.0, 98.9, 75.6, 50.2, 50.0, 47.4, 21.7, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3033 (w), 1739 (m), 1597 (w), 1488 (m), 1455 (w), 1371 (w), 1346 (m), 1225 (s), 1160 (s), 1091 (m), 1069 (m), 1030 (m), 1010 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{BrNO}_4\text{SNa}^+$: 574.0658, gef.: 574.0677.

HPLC Fraktion 2

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.36 – 7.38 (m, 2H), 7.31 – 7.36 (m, 2H), 7.18 – 7.22 (m, 5H), 6.83 – 6.85 (m, 2H), 5.77 – 5.79 (m, 1H), 5.70 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 4.03 (dd, $J = 3.7, 13.3$ Hz, 1H), 3.84 (ddd, $J = 1.3, 4.0, 13.3$ Hz, 1H), 3.56 (dd, $J = 7.4, 9.7$ Hz, 1H), 3.40 – 3.46 (m, 1H), 3.33 (dd, $J = 6.4, 9.7$ Hz, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.01 (s, 3H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 198.4, 169.7, 144.1, 138.2, 132.8, 132.6, 131.7, 129.9, 128.6, 128.5, 128.4, 128.0, 127.1, 121.2, 102.9, 98.8, 75.7, 50.2, 49.9, 46.9, 21.7, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3033 (w), 2927 (w), 1741 (m), 1597 (w), 1488 (m), 1454 (w),

1433 (w), 1372 (w), 1347 (m), 1226 (s), 1162 (s), 1092 (m), 1069 (m), 1031 (m), 1010 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{BrNO}_4\text{SNa}^+$: 574.0658, gef.: 574.0655.

Phenyl(1-tosyl-4-(2-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1-vinyliden)pyrrolidin-3-yl)methylacetat
210



Nach **AAV-7** wurde **164** (108.3 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **210** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) als eine 1:1-Mischung von Allenisomeren isoliert, die mittels HPLC (Petrolether/EtOAc – 5/1) getrennt wurde. **Ausbeute:** 12.4 mg (0.023 mmol, 11%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.23 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 95.7 mg (0.177 mmol, 88%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 98%.

HPLC Fraktion 1

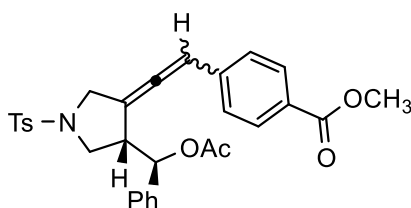
^1H NMR (700 MHz, CDCl_3) δ 7.73 – 7.74 (m, 2H), 7.44 – 7.45 (m, 2H), 7.38 – 7.39 (m, 2H), 7.16 – 7.18 (m, 2H), 7.12 – 7.14 (m, 3H), 6.99 – 7.01 (m, 2H), 6.08 (dt, $J = 3.8, 3.8$ Hz, 1H), 5.71 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 4.01 (dd, $J = 3.6, 13.3$ Hz, 1H), 3.95 (ddd, $J = 1.5, 4.1, 13.3$ Hz, 1H), 3.55 (dd, $J = 7.2, 9.8$ Hz, 1H), 3.45 – 3.48 (m, 1H), 3.40 (dd, $J = 6.5, 9.8$ Hz, 1H), 2.48 (s, 3H), 1.92 (s, 3H) ppm. **^{13}C NMR** (176 MHz, CDCl_3) δ 199.0, 169.6, 144.2, 138.0, 137.4, 133.0, 130.0, 129.5 (q, $J = 32.3$ Hz), 128.7, 128.6, 128.0, 127.3, 127.2, 125.5 (q, $J = 3.8$ Hz), 124.2 (q, $J = 271.8$ Hz), 103.2, 98.8, 75.7, 50.4, 50.0, 47.5, 21.7, 21.1 ppm. **^{19}F NMR** (376 MHz, CDCl_3) δ –62.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 2934 (w), 1741 (m), 1615 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1454 (w), 1347 (m), 1321 (s), 1226 (s), 1160 (s), 1119 (s), 1108 (s), 1092 (m), 1065 (s), 1016 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 564.1427, gef.: 564.1442.

HPLC Fraktion 2

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3) δ 7.74 – 7.75 (m, 2H), 7.45 – 7.46 (m, 2H), 7.38 – 7.39 (m, 2H), 7.18 – 7.24 (m, 5H), 7.06 – 7.07 (m, 2H), 5.85 (dt, $J = 3.9, 3.9$ Hz, 1H), 5.71 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 4.05 (dd, $J = 3.6, 13.4$ Hz, 1H), 3.87 (ddd, $J = 1.3, 4.0, 13.4$ Hz, 1H), 3.58 (dd, $J = 7.5,$

10.1 Hz, 1H), 3.45 – 3.48 (m, 1H), 3.35 (dd, $J = 6.5, 10.1$ Hz, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.02 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (176 MHz, CDCl_3) δ 199.2, 169.8, 144.2, 138.2, 137.5, 132.9, 130.0, 129.4 (q, $J = 32.4$ Hz), 128.6, 128.5, 128.1, 127.2, 127.2, 125.6 (q, $J = 3.7$ Hz), 124.2 (q, $J = 271.7$ Hz), 103.2, 98.7, 75.8, 50.4, 49.9, 47.1, 21.8, 21.1 ppm. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -62.5 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3035 (w), 2930 (w), 1741 (m), 1614 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1455 (w), 1347 (m), 1321 (s), 1226 (s), 1159 (s), 1119 (s), 1107 (s), 1092 (m), 1065 (s), 1016 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 564.1427, gef.: 564.1430.

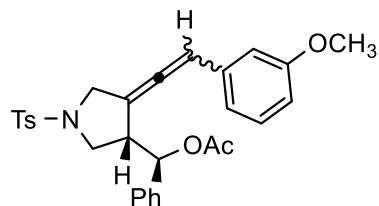
Methyl-4-(2-(4-(acetoxymethyl)phenyl)-1-tosylpyrrolidin-3-ylidene)vinyl)benzoat **212**



Nach **AAV-7** wurde **166** (106.3 mg, 0.2 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **212** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1) als eine untrennbare 1:1-Mischung von Allenisomeren isoliert.

Ausbeute: 56.7 mg (0.107 mmol, 53%) als gelbliches Öl. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 33.2 mg (0.063 mmol, 31%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 78%. **R_f-Wert** 0.33 (Petrolether/EtOAc – 3/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.86 – 7.78 (m, 4H), 7.72 – 7.75 (m, 4H), 7.37 – 7.39 (m, 4H), 7.16 – 7.22 (m, 7H), 7.12 – 7.15 (m, 3H), 7.01 – 7.03 (m, 2H), 6.96 – 6.98 (m, 2H), 6.08 – 6.11 (m, 1H), 5.84 – 5.87 (m, 1H), 5.72 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 5.71 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 3.85 – 4.08 (m, 10H), 3.54 – 3.60 (m, 2H), 3.43 – 3.50 (m, 2H), 3.34 – 3.40 (m, 2H), 2.48 (s, 6H), 2.02 (s, 3H), 1.92 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 199.3, 199.1, 169.7, 169.5, 166.8, 144.2, 144.1, 138.5, 138.4, 138.1, 138.0, 132.9, 132.8, 130.0, 129.9, 129.8, 129.0, 129.0, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.0, 128.0, 127.1, 127.0, 127.0, 126.9, 103.0, 102.9, 99.2, 99.0, 75.7, 75.5, 52.2, 50.3, 50.3, 50.0, 49.9, 47.4, 47.0, 21.7, 21.1 ppm. 5 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in CDCl_3) ν 2952 (w), 1716 (s), 1606 (m), 1571 (w), 1494 (w), 1435 (m), 1372 (w), 1347 (m), 1276 (s), 1225 (s), 1161 (s), 1108 (s), 1092 (s), 1031 (m), 1016 (s) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{NO}_6\text{SNa}^+$: 554.1608, gef.: 554.1591.

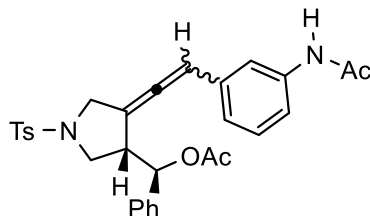
(4-(2-(3-Methoxyphenyl)vinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat 213



Nach **AAV-7** wurde **167** (100.7 mg, 0.2 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **213** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 3/1) als eine untrennbare 1:1-Mischung von Allenisomeren isoliert.

Ausbeute: 67.7 mg (0.134 mmol, 67%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.70 – 7.74 (m, 4H), 7.36 – 7.38 (m, 4H), 7.11 – 7.25 (m, 12H), 6.71 – 6.75 (m, 2H), 6.55 – 6.61 (m, 4H), 6.05 – 6.08 (m, 1H), 5.82 – 5.85 (m, 1H), 5.72 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H), 3.98 – 4.04 (m, 2H), 3.84 – 3.93 (m, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.48 – 3.55 (m, 2H), 3.33 – 3.41 (m, 4H), 2.46 (s, 6H), 2.01 (s, 3H), 1.91 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 198.4, 198.0, 169.7, 169.6, 159.8, 159.8, 144.1, 144.0, 138.3, 138.2, 135.0, 135.0, 133.0, 132.8, 129.9, 129.9, 129.6, 129.5, 128.5, 128.4, 128.3, 127.9, 127.9, 126.9, 126.8, 119.9, 119.8, 113.0, 112.8, 112.7, 102.7, 102.4, 99.8, 99.5, 75.7, 75.4, 55.3, 50.1, 50.0, 49.9, 49.9, 47.5, 47.1, 21.7, 21.0, 21.0 ppm. 4 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 2941 (w), 2837 (w), 1741 (m), 1597 (m), 1492 (m), 1454 (w), 1408 (w), 1372 (w), 1346 (m), 1288 (w), 1259 (m), 1225 (s), 1157 (s), 1091 (m), 1036 (m), 1015 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₉H₂₉NO₅SNa⁺: 526.1659, gef.: 526.1668.

(4-(2-(3-Acetamidophenyl)vinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat 216

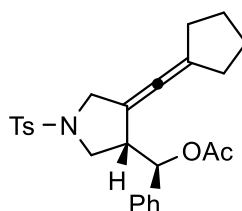


Nach **AAV-7** wurde **192** (106.1 mg, 0.2 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **216** nach

Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 1/1 → 1/1.5) als eine untrennbare 1.5:1-Mischung von Allenisomeren isoliert.

Ausbeute: 53.8 mg (0.101 mmol, 51%) als gelbes Öl. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 15.1 mg (0.028 mmol, 14%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 59%. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 1/1.5). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.58 – 7.79 (m, 7H), 7.36 – 7.42 (m, 5H), 7.05 – 7.22 (m, 14H), 6.73 – 6.74 (m, 2H), 5.68 – 6.14 (m, 4H), 3.77 – 4.04 (m, 4H), 3.28 – 3.55 (m, 6H), 2.46 – 2.47 (m, 6H), 2.14 (s, 6H), 1.98 – 2.00 (m, 6H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 198.5, 198.3, 170.4, 169.7, 168.6, 144.2, 144.1, 138.7, 138.5, 138.2, 138.1, 134.4, 134.1, 133.1, 132.7, 130.0, 129.9, 129.3, 129.2, 128.7, 128.5, 128.5, 128.4, 128.0, 127.9, 127.0, 126.5, 122.9, 119.1, 118.3, 117.7, 103.3, 102.5, 99.8, 99.5, 75.8, 50.2, 50.1, 50.0, 49.3, 47.7, 47.0, 24.6, 21.7, 21.7, 21.2, 21.1 ppm. 5 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3359 (w, breit), 3033 (w), 1739 (m), 1672 (m), 1607 (m), 1592 (m), 1546 (m), 1491 (m), 1455 (m), 1371 (m), 1343 (m), 1305 (m), 1226 (s), 1158 (s), 1091 (m), 1030 (m), 1015 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₃₀H₃₀N₂O₅SNa⁺: 553.1768, gef.: 553.1759.

(4-(Cyclopentylidenmethyl)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat **220**

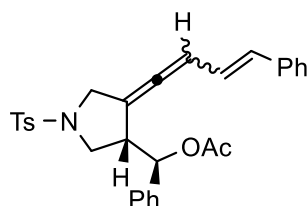


Nach **AAV-7** wurde **171** (90.3 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **220** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 7/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 17.5 mg (0.039 mmol, 19%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.19 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.74 (m, 2H), 7.36 – 7.38 (m, 2H), 7.25 – 7.33 (m, 5H), 5.64 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 3.88 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H), 3.71 (dd, *J* = 1.0, 12.7 Hz, 1H), 3.53 (dd, *J* = 7.4, 9.6 Hz, 1H), 3.33 (q, *J* = 7.4 Hz, 1H), 3.21 (dd, *J* = 7.2 Hz, 9.6 Hz, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.03 – 2.17 (m, 2H), 2.01 (s, 3H), 1.88 – 1.95 (m, 1H), 1.78 – 1.83 (m, 1H), 1.41 – 1.56 (m, 4H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 165.4, 143.5, 136.8, 136.2, 135.7, 130.0, 128.7, 128.2, 127.7, 126.7, 122.7, 100.5, 90.7, 86.9, 75.1, 48.6,

36.1, 21.9, 21.7 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3033 (w), 2954 (w), 2967 (w), 1738 (m), 1597 (w), 1494 (w), 1454 (w), 1434 (w), 1346 (m), 1305 (w), 1227 (s), 1158 (s), 1091 (m), 1032 (m), 1015 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 474.1710, gef.: 474.1716.

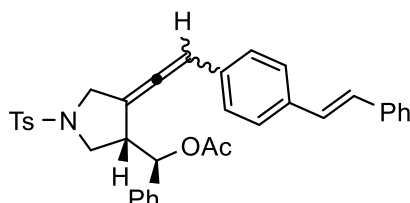
(E)-Phenyl(4-(4-phenylbuta-1,3-dien-1-yliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)methylacetat 223



Nach **AAV-7** wurde **174** (99.9 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **223** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 4/1) als alleiniges Allenisomer isoliert.

Ausbeute: 50.0 mg (0.100 mmol, 50%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.23 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.35 – 7.37 (m, 2H), 7.24 – 7.31 (m, 8H), 7.18 – 7.22 (m, 2H), 6.31 (d, $J = 14.6$ Hz, 1H), 5.85 – 5.92 (m, 2H), 5.67 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 3.83 – 3.90 (m, 2H), 3.39 – 3.46 (m, 2H), 3.31 – 3.35 (m, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.01 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) 201.4, 169.7, 144.1, 138.3, 137.0, 133.0, 131.9, 129.9, 128.7, 128.5, 128.5, 128.0, 127.8, 127.5, 126.5, 123.6, 99.8, 99.4, 76.1, 50.4, 49.9, 47.5, 21.7, 21.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3030 (w), 1741 (m), 1597 (w), 1494 (w), 1474 (w), 1452 (w), 1372 (w), 1346 (m), 1305 (w), 1291 (w), 1223 (s), 1162 (s), 1091 (m), 1030 (m), 1016 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 522.1710, gef.: 522.1705.

(E)-Phenyl(4-(2-(4-styrylphenyl)vinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)methylacetat 224



Nach **AAV-7** wurde **175** (115.1 mg, 0.2 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **224** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 4/1) als eine 2.3:1-Mischung von

Allenisomeren isoliert, die mittels HPLC (Petrolether/EtOAc – 4/1) getrennt wurde. **Ausbeute:** 96.9 mg (0.168 mmol, 84%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 4/1).

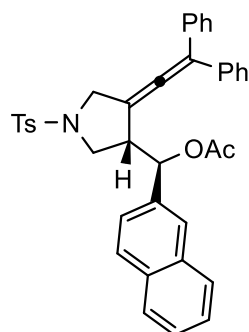
HPLC Fraktion 1

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.50 – 7.52 (m, 2H), 7.34 – 7.38 (m, 6H), 7.24 – 7.27 (m, 1H), 7.15 – 7.21 (m, 5H), 7.07 – 7.08 (m, 2H), 6.93 – 6.95 (m, 2H), 6.07 – 6.09 (m, 1H), 5.73 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 4.00 (dd, *J* = 3.6, 13.1 Hz, 1H), 3.93 (dd, *J* = 4.0, 13.1 Hz, 1H), 3.51 – 3.57 (m, 1H), 3.36 – 3.45 (m, 2H), 2.48 (s, 3H), 1.93 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 198.3, 169.7, 144.0, 138.2, 137.3, 136.8, 133.1, 132.8, 129.9, 128.8, 128.5, 128.5, 128.3, 128.0, 127.8, 127.6, 127.0, 126.7, 126.6, 102.6, 99.7, 75.7, 50.2, 50.2, 47.5, 21.7, 21.1 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3027 (w), 1739 (m), 1597 (w), 1512 (w), 1494 (w), 1474 (w), 1449 (w), 1398 (w), 1371 (w), 1345 (m), 1305 (w), 1290 (w), 1225 (s), 1161 (s), 1091 (m), 1029 (m), 1015 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₃₆H₃₃NO₄SNa⁺: 598.2023, gef.: 598.2013.

HPLC Fraktion 2

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.75 (m, 2H), 7.49 – 7.51 (m, 2H), 7.34 – 7.39 (m, 6H), 7.19 – 7.27 (m, 6H), 7.06 – 7.07 (m, 2H), 6.98 – 7.00 (m, 2H), 5.84 – 5.88 (m, 1H), 5.73 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 4.05 (dd, *J* = 3.7, 13.2 Hz, 1H), 3.85 (ddd, *J* = 1.3, 4.0, 13.2 Hz, 1H), 3.56 (d, *J* = 7.2, 9.5 Hz, 1H), 3.40 – 3.46 (m, 1H), 3.36 (dd, *J* = 6.3, 9.6 Hz, 1H), 2.49 (s, 3H), 2.02 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 198.7, 169.8, 144.1, 138.4, 137.3, 136.8, 133.0, 132.9, 130.0, 128.8, 128.6, 128.4, 128.3, 128.1, 127.9, 127.5, 127.0, 126.8, 126.6, 102.5, 99.5, 75.8, 50.2, 50.0, 47.1, 21.8, 21.1 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3028 (w), 1741 (m), 1597 (w), 1512 (w), 1494 (w), 1473 (w), 1450 (w), 1398 (w), 1371 (w), 1347 (m), 1305 (w), 1290 (w), 1226 (s), 1162 (s), 1092 (m), 1030 (m), 1016 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₃₆H₃₃NO₄SNa⁺: 598.2023, gef.: 598.2026.

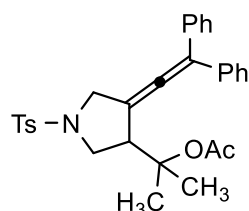
(4-(2,2-Diphenylvinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)(naphthalen-2-yl)methylacetat 225



Nach **AAV-7** wurde **176** (119.9 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **225** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 39.4 mg (0.066 mmol, 33%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.24 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.67 – 7.73 (m, 3H), 7.59 – 7.63 (m, 2H), 7.53 – 7.55 (m, 1H), 7.36 – 7.42 (m, 2H), 7.32 – 7.35 (m, 2H), 7.27 – 7.30 (m, 1H), 7.08 – 7.19 (m, 6H), 6.80 – 6.83 (m, 4H), 5.84 – 5.88 (m, 1H), 4.09 (d, $J = 13.2$ Hz, 1H), 3.99 (dd, $J = 0.7, 13.1$ Hz, 1H), 3.60 – 3.68 (m, 2H), 3.36 – 3.42 (m, 1H), 2.47 (s, 3H), 1.86 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 198.4, 169.7, 144.0, 136.1, 135.9, 135.4, 133.3, 133.0, 133.0, 130.0, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.0, 127.7, 127.7, 127.7, 127.0, 126.3, 126.3, 124.4, 115.1, 101.4, 76.0, 50.8, 50.5, 47.1, 21.8, 21.0 ppm. 2 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3056 (w), 2923 (w), 2851 (w), 1952 (w), 1741 (m), 1598 (w), 1509 (w), 1492 (w), 1453 (w), 1443 (w), 1346 (m), 1305 (w), 1225 (s), 1162 (s), 1125 (w), 1091 (m), 1016 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 622.2023, gef.: 622.2049.

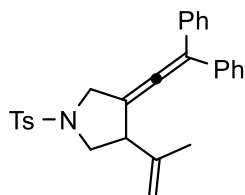
2-(4-(2,2-Diphenylvinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)propan-2-ylacetat 228



Nach **AAV-7** wurde **179** (100.3 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **228** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 30.1 mg (0.061 mmol, 31%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.70 – 7.72 (m, 2H), 7.21 – 7.34 (m, 12H), 4.09 (dd, $J = 1.2, 13.0$ Hz, 1H), 3.93 (d, $J = 13.0$ Hz, 1H), 3.79 – 3.83 (m, 1H), 3.32 – 3.39 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.70 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 1.38 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 199.4, 170.6, 144.1, 136.3, 136.3, 132.3, 130.0, 128.7, 128.6, 128.5, 128.1, 127.9, 127.8, 113.9, 101.7, 83.3, 51.1, 50.0, 49.4, 23.9, 23.7, 22.3, 21.7 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3058 (w), 3027 (w), 2982 (w), 2939 (w), 1954 (w), 1728 (m), 1597 (w), 1492 (w), 1453 (w), 1367 (w), 1347 (m), 1248 (m), 1164 (s), 1092 (m), 1017 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 524.1866, gef.: 524.1846.

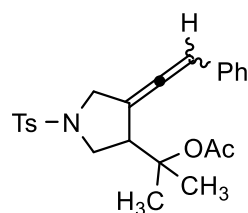
3-(2,2-Diphenyl-1-vinyliden)-4-(prop-1-en-2-yl)-1-tosylpyrrolidin **229**



229 wurde bei der Synthese von **228** gebildet und **229** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 24.3 mg (0.055 mmol, 27%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.51 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.73 – 7.75 (m, 2H), 7.33 – 7.35 (m, 2H), 7.25 – 7.31 (m, 6H), 7.20 – 7.22 (m, 4H), 4.79 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 4.10 (d, $J = 13.2$ Hz, 1H), 4.03 (d, $J = 13.0$ Hz, 1H), 3.52 – 3.62 (m, 2H), 3.24 (dd, $J = 6.6, 9.2$ Hz, 1H), 2.46 (s, 3H), 1.58 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 198.3, 143.9, 142.8, 136.6, 136.3, 132.8, 129.8, 128.5, 128.5, 128.4, 128.3, 127.9, 127.7, 127.6, 115.0, 113.6, 104.3, 52.2, 50.1, 49.6, 21.6, 19.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3057 (w), 3027 (w), 2919 (w), 1647 (w), 1597 (w), 1492 (w), 1444 (w), 1347 (m), 1305 (w), 1289 (w), 1162 (s), 1092 (m), 1030 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 464.1655, gef.: 464.1654.

2-(4-(2-Phenylvinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)propan-2-ylacetat 230



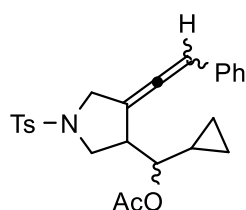
Nach **AAV-7** wurde **180** (85.1 mg, 0.2 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **230** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (n-Pentan/Et₂O – 2/1) als eine untrennbare 1.5:1-Mischung von Allenisomeren isoliert.

Ausbeute: 58.5 mg (0.138 mmol, 69%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.31 (n-Pentan/Et₂O – 2/1).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.75 (m, 4H), 7.36 – 7.39 (m, 4H), 7.13 – 7.32 (m, 10H), 6.24 – 6.29 (m, 2H), 3.82 – 4.06 (m, 4H), 3.64 – 3.71 (m, 2H), 3.30 – 3.50 (m, 4H), 2.47 (s, 3.6H), 2.46 (s, 2.4H), 1.83 (s, 3.6H), 1.69 (s, 2.4H), 1.44 – 1.50 (m, 12H) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 199.4, 199.2, 170.6, 170.4, 144.1, 144.1, 133.8, 133.7, 132.6, 132.2, 130.0, 129.9, 128.9, 128.8, 128.1, 128.0, 127.7, 127.7, 127.2, 127.1, 102.7, 102.5, 98.9, 98.5, 83.3, 83.2, 50.8, 50.8, 49.9, 49.8, 49.5, 49.3, 24.1, 23.9, 23.7, 23.3, 22.4, 22.3, 21.7, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 2983 (w), 2938 (w), 1960 (w), 1736 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1459 (w), 1387 (w), 1367 (w), 1345 (m), 1306 (w), 1289 (w), 1247 (m), 1162 (s), 1091 (m), 1016 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₄H₂₇NO₄SNa⁺: 448.1564, gef.: 448.1561.

Cyclopropyl(4-(2-phenyl-1-vinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)methylacetat 234



Nach **AAV-7** wurde **184** (87.5 mg, 0.20 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **234** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 5/1) als Mischung von Diastereomeren und Allenisomeren isoliert.

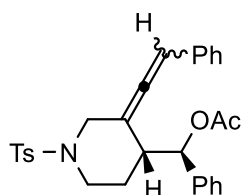
Ausbeute: 53.0 mg (0.12 mmol, 61%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 5/1).

HPLC Fraktion 1

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.75 (m, 4H), 7.36 – 7.39 (m, 4H), 7.25 – 7.30 (m, 5H), 7.16 – 7.23 (m, 5H), 6.29 (q, *J* = 3.6 Hz, 0.85H), 6.19 (q, *J* = 3.9 Hz, 1.15H), 4.34 – 4.37 (m, 0.85H), 4.30 – 4.34 (m, 1.15H), 4.06 (dd, *J* = 3.6, 13.2 Hz, 1.15 H), 3.91 – 3.99 (m, 1.7H), 3.88 (ddd, *J* = 1.5, 4.1, 13.1 Hz, 1.15H), 3.62 (dd, *J* = 7.4, 9.7 Hz, 1.15H), 3.48 – 3.53 (m, 0.85H), 3.18 – 3.32 (m, 4H), 2.47 – 2.48 (m, 6H), 1.81 (s, 3.45H), 1.72 (s, 2.55H), 0.94 – 1.05 (m, 2H), 0.51 – 0.63 (m, 2H), 0.36 – 0.48 (m, 4H), 0.27 – 0.34 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 198.6, 198.5, 170.7, 170.7, 144.1, 133.8, 133.7, 132.6, 132.4, 130.0, 129.9, 128.8, 128.8, 128.1, 128.1, 127.7, 127.7, 127.2, 127.2, 103.5, 102.9, 98.9, 78.3, 78.1, 50.8, 50.5, 50.3, 50.0, 46.6, 46.3, 21.7, 21.7, 21.1, 21.1, 14.0, 13.9, 4.0, 3.9, 3.1, 2.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3008 (w), 2938 (w), 2864 (w), 1730 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1460 (w), 1370 (w), 1348 (m), 1235 (s), 1163 (s), 1092 (m), 1029 (m), 1017 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₅H₂₇NO₄SNa⁺: 460.1553, gef.: 460.1523.

HPLC Fraktion 2

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.76 – 7.77 (m, 2H), 7.75 – 7.76 (m, 2H), 7.39 – 7.39 (m, 2H), 7.37 – 7.37 (m, 2H), 7.15 – 7.30 (m, 10H), 6.25 – 6.29 (m, 2H), 4.39 – 4.40 (m, 1H), 4.37 – 4.38 (m, 1H), 4.10 (dd, *J* = 3.6, 13.3 Hz, 1H), 3.94 – 4.02 (m, 2H), 3.80 (ddd, *J* = 1.6, 4.3, 13.2 Hz, 1H), 3.70 (dd, *J* = 7.8, 9.6 Hz, 1H), 3.59 (dd, *J* = 8.1, 9.8 Hz, 1H), 3.42 (dd, *J* = 6.7, 9.8 Hz, 1H), 3.34 (dd, *J* = 7.4, 9.6 Hz, 1H), 3.26 – 3.31 (m, 1H), 3.20 – 3.25 (m, 1H), 2.47 (s, 6H), 1.92 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 0.86 – 1.00 (m, 2H), 0.39 – 0.56 (m, 6H), 0.22 – 0.29 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 198.0, 197.9, 170.2, 170.2, 144.0, 144.0, 133.8, 133.7, 133.0, 133.0, 129.9, 129.9, 128.8, 128.7, 128.1, 128.0, 127.7, 127.3, 127.2, 103.3, 102.9, 100.1, 99.6, 77.3, 50.3, 50.1, 49.5, 49.3, 46.3, 46.1, 21.7, 21.0, 21.0, 13.9, 13.6, 3.7, 3.6, 3.5, 3.5 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3010 (w), 1729 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1460 (w), 1370 (w), 1346 (m), 1232 (s), 1161 (s), 1091 (m), 1015 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₅H₂₇NO₄SNa⁺: 460.1553, gef.: 460.1540.

Phenyl(3-(2-phenyl-1-vinyliden)-1-tosylpiperidin-4-yl)methylacetat 236

Analog zu **AAV-7** wurde **186** (243.8 mg, 0.5 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (36.3 mg, 0.05 mmol) versetzt und **236** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 4/1) als eine 1.5:1-Mischung von Allenisomeren isoliert, die mittels HPLC (Petrolether/EtOAc – 4/1) getrennt wurde. **Ausbeute:** 116.7 mg (0.239 mmol, 48%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 4/1).

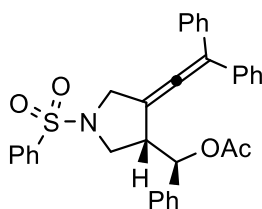
HPLC Fraktion 1

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.64 – 7.66 (m, 2H), 7.30 – 7.32 (m, 2H), 7.23 – 7.29 (m, 5H), 7.19 – 7.22 (m, 1H), 7.14 – 7.16 (m, 4H), 6.18 (t, $J = 2.9$ Hz, 1H), 5.91 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 4.18 (d, $J = 12.2$ Hz, 1H), 3.74 – 3.79 (m, 1H), 3.21 (dd, $J = 2.7, 12.2$ Hz, 1H), 2.50 (dt, $J = 3.0, 12.7$ Hz, 1H), 2.39 – 2.44 (m, 4H), 1.92 – 2.02 (m, 1H), 1.74 – 1.80 (m, 1H), 1.53 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 200.8, 169.9, 143.8, 139.5, 133.8, 133.4, 129.8, 128.8, 128.6, 128.0, 127.9, 127.5, 127.4, 126.2, 101.2, 97.6, 74.8, 49.7, 45.9, 44.4, 25.3, 21.7, 20.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3032 (w), 2931 (w), 2855 (w), 1736 (m), 1597 (w), 1494 (w), 1460 (w), 1347 (m), 1230 (m), 1161 (m), 1092 (m), 1069 (w), 1019 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 510.1710, gef.: 510.1708.

HPLC Fraktion 2

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.65 – 7.67 (m, 2H), 7.32 – 7.34 (m, 2H), 7.10 – 7.16 (m, 8H), 6.86 – 6.88 (m, 2H), 6.05 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 5.77 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 4.08 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H), 3.72 – 3.77 (m, 1H), 3.32 (dd, $J = 2.1, 12.5$ Hz, 1H), 2.70 – 2.76 (m, 1H), 2.63 – 2.69 (m, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 1.90 – 1.96 (m, 1H), 1.71 – 1.80 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 201.4, 169.8, 143.8, 138.7, 133.8, 133.6, 129.9, 128.5, 128.4, 128.0, 127.9, 127.4, 127.3, 127.0, 100.2, 97.5, 75.6, 49.9, 45.6, 43.7, 26.6, 21.7, 21.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3063 (w), 3032 (w), 2929 (w), 2858 (w), 1737 (m), 1597 (w), 1495 (w), 1459 (w), 1347 (m), 1233 (s), 1162 (s), 1092 (m), 1020 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 510.1710, gef.: 510.1718.

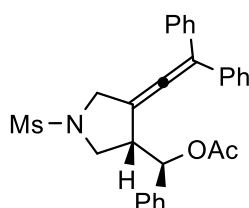
(4-(2,2-Diphenylvinyliden)-1-(phenylsulfonyl)pyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat 237



Nach **AAV-7** wurde **187** (107.1 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **237** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Pentan/Et₂O – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 77.0 mg (0.144 mmol, 72%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.23 (Petrolether/EtOAc – 2/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.83 – 7.85 (m, 2H), 7.65 – 7.68 (m, 1H), 7.55 – 7.58 (m, 2H), 7.24 – 7.27 (m, 6H), 7.12 (s, 5H), 6.98 – 7.01 (m, 2H), 6.94 – 6.96 (m, 2H), 5.69 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 4.11 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 3.98 (dd, *J* = 1.2, 13.2 Hz, 1H), 3.61 (dd, *J* = 7.5, 9.7 Hz, 1H), 3.51 (ddd, *J* = 7.3, 7.3, 7.3 Hz, 1H), 3.35 (dd, *J* = 7.4, 9.7 Hz, 1H), 1.80 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 198.3, 169.7, 138.2, 136.2, 136.2, 136.0, 133.2, 129.4, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 128.4, 127.9, 127.8, 126.9, 115.4, 101.5, 75.6, 50.5, 50.5, 47.4, 20.9 ppm. 2 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3059 (w), 3030 (w), 2933 (w), 1956 (w), 1739 (m), 1598 (w), 1492 (w), 1445 (w), 1371 (w), 1348 (m), 1309 (w), 1225 (s), 1165 (s), 1091 (m), 1073 (w), 1019 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₃₃H₂₉NO₄SNa⁺: 558.1710, gef.: 558.1713.

(4-(2,2-Diphenylvinyliden)-1-(methylsulfonyl)pyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat 238

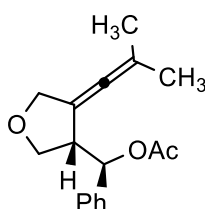


Nach **AAV-7** wurde **188** (94.7 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **238** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 51.5 mg (0.109 mmol, 54%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.13 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.28 – 7.32 (m, 8H), 7.16 – 7.17 (m, 3H), 7.11 – 7.13 (m, 2H), 7.05 – 7.07 (m, 2H), 5.85 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H), 4.22 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 4.12 (d,

$J = 13.2$ Hz, 1H), 3.65 – 3.72 (m, 2H), 3.44 – 3.50 (m, 1H), 2.85 (s, 3H), 1.84 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 198.4, 169.8, 138.1, 136.3, 136.2, 128.8, 128.6, 128.6, 128.6, 128.5, 128.5, 127.9, 126.9, 115.6, 101.5, 75.4, 50.3, 50.2, 47.8, 35.8, 20.9 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3059 (w), 3029 (w), 2928 (w), 1957 (w), 1737 (m), 1598 (w), 1493 (w), 1453 (w), 1443 (w), 1371 (w), 1336 (s), 1226 (s), 1152 (s), 1044 (m), 1027 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 496.1553, gef.: 496.1572.

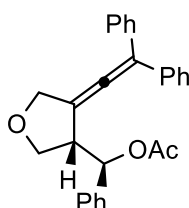
(4-(2-Methylprop-1-en-1-yliden)tetrahydrofuran-3-yl)(phenyl)methylacetat 61



Nach **AAV-7** wurde **60** (54.4 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **61** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (n -Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} - 5/1$) isoliert.

Ausbeute: 14.3 mg (0.053 mmol, 26%) als farblose Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.31 (n -Pentan/ $\text{Et}_2\text{O} - 5/1$). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.32 – 7.34 (m, 4H), 7.27 – 7.30 (m, 1H), 5.78 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.27 (s, 2H), 3.97 (dd, $J = 6.7, 8.9$ Hz, 1H), 3.89 (dd, $J = 5.8, 8.9$ Hz, 1H), 3.30 – 3.36 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.30 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 193.4, 170.1, 139.1, 128.4, 128.1, 127.6, 100.8, 98.6, 76.3, 71.1, 69.6, 47.7, 21.3, 20.6, 20.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3033 (w), 2980 (w), 2935 (w), 2910 (w), 2852 (w), 1739 (s), 1496 (w), 1454 (w), 1401 (w), 1367 (m), 1232 (s), 1137 (w), 1051 (m), 1019 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Na}^+$: 295.1305, gef.: 295.1300.

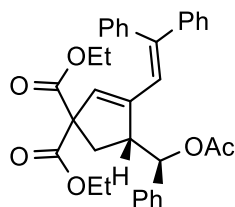
(4-(2,2-Diphenylvinyliden)tetrahydrofuran-3-yl)(phenyl)methylacetat 239



Nach **AAV-7** wurde **189** (79.3 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **239** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 29.3 mg (0.074 mmol, 37%) als braunes Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.24 – 7.31 (m, 6H), 7.19 – 7.21 (m, 2H), 7.09 – 7.10 (m, 2H), 7.05 – 7.07 (m, 5H), 5.82 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.99 – 4.55 (m, 2H), 4.10 (dd, $J = 6.9$, 8.9 Hz, 1H), 3.96 (dd, $J = 6.7$, 8.8 Hz, 1H), 3.68 (ddd, $J = 7.3$, 7.3, 7.3 Hz, 1H), 1.92 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 197.0, 169.9, 138.6, 136.9, 136.8, 128.8, 128.6, 128.4, 128.3, 128.3, 127.5, 127.4, 114.6, 103.9, 76.1, 71.6, 70.0, 49.2, 21.1 ppm. 2 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3058 (w), 3029 (w), 2930 (w), 2852 (w), 1953 (w), 1747 (m), 1597 (w), 1492 (w), 1453 (w), 1443 (w), 1370 (w), 1228 (s), 1136 (w), 1053 (w), 1019 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Na}^+$: 419.1618, gef.: 419.1636.

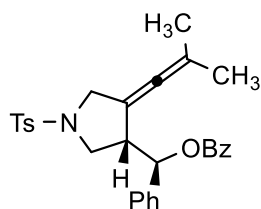
Diethyl-4-(acetoxymethyl)-3-(2,2-diphenylvinyl)cyclopent-2-en-1,1-dicarboxylat **240**



Nach **AAV-7** wurde **190** (107.7 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **240** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 48.0 mg (0.089 mmol, 45%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.38 – 7.41 (m, 3H), 7.25 – 7.31 (m, 6H), 7.10 – 7.22 (m, 6H), 6.79 – 6.81 (m, 2H), 6.52 (t, $J = 1.1$ Hz, 1H), 5.88 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 5.77 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H), 4.09 – 4.28 (m, 4H), 3.09 – 3.13 (m, 1H), 2.39 (dd, $J = 5.1$, 14.0 Hz, 1H), 2.26 (dd, $J = 8.8$, 14.0 Hz, 1H), 2.10 (s, 3H), 1.27 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.21 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 171.0, 170.9, 169.8, 145.0, 144.7, 143.1, 140.5, 139.6, 131.5, 130.7, 128.5, 128.3, 128.2, 128.2, 128.0, 127.8, 127.4, 125.6, 122.1, 73.4, 65.1, 61.8, 61.5, 51.1, 31.6, 21.1, 14.2, 14.1 ppm.

(4-(2-Methylprop-1-en-1-yliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylbenzoat 241



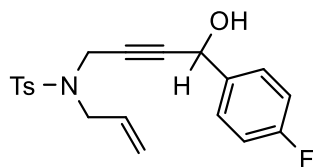
Nach **AAV-7** wurde **194** (97.5 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **241** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (*n*-Pentan/Et₂O – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 60.1 mg (0.123 mmol, 62%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.34 (*n*-Pentan/Et₂O – 2/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.92 – 7.94 (m, 2H), 7.70 – 7.73 (m, 2H), 7.53 – 7.59 (m, 1H), 7.23 – 7.43 (m, 9H), 5.92 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 3.88 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 3.69 (dd, *J* = 0.8, 12.6 Hz, 1H), 3.46 – 3.54 (m, 1H), 3.31 – 3.42 (m, 2H), 2.46 (s, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.32 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 194.7, 165.3, 143.8, 138.7, 133.3, 132.7, 130.0, 129.8, 129.7, 128.6, 128.6, 128.2, 128.1, 126.7, 102.3, 96.4, 76.1, 50.3, 49.8, 46.7, 21.7, 20.6, 20.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3033 (w), 2982 (w), 2910 (w), 1722 (s), 1599 (w), 1451 (m), 1347 (s), 1268 (s), 1166 (s), 1109 (s), 1094 (s), 1069 (m), 1026 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₉H₂₉NO₄SNa⁺: 510.1710, gef.: 510.1739.

9.2 Bildung von 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylestern

9.2.1 Synthese von Eninestern

***N*-Allyl-*N*-(4-(4-fluorophenyl)-4-hydroxybut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 251**

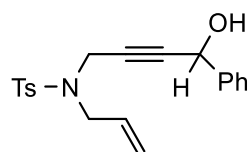


Nach **AAV-5** wurde **88** (3.74 g, 15.0 mmol) in THF (150 mL) gelöst, mit *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 9.8 mL, 15.75 mmol) und 4-Fluorobenzaldehyd (1.69 mL, 15.75 mmol) versetzt und **251** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 5.55 g (14.87 mmol, 99%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.21 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.26 – 7.29 (m, 2H), 7.21 – 7.23 (m,

2H), 6.99 – 7.03 (m, 2H), 5.68 – 5.78 (m, 1H), 5.21 – 5.26 (m, 2H), 5.17 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H), 4.17 (s, 2H), 3.76 – 3.86 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.97 – 1.99 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 162.8 (d, $J = 247.2$ Hz), 143.8, 136.2, 136.1 (d, $J = 3.2$ Hz), 132.0, 129.6, 128.4 (d, $J = 8.5$ Hz), 128.0, 120.1, 115.5 (d, $J = 21.6$ Hz), 85.3, 79.9, 63.7, 49.4, 36.2, 21.6 ppm. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -113.5 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3487 (w), 3072 (w), 2982 (w), 2921 (w), 2866 (w), 1602 (w), 1506 (m), 1344 (m), 1327 (m), 1221 (m), 1155 (s), 1091 (m), 1016 (w) cm^{-1} . HRMS (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{FNO}_3\text{S}^+$: 373.1148, gef.: 373.1152.

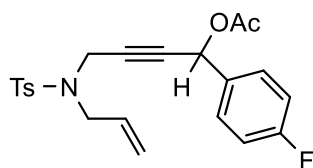
***N*-Allyl-*N*-(4-hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid 252**



Nach **AAV-5** wurde **88** (1.75 g, 7.0 mmol) in THF (70 mL) gelöst, mit $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 4.4 mL, 7.0 mmol) und Benzaldehyd (0.81 mL, 8.05 mmol) versetzt und **252** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 2.25 g (3.32 mmol, 90%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 3/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.70 – 7.72 (m, 2H), 7.27 – 7.34 (m, 5H), 7.18 – 7.20 (m, 2H), 5.68 – 5.78 (m, 1H), 5.16 – 5.26 (m, 3H), 4.12 – 4.22 (m, 2H), 3.76 – 3.86 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.95 – 2.02 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 143.7, 140.2, 136.2, 132.0, 129.6, 128.7, 128.5, 127.9, 126.5, 120.1, 85.6, 79.5, 64.4, 49.3, 36.3, 21.6 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3489 (w, breit), 3063 (w), 3032 (w), 2981 (w), 2918 (w), 2870 (w), 1597 (w), 1493 (w), 1452 (w), 1345 (m), 1328 (m), 1159 (s), 1092 (m), 1018 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 378.1134, gef.: 378.1133.

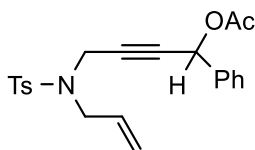
4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-(4-fluorophenyl)but-2-in-1-ylacetat 253



Nach **AAV-6** wurde **251** (5.55 g, 14.88 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) gelöst, mit DMAP (90.9 mg, 0.74 mmol), Ac₂O (2.11 mL, 22.3 mmol) und NEt₃ (3.09 mL, 22.3 mmol) versetzt und **253** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1 → 3/1) isoliert.

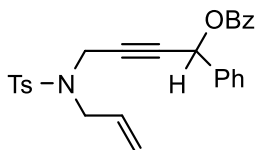
Ausbeute: 5.79 g (13.93 mmol, 94%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.69 – 7.71 (m, 2H), 7.24 – 7.28 (m, 2H), 7.18 – 7.20 (m, 2H), 6.99 – 7.03 (m, 2H), 6.15 (s, 1H), 5.67 – 5.77 (m, 1H), 5.21 – 5.25 (m, 2H), 4.14 – 4.24 (m, 2H), 3.73 – 3.83 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.05 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 169.5, 163.1 (d, *J* = 248.6 Hz), 143.7, 136.1, 132.6 (d, *J* = 3.4 Hz), 132.0, 129.7 (d, *J* = 8.6 Hz), 129.6, 127.8, 120.1, 115.7 (d, *J* = 21.8 Hz), 82.2, 80.5, 64.7, 49.4, 36.3, 21.6, 21.0 ppm. **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃) δ –112.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3078 (w), 3023 (w), 2981 (w), 2923 (w), 2859 (w), 1742 (m), 1605 (w), 1510 (m), 1349 (m), 1223 (s), 1162 (s), 1094 (w), 1016 (w) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₂₂H₂₂FNO₄S⁺: 415.1254, gef.: 415.1255.

4-((*N*-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat **254**



Nach **AAV-6** wurde **252** (1.07 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) gelöst, mit DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol), Ac₂O (0.43 mL, 4.5 mmol) und NEt₃ (0.62 mL, 4.5 mmol) versetzt und **254** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.19 g (3.00 mmol, quant.) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.68 – 7.70 (m, 2H), 7.31 – 7.36 (m, 3H), 7.26 – 7.29 (m, 2H), 7.16 – 7.18 (m, 2H), 6.17 (s, 1H), 5.67 – 5.77 (m, 1H), 5.20 – 5.25 (m, 2H), 4.14 – 4.25 (m, 2H), 3.73 – 3.84 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.05 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 169.5, 143.5, 136.5, 135.9, 131.9, 129.5, 129.0, 128.6, 127.7, 127.5, 120.0, 82.3, 80.1, 65.2, 49.2, 36.2, 21.5, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3085 (w), 3068 (w), 3034 (w), 2981 (w), 2923 (w), 2861 (w), 1739 (m), 1597 (w), 1495 (w), 1455 (w), 1348 (m), 1225 (s), 1162 (s), 1092 (w), 1017 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₂H₂₃NO₄SN⁺: 420.1240, gef.: 420.1212.

4-((N-Allyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylbenzoat 255

Analog zu **AAV-6** wurde **252** (1.17 g, 3.3 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst, mit DMAP (20.2 mg, 0.17 mmol), Bz_2O (1.12 g, 4.95 mmol) und NEt_3 (0.69 mL, 4.95 mmol) versetzt und **255** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1) isoliert.

Ausbeute: 1.33 g (2.89 mmol, 88%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.23 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 8.01 – 8.03 (m, 2H), 7.68 – 7.70 (m, 2H), 7.56 – 7.60 (m, 1H), 7.43 – 7.46 (m, 2H), 7.36 (s, 5H), 7.11 – 7.13 (m, 2H), 6.41 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 5.68 – 5.78 (m, 1H), 5.18 – 5.26 (m, 2H), 4.17 – 4.27 (m, 2H), 3.76 – 3.86 (m, 2H), 2.26 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 165.3, 143.6, 136.7, 136.0, 133.5, 132.0, 129.9, 129.6, 129.1, 128.7, 128.6, 127.8, 127.6, 120.2, 82.5, 80.5, 65.9, 49.3, 36.3, 21.5 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3067 (w), 3035 (w), 2982 (w), 2919 (w), 2861 (w), 1721 (s), 1599 (w), 1494 (w), 1452 (w), 1349 (m), 1328 (m), 1257 (s), 1163 (s), 1093 (s), 1068 (m), 1025 (w) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{S}^+$: 459.1504, gef.: 459.1513.

9.2.2 Optimierung der Reaktionsparameter

Allgemeine Arbeitsvorschrift 8 (AAV-8)

Ein 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde unter Hochvakuum mit einer Heatgun gründlich ausgeheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der fluorosubstituierte Eninester **253** (83.1 mg 0.2 mmol) in Dichlormethan gelöst, mit den Additiv(en) versetzt und für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung durch eine kurze SiO_2 -Schicht (Eluent: Et_2O , CH_2Cl_2) filtriert, die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt, in CDCl_3 (2 mL) gelöst, mit 4,4'-Difluorobenzophenon (21.8 mg, 0.1 mmol) versetzt und die Ausbeute mittels ^{19}F NMR Spektroskopie bestimmt.

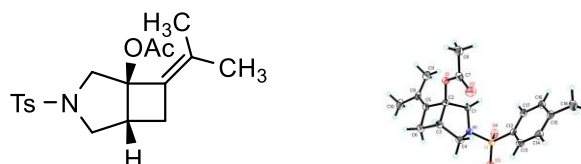
Für spektroskopische Daten der Produkte: siehe unten.

9.2.3 Untersuchung des Substratspektrums

Allgemeine Arbeitsvorschrift 9 (AAV-9)

Ein 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde unter Hochvakuum mit einer Heatgun gründlich ausgeheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Eninester (0.5 mmol) in Dichlormethan (2.5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) und $[\text{Na}][\text{BArF}]$ **41** (26.6 mg, 0.03 mmol) versetzt und 1 Stunde bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung durch eine kurze SiO_2 -Schicht (Eluent: Et_2O , CH_2Cl_2) filtriert, die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck eingengt und der 3-Azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylester nach Säulenchromatographie an SiO_2 isoliert.

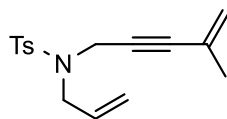
7-(Propan-2-yliden)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat **244**



Nach **AAV-9** wurde **62** (174.7 mg, 0.5 mmol) in Dichlormethan (2.5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) und $[\text{Na}][\text{BArF}]$ **41** (26.6 mg, 0.03 mmol) versetzt und **244** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 124.0 mg (0.355 mmol, 71%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.68 – 7.70 (m, 2H), 7.32 – 7.34 (m, 2H), 3.78 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 3.47 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 3.02 – 3.09 (m, 2H), 2.92 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 2.81 – 2.87 (m, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.11 – 2.15 (m, 1H), 1.96 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 1.52 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 169.3, 143.8, 132.4, 129.7, 129.4, 128.0, 88.1, 55.5, 53.3, 39.7, 29.2, 21.7, 21.4, 19.3, 18.9 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 2975 (w), 2913 (w), 2853 (w), 1738 (m), 1597 (w), 1494 (w), 1467 (w), 1449 (w), 1371 (w), 1345 (m), 1235 (m), 1222 (m), 1165 (s), 1090 (m), 1065 (m), 1028 (m), 1012 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 372.1240, gef.: 372.1255.

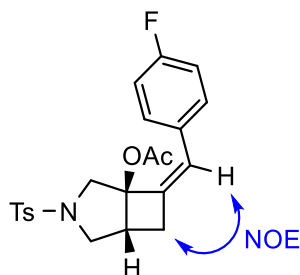
N*-Cinnamyl-4-methyl-*N*-(4-methylpent-4-en-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **245*



245 wurde bei der Synthese von **244** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 21.3 mg (0.074 mmol, 15%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.66 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.76 (m, 2H), 7.27 – 7.30 (m, 2H), 5.70 – 5.83 (m, 1H), 5.22 – 5.32 (m, 2H), 5.09 – 5.12 (m, 1H), 4.96 – 4.98 (m, 1H), 4.20 (s, 2H), 3.82 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 1.64 (t, *J* = 1.1 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 143.5, 136.1, 132.2, 129.6, 127.9, 126.0, 122.1, 119.9, 87.0, 80.9, 49.3, 36.7, 23.1, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3085 (w), 2978 (w), 2954 (w), 2922 (w), 2856 (w), 1613 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1439 (w), 1349 (m), 1330 (w), 1162 (s), 1093 (m), 1047 (w), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₁₆H₁₉NO₂SNa⁺: 312.1029, gef.: 312.1030.

(*Z*)-7-(4-Fluorobenzyliden)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat (*Z*)-256****

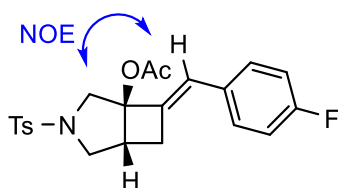


Nach **AAV-9** wurde **253** (207.7 mg, 0.5 mmol) in Dichlormethan (2.5 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) und [Na][BArF] **41** (26.6 mg, 0.03 mmol) versetzt und (**Z**)-**256** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 3/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 3/1) zur Trennung der Olefinisomere isoliert.

Ausbeute: 100.0 mg (0.241 mmol, 48%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.68 – 7.70 (m, 2H), 7.33 – 7.35 (m, 2H), 7.21 – 7.24 (m, 2H), 6.97 – 7.01 (m, 2H), 6.14 (s, 1H), 3.95 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 3.52 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 3.26 – 3.31 (m, 1H), 3.09 – 3.14 (m, 1H), 2.99 – 3.06 (m, 2H), 2.44 (s, 3H), 2.36 – 2.42 (m, 1H), 1.88 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 168.7, 161.9 (d, *J* = 247.5 Hz), 144.0, 137.6

(d, $J = 2.3$ Hz), 132.1, 131.4 (d, $J = 3.5$ Hz), 129.8, 129.7 (d, $J = 7.0$ Hz), 128.0, 125.3, 115.5 (d, $J = 21.5$ Hz), 88.0, 55.2, 53.2, 40.4, 30.7, 21.7, 21.0 ppm. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -114.5 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3065 (w), 3040 (w), 2982 (w), 2919 (w), 2853 (w), 1743 (m), 1600 (w), 1508 (m), 1345 (m), 1224 (s), 1160 (s), 1122 (m), 1089 (m), 1066 (m) cm^{-1} . HRMS (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{FNO}_4\text{S}^+$: 415.1254, gef.: 415.1251.

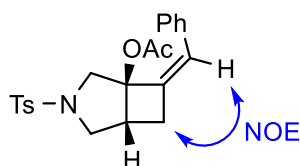
(E)-7-(4-Fluorobenzyliden)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat (E)-256



(E)-256 wurde bei der Synthese von **(Z)-256** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 3/1) zur Trennung der Olefinisomere isoliert.

Ausbeute: 63.7 mg (0.153 mmol, 31%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 3/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.68 – 7.70 (m, 2H), 7.28 – 7.30 (m, 2H), 7.16 – 7.19 (m, 2H), 6.98 – 7.03 (m, 2H), 6.51 (t, $J = 2.3$ Hz, 1H), 4.11 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 3.56 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 3.14 – 3.31 (m, 2H), 3.05 – 3.09 (m, 1H), 2.95 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 2.49 – 2.57 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.02 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 170.0, 162.0 (d, $J = 247.5$ Hz), 143.9, 139.3 (d, $J = 2.3$ Hz), 132.6 (d, $J = 3.5$ Hz), 132.5, 129.8 (d, $J = 7.8$ Hz), 129.8, 128.0, 124.4, 115.5 (d, $J = 21.5$ Hz), 88.6, 57.2, 52.8, 42.1, 31.8, 21.6, 21.3 ppm. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -114.1 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3066 (w), 3035 (w), 2984 (w), 2915 (w), 2852 (w), 1736 (m), 1598 (w), 1508 (m), 1344 (m), 1220 (s), 1162 (s), 1126 (m), 1090 (m), 1063 (m), 1012 (m) cm^{-1} . HRMS (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{FNO}_4\text{S}^+$: 415.1254, gef.: 415.1252.

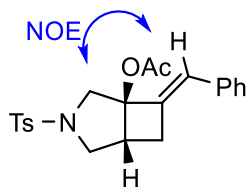
(Z)-7-Benzyliden-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat (Z)-257



Nach **AAV-9** wurde **254** (198.7 mg, 0.5 mmol) in Dichlormethan (2.5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) und $[\text{Na}][\text{BArF}]$ **41** (26.6 mg, 0.03 mmol) versetzt und (**Z**)-**257** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 3/1) zur Trennung der Olefinisomere isoliert.

Ausbeute: 69.4 mg (0.175 mmol, 35%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.68 – 7.70 (m, 2H), 7.28 – 7.34 (m, 4H), 7.19 – 7.26 (m, 3H), 6.18 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H), 3.99 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 3.52 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 3.26 – 3.31 (m, 1H), 3.01 – 3.15 (m, 3H), 2.44 (s, 3H), 2.35 – 2.41 (m, 1H), 1.87 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 168.8, 143.9, 138.0, 135.2, 132.2, 129.8, 128.6, 128.2, 128.1, 127.3, 126.6, 88.1, 55.3, 53.3, 40.4, 30.8, 21.7, 21.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3088 (w), 3055 (w), 3026 (w), 2981 (w), 2956 (w), 2918 (w), 2853 (w), 1746 (m), 1597 (w), 1495 (w), 1347 (m), 1228 (m), 1166 (s), 1122 (w), 1089 (w), 1066 (m), 1013 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 420.1240, gef.: 420.1217.

(E)-7-Benzyliden-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylacetat (E)-257

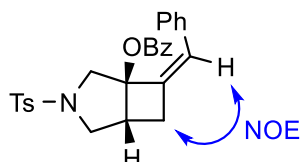


(E)-257 wurde bei der Synthese von (**Z**)-**257** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 3/1) zur Trennung der Olefinisomere isoliert.

Ausbeute: 33.8 mg (0.085 mmol, 17%) als farbloser Feststoff. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.68 – 7.70 (m, 2H), 7.26 – 7.33 (m, 5H), 7.19 – 7.24 (m, 2H), 6.53 – 6.55 (m, 1H), 4.11 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 3.55 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 3.14 – 3.24 (m, 2H), 3.08 – 3.14 (m, 1H), 2.98 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 2.53 – 2.57 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.02 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 170.0, 143.9, 139.8, 136.4, 132.8, 129.8, 128.6, 128.3, 128.0, 127.4, 125.6, 88.8, 57.2, 52.8, 42.2, 32.0, 21.7, 21.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3088 (w), 3059 (w), 3027 (w), 2982 (w), 2918 (w), 2852 (w), 1737 (m), 1598 (w), 1493 (w), 1346 (m), 1226 (m), 1166 (s), 1089 (w), 1065 (m),

1039 (w), 1013 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 420.1240, gef.: 420.1225.

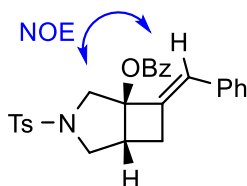
(Z)-7-Benzyliden-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylbenzoat (Z)-258



Nach **AAV-9** wurde **255** (229.8 mg, 0.5 mmol) in Dichlormethan (2.5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) und $[\text{Na}][\text{BArF}]$ **41** (26.6 mg, 0.03 mmol) versetzt und **(Z)-258** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 4/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 4/1) zur Trennung der Olefinisomere isoliert.

Ausbeute: 74.9 mg (0.163 mmol, 33%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 88.9 mg (0.193 mmol, 39%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 53%. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.77 – 7.79 (m, 2H), 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.48 – 7.52 (m, 1H), 7.30 – 7.35 (m, 6H), 7.23 – 7.27 (m, 2H), 7.15 – 7.19 (m, 1H), 6.27 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H), 4.11 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 3.60 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 3.35 – 3.40 (m, 1H), 3.24 – 3.29 (m, 2H), 3.14 – 3.21 (m, 1H), 2.45 – 2.51 (m, 1H), 2.43 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 164.4, 143.9, 137.8, 135.3, 133.4, 132.5, 129.8, 129.7, 129.6, 128.6, 128.5, 128.3, 128.0, 127.3, 127.1, 88.6, 55.1, 53.4, 40.9, 31.0, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3062 (w), 3028 (w), 2956 (w), 2918 (w), 2871 (w), 2851 (w), 1719 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1451 (w), 1346 (m), 1272 (m), 1164 (m), 1089 (m), 1053 (m), 1004 (m) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{S}^+$: 459.1504, gef.: 459.1505.

(E)-7-Benzyliden-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan-1-ylbenzoat (E)-258



(*E*)-**258** wurde bei der Synthese von (*Z*)-**258** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 4/1) zur Trennung der Olefinisomere isoliert.

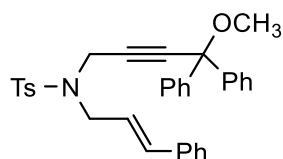
Ausbeute: 33.6 mg (0.073 mmol, 15%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 88.9 mg (0.193 mmol, 39%).

Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt: 24%. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.96 – 7.98 (m, 2H), 7.70 – 7.72 (m, 2H), 7.54 – 7.58 (m, 1H), 7.41 – 7.45 (m, 2H), 7.20 – 7.34 (m, 7H), 6.64 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 4.25 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 3.63 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 3.26 – 3.38 (m, 2H), 3.17 – 3.21 (m, 1H), 3.14 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 2.61 – 2.65 (m, 1H), 2.38 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 165.4, 143.9, 139.8, 136.5, 133.5, 132.7, 129.9, 129.8, 129.8, 128.6, 128.6, 128.3, 128.0, 127.5, 125.7, 89.2, 57.3, 52.9, 42.3, 32.1, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3085 (w), 3062 (w), 3028 (w), 2981 (w), 2951 (w), 2915 (w), 2853 (w), 1718 (m), 1598 (w), 1450 (w), 1347 (m), 1289 (m), 1167 (s), 1108 (m), 1092 (m), 1024 (w) cm⁻¹. **HRMS** (EI, *m/z*) ber. für C₂₇H₂₅NO₄S⁺: 459.1504, gef.: 459.1507.

9.3 Mechanistische Studien zur eisenkatalysierten Cycloisomerisierung von Eninestern

9.3.1 Untersuchung des „eisernen Karussell“

N-Cinnamyl-*N*-(4-methoxy-4,4-diphenylbut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid **261**

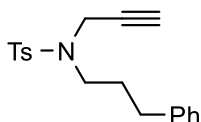


Analog zu **AAV-5** wurde **113** (1.52 g, 3.0 mmol) in THF (30 mL) gelöst, mit *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 1.88 mL, 3.0 mmol) und Methyljodid (0.22 mL, 3.45 mmol) versetzt und **261** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 10/1 → 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.72 g (1.38 mmol, 46%) als weißer, kristalliner Feststoff. **R_f-Wert** 0.54 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.76 (m, 2H), 7.23 – 7.31 (m, 15H), 7.15 – 7.17 (m, 2H), 6.42 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.09 (dt, *J* = 6.9, 15.8 Hz, 1H), 4.37 (s, 2H), 3.97 – 4.00 (m, 2H), 3.10 (s, 3H), 2.31 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 143.7, 143.0, 136.2, 136.1, 135.2, 129.9, 128.7, 128.2, 127.8, 127.7, 126.7, 126.7, 122.9,

85.5, 82.5, 80.9, 52.5, 48.9, 36.5, 21.7 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3059 (w), 3026 (w), 2933 (w), 2824 (w), 1598 (w), 1490 (w), 1449 (w), 1348 (m), 1160 (s), 1087 (m), 1071 (m), 1031 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 544.1917, gef.: 544.1917.

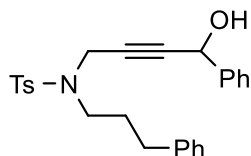
4-Methyl-*N*-(3-phenylpropyl)-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid **264**



Nach **AAV-4** wurde **84** (2.09 g, 10.00 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit 3-Phenylpropan-1-ol (1.43 mL, 10.5 mmol), PPh_3 (2.62 g, 10.00 mmol) und DIAD (94%, 1.96 mL, 10.00 mmol) versetzt und **264** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 3.11 g (9.50 mmol, 95%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.69 – 7.71 (m, 2H), 7.26 – 7.29 (m, 4H), 7.17 – 7.20 (m, 3H), 4.12 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 3.23 (t, $J = 7.22$ Hz, 2H), 2.65 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.01 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H), 1.85 – 1.93 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 143.6, 141.3, 135.8, 129.5, 128.5, 128.4, 127.7, 126.1, 76.6, 73.9, 46.1, 36.4, 32.8, 29.2, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3279 (w, scharf), 3027 (w), 2926 (w), 2865 (w), 1597 (w), 1495 (w), 1453 (w), 1344 (m), 1306 (w), 1156 (s), 1100 (w), 1089 (w), 1011 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 350.1185, gef.: 350.1199.

N-(4-Hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-phenylpropyl)benzolsulfonamid **265**

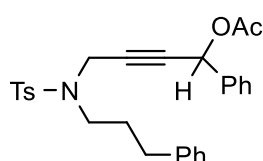


Nach **AAV-5** wurde **264** (0.98 g, 3.00 mmol) in THF (30 mL) gelöst, mit $n\text{-BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 1.9 mL, 3.00 mmol) und Benzaldehyd (0.35 mL, 3.45 mmol) versetzt und **265** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.30 g (2.99 mmol, quant.) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.67 – 7.69 (m, 2H), 7.30 – 7.32 (m, 3H), 7.24 – 7.29 (m,

4H), 7.15 – 7.20 (m, 5H), 5.14 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H), 4.16 – 4.26 (m, 2H), 3.21 – 3.24 (m, 2H), 2.64 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.84 – 1.92 (m, 3H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 143.6, 141.3, 140.1, 135.9, 129.6, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 127.9, 126.5, 126.1, 85.5, 79.5, 64.4, 46.2, 36.7, 32.8, 29.2, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3492 (w), 3062 (w), 3027 (w), 2923 (w), 2865 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1453 (w), 1329 (m), 1306 (w), 1155 (s), 1118 (w), 1099 (w), 1088 (w), 1002 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 456.1604, gef.: 456.1600.

4-((4-Methyl-*N*-(3-phenylpropyl)phenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat **266**

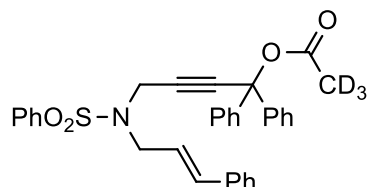


Nach **AAV-6** wurde **265** (1.26 g, 2.9 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst, mit DMAP (17.7 mg, 0.15 mmol), Ac_2O (0.82 mL, 8.7 mmol) und NEt_3 (0.60 mL, 4.35 mmol) versetzt und **266** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 1.33 g (2.80 mmol, 97%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 4/1). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.65 – 7.67 (m, 2H), 7.23 – 7.37 (m, 7H), 7.13 – 7.20 (m, 5H), 6.17 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H), 4.18 – 4.29 (m, 2H), 3.14 – 3.25 (m, 2H), 2.63 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.84 – 1.92 (m, 2H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 169.6, 143.5, 141.3, 136.5, 135.7, 129.6, 129.1, 128.7, 128.5, 128.5, 127.8, 127.7, 126.1, 82.3, 80.2, 65.3, 46.3, 36.8, 32.9, 29.3, 21.6, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3063 (w), 3028 (w), 2925 (w), 2864 (w), 1737 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1346 (m), 1222 (s), 1158 (s), 1099 (w), 1089 (w), 1013 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 498.1710, gef.: 498.1712.

9.3.2 Untersuchung der Wanderung des Esters

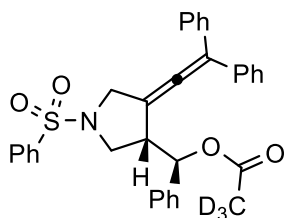
(*E*)-4-(*N*-Cinnamylphenylsulfonamido)-1,1-diphenylbut-2-in-1-ylacetat- d_3 **187-d₃**



Nach **AAV-6** wurde **146** (0.62 g, 1.25 mmol) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) gelöst, mit DMAP (7.7 mg, 0.06 mmol), $\text{Ac}_2\text{O-d}_6$ (0.35 mL, 3.75 mmol) und NEt_3 (0.26 mL, 1.87 mmol) versetzt und **187-d₃** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (*n*Pentan/ Et_2O – 2/1) isoliert.

Ausbeute: 0.66 g (1.23 mmol, 99%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.34 (*n*Pentan/ Et_2O – 2/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.86 – 7.88 (m, 2H), 7.51 – 7.54 (m, 1H), 7.41 – 7.45 (m, 2H), 7.25 – 7.29 (m, 15H), 6.52 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.05 (dt, $J = 7.4, 14.7$ Hz, 1H), 4.35 (s, 2H), 3.98 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.05 (s, 0.14H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 168.0, 142.1, 139.2, 136.3, 135.5, 132.8, 129.1, 128.7, 128.3, 128.1, 128.0, 127.7, 126.7, 126.1, 122.6, 85.0, 82.8, 79.0, 48.7, 36.5 ppm. CD_3 wurde nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3060 (w), 3027 (w), 2918 (w), 1747 (m), 1598 (w), 1492 (w), 1447 (w), 1349 (m), 1329 (w), 1238 (m), 1200 (w), 1162 (s), 1134 (w), 1094 (w), 1067 (m), 1031 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{D}_3\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 561.1898, gef.: 561.1873.

d₃-4-(2,2-Diphenylvinyliden)-1-(phenylsulfonyl)pyrrolidin-3-yl)(phenyl)methylacetat **237-d₃**



Nach **AAV-7** wurde **187-d₃** (107.7 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **237-d₃** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (*n*Pentan/ Et_2O – 2/1) isoliert.

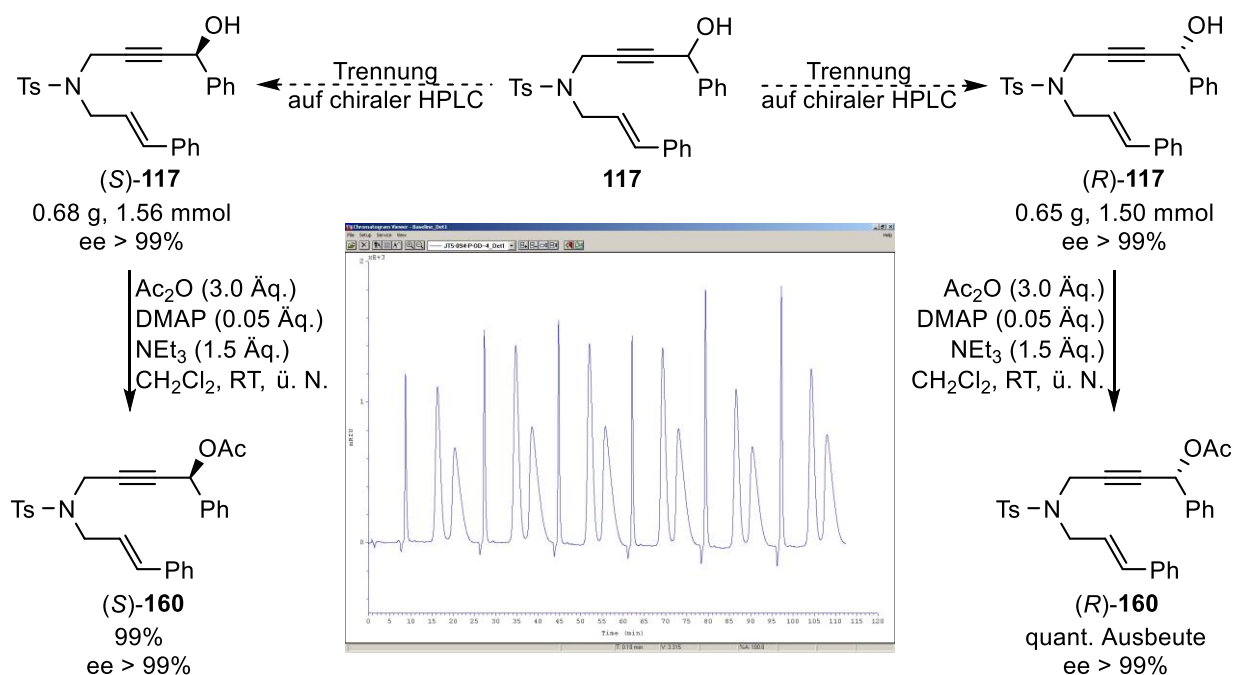
Ausbeute: 75.6 mg (0.140 mmol, 70%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.20 (Petrolether/EtOAc – 2/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.83 – 7.85 (m, 2H), 7.63 – 7.67 (m, 1H), 7.53 – 7.57 (m, 2H), 7.23 – 7.26 (m, 6H), 7.11 (s, 5H), 6.98 – 7.01 (m, 2H), 6.94 – 6.96 (m, 2H), 5.70 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 4.11 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 3.98 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 3.61 (dd, *J* = 7.7, 9.4 Hz, 1H), 3.51 (ddd, *J* = 7.3, 7.3, 7.3 Hz, 1H), 3.45 (dd, *J* = 7.5, 9.6 Hz, 1H), 1.76 (s, 0.17H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 198.2, 169.6, 138.1, 136.2, 136.1, 136.0, 133.2, 129.3, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 127.8, 127.8, 126.9, 115.3, 101.4, 75.5, 50.5, 50.4, 47.3 ppm. 3 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. CD₃ wurde nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3060 (w), 3030 (w), 2927 (w), 1951 (w), 1737 (m), 1598 (w), 1492 (w), 1445 (w), 1348 (m), 1309 (w), 1239 (m), 1165 (s), 1091 (m), 1071 (m), 1030 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₃₃H₂₆D₃NO₄SNa⁺: 561.1898, gef.: 561.1881.

9.3.3 Transfer von Stereoinformation

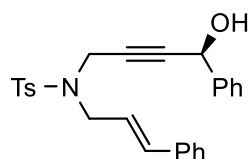
Trennung der Enantiomere von 117

Der racemische Enin-Alkohol **117** wurde mittels semi-präparativer chiraler HPLC in seine Enantiomere (*S*)-**117** und (*R*)-**117** getrennt. **Säule:** Grom Chiralpak OD-CSP 250x20 mm.

Lösungsmittel: *n*-Heptan/*i*Propanol – 70/30. **Flussgeschwindigkeit:** 10 mL/min.



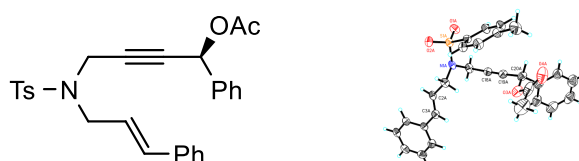
(S)-N-Cinnamyl-N-(4-hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (S)-117



Ausbeute: 0.68 g (1.56 mmol). **ee** > 99%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -22.8$ ($c = 10$ mg/mL in CH_2Cl_2).

Für weitere spektroskopische Daten: siehe oben.

(S)-(E)-4-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylacetat (S)-160

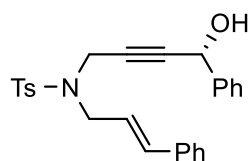


Nach **AAV-6** wurde **(S)-117** (0.68 g, 1.56 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst, mit DMAP (9.6 mg, 0.08 mmol), Ac_2O (0.44 mL, 4.69 mmol) und NEt_3 (0.33 mL, 2.35 mmol) versetzt und **(S)-160** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 0.73 g (1.54 mmol, 99%) als gelbliches Öl, welches bei 4 °C teilweise kristallisierte. **ee** > 99%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -23.1$ ($c = 10$ mg/mL in CH_2Cl_2).

Für weitere spektroskopische Daten: siehe oben.

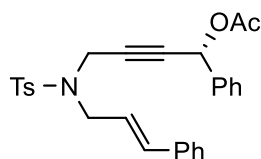
(R)-N-Cinnamyl-N-(4-hydroxy-4-phenylbut-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (R)-117



Ausbeute: 0.65 g (1.50 mmol). **ee** > 99%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +21.7$ ($c = 10$ mg/mL in CH_2Cl_2).

Für weitere spektroskopische Daten: siehe oben.

**(R)-(E)-4-(N-Cinnamyl-4-methylphenylsulfonamido)-1-phenylbut-2-en-1-ylacetat
(R)-160**

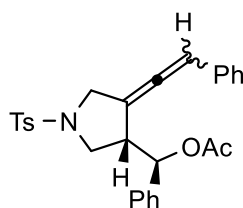


Nach **AAV-6** wurde **(R)-117** (0.65 g, 1.50 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst, mit DMAP (9.2 mg, 0.08 mmol), Ac₂O (0.43 mL, 4.5 mmol) und NEt₃ (0.31 mL, 2.25 mmol) versetzt und **(R)-160** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 0.71 g (1.50 mmol, quant.) als gelbliches Öl. $[\alpha]_D^{25} = +24.3$ (c = 10 mg/mL in CH₂Cl₂).

Für weitere spektroskopische Daten: siehe oben.

Phenyl(4-(2-phenylvinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)methylacetat 206

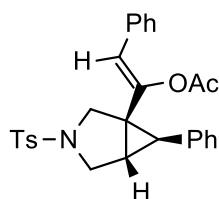


Nach **AAV-7** wurde **(S)-160** bzw. **(R)-160** (94.7 mg, 0.2 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **206** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1) als eine untrennbare 1:1-Mischung von Allenisomeren isoliert.

Ausbeute: 91.6 mg (0.193 mmol, 97%) ausgehend von **(S)-160** bzw. 92.8 mg (0.196 mmol, 98%) ausgehend von **(R)-160** als gelbliches Öl.

Für weitere spektroskopische Daten: siehe oben.

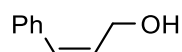
(Z)-2-Phenyl-1-(6-phenyl-3-tosyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)vinylacetat 268



Analog zu **AAV-7** wurde (*S*)-**160** bzw. (*R*)-**160** (94.7 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit „*Echavarrens Katalysator*“ **13** (15.4 mg, 0.02 mmol) versetzt und **268** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 54.4 mg (0.115 mmol, 57%) ausgehend von (*S*)-**160** bzw. 52.9 mg (0.112 mmol, 56%) ausgehend von (*R*)-**160** als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.30 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.75 (m, 2H), 7.35 – 7.37 (m, 2H), 7.14 – 7.25 (m, 6H), 7.09 – 7.11 (m, 2H), 7.04 – 7.06 (m, 2H), 5.78 (s, 1H), 3.91 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 3.77 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 3.49 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 3.30 (dd, *J* = 3.8, 9.4 Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.41 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H), 2.19 (dd, *J* = 4.2, 4.2 Hz, 1H), 1.92 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 168.5, 143.8, 143.5, 136.4, 133.8, 133.6, 129.9, 128.4, 128.3, 128.2, 128.2, 127.7, 127.6, 126.5, 121.4, 54.3, 50.2, 39.4, 31.6, 29.4, 21.7, 20.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3030 (w), 2863 (w), 1754 (m), 1670 (w), 1599 (w), 1496 (w), 1476 (w), 1448 (w), 1344 (m), 1305 (w), 1290 (w), 1200 (m), 1161 (s), 1102 (m), 1057 (w), 1028 (m), 1015 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₈H₂₇NO₄SNa⁺: 496.1553, gef.: 496.1562.

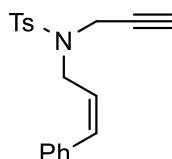
(*Z*)-3-Phenylprop-2-en-1-ol **270**



Zu einer Lösung von 3-Phenylprop-2-en-1-ol (1.87 mL, 15.0 mmol) in EtOAc (25 mL) unter einer H₂-Atmosphäre wurde vergifteter Lindlar-Katalysator (0.39 g) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Celite (Eluent: EtOAc) filtriert, unter vermindertem Druck eingeeengt und **270** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1 → 3/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.30 g (9.68 mmol, 65%) als farbloses Öl. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.36 – 7.40 (m, 2H), 7.27 – 7.31 (m, 1H), 7.23 – 7.25 (m, 2H), 6.60 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H), 5.90 (dt, *J* = 6.4, 11.8 Hz, 1H), 4.47 (dd, *J* = 1.6, 6.4 Hz, 2H), 1.56 – 1.68 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 136.6, 131.3, 131.2, 128.9, 128.4, 127.4, 59.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3340 (m, breit), 3082 (w), 3056 (w), 3022 (m), 2866 (w), 1599 (w), 1574 (w), 1494 (m), 1447 (w), 1317 (w), 1182 (w), 1018 (m) cm⁻¹.

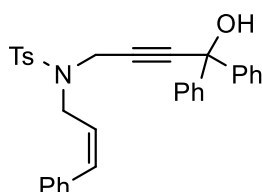
(Z)-4-Methyl-N-(3-phenylallyl)-N-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid 271



Nach **AAV-4** wurde **84** (1.89 g, 9.05 mmol) in THF (40 mL) gelöst, mit **270** (1.23 mL, 9.5 mmol), PPh₃ (2.37 g, 9.05 mmol) und DIAD (94%, 1.89 mL, 9.05 mmol) versetzt und **271** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 10/1) isoliert.

Ausbeute: 2.76 g (8.47 mmol, 89%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.22 – 7.37 (m, 7H), 6.69 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H), 5.65 (dt, *J* = 6.7, 11.7 Hz, 1H), 4.14 (dd, *J* = 1.7, 6.8 Hz, 2H), 4.12 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.87 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 143.7, 136.1, 136.1, 133.9, 129.6, 128.9, 128.4, 127.9, 127.4, 126.2, 76.6, 73.7, 44.5, 36.5, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3289 (w, breit), 3025 (w), 2923 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1446 (w), 1345 (m), 1263 (w), 1158 (s), 1094 (m), 1031 (w), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₁₉H₁₉NO₂SNa⁺: 348.1029, gef.: 348.1056.

(Z)-N-(4-Hydroxy-4,4-diphenylbut-2-in-1-yl)-4-methyl-N-(3-phenylallyl)benzolsulfonamid 272

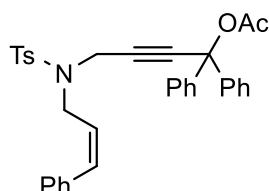


Nach **AAV-5** wurde **271** (1.63 g, 5.00 mmol) in THF (50 mL) gelöst, mit ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 3.2 mL, 5.00 mmol) und Benzophenon (1.05 g, 5.75 mmol) versetzt und **272** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 2.22 g (4.37 mmol, 87%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.57 – 7.60 (m, 2H), 7.00 – 7.14 (m, 15H), 6.93 – 6.96 (m, 2H), 6.56 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 5.56 (dt, *J* = 6.8, 11.7 Hz, 1H), 4.15 (s, 2H), 4.09 (dd, *J* = 1.3, 6.7 Hz, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.96 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 144.3, 143.7, 136.0, 136.0, 133.9, 129.6, 128.8, 128.3, 128.1, 127.8, 127.6, 127.4, 126.3, 125.8, 88.4, 79.6, 74.0, 44.3, 36.7, 21.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3497 (w, breit), 3059 (w), 3026 (w),

1598 (w), 1491 (w), 1448 (w), 1344 (m), 1178 (m), 1094 (m), 1031 (w), 1012 (m) cm^{-1} .
HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 530.1760, gef.: 530.1760.

(Z)-4-((4-Methyl-N-(3-phenylallyl)phenyl)sulfonamido)-1,1-diphenylbut-2-in-1-ylacetat
273



Nach **AAV-6** wurde **272** (1.78 g, 3.5 mmol) in CH_2Cl_2 (3.5 mL) gelöst, mit DMAP (21.4 mg, 0.18 mmol), Ac_2O (0.99 mL, 10.5 mmol) und NEt_3 (0.73 mL, 5.25 mmol) versetzt und **273** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.85 g (3.36 mmol, 96%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.59 – 7.61 (m, 2H), 7.09 – 7.20 (m, 15H), 7.00 – 7.02 (m, 2H), 6.53 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 5.60 (dt, $J = 6.2, 12.4$ Hz, 1H), 4.28 (s, 2H), 4.06 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.22 (s, 3H), 2.01 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 167.9, 143.4, 141.9, 136.0, 133.3, 129.7, 128.8, 128.4, 128.2, 127.8, 127.6, 127.4, 126.5, 126.0, 84.3, 82.9, 79.0, 44.9, 37.2, 21.8, 21.6 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3060 (w), 3026 (w), 1751 (m), 1598 (w), 1492 (w), 1450 (w), 1346 (m), 1223 (m), 1158 (s), 1094 (m), 1031 (w), 1015 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SNa}^+$: 572.1866, gef.: 572.1878.

9.4 Eisenkatalysierte decarboxylierende Cyclisierung von Enincarbonaten

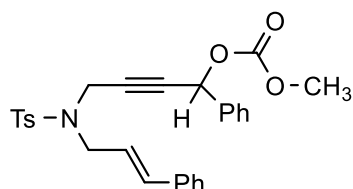
9.4.1 Erste Überlegungen und Initialergebnis

Allgemeine Arbeitsvorschrift 10 (AAV-10)

Zu einer Lösung von **117** (0.43 g, 1.0 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) wurden die Carbonylverbindung (1.05 mmol), DMAP (12.2 mg, 0.1 mmol) und Pyridin (0.09 mL, 1.1 mmol) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (10 mL) wurde die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet,

unter vermindertem Druck eingeeengt und das Carbonat nach Säulenchromatographie an SiO₂ isoliert.

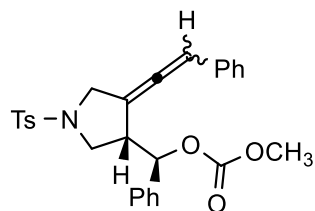
4-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-yn-1-ylmethylcarbonat 274



Nach **AAV-10** wurde **117** (1.73 g, 4.0 mmol) in CH₂Cl₂ (8 mL) gelöst, mit Chlorameisensäuremethylester (0.32 mL, 4.2 mmol), DMAP (48.9 mg, 0.4 mmol) und Pyridin (0.36 mL, 4.4 mmol) versetzt und **274** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1 → 3/1) isoliert.

Ausbeute: 1.72 g (3.51 mmol, 88%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.74 (m, 2H), 7.32 – 7.38 (m, 3H), 7.23 – 7.30 (m, 7H), 7.19 – 7.20 (m, 2H), 6.49 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.07 (dt, *J* = 6.9, 15.8 Hz, 1H), 6.03 (s, 1H), 4.27 (dd, *J* = 1.2, 18.4 Hz, 1H), 4.20 (dd, *J* = 1.7, 18.4 Hz, 1H), 3.98 (dd, *J* = 6.7, 14.2 Hz, 1H), 3.90 (dd, *J* = 7.1, 14.2 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.35 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 154.8, 143.8, 136.1, 136.0, 135.8, 135.3, 129.7, 129.4, 128.8, 128.7, 128.2, 127.8, 127.7, 126.7, 122.8, 82.0, 81.3, 69.4, 55.2, 49.0, 36.4, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3030 (w), 2956 (w), 1746 (m), 1597 (w), 1495 (w), 1440 (w), 1346 (m), 1326 (m), 1251 (s), 1159 (s), 1091 (m), 1056 (w), 1019 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₈H₂₇NO₅SN⁺: 512.1502, gef.: 512.1501.

Methyl(phenyl(4-(2-phenyl-1-vinyliden)-1-tosylpyrrolidin-3-yl)methyl)carbonat 275

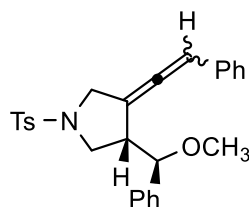


Nach **AAV-7** wurde **274** (97.9 mg, 0.2 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **275** nach

Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1) als eine untrennbare 1.2:1-Mischung von Allenisomeren isoliert.

Ausbeute: 49.0 mg (0.100 mmol, 50%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.33 (Petrolether/EtOAc – 4/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.75 (m, 4H), 7.36 – 7.38 (m, 4H), 7.16 – 7.25 (m, 16H), 6.94 – 6.98 (m, 4H), 6.12 (q, *J* = 3.9 Hz, 0.9H), 5.75 (q, *J* = 3.9 Hz, 1.1H), 5.58 (d, *J* = 6.1 Hz, 0.9H), 5.52 (d, *J* = 7.4 Hz, 1.1H), 3.87 – 4.07 (m, 4H), 3.72 (s, 3.3H), 3.35 – 3.55 (m, 8.7H), 2.47 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 198.5, 197.7, 154.8, 154.6, 144.1, 144.0, 137.8, 137.8, 133.5, 133.3, 133.2, 132.9, 130.0, 128.7, 128.6, 128.6, 128.6, 128.5, 128.0, 127.9, 127.6, 127.5, 127.2, 127.1, 127.1, 126.6, 102.5, 101.9, 100.2, 99.5, 79.7, 78.6, 55.1, 54.9, 50.3, 49.9, 49.8, 47.7, 47.2, 21.7 ppm. 4 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3033 (w), 2957 (w), 2257 (w), 1963 (w), 1749 (m), 1597 (w), 1495 (w), 1457 (w), 1441 (w), 1346 (m), 1261 (s), 1161 (s), 1092 (m), 1030 (m), 1016 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₈H₂₇NO₅SNa⁺: 512.1502, gef.: 512.1488.

3-(Methoxy(phenyl)methyl)-4-(2-phenyl-1-vinyliden)-1-tosylpyrrolidin 276



276 wurde bei der Synthese von **275** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 4/1) als eine 1.3:1-Mischung von Allenisomeren isoliert, die mittels HPLC (Petrolether/EtOAc – 4/1) getrennt wurde. **Ausbeute:** 28.5 mg (0.064 mmol, 32%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.49 (Petrolether/EtOAc – 5/1).

HPLC Fraktion 1

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.75 (m, 2H), 7.35 – 7.37 (m, 2H), 7.16 – 7.23 (m, 6H), 7.13 – 7.15 (m, 2H), 6.99 – 7.01 (m, 2H), 6.12 (q, *J* = 3.8 Hz, 1H), 4.11 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 3.94 – 4.03 (m, 2H), 3.55 (dd, *J* = 7.1, 9.8 Hz, 1H), 3.41 (dd, *J* = 7.4, 9.8 Hz, 1H), 3.11 – 3.17 (m, 1H), 3.02 (s, 3H), 2.47 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 197.8, 143.8, 139.6, 133.9, 133.4, 129.9, 128.6, 128.5, 128.1, 128.0, 127.4, 127.2, 127.1, 103.7, 99.6, 83.0, 57.0, 50.1, 49.6, 49.6, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3062 (w), 3038 (w), 2931 (w), 2825 (w),

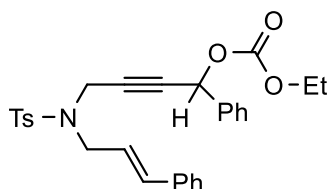
1597 (w), 1494 (w), 1493 (w), 1453 (w), 1345 (m), 1161 (m), 1089 (m), 1065 (m), 1029 (m), 1016 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{SNa}^+$: 468.1604, gef.: 468.1604.

HPLC Fraktion 2

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.74 – 7.77 (m, 2H), 7.36 – 7.38 (m, 2H), 7.25 – 7.29 (m, 3H), 7.18 – 7.21 (m, 2H), 7.13 – 7.16 (m, 3H), 6.97 – 6.99 (m, 2H), 5.65 (q, $J = 3.8$ Hz, 1H), 4.03 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 3.91 – 3.99 (m, 2H), 3.64 (d, $J = 5.1, 10.0$ Hz, 1H), 3.40 (d, $J = 7.1, 10.0$ Hz, 1H), 3.15 (s, 3H), 3.07 – 3.12 (m, 1H), 2.47 (s, 3H) ppm. **^{13}C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 198.5, 143.9, 139.6, 134.0, 133.1, 129.9, 128.6, 128.4, 128.1, 128.1, 127.5, 127.4, 127.0, 102.9, 98.7, 83.9, 57.1, 50.5, 49.8, 49.2, 21.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3062 (w), 3030 (w), 2923 (w), 2824 (w), 1597 (w), 1493 (w), 1454 (w), 1345 (m), 1161 (m), 1090 (m), 1030 (m), 1016 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NOSNa}^+$: 468.1604, gef.: 468.1593.

9.4.2 Darstellung von Enincarbonaten

4-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylethylcarbonat **277**



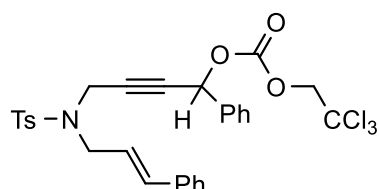
Nach **AAV-10** wurde **117** (0.43 g, 1.0 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst, mit Chlorameisensäureethylester (0.10 mL, 1.05 mmol), DMAP (12.2 mg, 0.1 mmol) und Pyridin (0.09 mL, 1.1 mmol) versetzt und **277** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.50 g (1.00 mmol, quant.) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 5/1).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.32 – 7.39 (m, 3H), 7.24 – 7.30 (m, 7H), 7.19 – 7.21 (m, 2H), 6.49 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.03 – 6.10 (m, 2H), 4.17 – 4.29 (m, 4H), 3.88 – 4.01 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.31 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H) ppm. **^{13}C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 154.3, 143.8, 136.2, 136.2, 135.9, 135.3, 129.7, 129.4, 128.8, 128.7, 128.2, 127.9, 127.7, 126.7, 122.9, 82.2, 81.3, 69.2, 64.7, 49.0, 36.4, 21.7, 14.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3060 (w), 3027 (w), 2984 (w), 2917 (w), 2858 (w), 1746 (m), 1597 (w), 1494 (w), 1449 (w),

1348 (m), 1250 (s), 1162 (s), 1094 (w), 1004 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{SNa}^+$: 526.1659, gef.: 526.1622.

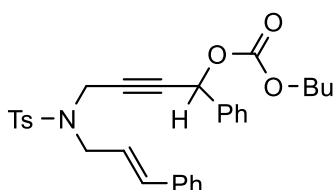
4-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-yl(2,2,2-trichloroethyl)carbonat 278



Nach **AAV-10** wurde **117** (0.43 g, 1.0 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst, mit Chlorameisensäuretrichloretylester (0.15 mL, 1.05 mmol), DMAP (12.2 mg, 0.1 mmol) und Pyridin (0.09 mL, 1.1 mmol) versetzt und **278** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.61 g (1.00 mmol, quant.) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.46 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl_3) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.33 – 7.41 (m, 3H), 7.21 – 7.31 (m, 9H), 6.48 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.01 – 6.11 (m, 2H), 4.72 – 4.81 (m, 2H), 4.29 (dd, $J = 0.8, 18.4$ Hz, 1H), 4.19 (dd, $J = 1.6, 18.5$ Hz, 1H), 4.00 (dd, $J = 6.7, 14.3$ Hz, 1H), 3.88 (dd, $J = 7.1, 14.1$ Hz, 1H), 2.36 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl_3) δ 153.2, 143.9, 136.1, 135.8, 135.5, 135.3, 129.8, 129.7, 128.9, 128.8, 128.3, 127.9, 127.8, 126.7, 122.7, 94.3, 82.2, 81.3, 70.7, 49.1, 36.4, 21.7 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3060 (w), 3029 (w), 2958 (w), 2921 (w), 1761 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1450 (w), 1348 (m), 1238 (s), 1162 (m), 1093 (w), 1018 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{NO}_5\text{SNa}^+$: 628.0489, gef.: 628.0455.

Butyl(4-((*N*-cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-yl)carbonat 279

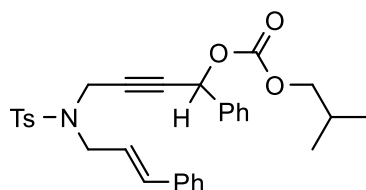


Nach **AAV-10** wurde **117** (0.43 g, 1.0 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst, mit Chlorameisensäurebutylester (0.13 mL, 1.05 mmol), DMAP (12.2 mg, 0.1 mmol) und Pyridin

(0.09 mL, 1.1 mmol) versetzt und **279** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.53 g (0.99 mmol, 99%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.54 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.32 – 7.38 (m, 3H), 7.28 – 7.30 (m, 6H), 7.18 – 7.26 (m, 3H), 6.49 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.02 – 6.10 (m, 2H), 4.12 – 4.29 (m, 4H), 3.98 (dd, *J* = 6.7, 14.2 Hz, 1H), 3.90 (dd, *J* = 7.1, 14.2 Hz, 1H), 2.35 (s, 3H), 1.61 – 1.69 (m, 2H), 1.34 – 1.44 (m, 2H), 0.92 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 154.4, 143.8, 136.2, 135.9, 135.3, 129.7, 129.4, 128.8, 128.7, 128.2, 127.9, 127.7, 126.7, 122.9, 82.2, 81.3, 69.2, 68.6, 49.0, 36.5, 30.8, 21.7, 19.0, 13.8 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3062 (w), 3029 (w), 2961 (w), 2931 (w), 2873 (w), 1744 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1454 (w), 1349 (m), 1329 (w), 1248 (s), 1162 (s), 1093 (w), 1053 (w), 1019 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₃₁H₃₃NO₅SN⁺: 554.1972, gef.: 554.1932.

4-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-yl-ⁱbutylcarbonat **280**

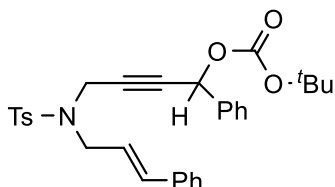


Nach **AAV-10** wurde **117** (0.43 g, 1.0 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst, mit Chlorameisensäureⁱbutylester (0.14 mL, 1.05 mmol), DMAP (12.2 mg, 0.1 mmol) und Pyridin (0.09 mL, 1.1 mmol) versetzt und **280** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.53 g (1.00 mmol, quant.) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.43 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.32 – 7.38 (m, 3H), 7.24 – 7.31 (m, 7H), 7.19 – 7.20 (m, 2H), 6.49 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.02 – 6.10 (m, 2H), 4.17 – 4.29 (m, 2H), 3.87 – 4.01 (m, 4H), 2.35 (s, 3H), 1.92 – 2.01 (m, 1H), 0.95 (d, *J* = 1.9 Hz, 3H), 0.93 (d, *J* = 1.8 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 154.5, 143.8, 136.2, 135.9, 135.3, 129.7, 129.4, 128.8, 128.7, 128.2, 127.9, 127.7, 126.7, 122.9, 82.2, 81.3, 74.7, 69.2, 49.0, 36.5, 27.9, 21.7, 19.0 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3062 (w), 3029 (w), 2962 (w), 2932 (w), 2875 (w),

1742 (m), 1598 (w), 1494 (w), 1454 (w), 1348 (m), 1242 (s), 1161 (s), 1092 (w), 1056 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_5\text{SNa}^+$: 554.1972, gef.: 554.1952.

Butyl(4-((*N*-cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-yl)carbonat 281



Nach **AAV-10** wurde **117** (0.86 g, 2.0 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst, mit Di^tbutyldicarbonat (0.46 g, 2.1 mmol), DMAP (24.4 mg, 0.2 mmol) und Pyridin (0.18 mL, 2.2 mmol) versetzt und **281** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

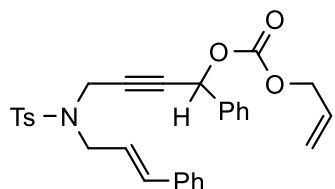
Ausbeute: 1.06 g (2.00 mmol, quant.) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.54 (Petrolether/EtOAc – 5/1).

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.31 – 7.36 (m, 3H), 7.27 – 7.30 (m, 6H), 7.22 – 7.25 (m, 1H), 7.18 – 7.20 (m, 2H), 6.49 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.06 (dt, $J = 6.9, 15.8$ Hz, 1H), 5.98 (s, 1H), 4.17 – 4.28 (m, 2H), 3.88 – 3.99 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.48 (s, 9H) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 152.5, 143.8, 136.5, 136.2, 135.9, 135.3, 129.7, 129.2, 128.7, 128.7, 128.2, 127.8, 127.6, 126.7, 122.9, 83.1, 82.5, 80.8, 68.3, 48.9, 36.4, 27.9, 21.7 ppm.

IR (ATR, in CDCl_3) ν 3062 (w), 3030 (w), 2980 (w), 2931 (w), 1741 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1455 (w), 1348 (m), 1328 (w), 1269 (m), 1251 (m), 1160 (s), 1092 (w), 1073 (w), 1033 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_5\text{SNa}^+$: 554.1972, gef.: 554.1967.

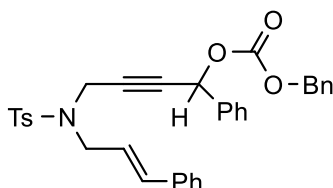
Allyl(4-((*N*-cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-yl)carbonat 282



Nach **AAV-10** wurde **117** (0.43 g, 1.0 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst, mit Chlorameisensäureallylester (0.11 mL, 1.05 mmol), DMAP (12.2 mg, 0.1 mmol) und Pyridin (0.09 mL, 1.1 mmol) versetzt und **282** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.43 g (0.83 mmol, 83%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.39 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.73 (m, 2H), 7.32 – 7.38 (m, 3H), 7.19 – 7.30 (m, 9H), 6.49 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.03 – 6.10 (m, 2H), 5.87 – 5.97 (m, 1H), 5.36 (ddd, *J* = 1.3, 2.7, 17.2 Hz, 1H), 5.27 (ddd, *J* = 1.3, 2.4, 10.4 Hz, 1H), 4.62 – 4.64 (m, 2H), 4.17 – 4.29 (m, 2H), 3.88 – 4.00 (m, 2H), 2.35 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 154.1, 143.8, 136.2, 136.1, 135.9, 135.3, 131.4, 129.7, 129.4, 128.8, 128.7, 128.2, 127.9, 127.7, 126.7, 122.8, 119.4, 82.0, 81.4, 69.4, 69.0, 49.0, 36.4, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3061 (w), 3031 (w), 2982 (w), 2952 (w), 2922 (w), 1960 (w), 1746 (m), 1598 (w), 1495 (w), 1450 (w), 1348 (m), 1242 (s), 1162 (s), 1093 (w), 1056 (w), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₃₀H₂₉NO₅SNa⁺: 538.1659, gef.: 538.1633.

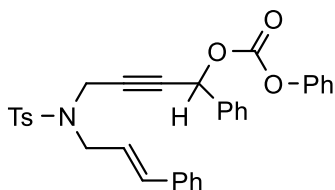
Benzyl(4-((*N*-cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-yl)carbonat
283



Nach **AAV-10** wurde **117** (0.43 g, 1.0 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst, mit Chlorameisensäurebenzylester (0.15 mL, 1.05 mmol), DMAP (12.2 mg, 0.1 mmol) und Pyridin (0.09 mL, 1.1 mmol) versetzt und **283** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.47 g (0.83 mmol, 83%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.46 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.68 – 7.70 (m, 2H), 7.32 – 7.38 (m, 9H), 7.27 – 7.29 (m, 6H), 7.15 – 7.17 (m, 2H), 6.48 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.03 – 6.09 (m, 2H), 5.19 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H), 5.14 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.25 (dd, *J* = 1.4, 18.6 Hz, 1H), 4.18 (dd, *J* = 1.7, 18.5 Hz, 1H), 3.85 – 3.97 (m, 2H), 2.30 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 154.2, 143.8, 136.2, 136.1, 135.9, 135.3, 135.0, 129.7, 129.4, 128.9, 128.8, 128.7, 128.7, 128.6, 128.2, 127.8, 127.7, 126.7, 122.8, 82.0, 81.4, 70.2, 69.5, 49.0, 36.4, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3061 (w), 3035 (w), 2962 (w), 1748 (m), 1597 (w), 1494 (w), 1450 (w), 1348 (m), 1244 (s), 1162 (s), 1093 (w), 1029 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₃₄H₃₁NO₅SNa⁺: 588.1815, gef.: 588.1790.

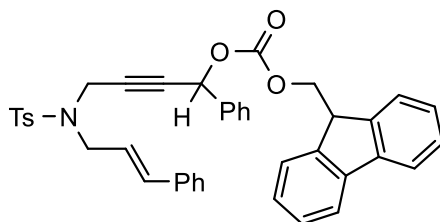
4-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-ylphenylcarbonat **284**



Nach **AAV-10** wurde **117** (0.43 g, 1.0 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst, mit Chlorameisensäurephenylester (0.13 mL, 1.05 mmol), DMAP (12.2 mg, 0.1 mmol) und Pyridin (0.09 mL, 1.1 mmol) versetzt und **284** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.55 g (1.00 mmol, quant.) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.39 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.75 (m, 2H), 7.34 – 7.42 (m, 7H), 7.15 – 7.28 (m, 10H), 6.50 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.04 – 6.11 (m, 2H), 4.20 – 4.32 (m, 2H), 3.90 – 4.03 (m, 2H), 2.32 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 152.8, 151.2, 143.9, 136.2, 135.9, 135.7, 135.4, 129.8, 129.7, 129.7, 128.9, 128.7, 128.2, 127.9, 126.7, 126.4, 122.8, 121.0, 81.9, 81.7, 70.2, 49.0, 36.4, 21.7 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3065 (w), 3032 (w), 1758 (m), 1596 (w), 1494 (w), 1455 (w), 1348 (m), 1238 (s), 1209 (m), 1162 (s), 1093 (w), 1021 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₃₃H₂₉NO₅SNa⁺: 574.1659, gef.: 574.1636.

(9*H*-Fluoren-9-yl)methyl(4-((*N*-cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-yl)carbonat **285**

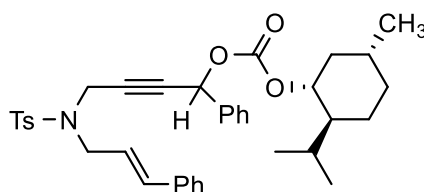


Nach **AAV-10** wurde **117** (0.43 g, 1.0 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst, mit Chlorameisensäure-9-fluorenylmethylester (0.27 g, 1.05 mmol), DMAP (12.2 mg, 0.1 mmol) und Pyridin (0.09 mL, 1.1 mmol) versetzt und **285** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.63 g (0.96 mmol, 96%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.33 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.75 – 7.77 (m, 2H), 7.69 – 7.71 (m, 2H), 7.56 – 7.59 (m, 2H),

7.33 – 7.42 (m, 5H), 7.21 – 7.31 (m, 9H), 7.13 – 7.15 (m, 2H), 6.48 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.02 – 6.10 (m, 2H), 4.45 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.17 – 4.30 (m, 3H), 3.98 (dd, $J = 6.6, 14.2$ Hz, 1H), 3.89 (dd, $J = 7.1, 14.3$ Hz, 1H), 2.28 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 154.3, 143.8, 143.3, 143.3, 141.5, 136.2, 136.0, 135.9, 135.3, 129.7, 129.5, 128.8, 128.7, 128.2, 128.1, 127.9, 127.7, 127.3, 126.7, 125.2, 125.2, 122.8, 120.3, 82.0, 81.5, 70.3, 69.5, 49.0, 46.9, 36.4, 21.6 ppm. 4 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3066 (w), 3031 (w), 2951 (w), 2921 (w), 1747 (m), 1597 (w), 1495 (w), 1477 (w), 1450 (w), 1348 (m), 1328 (w), 1249 (s), 1162 (s), 1093 (w), 1030 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{NO}_5\text{SNa}^+$: 676.2128, gef.: 676.2114.

4-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-1-phenylbut-2-in-1-yl((1*R*,2*S*,5*R*)-2-*i*-propyl-5-methylcyclohexyl)carbonat **286**



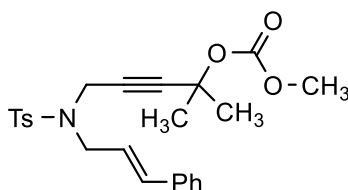
Nach **AAV-10** wurde **117** (0.43 g, 1.0 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst, mit Chlorameisensäure(-)menthylester (0.23 mL, 1.05 mmol), DMAP (12.2 mg, 0.1 mmol) und Pyridin (0.09 mL, 1.1 mmol) versetzt und **286** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) als Diastereomerengemisch isoliert.

Ausbeute: 0.61 g (1.00 mmol, quant.) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.58 (Petrolether/EtOAc – 5/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.73 (m, 4H), 7.32 – 7.37 (m, 6H), 7.24 – 7.30 (m, 14H), 7.18 – 7.20 (m, 4H), 6.49 (d, $J = 15.8$ Hz, 2H), 6.02 – 6.10 (m, 4H), 4.47 – 4.56 (m, 2H), 4.17 – 4.29 (m, 4H), 3.87 – 4.00 (m, 4H), 2.35 (s, 6H), 1.79 – 1.96 (m, 1H), 1.66 – 1.68 (m, 4H), 1.35 – 1.51 (m, 4H), 1.00 – 1.11 (m, 4H), 0.88 – 0.93 (m, 12H), 0.83 – 0.85 (m, 4H), 0.78 – 0.80 (m, 4H), 0.70 – 0.72 (m, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 154.0, 154.0, 143.8, 143.8, 136.4, 136.4, 136.2, 135.9, 135.3, 129.8, 129.3, 129.3, 128.8, 128.7, 128.2, 127.9, 127.6, 127.5, 126.7, 122.8, 122.8, 82.3, 82.3, 81.1, 81.1, 79.3, 69.0, 69.0, 48.9, 47.2, 47.2, 40.9, 40.8, 36.4, 34.2, 31.6, 31.6, 26.3, 26.2, 23.5, 23.5, 22.1, 22.1, 21.7, 20.8, 20.8, 16.4, 16.4 ppm. 12 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3063 (w), 3032 (w), 2955 (w), 2926 (w), 2869 (w), 1738 (m),

1598 (w), 1494 (w), 1454 (w), 1350 (m), 1249 (s), 1162 (m), 1094 (w), 1039 (w), 1006 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{NO}_5\text{SNa}^+$: 636.2754, gef.: 636.2799.

9.4.3 Cyclisierung des tertiären Enincarbonates **287**

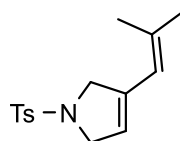
5-((*N*-Cinnamyl-4-methylphenyl)sulfonamido)-2-methylpent-3-in-2-ylmethylcarbonat **287**



Zu einer Lösung von **107** (1.15 g, 3.0 mmol) in THF (10 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C langsam NaH (60% auf Mineralöl, 0.36 g, 9.0 mmol) zugegeben und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von Chlorameisensäuremethylester (1.16 mL, 15.0 mmol) wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung (20 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und **287** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1 → 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.97 g (2.20 mmol, 73%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.75 – 7.77 (m, 2H), 7.29 – 7.36 (m, 6H), 7.24 – 7.26 (m, 1H), 6.64 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.09 (dt, $J = 7.0$ Hz, 15.8 Hz, 1H), 4.17 (s, 2H), 4.01 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H), 3.73 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 1.45 (s, 6H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 153.5, 143.7, 136.4, 136.3, 135.3, 129.7, 128.7, 128.1, 127.9, 126.7, 123.0, 86.4, 77.6, 73.8, 54.4, 48.6, 36.3, 28.6, 21.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3062 (w), 3024 (w), 2988 (w), 2956 (w), 2924 (w), 2857 (w), 1750 (s), 1598 (w), 1495 (w), 1441 (w), 1348 (m), 1275 (s), 1163 (s), 1136 (m), 1095 (w), 1039 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NO}_5\text{SNa}^+$: 464.1502, gef.: 464.1532.

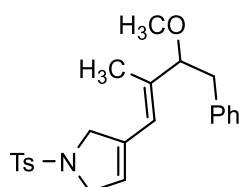
3-(2-Methylprop-1-en-1-yl)-1-tosyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol 290



Nach **AAV-7** wurde **287** (88.3 mg, 0.2 mmol) in CH₂Cl₂ (1.0 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **290** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 7/1 → 5/1) isoliert.

Ausbeute: 24.8 mg (0.089 mmol, 45%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.74 (m, 2H), 7.31 – 7.33 (m, 2H), 5.61 (s, breit, 1H), 5.38 (s, breit, 1H), 4.22 – 4.25 (m, 2H), 4.13 (s, breit, 2H), 2.42 (m, 3H), 1.77 (s, 3H), 1.74 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 143.5, 138.1, 136.5, 134.4, 129.9, 127.6, 121.0, 118.2, 56.4, 54.6, 27.4, 21.6, 20.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 2968 (w), 2912 (w), 2855 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1449 (w), 1342 (m), 1162 (s), 1102 (m), 1068 (w), 1017 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₁₅H₁₉NO₂SNa⁺: 300.1029, gef.: 300.1020.

3-(3-Methoxy-2-methyl-4-phenylbut-1-en-1-yl)-1-tosyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol 291



291 wurde bei der Synthese von **290** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 7/1 → 5/1) isoliert.

Ausbeute: 17.4 mg (0.044 mmol, 22%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.17 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.7.3 (m, 2H), 7.31 – 7.35 (m, 4H), 7.23 – 7.29 (m, 3H), 5.56 (s, breit, 1H), 5.38 – 5.40 (m, 1H), 4.20 – 4.25 (m, 3H), 4.10 – 4.14 (m, 2H), 3.18 (s, 3H), 2.52 (dd, *J* = 8.3, 14.0 Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.30 (dd, *J* = 5.2, 13.9 Hz, 1H), 1.75 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 143.6, 141.9, 138.0, 136.2, 134.5, 129.9, 128.6, 127.8, 127.6, 126.7, 121.9, 120.3, 82.7, 56.9, 56.4, 54.7, 49.8, 21.7, 18.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3063 (w), 3029 (w), 2977 (w), 2937 (w), 2918 (w), 2909 (w), 2861 (w), 2825 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1454 (w), 1453 (w), 1344 (m), 1164 (s), 1100 (m), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₃H₂₇NO₃SNa⁺: 420.1604, gef.: 420.1603.

10 Eisenkatalysierte Cycloisomerisierung von Aryllallylketonen

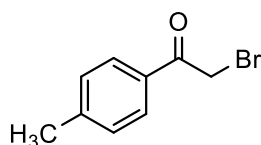
10.1 Darstellung von Aryllallylketonen

10.1.1 Bromierung von Acetophenonderivaten

Allgemeine Arbeitsvorschrift 11 (AAV-11)

Zu einer Lösung des Ketons (10.0 mmol) in CH_2Cl_2 (16 mL) wurde Br_2 (0.51 mL, 10.0 mmol) bei 0 °C zugetropft und anschließend 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von demin. H_2O (20 mL) wurde die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Die Reinheit wurde mittels ^1H NMR bestimmt und das so erhaltene α -Bromoketon ohne weitere Aufreinigung verwendet.

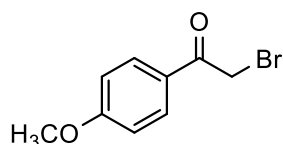
2-Bromo-1-(4-methylphenyl)ethan-1-on **307**



Nach **AAV-11** wurde 1-(4-Methylphenyl)ethan-1-on (1.50 g, 10.0 mmol) in CH_2Cl_2 (16 mL) gelöst, mit Br_2 (0.51 mL, 10.0 mmol) versetzt und **307** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 2.00 g (9.40 mmol, 94%) als ockerfarbene Kristalle. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.87 – 7.89 (m, 2H), 7.28 – 7.31 (m, 2H), 4.43 (s, 2H), 2.43 (s, 3H) ppm.

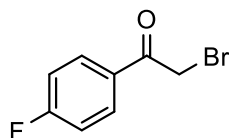
2-Bromo-1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-on **308**



Nach **AAV-11** wurde 1-(4-Methoxyphenyl)ethan-1-on (1.50 g, 10.0 mmol) in CH_2Cl_2 (16 mL) gelöst, mit Br_2 (0.51 mL, 10.0 mmol) versetzt und **308** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 0.98 g (4.30 mmol, 43%) als brauner Feststoff. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.95 – 7.97 (m, 2H), 7.94 – 7.96 (m, 2H), 4.39 (s, 2H), 3.87 (s, 3H) ppm.

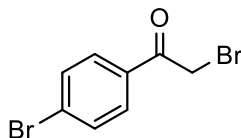
2-Bromo-1-(4-fluorophenyl)ethan-1-on 309



Nach **AAV-11** wurde 1-(4-Fluorophenyl)ethan-1-on (1.38 g, 10.0 mmol) in CH_2Cl_2 (16 mL) gelöst, mit Br_2 (0.51 mL, 10.0 mmol) versetzt und **309** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 2.06 g (9.49 mmol, 95%) als brauner Feststoff. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.99 – 8.04 (m, 2H), 7.13 – 7.18 (m, 2H), 4.41 (s, 2H) ppm. $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ -103.2 ppm.

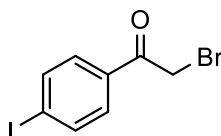
2-Bromo-1-(4-bromophenyl)ethan-1-on 310



Nach **AAV-11** wurde 1-(4-Bromophenyl)ethan-1-on (1.99 g, 10.0 mmol) in CH_2Cl_2 (16 mL) gelöst, mit Br_2 (0.51 mL, 10.0 mmol) versetzt und **310** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 2.53 g (9.09 mmol, 91%) als weißer Feststoff. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.84 – 7.87 (m, 2H), 7.62 – 7.67 (m, 2H), 4.40 (s, 2H) ppm.

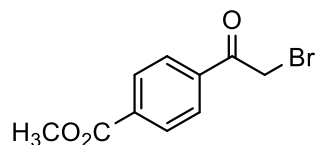
2-Bromo-1-(4-iodophenyl)ethan-1-on 311



Nach **AAV-11** wurde 1-(4-Iodophenyl)ethan-1-on (2.46 g, 10.0 mmol) in CH_2Cl_2 (16 mL) gelöst, mit Br_2 (0.51 mL, 10.0 mmol) versetzt und **311** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 3.03 g (9.32 mmol, 93%) als beiger Feststoff. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.86 – 7.88 (m, 2H), 7.68 – 7.70 (m, 2H), 4.39 (s, 2H) ppm.

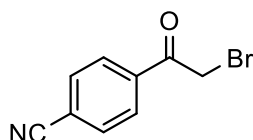
Methyl-4-(2-bromoacetyl)benzoat **312**



Nach **AAV-11** wurde Methyl-4-acetylbenzoat (1.78 g, 10.0 mmol) in CH₂Cl₂ (16 mL) gelöst, mit Br₂ (0.51 mL, 10.0 mmol) versetzt und **312** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 2.37 g (9.23 mmol, 92%) als gelblicher Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 8.14 – 8.16 (m, 2H), 8.03 – 8.05 (m, 2H), 4.46 (s, 2H), 3.96 (s, 3H) ppm.

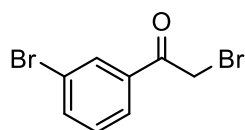
4-(2-Bromoacetyl)benzonnitril **313**



Nach **AAV-11** wurde 4-Acetylbenzonnitril (1.45 g, 10.0 mmol) in CH₂Cl₂ (16 mL) gelöst, mit Br₂ (0.51 mL, 10.0 mmol) versetzt und **313** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 2.24 g (10.00 mmol, quant.) als weißer Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 8.08 – 8.10 (m, 2H), 7.80 – 7.82 (m, 2H), 4.43 (s, 2H) ppm.

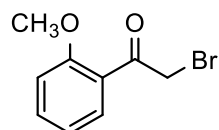
2-Bromo-1-(3-bromophenyl)ethan-1-on **314**



Nach **AAV-11** wurde 1-(3-Bromophenyl)ethan-1-on (1.32 mL, 10.0 mmol) in CH₂Cl₂ (16 mL) gelöst, mit Br₂ (0.51 mL, 10.0 mmol) versetzt und **314** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 2.58 g (9.27 mmol, 93%) als bräunlicher Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 8.08 – 8.12 (m, 1H), 7.87 – 7.91 (m, 1H), 7.70 – 7.75 (m, 1H), 7.33 – 7.40 (m, 1H), 4.41 (s, 2H) ppm.

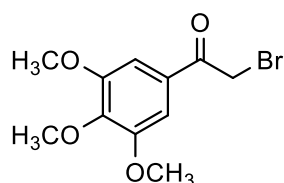
2-Bromo-1-(2-methoxyphenyl)ethan-1-on **315**



Nach **AAV-11** wurde 2'-Methoxyacetophenon (3.0 g, 20.0 mmol) in CH₂Cl₂ (32 mL) gelöst, mit Br₂ (1.02 mL, 20.0 mmol) versetzt und **315** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 4.51 g (19.69 mmol, 98%) als brauner Feststoff. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.82 – 7.84 (m, 1H), 7.50 – 7.54 (m, 1H), 7.02 – 7.06 (m, 1H), 6.98 – 7.00 (m, 1H), 4.60 (s, 2H), 3.95 (s, 3H) ppm.

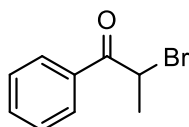
2-Bromo-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethan-1-on **316**



Nach **AAV-11** wurde 1-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)ethan-1-on (2.10 g, 10.0 mmol) in CH₂Cl₂ (16 mL) gelöst, mit Br₂ (0.51 mL, 10.0 mmol) versetzt und **316** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 2.89 g (9.98 mmol, quant.) als ockerfarbener Feststoff. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.24 (s, 2H), 4.42 (s, 2H), 3.94 (s, 3H), 3.92 (s, 6H) ppm.

2-Bromo-1-phenylpropan-1-on **317**



Nach **AAV-11** wurde Propiophenon (33.2 mL, 250.0 mmol) in CH₂Cl₂ (400 mL) gelöst, mit Br₂ (12.8 mL, 250.0 mmol) versetzt und **317** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

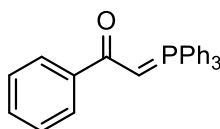
Ausbeute: 52.3 g (245.5 mmol, 98%) als gelbe Flüssigkeit. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.02 – 8.04 (m, 2H), 7.57 – 7.62 (m, 1H), 7.47 – 7.51 (m, 2H), 5.29 (q, *J* = 6.6 Hz, 1H), 1.91 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H) ppm.

10.1.2 Darstellung von Yliden

Allgemeine Arbeitsvorschrift 12 (AAV-12)

Analog zu Lit.:^[123]Zu einer Lösung von PPh₃ (1.68 g, 6.4 mmol) in THF (13 mL) wurde das α -Bromoketon (6.3 mmol) gegeben und 4 Stunden (bzw. 48 Stunden für α -substituierte α -Bromoketone) refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Phosphoniumbromid durch Filtration isoliert, mit THF (3x 20 mL) gewaschen, auf dem Büchner Trichter getrocknet und in einen Scheidetrichter überführt. Dort wurden CH₂Cl₂ (25 mL) und wässrige NaOH-Lösung (20 Gew%, 25 mL) zugegeben und die Mischung 10 Minuten heftig geschüttelt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und das erhaltene Phosphonium-Ylid ohne weitere Aufreinigung verwendet.

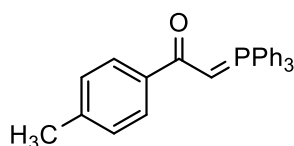
1-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)ethan-1-on 296



Nach **AAV-12** wurde kommerziell erhältliches Phenacylbromid (9.95 g, 50.0 mmol) zu einer Lösung von PPh₃ (13.38 g, 51.0 mmol) in THF (100 mL) gegeben und **296** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 200 mL) isoliert.

Ausbeute: 15.67 g (41.2 mmol, 82%) als weißer Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.96 – 7.98 (m, 2H), 7.70 – 7.75 (m, 6H), 7.54 – 7.58 (m, 3H), 7.45 – 7.50 (m, 6H), 7.35 – 7.37 (m, 3H), 4.43 (d, J = 24.6 Hz, 1H) ppm. **³¹P NMR** (162 MHz, CDCl₃) δ 16.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3056 (w), 2218 (w), 1964 (w), 1894 (w), 1817 (w), 1585 (w), 1511 (s), 1481 (m), 1436 (s), 1386 (s), 1298 (w), 1194 (w), 1104 (s), 1060 (w), 1026 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₆H₂₁OPH⁺: 381.1403, gef.: 381.1403.

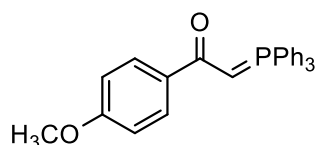
1-(4-Methylphenyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)ethan-1-on 318



Nach **AAV-12** wurde **307** (1.45 g, 6.8 mmol) zu einer Lösung von PPh₃ (1.81 g, 6.9 mmol) in THF (13 mL) gegeben und **318** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 25 mL) isoliert.

Ausbeute: 2.53 g (6.42 mmol, 93%) als gelblicher Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.86 – 7.88 (m, 2H), 7.69 – 7.74 (m, 6H), 7.52 – 7.56 (m, 3H), 7.43 – 7.48 (m, 6H), 7.14 – 7.16 (m, 2H), 4.39 (d, *J* = 24.7 Hz, 1H), 2.35 (s, 3H) ppm. **³¹P NMR** (162 MHz, CDCl₃) δ 16.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3055 (w), 2918 (w), 2214 (w), 1608 (w), 1579 (w), 1512 (m), 1481 (m), 1436 (m), 1405 (m), 1382 (s), 1302 (w), 1178 (m), 1104 (m), 1080 (w), 1028 (w), 1018 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₇H₂₃OPH⁺: 395.1559, gef.: 395.1557.

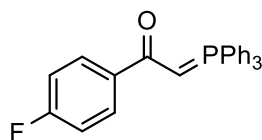
1-(4-Methoxyphenyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)ethan-1-on **319**



Nach **AAV-12** wurde **308** (1.26 g, 5.5 mmol) zu einer Lösung von PPh₃ (1.47 g, 5.6 mmol) in THF (13 mL) gegeben und **319** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 25 mL) isoliert.

Ausbeute: 1.80 g (4.38 mmol, 80%) als gelber Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.92 – 7.94 (m, 2H), 7.69 – 7.74 (m, 6H), 7.55 – 7.55 (m, 3H), 7.46 – 7.48 (m, 6H), 6.85 – 6.88 (m, 2H), 4.34 (d, *J* = 23.7 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H) ppm. **³¹P NMR** (162 MHz, CDCl₃) δ 16.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3057 (w), 1663 (w), 1602 (m), 1545 (m), 1511 (m), 1482 (w), 1437 (m), 1413 (m), 1387 (s), 1303 (w), 1250 (m), 1168 (m), 1107 (m), 1029 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₇H₂₃O₂PH⁺: 411.1508, gef.: 411.1488.

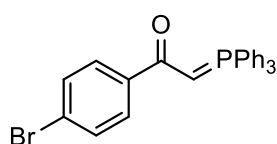
1-(4-Fluorophenyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)ethan-1-on **320**



Nach **AAV-12** wurde **309** (1.37 g, 6.3 mmol) zu einer Lösung von PPh₃ (1.68 g, 6.4 mmol) in THF (13 mL) gegeben und **320** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 25 mL) isoliert.

Ausbeute: 2.39 g (6.00 mmol, 94%) als gelblicher Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.93 – 7.97 (m, 2H), 7.68 – 7.74 (m, 6H), 7.55 – 7.59 (m, 3H), 7.45 – 7.50 (m, 6H), 6.99 – 7.03 (m, 2H), 4.35 (d, *J* = 23.5 Hz, 1H) ppm. **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃) δ -112.8 ppm. **³¹P NMR** (162 MHz, CDCl₃) δ 16.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3058 (w), 1600 (m), 1521 (s), 1502 (s), 1482 (m), 1437 (s), 1407 (s), 1385 (s), 1291 (w), 1221 (w), 1185 (w), 1152 (m), 1107 (s), 1073 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₆H₂₀FOPNa⁺: 421.1128, gef.: 421.1227.

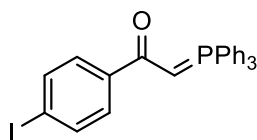
1-(4-Bromophenyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)ethan-1-on **321**



Nach **AAV-12** wurde **310** (1.75 g, 6.3 mmol) zu einer Lösung von PPh₃ (1.68 g, 6.4 mmol) in THF (13 mL) gegeben und **321** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 25 mL) isoliert.

Ausbeute: 2.82 g (6.13 mmol, 96%) als gelber Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.82 – 7.84 (m, 2H), 7.68 – 7.73 (m, 6H), 7.55 – 7.58 (m, 3H), 7.46 – 7.50 (m, 8H), 4.38 (d, *J* = 23.4 Hz, 1H) ppm. **³¹P NMR** (162 MHz, CDCl₃) δ 16.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3056 (w), 2223 (w), 1964 (w), 1901 (w), 1819 (w), 1577 (m), 1510 (s), 1481 (m), 1436 (s), 1399 (s), 1379 (s), 1334 (w), 1312 (w), 1293 (w), 1183 (w), 1105 (s), 1069 (m), 1008 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₆H₂₀BrOPNa⁺: 481.0327, gef.: 481.0318.

1-(4-Iodophenyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)ethan-1-on **322**

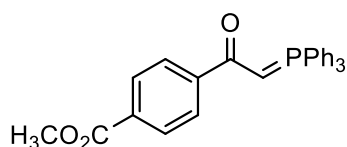


Nach **AAV-12** wurde **311** (2.05 g, 6.3 mmol) zu einer Lösung von PPh₃ (1.68 g, 6.4 mmol) in THF (13 mL) gegeben und **322** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 25 mL) isoliert.

Ausbeute: 3.08 g (6.08 mmol, 96%) als beiger Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.68 – 7.73 (m, 10H), 7.55 – 7.57 (m, 3H), 7.46 – 7.50 (m, 6H), 4.38 (d, *J* = 23.7 Hz, 1H) ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 16.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3056 (w), 1696 (w), 1577 (w), 1511 (m), 1481 (w), 1437 (m), 1398 (s), 1377 (m), 1294 (w), 1182 (w), 1107 (m), 1028 (w), 1004 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{IOPH}^+$: 507.0369, gef.: 507.0370.

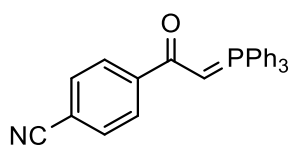
Methyl-4-(2-(triphenylphosphanyliden)acetyl)benzoat **323**



Nach **AAV-12** wurde **312** (2.37 g, 9.2 mmol) zu einer Lösung von PPh_3 (2.46 g, 9.4 mmol) in THF (20 mL) gegeben und **323** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 50 mL) isoliert.

Ausbeute: 2.84 g (6.47 mmol, 70%) als gelblicher Feststoff. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 8.02 (s, 4H), 7.69 – 7.74 (m, 6H), 7.53 – 7.57 (m, 3H), 7.44 – 7.49 (m, 6H), 4.48 (d, $J = 23.8$ Hz, 1H), 3.89 (s, 3H) ppm. **^{31}P NMR** (162 MHz, CDCl_3) δ 16.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3076 (w), 3058 (w), 2993 (w), 2949 (w), 2901 (w), 2842 (w), 2219 (w), 1715 (s), 1606 (w), 1578 (m), 1512 (s), 1481 (m), 1435 (s), 1407 (s), 1386 (s), 1309 (w), 1271 (s), 1185 (m), 1102 (s), 1028 (w), 1016 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PNa}^+$: 461.1277, gef.: 461.1291.

4-(2-(Triphenylphosphanyliden)acetyl)benzonnitril **324**

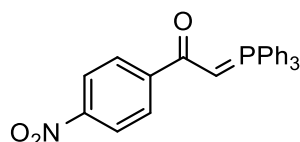


Nach **AAV-12** wurde **313** (2.24 g, 10.0 mmol) zu einer Lösung von PPh_3 (2.75 g, 10.5 mmol) in THF (20.0 mL) gegeben und **324** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 50 mL) isoliert.

Ausbeute: 3.48 g (8.59 mmol, 86%) als gelber Feststoff. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 8.02 – 8.04 (m, 2H), 7.67 – 7.73 (m, 6H), 7.59 – 7.63 (m, 2H), 7.56 – 7.58 (m, 3H), 7.46 – 7.51 (m, 6H), 4.46 (d, $J = 23.1$ Hz, 1H) ppm. **^{31}P NMR** (162 MHz, CDCl_3) δ 16.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3057 (w), 2923 (w), 2225 (m), 1574 (m), 1513 (s); 1494 (m), 1482 (m), 1437 (s),

1406 (s), 1376 (s), 1289 (w), 1183 (w), 1107 (s), 1016 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{NOPNa}^+$: 428.1175, gef.: 428.1178.

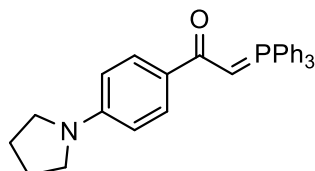
1-(4-Nitrophenyl)-2-(triphenylphosphanyliden)ethan-1-on 325



Nach **AAV-12** wurde kommerziell erhältliches 4-Nitrophenacylbromid (2.44 g, 10.00 mmol) zu einer Lösung von PPh_3 (2.62 g, 10.00 mmol) in THF (20 mL) gegeben und **325** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 50 mL) isoliert.

Ausbeute: 4.23 g (9.94 mmol, 99%) als gelber Feststoff. **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 8.16 – 8.18 (m, 2H), 8.07 – 8.09 (m, 2H), 7.69 – 7.74 (m, 6H), 7.56 – 7.60 (m, 3H), 7.47 – 7.51 (m, 6H), 4.51 (d, $J = 22.9$ Hz, 1H) ppm. **$^{31}\text{P NMR}$** (162 MHz, CDCl_3) δ 16.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3059 (w), 1530 (s), 1482 (w), 1437 (m), 1408 (m), 1390 (m), 1341 (s), 1183 (w), 1107 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{PH}^+$: 426.1254, gef.: 426.1260.

1-(4-(Pyrrolidin-1-yl)phenyl)-2-(triphenylphosphanyliden)ethan-1-on 326

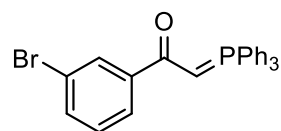


Nach **AAV-12** wurde kommerziell erhältliches 2-Bromo-1-(4-(pyrrolidin-1-yl)phenyl)ethan-1-on (2.68 g, 10.0 mmol) zu einer Lösung von PPh_3 (2.75 g, 10.5 mmol) in THF (20 mL) gegeben und **326** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 50 mL) isoliert.

Ausbeute: 4.02 g (8.94 mmol, 89%) als brauner Feststoff. **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.87 – 7.90 (m, 2H), 7.69 – 7.75 (m, 6H), 7.51 – 7.55 (m, 3H), 7.42 – 7.46 (m, 6H), 6.50 – 6.52 (m, 2H), 4.29 (d, $J = 25.2$ Hz, 1H), 3.29 – 3.33 (m, 4H), 1.97 – 2.01 (m, 4H) ppm. **$^{31}\text{P NMR}$** (162 MHz, CDCl_3) δ 16.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3294 (w), 3056 (w), 3024 (w), 1928 (w), 1649 (s), 1596 (m), 1577 (m), 1491 (m), 1446 (s), 1380 (m), 1270 (s),

1232 (s), 1204 (s), 1178 (m), 1071 (w), 1050 (w), 1022 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{NOPH}^+$: 450.1981, gef.: 450.1964.

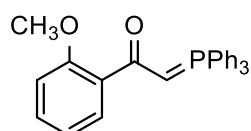
1-(3-Bromophenyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)ethan-1-on **327**



Nach **AAV-12** wurde **314** (1.75 g, 6.3 mmol) zu einer Lösung von PPh_3 (1.68 g, 6.4 mmol) in THF (13 mL) gegeben und **327** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 25 mL) isoliert.

Ausbeute: 2.73 g (5.95 mmol, 93%) als gelber Feststoff. **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 8.10 (s, 1H), 7.86 – 7.88 (m, 1H), 7.68 – 7.73 (m, 6H), 7.55 – 7.57 (m, 3H), 7.46 – 7.50 (m, 7H), 7.19 – 7.23 (m, 1H), 4.38 (d, $J = 23.8$ Hz, 1H) ppm. **$^{31}\text{P NMR}$** (162 MHz, CDCl_3) δ 16.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3057 (w), 1575 (w), 1515 (s), 1482 (m), 1437 (s), 1419 (m), 1377 (s), 1183 (m), 1106 (s), 1065 (w), 1028 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BrOPH}^+$: 459.0508, gef.: 459.0487.

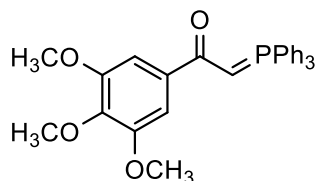
1-(2-Methoxyphenyl)-2-(triphenylphosphanylidene)ethan-1-on **328**



Nach **AAV-12** wurde **315** (4.58 g, 20.0 mmol) zu einer Lösung von PPh_3 (5.51 g, 21.0 mmol) in THF (40 mL) gegeben und **328** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 100 mL) isoliert.

Ausbeute: 6.29 g (15.33 mmol, 77%) als gelber Feststoff. **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ 7.83 – 7.86 (m, 1H), 7.71 – 7.78 (m, 6H), 7.51 – 7.57 (m, 3H), 7.42 – 7.49 (m, 6H), 7.24 – 7.30 (m, 1H), 6.89 – 6.97 (m, 2H), 4.58 (d, $J = 28.2$ Hz, 1H), 3.88 (s, 3H) ppm. **$^{31}\text{P NMR}$** (121 MHz, CDCl_3) δ 15.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3056 (w), 2936 (w), 2834 (w), 1596 (w), 1580 (w), 1507 (m), 1482 (m), 1437 (s), 1388 (s), 1272 (w), 1239 (w), 1179 (w), 1106 (m), 1048 (w), 1026 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PH}^+$: 411.1508, gef.: 411.1490.

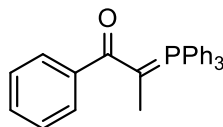
1-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-2-(triphenylphosphorylidene)ethan-1-on 329



Nach **AAV-12** wurde **316** (1.94 g, 6.7 mmol) zu einer Lösung von PPh₃ (1.78 g, 6.8 mmol) in THF (13 mL) gegeben und **329** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 25 mL) isoliert.

Ausbeute: 2.87 g (6.11 mmol, 90%) als rötlicher Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.69 – 7.74 (m, 6H), 7.54 – 7.58 (m, 3H), 7.44 – 7.50 (m, 6H), 7.25 (s, 2H), 4.36 (d, *J* = 24.6 Hz, 1H), 3.89 (s, 6H), 3.86 (s, 3H) ppm. **³¹P NMR** (162 MHz, CDCl₃) δ 16.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3057 (w), 2936 (w), 2832 (w), 2216 (w), 1587 (w), 1500 (s), 1481 (m), 1463 (w), 1436 (s), 1407 (s), 1378 (s), 1312 (m), 1224 (m), 1185 (m), 1147 (m), 1122 (s), 1028 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₉H₂₇O₄PH⁺: 471.1720, gef.: 471.1737.

1-Phenyl-2-(triphenylphosphorylidene)propan-1-on 330



Nach **AAV-12** wurde **317** (52.3 g, 245.5 mmol) zu einer Lösung von PPh₃ (67.6 g, 257.8 mmol) in THF (460 mL) gegeben und **330** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 500 mL) isoliert.

Ausbeute: 71.22 g (180.5 mmol, 74%) als weißer Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.63 – 7.69 (m, 8H), 7.48 – 7.53 (m, 3H), 7.41 – 7.46 (m, 6H), 7.26 – 7.35 (m, 3H), 1.74 (d, *J* = 16.4 Hz, 3H) ppm. **³¹P NMR** (162 MHz, CDCl₃) δ 17.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3076 (w), 3056 (w), 3022 (w), 2927 (w), 2884 (w), 2858 (w), 2204 (w), 2189 (w), 1577 (w), 1498 (s), 1478 (s), 1435 (s), 1389 (m), 1377 (m), 1310 (w), 1188 (w), 1174 (w), 1142 (w), 1103 (m), 1071 (w), 1028 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₇H₂₃OPH⁺: 395.1559, gef.: 395.1548.

10.1.3 Darstellung von Aryllallenylketonen

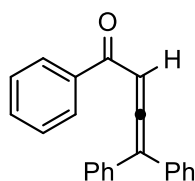
Allgemeine Arbeitsvorschrift 13 (AAV-13)

Analog zu Lit.:^[114] Zu einer Lösung des Phosphonium-Ylids (3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (9 mL) wurden unter Kühlung auf 0 °C NEt₃ (0.42 mL, 3.0 mmol) und eine Lösung des Säurechlorids (3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) gegeben und 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Nachdem das halbe Volumen unter vermindertem Druck entfernt wurde, wurde unter heftigem Rühren Et₂O (10 mL) zugegeben und die Mischung durch eine kurze SiO₂-Schicht (Eluent: Et₂O) filtriert. Die erhaltene Lösung wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und das Aryllallenylketon nach Säulenchromatographie an SiO₂ isoliert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 14 (AAV-14)

Analog zu Lit.:^[124] Zu einer Lösung des Phosphonium-Ylids (4.0 mmol) in fast siedendem THF (4 mL) wurde langsam eine Lösung des Säurechlorids (2.0 mmol) in THF (2 mL) zugegeben und 4 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde unter heftigem Rühren Et₂O (10 mL) zugegeben und die Mischung durch eine kurze SiO₂-Schicht (Eluent: Et₂O) filtriert. Die erhaltene Lösung wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und das Aryllallenylketon nach Säulenchromatographie an SiO₂ isoliert.

1,4,4-Triphenylbuta-2,3-dien-1-on **297**

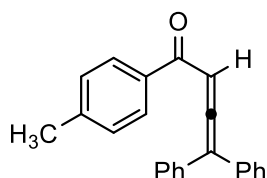


Nach **AAV-13** wurde **296** (3.0 g, 7.89 mmol) in CH₂Cl₂ (23 mL) gelöst, mit NEt₃ (1.09 mL, 7.89 mmol) und Diphenylacetylchlorid (1.82 g, 7.89 mmol) in CH₂Cl₂ (8 mL) versetzt und **297** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 2.09 g (7.05 mmol, 89%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.80 – 7.82 (m, 2H), 7.45 – 7.48 (m, 1H), 7.28 – 7.37 (m, 12H), 6.79 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 216.2, 191.5, 137.6, 134.4, 132.9, 128.8, 128.8, 128.7, 128.4, 113.9, 96.6 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3294 (w), 3056 (w), 3024 (w), 1928 (w), 1649 (s), 1596 (m), 1577 (m), 1491 (m), 1446 (s), 1380 (m), 1270 (s), 1232 (s), 1204 (s), 302

1178 (m), 1071 (w), 1050 (w), 1022 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{OH}^+$: 297.1274, gef.: 297.1258.

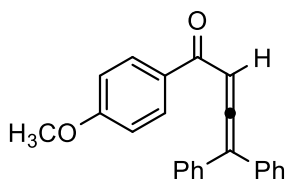
1-(4-Methylphenyl)-4,4-diphenylbuta-2,3-dien-1-on **331**



Nach **AAV-13** wurde **318** (1.18 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (9 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.42 mL, 3.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.69 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) versetzt und **331** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

Ausbeute: 0.82 g (2.65 mmol, 88%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (700 MHz, CDCl_3) δ 7.73 – 7.75 (m, 2H), 7.34 – 7.36 (m, 4H), 7.30 – 7.32 (m, 6H), 7.12 – 7.13 (m, 2H), 6.79 (s, 1H), 2.34 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (176 MHz, CDCl_3) δ 215.8, 190.9, 143.7, 134.9, 134.4, 129.1, 129.0, 128.8, 128.7, 128.3, 113.7, 96.5, 21.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3081 (w), 3056 (w), 3026 (w), 2920 (w), 2864 (w), 1928 (m), 1646 (s), 1604 (s), 1570 (w), 1492 (m), 1451 (m), 1407 (w), 1377 (m), 1310 (w), 1272 (s), 1235 (s), 1197 (s), 1179 (s), 1098 (w), 1072 (m), 1029 (w), 1016 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ONa}^+$: 333.1250, gef.: 333.1245.

1-(4-Methoxyphenyl)-4,4-diphenylbuta-2,3-dien-1-on **332**

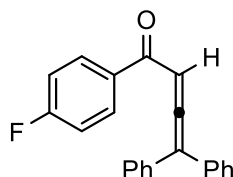


Nach **AAV-13** wurde **319** (1.23 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (9 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.42 mL, 3.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.69 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) versetzt und **332** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 0.89 g (2.32 mmol, 77%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (700 MHz, CDCl_3) δ 7.85 – 7.86 (m, 2H), 7.32 – 7.38 (m, 10H), 6.81 – 6.83 (m, 2H), 6.80 (s, 1H), 3.82 – 3.82 (m, 3H) ppm. **¹³C NMR** (176 MHz, CDCl_3) δ 215.5, 189.6, 163.5, 134.5, 131.2, 130.4, 128.8, 128.7, 128.4, 113.7, 96.3, 55.6 ppm. 1 Kohlenstoff wurde

aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3079 (w), 3057 (w), 3024 (w), 2966 (w), 2934 (w), 2839 (w), 1930 (m), 1644 (m), 1596 (s), 1573 (m), 1509 (m), 1492 (m), 1452 (m), 1420 (m), 1380 (m), 1310 (m), 1256 (s), 1206 (m), 1168 (s), 1099 (w), 1073 (w), 1028 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Na}^+$: 349.1199, gef.: 349.1196.

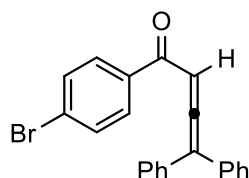
1-(4-Fluorophenyl)-4,4-diphenylbuta-2,3-dien-1-on **333**



Nach **AAV-13** wurde **320** (1.20 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (9 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.42 mL, 3.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.69 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) versetzt und **333** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 0.77 g (2.46 mmol, 82%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.81 – 7.85 (m, 2H), 7.33 – 7.39 (m, 6H), 7.29 – 7.31 (m, 4H), 6.97 – 7.01 (m, 2H), 6.76 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 216.1, 189.9, 166.9, 164.4, 134.2, 133.9, 133.8, 131.5, 131.4, 128.9, 128.7, 128.5, 115.7, 115.4, 114.0, 96.5 ppm. **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl_3) δ -105.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3293 (w), 3058 (w), 3025 (w), 1929 (m), 1650 (s), 1595 (s), 1504 (m), 1492 (m), 1451 (m), 1410 (m), 1379 (m), 1269 (s), 1234 (s), 1201 (s), 1154 (s), 1096 (w), 1072 (w), 1046 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{FONa}^+$: 337.0999, gef.: 337.0983.

1-(4-Bromophenyl)-4,4-diphenylbuta-2,3-dien-1-on **334**

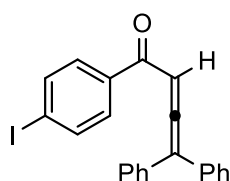


Nach **AAV-13** wurde **321** (1.38 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (9 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.42 mL, 3.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.69 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) versetzt und **334** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 0.87 g (2.31 mmol, 77%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (500 MHz, CDCl_3) δ 7.65 – 7.66 (m, 2H), 7.45 – 7.46 (m, 2H), 7.32 – 7.39

(m, 6H), 7.28 – 7.29 (m, 4H), 6.74 (s, 1H) ppm. ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 216.3, 190.6, 136.2, 134.1, 131.7, 130.4, 128.9, 128.7, 128.6, 128.0, 144.1, 96.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3080 (w), 3057 (w), 3027 (w), 1929 (m), 1654 (s), 1584 (s), 1491 (m), 1451 (m), 1397 (m), 1379 (m), 1275 (m), 1236 (m), 1205 (m), 1176 (m), 1098 (w), 1070 (s), 1046 (w), 1029 (w), 1009 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BrONa}^+$: 374.0306, gef.: 374.0302.

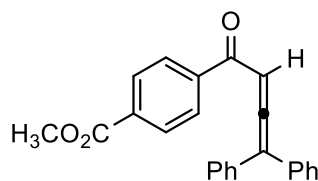
1-(4-Iodophenyl)-4,4-diphenylbuta-2,3-dien-1-on 335



Nach **AAV-13** wurde **322** (1.52 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (9 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.42 mL, 3.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.69 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) versetzt und **335** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 1.00 g (2.36 mmol, 79%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 20/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.68 – 7.70 (m, 2H), 7.50 – 7.52 (m, 2H), 7.34 – 7.40 (m, 6H), 7.28 – 7.30 (m, 4H), 6.73 (s, 1H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 216.3, 190.8, 137.7, 136.8, 134.1, 130.3, 129.0, 128.7, 128.6, 114.1, 100.7, 96.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3056 (w), 1930 (m), 1653 (s), 1580 (s), 1558 (w), 1491 (m), 1451 (m), 1393 (m), 1273 (m), 1236 (m), 1204 (m), 1180 (m), 1097 (w), 1073 (w), 1058 (m), 1030 (w), 1005 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{IONa}^+$: 445.0060, gef.: 445.0056.

Methyl-4-(4,4-diphenylbuta-2,3-dienoyl)benzoat 336

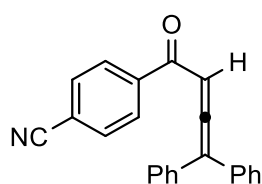


Nach **AAV-13** wurde **323** (0.88 g, 2.0 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.28 mL, 2.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.46 g, 2.0 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) versetzt und **336** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1 → 7/1) isoliert.

Ausbeute: 0.30 g (0.85 mmol, 43%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 10/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.98 – 8.00 (m, 2H), 7.80 – 7.82 (m, 2H), 7.34 – 7.40

(m, 6H), 7.25 – 7.27 (m, 4H), 6.76 (s, 1H), 3.92 (s, 3H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 216.8, 191.5, 166.4, 141.1, 134.1, 133.6, 129.6, 129.0, 128.7, 128.7, 114.2, 97.0, 52.5 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3081 (w), 3054 (w), 3024 (w), 2999 (w), 2951 (w), 1929 (w), 1725 (s), 1658 (m), 1597 (w), 1570 (w), 1492 (w), 1452 (w), 1434 (w), 1406 (w), 1382 (w), 1278 (s), 1232 (w), 1205 (w), 1108 (m), 1074 (w), 1050 (w), 1016 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Na}^+$: 337.1148, gef.: 337.1143.

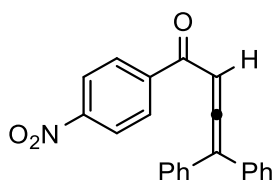
4-(4,4-Diphenyl-3-buta-2,3-dienoyl)benzonitril **337**



Nach **AAV-13** wurde **324** (1.22 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (9 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.42 mL, 3.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.69 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) versetzt und **337** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1 \rightarrow 7/1) isoliert.

Ausbeute: 0.44 g (1.21 mmol, 40%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 10/1). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.80 – 7.82 (m, 2H), 7.59 – 7.61 (m, 2H), 7.35 – 7.40 (m, 6H), 7.23 – 7.26 (m, 4H), 6.74 (s, 1H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 217.0, 190.7, 140.9, 133.8, 132.2, 129.2, 129.1, 128.8, 128.6, 118.0, 116.0, 114.6, 96.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3080 (w), 3058 (w), 3027 (w), 2230 (m), 1929 (m), 1656 (s), 1598 (w), 1492 (m), 1451 (m), 1405 (m), 1382 (m), 1269 (m), 1234 (m), 1209 (m), 1098 (w), 1073 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NONa}^+$: 344.1046, gef.: 344.1046.

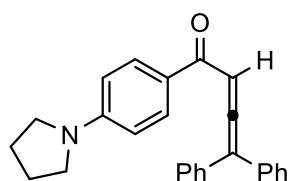
1-(4-Nitrophenyl)-4,4-diphenyl-3-buta-2,3-dien-1-on **338**



Nach **AAV-13** wurde **325** (1.28 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (9 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.42 mL, 3.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.69 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) versetzt und **338** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

Ausbeute: 0.54 g (1.58 mmol, 53%) als ockerfarbener Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Pentan/CH₂Cl₂ – 1/1 → 1/2). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 8.14 – 8.16 (m, 2H), 7.86 – 7.88 (m, 2H), 7.36 – 7.41 (m, 6H), 7.24 – 7.26 (m, 4H), 6.75 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 217.2, 190.6, 150.1, 142.5, 133.7, 129.7, 129.1, 128.9, 128.6, 123.6, 114.7, 97.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3104 (w), 3080 (w), 3057 (w), 3026 (w), 1929 (w), 1661 (s), 1601 (m), 1524 (s), 1492 (m), 1452 (m), 1347 (s), 1268 (m), 1203 (w), 1074 (w), 1029 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₂H₁₅NO₃Na⁺: 364.0944, gef.: 364.0937.

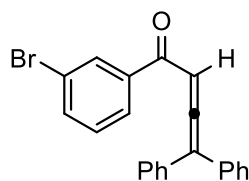
4,4-Diphenyl-1-(4-(pyrrolidin-1-yl)phenyl)buta-2,3-dien-1-on 339



Nach **AAV-13** wurde **326** (1.35 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (9 mL) gelöst, mit NEt₃ (0.42 mL, 3.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.69 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) versetzt und **339** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (CH₂Cl₂) isoliert.

Ausbeute: 0.75 g (2.05 mmol, 68%) als oranger Feststoff. **R_f-Wert** 0.57 (CH₂Cl₂). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.85 – 7.87 (m, 2H), 7.28 – 7.39 (m, 10 H), 6.84 (s, 1H), 6.41 – 6.43 (m, 2H), 3.30 – 3.33 (m, 4H), 1.98 – 2.01 (m, 4H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 214.4, 187.9, 151.2, 135.0, 131.4, 128.8, 128.7, 128.1, 124.9, 113.2, 110.8, 96.0, 47.7, 25.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3081 (w), 3056 (w), 3024 (w), 2970 (w), 2948 (w), 2907 (w), 2850 (w), 1930 (w), 1630 (w), 1589 (s), 1545 (w), 1527 (w), 1491 (w), 1484 (w), 1452 (w), 1438 (w), 1394 (m), 1350 (w), 1316 (w), 1282 (w), 1253 (w), 1229 (w), 1180 (m), 1159 (w), 1120 (w), 1073 (w), 1029 (w), 1005 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₆H₂₃NONa⁺: 338.1672, gef.: 338.1649.

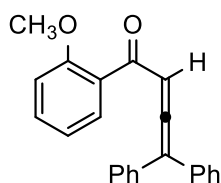
1-(3-Bromophenyl)-4,4-diphenylbuta-2,3-dien-1-on 340



Nach **AAV-13** wurde **327** (1.38 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (9 mL) gelöst, mit NEt₃ (0.42 mL, 3.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.69 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) versetzt und **340** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 1.10 g (2.43 mmol, 81%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.36 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃) δ 7.90 – 7.91 (m, 1H), 7.70 – 7.71 (m, 1H), 7.59 – 7.61 (m, 1H), 7.34 – 7.39 (m, 6H), 7.28 – 7.29 (m, 4H), 7.18 – 7.22 (m, 1H), 6.72 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ 216.5, 190.4, 139.3, 135.7, 134.0, 131.9, 130.1, 129.0, 128.7, 128.6, 127.3, 122.6, 114.2, 96.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3294 (w), 3080 (w), 3058 (w), 3024 (w), 2928 (w), 1928 (m), 1651 (s), 1596 (w), 1563 (m), 1491 (m), 1471 (w), 1451 (m), 1416 (w), 1378 (m), 1289 (m), 1252 (s), 1227 (m), 1199 (s), 1100 (w), 1072 (m), 1047 (w), 1029 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₂H₁₅BrONa⁺: 397.0198, gef.: 397.0185.

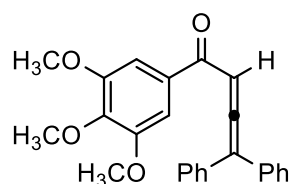
1-(2-Methoxyphenyl)-4,4-diphenyl-3-buta-2,3-dien-1-on **341**



Nach **AAV-13** wurde **328** (1.23 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (9 mL) gelöst, mit NEt₃ (0.42 mL, 3.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.69 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) versetzt und **341** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 10/1 → 7/1) isoliert.

Ausbeute: 0.85 g (2.61 mmol, 87%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.43 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.39 – 7.39 (m, 1H), 7.27 – 7.37 (m, 7H), 7.16 – 7.19 (m, 4H), 6.88 – 6.92 (m, 1H), 6.77 – 6.80 (m, 1H), 6.72 (s, 1H), 3.45 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 217.0, 194.1, 157.3, 134.6, 132.3, 129.4, 129.3, 128.8, 128.7, 128.2, 120.3, 113.9, 111.0, 100.0, 55.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3079 (w), 3056 (w), 3025 (w), 2970 (w), 2960 (w), 2941 (w), 2837 (w), 1930 (w), 1660 (s), 1598 (m), 1467 (m), 1462 (m), 1453 (m), 1435 (m), 1378 (w), 1293 (m), 1246 (s), 1181 (w), 1163 (w), 1120 (w), 1073 (w), 1055 (w), 1024 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₃H₁₈O₂Na⁺: 349.1199, gef.: 349.1188.

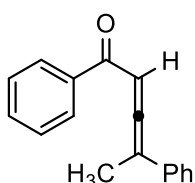
1-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-4,4-diphenylbuta-2,3-dien-1-on 342



Nach **AAV-13** wurde **329** (1.41 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (9 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.42 mL, 3.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.69 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) versetzt und **342** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1 \rightarrow 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.92 g (2.39 mmol, 80%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl_3) δ 7.31 – 7.40 (m, 10H), 7.11 (s, 2H), 6.68 (s, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.52 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl_3) δ 215.4, 190.6, 152.9, 142.3, 134.2, 132.5, 129.0, 128.8, 128.6, 113.3, 106.3, 96.9, 61.0, 55.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3057 (w), 2999 (w), 2964 (w), 2939 (w), 2836 (w), 1931 (w), 1649 (m), 1582 (m), 1503 (m), 1453 (m), 1412 (m), 1380 (w), 1331 (s), 1250 (w), 1233 (w), 1221 (w), 1172 (w), 1156 (m), 1127 (s), 1030 (w), 1002 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Na}^+$: 409.1410, gef.: 409.1422.

1,4-Diphenylpenta-2,3-dien-1-on 343

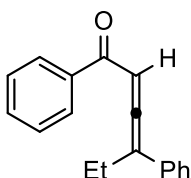


Nach **AAV-13** wurde **296** (1.14 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (9 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.42 mL, 3.0 mmol) und frisch destilliertem 2-Phenylpropionylchlorid (0.51 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) versetzt und **343** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1) isoliert.

Ausbeute: 0.41 g (1.75 mmol, 58%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.43 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.86 – 7.88 (m, 2H), 7.48 – 7.52 (m, 1H), 7.33 – 7.40 (m, 6H), 7.24 – 7.28 (m, 1H), 6.60 (q, $J = 3.0$ Hz, 1H), 2.22 (d, $J = 3.0$ Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 215.5, 191.8, 137.8, 134.4, 132.8, 128.8, 128.8, 128.4, 128.0, 126.3, 104.9, 96.0, 16.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3084 (w), 3059 (w), 3026 (w), 2986 (w),

2955 (w), 2925 (w), 2863 (w), 1936 (m), 1648 (s), 1597 (m), 1578 (w), 1493 (m), 1457 (w), 1446 (m), 1389 (m), 1371 (w), 1313 (w), 1272 (m), 1218 (m), 1178 (w), 1057 (w), 1023 (w), 1005 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ONa}^+$: 257.0937, gef.: 257.0926.

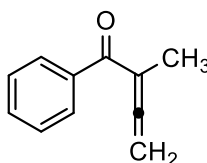
1,4-Diphenylhexa-2,3-dien-1-on **344**



Nach **AAV-13** wurde **296** (1.14 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (9 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.42 mL, 3.0 mmol) und frisch destilliertem 2-Phenylbutyrylchlorid (0.50 mL, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) versetzt und **344** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

Ausbeute: 0.16 g (0.63 mmol, 21%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.86 – 7.88 (m, 2H), 7.48 – 7.52 (m, 1H), 7.33 – 7.40 (m, 6H), 7.27 – 7.29 (m, 1H), 6.70 (t, $J = 3.3$ Hz, 1H), 2.57 (dt, $J = 3.6, 7.2$ Hz, 2H), 1.15 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 215.2, 191.7, 137.9, 134.2, 132.7, 128.9, 128.7, 128.4, 128.0, 126.6, 111.8, 97.6, 23.3, 12.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3084 (w), 3059 (w), 3029 (w), 2970 (w), 2934 (w), 2875 (w), 2850 (w), 1933 (m), 1649 (s), 1597 (w), 1578 (w), 1494 (w), 1449 (m), 1395 (m), 1274 (m), 1219 (m), 1179 (w), 1159 (w), 1075 (w), 1059 (w), 1015 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ONa}^+$: 271.1093, gef.: 271.1100.

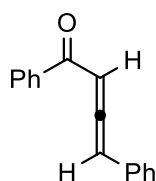
2-Methyl-1-phenylbuta-2,3-dien-1-on **345**



Analog zu **AAV-13** wurde **330** (7.89 g, 20.0 mmol) in CH_2Cl_2 (80 mL) gelöst, mit NEt_3 (2.77 mL, 20.0 mmol) und frisch destilliertem Acetylchlorid (1.43 mL, 20.0 mmol) versetzt, 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und **345** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 2.25 g (14.24 mmol, 71%) als gelbliche Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.39 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.74 – 7.76 (m, 2H), 7.47 – 7.51 (m, 1H), 7.37 – 7.41 (m, 2H), 5.01 (q, *J* = 2.9 Hz, 2H), 2.01 (d, *J* = 2.9 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 217.7, 195.2, 138.3, 132.0, 129.2, 127.9, 102.2, 78.5, 14.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3058 (w), 2986 (w), 2964 (w), 2927 (w), 1957 (w), 1934 (w), 1649 (s), 1598 (w), 1577 (w), 1447 (w), 1413 (w), 1367 (w), 1315 (w), 1281 (m), 1177 (w), 1150 (w), 1075 (w), 1030 (w), 1002 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₁₁H₁₀ONa⁺: 181.0624, gef.: 181.0628.

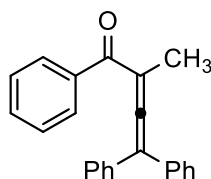
1,4-Diphenyl-3-buta-2,3-dien-1-on 346



Nach **AAV-13** wurde **296** (1.90 g, 5.0 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) gelöst, mit NEt₃ (0.69 mL, 5.0 mmol) und frisch destilliertem Phenylacetylchlorid (0.66 mL, 5.0 mmol) versetzt und **346** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 0.11 g (0.48 mmol, 10%) als rotes Öl. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.89 – 7.92 (m, 2H), 7.49 – 7.53 (m, 1H), 7.27 – 7.41 (m, 7H), 6.73 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H), 6.63 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 216.1, 191.0, 137.5, 133.0, 131.3, 129.1, 128.9, 128.5, 128.3, 127.6, 98.5, 97.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3121 (w), 3083 (w), 3061 (w), 3029 (w), 3004 (w), 2990 (w), 2922 (w), 2855 (w), 1937 (m), 1651 (s), 1597 (w), 1494 (w), 1448 (w), 1399 (w), 1274 (m), 1211 (m), 1179 (w), 1072 (w), 1019 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₁₆H₁₂ONa⁺: 243.0780, gef.: 243.0780.

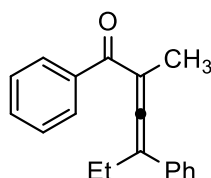
2-Methyl-1,4,4-triphenyl-3-buta-2,3-dien-1-on 302



Nach **AAV-14** wurde **330** (1.58 g, 4.0 mmol) in fast siedendem THF (4 mL) gelöst, mit Diphenylacetylchlorid (0.46 g, 2.0 mmol) in THF (2 mL) versetzt und **302** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) isoliert.

Ausbeute: 0.48 g (1.48 mmol, 74%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.44 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.56 – 7.59 (m, 2H), 7.37 – 7.41 (m, 1H), 7.28 – 7.36 (m, 6H), 7.13 – 7.21 (m, 6H), 2.18 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 215.8, 195.2, 138.4, 135.4, 132.1, 128.8, 128.7, 128.6, 128.1, 128.0, 112.4, 105.1, 15.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3081 (w), 3058 (w), 3025 (w), 2961 (w), 2924 (w), 2852 (w), 1940 (w), 1653 (s), 1597 (w), 1577 (w), 1492 (w), 1445 (w), 1274 (m), 1178 (w), 1149 (w), 1074 (w), 1030 (w), 1002 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₃H₁₈ONa⁺: 333.1250, gef.: 333.1244.

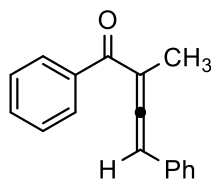
2-Methyl-1,4-diphenylhexa-2,3-dien-1-on **347**



Nach **AAV-14** wurde **330** (3.16 g, 8.0 mmol) in fast siedendem THF (8 mL) gelöst, mit 2-Phenylbutyrylchlorid (0.66 mL, 4.0 mmol) in THF (4 mL) versetzt und **347** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) isoliert.

Ausbeute: 0.22 g (0.85 mmol, 21%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.64 – 7.68 (m, 2H), 7.21 – 7.42 (m, 8H), 2.46 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.04 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 214.7, 195.5, 138.8, 135.2, 131.8, 128.8, 128.5, 127.9, 127.6, 126.5, 110.2, 106.0, 23.6, 15.2, 12.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3083 (w), 3060 (w), 3026 (w), 2968 (w), 2930 (w), 2875 (w), 2850 (w), 1931 (w), 1650 (s), 1597 (w), 1578 (w), 1494 (w), 1455 (w), 1446 (w), 1367 (w), 1314 (w), 1275 (m), 1178 (w), 1150 (w), 1078 (w), 1048 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₁₉H₁₈ONa⁺: 285.1250, gef.: 285.1232.

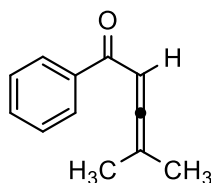
2-Methyl-1,4-diphenyl-3-buta-2,3-dien-1-on 348



Nach **AAV-14** wurde **330** (3.16 g, 8.0 mmol) in fast siedendem THF (8 mL) gelöst, mit Phenylacetylchlorid (0.53 mL, 4.0 mmol) in THF (4 mL) versetzt und **348** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) isoliert.

Ausbeute: 0.94 g (4.00 mmol, quant.) als gelblicher Feststoff. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.74 – 7.76 (m, 2H), 7.37 – 7.41 (m, 1H), 7.30 – 7.34 (m, 2H), 7.21 – 7.27 (m, 5H), 6.38 (q, *J* = 2.7 Hz, 1H), 2.13 (d, *J* = 2.8 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 215.4, 194.4, 138.2, 132.5, 132.2, 129.0, 128.8, 128.0, 127.8, 127.4, 105.9, 97.4, 15.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3287 (w), 3082 (w), 3059 (w), 3028 (w), 2988 (w), 2962 (w), 2925 (w), 1932 (m), 1691 (w), 1648 (s), 1596 (m), 1577 (w), 1495 (w), 1459 (m), 1446 (m), 1365 (w), 1314 (w), 1273 (s), 1177 (w), 1145 (w), 1106 (w), 1073 (w), 1028 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₁₇H₁₄ONa⁺: 257.0937, gef.: 257.0927.

4-Methyl-1-phenylpenta-2,3-dien-1-on 351

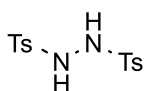


Nach Lit.:^[125,126] Zu einer Suspension von Zn-Staub (1.77 g, 27.0 mmol) in THF (11 mL) wurde unter Kühlung auf -78 °C eine Lösung von 2-Brom-2-methylpropionylbromid (1.65 mL, 10.8 mmol) in THF (5 mL) zugetropft, die Kolbenwand mit THF (5 mL) abgespült, 10 Minuten bei -78 °C und 20 Minuten bei 0 °C gerührt. Unter Kühlung auf 0 °C wurde die erhaltene 2-Methylprop-1-en-1-on-Lösung zu einer Lösung von **296** (3.99 g, 10.5 mmol) in CH₂Cl₂ (32 mL) mit einer Transferkanüle überführt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das halbe Volumen unter vermindertem Druck entfernt wurde, wurde unter heftigem Rühren Et₂O (30 mL) zugegeben und die Mischung durch eine kurze SiO₂-Schicht

(Eluent: Et₂O) filtriert. Die erhaltene Lösung wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und **351** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 0.65 g (3.77 mmol, 36%) als gelbe Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.83 – 7.85 (m, 2H), 7.50 – 7.54 (m, 1H), 7.40 – 7.44 (m, 2H), 6.15 – 6.20 (m, 1H), 1.80 (d, *J* = 3.0 Hz, 6H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 212.4, 193.0, 138.1, 132.4, 128.7, 128.3, 99.4, 92.5, 19.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3058 (w), 2984 (w), 2944 (w), 2912 (w), 1954 (m), 1736 (w), 1645 (s), 1598 (m), 1577 (m), 1446 (m), 1395 (s), 1363 (w), 1273 (s), 1207 (m), 1179 (m), 1065 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₁₂H₁₂OH⁺: 173.0961, gef.: 173.0957.

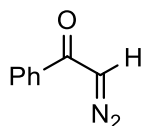
N,N'-Ditosylhydrazin **354**



Nach Lit.:^[128] Zu einer Lösung von Tosylhydrazin (9.31 g, 50.0 mmol) und Tosylchlorid (14.3 g, 75.0 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL) wurde Pyridin (6.05 mL, 75.0 mmol) zugegeben und 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von Et₂O (200 mL) und H₂O (100 mL) wurde 15 Minuten bei 0 °C gerührt, der ausgefallene Feststoff durch Filtration isoliert, mit Et₂O (100 mL) gewaschen und in siedendem MeOH (400 mL) gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das halbe Volumen unter vermindertem Druck entfernt und die Suspension auf 0 °C gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit kaltem MeOH (20 mL) und Et₂O (100 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt **354** wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 14.27 g (41.92 mmol, 84%) als weißer, kristalliner Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.60 – 7.62 (m, 4H), 7.19 – 7.21 (m, 4H), 6.26 (s, 2H), 2.42 (s, 6H) ppm.

2-Diazo-1-phenylethan-1-on **355**

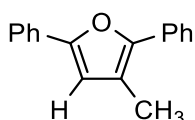


Nach Lit.:^[128] Zu einer Lösung von Phenacylbromid (1.00 g, 5.0 mmol) und **354** (3.4 g, 10.0 mmol) in THF (25 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C langsam DBU (3.73 mL,

25.0 mmol) zugetropft und anschließend 20 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach erfolgter Zugabe von gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung (50 mL) wurde die wässrige Phase mit Et₂O (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und **355** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.67 g (4.60 mmol, 92%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.75 – 7.77 (m, 2H), 7.52 – 7.57 (m, 1H), 7.43 – 7.47 (m, 2H), 5.89 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 186.4, 136.9, 132.8, 128.8, 126.8, 54.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3064 (s), 2119 (m), 1604 (s), 1573 (s), 1448 (w), 1405 (m), 1376 (w), 1241 (w), 1154 (w), 1072 (w), 1019 (w) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₈H₆N₂O⁺: 146.0480, gef.: 146.0482.

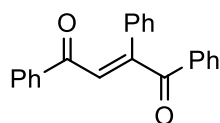
3-Methyl-2,5-diphenylfuran **356**



Zu einer Lösung von **355** (0.15 g, 1.0 mmol) und **330** (0.39 g, 1.0 mmol) in THF (10 mL) wurde Silbertrifluoroacetat (22.1 mg, 0.1 mmol) gegeben und anschließend 1.5 Stunden bei Raumtemperatur oder 30 Minuten bei Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde durch eine kurze SiO₂-Schicht (Eluent: Et₂O) filtriert, unter vermindertem Druck eingeeengt und **356** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 75.4 mg (0.32 mmol, 32%) bei Raumtemperatur oder 224.6 mg (0.96 mmol, 96%) bei Rückfluss als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.69 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.70 – 7.71 (m, 4H), 7.36 – 7.44 (m, 4H), 7.22 – 7.28 (m, 2H), 6.59 (s, 1H), 2.32 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 151.8, 148.3, 131.9, 130.9, 128.8, 128.7, 127.3, 126.8, 125.4, 123.8, 118.8, 111.0, 12.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3080 (w), 3054 (w), 3031 (w), 2950 (w), 2925 (w), 2869 (w), 1947 (w), 1875 (w), 1812 (w), 1744 (w), 1670 (w), 1615 (w), 1595 (m), 1494 (m), 1482 (m), 1443 (m), 1397 (w), 1330 (w), 1186 (w), 1157 (w), 1070 (w), 1060 (m), 1026 (w) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₁₇H₁₄O⁺: 234.1045, gef.: 234.1042.

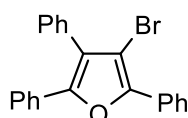
1,2,4-Triphenylbut-2-en-1,4-dion **359**



Nach Lit.:^[130] Zu einer Mischung von Acetophenon (10.2 mL, 87.5 mmol) und Benzil (15.8 g, 75.0 mmol) wurde langsam eine Lösung von KOH (3.0 g, 55.0 mmol) in EtOH/H₂O (54/4.5 mL) zugetropft und 10 Minuten refluxiert. Unter Kühlung auf 0 °C fiel **359** aus, welches abfiltriert, mit kaltem EtOH (3x 50 mL) gewaschen, an Luft getrocknet und ohne weitere Aufreinigung verwendet wurde.

Ausbeute: 18.71 g (59.90 mmol, 80%) als beiger Feststoff. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.97 – 8.01 (m, 4H), 7.39 – 7.64 (m, 12H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 197.7, 188.3, 156.5, 137.5, 136.2, 135.0, 133.5, 133.4, 130.8, 129.3, 128.9, 128.8, 128.7, 127.4, 121.1 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3061 (w), 3030 (w), 1671 (s), 1655 (s), 1597 (s), 1568 (s), 1494 (w), 1448 (s), 1364 (m), 1314 (w), 1283 (m), 1222 (s), 1211 (s), 1177 (m), 1160 (w), 1075 (w), 1039 (m), 1023 (m), 1013 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₂H₁₆O₂Na⁺: 335.1043, gef.: 335.1036.

3-Bromo-2,4,5-triphenylfuran **360**

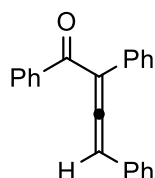


Nach Lit.:^[131] Zu einer Suspension von **359** (9.4 g, 30.0 mmol) in AcOH (120 mL) wurde langsam HBr (33Gew% in AcOH, 64.0 mL, 264.0 mmol) zugetropft und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit AcOH (3x 20 mL) gewaschen, auf dem Büchner Trichter getrocknet und in Et₂O (400 mL) gelöst. Die organische Phase wurde mit demin. H₂O (400 mL) und gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung (2x 400 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach Umkristallisation aus Methanol/CHCl₃ (40 mL/40 mL) wurde **360** isoliert.

Ausbeute: 8.90 g (23.70 mmol, 79%) als weißer Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 8.10 – 8.12 (m, 2H), 7.34 – 7.49 (m, 10H), 7.20 – 7.28 (m, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 148.1, 147.7, 132.3, 130.6, 130.3, 130.0, 128.9, 128.7, 128.6, 128.3, 128.3, 128.0, 125.9, 125.8, 125.2, 101.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3057 (w), 3030 (w), 1602 (w),

1591 (w), 1501 (w), 1487 (m), 1444 (m), 1378 (w), 1266 (w), 1185 (w), 1158 (w), 1118 (w), 1065 (m), 1030 (w) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{OBr}^+$: 374.0306, gef.: 374.0297.

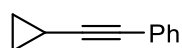
1,2,4-Triphenylbuta-2,3-dien-1-on **361**



Nach Lit.^[129] Eine Suspension von **360** (1.1 g, 3.0 mmol) in *n*-Hexan (30 mL) wurde bei Raumtemperatur mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 2.0 mL, 3.2 mmol) versetzt und 1 Stunde bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung (20 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit Et_2O (3x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und **361** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 0.76 g (2.56 mmol, 85%) als oranger Feststoff. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.96 – 7.98 (m, 2H), 7.48 – 7.52 (m, 3H), 7.29 – 7.38 (m, 9H), 7.24 – 7.28 (m, 1H), 6.74 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 212.5, 192.9, 138.1, 133.2, 133.0, 132.2, 129.6, 129.1, 128.8, 128.4, 128.2, 128.2, 128.1, 127.6, 112.4, 100.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3082 (w), 3059 (w), 3028 (w), 1925 (w), 1657 (s), 1596 (m), 1578 (w), 1492 (m), 1457 (w), 1446 (m), 1384 (w), 1313 (w), 1272 (m), 1221 (m), 1176 (w), 1158 (w), 1074 (w), 1048 (w), 1019 (w), 1001 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ONa}^+$: 319.1093, gef.: 319.1098.

(Cyclopropylethynyl)benzol **364**

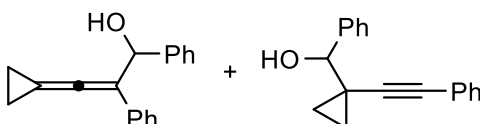


Zu einer Suspension von $\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2$ (280.8 mg, 0.4 mmol) und CuI (228.5 mg, 1.2 mmol) in NEt_3 (60 mL) wurde Iodbenzol (4.5 mL, 40.0 mmol) und Cyclopropylacetylen (4.1 mL, 48.0 mmol) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch Celite (Eluent: EtOAc) filtriert, mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (100 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit EtOAc (2x 50 mL) extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert, mit Aktivkohle (3 Spatel) geklärt, filtriert, unter vermindertem Druck eingengt und **364** isoliert, welches ohne weitere Aufreinigung verwendet wurde.

Ausbeute: 5.69 g (40.0 mmol, quant.) als gelbliche Flüssigkeit. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.36 – 7.38 (m, 2H), 7.24 – 7.26 (m, 3H), 1.41 – 1.48 (m, 1H), 0.83 – 0.89 (m, 2H), 0.78 – 0.82 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 131.8, 128.3, 127.6, 124.1, 93.5, 75.9, 8.7, 0.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3080 (w), 3056 (w), 3033 (w), 3014 (w), 2233 (w), 1963 (w), 1878 (w), 1813 (w), 1753 (w), 1672 (w), 1597 (w), 1492 (m), 1442 (w), 1426 (w), 1364 (w), 1275 (w), 1261 (w), 1181 (w), 1070 (w), 1052 (w), 1028 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₂H₁₆O₂Na⁺: 335.1043, gef.: 335.1036.

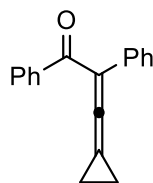
3-Cyclopropyliden-1,2-diphenyl-3-prop-2-en-1-ol **365** und Phenyl(1-(phenylethynyl)-cyclopropyl)methanol **366**



Nach Lit.:^[132] Zu einer Lösung von **364** (4.27 g, 30.0 mmol) in THF (60 mL) wurde langsam ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 20.6 mL, 33.0 mmol) bei Raumtemperatur zugetropft und 1 Stunde gerührt. Unter Kühlung auf -78 °C wurde Benzaldehyd (3.0 mL, 30.0 mmol) zugetropft und 1 Stunde bei -78 °C gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde demin. H₂O (30 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit Et₂O (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und eine 1.65:1 Mischung von **365** und **366** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 6.57 g (26.45 mmol, 88%) als orange Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.43 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 5.78 (d, *J* = 4.9 Hz, 0.61H, **365**), 4.31 (d, *J* = 3.7 Hz, 0.38H, **366**) ppm. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₁₆H₁₈O⁺: 248.1201, gef.: 248.1203.

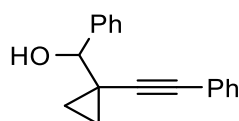
3-Cyclopropylden-1,2-diphenyl-3-prop-2-en-1-on **367**



Zu einer Lösung von **365** und **366** (1.24 g, 5.0 mmol) in CH₂Cl₂ (25 mL) wurde aktiviertes MnO₂ (4.35 g, 50.0 mmol) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde durch eine kurze SiO₂-Schicht (Eluent: CH₂Cl₂) filtriert, unter vermindertem Druck eingengt und **367** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 40/1 → 20/1) isoliert.

Ausbeute: 0.39 g (1.60 mmol, 52%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.36 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.90 – 7.93 (m, 2H), 7.47 – 7.53 (m, 3H), 7.33 – 7.41 (m, 4H), 7.24 – 7.28 (m, 1H), 1.88 – 1.91 (m, 2H), 1.68 – 1.71 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 197.2, 194.6, 139.3, 134.5, 132.3, 129.5, 128.5, 128.4, 128.1, 127.4, 110.6, 81.3, 11.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3082 (w), 3058 (w), 3025 (w), 2989 (w), 1996 (s), 1644 (s), 1597 (w), 1578 (w), 1498 (w), 1467 (w), 1446 (w), 1313 (w), 1280 (s), 1208 (w), 1177 (w), 1064 (w), 1050 (w), 1026 (w), 1007 (m) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₁₈H₁₃O⁺: 246.1045, gef.: 246.1046.

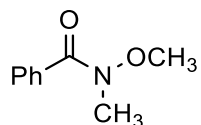
Phenyl(1-(phenylethynyl)cyclopropyl)methanol **366**



366 reagierte bei der Oxidation von **365** nicht und konnte nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 40/1 → 5/1) reisoliert werden.

Ausbeute: 0.47 g (1.89 mmol, quant.) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.56 (m, 2H), 7.39 – 7.42 (m, 2H), 7.33 – 7.36 (m, 3H), 7.27 – 7.28 (m, 3H), 4.35 (s, 1H), 2.37 (s, 1H), 1.17 – 1.20 (m, 1H), 1.03 – 1.13 (m, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 141.9, 131.8, 128.3, 128.2, 128.0, 127.9, 126.8, 123.6, 91.7, 79.8, 78.3, 20.0, 14.6, 13.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3381 (w, breit), 3060 (w), 3029 (w), 1597 (w), 1491 (m), 1452 (w), 1442 (w), 1198 (w), 1082 (w), 1041 (m), 1025 (m) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₁₈H₁₆O⁺: 248.1201, gef.: 248.1203.

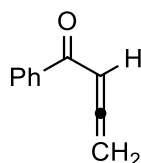
N*-Methoxy-*N*-methylbenzamid **370*



Nach Lit.:^[135] Zu einer Lösung von frisch destilliertem Benzoylchlorid (11.18 mL, 97.0 mmol) in CH₂Cl₂ (150 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C *N,O*-Dimethylhydroxylaminhydrochlorid (9.95 g, 102.0 mmol) und Pyridin (16.47 mL, 204.0 mmol) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von wässriger HCl-Lösung (1.0 M, 100 mL) wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und das so erhaltene Rohprodukt **370** ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 15.75 g (95.36 mmol, 98%) als farblose Flüssigkeit. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.65 – 7.69 (m, 2H), 7.37 – 7.48 (m, 3H), 3.55 (s, 3H), 3.36 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 170.1, 134.3, 130.7, 128.2, 128.1, 61.1, 33.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3060 (w), 3028 (w), 2969 (w), 2935 (w), 2816 (w), 1636 (s), 1576 (w), 1447 (m), 1414 (m), 1377 (m), 1213 (w), 1064 (w), 1028 (w) cm⁻¹.

1-Phenyl-3-buta-2,3-dien-1-on **374**



Eine Suspension von Magnesium (0.27 g, 11.0 mmol) und HgCl₂ (6.7 mg, 0.02 mmol) in THF (15 mL) wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschließend bei 0 °C langsam mit Propargylbromid (80% in Toluol, 1.2 mL, 11.0 mmol) versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.^[136] Die entstandene Propargylmagnesiumbromid-Lösung wurde unter Kühlung auf 0 °C zu einer Lösung von **370** (1.49 mL, 10.0 mmol) in THF (20 mL) zutropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von HCl (1.0 M, bis pH = 2 erreicht war) wurde die wässrige Phase mit Et₂O (3x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Das entstandene Phenylhomopropargylketon isomerisierte bei

Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) und **374** wurde isoliert.^[134]

Ausbeute: 0.73 g (5.03 mmol, 50%) als oranger Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.89 – 7.91 (m, 2H), 7.53 – 7.57 (m, 1H), 7.43 – 7.47 (m, 2H), 6.44 (t, *J* = 6.5 Hz, 1H), 5.25 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 217.2, 191.1, 137.6, 132.9, 128.8, 128.5, 93.4, 79.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3063 (w), 2987 (w), 1960 (m), 1931 (m), 1647 (s), 1597 (m), 1577 (w), 1447 (m), 1415 (w), 1347 (m), 1276 (m), 1214 (m), 1180 (w), 1098 (w), 1073 (w), 1020 (w), 1001 (w) cm⁻¹. **HRMS** (EI, *m/z*) ber. für C₁₀H₈O⁺: 144.0575, gef.: 144.0576.

10.2 Optimierung der Reaktionsparameter

Allgemeine Arbeitsvorschrift 15 (AAV-15)

Ein 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde unter Hochvakuum mit einer Heatgun gründlich ausgeheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden das Aryllallenylketon **297** (148.2 mg, 0.5 mmol) und das Additiv im angegebenen Lösungsmittel gelöst und für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung durch eine kurze SiO₂-Schicht (Eluent: Et₂O, CH₂Cl₂) filtriert und die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde in CDCl₃ (2.0 mL) gelöst, mit 1,3,5-Trimethoxybenzol (33.6 mg, 0.2 mmol) versetzt und die Ausbeute mittels ¹H NMR Spektroskopie bestimmt.

Für spektroskopische Daten: siehe unten.

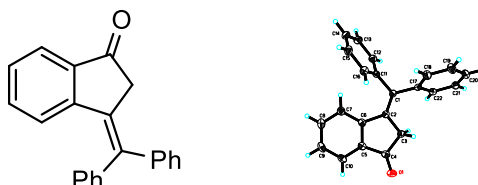
10.3 Untersuchung des Substratspektrums

Allgemeine Arbeitsvorschrift 16 (AAV-16)

Ein 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde unter Hochvakuum mit einer Heatgun gründlich ausgeheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Aryllallenylketon (0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und 8 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung durch eine kurze SiO₂-Schicht (Eluent: Et₂O, CH₂Cl₂) filtriert,

die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck eingengt und das 3-Aryliden-indan-1-on nach Säulenchromatographie an SiO₂ isoliert.

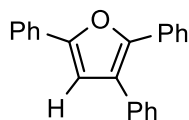
3-(Diphenylmethyl)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on **299**



Nach **AAV-16** wurde **297** (148.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **299** nach Säulenchromatographie an SiO₂ ("Pentan/Et₂O – 10/1 → 7/1) isoliert. **Ausbeute:** 123.5 mg (0.417 mmol, 86%) als gelber Feststoff.

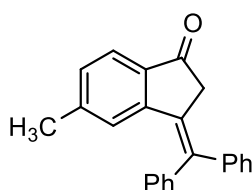
Gramm Maßstab: Analog zu **AAV-16** wurde **297** (1.04 g, 3.44 mmol) in 1,2-Dichlorethan (35 mL) gelöst und mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (126.9 mg, 0.175 mmol) versetzt. Nach erfolgter Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit siedendem "Hexan (85 mL) extrahiert und dadurch **299** (858.5 mg, 2.897 mmol, 83%) als verbliebener Feststoff isoliert. Die erhaltene Lösung wurde unter vermindertem Druck eingengt und **299** (90.7 mg, 0.306 mmol) nach Säulenchromatographie an SiO₂ ("Pentan/Et₂O – 10/1 → 7/1) isoliert. **Kombinierte Ausbeute:** 949.2 mg (3.203 mmol, 92%) als gelber Feststoff.

R_f-Wert 0.34 ("Pentan/Et₂O – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.75 – 7.77 (m, 1H), 7.39 – 7.44 (m, 3H), 7.30 – 7.35 (m, 4H), 7.23 – 7.29 (m, 5H), 6.65 – 6.67 (m, 1H), 3.40 (s, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 203.1, 149.9, 142.6, 141.9, 140.1, 138.2, 134.1, 130.4, 129.4, 129.3, 129.0, 128.5, 128.5, 128.0, 127.6, 125.8, 123.4, 44.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3407 (w), 3056 (w), 3024 (w), 1953 (w), 1708 (s), 1596 (m), 1574 (w), 1492 (w), 1466 (m), 1442 (w), 1386 (w), 1330 (w), 1314 (w), 1288 (w), 1241 (m), 1192 (w), 1157 (w), 1096 (w), 1083 (w), 1021 (w) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₂₂H₁₆O⁺: 296.1201, gef.: 296.1200.

2,3,5-Triphenylfuran 298

Analog zu **AAV-16** wurde **297** (148.2 mg, 0.5 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst, mit „*Echavarrens Katalysator*“ **13** (38.6 mg, 0.025 mmol) versetzt, 22 Stunden bei 50 °C gerührt und **298** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 40/1 → 20/1) isoliert.

Ausbeute: 104.0 mg (0.351 mmol, 70%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.57 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.76 (m, 2H), 7.61 – 7.63 (m, 2H), 7.44 – 7.46 (m, 2H), 7.33 – 7.40 (m, 4H), 7.20 – 7.32 (m, 5H), 6.77 – 6.78 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 152.7, 148.0, 134.5, 131.3, 130.7, 128.8, 128.8, 128.5, 127.6, 127.4, 126.3, 124.7, 123.9, 109.6 ppm. 2 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3053 (w), 3030 (w), 2960 (w), 2927 (w), 1950 (w), 1879 (w), 1810 (w), 1737 (w), 1677 (w), 1601 (m), 1592 (m), 1501 (m), 1486 (m), 1444 (m), 1385 (w), 1319 (w), 1252 (w), 1179 (w), 1144 (m), 1072 (m), 1053 (m), 1026 (m) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₂₂H₁₆O⁺: 296.1201, gef.: 296.1203.

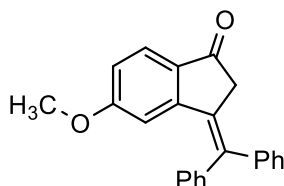
3-(Diphenylmethyl)-5-methyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on 375

Nach **AAV-16** wurde **331** (155.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **375** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 10/1) isoliert.

Ausbeute: 144.9 mg (0.467 mmol, 93%) als gelber Feststoff. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 1.7 mg (0.005 mmol, 1%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 94%. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.64 – 7.65 (m, 1H), 7.39 – 7.44 (m, 3H), 7.29 – 7.35 (m, 4H), 7.23 – 7.28 (m, 3H), 7.09 – 7.11 (m, 1H), 6.37 (s, 1H), 3.39 (s, 2H), 2.13 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 202.6, 150.3, 144.9, 143.6, 142.0, 139.8, 136.0, 130.5, 129.8, 129.4, 129.2, 129.0, 128.4, 127.9, 127.6, 126.2,

123.2, 44.6, 22.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3077 (w), 3056 (w), 3025 (w), 2950 (w), 2918 (w), 2858 (w), 1708 (s), 1599 (m), 1576 (w), 1492 (w), 1443 (w), 1388 (w), 1316 (w), 1283 (w), 1261 (w), 1241 (w), 1211 (w), 1175 (w), 1155 (w), 1110 (w), 1074 (w), 1025 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₃H₁₈ONa⁺: 333.1250, gef.: 333.1253.

3-(Diphenylmethylen)-5-methoxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-on 376



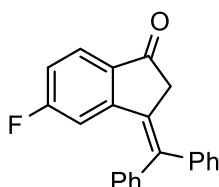
Nach **AAV-16** wurde **332** (163.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **376** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 7/1 → 5/1) isoliert.

Ausbeute: 127.9 mg (0.392 mmol, 78%) als gelber Feststoff. **Ausbeute des reisolierten**

Edukts: 8.4 mg (0.026 mmol, 5%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 83%.

R_f-Wert 0.37 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.66 – 7.67 (m, 1H), 7.43 – 7.47 (m, 2H), 7.32 – 7.40 (m, 5H), 7.24 – 7.30 (m, 3H), 6.81 – 6.83 (m, 1H), 6.04 – 6.04 (m, 1H), 3.41 (s, 3H), 3.39 (s, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 201.2, 164.4, 152.4, 142.3, 142.0, 140.0, 131.8, 130.5, 129.5, 129.3, 128.9, 128.5, 128.0, 127.7, 124.9, 117.7, 108.0, 55.1, 44.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3077 (w), 3055 (w), 3019 (w), 2962 (w), 2936 (w), 2836 (w), 1703 (s), 1592 (m), 1492 (w), 1479 (w), 1442 (w), 1389 (w), 1337 (w), 1270 (m), 1223 (w), 1174 (w), 1098 (w), 1081 (w), 1028 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₃H₁₈O₂Na⁺: 349.1199, gef.: 349.1200.

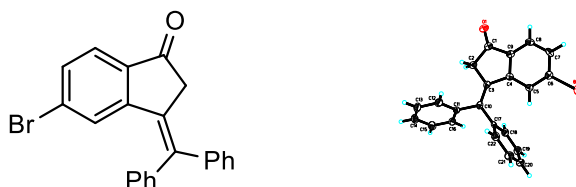
3-(Diphenylmethylen)-5-fluoro-2,3-dihydro-1H-inden-1-on 377



Nach **AAV-16** wurde **333** (157.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **377** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

Ausbeute: 88.2 mg (0.281 mmol, 56%) als oranger Feststoff. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 26.4 mg (0.084 mmol, 17%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 67%. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.73 – 7.77 (m, 1H), 7.42 – 7.47 (m, 3H), 7.26 – 7.36 (m, 7H), 6.96 – 7.01 (m, 1H), 6.19 – 6.22 (m, 1H), 3.42 (s, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 201.2, 166.5 (d, $J = 253.9$ Hz), 152.4 (d, $J = 10.8$ Hz), 142.1, 141.6, 141.2, 134.6 (d, $J = 1.2$ Hz), 129.5, 129.1, 128.9, 128.6, 128.4, 127.9 125.6 (d, $J = 10.6$ Hz), 116.9 (d, $J = 24.7$ Hz), 112.2 (d, $J = 24.9$ Hz), 44.5 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl_3) δ -102.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3080 (w), 3077 (w), 3055 (w), 3025 (w), 2925 (w), 1715 (s), 1601 (m), 1578 (m), 1492 (w), 1468 (w), 1443 (w), 1388 (w), 1331 (w), 1265 (m), 1242 (w), 1192 (w), 1175 (w), 1093 (w), 1075 (w), 1023 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{FONa}^+$: 337.0999, gef.: 337.0976.

5-Bromo-3-(diphenylmethyl)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on **378**

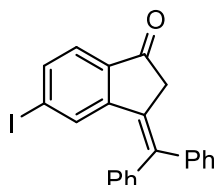


Nach **AAV-16** wurde **334** (187.6 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **378** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

Ausbeute: 98.7 mg (0.263 mmol, 53%) als gelblicher Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.58 – 7.60 (m, 1H), 7.43 – 7.48 (m, 3H), 7.39 – 7.41 (m, 1H), 7.32 – 7.36 (m, 2H), 7.25 – 7.30 (m, 5H), 6.69 – 6.70 (m, 1H), 3.40 (s, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 201.8, 151.4, 142.0, 141.6, 141.2, 136.7, 131.7, 129.6, 129.4, 129.2, 129.1, 129.1, 128.9, 128.5, 128.4, 127.9, 124.5, 44.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3395 (w), 3085 (w), 3057 (w), 3028 (w), 2905 (w), 1702 (s), 1584 (m), 1559 (m), 1492 (m), 1445 (m), 1413 (m), 1306 (m), 1267 (m), 1241 (m), 1172 (w), 1106 (w),

1062 (m), 1023 (m), 1001 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BrONa}^+$: 397.0198, gef.: 397.0202.

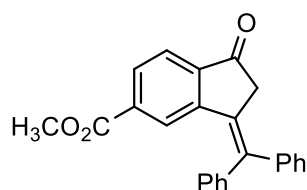
3-(Diphenylmetylen)-5-iodo-2,3-dihydro-1H-inden-1-on 379



Nach **AAV-16** wurde **335** (211.1 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **379** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1 \rightarrow 7/1) isoliert.

Ausbeute: 138.1 mg (0.327 mmol, 65%) als gelber Feststoff. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 46.9 mg (0.111 mmol, 22%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 84%. **R_f-Wert** 0.36 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.61 – 7.63 (m, 1H), 7.44 – 7.48 (m, 4H), 7.33 – 7.36 (m, 2H), 7.26 – 7.30 (m, 5H), 6.92 (s, 1H), 3.37 (s, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 202.2, 151.3, 142.0, 141.5, 141.3, 137.4, 137.1, 135.5, 129.4, 129.2, 129.0, 128.5, 128.4, 127.9, 124.4, 102.8, 44.1 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3078 (w), 3056 (w), 3025 (w), 1715 (s), 1581 (m), 1555 (w), 1492 (w), 1443 (w), 1407 (w), 1386 (w), 1303 (w), 1269 (w), 1240 (w), 1108 (w), 1055 (w), 1017 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{IONa}^+$: 445.0060, gef.: 445.0052.

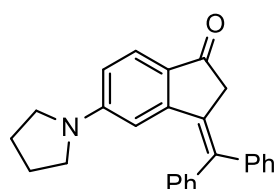
Methyl-3-(diphenylmetylen)-1-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-5-carboxylat 380



Nach **AAV-16** wurde **336** (177.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **380** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1 \rightarrow 5/1) isoliert.

Ausbeute: 71.6 mg (0.202 mmol, 40%) als oranges Öl. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 56.6 mg (0.160 mmol, 32%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 59%. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.90 – 7.92 (m, 1H), 7.76 – 7.78 (m, 1H), 7.44 – 7.48 (m, 3H), 7.25 – 7.36 (m, 8H), 3.78 (s, 3H), 3.46 (s, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 202.5, 166.1, 149.8, 142.1, 141.4, 141.2, 140.7, 134.9, 129.5, 129.5, 129.1, 129.1, 128.9, 128.5, 128.2, 127.8, 127.4, 123.2, 52.4, 44.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3420 (w), 3078 (w), 3055 (w), 3022 (w), 2951 (w), 2843 (w), 2250 (w), 1713 (s), 1598 (w), 1576 (w), 1492 (w), 1467 (w), 1435 (m), 1420 (m), 1385 (w), 1283 (m), 1227 (s), 1194 (w), 1109 (m), 1095 (m), 1082 (m), 1022 (m), 1001 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₄H₁₈O₃Na⁺: 377.1148, gef.: 377.1174.

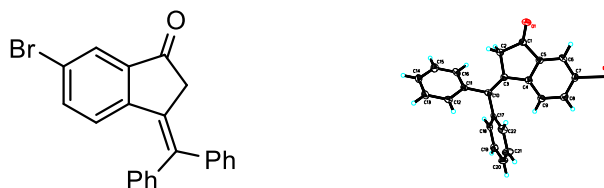
3-(Diphenylmethylen)-5-(pyrrolidin-1-yl)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on **383**



Nach **AAV-16** wurde **339** (182.7 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **383** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (CH₂Cl₂/Aceton – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 29.0 mg (0.079 mmol, 16%) als oranger Feststoff. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 141.7 mg (0.388 mmol, 78%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 71%. **R_f-Wert** 0.32 (CH₂Cl₂/Aceton – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.60 – 7.62 (m, 1H), 7.40 – 7.44 (m, 2H), 7.22 – 7.36 (m, 8H), 6.46 – 6.48 (m, 1H), 5.67 – 5.67 (m, 1H), 3.35 (s, 2H), 2.97 – 3.00 (m, 4H), 1.88 – 1.91 (m, 4H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 200.5, 151.8, 151.6, 142.7, 142.5, 138.9, 131.4, 129.6, 129.1, 129.0, 128.4, 127.6, 127.3, 126.7, 125.1, 113.2, 106.7, 47.4, 44.4, 25.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3077 (w), 3054 (w), 3022 (w), 2969 (w), 2949 (w), 2925 (w), 2906 (w), 2847 (w), 2244 (w), 1684 (s), 1581 (s), 1505 (m), 1482 (m), 1460 (w), 1442 (w), 1377 (s), 1350 (w), 1316 (m), 1289 (m), 1253 (w), 1230 (w), 1177 (w), 1157 (w), 1110 (m), 1087 (w), 1075 (w), 1031 (w), 1015 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₆H₂₃NONa⁺: 388.1672, gef.: 388.1681.

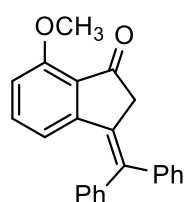
6-Bromo-3-(diphenylmethylen)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on 384



Nach **AAV-16** wurde **340** (187.6 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **384** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 113.7 mg (0.303 mmol, 61%) als gelblicher Feststoff. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 34.6 mg (0.092 mmol, 18%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 74%. **R_f-Wert** 0.27 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.86 – 7.86 (m, 1H), 7.39 – 7.44 (m, 3H), 7.32 – 7.36 (m, 3H), 7.24 – 7.30 (m, 5H), 6.47 – 6.49 (m, 1H), 3.42 (s, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 201.5, 148.6, 142.2, 141.6, 140.9, 139.7, 136.9, 129.4, 129.2, 128.9, 128.5, 128.3, 127.9, 127.2, 126.3, 122.7, 44.4 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3077 (w), 3058 (w), 3023 (w), 1716 (s), 1598 (w), 1587 (w), 1490 (w), 1456 (m), 1443 (w), 1416 (w), 1385 (w), 1290 (w), 1233 (m), 1188 (w), 1117 (w), 1074 (w), 1031 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BrONa}^+$: 397.0198, gef.: 397.0196.

3-(Diphenylmethylen)-7-methoxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-on 385

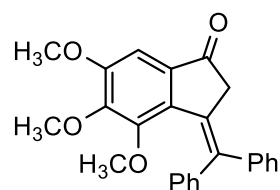


Nach **AAV-16** wurde **341** (163.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **385** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1 → 3/1) isoliert.

Ausbeute: 62.0 mg (0.190 mmol, 38%) als gelber Feststoff. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 64.1 mg (0.196 mmol, 39%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 63%. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.34 – 7.42 (m, 3H), 7.27 – 7.33 (m, 4H), 7.22 – 7.25 (m, 3H), 7.15 – 7.20 (m, 1H), 6.70 – 6.73 (m, 1H), 6.23 –

6.25 (m, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.39 (s, 2H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 200.8, 157.8, 152.2, 142.6, 141.9, 140.1, 135.6, 130.1, 129.4, 129.1, 128.9, 128.3, 127.9, 127.5, 125.9, 117.9, 110.0, 55.9, 45.3 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3077 (w), 3054 (w), 3019 (w), 2959 (w), 2934 (w), 2838 (w), 2246 (w), 1701 (s), 1579 (s), 1478 (s), 1462 (m), 1441 (m), 1390 (w), 1316 (w), 1279 (s), 1261 (m), 1223 (m), 1175 (w), 1126 (w), 1074 (w), 1045 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Na}^+$: 326.1307, gef.: 326.1302.

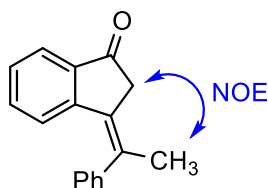
3-(Diphenylmethylen)-4,5,6-trimethoxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-on 386



Nach **AAV-16** wurde **342** (184.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **386** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 4/1) isoliert.

Ausbeute: 182.7 mg (0.496 mmol, 99%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 4/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.27 – 7.33 (m, 3H), 7.22 – 7.26 (m, 3H), 7.17 – 7.19 (m, 2H), 7.08 – 7.11 (m, 2H), 7.05 (s, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.35 (s, 2H), 3.28 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 202.1, 155.2, 149.7, 148.2, 143.8, 143.8, 139.6, 137.1, 134.1, 130.2, 129.5, 128.4, 128.2, 128.0, 127.6, 127.4, 100.0, 61.2, 60.1, 56.4, 48.3 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3078 (w), 3055 (w), 3018 (w), 2997 (w), 2938 (w), 2833 (w), 1707 (s), 1590 (m), 1491 (w), 1467 (s), 1444 (w), 1422 (m), 1327 (s), 1258 (w), 1234 (w), 1199 (w), 1141 (m), 1088 (m), 1028 (w), 1010 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Na}^+$: 409.1410, gef.: 409.1664.

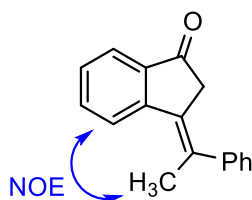
(Z)-3-(1-Phenylethyliden)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (Z)-387



Nach **AAV-16** wurde **343** (117.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und (**Z**)-**387** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 20/1) zur Trennung der Olefinisomere isoliert.

Ausbeute: 12.9 mg (0.055 mmol, 11%) als gelbliches Öl. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 83.3 mg (0.356 mmol, 71%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 38%. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.73 – 7.75 (m, 1H), 7.38 – 7.47 (m, 3H), 7.24 – 7.28 (m, 2H), 7.17– 7.23 (m, 2H), 6.48 – 6.50 (m, 1H), 3.37 (s, 2H), 2.20 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 203.0, 149.8, 143.5, 138.2, 136.1, 134.3, 129.4, 127.9, 127.7, 127.6, 124.9, 123.5, 42.3, 24.9 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3058 (w), 3022 (w), 2982 (w), 2909 (w), 2849 (w), 1713 (s), 1599 (w), 1573 (w), 1489 (w), 1466 (w), 1440 (w), 1388 (w), 1327 (w), 1305 (w), 1287 (w), 1239 (w), 1191 (w), 1159 (w), 1096 (w), 1050 (w), 1024 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ONa}^+$: 257.0937, gef.: 257.0932.

(E)-3-(1-Phenylethyliden)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (E)-387

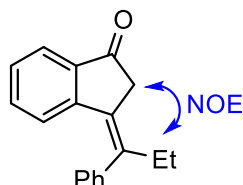


(E)-387 wurde bei der Synthese von (**Z**)-**387** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 20/1) zur Trennung der Olefinisomere isoliert.

Ausbeute: 9.0 mg (0.038 mmol, 8%) als gelbliches Öl. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 83.3 mg (0.356 mmol, 71%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 27%. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.99 – 8.01 (m, 1H), 7.82 – 7.84 (m, 1H), 7.67 – 7.52 (m, 1H), 7.40 – 7.44 (m, 1H), 7.36 – 7.40 (m, 2H), 7.27 – 7.31 (m, 1H), 7.24 – 7.26 (m, 2H), 3.13 – 3.14 (m, 2H), 2.54 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 203.4, 150.3, 145.2, 138.1, 136.1, 134.8, 128.7, 128.6, 128.0, 127.6, 127.2, 125.8, 123.9, 44.1, 22.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3055 (w), 3023 (w), 2917 (w), 2867 (w), 1711 (s), 1597 (w), 174 (w), 1492 (w), 1467 (w), 1442 (w), 1387 (w),

1371 (w), 1327 (w), 1304 (w), 1284 (w), 1253 (w), 1234 (w), 1192 (w), 1160 (w), 1096 (w), 1055 (w), 1023 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ONa}^+$: 257.0937, gef.: 257.0927.

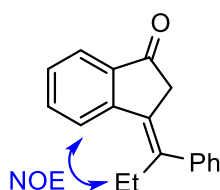
(Z)-3-(1-Phenylpropyliden)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (Z)-388



Nach **AAV-16** wurde **344** (124.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt, 8 Stunden bei 60 °C oder 100 °C gerührt und **(Z)-388** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

Ausbeute bei 60 °C: 21.2 mg (0.085 mmol, 17%) als gelbliches Öl. **Ausbeute des reisolierten Edukts bei 60 °C:** 99.4 mg (0.400 mmol, 80%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt bei 60 °C:** 85%. **Ausbeute bei 100 °C:** 51.9 mg (0.209 mmol, 42%) **Ausbeute des reisolierten Edukts bei 100 °C:** 52.9 mg (0.213 mmol, 43%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt bei 100 °C:** 73%. **R_f -Wert** 0.38 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 – 7.74 (m, 1H), 7.38 – 7.48 (m, 3H), 7.15 – 7.23 (m, 4H), 6.37 – 6.39 (m, 1H), 3.38 (s, 2H), 2.51 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.03 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 203.1, 149.9, 141.9, 141.8, 138.2, 134.3, 129.3, 128.3, 127.7, 127.3, 125.1, 123.4, 41.5, 31.1, 12.0 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3060 (w), 3022 (w), 2967 (w), 2932 (w), 2871 (w), 1708 (s), 1597 (m), 1573 (w), 1488 (w), 1466 (m), 1441 (w), 1388 (w), 1373 (w), 13301 (w), 1307 (w), 1289 (w), 1241 (m), 1226 (w), 1191 (w), 1177 (w), 1158 (w), 1117 (w), 1073 (w), 1045 (w), 1023 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ONa}^+$: 271.1093, gef.: 271.1085.

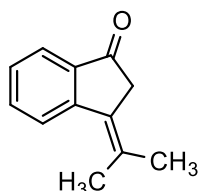
(E)-3-(1-Phenylpropyliden)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (E)-388



(*E*)-**388** wurde bei der Synthese von (*Z*)-**388** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) isoliert.

Ausbeute bei 60 °C: 3.6 mg (0.015 mmol, 3%) als gelbliches Öl. **Ausbeute des reisolierten Edukts bei 60 °C:** 99.4 mg (0.400 mmol, 80%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt bei 60 °C:** 15%. **Ausbeute bei 100 °C:** 6.9 mg (0.028 mmol, 6%) **Ausbeute des reisolierten Edukts bei 100 °C:** 52.9 mg (0.213 mmol, 43%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt bei 100 °C:** 10%. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) 7.94 – 7.96 (m, 1H), 7.81 – 7.83 (m, 1H), 7.67 – 7.71 (m, 1H), 7.36 – 7.44 (m, 3H), 7.28 – 7.32 (m, 1H), 7.19 – 7.22 (m, 2H), 3.05 (s, 2H), 2.91 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.20 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 203.4, 149.7, 143.8, 143.2, 138.2, 134.9, 128.6, 128.1, 128.0, 128.0, 127.3, 125.4, 123.9, 44.2, 28.6, 12.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3066 (w), 3020 (w), 2966 (w), 2933 (w), 2870 (w), 1714 (s), 1597 (w), 1573 (w), 1491 (w), 1467 (w), 1441 (w), 1388 (w), 1323 (w), 1301 (w), 1258 (w), 1235 (w), 1190 (w), 1160 (w), 1099 (w), 1068 (w), 1024 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₁₈H₁₆ONa⁺: 271.1093, gef.: 271.1081.

3-(Propan-2-yliden)-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on **389**

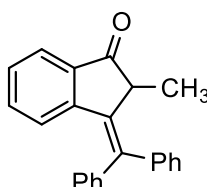


Nach **AAV-16** wurde **351** (86.1 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **389** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) isoliert.

Ausbeute: 11.9 mg (0.069 mmol, 14%) als weißer Feststoff. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 20.0 mg (0.116 mmol, 23%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 18%. **R_f-Wert** 0.24 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.85 – 7.87 (m, 1H), 7.80 – 7.82 (m, 1H), 7.60 – 7.63 (m, 1H), 7.32 – 7.36 (m, 1H), 3.23 (s, 2H), 2.21 (s, 3H), 1.97 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 203.6, 150.7, 138.0, 134.8, 132.2, 127.0, 126.1, 125.3, 123.8, 42.6, 25.0, 22.0 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3391 (w), 2982 (w), 2914 (w), 2858 (w), 1706 (s), 1658 (w), 1603 (w), 1571 (w), 1468 (w), 1387 (w), 1320 (w),

1303 (w), 1270 (w), 1208 (w), 1193 (w), 1091 (w), 1070 (w), 1023 (w) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}^+$: 172.0888, gef.: 172.0885.

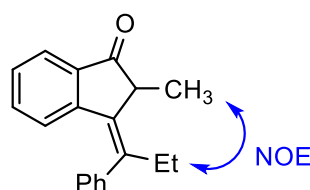
3-(Diphenylmethylen)-2-methyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on **303**



Nach **AAV-16** wurde **302** (155.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **303** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1) isoliert.

Ausbeute: 155.2 mg (0.500 mmol, quant.) als gelblicher Feststoff. **R_f-Wert** 0.41 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.76 – 7.79 (m, 1H), 7.39 – 7.46 (m, 3H), 7.22 – 7.37 (m, 9H), 6.62 – 6.64 (m, 1H), 3.56 (q, $J = 7.4$ Hz, 1H), 1.00 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 207.0, 149.2, 142.7, 142.6, 141.1, 136.8, 136.7, 134.4, 129.3, 129.3, 129.0, 128.6, 128.0, 127.7, 125.6, 123.7, 46.4, 15.6 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3076 (w), 3057 (w), 3024 (w), 2968 (w), 2930 (w), 2870 (w), 1711 (s), 1596 (w), 1574 (w), 1492 (w), 1467 (w), 1443 (w), 1369 (w), 1330 (w), 1291 (w), 1265 (w), 1245 (w), 1194 (w), 1158 (w), 1104 (w), 1074 (w), 1030 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ONa}^+$: 333.1250, gef.: 333.1250.

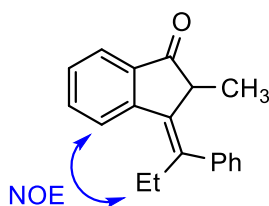
(Z)-2-Methyl-3-(1-phenylpropyliden)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (Z)-**392**



Nach **AAV-16** wurde **347** (131.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **(Z)-392** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 20/1) zur Trennung der Olefinisomere isoliert.

Ausbeute: 100.0 mg (0.381 mmol, 76%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.73 (m, 1H), 7.38 – 7.45 (m, 3H), 7.14 – 7.28 (m, 4H), 6.27 – 6.29 (m, 1H), 3.34 (q, *J* = 7.5 Hz, 1H), 2.49 – 2.64 (m, 2H), 1.46 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H), 1.01 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 206.9, 149.1, 142.0, 141.7, 136.3, 134.3, 133.8, 129.3, 129.1, 128.8, 128.1, 127.7, 127.6, 125.4, 123.7, 45.9, 30.1, 18.0, 12.4 ppm. Durch die Einschränkung der Rotation des olefinischen Phenylringes ist die Äquivalenz der Kohlenstoffatome des Phenylringes aufgehoben. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3398 (w), 3096 (w), 3055 (w), 2993 (w), 2965 (m), 2933 (w), 2871 (w), 1706 (s), 1689 (w), 1636 (w), 1596 (m), 1572 (w), 1490 (m), 1466 (m), 1451 (m), 1440 (m), 1371 (w), 1331 (w), 1292 (m), 1268 (w), 1233 (m), 1178 (w), 1158 (w), 1099 (w), 1073 (w), 1036 (w), 1026 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₁₉H₁₈ONa⁺: 285.1250, gef.: 285.1242.

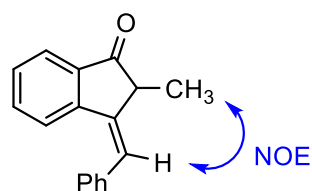
(*E*)-2-Methyl-3-(1-phenylpropyliden)-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on (*E*)-392



(*E*)-392 wurde bei der Synthese von **(*Z*)-392** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 20/1) zur Trennung der Olefinisomere isoliert.

Ausbeute: 31.2 mg (0.119 mmol, 24%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.95 – 7.97 (m, 1H), 7.83 – 7.85 (m, 1H), 7.67 – 7.72 (m, 1H), 7.41 – 7.45 (m, 1H), 7.36 – 7.40 (m, 2H), 7.29 – 7.33 (m, 1H), 7.21 – 7.23 (m, 2H), 3.18 (q, *J* = 7.5 Hz, 1H), 3.03 (dq, *J* = 7.1, 14.9 Hz, 1H), 2.76 (dq, *J* = 7.2, 15.1 Hz, 1H), 1.18 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 0.84 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 207.4, 149.0, 143.5, 143.4, 136.6, 135.1, 134.3, 128.5, 128.3, 128.2, 127.2, 125.7, 124.2, 46.9, 29.3, 16.8, 12.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3105 (w), 3075 (w), 3060 (w), 3023 (w), 2966 (w), 2931 (w), 2871 (w), 1712 (s), 1597 (w), 1574 (w), 1490 (w), 1467 (w), 1441 (w), 1369 (w), 1299 (w), 1286 (w), 1266 (w), 1233 (w), 1182 (w), 1160 (w), 1104 (w), 1074 (w), 1037 (w), 1026 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₁₉H₁₈ONa⁺: 285.1250, gef.: 285.1254.

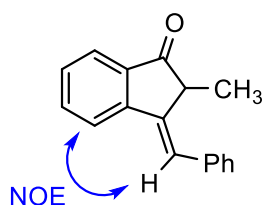
(Z)-3-Benzyliden-2-methyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (Z)-393



Nach **AAV-16** wurde **348** (117.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **(Z)-393** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

Ausbeute: 40.2 mg (0.172 mmol, 34%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.43 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.77 – 7.81 (m, 1H), 7.38 – 7.42 (m, 4H), 7.33 – 7.37 (m, 4H), 6.82 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 3.24 (dq, $J = 1.7, 7.5$ Hz, 1H), 1.48 (d, $J = 7.4$ Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 205.8, 147.5, 139.5, 137.6, 137.3, 134.4, 129.2, 128.8, 128.5, 127.7, 126.4, 125.2, 123.8, 47.5, 15.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3413 (w), 3075 (w), 3057 (w), 3023 (w), 2968 (w), 2929 (w), 2870 (w), 1710 (s), 1599 (w), 1575 (w), 1492 (w), 1467 (w), 1445 (w), 1370 (w), 1322 (w), 1292 (w), 1221 (w), 1206 (w), 1156 (w), 1099 (w), 1071 (w), 1028 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ONa}^+$: 257.0937, gef.: 257.0922.

(E)-3-Benzyliden-2-methyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (E)-393

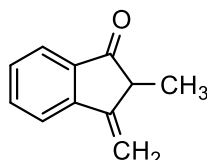


(E)-393 wurde bei der Synthese von **(Z)-393** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

Ausbeute: 61.5 mg (0.262 mmol, 52%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.84 – 7.87 (m, 1H), 7.79 – 7.81 (m, 1H), 7.62 – 7.67 (m, 1H), 7.39 – 7.47 (m, 4H), 7.32 – 7.36 (m, 1H), 7.25 – 7.31 (m, 1H), 7.21 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 3.64 (dq, $J = 1.5, 7.5$ Hz, 1H), 1.26 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 206.7, 150.6, 138.9, 136.1, 135.1, 134.6, 129.2, 129.0, 128.7, 127.7, 124.0, 123.0, 120.9, 44.7, 14.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3402 (w), 3055 (w), 3025 (w), 2969 (w), 2931 (w), 2872 (w), 1707 (s), 1597 (m), 1493 (w), 1469 (w), 1448 (w), 1377 (w), 1330 (w),

1287 (w), 1267 (w), 1231 (w), 1210 (w), 1182 (w), 1158 (w), 1102 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ONa}^+$: 257.0937, gef.: 257.0931.

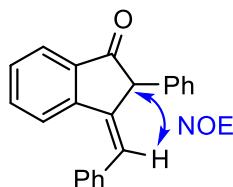
2-Methyl-3-methylen-2,3-dihydro-1H-inden-1-on 394



Nach **AAV-16** wurde **345** (79.1 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **394** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

Ausbeute: 32.2 mg (0.204 mmol, 41%) als gelbliches Öl. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 28.0 mg (0.177 mmol, 35%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 63%. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.77 – 7.79 (m, 2H), 7.62 – 7.66 (m, 1H), 7.42 – 7.46 (m, 1H), 5.83 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 5.30 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 3.13 (tq, $J = 1.7, 7.5$ Hz, 1H), 1.39 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 206.0, 148.8, 146.5, 135.9, 135.0, 129.5, 123.8, 121.4, 107.0, 46.1, 14.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3418 (w), 3075 (w), 2970 (w), 2931 (w), 2873 (w), 1710 (s), 1647 (w), 1602 (m), 1582 (w), 1470 (w), 1455 (w), 1416 (w), 1371 (w), 1333 (w), 1286 (m), 1248 (w), 1192 (w), 1163 (w), 1126 (w), 1100 (w), 1024 (w) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}^+$: 158.0732, gef.: 158.0731.

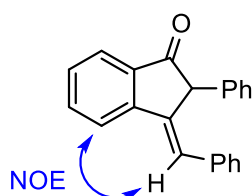
(Z)-3-Benzyliden-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (Z)-395



Nach **AAV-16** wurde **361** (148.7 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **(Z)-395** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 15/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 20/1) zur Trennung der Olefinisomere isoliert.

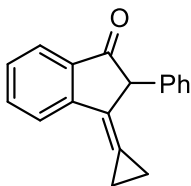
Ausbeute: 34.9 mg (0.117 mmol, 23%) als oranges Öl. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 62.7 mg (0.211 mmol, 42%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 40%. **R_f-Wert** 0.21 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.80 – 7.84 (m, 1H), 7.44 – 7.47 (m, 1H), 7.33 – 7.42 (m, 9H), 7.24 – 7.29 (m, 3H), 6.68 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 4.42 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 202.6, 148.3, 138.6, 138.4, 137.4, 137.3, 134.7, 129.5, 129.5, 129.0, 129.0, 128.8, 128.4, 127.9, 127.4, 125.1, 124.4, 59.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3418 (w), 3058 (w), 3026 (w), 1953 (w), 1713 (s), 1597 (m), 1562 (w), 1493 (m), 1467 (m), 1452 (w), 1322 (w), 1288 (w), 1245 (w), 1216 (w), 1179 (w), 1153 (w), 1092 (w), 1074 (w), 1015 (m) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₂H₁₆ONa⁺: 319.1093, gef.: 319.1072.

(*E*)-3-Benzyliden-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on (*E*)-395



(*E*)-395 wurde bei der Synthese von **(*Z*)-395** gebildet nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 15/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 20/1) zur Trennung der Olefinisomere isoliert.

Ausbeute: 46.8 mg (0.157 mmol, 31%) als weißer Feststoff. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 62.7 mg (0.211 mmol, 42%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 54%. **R_f-Wert** 0.21 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.98 – 8.00 (m, 1H), 7.75 – 7.77 (m, 1H), 7.67 – 7.71 (m, 1H), 7.40 – 7.44 (m, 1H), 7.36 – 7.37 (m, 1H), 7.28 – 7.30 (m, 4H), 7.12 – 7.23 (m, 6H), 4.63 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 202.2, 152.1, 136.4, 136.1, 135.6, 135.3, 134.2, 129.4, 129.3, 129.0, 128.5, 127.9, 127.9, 127.3, 124.9, 124.9, 120.7, 56.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3415 (w), 3058 (w), 3025 (w), 2977 (w), 1709 (s), 1594 (m), 1493 (m), 1468 (m), 1448 (m), 1373 (w), 1328 (w), 1284 (w), 1260 (m), 1228 (w), 1211 (w), 1174 (w), 1157 (w), 1096 (w), 1077 (w), 1057 (w), 1030 (w), 1001 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₂H₁₆ONa⁺: 319.1093, gef.: 319.1072.

3-Cyclopropyliden-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on 396

Nach **AAV-16** wurde **367** (123.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **396** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

Ausbeute: 35.9 mg (0.146 mmol, 29%) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.93 – 7.95 (m, 1H), 7.82 – 7.84 (m, 1H), 7.66 – 7.70 (m, 1H), 7.41 – 7.45 (m, 1H), 7.25 – 7.30 (m, 2H), 7.20 – 7.24 (m, 1H), 7.16 – 7.18 (m, 2H), 4.41 (s, 1H), 1.38 – 1.50 (m, 2H), 1.08 – 1.14 (m, 1H), 0.83 – 0.90 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 203.6, 150.7, 137.9, 135.4, 135.3, 128.7, 128.7, 128.6, 127.0, 126.5, 124.4, 122.4, 121.7, 57.7, 2.7, 0.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3085 (w), 3061 (w), 3028 (w), 2974 (w), 1712 (s), 1602 (w), 1495 (w), 1467 (w), 1452 (w), 1327 (w), 1270 (w), 1205 (w), 1178 (w), 1156 (w), 1092 (w), 1060 (w), 1030 (w) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}^+$: 246.1045, gef.: 246.1047.

10.4 Thermische Nazarov-Cyclisierung**Allgemeine Arbeitsvorschrift 17 (AAV-17)**

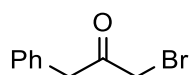
Ein 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde unter Hochvakuum mit einer Heatgun gründlich ausgeheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Arylallenylketon (0.2 mmol) in DMSO (2 mL) gelöst und 1 Stunde bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung durch eine lange SiO_2 -Schicht (Eluent: Et_2O , CH_2Cl_2) filtriert und die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde in CDCl_3 (2.0 mL) gelöst, mit Mesitylen (28 μL , 0.2 mmol) oder 1,3,5-Trimethoxybenzol (33.6 mg, 0.2 mmol für **297** und **348**) versetzt und die Ausbeute mittels ¹H NMR Spektroskopie bestimmt.

Für spektroskopische Daten: siehe oben.

10.5 Mechanistische Studien zur eisenkatalysierten Cycloisomerisierung von Aryllallenylketonen

10.5.1 Kommunikation zwischen Keton und Aromat

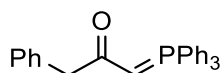
1-Bromo-3-phenylpropan-2-on **398**



Nach Lit.:^[138] Zu einer Lösung von 2-Phenylprop-2-on (3.97 mL, 29.85 mmol) in Essigsäure (10 mL) und HBr (48% in H₂O, 5 mL) wurde langsam eine Lösung von Brom (3.36 mL, 65.67 mmol) in Essigsäure (15 mL) getropft und die Reaktion anschließend 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von Aceton (50 mL) wurde die Reaktionsmischung 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (40 mL) versetzt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck (Etherbrücke mit N₂(l) gekühlter Kühlfalle, da Bromaceton gebildet wurde) eingengt und **398** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 10/1) isoliert.

Ausbeute: 4.24 g (19.90 mmol, 67%) eines schwarzen Öls. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.32 – 7.38 (m, 3H), 7.22 – 7.24 (m, 2H), 3.94 (s, 2H), 3.90 (s, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 199.5, 133.2, 129.5, 129.0, 127.6, 46.9, 33.7 ppm.

1-Phenyl-3-(triphenylphosphanyliden)propan-2-on **399**

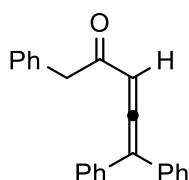


Nach **AAV-12** wurde **398** (4.22 g, 19.80 mmol) zu einer Lösung von PPh₃ (4.00 g, 15.25 mmol) in THF (25 mL) gegeben und **399** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 50 mL) isoliert.

Ausbeute: 4.72 g (11.96 mmol, 78%) als brauner Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.57 – 7.62 (m, 6H), 7.39 – 7.45 (m, 5H), 7.32 – 7.37 (m, 6H), 7.24 – 7.28 (m, 2H), 7.13 – 7.17 (m, 1H), 3.71 (d, *J* = 26.2 Hz, 1H), 3.64 (s, 2H) ppm. **³¹P NMR** (162 MHz, CDCl₃)

δ 15.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3079 (w), 3061 (w), 3027 (w), 2219 (w), 1528 (m), 1437 (m), 1386 (m), 1181 (w), 1106 (m), 1029 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{OPNa}^+$: 417.1379, gef.: 417.1386.

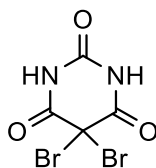
1,5,5-Triphenyl-4-penta-3,4-dien-2-on 400



Nach **AAV-13** wurde **399** (1.18 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (9 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.42 mL, 3.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.69 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) versetzt und **400** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

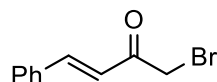
Ausbeute: 0.43 g (1.40 mmol, 47%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.35 – 7.40 (m, 6H), 7.29 – 7.34 (m, 4H), 7.14 – 7.16 (m, 3H), 7.08 – 7.11 (m, 2H), 6.27 (s, 1H), 3.95 (s, 2H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 215.5, 197.8, 134.4, 133.9, 129.5, 128.9, 128.7, 128.7, 128.6, 126.9, 114.3, 99.4, 46.9 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3081 (w), 3058 (w), 3028 (w), 2934 (w), 2896 (w), 1927 (w), 1679 (s), 1597 (w), 1493 (m), 1452 (m), 1240 (w), 1137 (w), 1073 (w), 1029 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ONa}^+$: 333.1250, gef.: 333.1246.

5,5-Dibrombarbitursäure 403



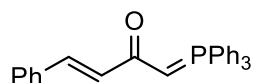
Nach Lit.:^[139] Zu einer Lösung von Barbitursäure (20.0 g, 156.14 mmol) in demin. H_2O (50 mL) wurde langsam Br_2 (16.03 mL, 312.88 mmol) zugetropft und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter Kühlung auf 0 °C fiel ein Feststoff aus, der abfiltriert, mit kaltem H_2O (3x 10 mL) gewaschen und an Luft getrocknet wurde. Nach Umkristallisation aus siedendem Toluol/Methanol (150 mL/40 mL) wurde **403** isoliert.

Ausbeute: 32.90 g (115.07 mmol, 74%) eines weißen Feststoffs. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 162.2, 147.6, 46.5 ppm.

(E)-1-Bromo-4-phenylbut-3-en-2-on 404

Nach Lit.:^[139] Zu einer Lösung von Benzalaceton (2.92 g, 20.00 mmol) in Et₂O (80 mL) wurde langsam **403** (2.86 g, 10.00 mmol) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Filtration der Reaktionsmischung wurde diese mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung (50 mL) und demin. H₂O (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und **404** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) isoliert.

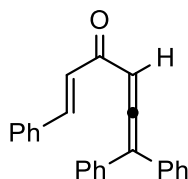
Ausbeute: 3.31 g (14.69 mmol, 73%) einer gelblichen Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.70 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 7.56 – 7.60 (m, 2H), 7.38 – 7.45 (m, 3H), 6.95 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 4.08 (s, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 191.1, 145.5, 134.1, 131.2, 129.2, 128.8, 122.4, 33.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3080 (w), 3059 (w), 3026 (w), 2934 (w), 1682 (m), 1648 (m), 1605 (s), 1574 (m), 1494 (m), 1449 (m), 1330 (m), 1277 (m), 1203 (m), 1182 (m), 1154 (m), 1062 (s) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m) ber. für C₁₀H₉BrO: 223.9837, gef.: 223.9839.

(E)-4-Phenyl-1-(triphenylphosphanyliden)but-3-en-2-on 405

Nach **AAV-12** wurde **404** (3.26 g, 14.5 mmol) zu einer Lösung von PPh₃ (3.88 g, 14.8 mmol) in THF (27.5 mL) gegeben und **405** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 30 mL) isoliert.

Ausbeute: 5.77 g (14.21 mmol, 98%) als ockerfarbener Feststoff. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.67 – 7.72 (m, 6H), 7.52 – 7.57 (m, 3H), 7.40 – 7.51 (m, 9H), 7.27 – 7.731 (m, 2H), 7.20 – 7.25 (m, 1H), 6.90 (dd, *J* = 0.7, 15.7 Hz, 1H), 4.01 (d, *J* = 25.2 Hz, 1H) ppm. **³¹P NMR** (162 MHz, CDCl₃) δ 15.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3077 (w), 3056 (w), 3024 (w), 2200 (w), 1634 (m), 1512 (m), 1481 (m), 1436 (m), 1386 (s), 1104 (s), 1028 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₈H₂₃OPH⁺: 407.1559, gef.: 407.1570.

(E)-1,6,6-Triphenyl-5-hexa-1,4,5-trien-3-on 406



Nach **AAV-13** wurde **405** (1.22 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (9 mL) gelöst, mit NEt₃ (0.42 mL, 3.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.69 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) versetzt und **406** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) isoliert.

Ausbeute: 0.75 g (2.32 mmol, 77%) als ockerfarbener Feststoff. **R_f-Wert** 0.24 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.68 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 7.45 – 7.48 (m, 2H), 7.39 – 7.41 (m, 7H), 7.30 – 7.38 (m, 6H), 7.21 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.48 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 215.0, 188.8, 143.4, 134.7, 134.2, 130.6, 129.0, 129.0, 128.8, 128.6, 128.6, 122.4, 114.4, 100.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3081 (w), 3057 (w), 3026 (w), 1927 (w), 1663 (s), 1605 (s), 1576 (m), 1493 (m), 1450 (m), 1329 (m), 1203 (w), 1153 (m), 1077 (w), 1029 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, *m/z*) ber. für C₂₄H₁₈ONa⁺: 345.1250, gef.: 345.1242.

10.5.2 Koordination des Katalysators

10.5.2.1 Doppelte Koordination

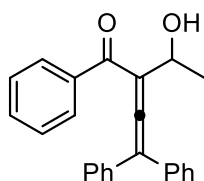
Allgemeine Arbeitsvorschrift 18 (AAV-18)

In Anlehnung an Lit.:^[144] Zu einer Lösung von **297** (1.08 g, 3.65 mmol) in THF (37 mL) wurde unter Kühlung auf -85 °C langsam ^tBuLi (1.7 M in Pentan, 2.25 mL, 3.83 mmol) zugetropft, 10 Minuten bei -85 °C gerührt und das Abfangreagenz (3.83 mmol) zugegeben. Nach weiteren 10 Minuten bei -85 °C wurde gesättigte, wässrige NH₄Cl-Lösung (20 mL) zugegeben, die Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt und die wässrige Phase mit Et₂O (3x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und das Aldolprodukt nach Säulenchromatographie an SiO₂ isoliert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 19 (AAV-19)

Analog zu Lit.:^[134] Zu einer Suspension von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$ (20.2 mg, 0.05 mmol), TEMPO (4.7 mg, 0.03 mmol) und NaCl (2.9 mg, 0.05 mmol) in Toluol (0.5 mL) wurde unter einer O_2 -Atmosphäre der Alkohol (1.0 mmol) in Toluol (0.5 mL) zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von demin. H_2O (5 mL) wurde die wässrige Phase mit Et_2O (3x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und das Keton nach Säulenchromatographie an SiO_2 isoliert.

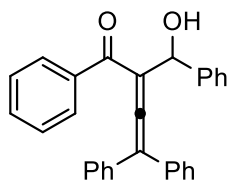
2-(1-Hydroxyethyl)-1,4,4-triphenyl-3-buta-2,3-dien-1-on 413



Nach **AAV-18** wurde **297** (1.08 g, 3.65 mmol) in THF (37 mL) gelöst, mit $t\text{BuLi}$ (1.7 M in Pentan, 2.25 mL, 3.83 mmol) und Acetaldehyd (0.22 mL, 3.83 mmol) versetzt und **413** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.94 g (2.77 mmol, 76%) als orange-gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.60 – 7.63 (m, 2H), 7.41 – 7.46 (m, 1H), 7.30 – 7.37 (m, 6H), 7.20 – 7.25 (m, 4H), 7.15 – 7.15 (m, 2H), 5.01 – 5.07 (m, 1H), 3.43 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 1.52 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 213.3, 196.0, 138.1, 134.7, 134.5, 132.7, 128.9, 128.9, 128.5, 128.1, 115.4, 113.2, 66.5, 21.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3448 (w, breit), 3081 (w), 3057 (w), 3026 (w), 2973 (w), 2929 (w), 2870 (w), 1927 (w), 1640 (m), 1596 (w), 1578 (w), 1492 (w), 1446 (w), 1400 (w), 1365 (w), 1315 (w), 1268 (m), 1179 (w), 1124 (w), 1092 (w), 1074 (w), 1029 (w), 1001 (w) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2^+$: 340.1463, gef.: 340.1458.

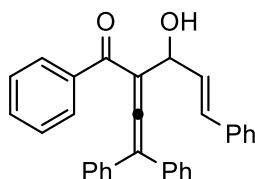
2-(Hydroxy(phenyl)methyl)-1,4,4-triphenyl-3-buta-2,3-dien-1-on 414



Nach **AAV-18** wurde **297** (1.45 g, 4.9 mmol) in THF (50 mL) gelöst, mit ^tBuLi (1.7 M in Pentan, 3.1 mL, 5.2 mmol) und Benzaldehyd (0.56 mL, 5.2 mmol) versetzt und **414** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 5/1) isoliert.

Ausbeute: 1.44 g (3.57 mmol, 73%) als bräunlicher Feststoff. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.60 – 7.62 (m, 2H), 7.41 – 7.45 (m, 3H), 7.25 – 7.31 (m, 9H), 7.19 – 7.23 (m, 2H), 7.02 – 7.05 (m, 2H), 6.84 – 6.86 (m, 2H), 5.97 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 3.76 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 214.5, 195.5, 141.4, 137.9, 134.4, 132.9, 129.1, 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 128.4, 128.2, 128.0, 126.7, 115.5, 112.9, 73.2 ppm. 3 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3065 (w, breit), 3083 (w), 3059 (w), 3029 (w), 1930 (w), 1648 (m), 1597 (w), 1578 (w), 1492 (w), 1450 (w), 1315 (w), 1270 (m), 1179 (w), 1075 (w), 1027 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₉H₂₂O₂Na⁺: 425.1512, gef.: 425.1515.

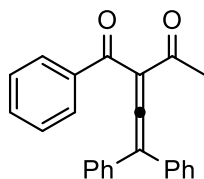
(E)-2-(2,2-Diphenyl-1-vinyliden)-3-hydroxy-1,5-diphenylpent-4-en-1-on 415



Nach **AAV-18** wurde **297** (0.80 g, 2.7 mmol) in THF (27 mL) gelöst, mit ^tBuLi (1.7 M in Pentan, 1.7 mL, 2.83 mmol) und Zimtaldehyd (0.36 mL, 2.83 mmol) versetzt und **415** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 10/1 → 5/1) isoliert.

Ausbeute: 0.67 g (1.57 mmol, 58%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 5/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.63 – 7.65 (m, 2H), 7.41 – 7.45 (m, 1H), 7.24 – 7.34 (m, 11H), 7.18 – 7.22 (m, 4H), 7.14 – 7.16 (m, 2H), 6.80 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 6.45 (dd, *J* = 6.2, 15.9 Hz, 1H), 5.55 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 3.59 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 214.0, 195.2, 137.9, 136.8, 134.5, 134.5, 132.8, 131.5, 129.2, 129.0, 128.9, 128.9, 128.6, 128.5, 128.5, 128.2, 127.8, 126.7, 115.5, 111.5, 71.6 ppm. 2 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3437 (w, breit), 3080 (w), 3057 (w), 3025 (w), 2966 (w), 2870 (w), 1926 (w), 1641 (m), 1597 (m), 1492 (m), 1446 (m), 1268 (m), 1178 (w), 1072 (m), 1028 (m) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₃₁H₂₄O₂⁺: 428.1776, gef.: 428.1778.

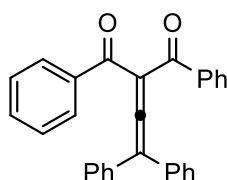
2-(2,2-Diphenyl-1-vinyliden)-1-phenylbutan-1,3-dion 416



Nach **AAV-19** wurde $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$ (19.2 mg, 0.048 mmol), TEMPO (4.5 mg, 0.029 mmol) und NaCl (2.8 mg, 0.048 mmol) in Toluol (0.5 mL) unter O_2 mit **413** (0.32 g, 0.95 mmol) in Toluol (0.5 mL) versetzt und **416** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1 \rightarrow 7/1) isoliert.

Ausbeute: 0.25 g (0.74 mmol, 78%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.26 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.79 – 7.81 (m, 2H), 7.49 – 7.53 (m, 1H), 7.38 – 7.43 (m, 6H), 7.30 – 7.35 (m, 6H), 2.51 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 213.3, 195.7, 190.4, 136.7, 133.8, 133.5, 129.7, 129.1, 129.1, 128.8, 128.6, 116.8, 111.9, 28.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3085 (w), 3059 (w), 3031 (w), 3005 (w), 1923 (w), 1686 (s), 1597 (w), 1580 (w), 1537 (w), 1492 (w), 1450 (w), 1357 (w), 1254 (m), 1215 (m), 1177 (w), 1075 (w), 1027 (w) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2^+$: 338.1307, gef.: 338.1301.

2-(2,2-Diphenyl-1-vinyliden)-1,3-diphenylpropan-1,3-dion 417

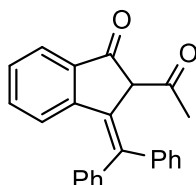


Nach **AAV-19** wurde $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$ (20.2 mg, 0.05 mmol), TEMPO (4.7 mg, 0.03 mmol) und NaCl (2.9 mg, 0.05 mmol) in Toluol (0.5 mL) unter O_2 mit **414** (0.4 g, 1.0 mmol) in Toluol (0.5 mL) versetzt und **417** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 7/1) isoliert.

Ausbeute: 0.32 g (0.79 mmol, 79%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.82 – 7.84 (m, 4H), 7.46 – 7.50 (m, 2H), 7.35 – 7.38 (m, 6H), 7.27 – 7.30 (m, 4H), 7.19 – 7.22 (m, 4H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 213.3, 191.1, 136.8, 133.7, 133.5, 129.5, 129.0, 128.7, 128.5, 126.7, 116.2, 109.7 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3082 (w), 3058 (w), 3027 (w), 1923 (w), 1678 (m), 1650 (m),

1595 (m), 1478 (w), 1492 (w), 1447 (m), 1356 (w), 1313 (w), 1265 (m), 1232 (m), 1177 (w), 1074 (w), 1026 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Na}^+$: 423.1356, gef.: 423.1350.

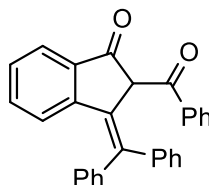
2-Acetyl-3-(diphenylmethylen)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on **419**



Nach **AAV-16** wurde **416** (169.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **419** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 113.8 mg (0.336 mmol, 67%) als dunkelgrüner Feststoff. **R_f-Wert** 0.46 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 – 7.76 (m, 1H), 7.39 – 7.44 (m, 5H), 7.26 – 7.35 (m, 5H), 7.19 – 7.21 (m, 2H), 6.75 – 6.79 (m, 1H), 4.64 (s, 1H), 1.98 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 201.2, 197.2, 150.4, 142.8, 142.4, 141.4, 136.8, 134.9, 131.8, 129.3, 129.0, 128.9, 128.7, 128.7, 128.3, 127.9, 125.6, 124.4, 68.0, 30.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3076 (w), 3059 (w), 3025 (w), 1728 (m), 1701 (s), 1596 (w), 1575 (w), 1492 (w), 1467 (w), 1443 (w), 1421 (w), 1353 (w), 1331 (w), 1249 (w), 1209 (w), 1156 (w), 1076 (w), 1040 (w), 1028 (w) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2^+$: 338.1307, gef.: 338.1304.

2-Benzoyl-3-(diphenylmethylen)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on **420**



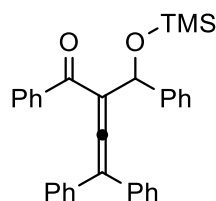
Nach **AAV-16** wurde **417** (200.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **420** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1) isoliert.

Ausbeute: 180.4 mg (0.451 mmol, 90%) als dunkelgrüner Feststoff. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.74 – 7.76 (m, 1H), 7.63 – 7.65

(m, 2H), 7.37 – 7.46 (m, 6H), 7.28 – 7.30 (m, 4H), 6.96 – 7.05 (m, 5H), 6.80 – 6.82 (m, 1H), 5.40 (s, 1H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 197.6, 194.4, 150.6, 142.4, 141.9, 141.4, 136.9, 136.7, 134.7, 133.0, 129.2, 129.0, 128.9, 128.8, 128.7, 128.4, 128.2, 127.6, 125.6, 124.4, 63.7 ppm. 2 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3058 (w), 3025 (w), 2251 (w), 1711(m), 1673 (m), 1595 (m), 1577 (m), 1548 (w), 1528 (w), 1492 (w), 1467 (w), 1444 (m), 1317 (w), 1272 (m), 1247 (m), 1222 (w), 1194 (m), 1157 (w), 1095 (w), 1074 (w), 1002 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Na}^+$: 423.1356, gef.: 423.1322.

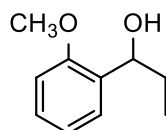
10.5.2.2 Sterische Hinderung

1,4,4-Triphenyl-2-(phenyl((trimethylsilyl)oxy)methyl)-3-buta-2,3-dien-1-on **421**



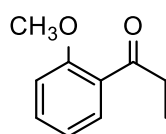
Zu einer Lösung von **414** (0.40 g, 1.0 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurden langsam 2,6-Lutidin (0.17 mL, 1.5 mmol) und TMSCl (0.19 mL, 1.5 mmol) zugetropft und anschließend 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (30 mL) wurde die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und **421** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 0.44 g (0.93 mmol, 93%) als rotbraunes Öl. **R_f-Wert** 0.43 (Petrolether/EtOAc – 20/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.61 – 7.63 (m, 2H), 7.43 – 7.46 (m, 2H), 7.39 – 7.42 (m, 1H), 7.30 – 7.35 (m, 3H), 7.24 – 7.27 (m, 5H), 7.15 – 7.22 (m, 5H), 6.97 – 7.00 (m, 2H), 6.09 (s, 1H), 0.05 (s, 9H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 214.5, 193.3, 143.4, 138.2, 135.0, 134.9, 132.5, 129.0, 128.6, 128.5, 128.2, 128.1, 128.0, 127.4, 126.6, 115.9, 115.3, 71.7, 0.1 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3082 (w), 3059 (w), 3028 (w), 2956 (w), 2898 (w), 1930 (w), 1650 (m), 1597 (w), 1579 (w), 1491 (m), 1449 (m), 1250 (m), 1174 (w), 1085 (m), 1062 (m), 1027 (m) cm^{-1} . HRMS (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}^+$: 474.2015, gef.: 474.2015.

1-(2-Methoxyphenyl)propan-1-ol 424

Zu einer Lösung von 2'-Methoxybenzaldehyd (4.08 g, 30.0 mmol) in Et₂O (90 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C langsam EtMgBr (3.0 M in Et₂O, 10.5 mL, 31.5 mmol) zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (40 mL) wurde die wässrige Phase mit Et₂O (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und das so erhaltene **424** ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 4.86 g (29.84 mmol, 84%) als farblose Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.57 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.21 – 7.31 (m, 2H), 6.92 – 6.98 (m, 1H), 6.86 – 6.89 (m, 1H), 4.78 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 2.53 – 2.56 (m, 1H), 1.77 – 1.86 (m, 2H), 0.95 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 156.8, 132.5, 128.3, 127.2, 120.8, 110.7, 72.6, 55.4, 30.3, 10.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3390 (w, breit), 2963 (w), 2935 (w), 2876 (w), 2836 (w), 1601 (w), 1588 (w), 1490 (m), 1463 (m), 1439 (w), 1287 (w), 1237 (s), 1191 (w), 1124 (w), 1089 (w), 1046 (m), 1028 (m) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₁₀H₁₄O₂⁺: 166.0994, gef.: 166.0994.

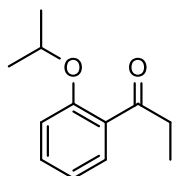
1-(2-Methoxyphenyl)propan-1-on 425

Nach **AAV-19** wurde Fe(NO₃)₂·(H₂O)₉ (0.61 g, 1.5 mmol), TEMPO (140.6 mg, 0.9 mmol) und NaCl (87.7 mg, 1.5 mmol) in Toluol (25 mL) unter O₂ mit **424** (4.99 g, 30.0 mmol) in Toluol (5 mL) versetzt und **425** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 4.93 g (30.0 mmol, quant.) als oranges Öl. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.66 – 7.69 (m, 1H), 7.42 – 7.46 (m, 1H), 6.95 – 7.01 (m, 2H), 3.89 (s, 3H), 2.99 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.16 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 203.6, 158.6, 133.2, 130.3, 128.7, 120.7, 111.6, 55.6, 37.1, 8.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3073 (w), 2974 (w), 2939 (w), 2878 (w), 2840 (w), 1675 (s), 1597 (s), 1580 (w), 1486 (s), 1465 (m), 1437 (m),

1376 (w), 1351 (w), 1284 (s), 1245 (s), 1201 (m), 1180 (w), 1163 (w), 1118 (w), 1053 (w), 1025 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Na}^+$: 187.0730, gef.: 187.0730.

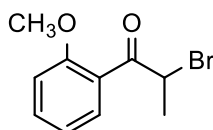
1-(2-*i*-Propoxyphenyl)propan-1-on **427**



Analog zu **AAV-3** wurden 2'-Hydroxypropiophenon (6.9 mL, 50.0 mmol) und *i*PrI (10.0 mL, 100.0 mmol) in Acetonitril (250 mL) mit K_2CO_3 (13.8 mg, 100.0 mmol) versetzt und **427** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 100/1 \rightarrow 20/1) isoliert.

Ausbeute: 8.11 g (42.16 mmol, 84%) als farblose Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.64 – 7.66 (m, 1H), 7.37 – 7.42 (m, 1H), 6.92 – 6.97 (m, 2H), 4.67 (septett, $J = 6.0$ Hz, 1H), 3.00 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.39 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H), 1.17 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 204.2, 156.9, 133.0, 130.5, 129.8, 120.4, 113.6, 70.6, 37.2, 22.2, 8.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3071 (w), 2978 (m), 2937 (w), 2877 (w), 1674 (s), 1596 (s), 1480 (s), 1449 (s), 1385 (w), 1374 (w), 1350 (w), 1283 (s), 1240 (s), 1202 (m), 1161 (w), 1124 (m), 1105 (m), 1053 (w), 1017 (w) cm^{-1} . **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2^+$: 215.1043, gef.: 215.1042.

2-Bromo-1-(2-methoxyphenyl)propan-1-on **428**

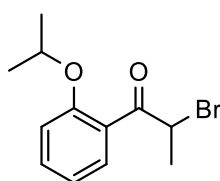


Nach **AAV-11** wurde **425** (2.46 g, 15.0 mmol) in CH_2Cl_2 (24 mL) gelöst, mit Br_2 (0.77 mL, 15.0 mmol) versetzt und **428** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 3.62 g (14.91 mmol, quant.) als orange Flüssigkeit. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.74 (m, 1H), 7.46 – 7.51 (m, 1H), 7.01 – 7.05 (m, 1H), 6.96 – 6.98 (m, 1H), 5.52 (q, $J = 6.7$ Hz, 1H), 3.93 (s, 3H), 1.86 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 196.6, 158.2, 134.1, 131.7, 126.0, 121.2, 111.7, 55.9, 48.1, 20.4 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3074 (w), 2974 (w), 2942 (w), 2928 (w), 2840 (w), 1674 (s), 1597 (s), 1580 (w), 1486 (s),

1465 (m), 1437 (m), 1374 (w), 1338 (w), 1285 (s), 1247 (s), 1214 (w), 1179 (m), 1163 (m), 1117 (w), 1093 (w), 1051 (w), 1022 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}_1\text{O}_2\text{Na}^+$: 264.9835, gef.: 264.9811.

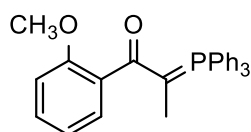
2-Bromo-1-(2-*i*-propoxyphenyl)propan-1-on **429**



Nach **AAV-11** wurde **427** (3.85 g, 20.0 mmol) in CH_2Cl_2 (32 mL) gelöst, mit Br_2 (1.02 mL, 20.0 mmol) versetzt und **429** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 5.45 g (20.00 mmol, quant.) als gelbes Öl. **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.68 – 7.70 (m, 1H), 7.42 – 7.46 (m, 1H), 6.96 – 7.00 (m, 1H), 6.92 – 6.94 (m, 1H), 5.55 (q, $J = 6.8$ Hz, 1H), 4.71 (septett, $J = 5.9$ Hz, 1H), 1.86 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.44 (d, $J = 6.1$ Hz, 3H), 1.39 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 197.3, 156.4, 133.8, 131.9, 126.9, 120.7, 113.3, 70.9, 48.1, 22.2, 22.0, 20.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3074 (w), 3034 (w), 2978 (w), 2930 (w), 2875 (w), 1674 (m), 1597 (s), 1480 (s), 1450 (s), 1386 (w), 1375 (w), 1335 (w), 1284 (s), 1243 (s), 1209 (w), 1178 (w), 1161 (m), 1137 (w), 1121 (m), 1103 (m), 1061 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Br}_1\text{O}_2\text{Na}^+$: 293.0148, gef.: 293.0111.

1-(2-Methoxyphenyl)-2-(triphenylphosphanyliden)propan-1-on **430**

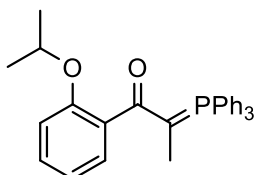


Nach **AAV-12** wurde **428** (3.65 g, 15.0 mmol) zu einer Lösung von PPh_3 (4.13 g, 15.8 mmol) in THF (30 mL) gegeben und **430** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 50 mL) isoliert.

Ausbeute: 4.54 g (10.69 mmol, 71%) als gelber Feststoff. **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.70 – 7.75 (m, 6H), 7.51 – 7.55 (m, 3H), 7.44 – 7.48 (m, 6H), 7.32 – 7.34 (m, 1H), 7.20 – 7.24 (m, 1H), 6.92 – 6.96 (m, 1H), 6.88 – 6.90 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 1.48 (d, $J = 15.6$ Hz,

3H) ppm. ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 17.2 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3056 (w), 3020 (w), 2992 (w), 2936 (w), 2922 (w), 2857 (w), 2832 (w), 1597 (w), 1503 (s), 1482 (s), 1437 (s), 1387 (w), 1242 (m), 1149 (w), 1106 (m), 1027 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}^+$: 425.1665, gef.: 425.1667.

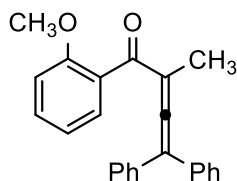
1-(2-Propoxyphenyl)-2-(triphenylphosphanyliden)propan-1-on **431**



Nach **AAV-12** wurde **429** (5.42 g, 20.0 mmol) zu einer Lösung von PPh_3 (5.51 g, 21.0 mmol) in THF (40 mL) gegeben und **431** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 50 mL) isoliert.

Ausbeute: 6.77 g (14.95 mmol, 75%) als gelber Feststoff. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.70 – 7.75 (m, 6H), 7.50 – 7.54 (m, 3H), 7.45 – 7.48 (m, 6H), 7.31 – 7.32 (m, 1H), 7.16 – 7.21 (m, 1H), 6.86 – 6.93 (m, 2H), 4.62 (septett, $J = 6.5$ Hz, 1H), 1.47 (d, $J = 15.7$ Hz, 3H), 1.39 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H) ppm. ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 16.6 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3056 (w), 3027 (w), 2976 (w), 2928 (w), 2859 (w), 1595 (w), 1503 (s), 1480 (s), 1438 (s), 1372 (m), 1277 (w), 1237 (m), 1118 (m), 1106 (m), 1044 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{P}^+$: 453.1978, gef.: 453.1949.

1-(2-Methoxyphenyl)-2-methyl-4,4-diphenyl-3-buta-2,3-dien-1-on **432**

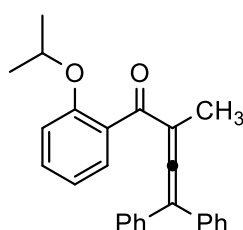


Analog **AAV-14** wurde **430** (1.70 g, 4.0 mmol) in fast siedendem THF (11 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.55 mL, 4.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.93 g, 4.0 mmol) in THF (5 mL) versetzt und **432** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

Ausbeute: 1.05 g (3.08 mmol, 77%) als gelber Feststoff. **R_f-Wert** 0.21 (Petrolether/EtOAc – 20/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.23 – 7.30 (m, 7H), 7.14 – 7.16 (m, 1H), 7.01 – 7.04

(m, 4H), 6.79 – 6.83 (m, 1H), 6.66 – 6.68 (m, 1H), 3.27 (s, 3H), 2.14 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 217.3, 196.6, 156.5, 135.4, 131.1, 130.5, 128.7, 128.6, 128.2, 127.9, 119.9, 112.6, 110.6, 107.5, 54.8, 13.8 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3057 (w), 3026 (w), 3010 (w), 2961 (w), 2927 (w), 2837 (w), 2031 (w), 1989 (w), 1934 (w), 1663 (s), 1598 (m), 1582 (w), 1499 (m), 1462 (w), 1455 (w), 1435 (w), 1298 (m), 1258 (m), 1247 (m), 1182 (w), 1160 (w), 1112 (w), 1074 (w), 1048 (w), 1026 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Na}^+$: 363.1356, gef.: 363.1322.

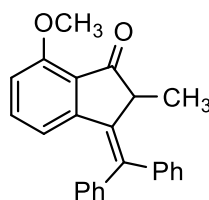
1-(2-*i*-Propoxyphenyl)-2-methyl-4,4-diphenyl-3-buta-2,3-dien-1-on 433



Analog **AAV-14** wurde **431** (1.81 g, 4.0 mmol) in fast siedendem THF (11 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.55 mL, 4.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.93 g, 4.0 mmol) in THF (5 mL) versetzt und **433** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

Ausbeute: 0.68 g (1.85 mmol, 46%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 20/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.25 – 7.30 (m, 6H), 7.18 – 7.22 (m, 1H), 7.02 – 7.05 (m, 5H), 6.77 – 6.79 (m, 1H), 6.67 – 6.71 (m, 1H), 4.30 (septett, $J = 6.0$ Hz, 1H), 2.13 (s, 3H), 1.13 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 216.4, 196.7, 155.0, 135.4, 131.8, 130.7, 128.6, 128.5, 127.9, 127.8, 119.6, 113.9, 112.6, 107.9, 71.0, 22.0, 13.9 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3060 (w), 3027 (w), 2977 (w), 2926 (w), 1932 (w), 1666 (s), 1597 (m), 1582 (w), 1483 (m), 1446 (m), 1384 (w), 1373 (w), 1294 (m), 1258 (m), 1241 (m), 1179 (w), 1119 (m), 1074 (w), 1045 (w), 1031 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Na}^+$: 391.1669, gef.: 391.1648.

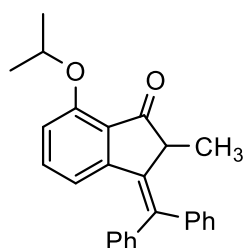
3-(Diphenylmethylen)-7-methoxy-2-methyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on 434



Nach **AAV-16** wurde **432** (170.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **434** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 3/1) isoliert.

Ausbeute: 170.2 mg (0.500 mmol, quant.) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.27 (Petrolether/EtOAc – 3/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.22 – 7.41 (m, 10H), 7.14 – 7.20 (m, 1H), 6.71 – 6.74 (m, 1H), 6.22 – 6.25 (m, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.51 (q, $J = 7.4$ Hz, 1H), 0.99 (d, $J = 7.4$ Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 204.6, 158.0, 151.2, 142.7, 142.6, 141.1, 136.5, 135.7, 129.2, 128.8, 128.4, 127.8, 127.5, 124.5, 117.7, 110.0, 55.9, 46.9, 16.0 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3077 (w), 3055 (w), 3019 (w), 2966 (w), 2932 (w), 2870 (w), 2839 (w), 2248 (w), 1700 (s), 1581 (s), 1479 (s), 1460 (w), 1442 (m), 1368 (w), 1335 (w), 1277 (m), 1253 (m), 1221 (m), 1177 (w), 1133 (w), 1061 (m), 1043 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{H}^+$: 341.1536, gef.: 341.1519.

3-(Diphenylmethylen)-7-*i*-propoxy-2-methyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on 435

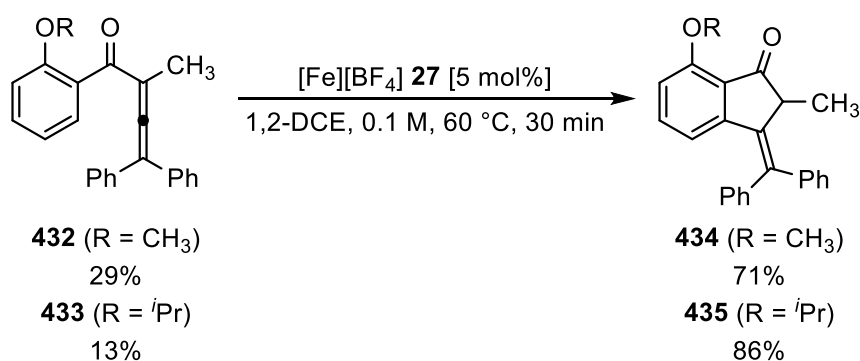


Nach **AAV-16** wurde **433** (184.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **435** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 3/1) isoliert.

Ausbeute: 184.2 mg (0.500 mmol, quant.) als gelbes Öl. **R_f-Wert** 0.36 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.22 – 7.39 (m, 10H), 7.10 – 7.14 (m, 1H), 6.71 – 6.73 (m, 1H), 6.20 – 6.22 (m, 1H), 4.62 (septett, $J = 6.0$ Hz, 1H), 3.47 (q, $J = 7.6$ Hz, 1H), 1.41 (d,

$J = 5.9$ Hz, 3H), 1.40 (d, $J = 5.9$ Hz, 3H), 0.99 (d, $J = 7.4$ Hz, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 203.9, 156.6, 151.3, 142.8, 142.7, 140.7, 136.6, 135.3, 129.2, 129.1, 128.9, 128.4, 127.8, 127.4, 125.5, 117.5, 113.1, 71.4, 46.9, 21.9, 15.9 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3078 (w), 3055 (w), 3022 (w), 2977 (w), 2930 (w), 2871 (w), 2247 (w), 1702 (s), 1578 (m), 1473 (m), 1443 (w), 1385 (w), 1372 (w), 1275 (m), 1219 (w), 1134 (w), 1107 (m), 1074 (w), 1051 (w), 1029 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{H}^+$: 369.1849, gef.: 369.1817.

Experiment zum direkten Vergleich des sterischen Einflusses

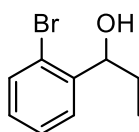


Analog zu **AAV-16** wurden **433** (92.1 mg, 0.25 mmol) und **432** (85.1 mg, 0.25 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und 30 Minuten bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung durch eine kurze SiO_2 -Schicht (Eluent: Et_2O , CH_2Cl_2) filtriert, die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck eingengt und mit 1,3,5-Trimethoxybenzol (84.1 mg, 0.5 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde in CDCl_3 (1.5 mL) gelöst und die Ausbeuten mittels ^1H NMR Spektroskopie bestimmt.

10.5.3 Kinetische Isotopeneffekte

10.5.3.1 Primärer kinetischer Isotopeneffekt

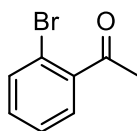
1-(2-Bromophenyl)propan-1-ol **437**



Zu einer Lösung von 2-Bromobenzaldehyd (5.55 g, 30.0 mmol) in Et₂O (90 mL) wurde unter Kühlung auf 0 °C EtMgBr (3.0 M in Et₂O, 10.5 mL, 31.5 mmol) zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (40 mL) wurde die wässrige Phase mit Et₂O (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und **437** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 6.13 g (28.50 mmol, 85%) als farblose Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.50 – 7.55 (m, 2H), 7.31 – 7.35 (m, 1H), 7.10 – 7.14 (m, 1H), 5.01 (dd, *J* = 4.6, 7.8 Hz, 1H), 1.93 (s, 1H), 1.79 – 1.90 (m, 1H), 1.66 – 1.77 (m, 1H), 1.01 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 143.7, 132.8, 128.9, 127.8, 127.5, 122.3, 74.3, 30.7, 10.2 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3351 (m, breit), 3065 (w), 2966 (m), 2933 (w), 2876 (w), 1591 (w), 1568 (w), 1466 (m), 1439 (m), 1379 (w), 1354 (w), 1327 (w), 1262 (w), 1197 (w), 1128 (w), 1099 (m), 1048 (m), 1020 (m) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₉H₁₁OBr⁺: 213.9993, gef.: 213.9992.

1-(2-Bromophenyl)propan-1-on **438**

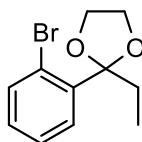


Nach Lit.:^[157] Zu einer Suspension von PCC (15.56 g, 72.2 mmol) und SiO₂ (15.56 g) in CH₂Cl₂ (60 mL) wurde eine Lösung von **437** (9.96 g, 46.3 mmol) in CH₂Cl₂ (90 mL) zugetropft und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch eine kurze SiO₂-Schicht (Eluent: CH₂Cl₂) filtriert, die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt und **438** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 9.03 g (42.37 mmol, 92%) als farblose Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.59 – 7.61 (m, 1H), 7.33 -7.38 (m, 2H), 7.26 – 7.31 (m, 1H), 2.93 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.21 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 205.2, 142.2, 133.7, 131.4, 128.3, 127.5, 118.7, 36.2, 8.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3058 (w), 2978 (w), 2938 (w), 2901 (w), 2891 (w), 1702 (s), 1587 (w), 1562 (w), 1463 (w), 1427 (w), 1408 (w), 1376 (w), 1346 (w), 1284 (w), 1266 (w),

1215 (m), 1163 (w), 1126 (w), 1087 (w), 1049 (w), 1026 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{OBrNa}^+$: 234.9729, gef.: 234.9721.

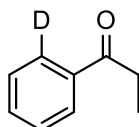
2-(2-Bromophenyl)-2-ethyl-1,3-dioxolan **439**



Analog zu Lit.:^[146] Eine Lösung von **438** (6.39 g, 30.0 mmol) und *p*-TsOH \cdot H₂O (0.29 g, 1.5 mmol) in Toluol (300 mL) wurde unter täglicher Zugabe von Ethylenglykol (3.36 mL, 60.0 mmol) 5 Tage in einer *Dean-Stark-Trap* refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde gesättigte, wässrige NaHCO₃-Lösung (30 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit Et₂O (3x 75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und **439** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 7.27 g (28.26 mmol, 94%) als farblose Flüssigkeit. **R_f-Wert** 0.43 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.58 – 7.64 (m, 2H), 7.25 – 7.30 (m, 1H), 7.10 – 7.16 (m, 1H), 4.02 – 4.07 (m, 2H), 3.75 – 3.80 (m, 2H), 2.17 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.89 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 140.6, 135.1, 129.5, 129.0, 127.0, 120.7, 110.9, 64.6, 30.7, 7.8 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3061 (w), 2976 (m), 2937 (w), 2881 (m), 1587 (w), 1564 (w), 1461 (m), 1427 (m), 1378 (w), 1347 (w), 1284 (w), 1261 (w), 1208 (m), 1177 (m), 1131 (w), 1096 (w), 1086 (w), 1055 (s), 1038 (s), 1024 (s) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{BrNa}^+$: 278.9991, gef.: 278.9990.

1-(Phenyl-2-*d*)propan-1-on **440**

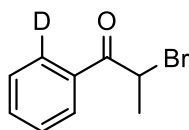


Analog zu Lit.:^[146] Zu einer Lösung von **439** (6.43 g, 25.0 mmol) in Et₂O (50 mL) wurde unter Kühlung auf -78 °C langsam ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 17.2 mL, 27.5 mmol) zugetropft und 1 Stunde bei -78 °C gerührt. Nun wurde bei -78 °C CD₃OD (3.2 mL) zugetropft und 1.5 Stunden bei 0 °C gerührt. Nach erfolgter Zugabe von H₂O (50 mL) und Et₂O (50 mL)

wurden die Phasen getrennt und die organische Phase nach Zugabe von wässriger HCl-Lösung (3 M, 50 mL) über Nacht bei Raumtemperatur heftig gerührt. Die organische Phase wurde mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und **440** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 3.04 g (22.45 mmol, 90%) als farblose Flüssigkeit. **Deuterierungsgrad:** >99%. **R_f-Wert** 0.39 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.96 – 7.98 (m, 1H), 7.53 – 7.57 (m, 1H), 7.44 – 7.48 (m, 2H), 3.01 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.23 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 200.9, 137.0, 133.0, 128.7, 128.6, 128.1, 31.9, 8.4 ppm. C-D wurde nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3063 (w), 2978 (w), 2938 (w), 2904 (w), 2879 (w), 1686 (s), 1589 (w), 1578 (w), 1459 (w), 1441 (w), 1414 (w), 1377 (w), 1351 (w), 1351 (w), 1308 (w), 1275 (w), 1218 (m), 1178 (w), 1132 (w), 1083 (w), 1055 (w), 1041 (w), 1021 (w) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₉H₉DO⁺: 135.0794, gef.: 135.0799.

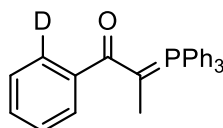
2-Bromo-1-(phenyl-2-*d*)propan-1-on **317-d**



Nach **AAV-11** wurde **440** (2.7 g, 20.0 mmol) in CH₂Cl₂ (32 mL) gelöst, mit Br₂ (1.02 mL, 20.0 mmol) versetzt und **317-d** nach wässriger Aufarbeitung isoliert.

Ausbeute: 4.28 g (20.0 mmol, quant.) als farblose Flüssigkeit. **Deuterierungsgrad:** >99%. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 8.02 – 8.04 (m, 1H), 7.58 – 7.62 (m, 1H), 7.47 – 7.51 (m, 2H), 5.29 (q, *J* = 6.6 Hz, 1H), 1.91 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 193.5, 134.1, 133.8, 129.0, 128.9, 128.8, 41.6, 20.3 ppm. C-D wurde nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3061 (w), 2979 (w), 2927 (w), 1685 (s), 1589 (w), 1442 (m), 1376 (w), 1342 (w), 1308 (w), 1277 (w), 1235 (m), 1201 (w), 1061 (w), 1025 (w) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₉H₉DBrO⁺: 212.9900, gef.: 212.9917.

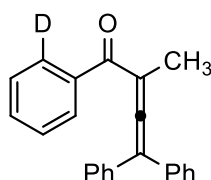
1-(Phenyl-2-*d*)-2-(triphenylphosphanyliden)propan-1-on **330-d**



Nach **AAV-12** wurde **317-d** (4.28 g, 20.0 mmol) zu einer Lösung von PPh_3 (5.51 g, 21.0 mmol) in THF (40 mL) gegeben und **330-d** nach wässriger Aufarbeitung mit wässriger NaOH-Lösung (20 Gew%, 50 mL) isoliert.

Ausbeute: 6.11 g (15.46 mmol, 77%) als gelblicher Feststoff. **Deuterierungsgrad:** >99%. **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.64 – 7.69 (m, 7H), 7.47 – 7.51 (m, 3H), 7.40 – 7.45 (m, 6H), 7.31 – 7.35 (m, 2H), 7.25 – 7.29 (m, 1H), 1.74 (d, $J = 16.4$ Hz, 3H) ppm. **$^{31}\text{P NMR}$** (162 MHz, CDCl_3) δ 17.6 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3057 (w), 3022 (w), 2925 (w), 2857 (w), 2187 (w), 1574 (w), 1491 (s), 1467 (s), 1435 (s), 1387 (m), 1377 (m), 1310 (w), 1188 (w), 1145 (m), 1102 (s) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{DOPH}^+$: 369.1622, gef.: 369.1635.

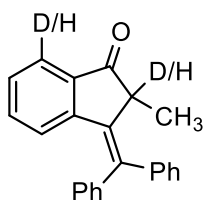
2-Methyl-4,4-diphenyl-1-(phenyl-2-*d*)buta-2,3-dien-1-on **302-d**



Nach **AAV-14** wurde **330-d** (1.58 g, 4.0 mmol) in fast siedendem THF (4 mL) gelöst, mit Diphenylacetylchlorid (0.46 g, 2.0 mmol) in THF (2 mL) versetzt und **302-d** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

Ausbeute: 0.40 g (1.29 mmol, 64%) als gelblicher Feststoff. **Deuterierungsgrad:** >99%. **R_f -Wert** 0.39 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.57 – 7.59 (m, 1H), 7.38 – 7.41 (m, 1H), 7.28 – 7.37 (m, 6H), 7.14 – 7.21 (m, 6H), 2.18 (s, 3H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3) δ 215.8, 195.2, 138.3, 135.4, 132.1, 128.8, 128.7, 128.6, 128.1, 128.0, 127.8, 112.4, 105.0, 15.0 ppm. C-D wurde nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3282 (w), 3080 (w), 3058 (w), 3025 (w), 2960 (w), 2924 (w), 2852 (w), 1930 (w), 1652 (s), 1596 (w), 1573 (w), 1492 (w), 1454 (w), 1441 (w), 1365 (w), 1290 (m), 1273 (m), 1251 (w), 1179 (w), 1154 (w), 1116 (w), 1074 (w), 1039 (w), 1001 (m) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{DONa}^+$: 334.1313, gef.: 334.1266.

3-(Diphenylmethylen)-2-methyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-one-2,7-d 303-d

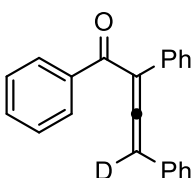


Nach **AAV-16** wurde **302-d** (155.7 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **303-d** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1) isoliert.

Ausbeute: 155.7 mg (0.500 mmol, quant.) als gelblicher Feststoff. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.76 – 7.79 (m, 0.50H), 7.19 – 7.43 (m, 12H), 6.62 – 6.65 (m, 1H), 3.56 (q, $J = 7.5$ Hz, 0.59H), 0.99 – 1.01 (m, 3H) ppm. **HRMS** (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{DO}^+$: 311.1420, gef.: 311.1413.

10.5.3.2 Sekundäre kinetische Isotopeneffekte

1,2,4-Triphenylbuta-2,3-dien-1-on-4-d 361-d

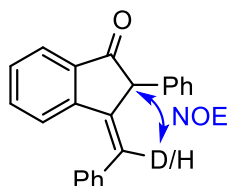


Zu einer Lösung von **361** (0.296 g, 1.0 mmol) in THF (10 mL) wurde unter Kühlung auf -78 °C langsam $t\text{BuLi}$ (1.7 M in Pentan, 0.65 mL, 1.1 mmol) zugetropft und 30 Minuten bei -78 °C gerührt. Nach erfolgter Zugabe von CD_3OD (1.0 mL) wurde 1.5 Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde D_2O (10 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit Et_2O (3x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und **361-d** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 0.127 g (0.43 mmol, 43%) als gelblicher Feststoff. **Deuterierungsgrad:** >97%. **R_f-Wert** 0.37 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl_3) δ 7.96 – 8.00 (m, 2H), 7.48 – 7.53 (m, 3H), 7.26 – 7.39 (m, 10H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl_3) δ 212.5, 192.9, 138.1, 133.3, 133.0, 132.1, 129.6, 129.1, 128.8, 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 127.6,

112.5 ppm. C-D wurde nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3081 (w), 3059 (w), 3026 (w), 1918 (w), 1657 (s), 1596 (m), 1579 (w), 1493 (m), 1447 (m), 1313 (w), 1271 (m), 1214 (w), 1177 (w), 1157 (w), 1077 (w), 1050 (w), 1021 (w), 1001 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{DONa}^+$: 320.1156, gef.: 320.1147.

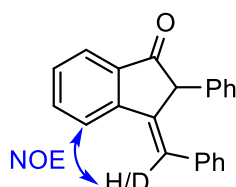
(Z)-2-Phenyl-3-(phenylmethylen-d)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (Z)-395(-d)



Nach **AAV-16** wurden **361** (74.1 mg, 0.25 mmol) und **361-d** (74.3 mg, 0.25 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **(Z)-395(-d)** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 20/1), zur Trennung der Olefinisomere, isoliert.

Ausbeute: 29.1 mg (0.098 mmol, 20%) als gelbes Öl. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 55.5 mg (0.187 mmol, 37%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 31%. **R_f-Wert** 0.23 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.81 – 7.84 (m, 1H), 7.45 – 7.49 (m, 1H), 7.33 – 7.42 (m, 9H), 7.24 – 7.29 (m, 3H), 6.68 (d, $J = 1.3$ Hz, 0.52H), 4.43 (s, 1H) ppm. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ONa}^+$: 319.1083, gef.: 319.1070. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{DONa}^+$: 320.1156, gef.: 320.1125.

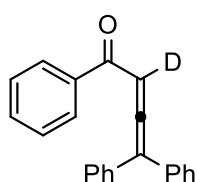
(E)-2-Phenyl-3-(phenylmethylen-d)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (E)-395(-d)



(E)-395(-d) wurde bei der Synthese von **(Z)-395(-d)** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1) und anschließender HPLC (Petrolether/EtOAc – 20/1) zur Trennung der Olefinisomere isoliert.

Ausbeute: 32.5 mg (0.110 mmol, 22%) als weißer Feststoff. **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 55.5 mg (0.187 mmol, 37%). **Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt:** 35%. **R_f-Wert** 0.23 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 8.00 – 8.01 (m, 1H), 7.76 – 7.78 (m, 1H), 7.68 – 7.72 (m, 1H), 7.41 – 7.45 (m, 1H), 7.37 – 7.38 (m, 0.54H), 7.29 – 7.31 (m, 4H), 7.14 – 7.24 (m, 6H), 4.63 (s, 1H) ppm. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₂H₁₆ONa⁺: 319.1083, gef.: 319.1072. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₂H₁₅DONa⁺: 320.1156, gef.: 320.1130.

1,4,4-Triphenylbuta-2,3-dien-1-on-2-d **297-d**

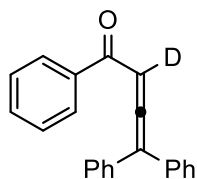


Zu einer Lösung von **297** (0.59 g, 2.0 mmol) in THF (10 mL) wurde unter Kühlung auf -78 °C langsam ^tBuLi (1.7 M in Pentan, 1.24 mL, 2.2 mmol) zugetropft und 1 Stunde bei -78 °C gerührt. Nach erfolgter Zugabe von D₂O (5.0 mL) wurde 1 Stunde bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Et₂O (10 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit Et₂O (3x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und **297-d** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 0.315 g (1.06 mmol, 53%) als oranges Öl. **Deuterierungsgrad:** 92%. **R_f-Wert** 0.31 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.80 – 7.82 (m, 2H), 7.47 – 7.51 (m, 1H), 7.28 – 7.39 (m, 12H), 6.80 (s, 0.08H) ppm. **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 216.3, 191.6, 137.6, 134.4, 132.9, 128.9, 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 114.0, 96.4 (t, *J* = 23.9 Hz) ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3081 (w), 3058 (w), 3025 (w), 1924 (m), 1651 (s), 1597 (m), 1578 (w), 1492 (m), 1449 (m), 1354 (m), 1314 (w), 1261 (m), 1230 (m), 1180 (w), 1158 (w), 1138 (w), 1075 (w), 1046 (w), 1030 (w), 1021 (w), 1008 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₂H₁₅DONa⁺: 320.1156, gef.: 320.1162.

Da das gebildete 3-Aryliden-indan-1-on Produkt eine Keto-Enol-Tautomerie eingeht, geht seine Deuterierung fast vollkommen verloren. Deshalb wurde die Reaktion nach 5 Stunden abgebrochen und die Deuterierung des reisolierten Eduktes untersucht.

Reisoliertes 1,4,4-Triphenylbuta-2,3-dien-1-on-2(-d) 297(-d)



Nach **AAV-16** wurden **297-d** (68.2 mg, 0.23 mmol) und **297** (80.3 mg, 0.27 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **297(-d)** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1) reisoliert.

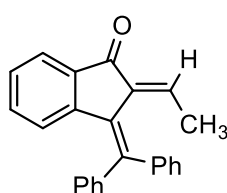
Ausbeute des reisolierten Edukts: 17.5 mg (0.059 mmol, 12%) als gelbes Öl. **Deuterierungsgrad:** 50%. **R_f-Wert** 0.40 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.80 – 7.82 (m, 2H), 7.47 – 7.51 (m, 1H), 7.33 – 7.39 (m, 7H), 7.28 – 7.32 (m, 5H), 6.80 (s, 0.50H) ppm.

10.6 Dehydratisierende Cyclisierung

Allgemeine Arbeitsvorschrift 20 (AAV-20)

Ein 15 mL Schlenkrohr mit Schraubdeckel wurde unter Hochvakuum mit einer Heatgun gründlich ausgeheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das α -Alkoxyaryllallenylketon (0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) und dem Aldehyd (2.5 mmol) versetzt und 8 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung durch eine kurze SiO_2 -Schicht (Eluent: Et_2O , CH_2Cl_2) filtriert und die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde in CDCl_3 (2.0 mL) gelöst, mit Mesitylen (28 μL , 0.2 mmol) versetzt und die Ausbeute mittels ¹H NMR Spektroskopie bestimmt.

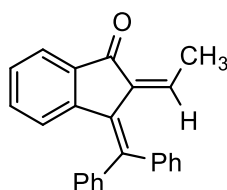
(E)-3-(Diphenylmethyl)-2-ethyliden-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (E)-443



Nach **AAV-16** wurde **413** (170.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **(E)-443** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

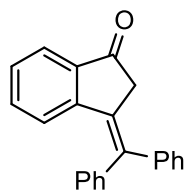
Ausbeute: 43.9 mg (0.136 mmol, 27%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.30 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.87 – 7.80 (m, 1H), 7.38 – 7.44 (m, 3H), 7.26 – 7.36 (m, 8H), 7.15 – 7.20 (m, 1H), 6.51 – 6.53 (m, 1H), 6.06 (q, $J = 7.6$ Hz, 1H), 2.20 (d, $J = 7.6$ Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 194.1, 145.9, 143.4, 143.1, 142.0, 140.1, 137.4, 134.9, 133.7, 130.2, 129.5, 129.3, 129.3, 128.8, 128.3, 128.2, 127.8, 124.9, 123.4, 15.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3066 (w), 3037 (w), 3024 (w), 2994 (w), 2908 (w), 2838 (w), 1691 (s), 1622 (m), 1597 (m), 1575 (w), 1488 (w), 1467 (m), 1443 (w), 1348 (w), 1298 (w), 1233 (w), 1204 (w), 1158 (w), 1092 (w), 1075 (w), 1018 (w), 1000 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{OH}^+$: 323.1430, gef.: 323.1411.

(Z)-3-(Diphenylmethylen)-2-ethyliden-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (Z)-443



(Z)-443 wurde bei der Synthese von **(E)-443** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1 \rightarrow 10/1) isoliert.

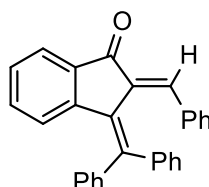
Ausbeute: 18.1 mg (0.0561 mmol, 11%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.20 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.82 – 7.84 (m, 1H), 7.45 – 7.49 (m, 3H), 7.32 – 7.36 (m, 2H), 7.23 – 7.30 (m, 5H), 7.12 – 7.22 (m, 2H), 6.73 (q, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.42 – 6.44 (m, 1H), 1.20 (d, $J = 7.6$ Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 192.6, 147.8, 144.1, 142.9, 142.4, 138.6, 136.0, 135.8, 134.1, 130.8, 130.5, 130.3, 129.2, 128.6, 128.5, 128.2, 127.7, 123.9, 123.8, 16.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3076 (w), 3057 (w), 3025 (w), 2971 (w), 2941 (w), 2903 (w), 2843 (w), 1703 (s), 1631 (m), 1599 (w), 1574 (w), 1489 (w), 1466 (w), 1442 (m), 1387 (w), 1372 (w), 1324 (w), 1297 (m), 1201 (w), 1176 (w), 1156 (w), 1134 (w), 1099 (w), 1074 (w), 1029 (w), 1000 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ONa}^+$: 345.1250, gef.: 345.1233.

3-(Diphenylmethyl)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on 299

299 wurde bei der Synthese von (*E*)-**443** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) isoliert.

Ausbeute: 69.5 mg (0.235 mmol, 47%) als gelber Feststoff.

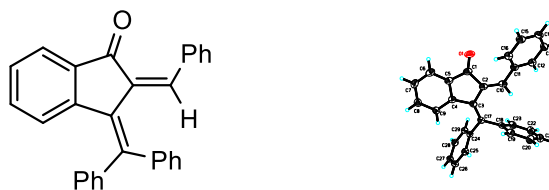
Für spektroskopische Daten: siehe oben.

(*E*)-2-Benzyliden-3-(diphenylmethyl)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (*E*)-444

Nach **AAV-16** wurde **414** (201.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und (*E*)-**444** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) isoliert.

Ausbeute: 100.8 mg (0.262 mmol, 52%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.24 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.89 – 7.91 (m, 1H), 7.46 – 7.47 (m, 4H), 7.29 – 7.34 (m, 3H), 7.21 – 7.22 (m, 1H), 7.16 – 7.18 (m, 2H), 6.98 – 7.03 (m, 3H), 6.88 – 6.90 (m, 2H), 6.79 – 6.84 (m, 3H), 6.54 – 6.56 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 193.3, 148.1, 143.6, 142.8, 142.8, 136.0, 135.9, 135.5, 134.3, 130.7, 130.1, 130.0, 129.2, 129.1, 128.7, 128.3, 128.3, 127.7, 127.5, 124.0, 123.7 ppm. 2 Kohlenstoffe wurden aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3077 (w), 3057 (w), 3025 (w), 2251 (w), 1700 (s), 1612 (m), 1573 (w), 1491 (w), 1467 (w), 1467 (w), 1443 (w), 1324 (w), 1310 (w), 1297 (w), 1239 (w), 1211 (w), 1179 (w), 1156 (w), 1097 (w), 1067 (w), 1028 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₉H₂₀ONa⁺: 407.1406, gef.: 407.1409.

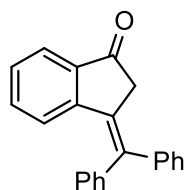
(Z)-2-Benzyliden-3-(diphenylmetylen)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (Z)-444



(Z)-444 wurde bei der Synthese von **(E)-444** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) isoliert.

Ausbeute: 66.3 mg (0.172 mmol, 34%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.29 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.78 – 7.80 (m, 1H), 7.64 – 7.66 (m, 2H), 7.42 – 7.47 (m, 3H), 7.33 – 7.39 (m, 6H), 7.26 – 7.30 (m, 5H), 7.18 – 7.22 (m, 1H), 6.84 (s, 1H), 6.52 – 6.54 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 191.3, 146.0, 143.4, 143.1, 142.3, 140.8, 137.3, 134.6, 134.3, 133.8, 132.0, 131.4, 129.8, 129.5, 129.4, 128.9, 128.5, 128.3, 127.9, 127.8, 124.6, 123.7 ppm. 1 Kohlenstoff wurde aufgrund zufälliger Äquivalenz nicht beobachtet. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3057 (w), 3024 (w), 2957 (w), 2928 (w), 2870 (w), 2856 (w), 2250 (w), 1959 (w), 1691 (s), 1560 (m), 1565 (m), 1489 (w), 1468 (m), 1443 (m), 1387 (w), 1328 (w), 1299 (w), 1237 (w), 1200 (w), 1155 (w), 1095 (w), 1072 (w), 1036 (w) cm⁻¹. **HRMS** (ESI, m/z) ber. für C₂₉H₂₀ONa⁺: 407.1406, gef.: 407.1386.

3-(Diphenylmetylen)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on 299

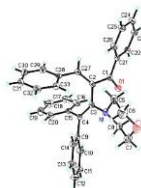
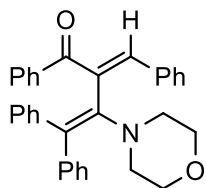


299 wurde bei der Synthese von **(E)-444** gebildet und nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) isoliert.

Ausbeute: 20.4 mg (0.069 mmol, 14%) als gelber Feststoff.

Für spektroskopische Daten: siehe oben.

(E)-2-Benzyliden-3-morpholino-1,4,4-triphenylbut-3-en-1-on 446

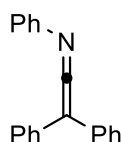


Analog zu **AAV-16** wurde **414** (201.2 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) und Morpholin (87.5 μL , 1.0 mmol) versetzt und **446** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 10/1 \rightarrow 3/1) isoliert.

Ausbeute: 230.8 mg (0.49 mmol, 98%) als roter Feststoff. **R_f-Wert** 0.19 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.59 – 7.61 (m, 2H), 7.43 – 7.47 (m, 1H), 7.25 – 7.40 (m, 11H), 7.14 – 7.18 (m, 1H), 6.92 – 7.00 (m, 6H), 3.25 – 3.36 (m, 4H), 2.91 – 2.97 (m, 2H), 2.82 – 2.87 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ 198.3, 144.2, 143.7, 142.9, 142.8, 138.8, 137.9, 125.1, 132.0, 130.5, 130.3, 130.1, 129.8, 129.7, 128.5, 128.1, 128.0, 127.9, 126.3, 126.2, 123.1, 66.6, 50.5 ppm. **IR** (ATR, in CDCl_3) ν 3076 (w), 3055 (w), 3023 (w), 2958 (w), 2889 (w), 2954 (w), 1565 (m), 1596 (m), 1579 (m), 1490 (w), 1442 (m), 1391 (w), 1371 (w), 1263 (m), 1211 (w), 1115 (m), 1072 (w), 1040 (w), 1026 (w) cm^{-1} . **HRMS** (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{H}^+$: 472.2271, gef.: 472.2255.

10.7 Dimerisierung von Ketenimininen

(2,2-Diphenyl-1-vinyliden)(phenyl)azan 448

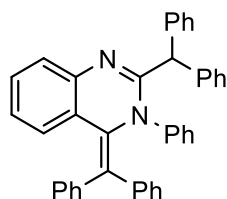


Analog zu **AAV-13** wurde **447** (von *Che-Hung Lin* nach *Harrity*^[150] dargestellt, 1.06 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (12 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.42 mL, 3.0 mmol) und Diphenylacetylchlorid (0.69 g, 3.0 mmol) versetzt und **448** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 20/1) isoliert.

Ausbeute: 0.77 g (2.84 mmol, 95%) als oranges Öl. **R_f-Wert** 0.63 (Petrolether/EtOAc – 20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.38 – 7.39 (m, 4H), 7.32 – 7.36 (m, 8H), 7.20 – 7.30

(m, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 190.7, 140.8, 134.1, 129.7, 129.0, 128.0, 128.0, 126.6, 124.1, 78.1 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3080 (w), 3058 (w), 3025 (w), 1998 (s), 1590 (m), 1485 (m), 1182 (w), 1161 (w), 1072 (w), 1028 (w) cm^{-1} . HRMS (EI, m/z) ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}^+$: 269.1204, gef.: 269.1206.

2-Benzhydryl-4-(diphenylmethyl)-3-phenyl-3,4-dihydroquinazolin 450



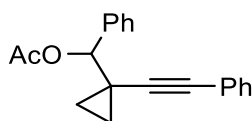
Analog zu **AAV-16** wurde **448** (134.7 mg, 0.5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst, mit $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ **27** (18.1 mg, 0.025 mmol) versetzt und **450** nach Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/EtOAc – 7/1) isoliert.

Ausbeute: 48.4 mg (0.090 mmol, 18%) als weißer Feststoff. **R_f-Wert** 0.19 (Petrolether/EtOAc – 7/1). **Ausbeute des reisolierten Edukts:** 63.8 mg (0.237 mmol, 47%).

Ausbeute bezogen auf reisoliertes Edukt: 34%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.18 – 7.30 (m, 14H), 7.11 – 7.16 (m, 3H), 7.01 – 7.05 (m, 1H), 6.94 – 6.99 (m, 3H), 6.81 – 6.85 (m, 2H), 6.73 – 6.77 (m, 1H), 6.65 – 6.67 (m, 3H), 6.52 – 6.54 (m, 2H), 5.15 (s, 1H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 160.0, 144.8, 143.8, 142.7, 142.3, 141.1, 136.6, 130.7, 129.8, 129.7, 129.6, 129.5, 128.9, 128.7, 128.5, 128.5, 128.3, 127.1, 126.7, 126.4, 126.3, 125.7, 125.7, 125.0, 124.5, 54.5 ppm. IR (ATR, in CDCl_3) ν 3058 (w), 3025 (w), 1613 (w), 1575 (m), 1560 (m), 1489 (m), 1452 (m), 1352 (w), 1222 (m), 1154 (w), 1074 (w), 1030 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, m/z) ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{H}^+$: 539.2482, gef.: 539.2465.

10.8 Ringöffnende Isomerisierung von Alkinylcyclopropylacetaten

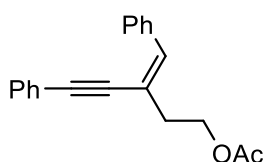
Phenyl-(1-(phenylethynyl)cyclopropyl)methylacetat 452



Analog zu **AAV-6** wurde **366** (0.45 g, 1.82 mmol) in CH₂Cl₂ (9 mL) gelöst, mit DMAP (11.1 mg, 0.09 mmol), Ac₂O (0.26 mL, 2.73 mmol) und NEt₃ (0.38 mL, 2.73 mmol) versetzt und **452** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) isoliert.

Ausbeute: 0.43 g (1.48 mmol, 82%) als gelbliches Öl. **R_f-Wert** 0.44 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.48 – 7.50 (m, 2H), 7.29 – 7.39 (m, 5H), 7.24 – 7.25 (m, 3H), 5.42 (s, 1H), 2.15 (s, 3H), 1.12 – 1.20 (m, 2H), 1.01 – 1.10 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 170.4, 138.7, 131.7, 128.3, 128.3, 128.2, 127.8, 127.2, 123.7, 91.5, 79.3, 79.2, 21.4, 18.4, 15.3, 14.3 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3081 (w), 3062 (w), 3032 (w), 2937 (w), 1737 (s), 1597 (w), 1492 (w), 1442 (w), 1371 (w), 1232 (s), 1034 (w), 1021 (m) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₂₀H₁₈O₂⁺: 290.1307, gef.: 290.1306.

(E)-3-Benzyliden-5-phenylpent-4-in-1-ylacetat 453



Analog zu **AAV-7** wurde **452** (58.1 mg, 0.20 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst, mit [Fe(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] **27** (14.5 mg, 0.02 mmol) versetzt und **453** nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Petrolether/EtOAc – 20/1 → 10/1) isoliert.

Ausbeute: 24.5 mg (0.084 mmol, 42%) als farbloses Öl. **R_f-Wert** 0.34 (Petrolether/EtOAc – 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.86 – 7.88 (m, 2H), 7.47 – 7.49 (m, 2H), 7.33 – 7.38 (m, 5H), 7.25 – 7.30 (m, 1H), 6.65 (s, 1H), 4.40 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.72 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.05 (s, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ 171.2, 136.6, 136.5, 131.7, 128.7, 128.6, 128.6, 128.4, 128.2, 123.4, 117.8, 96.4, 88.8, 63.1, 38.4, 21.1 ppm. **IR** (ATR, in CDCl₃) ν 3081 (w), 3060 (w), 3024 (w), 2959 (w), 2899 (w), 1737 (s), 1596 (w), 1490 (w), 1443 (w), 1380 (w), 1363 (w), 1235 (s), 1069 (w), 1036 (m) cm⁻¹. **HRMS** (EI, m/z) ber. für C₂₀H₁₈O₂⁺: 290.1307, gef.: 290.1308.

11 Röntgenstrukturen

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse sowie die Rohdaten können bei *Prof. Dr. Bernd Plietker* am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart unter Angabe der entsprechenden Identifikationsnummer angefordert werden.

11.1 Röntgenstruktur von 34

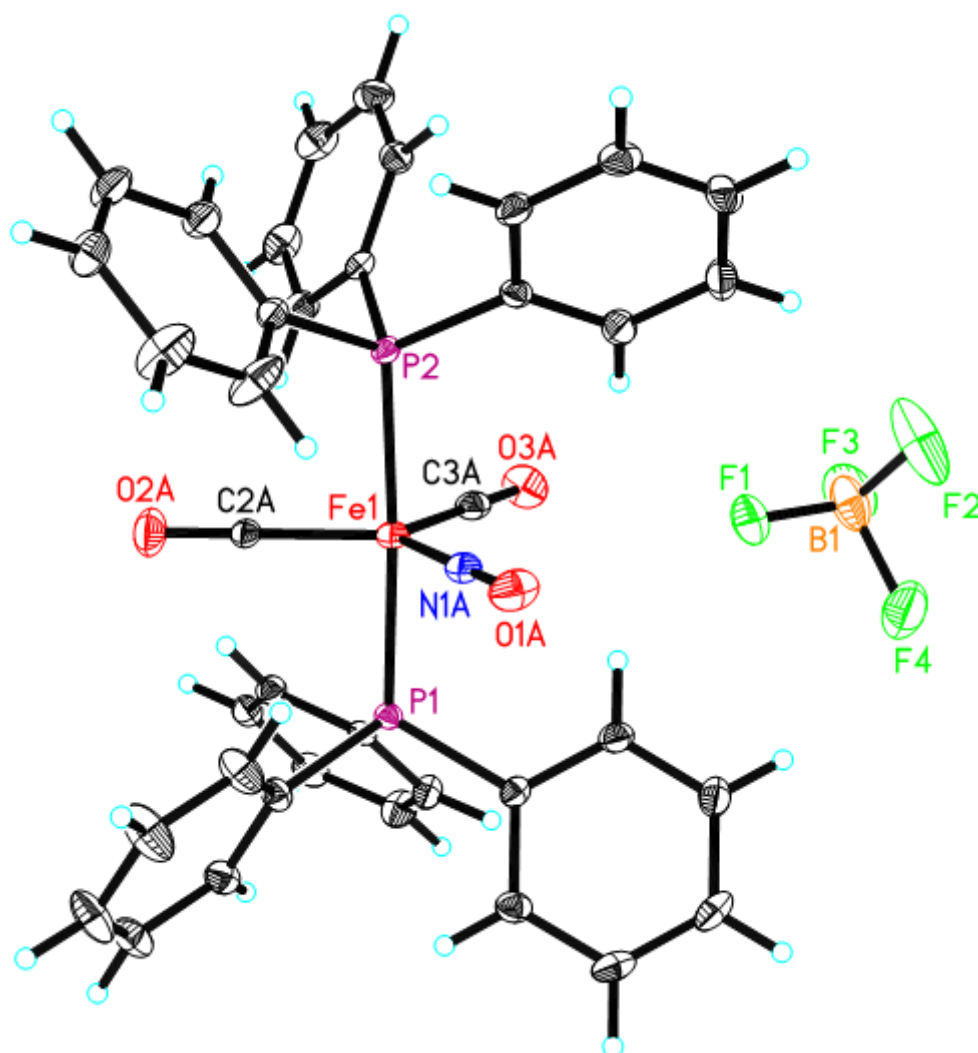


Abbildung 20: Röntgenstruktur von 34.

Tabelle 30: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 34.

Identifikationsnummer	s2093lm
Empirische Formel	$C_{39}H_{32}BCl_2F_4FeNO_3P_2$
Formelgewicht	838.16
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å

Experimenteller Teil

Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/n
Gitterkonstanten	a = 16.7984(8) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 13.6152(7) Å, $\beta = 103.928(3)^\circ$ c = 16.9579(9) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3764.5(3) Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.479 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.687 mm ⁻¹
F (000)	1712
Kristallgröße	0.29 · 0.29 · 0.17 mm
θ -Bereich für Datensammlung	1.53° bis 28.32°
Bereich für Indizes	$-22 \leq h \leq 22$, $-18 \leq k \leq 18$, $-22 \leq l \leq 22$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	43691 / 9338 [R(int) = 0.0530]
Vollständigkeit für $\theta = 28.32$	99.6%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7457 und 0.7072
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	9338 / 20 / 514
Anpassungsgüte an F ²	1.046
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0912
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0713, wR2 = 0.0988
Extinktionskoeffizient	0.029(3)
Restelektronendichte	0.650 und -0.599 e·Å ⁻³

11.2 Röntgenstruktur von 35

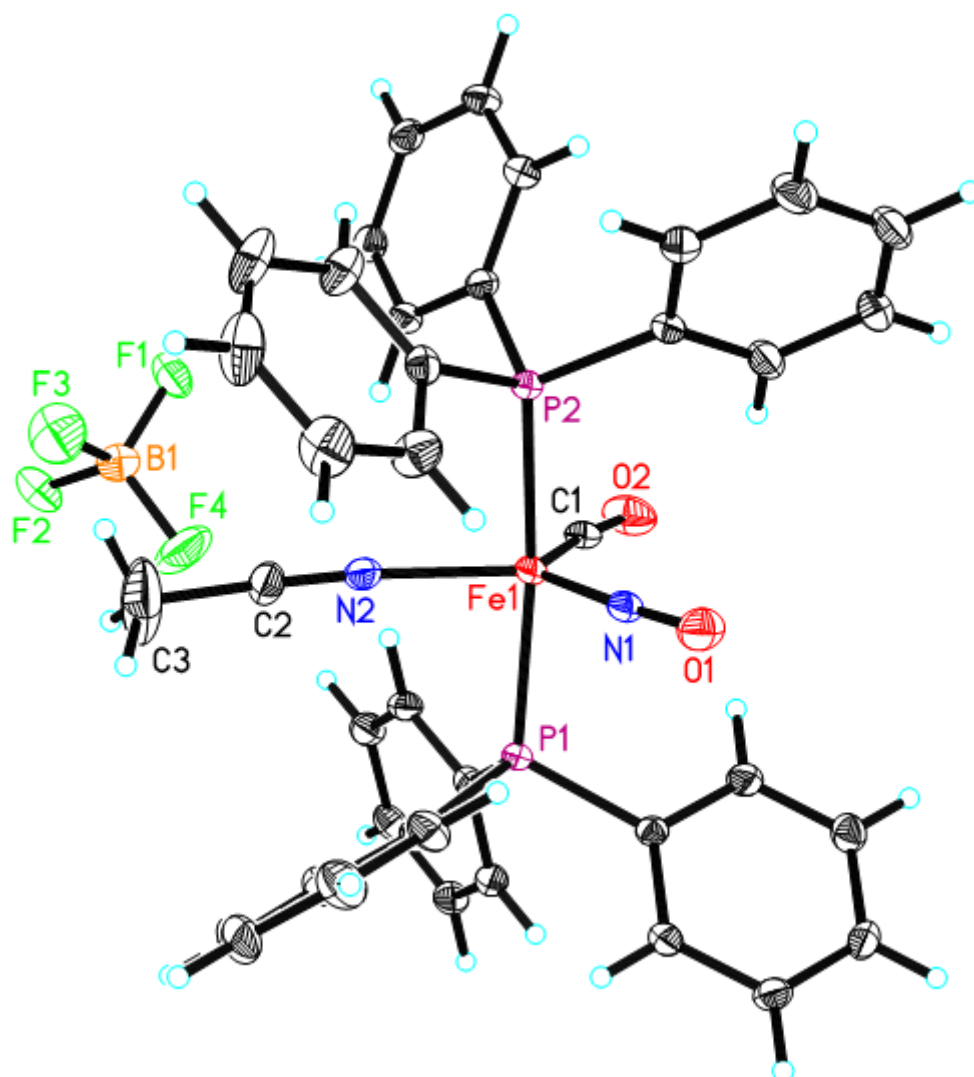


Abbildung 21: Röntgenstruktur von 35.

Tabelle 31: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 35.

Identifikationsnummer	s2129lm
Empirische Formel	$C_{40}H_{34}BCl_3F_4FeN_2O_2P_2$
Formelgewicht	885.64
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P-1$
Gitterkonstanten	$a = 12.2695(7)$ Å, $\alpha = 78.636(3)^\circ$ $b = 12.9467(7)$ Å, $\beta = 69.027(3)^\circ$ $c = 14.1404(8)$ Å, $\gamma = 83.561(3)^\circ$
Volumen	$2054.1(2)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.432 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.695 mm ⁻¹
F (000)	904
Kristallgröße	$0.25 \cdot 0.20 \cdot 0.14$ mm

θ -Bereich für Datensammlung	1.56° bis 30.56°
Bereich für Indizes	$-17 \leq h \leq 17$, $-18 \leq k \leq 18$, $-20 \leq l \leq 20$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	50690 / 12473 [R(int) = 0.0487]
Vollständigkeit für $\theta = 30.56$	98.9%
Korrektur der Absorption	numerisch
Max. und min. Transmission	0.8894 und 0.8459
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	12473 / 14 / 516
Anpassungsgüte an F ²	1.048
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0456, wR2 = 0.0947
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0846, wR2 = 0.1038
Restelektronendichte	0.582 und -0.670 e.Å ⁻³

11.3 Röntgenstruktur von 36

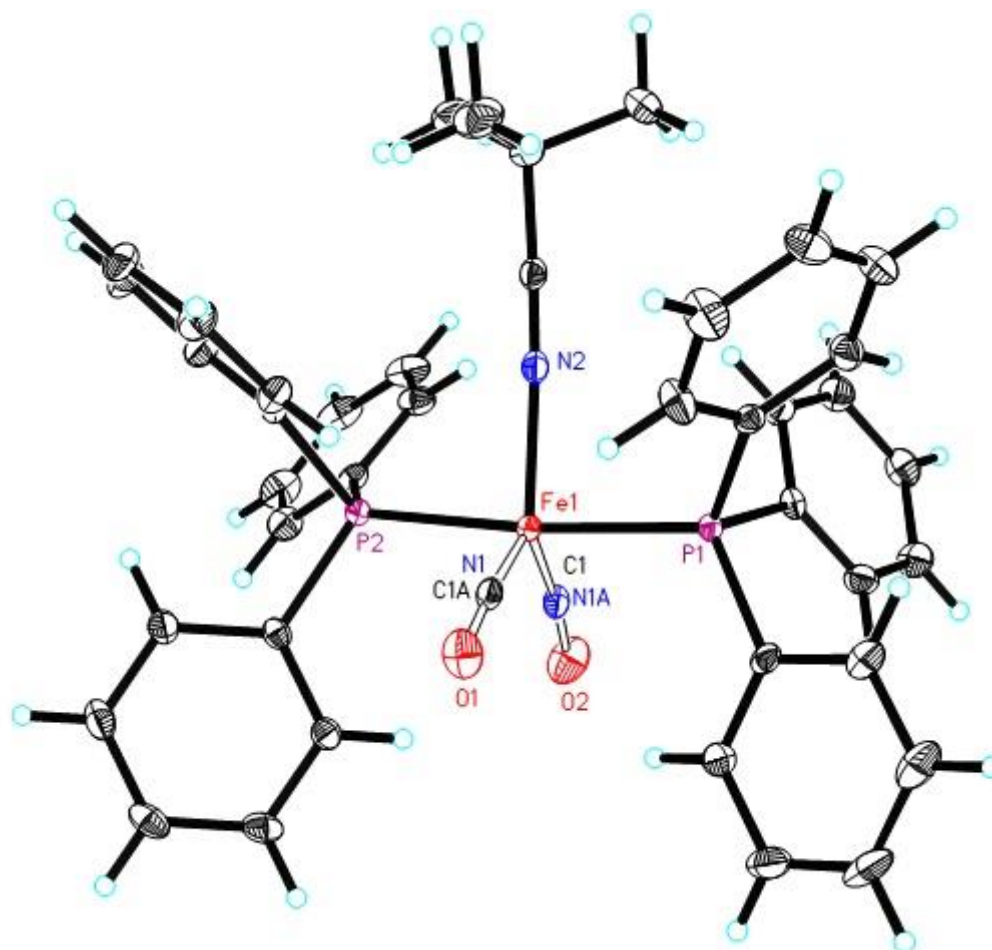


Abbildung 22: Röntgenstruktur von 36.

Tabelle 32: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 36.

Identifikationsnummer	s2133lm
Empirische Formel	C ₄₄ H ₄₁ BCl ₆ F ₄ FeN ₂ O ₂ P ₂
Formelgewicht	1047.09

Experimenteller Teil

Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/c
Gitterkonstanten	$a = 13.2284(7)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.9479(6)$ Å, $\beta = 100.911(3)^\circ$ $c = 24.5121(13)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4759.3(4)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.461 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.775 mm ⁻¹
F (000)	2136
Kristallgröße	$0.97 \cdot 0.58 \cdot 0.42$ mm
θ -Bereich für Datensammlung	1.69° bis 27.00°
Bereich für Indizes	$-16 \leq h \leq 16$, $-19 \leq k \leq 19$, $-31 \leq l \leq 28$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	46095 / 10195 [R(int) = 0.0262]
Vollständigkeit für $\theta = 27.00$	98.1%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7465 und 0.6513
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	10195 / 28 / 581
Anpassungsgüte an F ²	1.044
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0450, wR2 = 0.1041
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0555, wR2 = 0.1090
Restelektronendichte	1.095 und -1.010 e.Å ⁻³

11.4 Röntgenstruktur von 44

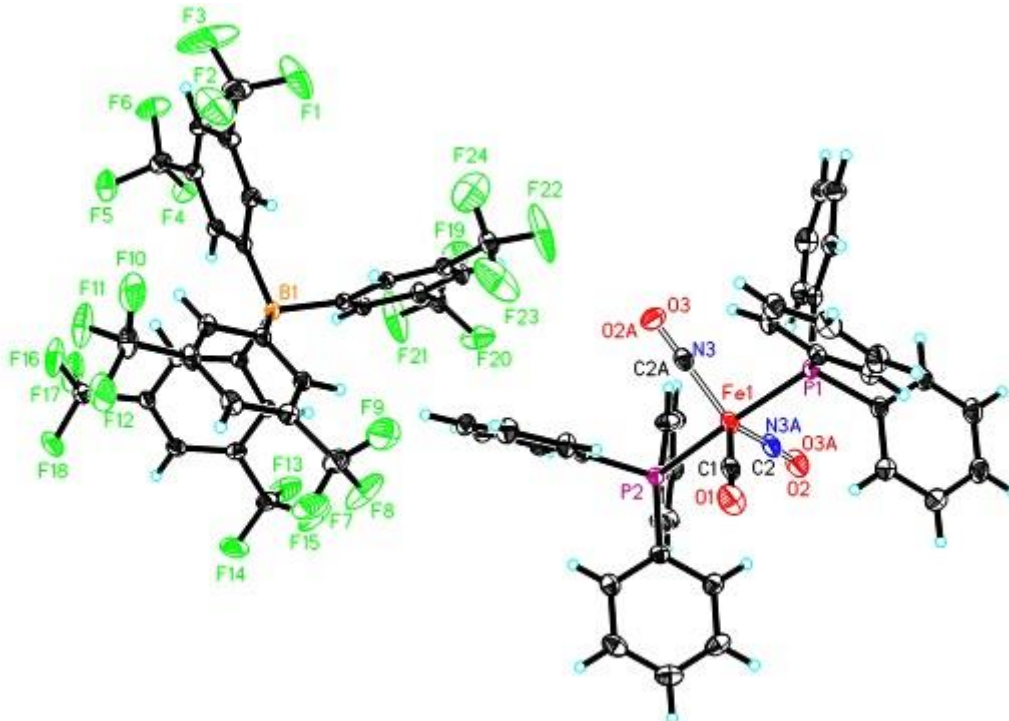


Abbildung 23: Röntgenstruktur von 44.

Tabelle 33: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **44**.

Identifikationsnummer	s2184lm
Empirische Formel	$C_7H_5BF_2FeNO_3P_2$
Formelgewicht	1601.79
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1
Gitterkonstanten	a = 12.9159(9) Å, $\alpha = 100.289(3)^\circ$ b = 14.0037(9) Å, $\beta = 102.589(4)^\circ$ c = 20.6031(14) Å, $\gamma = 92.192(3)^\circ$
Volumen	3566.8(4) Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.491 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.368 mm ⁻¹
F (000)	1624
Kristallgröße	0.59 · 0.46 · 0.38 mm
θ -Bereich für Datensammlung	1.62° bis 30.58°
Bereich für Indizes	-18 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 19, -29 ≤ l ≤ 29
Gesammelte/unabhängige Reflexe	93107 / 21625 [R(int) = 0.0420]
Vollständigkeit für $\theta = 30.58$	98.6%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7388 und 0.6923
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	21625 / 18 / 967
Anpassungsgüte an F ²	1.003
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0562, wR2 = 0.1405
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0888, wR2 = 0.1544
Restelektronendichte	1.481 und -0.927 e.Å ⁻³

11.5 Röntgenstruktur von 59

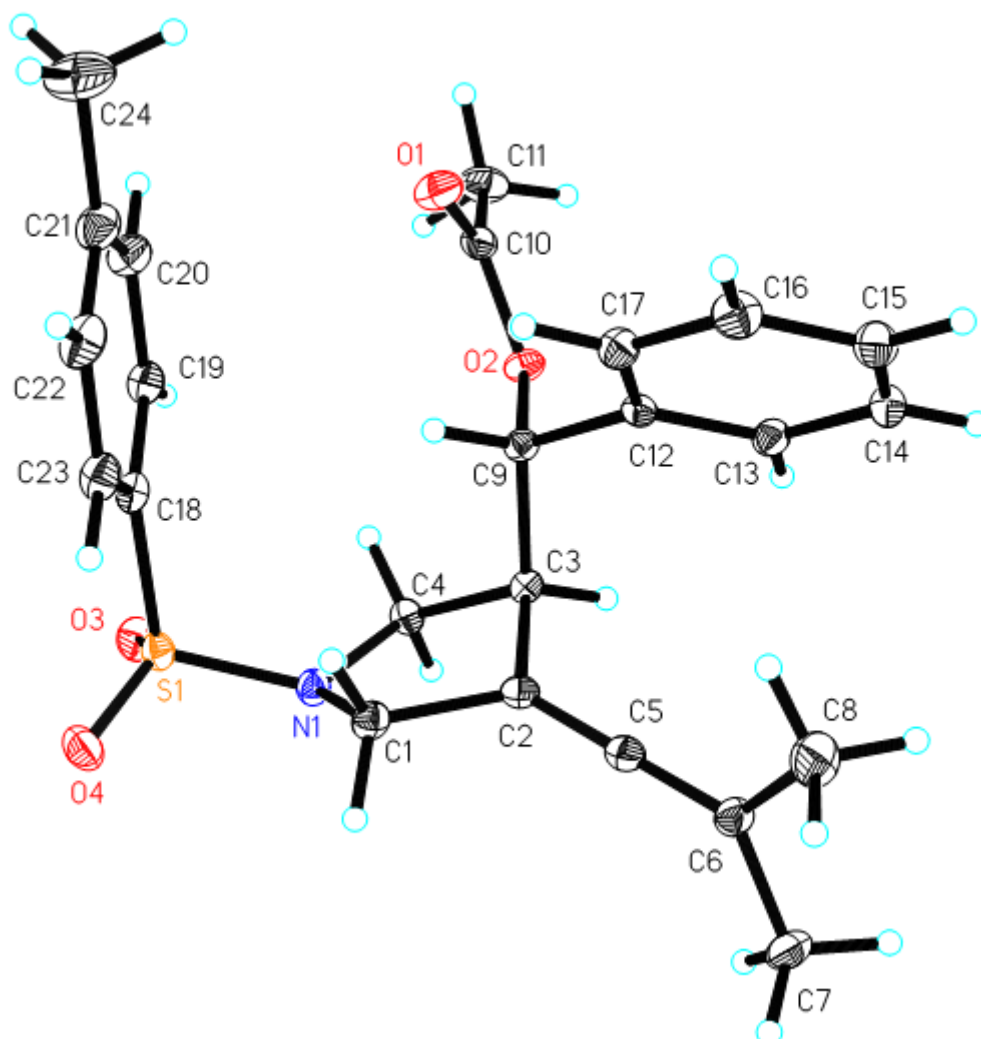


Abbildung 24: Röntgenstruktur von 59.

Tabelle 34: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 59.

Identifikationsnummer	s20921m
Empirische Formel	$C_{24}H_{27}NO_4S$
Formelgewicht	425.53
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1
Gitterkonstanten	$a = 8.6854(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 110.734(3)^\circ$ $b = 11.1584(6) \text{ \AA}$, $\beta = 96.486(4)^\circ$ $c = 12.3533(7) \text{ \AA}$, $\gamma = 95.657(4)^\circ$
Volumen	$1100.08(11) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	2, 1.285 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.177 mm ⁻¹
F (000)	452
Kristallgröße	0.42 · 0.22 · 0.16 mm
θ -Bereich für Datensammlung	1.79° bis 30.62°

Bereich für Indizes	$-12 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -17 \leq l \leq 17$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	24518 / 6718 [R(int) = 0.0389]
Vollständigkeit für $\theta = 30.62$	99.1%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7461 und 0.7090
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Einschränkung/Parameter	6718 / 0 / 275
Anpassungsgüte an F^2	1.040
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0997
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0605, wR2 = 0.1075
Restelektronendichte	0.413 und $-0.396 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

11.6 Röntgenstruktur von 65

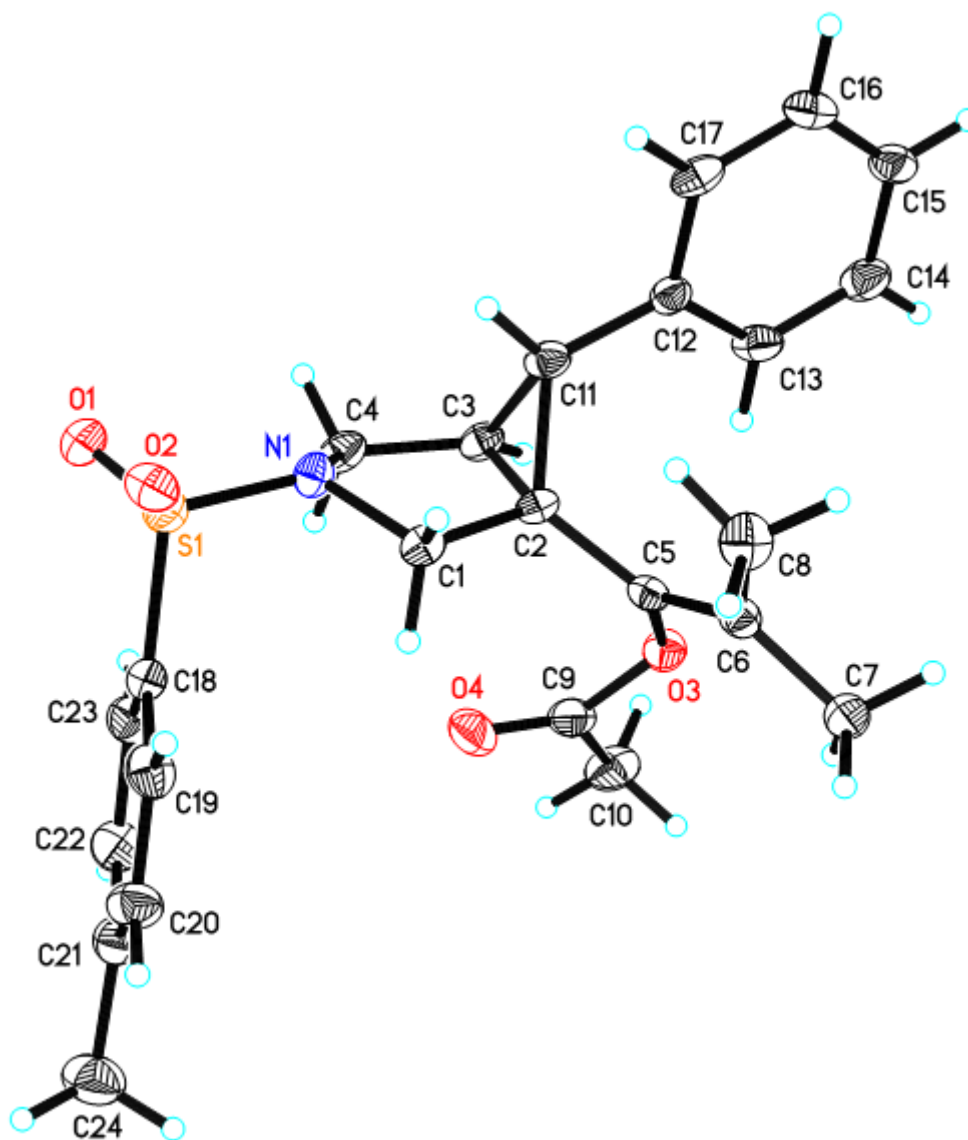


Abbildung 25: Röntgenstruktur von 65.

Tabelle 35: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **65**.

Identifikationsnummer	s2214lm
Empirische Formel	C ₂₄ H ₂₇ NO ₄ S
Formelgewicht	425.53
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/c
Gitterkonstanten	a = 17.707(3) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 6.5892(11) Å, $\beta = 97.186(5)^\circ$ c = 19.137(3) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2215.3(6) Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.276 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.176 mm ⁻¹
F (000)	904
Kristallgröße	0.11 · 0.08 · 0.04 mm
θ -Bereich für Datensammlung	2.15° bis 25.06°
Bereich für Indizes	-20 ≤ h ≤ 21, -7 ≤ k ≤ 6, -22 ≤ l ≤ 16
Gesammelte/unabhängige Reflexe	15739 / 3904 [R(int) = 0.1135]
Vollständigkeit für $\theta = 25.06$	99.4%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7451 und 0.6532
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	3904 / 0 / 276
Anpassungsgüte an F ²	1.026
Abschließende R Indizes [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0543, wR2 = 0.0714
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1513, wR2 = 0.0814
Extinktionskoeffizient	0.0015(3)
Restelektronendichte	0.333 und -0.302 e.Å ⁻³

11.7 Röntgenstruktur von **58**

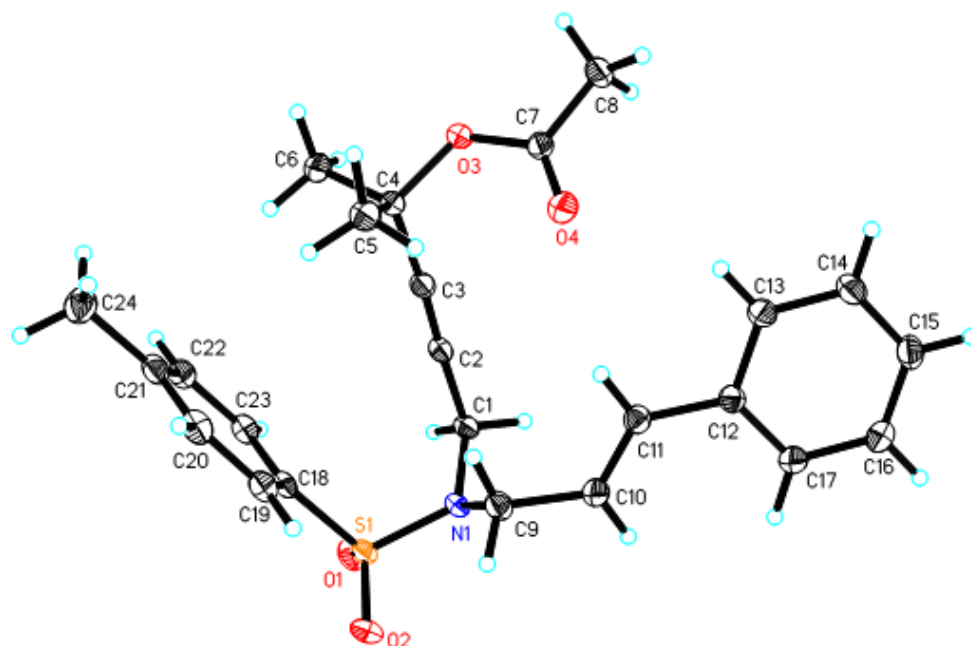


Abbildung 26: Röntgenstruktur von **58**.

Tabelle 36: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **58**.

Identifikationsnummer	s20831m
Empirische Formel	C ₂₄ H ₂₇ NO ₄ S
Formelgewicht	425.53
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1
Gitterkonstanten	a = 9.6608(6) Å, α = 110.984(3)° b = 10.9529(7) Å, β = 95.271(3)° c = 12.1236(7) Å, γ = 108.002(2)°
Volumen	1109.10(12) Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.274 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.176 mm ⁻¹
F (000)	452
Kristallgröße	0.59 · 0.37 · 0.14 mm
θ -Bereich für Datensammlung	1.85° bis 30.60°
Bereich für Indizes	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 17
Gesammelte/unabhängige Reflexe	29925 / 6751 [R(int) = 0.0297]
Vollständigkeit für $\theta = 30.60$	98.9%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7461 und 0.7252
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	6751 / 0 / 276
Anpassungsgüte an F ²	1.046
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.1036
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0428, wR2 = 0.1073
Extinktionskoeffizient	0.029(3)
Restelektronendichte	0.381 und -0.392 e.Å ⁻³

11.8 Röntgenstruktur von 156

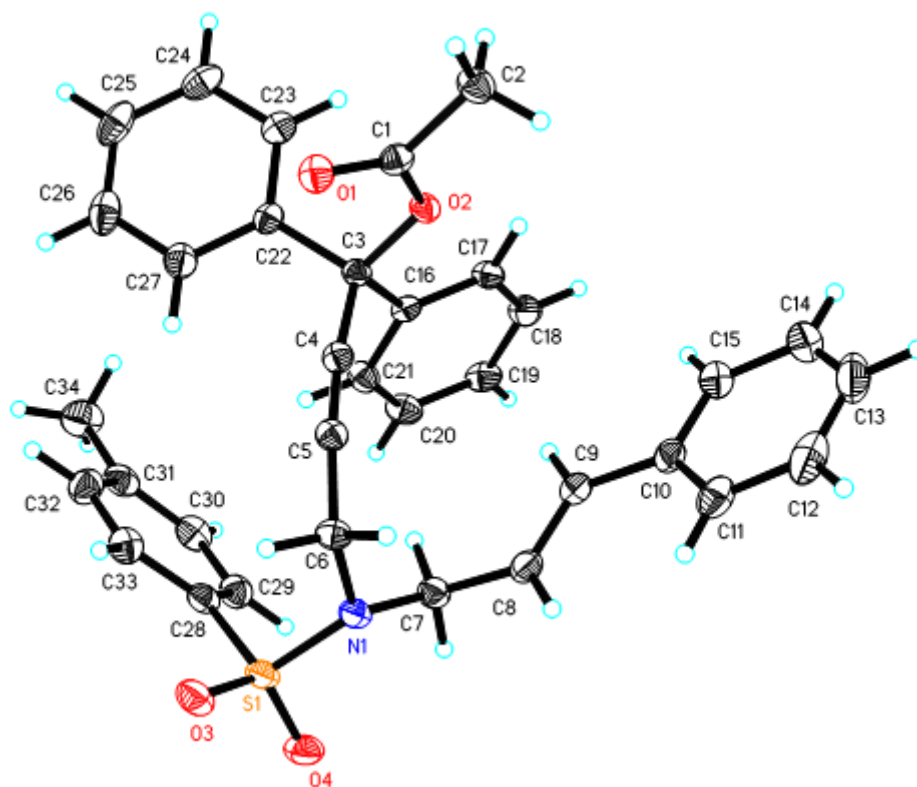


Abbildung 27: Röntgenstruktur von 156.

Tabelle 37: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 156.

Identifikationsnummer	s2127lm
Empirische Formel	$C_{34}H_{31}NO_4S$
Formelgewicht	549.66
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P-1$
Gitterkonstanten	$a = 10.4122(7)$ Å, $\alpha = 112.624(2)^\circ$ $b = 10.7055(6)$ Å, $\beta = 100.031(3)^\circ$ $c = 13.7653(9)$ Å, $\gamma = 90.321(3)^\circ$
Volumen	$1390.21(15)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.313 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.157 mm ⁻¹
F (000)	580
Kristallgröße	$0.45 \cdot 0.41 \cdot 0.41$ mm
θ -Bereich für Datensammlung	1.63° bis 28.32°
Bereich für Indizes	$-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 14$, $-18 \leq l \leq 18$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	24754 / 6859 [R(int) = 0.0242]
Vollständigkeit für $\theta = 28.32$	99.2%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7457 und 0.7195
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	6859 / 0 / 364
Anpassungsgüte an F ²	1.055

Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]
 R Indizes (alle Daten)
 Extinktionskoeffizient
 Restelektronendichte

$R1 = 0.0367$, $wR2 = 0.1001$
 $R1 = 0.0426$, $wR2 = 0.1036$
 $0.0192(17)$
 0.363 und $-0.339 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

11.9 Röntgenstruktur von 187

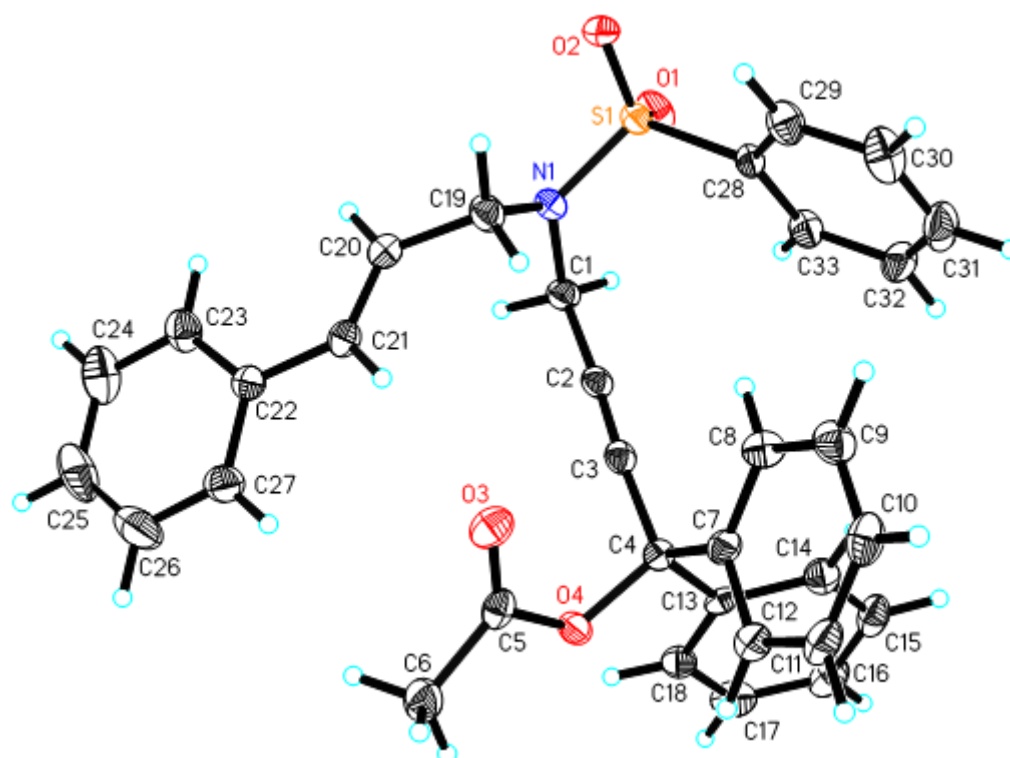


Abbildung 28: Röntgenstruktur von 187.

Tabelle 38: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 187.

Identifikationsnummer	s2336lm
Empirische Formel	$\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{S}$
Formelgewicht	535.63
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten	$a = 10.1013(8) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.6699(6) \text{ Å}$, $\beta = 97.072(4)^\circ$ $c = 18.0875(13) \text{ Å}$, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1390.69(18) \text{ Å}^3$
Z, berechnete Dichte	2, 1.279 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.155 mm^{-1}
F (000)	564
Kristallgröße	$0.23 \cdot 0.11 \cdot 0.07 \text{ mm}$
θ -Bereich für Datensammlung	2.03° bis 26.49°
Bereich für Indizes	$-12 \leq h \leq 12$, $-9 \leq k \leq 9$, $-22 \leq l \leq 22$

Gesammelte/unabhängige Reflexe	23210 / 5745 [R(int) = 0.0452]
Vollständigkeit für $\theta = 26.49$	99.8%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7400 und 0.7221
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	5745 / 1 / 353
Anpassungsgüte an F ²	1.033
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0679
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0577, wR2 = 0.0717
Absoluter Strukturparameter	-0.01(6)
Extinktionskoeffizient	0.0059(8)
Restelektronendichte	0.292 und -0.219 e.Å ⁻³

11.10 Röntgenstruktur von 194

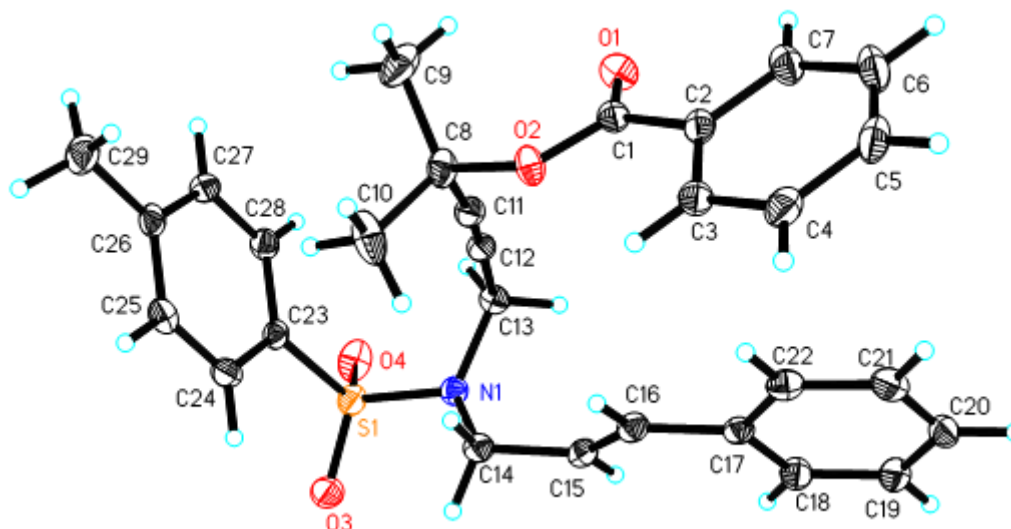


Abbildung 29: Röntgenstruktur von 194.

Tabelle 39: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 194.

Identifikationsnummer	s2138lm
Empirische Formel	C ₂₉ H ₂₉ NO ₄ S
Formelgewicht	487.59
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/n
Gitterkonstanten	a = 14.5884(8) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 9.4624(5) Å, $\beta = 109.831(2)^\circ$ c = 19.4017(12) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2519.4(2) Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.285 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.164 mm ⁻¹
F (000)	1032
Kristallgröße	0.39 · 0.23 · 0.16 mm
θ -Bereich für Datensammlung	2.14° bis 28.24°
Bereich für Indizes	-19 ≤ h ≤ 16, -12 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 25

Gesammelte/unabhängige Reflexe	25596 / 6221 [R(int) = 0.0285]
Vollständigkeit für $\theta = 28.42$	98.2%
Korrektur der Absorption	numerisch
Max. und min. Transmission	0.9939 und 0.9191
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	6221 / 0 / 319
Anpassungsgüte an F ²	1.041
Abschließende R Indizes [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0391, wR2 = 0.1029
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1082
Restelektronendichte	0.623 und -0.461 e.Å ⁻³

11.11 Röntgenstruktur von 244

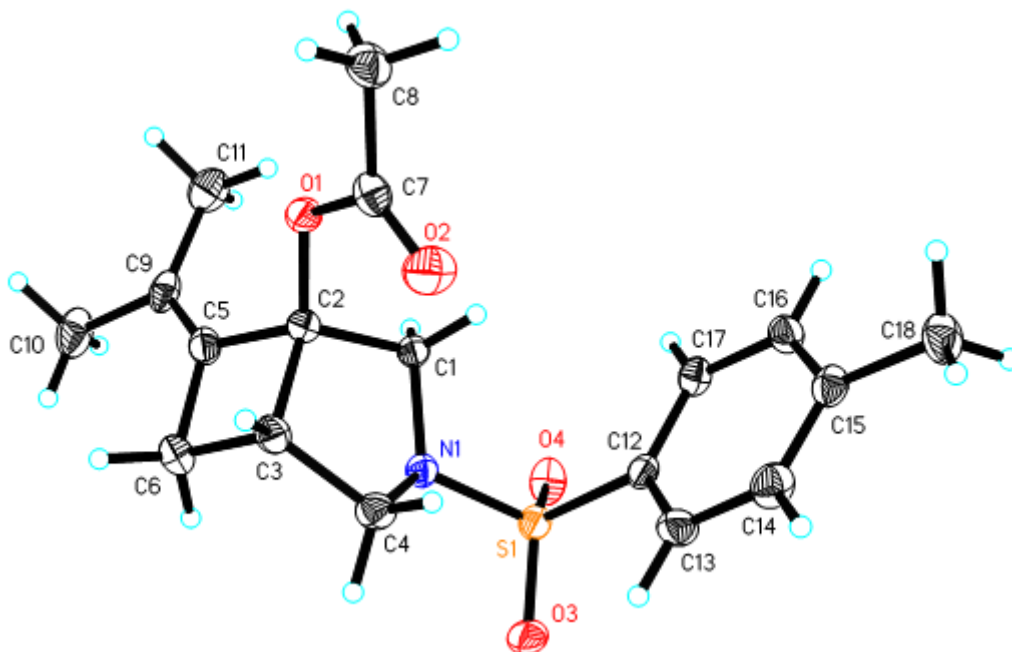


Abbildung 30: Röntgenstruktur von 244.

Tabelle 40: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 244.

Identifikationsnummer	s2498lm
Empirische Formel	C ₁₈ H ₂₃ NO ₄ S
Formelgewicht	349.43
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten	a = 9.8615(9) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 10.1635(8) Å, $\beta = 117.885(4)^\circ$ c = 10.0221(8) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	887.86(13) Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.307 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.203 mm ⁻¹
F (000)	372
Kristallgröße	0.35 · 0.21 · 0.05 mm
θ -Bereich für Datensammlung	2.34° bis 28.39°

Bereich für Indizes	$-13 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -13 \leq l \leq 13$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	17782 / 4433 [R(int) = 0.0221]
Vollständigkeit für $\theta = 28.39$	99.5%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7457 und 0.7258
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Einschränkung/Parameter	4433 / 1 / 221
Anpassungsgüte an F^2	1.019
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0731
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0750
Absoluter Strukturparameter	0.00(5)
Restelektronendichte	0.299 und $-0.221 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

11.12 Röntgenstruktur von (S)-160

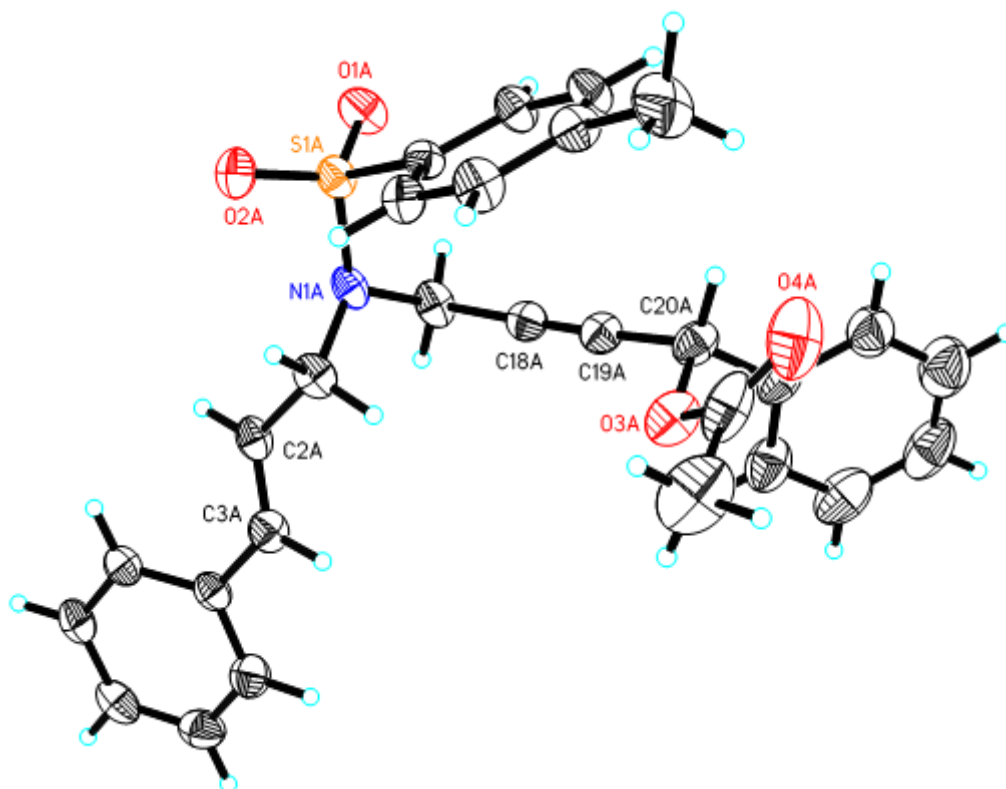


Abbildung 31: Röntgenstruktur von (S)-160.

Tabelle 41: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von (S)-160.

Identifikationsnummer	s2264lm
Empirische Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{S}$
Formelgewicht	473.57
Temperatur	140(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P 1
Gitterkonstanten	$a = 10.2219(6) \text{ Å}, \alpha = 79.827(3)^\circ$ $b = 10.8622(7) \text{ Å}, \beta = 72.650(3)^\circ$

Volumen	$c = 13.3118(7) \text{ \AA}$, $\gamma = 62.940(3)^\circ$
Z, berechnete Dichte	$1254.89(13) \text{ \AA}^3$
Absorptionskoeffizient	$2, 1.253 \text{ Mg/m}^3$
F (000)	0.163 mm^{-1}
Kristallgröße	500
θ -Bereich für Datensammlung	$0.37 \cdot 0.27 \cdot 0.20 \text{ mm}$
Bereich für Indizes	$1.60^\circ \text{ bis } 26.49^\circ$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 16$
Vollständigkeit für $\theta = 26.49$	$40998 / 10224$ [R(int) = 0.0317]
Korrektur der Absorption	99.0%
Max. und min. Transmission	Semi-empirical from equivalents
Verfeinerungsmethode	0.7400 und 0.7198
Daten/Einschränkung/Parameter	Full-matrix least-squares on F^2
Anpassungsgüte an F^2	$10224 / 229 / 727$
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	1.038
R Indizes (alle Daten)	$R1 = 0.0352, wR2 = 0.0778$
Absoluter Strukturparameter	$R1 = 0.0485, wR2 = 0.0818$
Restelektronendichte	$-0.01(4)$
	$0.284 \text{ und } -0.310 \text{ e.\AA}^{-3}$

11.13 Röntgenstruktur von 299

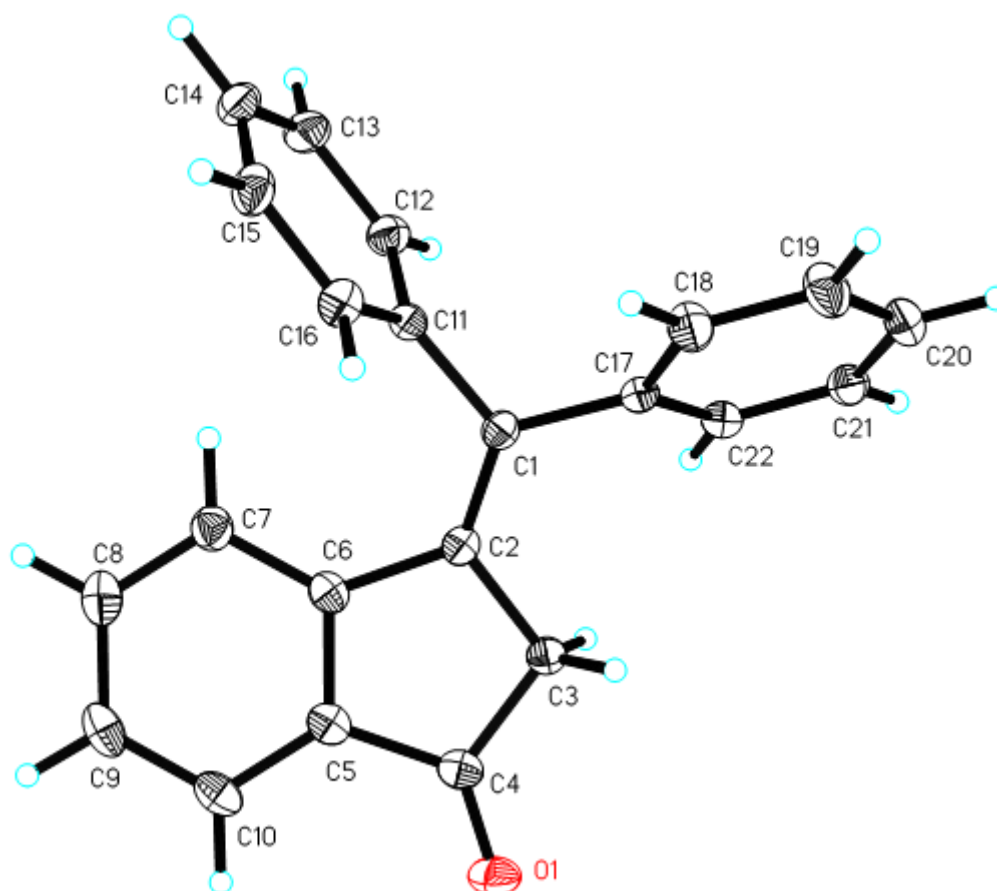


Abbildung 32: Röntgenstruktur von 299.

Tabelle 42: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **299**.

Identifikationsnummer	s2289lm
Empirische Formel	C ₂₂ H ₁₆ O
Formelgewicht	296.35
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1
Gitterkonstanten	a = 8.7527(6) Å, α = 85.720(4)° b = 9.4192(7) Å, β = 82.149(3)° c = 9.8440(7) Å, γ = 73.077(3)°
Volumen	768.63(10) Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.280 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.077 mm ⁻¹
F (000)	312
Kristallgröße	0.57 · 0.45 · 0.32 mm
θ-Bereich für Datensammlung	2.09° bis 28.31°
Bereich für Indizes	-10 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13
Gesammelte/unabhängige Reflexe	12960 / 3802 [R(int) = 0.0241]
Vollständigkeit für θ = 28.31	99.2%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7457 und 0.7230
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	3802 / 0 / 209
Anpassungsgüte an F ²	1.051
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0427, wR2 = 0.1143
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1189
Extinktionskoeffizient	0.056(6)
Restelektronendichte	0.339 und -0.234 e.Å ⁻³

11.14 Röntgenstruktur von 379

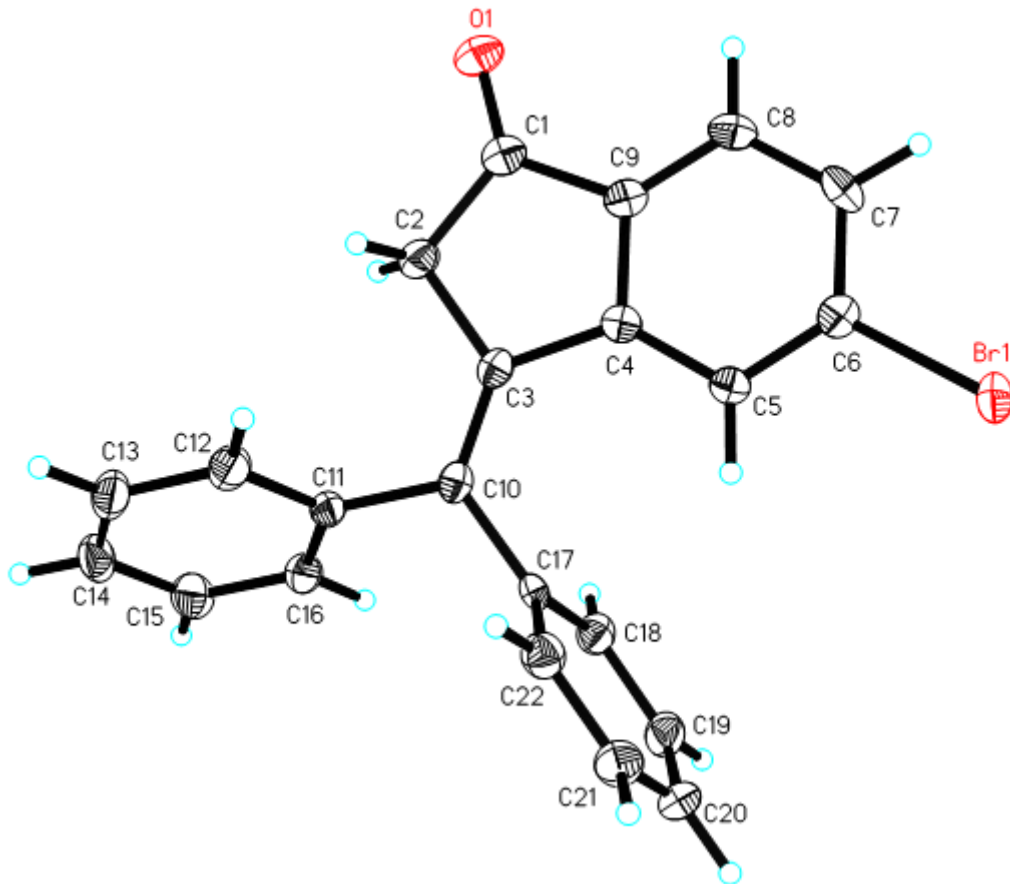


Abbildung 33: Röntgenstruktur von 379.

Tabelle 43: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 379.

Identifikationsnummer	s23351m
Empirische Formel	C ₂₂ H ₁₅ BrO
Formelgewicht	375.25
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten	a = 9.8096(6) Å, α = 90° b = 8.7014(5) Å, β = 101.289(3)° c = 10.0985(5) Å, γ = 90°
Volumen	845.30(8) Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.474 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.436 mm ⁻¹
F (000)	380
Kristallgröße	0.30 · 0.28 · 0.13 mm
θ-Bereich für Datensammlung	2.06° bis 30.54°
Bereich für Indizes	-14 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14
Gesammelte/unabhängige Reflexe	22939 / 5144 [R(int) = 0.0385]
Vollständigkeit für θ = 30.54	99.6%
Korrektur der Absorption	numerisch
Max. und min. Transmission	0.7463 und 0.5818
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²

Daten/Einschränkung/Parameter	5144 / 1 / 218
Anpassungsgüte an F^2	1.008
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0295$, $wR2 = 0.0455$
R Indizes (alle Daten)	$R1 = 0.0401$, $wR2 = 0.0470$
Absoluter Strukturparameter	0.045(5)
Extinktionskoeffizient	0.0025(5)
Restelektronendichte	0.532 und $-0.289 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

11.15 Röntgenstruktur von 385

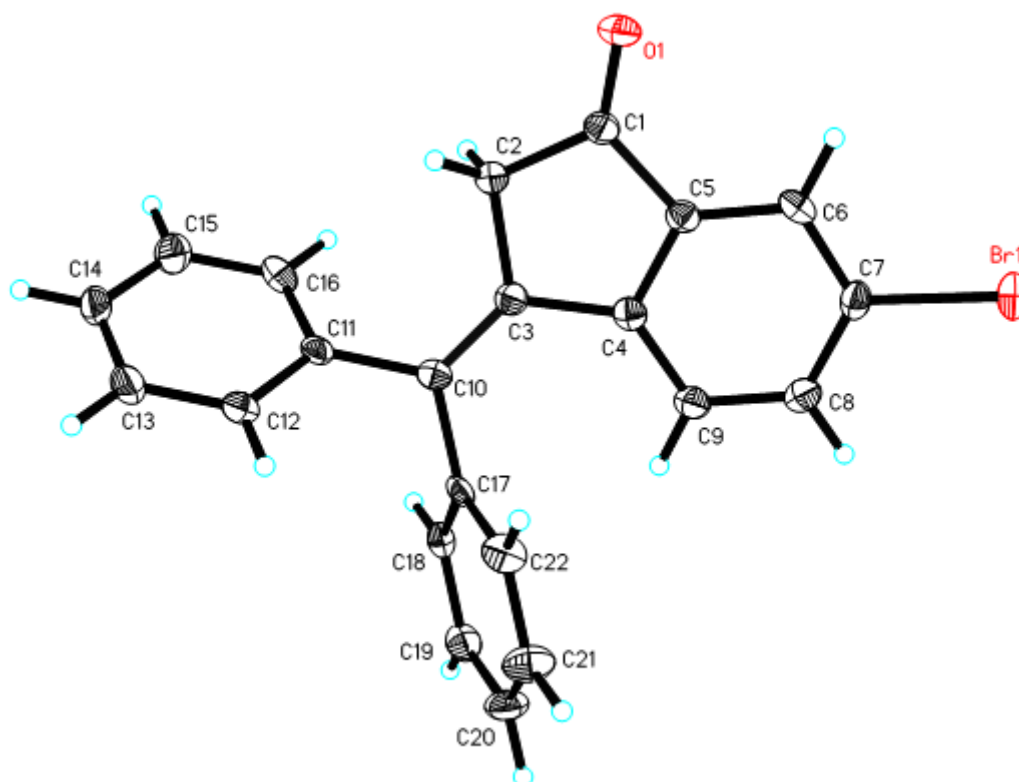


Abbildung 34: Röntgenstruktur von 385.

Tabelle 44: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 385.

Identifikationsnummer	s2346lm
Empirische Formel	$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BrO}$
Formelgewicht	375.25
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P-1$
Gitterkonstanten	$a = 7.9961(6) \text{ Å}$, $\alpha = 76.099(4)^\circ$ $b = 9.7300(7) \text{ Å}$, $\beta = 85.656(5)^\circ$ $c = 11.2358(9) \text{ Å}$, $\gamma = 80.620(4)^\circ$
Volumen	$836.61(11) \text{ Å}^3$
Z, berechnete Dichte	2, 1.490 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	2.461 mm^{-1}

F (000)	380
Kristallgröße	0.28 · 0.23 · 0.09 mm
θ -Bereich für Datensammlung	1.87° bis 26.49°
Bereich für Indizes	$-9 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 14$
Gesammelte/unabhängige Reflexe	12938 / 3426 [R(int) = 0.0409]
Vollständigkeit für $\theta = 26.49$	98.9%
Korrektur der Absorption	numerisch
Max. und min. Transmission	0.8577 und 0.6544
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	3426 / 0 / 217
Anpassungsgüte an F ²	1.020
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0644
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0511, wR2 = 0.0682
Absoluter Strukturparameter	-0.01(6)
Extinktionskoeffizient	0.0059(8)
Restelektronendichte	0.310 und -0.385 e.Å ⁻³

11.16 Röntgenstruktur von (Z)-444

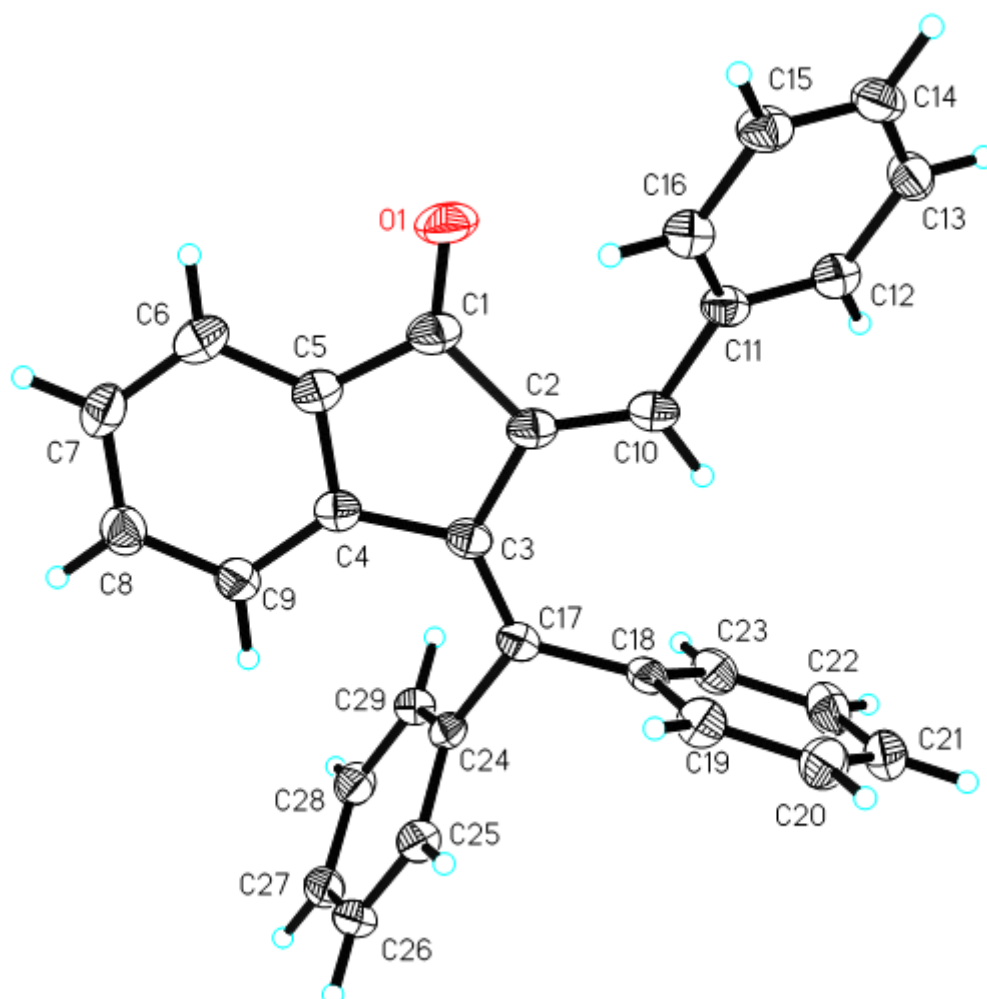


Abbildung 35: Röntgenstruktur von (Z)-444.

Tabelle 45: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von (Z)-444.

Identifikationsnummer	s24811c
Empirische Formel	C ₂₉ H ₂₀ O
Formelgewicht	384.45
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1
Gitterkonstanten	a = 10.0383(7) Å, $\alpha = 69.756(5)^\circ$ b = 10.3871(8) Å, $\beta = 78.726(5)^\circ$ c = 10.5185(8) Å, $\gamma = 84.303(4)^\circ$
Volumen	1008.55(13) Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.266 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.580 mm ⁻¹
F (000)	404
Kristallgröße	0.15 · 0.09 · 0.04 mm
θ -Bereich für Datensammlung	4.49° bis 65.59°
Bereich für Indizes	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 12, -10 ≤ l ≤ 12
Gesammelte/unabhängige Reflexe	13929 / 3403 [R(int) = 0.0551]
Vollständigkeit für $\theta = 65.59$	97.4%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7528 und 0.6851
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	3403 / 0 / 275
Anpassungsgüte an F ²	1.041
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0921
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0571, wR2 = 0.0991
Restelektronendichte	0.199 und -0.175 e.Å ⁻³

11.17 Röntgenstruktur von 446

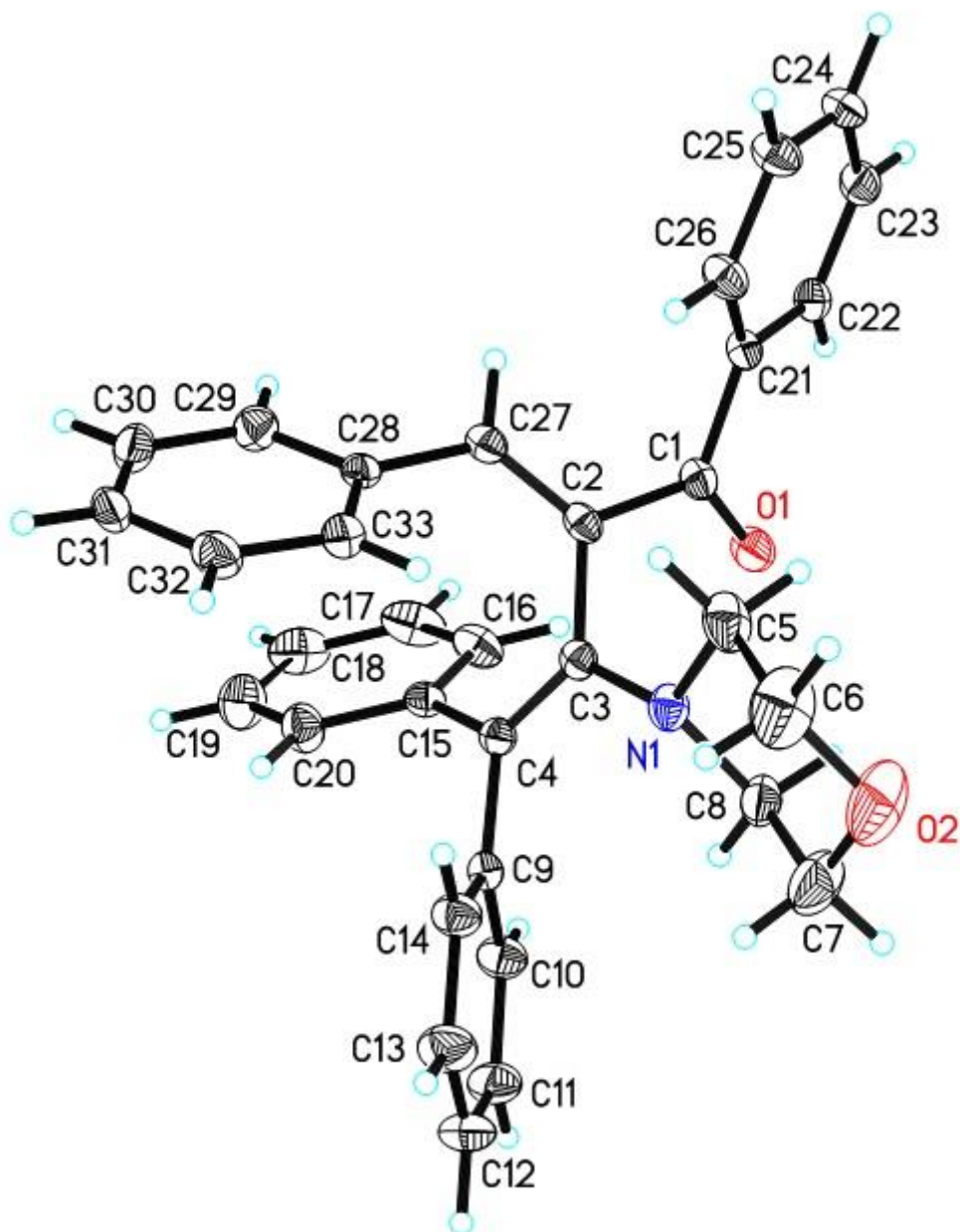


Abbildung 36: Röntgenstruktur von 446.

Tabelle 46: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 446.

Identifikationsnummer	s2483lm
Empirische Formel	$C_{33}H_{29}NO_2$
Formelgewicht	471.57
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/c
Gitterkonstanten	$a = 9.3122(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.3853(6)$ Å, $\beta = 98.381(3)^\circ$ $c = 26.4901(16)$ Å, $\gamma = 90^\circ$

Experimenteller Teil

Volumen	2534.5(3) Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.236 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.076 mm ⁻¹
F (000)	1000
Kristallgröße	0.33 · 0.24 · 0.17 mm
θ -Bereich für Datensammlung	2.11° bis 27.44°
Bereich für Indizes	-10 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -35 ≤ l ≤ 33
Gesammelte/unabhängige Reflexe	28152 / 6304 [R(int) = 0.0294]
Vollständigkeit für $\theta = 28.44$	98.5%
Korrektur der Absorption	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7457 und 0.7056
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	6304 / 0 / 329
Anpassungsgüte an F ²	1.010
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0478, wR2 = 0.1103
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0704, wR2 = 0.1187
Restelektronendichte	0.294 und -0.275 e·Å ⁻³

12 Literaturverzeichnis

- [1] A. Marinetti, H. Jullien, A. Voituriez, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4884.
- [2] G. Brahmachari, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 64676.
- [3] I. D. G. Watson, F. D. Toste, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2899.
- [4] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green chemistry. Theory and practice*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2000**.
- [5] B. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471.
- [6] C. Aubert, O. Buisine, M. Malacria, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 813.
- [7] E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326.
- [8] Y.-C. Lee, K. Kumar, *Isr. J. Chem.* **2018**, *446*, 395.
- [9] V. Michelet, P. Y. Toullec, J.-P. Genêt, *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 4268.
- [10] L. Zhang, J. Sun, S. A. Kozmin, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2271.
- [11] I. J. S. Fairlamb, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1066.
- [12] a) Y. Hu, M. Bai, Y. Yang, Q. Zhou, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 2256; b) C. I. Stathakis, P. L. Gkizis, A. L. Zografos, *Nat. Prod. Rep.* **2016**, *33*, 1093.
- [13] a) W. Oppolzer, E. Pfenninger, K. Keller, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1807; b) W. Oppolzer, K. K. Mahalanabis, K. Bättig, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2388; c) W. Oppolzer, V. Snieckus, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 506; d) W. Oppolzer, H. Andres, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2282; e) W. Oppolzer, K. Bättig, T. Hudlicky, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1493; f) W. Oppolzer, C. Robbiani, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2010; g) W. Oppolzer, C. Robbiani, K. Bättig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2015; h) W. Oppolzer, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 478; i) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 840.
- [14] B. M. Trost, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1781.
- [15] N. A. Butt, W. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7929.
- [16] G. C. Lloyd-Jones, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 215.
- [17] N. Chatani, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6049.

- [18] a) B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9728; b) B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 714.
- [19] a) B. M. Trost, F. D. Toste, A. B. Pinkerton, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2067; b) B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd, *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 6630.
- [20] B. M. Trost, M. K. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1850.
- [21] R. Grigg, P. Stevenson, T. Worakun, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4967.
- [22] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1711.
- [23] P. A. Wender, H. Takahashi, B. Witulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4720.
- [24] A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 2285.
- [25] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 2402.
- [26] V. Mamane, T. Gress, H. Krause, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8654.
- [27] M. R. Luzung, J. P. Markham, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10858.
- [28] C.-Y. Wu, T. Horibe, C. B. Jacobsen, F. D. Toste, *Nature* **2015**, *517*, 449.
- [29] D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395.
- [30] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, S. López, E. Jiménez-Núñez, C. Nevado, E. Herrero-Gómez, M. Raducan, A. M. Echavarren, *Chemistry* **2006**, *12*, 1677.
- [31] P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564.
- [32] A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4369.
- [33] R. Dorel, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028.
- [34] S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 3317.
- [35] M. S. Holzwarth, B. Plietker, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1650.
- [36] J. Teske, B. Plietker, *Isr. J. Chem.* **2017**, *57*, 1082.
- [37] J. M. Takacs, L. G. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2200.
- [38] L. F. Tietze, U. Beifuß, *Synthesis* **1988**, *1988*, 359.
- [39] A. J. Pearson, R. A. Dubbert, *Organometallics* **1994**, *13*, 1656.

- [40] A. Fürstner, R. Martin, K. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12236.
- [41] K. Jonas, P. Klusmann, R. Goddard, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*.
- [42] A. Fürstner, K. Majima, R. Martín, H. Krause, E. Kattnig, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1992.
- [43] M. E. Jung, G. Piizzi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1735.
- [44] S. Yamazaki, K. Yamada, K. Yamamoto, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 257.
- [45] J. Teske, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2014**.
- [46] J. L. A. Roustan, A. Forgues, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, C13-C16.
- [47] J. L. A. Roustan, J. Y. Merour, A. Forgues, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, C23-C26.
- [48] T.-L. Ho, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 1.
- [49] J. E. M. N. Klein, G. Knizia, B. Miehlich, J. Kästner, B. Plietker, *Chemistry* **2014**, *20*, 7254.
- [50] N. A. Sanina, S. M. Aldoshin, *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *60*, 1223.
- [51] Y. Yu, J. M. Smith, C. J. Flaschenriem, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5742.
- [52] M. Cygler, F. R. Ahmed, A. Forgues, J. L. A. Roustan, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1026.
- [53] J. J. Brunet, F. B. Kindela, D. Neibecker, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 209.
- [54] G. M. Lang, D. Skaper, T. Shima, M. Otto, L. Wang, J. A. Gladysz, *Aust. J. Chem.* **2015**, *68*, 1342.
- [55] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *BCSJ* **1984**, *57*, 2600.
- [56] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 2066.
- [57] N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, *24*, 3579.
- [58] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
- [59] H.-J. Knölker, E. Baum, H. Goesmann, R. Klauss, *Angew. Chem.* **1999**, *38*, 2064.
- [60] H.-J. Knölker, A. Braier, D. J. Bröcher, S. Cämmerer, W. Fröhner, P. Gonser, H. Hermann, D. Herzberg, K. R. Reddy, G. Rohde, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1075.
- [61] C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5816.

- [62] I. Bauer, H.-J. Knölker, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170.
- [63] T. N. Plank, J. L. Drake, D. K. Kim, T. W. Funk, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 597.
- [64] S. Moulin, H. Dentel, A. Pagnoux-Ozherelyeva, S. Gaillard, A. Poater, L. Cavallo, J.-F. Lohier, J.-L. Renaud, *Chemistry* **2013**, *19*, 17881.
- [65] J. Blanco-Urgoiti, L. Añorbe, L. Pérez-Serrano, G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 32.
- [66] W. J. Seitz, A. K. Saha, M. M. Hossain, *Organometallics* **1993**, *12*, 2604.
- [67] D. Bézier, G. T. Venkanna, L. C. M. Castro, J. Zheng, T. Roisnel, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1879.
- [68] H. Jaafar, H. Li, L. C. Misal Castro, J. Zheng, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3546.
- [69] J. Picione, S. J. Mahmood, A. Gill, M. Hilliard, M.M. Hossain, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2681.
- [70] P. V. Bonnesen, C. L. Puckett, R. V. Honeychuck, W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6070.
- [71] C. Diaz, N. Cabezas, F. Mendizabal, *Bol. Soc. Chil. Quím.* **2002**, *47*.
- [72] H.-j. Li, M. M. Turnbull, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 245.
- [73] S. Aime, M. R. Chierotti, R. Gobetto, A. Masic, F. Napolitano, H. C. Canuto, S. J. Heyes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 152.
- [74] D. W. Nierenberg, R. E. Nordgren, M. B. Chang, R. W. Siegler, M. B. Blayney, F. Hochberg, T. Y. Toribara, E. Cernichiari, T. Clarkson, *New Engl. J. Med.* **1998**, *338*, 1672.
- [75] a) S. C. Bart, K. Chłopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901; b) S. K. Russell, J. M. Darmon, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2782; c) S. C. E. Stieber, C. Milsmann, J. M. Hoyt, Z. R. Turner, K. D. Finkelstein, K. Wieghardt, S. DeBeer, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3770; d) A. Varela-Álvarez, D. G. Musaev, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3758; e) B. M. Wile, R. J. Trovitch, S. C. Bart, A. M. Tondreau, E.

- Lobkovsky, C. Milsmann, E. Bill, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4190; f) P. J. Chirik, *Angew. Chem.* **2017**, *56*, 5170.
- [76] S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794.
- [77] a) M. W. Bouwkamp, A. C. Bowman, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13340; b) J. M. Hoyt, V. A. Schmidt, A. M. Tondreau, P. J. Chirik, *Science* **2015**, *349*, 960; c) S. K. Russell, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8858.
- [78] J. M. Hoyt, K. T. Sylvester, S. P. Semproni, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4862.
- [79] E. Salanouve, G. Bouzemame, S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, *Chemistry* **2014**, *20*, 4754.
- [80] K. T. Sylvester, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8772.
- [81] R. Kazem Shiroodi, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4991.
- [82] T. Y. S. But, P. H. Toy, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1340.
- [83] A. Bouziane, M. Hérou, B. Carboni, F. Carreaux, B. Demerseman, C. Bruneau, J.-L. Renaud, *Chemistry* **2008**, *14*, 5630.
- [84] K. D. Reichl, N. L. Dunn, N. J. Fastuca, A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5292.
- [85] R. Meiß, K. Kumar, H. Waldmann, *Chemistry* **2015**, *21*, 13526.
- [86] M. Swetha, P. Venkata Ramana, S. G. Shirodkar, *Asian Journal of Chemistry* **2011**, *2011*, 522.
- [87] K. E. O. Ylijoki, J. M. Stryker, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 2244.
- [88] B. M. Trost, H. C. Shen, D. B. Horne, F. D. Toste, B. G. Steinmetz, C. Koradin, *Chemistry* **2005**, *11*, 2577.
- [89] A. C. Spivey, L. Laraia, A. R. Bayly, H. S. Rzepa, A. J. P. White, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 900.
- [90] T. Achard, A. Lepronier, Y. Gimbert, H. Clavier, L. Giordano, A. Tenaglia, G. Buono, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 3552.

- [91] A. Lin, Z.-W. Zhang, J. Yang, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 386.
- [92] S. I. Lee, S. Y. Park, J. H. Park, I. G. Jung, S. Y. Choi, Y. K. Chung, B. Y. Lee, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 91.
- [93] D. B. Huple, B. D. Mokal, R.-S. Liu, *Angew. Chem.* **2015**, *54*, 14924.
- [94] Z. Zhang, M. Shi, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 2610.
- [95] W. F. Bailey, J. J. Patricia, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 1.
- [96] T. Schabel, C. Belger, B. Plietker, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2858.
- [97] H. Zheng, X. Huo, C. Zhao, P. Jing, J. Yang, B. Fang, X. She, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6448.
- [98] M. Murakami, *Cleavage of Carbon-Carbon Single Bonds by Transition Metals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**.
- [99] D. J. Pasto, J. E. Brophy, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4554.
- [100] A. Basak, S. N. Gupta, K. Chakrabarty, G. K. Das, *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1007*, 15.
- [101] B. W. Gung, L. N. Bailey, D. T. Craft, C. L. Barnes, K. Kirschbaum, *Organometallics* **2010**, *29*, 3450.
- [102] A. Correa, N. Marion, L. Fensterbank, M. Malacria, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 730.
- [103] Y. Harrak, A. Simonneau, M. Malacria, V. Gandon, L. Fensterbank, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 865.
- [104] S. Magens, M. Ertelt, A. Jatsch, B. Plietker, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 53.
- [105] S. T. Diver, A. J. Giessert, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317.
- [106] N. Krause, C. Winter, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1994.
- [107] J. A. Marshall, E. D. Robinson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3450.
- [108] a) R. L. Danheiser, E. J. Stoner, H. Koyama, D. S. Yamashita, C. A. Klade, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4407; b) K. C. Majumdar, S. K. Chattopadhyay, *Heterocycles in Natural Product Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim,

- Germany, **2011**; c) J. Raczko, J. Jurczak in *Studies in Natural Products Chemistry*, vol. 16 (Ed.: A.-u. Rahman), Elsevier, Amsterdam, Oxford, **1995**, pp. 639–685.
- [109] Lukevits, L. Demicheva, *Chem Heterocycl Compd* **1993**, 29, 243.
- [110] F. N. Peters, *Ind. Eng. Chem.* **1939**, 31, 178.
- [111] a) J. A. Marshall, X. J. Wang, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 960; b) J. A. Marshall, X. J. Wang, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3387; c) J. A. Marshall, G. S. Bartley, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7169.
- [112] a) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **1995**, 34, 1581; b) A. S. K. Hashmi, J.-H. Choi, J. W. Bats, *J. prakt. Chem.* **1999**, 341, 342.
- [113] A. W. Sromek, M. Rubina, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10500.
- [114] A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5287.
- [115] A. S. Dudnik, A. W. Sromek, M. Rubina, J. T. Kim, A. V. Kel'in, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1440.
- [116] a) M. Miao, J. Cao, J. Zhang, X. Huang, L. Wu, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 2687; b) C.-Y. Zhou, P. W. H. Chan, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2006**, 8, 325.
- [117] a) C. Xue, X. Huang, S. Wu, J. Zhou, J. Dai, C. Fu, S. Ma, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 17112; b) C. Xue, X. Huang, S. Wu, C. Fu, S. Ma, *Org. Chem. Front.* **2016**, 3, 588.
- [118] Y. Nagao, W.-S. Lee, K. Kim, *Chem. Lett.* **1994**, 23, 389.
- [119] a) Y. Cai, X. Liu, J. Jiang, W. Chen, L. Lin, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5636; b) P. Camps, X. Formosa, C. Galdeano, T. Gómez, D. Muñoz-Torrero, M. Scarpellini, E. Viayna, A. Badia, M. V. Clos, A. Camins et al., *J. Med. Chem.* **2008**, 51, 3588; c) N. Chatani, A. Kamitani, M. Oshita, Y. Fukumoto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12686; d) C. T. Fathimath Salfeena, K. T. Ashitha, B. S. Sasidhar, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 10165; e) A. S. Girgis, *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 44, 91; f) R. Hartmann, *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, 38, 363; g) T. M. Kadayat, S. Banskota, P. Gurung, G. Bist, T. B. Thapa Magar, A. Shrestha, J.-A. Kim, E.-S. Lee, *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, 137, 575; h) S. Kayal, S. Mukherjee, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 10175; i) M. S. Nel, A. Petzer, J. P. Petzer, L. J. Legoabe, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, 26, 4599; j) S.-F. Pi, X.-H. Yang, X.-C. Huang, Y. Liang, G.-N.

- Yang, X.-H. Zhang, J.-H. Li, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3484; k) C. L. Raston, J. L. Scott, *Green Chem.* **2000**, 2, 49; l) B.-L. Zhao, D.-M. Du, *Asian J. Org. Chem.* **2015**, 4, 778; m) A. Shrestha, H. Jin Oh, M. J. Kim, N. T. Pun, T. B. T. Magar, G. Bist, H. Choi, P.-H. Park, E.-S. Lee, *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, 133, 121; n) E.-i. Negishi, C. Copéret, S. Ma, T. Mita, T. Sugihara, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5904.
- [120] B. E. Cross, R. E. Markwell, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 0, 2980.
- [121] T. Shen, H. Jones, M. Fordice, US3737455.
- [122] M. Miao, H. Xu, Y. Luo, M. Jin, Z. Chen, J. Xu, H. Ren, *Synthesis* **2018**, 50, 349.
- [123] X.-Y. Yang, W. S. Tay, Y. Li, S. A. Pullarkat, P.-H. Leung, *Organometallics* **2015**, 34, 5196.
- [124] H.-J. Bestmann, H. Hartung, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1198.
- [125] J. E. Wilson, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2004**, 43, 6358.
- [126] J. M. Reuter, R. G. Salomon, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 3199.
- [127] W. Kirmse, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2002, 2193.
- [128] T. Toma, J. Shimokawa, T. Fukuyama, *Org. Lett.* **2007**, 9, 3195.
- [129] T. L. Gilchrist, D. P. J. Pearson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 989.
- [130] X.-L. Duan, R. Perrins, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1617.
- [131] J. P. Rappai, V. Raman, P. A. Unnikrishnan, S. Prathapan, S. K. Thomas, C. S. Paulose, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, 19, 764.
- [132] M. Miao, J. Cao, J. Zhang, X. Huang, L. Wu, *Org. Lett.* **2012**, 14, 2718.
- [133] R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874.
- [134] J. Liu, S. Ma, *Tetrahedron* **2013**, 69, 10161.
- [135] K. Uehara, C. B. Wagner, T. Vogler, H. Luftmann, A. Studer, *Angew. Chem.* **2010**, 49, 3073.
- [136] Devita, Robert, J., Morriello, Gregori, J., P. Lin, WO2008085300 (A1), **2008**.
- [137] a) T. C. Wabnitz, J.-Q. Yu, J. B. Spencer, *Chemistry* **2004**, 10, 484; b) T. T. Dang, F. Boeck, L. Hintermann, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 9353.

- [138] J. Sheppeck, T. G. M. Dhar, L. Doweyko, J. Gilmore, D. Weinstein, H.-Y. Xiao, B. V. Yang, A. M. Doweyko, US2006154973 (A1), **2006**.
- [139] G. Grundke, W. Keese, M. Rimpler, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4288.
- [140] a) A. J. Frontier, C. Collison, *ChemInform* **2005**, *36*, 7577; b) H. Pellissier, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6479.
- [141] a) R. Ben-Shoshan, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2231; b) B. Foxman, D. Marten, A. Rosan, S. Raghu, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2160; c) L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1872.
- [142] M. Janka, W. He, A. J. Frontier, C. Flaschenriem, R. Eisenberg, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6193.
- [143] D. Lebcœuf, V. Gandon, J. Ciesielski, A. J. Frontier, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6296.
- [144] N. A. Petasis, K. A. Teets, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10328.
- [145] M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4857.
- [146] W. Liu, D. Zell, M. John, L. Ackermann, *Ange. Chem.* **2015**, *54*, 4092.
- [147] I. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 223.
- [148] D. G. Blackmond, *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 4302.
- [149] R. Mahrwald, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1095.
- [150] R. S. Foster, H. Adams, H. Jakobi, J. P. A. Harrity, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4049.
- [151] J. Y. Becker, E. Shakkour, J. A. R. P. Sarma, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1016.
- [152] J. Y. Becker, E. Shakkour, J. A. P. R. Sarma, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3716.
- [153] A. Chen, R. Lin, Q. Liu, N. Jiao, *Chem. Commun.* **2009**, 6842.
- [154] L. Huang, M. Arndt, K. Gooßen, H. Heydt, L. J. Gooßen, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2596.
- [155] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.

- [156] a) B. Plietker, WO2008101683 (A2), **2008**; b) Y. Xu, B. Zhou, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 974; c) B. Zhou, Y. Xu, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4419; d) M. S. Holzwarth, W. Frey, B. Plietker, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11113.
- [157] L. Mahendar, J. Krishna, A. G. K. Reddy, B. V. Ramulu, G. Satyanarayana, *Org. Lett.* **2012**, 14, 628.

13 Lebenslauf

PERSÖNLICHE ANGABEN

Name	Johannes Maximilian Wolfgang Teske
Geburtstag/ -ort	20. Oktober 1989, Bonn
Nationalität	deutsch

AKADEMISCHE AUSBILDUNG

07/2017	Summer School on Catalysis and Organometallic Synthesis, Würzburg.
Seit 11/2014	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd Plietker, Institut für Organische Chemie - Universität Stuttgart Thema: Fe-katalysierte Cycloisomerisierungsreaktionen.
02/2014 – 08/2014	Masterarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd Plietker, Institut für Organische Chemie - Universität Stuttgart Thema: Untersuchungen zur Fe-catalysierten Cycloisomerisierung.
09/2013 – 12/2013	Erasmusgeförderter Forschungsaustausch im Arbeitskreis von Dr. Johan Franzén, Institute of Organic Chemistry - KTH Stockholm Thema: Synthesis and Application of Carbocations as Catalysts for Various Organic Reactions.
10/2012 – 08/2014	Studiengang Chemie - Universität Stuttgart, Schwerpunkt: Advanced Synthesis and Catalysis, Abschluss als Master of Science.
08/2012 – 10/2012	Praktikum im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd Plietker, Institut für Organische Chemie - Universität Stuttgart.
03/2012 – 07/2012	Bachelorarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd Plietker, unter direkter Aufsicht von Johannes E. M. N. Klein, Institut für Organische Chemie - Universität Stuttgart Thema: Eisen-katalysierte Umlagerung von Vinylcyclopropanen.
10/2009 – 08/2012	Studiengang Chemie - Universität Stuttgart, Abschluss als Bachelor of Science.

FREMDSPRACHEN

Englisch	fließend in Wort und Schrift
----------	------------------------------

EHRENAMTLICHE TÄTIGKEITEN

02/2011 – 04/2013	Kassenwart der Fachschaft Chemie - Universität Stuttgart
10/2010 – 02/2014	Mitglied der Fachschaft Chemie - Universität Stuttgart

Lebenslauf

AKADEMISCHE LEHRVERPFLICHTUNGEN

- 11/2014 – 01/2018 Anleitung und Betreuung von zwei Bachelorarbeiten und zwei Forschungspraktikas im Arbeitskreis Plietker.
Vermittlung von (vertiefter) organischer Chemie in drei (vier- bis sechswöchigen) Praktikas, Seminaren und Übungen für Studenten.
- 02/2014 Anstellung als HIWI an der Universität Stuttgart zur Betreuung des zweiwöchigen Praktikums: Organisch-Chemisches Praktikum für Verfahreningenieure und Umweltschutztechniker.

WISSENSCHAFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN

- 03/2018 *Org. Lett.* Manuskript zur Veröffentlichung akzeptiert.
Fe-Catalyzed Cycloisomerization of Aryl Allenyl Ketones: Access to 3-Arylidene-indan-1-ones
Autoren: J. Teske, B. Plietker.
- 12/2017 *Isr. J. Chem.* Review: Fe-catalyzed Cycloisomerizations.
Autoren: J. Teske, B. Plietker.
- 10/2017 *21. Tag der Organischen Chemie Universität Stuttgart (TOCUS), Stuttgart*
Vortrag: Iron-Catalyzed Cycloisomerisations.
- 07/2017 *Summer School on Catalysis and Organometallic Synthesis, Würzburg*
Poster and Appetizer Talk: A Redox-Neutral Fe-Catalyzed Cycloisomerization.
Autoren: J. Teske, B. Plietker.
- 09/2016 *ACS Catal.* A Redox-Neutral Fe-Catalyzed Cycloisomerization of Enyne Acetates.
Autoren: J. Teske, B. Plietker.
- 09/2015 *Chem. Sci.* Non-decarbonylative photochemical *versus* thermal activation of $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ – the Fe-catalyzed Cloke–Wilson rearrangement of vinyl and arylcyclopropanes.
Autoren: C.-H. Lin, D. Pursley, J. E. M. N. Klein, J. Teske, J. A. Allen, F. Rami, A. Köhn, B. Plietker.
- 11/2014 *Adv. Synth. Catal.* Carbocations as Lewis Acid Catalysts: Reactivity and Scope.
Autoren: J. Bah, V. R. Naidu, J. Teske, J. Franzén.