

Vinylkationen als reaktive Intermediate

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen
University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

M.Sc. Tobias Stopka

aus Münster

Berichter: Univ.-Prof. Dr. Meike Niggemann
Univ.-Prof. Dr. Dieter Enders

Tag der mündlichen Prüfung: 20.02.2017

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar

(Univ.-Prof. Dr. Meike Niggemann)

(Datum)

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

„Cyclopentanone as a Cation-Stabilizing Electron-Pair Donor in the Calcium-Catalyzed Intermolecular Carbohydroxylation of Alkynes”

T. Stopka, M. Niggemann, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1437-1440.

„Calcium-Catalyzed Dynamic Multicomponent Reaction”

S. Gao,[†] T. Stopka,[†] M. Niggemann, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5080-5083.

([†] Beide Autoren haben zu gleichen Teilen zur Arbeit beigetragen)

„Metal free carboamination of internal alkynes – an easy access to polysubstituted quinolines”

T. Stopka, M. Niggemann, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5761-5764.

„Metal-Free Access to α -Carbonyl Cations”

T. Stopka, M. Niggemann, N. Maulide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *manuscript submitted*.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Meike Niggemann für die interessante Themenstellung, das beständige Interesse an meiner Arbeit sowie die engagierte Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Dieter Enders möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken. Ebenso Prof. Dr. Iris Opel und Prof. Dr. Wolfgang Stahl für die Bereitschaft an der mündlichen Prüfung teilzunehmen.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanke ich mich für die vielen schönen Stunden inner- und außerhalb des Labors, sowie das ein oder andere Aventinus im Sowiso. Danken möchte ich ebenfalls meinen Bachelorstudenten und Praktikanten Eva Paffenholz, Bastian Hähnle, Yannick Meurer, Joel Mensah und Melanie Paul. Mein besonderer Dank gilt zudem meinem Auszubildenden Darren Rice für die engagierte Mitarbeit im Labor und den Beitrag zu dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen des Instituts danke ich für die zahlreichen Messungen und besonders Herrn Dr. Räuber für die hilfreiche Diskussion komplexer NMR-Spektren.

Ein großes Dankeschön geht zudem an Prof. Dr. Nuno Maulide für die super Kooperation und die sehr freundliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis. Danken möchte ich in diesem Zusammenhang auch Veronica Tona, Rik Oost, Aurélien de la Torre, Martin Berger, Juliette Sabbatani und dem Rest des Arbeitskreises für die großartige Zeit in Wien.

Herzlich bedanken möchte ich mich speziell auch bei Christoph Ascheberg, Susanne Hensel und Sivathmeehan Yogendra. Neben dem Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Euch besonders für die jahrelange Freundschaft und die zahlreichen schönen Momente, die wir schon miteinander verbracht haben.

Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Olga García Mancheño und Arno Fishedick dafür, dass sie früh mein Interesse für die Organische Chemie geweckt haben.

Daneben möchte ich mich bei all meinen Freunden bedanken, die mich während der letzten acht Jahre begleitet und Rücksicht genommen haben wenn ich mal nicht so viel Zeit hatte.

Der größte Dank gilt allerdings meinen Eltern und meinem Bruder Fabian, die mich mein ganzes Studium und jetzt in der anschließenden Promotion mit viel Liebe unterstützt haben.

Danke!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Geschichte, Struktur und Stabilität von Vinylkationen	1
1.2	Erzeugung von Vinylkationen	3
1.3	Synthetische Anwendung von Vinylkationen	5
2	Zielsetzung	11
3	Stabilisierung von Vinylkationen mit Elektronenpaar-Donoren am Beispiel der Carbohydroxylierung von Alkinen.....	13
3.1	Konzept.....	13
3.2	Substratsynthese	15
3.2.1	π -Aktivierte Alkohole.....	15
3.2.2	Terminale Alkine	17
3.3	Optimierung der Reaktionsbedingungen	17
3.4	Umgesetzte Substrate	19
3.4.1	Alkohole	19
3.4.2	Terminale Alkine	21
3.5	Zusammenfassung	22
4	Dynamische Mehrkomponentenreaktion mittels nicht-klassischer Carbokationen	23
4.1	Konzept.....	23
4.2	Substratsynthese	24
4.3	Optimierung der Reaktionsbedingungen	25
4.4	Umgesetzte Substrate	26
4.4.1	Alkine	26
4.4.2	Sulfonamide.....	28
4.5	Zusammenfassung	29
5	Carboaminierung von Alkinen zur Synthese polysubstituierter Chinoline.....	30
5.1	Konzept.....	30
5.2	Substratsynthese	31
5.2.1	Synthese von 2-Azidophenylethanolan	31
5.2.2	Synthese interner Alkine	34
5.3	Optimierung der Reaktionsbedingungen	34
5.4	Umgesetzte Substrate	36
5.4.1	Alkohole	36

5.4.2 Arylsubstituierte Alkine	37
5.4.3 Alkylsubstituierte Alkine.....	38
5.5 Mechanistische Untersuchungen	40
5.6 Zusammenfassung	42
6 Metallfreie Generierung von α -Carbonylkationen	43
6.1 Hydrid-, Alkyl- und Aryl-Shifts	43
6.1.1 Konzept.....	43
6.1.2 Substratsynthese	45
6.1.2.1 Synthese von sekundären Alkinolen.....	45
6.1.2.2 Synthese von tertiären Alkinolen	48
6.1.3 Optimierung der Reaktionsbedingungen	51
6.1.4 Umgesetzte Substrate	53
6.1.4.1 Sekundäre Alkinole	53
6.1.4.2 Tertiäre Alkinole.....	55
6.1.4.3 Nicht produktbildende Substrate	56
6.1.5 Mechanistische Untersuchungen	59
6.1.5.1 Kontrollexperimente	59
6.1.5.2 Weiterführende computergestützte DFT-basierte mechanistische Analysen	60
6.1.6 Anwendung der Methode zur Synthese von Bicyclen.....	63
6.1.7 Zusammenfassung	65
6.2 Alkynyl- und Vinyl-Shifts	65
6.2.1 Konzept.....	65
6.2.2 Substratsynthese	67
6.2.3 Umgesetzte Substrate	70
6.2.3.1 1,2-Acetylen-shift	70
6.2.3.2 1,2-Vinylshift.....	72
6.2.4 Nicht produktbildende Substrate	73
6.2.5 Mechanistische Untersuchungen durch DFT-Rechnungen	74
6.2.6 Zusammenfassung	75
7 Zusammenfassung und Ausblick	77
8 Experimenteller Teil.....	81
8.1 Allgemeine Arbeitsweise.....	81
8.2 Lösungsmittel und Reagenzien.....	81
8.3 Chromatographische Methoden.....	82

8.3.1 Präparative Säulenchromatographie	82
8.3.2 Dünnschichtchromatographie (DC).....	82
8.3.3 Semi-präparative Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC).....	82
8.4 Spektroskopische Methoden.....	82
8.4.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)	82
8.4.2 Massenspektrometrie (MS).....	83
8.4.3 Infrarotspektroskopie (IR)	83
8.5 Stabilisierung von Vinylkationen mit Elektronenpaar-Donoren am Beispiel der Carbohydroxylierung von Alkinen	83
8.5.1 Darstellung π -aktivierter Alkohole	83
8.5.2 Darstellung terminaler Alkine	89
8.5.3 Carbohydroxylierung von Alkinen mit Alkoholen.....	89
8.6 Dynamische Mehrkomponentenreaktion.....	99
8.6.1 Synthese interner Alkine	99
8.6.2 Dynamische Mehrkomponentenreaktion zur Synthese bicyclischer Amine	101
8.7 Carboaminierung von Alkinen zur Synthese polysubstituierter Chinoline	111
8.7.1 Darstellung von 2-Azidophenylethanolen	111
8.7.2 Darstellung interner Alkine	120
8.7.3 Synthese von polysubstituierten Chinolinen	121
8.8 Metallfreie Generierung von α -Carbonylkationen	132
8.8.1 Darstellung von sekundären 1,5- und 1,6-Alkinolen.....	132
8.8.2 Darstellung von tertiären 1,5- und 1,6-Alkinolen.....	150
8.8.3 Sulfoxidvermittelte 1,2-Umlagerung von Hydrid-, Alkyl- und Arylgruppen	158
8.8.4 Mechanistische Untersuchungen	169
8.8.5 Anwendung zur Synthese von Bicyclen.....	173
8.8.6 Darstellung von Diinolen.....	176
8.8.7 Darstellung von Vinylalkinolen.....	184
8.8.8 Sulfoxidvermittelte 1,2-Umlagerung von Alkinyl- und Vinylgruppen	186
9 Literaturverzeichnis.....	193
10 Abkürzungsverzeichnis	206

1 Einleitung

1.1 Geschichte, Struktur und Stabilität von Vinylkationen

Bereits 1875 wurde bei der Reaktion von Propin mit wässriger Schwefelsäure in der Reaktionslösung die Bildung von größeren Mengen an Aceton beobachtet.^[1] Während im Folgenden im Bereich der klassischen Carbokationen-Chemie viele neue Erkenntnisse gewonnen werden konnten und zahlreiche Reaktionen entwickelt wurden,^[2] die heute zum Standardinhalt eines jeden Lehrbuchs gehören, konnten die Ergebnisse der obigen Reaktion lange Zeit nicht adäquat erklärt werden. Erst 1944 postulierten JACOBS und SEARLES, bei der säurekatalysierten Umsetzung von Alkoxyalkinen in die entsprechenden Alkylester, die Bildung von Vinylkationen als mögliche Intermediate.^[3] In der Forschung führten Vinylkationen zunächst auch weiterhin ein Schattendasein und galten im Gegensatz zu den bereits etablierten, tertiären Carbokationen als instabile und schwer zu kontrollierende Reaktionsintermediate. Dieser Umstand wurde dadurch bestärkt, dass Vinylkationen lange Zeit quasi nicht zugänglich waren und keine Methoden vorhanden waren um diese effektiv zu generieren. In diesem Zusammenhang stellte die Arbeit von GROB und CSEH einen Meilenstein dar, die 1964 die erste direkte Darstellung von Vinylkationen durch Solvolyse von Arylvinylhalogeniden berichteten.^[4] Infolgedessen wurden in den 70er Jahren zahlreiche detaillierte Studien zur Struktur, Stabilität und dem chemischen Verhalten von Vinylkationen durchgeführt und publiziert.^[5] All diese Beiträge sorgten dafür, dass, trotz der anfänglich weitverbreiteten Skepsis, Vinylkationen als Intermediate in der Organischen Chemie anerkannt wurden.

Strukturell unterscheiden sich Vinylkationen von klassischen Carbokationen grundlegend darin, dass das Kohlenstoffatom mit Elektronensextett Bestandteil einer Doppelbindung ist (Abbildung 1).

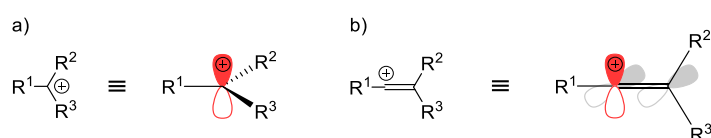


Abbildung 1: Klassisches Carbokation und Vinylkation.

Infolge dieser Doppelbindungspartizipation sind Vinylkationen *sp*-hybridisiert was in einer linearen Struktur resultiert. Dadurch repräsentieren Vinylkationen seltene Beispiele für sekundäre Carbokationen und gelten infolgedessen als sehr instabil. Genauso wie die

klassischen Analoga werden Vinylkationen durch benachbarte elektronenschiebende Gruppen stabilisiert (Abbildung 2).^[5c]

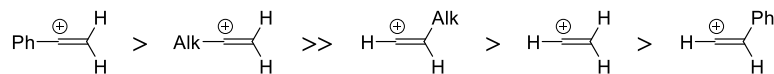
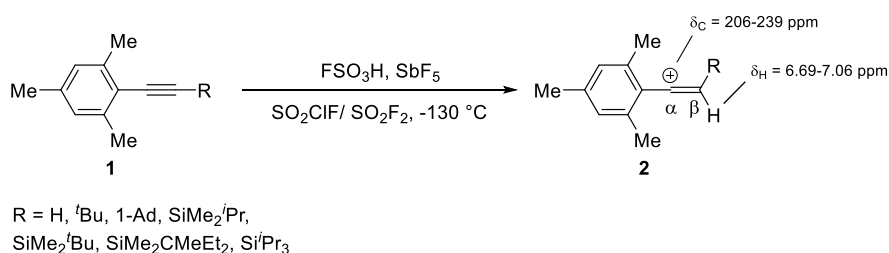


Abbildung 2: Stabilität von substituierten Vinylkationen.

In diesem Kontext weisen Vinylkationen mit Arylsubstituenten in α -Position die größte Stabilität auf, gefolgt von alkylsubstituierten Vinylkationen, die wiederum energetisch deutlich günstiger sind als die entsprechenden primären Kationen. Interessanterweise konnte sowohl experimentell durch Laserphotolyse als auch durch theoretische Berechnungen gezeigt werden, dass im Fall von primären Vinylkationen aromatische Substituenten in β -Position eine destabilisierende Wirkung haben.^[6] Diese Beobachtung kann dadurch erklärt werden, dass 1,2-Shifts energetisch günstig sind und schnell ablaufen, wodurch es zu Umlagerungen und Bildung von stabileren Spezies kommt.

Die ersten tiefergehenden Einblicke in die Struktur von substituierten Vinylkationen und deren Ladungsverteilungen gelangen SIEHL *et al.* mittels NMR-Spektroskopie bei Temperaturen unter $-100\text{ }^\circ\text{C}$.^[7] Auf diese Weise konnten eine Vielzahl von Vinylkationen zweifelsfrei charakterisiert werden, die zuvor nur anhand der Interpretation von Reaktionsergebnissen als Intermediate postuliert worden waren. Als effektives System für die Generierung bewährte sich dabei eine Mischung von Fluorsulfonsäure und Antimon(V)-fluorid in Sulfurylchloridfluorid und Sulfurylfluorid mit der beispielsweise verschiedene Mesitylacetylene **1** protoniert und analysiert wurden (Schema 1).^[8]

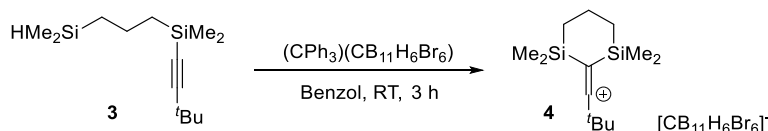


Schema 1: NMR-Analyse von Vinylkationen.

Erkennbar ist hier neben der deutlichen und charakteristischen Tieffeldverschiebung der Vinylkationen **2** zudem der Einfluss von unterschiedlichen Gruppen am β -Kohlenstoff. Die Stabilisierung *via* Hyperkonjugation ist bei Vinylkationen besonders bedeutend für die Stabilität, da die $\text{C}_\beta\text{-R}$ -Bindung durch die Doppelbindung fixiert ist und sich in der gleichen Ebene mit dem leeren p -Orbital befindet. Dies verdeutlichen ebenfalls die gemessenen

chemischen Verschiebungen des Vinylkations, die für Organosiliciumgruppen im Vergleich zu anderen aliphatischen Resten um rund 30 ppm hochfeldverschoben sind.

Aufgrund der enormen Stabilisierung der positiven Ladung wurde der β -Silyleffekt ebenfalls in der Synthese des ersten bei Raumtemperatur stabilen Vinylkations genutzt (Schema 2).^[9]



Schema 2: Synthese eines bei Raumtemperatur stabilen Vinylkations.

Die Umsetzung des Alkynylsilans **3** mit Tritylhexabromocarboran führte nach Cyclisierung des Eingangs gebildeten Silylkations zu dem korrespondierenden Vinylkation **4**. Dieses war in Toluol für mehrere Wochen bei Raumtemperatur stabil, sodass nach Isolierung die erste Kristallstruktur eines Vinylkations erhalten werden konnte. Die Analyse der Kristallstruktur bestätigte die besonderen Charakteristika eines Vinylkations wie die lineare Struktur und die deutlich verkürzte $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung von 122.1 pm, die somit fast der Länge einer Dreifachbindung entspricht.

1.2 Erzeugung von Vinylkationen

Historisch gesehen stellte die Generierung von Vinylkationen lange Zeit eines der größten Probleme für die Erforschung dieser reaktiven Intermediate dar.^[5a] Dies änderte sich nachdem bekannt wurde, dass Vinylkationen durch die Solvolyse von simplen Vinylhalogeniden erhalten werden können, sodass auch das Interesse im akademischen Bereich größer wurde.^[4] Insgesamt lassen sich die Vorläuferverbindungen von Vinylkationen in drei grobe Substanzklassen unterteilen: I) Vinylhalogenide bzw. pseudohalogenide und deren hypervalente Derivate. II) Vinyldiazoniumsalze und Vorläuferverbindungen, die *in situ* in diese überführt werden. III) Alkine, die inter- bzw. intramolekular mit Elektrophilen reagieren (Abbildung 3).

In diesem Zusammenhang waren Vinylhalogenide und vor allem auch –triflate lange Zeit die meistgenutzten Vorläuferverbindungen aus denen durch Solvolyse oder Umsetzung mit Silbersalzen die entsprechenden Vinylkationen generiert wurden.^[5i-k, 10] Die Anwendung beschränkte sich allerdings größtenteils auf kinetische Studien und andere mechanistische Untersuchungen. Alternativ zur genannten Darstellungsweise besteht die Möglichkeit Vinylkationen mittels Photolyse von Vinylhalogeniden und –iodoniumsalzen zu erzeugen.^[11] In mehreren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass auf diese Weise ein Zugang zu sowohl instabilen primären als auch kurzlebigen cyclischen Vinylkationen realisierbar war.^[6b, 12]

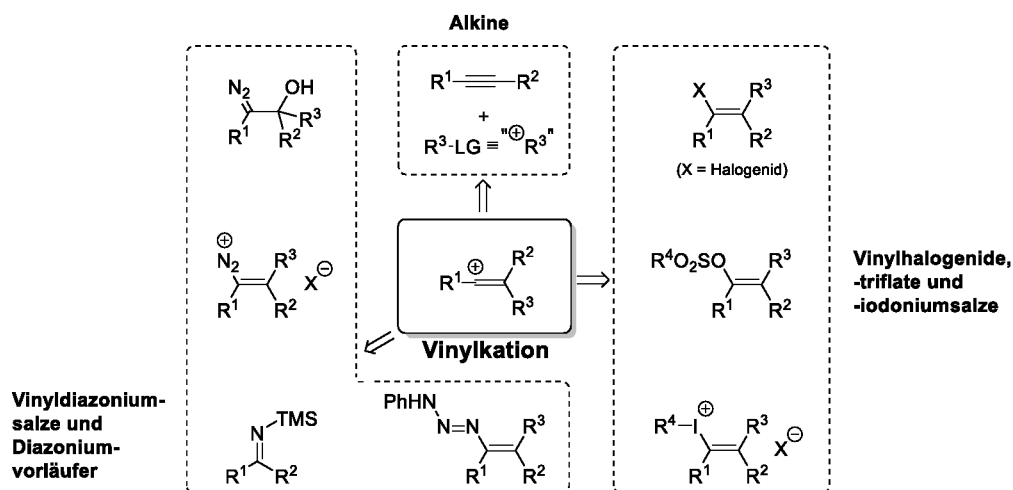
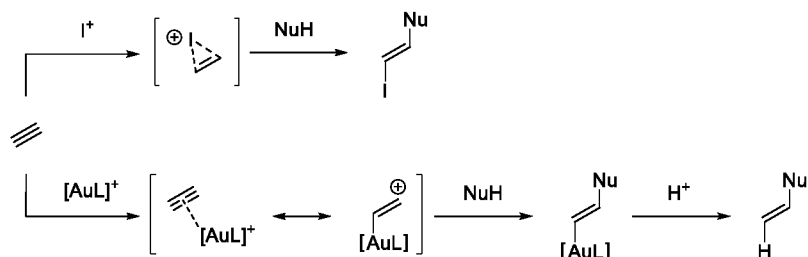


Abbildung 3: Zugang zu Vinylkationen.

Neben Halogeniden und Pseudohalogeniden können ebenfalls Diazoniumverbindungen durch die gute Abgangsgruppe als Vinylkationenvorläufer genutzt werden. In diesem Kontext wurden der bisherige Großteil der Studien mit zuvor hergestellten Diazoniumsalzen durchgeführt oder diese *in situ* aus den korrespondierenden Aminen synthetisiert.^[13] Darüber hinaus wurde gezeigt, dass sich für den Zugang zu Vinylkationen ebenfalls *N*-Silylimine,^[14] α -Diazo- β -hydroxyester,^[15] Vinyltriazene,^[16] und bestimmte Nitrosoverbindungen^[17] eignen. Die entsprechenden Reagenzien werden thermisch oder katalytisch aktiviert, sodass nach Umlagerungs- bzw. Zerfallsreaktionen wiederum die jeweiligen Vinylidiazoniumkationen entstehen.

Während die ersten beiden genannten Substanzklassen aus synthetischer Sicht heutzutage keine große Rolle mehr spielen, konzentriert sich die aktuelle Forschung größtenteils auf Alkine als Vinylkationenquelle. Diese können intra- bzw. intermolekular mit zahlreichen Elektrophilen umgesetzt werden um die korrespondierenden Vinylkationen zu erhalten. Häufig verwendete Elektrophile sind dabei Protonen,^[18] Alkohole und deren Derivate,^[19] sowie Carbonylverbindungen.^[20] Eine besondere Rolle bei der Aktivierung von Alkinen besitzen zudem kationische Goldkomplexe und elektrophile Iodreagenzien, die ebenfalls synthetisch häufig genutzt werden (Schema 3).^[21]



Schema 3: Aktivierung von Alkinen mit elektrophilen Iodreagenzien und kationischen Goldkomplexen.

Diese reagieren zwar ebenfalls über kationische Intermediate, doch handelt es sich hierbei nicht um Vinylkationen im klassischen Sinne in Bezug auf Stabilität und Struktur.

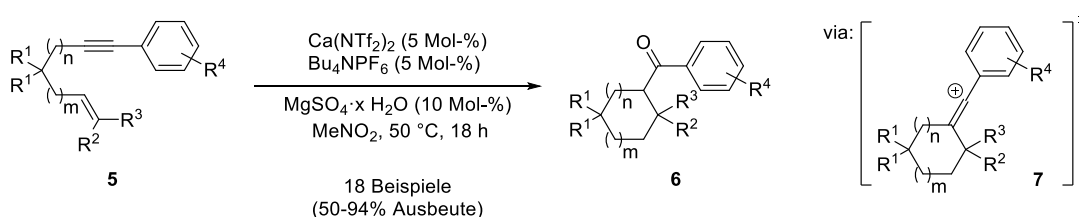
Im Folgenden soll anhand einiger Beispiele die Anwendung von Vinylkationen als Intermediate in der synthetischen Organischen Chemie und sich daraus ergebene Möglichkeiten gezeigt werden.

1.3 Synthetische Anwendung von Vinylkationen

Die Reaktion von kohlenstoffbasierten Elektrophilen mit Alkinen hat sich als effiziente Möglichkeit herausgestellt *in situ* Vinylkationen zu generieren. Durch die inhärent hohe Reaktivität sind ausgehend von diesen Intermediaten zahlreiche Reaktionswege möglich. Im weiteren Verlauf werden anhand einiger Beispiele verschiedene Aktivierungsmodi sowie die Anwendung von Vinylkationen in komplexen Kaskadenreaktionen gezeigt. Die Auflistung deckt dabei nicht die gesamte Literatur ab, sondern soll lediglich einen groben Überblick vermitteln.

Carbohydroxylierung

Durch die hohe Reaktivität von Vinylkationen wird in einigen Fällen der nucleophile Angriff von Wasser beobachtet, wodurch nach abschließender Keto-Enol-Tautomerie die entsprechenden Ketone erhalten werden. Die Arbeitsgruppe von NIGGEMANN nutzte diesen oft nur als Nebenreaktion beobachteten Reaktionsweg für den Abschluss einer kationischen Enin-Cyclisierung (Schema 4).^[22]

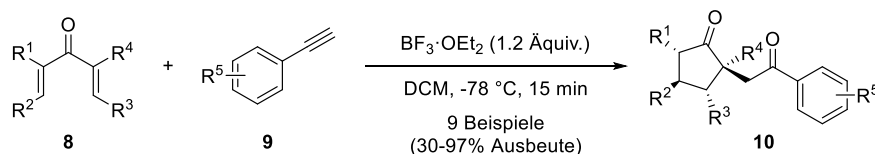


Schema 4: Intramolekulare Cycloisomerisierung von Eninen.

Unter Verwendung von $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ als Katalysator konnten eine Reihe von 1,5-, 1,6- und 1,7-Eninen **5** umgesetzt und die korrespondierenden Ketone **6** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Als Wasserquelle wurde $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, sodass die intermediär gebildeten Vinylkationen **7** selektiv in die gewünschten Produkte überführt werden konnten ohne dass eine Inhibierung des Katalysators beobachtet wurde.

WEST und WU berichteten in diesem Zusammenhang über eine intermolekulare formale Carbohydroxylierung von Alkinen (Schema 5).^[23] In dieser wurden die kationischen

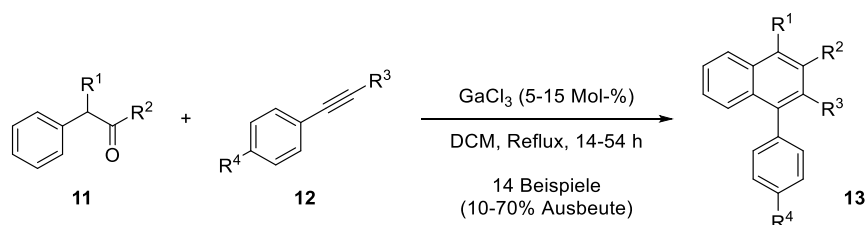
Intermediate einer NAZAROV-Cyclisierung mit den jeweiligen Alkinen **9** abgefangen und die polysubstituierten Cyclopentanonderivate **10** isoliert. Hierbei konnten durch Verwendung von stöchiometrischen Mengen an $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ während eines einzelnen Reaktionsschrittes zwei neue C–C-Bindungen sowie vier Stereozentren gebildet werden. Eine Limitierung der Methode bestand in der für NAZAROV-Reaktionen typischen geringen Regioselektivität, die ausschließlich über die Sterik der verschiedenen Substituenten kontrolliert werden konnte ($\text{R}^1, \text{R}^4 \ll \text{R}^2, \text{R}^3$).



Schema 5: Formale Carbohydroxylierung von Alkinen mit NAZAROV-Cyclisierungsintermediaten.

Einfache Carboarylierungen

Eine weitere Möglichkeit besteht darin die gebildeten Vinylkationen mittels einer FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion abzufangen. Wird für die Generierung des Vinylkations dabei ein kohlenstoffbasiertes Elektrophil verwendet handelt es sich aus mechanistischer Sicht um eine formale Carboarylierung. LI *et al.* nutzten in diesem Kontext die beschriebene Synthesestrategie für die Darstellung von polysubstituierten Naphthalinen (Schema 6).^[24]

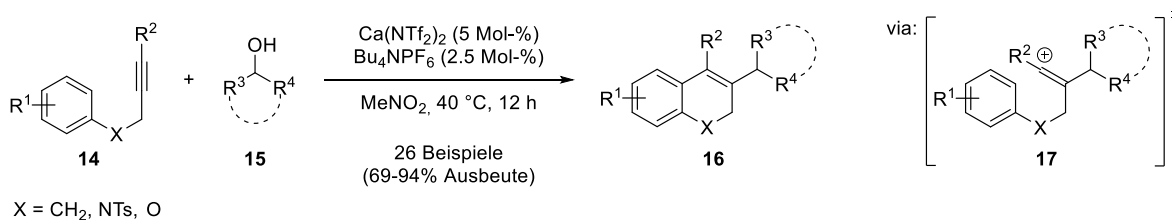


Schema 6: Vinylkationen vermittelter Zugang zu polysubstituierten Naphthalinen.

In dieser Reaktion wurden die Phenylacetaldehydderivate **11** zunächst durch katalytische Mengen GaCl_3 aktiviert, sodass ein Angriff des jeweiligen Alkins **12** ermöglicht wurde und zum korrespondierenden Vinylkation führte. Dabei wurde aufgrund der höheren Stabilität ausschließlich das Arylvinylation gebildet und die gewünschten Produkte **13** nach FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung regioselektiv erhalten.

Neben Carbonylverbindungen eignen sich ebenfalls π -aktivierte Alkohole als Elektrophile für die Carboarylierung von Alkinen (Schema 7).^[25] Im vorliegenden Fall wurden die Alkohole **15** durch den verwendeten Calcium-Katalysator in die korrespondierenden Carbokationen überführt, die nach Angriff des Alkins **14** das jeweilige Vinylkation **17** bildeten. Auf diese

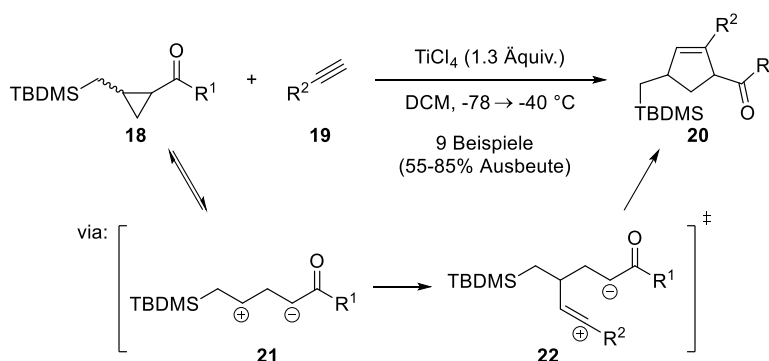
Weise gelang in nur einer Transformation der Aufbau von zahlreichen tetrasubstituierten Olefinen **16** in guten bis sehr guten Ausbeuten.



Schema 7: Carboarylierung von Alkinen mit Alkoholen als Elektrophil.

Donor-Akzeptor-Cyclopropane als duale Reagenzien

Die Arbeitsgruppe von SRIRAMURTHY berichtete 2004 über die Verwendung von speziellen Donor-Akzeptor-Cyclopropanen zur Generierung von Vinylkationen (Schema 8).^[26] Cyclopropylketone **18**, die über eine TBDMS-Gruppe verfügten, erwiesen sich in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen an TiCl₄ als interessantes synthetisches Äquivalent zu 1,3-dioplenen Verbindungen. Die Autoren postulierten, dass die TBDMS-stabilisierten dipolaren Verbindungen **21** nach Angriff des jeweiligen Alkins **19** die korrespondierenden Vinylkationen **22** lieferten. Diese wurden durch das Enolat intramolekular abgefangen, sodass die entsprechenden Cyclopentenone **20** erhalten wurden.



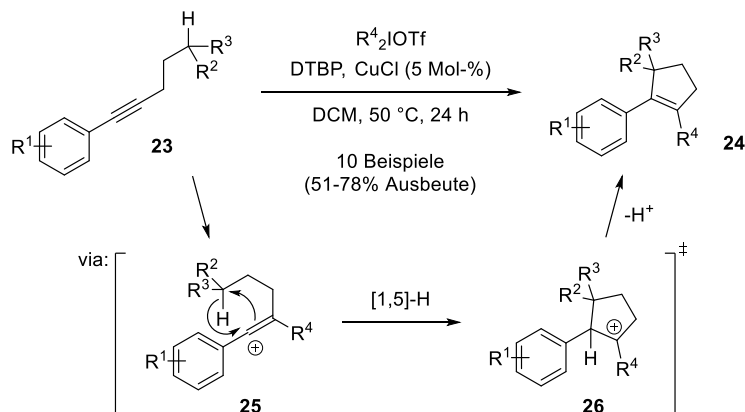
Schema 8: Formale [3+2]-Cycloaddition von Cyclopropanen und Alkinen.

Neben der Beschränkung auf terminale Alkine als Substrate, wurde zudem für elektronenreiche Nucleophile (R² = PMP) unter den Reaktionsbedingungen teilweise eine Isomerisierung der Doppelbindung beobachtet.

Carbokation-Remote-Cyclisierungen

Vinylkationen sind nicht nur in der Lage wie bereits gezeigt mit zahlreichen Nucleophilen zu reagieren, sondern können durch die hohe Reaktivität ebenfalls Shifts induzieren. Ein interessantes Beispiel hierfür lieferten GAUNT *et al.* unter Nutzung von hypervalenten

Iodreagenzien als Carbokationenvorläufer (Schema 9).^[27] Durch Reaktion des Alkins **23** mit dem entsprechenden Iodoniumsalz wurden im ersten Schritt kupferkatalysiert die korrespondierenden Vinylkationen **25** erhalten. Diese bildeten in einem konzertierten Prozess aus 1,5-Hydridshift und Remote-Cyclisierung das jeweilige tertiäre Carbokation **26**. Nach abschließender Deprotonierung wurden die tetrasubstituierten Cyclopentene **24** erhalten.



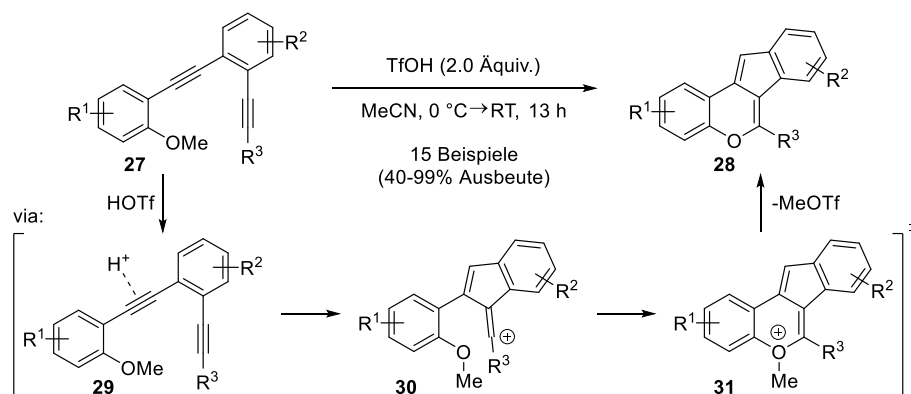
Schema 9: Vinylkationeninduzierter 1,5-Hydridshift und Remote-Cyclisierung.

Der konzertierte Mechanismus wurde dabei durch ein enantiomerenangereichertes Substrat nachgewiesen, welches in einem klassischen stufenweisen Reaktionsweg durch die kationischen Intermediate zu einem racemischen Produkt geführt hätte. Da dies allerdings nur in sehr geringen Mengen der Fall war, wurde ein konzertierter Reaktionsmechanismus angenommen. Die einzige beobachtete Limitierung bezogen auf die obige Methode stellten aliphatische Alkine dar, die infolge der instabileren Vinylkationen nicht zu den gewünschten Produkten führten.

Diin-Cyclisierungen

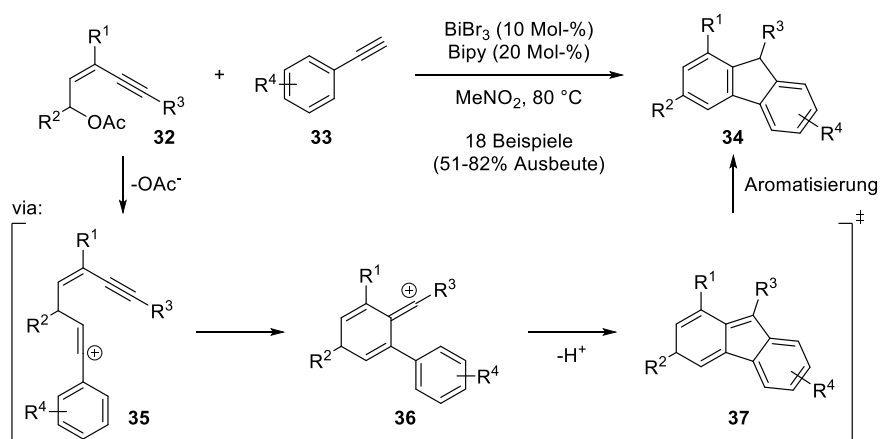
Carbokationische Kaskadenreaktionen stellen eine attraktive Möglichkeit dar, um in einem einzelnen Schritt mehrere neue Bindungen zu formen und dadurch auf schnellem Weg komplexe Strukturen zu erhalten.^[28] In diesem Kontext sind Diin-Cyclisierungen interessant, da die entsprechenden Startmaterialien zudem oftmals leicht zugänglich sind. Diese Methode nutzten JIN *et al.* 2015 für die Synthese von Chromenderivaten (Schema 10).^[29] Unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen an Trifluormethansulfonsäure gelang die Umsetzung von diversen Diinen **27**, sodass die korrespondierenden Chromene **28** in moderaten bis exzellenten Ausbeuten erhalten wurden. Bezüglich der Anwendungsbreite der entwickelten Methode wurden für R¹ und R² ausschließlich elektronenreiche Substituenten verwendet, während für R³ keine Einschränkungen für Arylgruppen beobachtet wurden. Einzig bei der

Verwendung von aliphatischen Resten wurden lediglich moderate Ausbeuten erhalten. Mechanistisch wurde postuliert, dass das elektronenreichere Alkin **29**, von der Säure aktiviert und durch die Polarisierung die folgende 5-*endo-dig* Cyclisierung induziert wird. Das geformte Vinylkation **30** wird von der Methoxygruppe nucleophil angegriffen und das Oxoniumion **31** gebildet, sodass nach Demethylierung das entsprechende Chromen **28** erhalten wird.



Schema 10: Intramolekulare Diin-Cyclisierung.

Eine intermolekulare Version einer Diin-Cyclisierung wurde unter anderem von LIANG *et al.* entwickelt (Schema 11).^[30] In dieser Reaktion wurden Pentenylacetatderivate **32** mit terminalen Alkinen **33** umgesetzt und in einer carbokationischen Kaskadenreaktion zahlreiche Fluorene **34** erhalten. Als Katalysatorsystem stellte sich die Verwendung von 10 Mol-% BiBr₃ in Gegenwart von 2,2'-Bipyridin als Ligand als am effektivsten heraus.



Schema 11: Bi(III)-katalysierte Synthese von Fluorenen.

In dieser Reaktion wurde nach Ionisierung des acetatgeschützten Alkohols und Angriff des Phenylacetyls das korrespondierende Vinylkation **35** gebildet. Dieses wurde mittels Cycloisomerisierung in ein weiteres Vinylkation **36** überführt, sodass nach FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion das Intermediat **37** erhalten wurde. Nach abschließender Aromatisierung wurde das entsprechende Fluorenderivat **34** in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten.

Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Beispiele zeigen, dass Vinylkationen vielseitig einsetzbare Intermediate innerhalb der Organischen Chemie sind und eine Reihe von synthetischen Möglichkeiten mit sich bringen. In vielen Reaktionen lassen sich durch die Instabilität der Intermediate und der damit einhergehenden hohen Reaktivität Prozesse ermöglichen, die sonst nur übergangsmetallkatalysiert realisierbar sind. Zwar werden in diesem Zusammenhang Vinylkationen nicht Übergangsmetalle ersetzen können, doch bieten diese Intermediate einen Zugang zu sehr interessanten und zum Teil orthogonalen Transformationen. Der offensichtliche Vorteil dieser alternativen Prozesse besteht dabei darin, dass auf den Einsatz von teuren und oftmals empfindlichen Katalysatorsystemen verzichtet werden kann. Vor allem die intermolekulare Reaktion mit Nucleophilen bietet in diesem Zusammenhang die Gelegenheit in nur einem einzelnen Schritt mehrere neue Bindungen zu generieren. Zusätzlich können mittels Kaskadenreaktionen schnell komplexe Strukturen erzeugt werden. Allerdings müssen neben den positiven Aspekten der Nutzung von Vinylkationen als Intermediate ebenfalls die Limitierungen der beschriebenen Reaktionen berücksichtigt werden. Einschränkungen der vorgestellten Methoden stellen beispielsweise die oftmals stöchiometrischen Mengen an „Katalysator“ dar, die die gezeigten Prozesse unökonomisch machen und zudem gegen die Prinzipien der Grünen Chemie verstoßen.^[31] Des Weiteren sind viele Reaktionen bisher nur intramolekular beschrieben, was die mehrstufige Synthese von Startmaterialien erfordert. Bezogen auf die Stabilität der Intermediate besteht die größte Limitierung dabei in der Verwendung von aromatischen Substituenten während aliphatische Vinylkationen bislang kaum Anwendung fanden was somit die Anwendungsbreite erheblich eingeschränkt.

2 Zielsetzung

Die hohe Reaktivität von Vinylkationen, die auf der einen Seite interessante Transformationen ermöglicht, birgt auf der anderen Seite die Gefahr, dass Prozesse unselektiv ablaufen. Letzteres resultiert oft in Zerfallsreaktionen und Oligomerisierungen. Für die Entwicklung neuer Reaktionen ist es daher entscheidend eine effiziente und praktikable Generierung der Vinylkationen zu gewährleisten und besonders ihre Reaktivität zu kontrollieren (Abbildung 4).

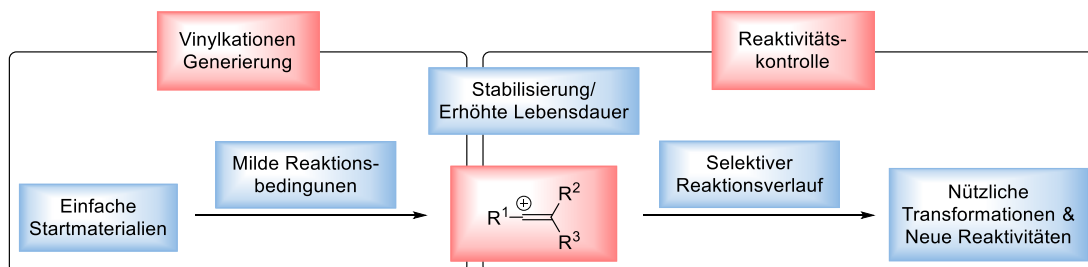
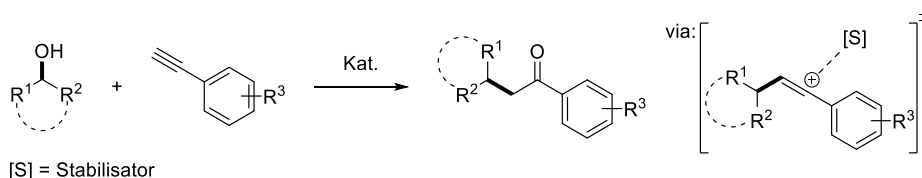


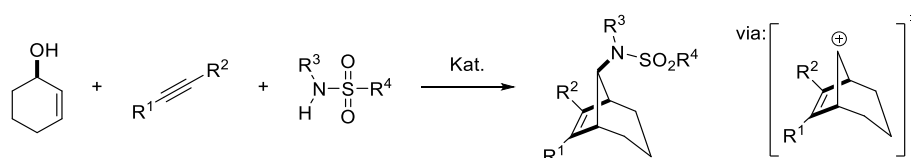
Abbildung 4: Synthetische Herausforderungen für die Verwendung von Vinylkationen.

In einem ersten Projekt soll daher der Einfluss von Stabilisatoren auf die Reaktivität von Vinylkationen untersucht werden. Als Modellreaktionen wird dafür die intermolekulare Carbohydroxylierung von Alkinen gewählt, die bisher bezüglich ihrer Anwendungsbreite aufgrund von Nebenreaktionen stark limitiert ist (Schema 12). Es wird vermutet, dass durch den Einsatz eines geeigneten Additivs die intermediären Vinylkationen stabilisiert und die gewünschten Produkte deutlich selektiver erhalten werden können. Dies entspräche der ersten generell anwendbaren Carbohydroxylierung von Alkinen mit Alkoholen.



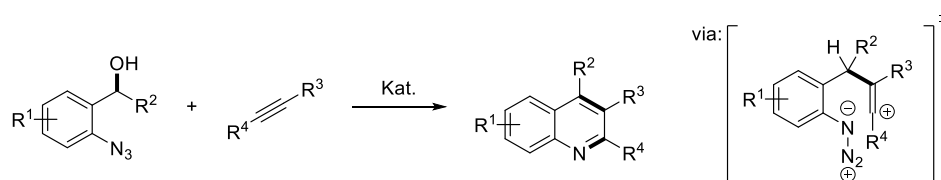
Schema 12: Intermolekulare Carbohydroxylierung von Alkinen über stabilisierte Vinylkationen.

Neben der Verwendung von Additiven können unerwünschte Nebenreaktionen von reaktiven Intermediaten auch durch besonders effiziente Folgereaktionen unterdrückt werden. Aussichtsreiche Intermediate sind hierfür bicyclische nicht-klassische Carbokationen, die direkt aus Vinylkationen gebildet werden und strukturell verhältnismäßig stabile Carbokationen darstellen (Schema 13). In diesem Kontext soll durch Verwendung solcher Intermediate die Entwicklung einer Mehrkomponentenreaktion realisiert werden, bei der aus simplen Startmaterialien pharmakologisch interessante bicyclische Amine erhalten werden.



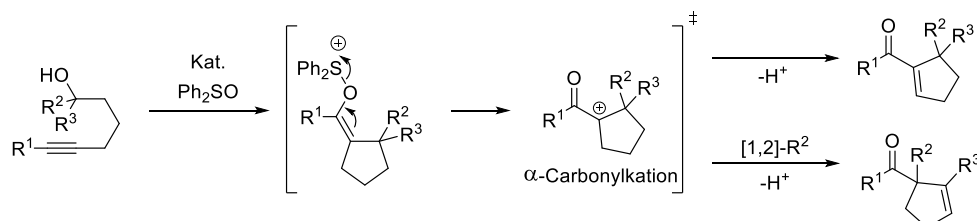
Schema 13: Mehrkomponentenreaktion über Vinylkationen-vermittelte nicht-klassische Carbokationen.

Das Konzept, dass reaktive Intermediate durch thermodynamisch günstige Folgereaktionen nutzbar gemacht werden können, soll des Weiteren für die Synthese von Chinolinen verwendet werden (Schema 14). Hierbei soll die eingangs erwähnte regioselektive Bildung von Vinylkationen genutzt werden um durch Reaktion mit einem Azid einen wichtigen Heterocyclus herzustellen. Von besonderem Interesse ist hierbei die Frage ob durch die thermodynamisch günstigen Prozesse der Stickstoffabspaltung und der folgenden Aromatisierung die Nutzung aliphatischer Alkine ermöglicht wird.



Schema 14: Synthese polysubstituierter Chinoline durch Reaktion von Aziden und Vinylkationen.

Neben der Stabilisierung und direkten synthetischen Anwendung besteht eine weitere Herausforderung darin mit Vinylkationen neue Reaktivitäten zu ermöglichen. Während mit Goldkatalysatoren in der Reaktion von Alkinen mit Sulfoxiden die entsprechenden α -Keto-Goldcarbenoide erhalten werden, ist bisher über keine metallfreie Variante eines solchen Reaktionstyps berichtet worden. In diesem Zusammenhang soll untersucht werden, ob durch einfache Reaktion eines Vinylkations mit einem Sulfoxid ein hochreaktives unstabilisiertes α -Carbonylkation erhalten werden kann (Schema 15). Hierfür soll in einer Modellreaktion das Vinylkation zunächst intramolekular generiert werden und im Folgenden die intrinsisch hohe Reaktivität des α -Carbonylkations weitergehend untersucht werden.

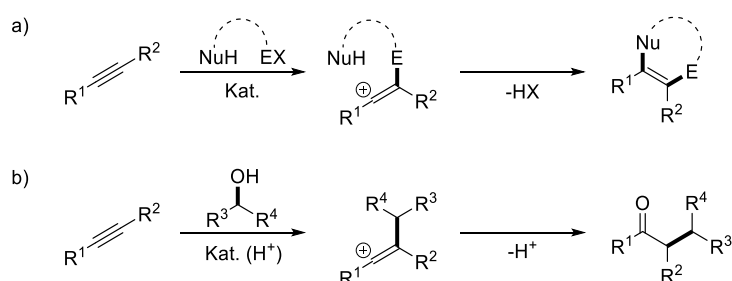


Schema 15: Generierung von α -Carbonylkationen durch die Reaktion von Vinylkationen mit Sulfoxiden.

3 Stabilisierung von Vinylkationen mit Elektronenpaar-Donoren am Beispiel der Carbohydroxylierung von Alkinen

3.1 Konzept

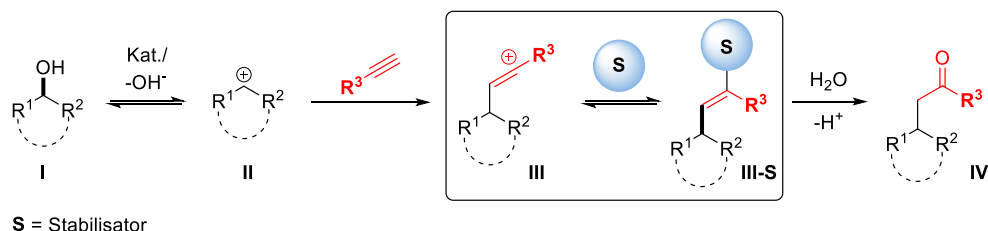
Reaktionen zur Erzeugung neuer C–C-Bindungen spielen seit jeher in der Organischen Chemie eine übergeordnete Rolle. In diesem Zusammenhang ist die Funktionalisierung von Alkinen mit kohlenstoffbasierten Elektrophilen von großem Interesse. Das grundlegende Prinzip beruht dabei auf der zumeist katalysierten Aktivierung des Alkins mit einem Metall oder Elektrophil, sodass eine weitere reaktive Spezies intermediär gebildet und *in situ* mit einem Nucleophil inter- bzw. intramolekular abgefangen wird (Schema 16a).^[19a, 20c, 26, 30, 32]



Schema 16: Elektrophile Difunktionalisierung von Alkinen: a) Allgemein b) Carbohydroxylierung mit Alkoholen.

Eine anspruchsvolle Variante dieser Difunktionalisierung besteht in der Carbohydroxylierung von Alkinen.^[22-23, 33] In dieser Reaktion werden nach Keto-Enol-Tautomerie die entsprechenden Ketone als Produkte erhalten. Wünschenswert ist daher die Verwendung von Alkoholen als Präelektrophile, da das nach der Dehydroxylierung gebildete Wasser in der gleichen Reaktion wieder als Nucleophil genutzt werden kann und so eine Atomökonomie von 100% erreicht wird (Schema 16b). Trotz dieses grundsätzlich simplen theoretischen Ansatzes gibt es in der praktischen Durchführung einige Limitierungen: I) Wenige Katalysatorsysteme, die in der Lage sind mehr als nur benzyllische Alkohole zu ionisieren. II) Einhergehend damit, eine extreme Einschränkung der Anwendungsbreite auf zumeist Biarylalkohole. III) Die Verwendung von oftmals stöchiometrischen Mengen des „Katalysators“. Neben den bereits genannten Faktoren stellt zusätzlich die geringe Nucleophilie des Alkins eine Herausforderung dar, wodurch der Angriff an das eingangs aus Alkohol I gebildete Carbokation II verhältnismäßig langsam ist (Schema 17).^[34] Dadurch besteht vor allem in intermolekularen Reaktionen die Möglichkeit, dass diese Spezies ungewünschte Nebenreaktionen eingeht. Selbiges trifft auf das noch instabilere Vinylkation III zu welches nach der Addition des Alkins entsteht und infolgedessen noch schwieriger zu kontrollieren ist. In diesem Zusammenhang

stellt die Verwendung von Stabilisatoren eine sehr interessante Option dar, um durch eine reversible Bindung an das Vinylkation eine stabilisierte Spezies **III-S** zu erzeugen und Oligomerisierungen und andere Nebenreaktionen zu unterdrücken.



Schema 17: Verwendung eines Stabilisators zur Unterdrückung von Nebenreaktionen.

Ein Beispiel für solche Additive sind Elektronenpaar-Donoren, die in kationischen Polymerisationsreaktionen einen positiven Einfluss für die Reaktivitätskontrolle hatten.^[35] Auch wenn der exakte Mechanismus nicht vollständig geklärt ist, konnte gezeigt werden, dass der Polymerisationsprozess verlangsamt und gleichzeitig Produkte mit einer geringeren Molmassenverteilung erhalten wurden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass durch eine mehr oder weniger kovalente Wechselwirkung zwischen der kationischen Kohlenstoffspezies und des Elektronenpaar-Donors ein Lewis-Säure/Basen-Paar gebildet wird und es dadurch zu einer Reaktivitätsminderung der kationischen Spezies kommt.

Für die Wahl eines geeigneten Elektronenpaar-Donors sind dabei sämtliche Wechselwirkungen der Reaktionskomponenten zu berücksichtigen um die gewünschte Reaktion zu ermöglichen (Abbildung 5a). Ist die Wechselwirkung mit den reaktiven Intermediaten zu schwach, hat der Stabilisator keinen Einfluss auf die Reaktivität (Abbildung 5b), während bei einer zu starken Bindung, der Katalysator inhibiert wird und keine Reaktion abläuft (Abbildung 5c).

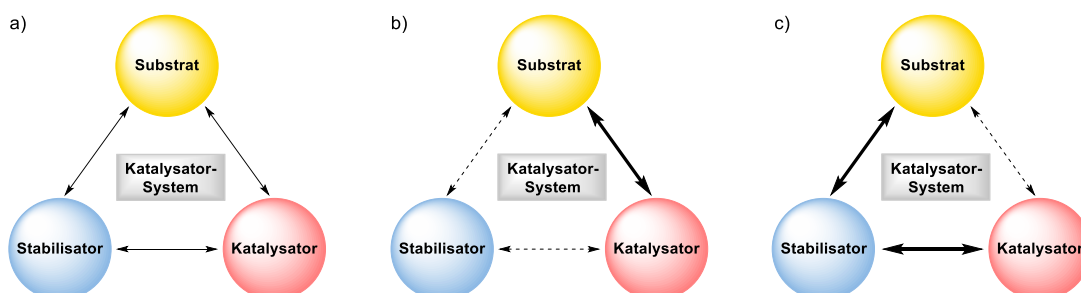


Abbildung 5: Wechselwirkung der Reaktionskomponenten.

In Kombination mit dem im Arbeitskreis NIGGEMANN entwickelten Calcium-Katalysator,^[36] wurden infolgedessen der Einfluss von Elektronenpaar-Donoren in der Carbohydroxylierung von Alkinen mit π -aktivierten Alkoholen untersucht.

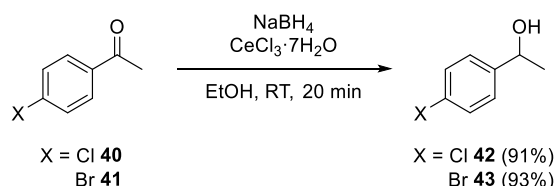
3.2 Substratsynthese

3.2.1 π -Aktivierte Alkohole

Neben dem für die Optimierung der Reaktion verwendeten 1-Phenylethanol (**38**) und dem entsprechenden Methoxyderivat **39**, wurden weitere nicht kommerziell erhältliche Alkohole hergestellt. Dafür wurden entweder die korrespondierenden Ketone mit Natriumborhydrid reduziert oder die Carbonylgruppe in einer GRIGNARD-Reaktion in den Alkohol überführt.

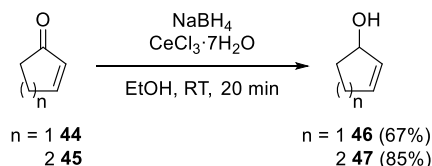
Synthese sekundärer Alkohole durch LUCHE-Reduktion

Die elektronenarmen Phenylethanole **42** und **43** wurden in sehr guten Ausbeuten aus den jeweiligen Acetophenonderivaten mittels LUCHE-Reduktion erhalten (Schema 18).^[37]



Schema 18: Synthese benzylicher Alkohole durch Reduktion.

Unter identischen Reaktionsbedingungen wurden zusätzlich die cyclischen Allylalkohole **46** und **47** in guter bis sehr guter Ausbeute erhalten (Schema 19).

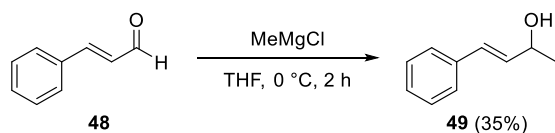


Schema 19: Darstellung von Cyclopentenol **46** und Cyclohexenol **47**.

Die geringere Ausbeute für 2-Cyclopentenol (**46**) ist dabei auf den geringeren Siedepunkt und somit einer höheren Flüchtigkeit zurückzuführen, sodass es zu Verlusten des Produktes während der Aufreinigung kommt.

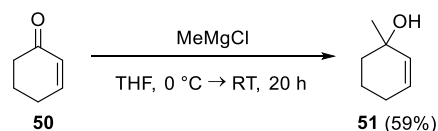
Darstellung von Alkoholen durch GRIGNARD-Addition an Aldehyde und Ketone

Weitere allylische Alkohole wurden aus den korrespondierenden Aldehyden und Ketonen durch Reaktion mit kommerziell erhältlichen GRIGNARD-Reagenzien hergestellt. Sämtliche angegebene Ausbeuten sind nicht optimiert. Aus Zimtaldehyd **48** wurde der Alkohol **49** durch Reaktion mit Methylmagnesiumchlorid in THF erhalten (Schema 20).



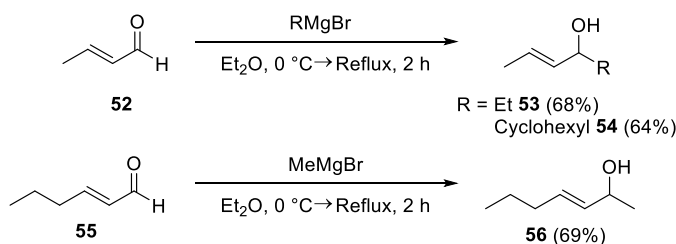
Schema 20: Herstellung von Alkohol 49 aus Zimtaldehyd.

Der tertiäre Alkohol **51** wurde in ähnlicher Weise ebenfalls durch Reaktion mit demselben Methylgrignard erhalten (Schema 21).^[38]



Schema 21: Darstellung des tertiären Alkohols 51.

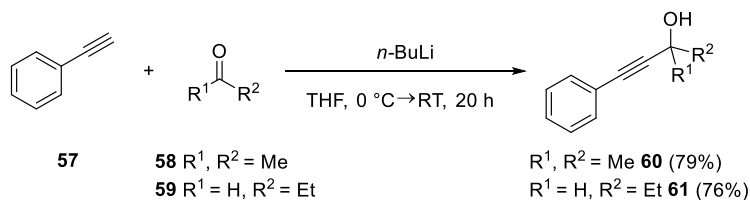
Die acyclischen Alkohole **53**, **54** und **56** wurden durch Refluxieren des jeweiligen Aldehyds in Diethylether in Gegenwart des entsprechenden Grignardreagenz in guten Ausbeuten erhalten (Schema 22).^[39]



Schema 22: Synthese acyclischer Alkohole durch GRIGNARD-Addition.

Synthese von propargylischen Alkoholen

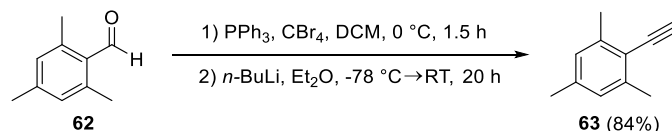
Die propargylischen Alkohole **60** und **61** wurden aus Phenylacetylen (**57**) nach Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und Addition an die jeweilige Carbonylverbindung in guten Ausbeuten erhalten (Schema 23).^[40]



Schema 23: Darstellung der propargylischen Alkohole 60 und 61.

3.2.2 Terminale Alkine

Im Vergleich zu den anderen verwendeten terminalen Alkinen, die kommerziell erhältlich sind, musste Alkin **63** hergestellt werden. Dazu wurde Mesitaldehyd (**62**) in einer COREY-FUCHS-Reaktion umgesetzt und das korrespondierende Alkin in einer zweistufigen Synthese in sehr guter Ausbeute erhalten (Schema 24).^[41]

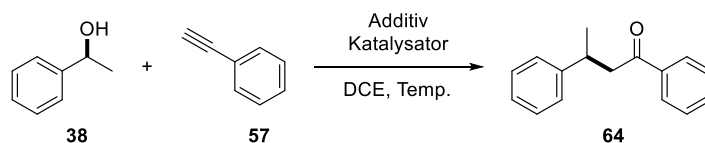


Schema 24: COREY-FUCHS-Reaktion zur Darstellung von Alkin **63**.

3.3 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Als Modellreaktion für die Untersuchung des Einflusses verschiedener Elektronenpaar-Donoren und die Optimierung der Bedingungen wurde die Reaktion von Phenylethanol (**38**) mit Phenylacetylen (**57**) gewählt (Tabelle 1).

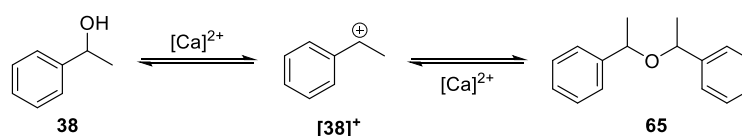
Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Carbohydroxylierung von Alkinen



Eintrag ^a	Katalysator	Additiv	Carbonyl- verbindung	Temp. (°C)	Ausbeute (%) ^b
1	$\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$	NH_4PF_6	---	RT	25
2	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	---	---	RT	0
3	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	---	---	RT	10
4	HNTf_2	---	---	RT	16
5	TfOH	---	---	RT	5
6	HNTf_2	NH_4PF_6		40	39
7	$\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$	NH_4PF_6		RT	45
8	$\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$	Bu_4NPF_6		RT	Spuren
9	$\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$	$\text{PhMe}_2\text{HN}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$		RT	0
10	$\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$	NH_4PF_6		40	85
11	$\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$	NH_4PF_6		40	69
12	$\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$	NH_4PF_6		40	57
13	$\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$	NH_4PF_6		40	0
14	$\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$	NH_4PF_6		40	0

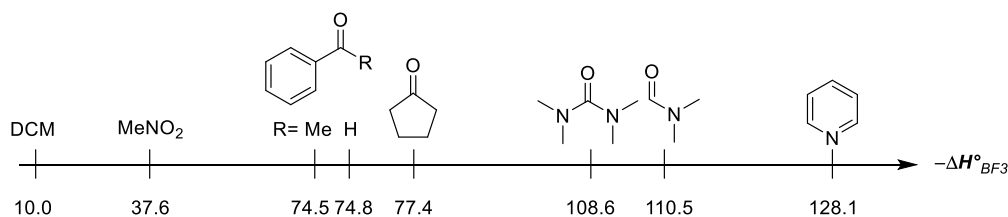
^a Alkohol **38** (0.25 mmol), Alkin **57** (0.75 mmol), Additiv (1.25 mmol), Katalysator (5 Mol-%) und Additiv (15 Mol-%) wurden in DCE (2.5 mL) für 16 h bei der angegebenen Temperatur gerührt. ^b Isolierte Ausbeute.

Es zeigte sich, dass mit $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ als Lewis-Säure und NH_4PF_6 als Additiv das gewünschte Produkt **64** zwar gebildet wurde, die Ausbeute mit 25% aber gering ausfiel (Eintrag 1). Die Verwendung von anderen Katalysatorsystemen basierend auf Lewis- oder Brønsted-Säuren führte zu keinen besseren Ergebnissen (Einträge 2-5). Vielmehr wurde in diesen Fällen neben der Etherbildung **65** auch Oligomerisierung beobachtet (Schema 25). Entgegen der vorherigen Ergebnisse konnte durch den Einsatz von Cyclopentanon demonstriert werden, dass durch einen schwachen Elektronenpaar-Donor instabile kationische Intermediate stabilisiert werden können und dadurch Produkt **64** in gesteigerter Ausbeute erhalten wurde (Eintrag 7). In Kombination mit Cyclopentanon führte die Verwendung von anderen Additiven allerdings nur zu Spuren oder keinerlei Produktbildung (Einträge 8-9), sodass die weitere Optimierung mit dem Katalysatorsystem bestehend aus $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ und NH_4PF_6 fortgesetzt wurde. Zwar konnten durch diese Bedingungen Oligomerisierungen unterdrückt werden, doch wurde auch die Bildung moderater Mengen an Ether **65** beobachtet.



Schema 25: Calcium-katalysiertes Gleichgewicht der Etherbildung.

Da die Etherbildung aus den beteiligten Alkoholen zwar reversibel ist, dieser aber ein schwerer zu ionisierendes Substrat darstellt, wurde geschlossen, dass die Aktivität des Katalysatorsystems nicht ausreichend war. Dies kann beispielsweise durch Komplexbildung mit bereits schwach-koordinierenden funktionellen Gruppen hervorgerufen werden, was in einer Minderung der Lewis-Säureacidität resultiert. Diese konnte in der Modellreaktion durch leicht erhöhte Temperaturen wieder hergestellt werden und das gewünschte Produkt in exzellenter Ausbeute erhalten werden (Eintrag 10). Andere Carbonylverbindungen waren ebenfalls in der Lage kationische Intermediate zu stabilisieren, führten allerdings zu schlechteren Ergebnissen (Einträge 11-12). Da diese Resultate im Einklang mit Literaturwerten der Bindungsaffinität von Carbonylgruppen und Lewissäuren stehen, wurden als stärkere Elektronenpaar-Donoren noch Tetramethylharnstoff und DMF untersucht (Abbildung 6).^[42]


 Abbildung 6: Enthalpie für die Komplexbildung mit BF_3 in DCM ($-\Delta H^\circ_{\text{BF}_3}(298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[42a]

Es zeigte sich, dass die Verwendung starker Donoren, die Bildung des zuvor beobachteten Ethers **65** unterdrückte und dies in einer Oligomerisierung der im ersten Schritt gebildeten benzylichen Kationen resultierte (Einträge 13-14). Diese Ergebnisse verdeutlichen einmal mehr, dass alle Wechselwirkungen sämtlicher an der Reaktion beteiligten Komponenten und Intermediate berücksichtigt werden müssen und einen Einfluss auf den Verlauf und Ausgang von kationischen Reaktionen haben.

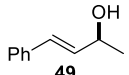
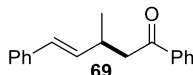
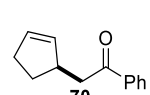
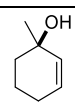
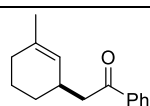
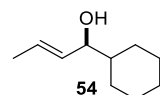
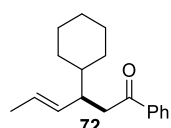
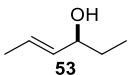
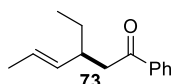
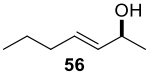
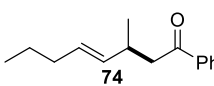
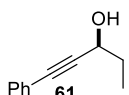
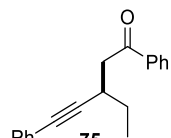
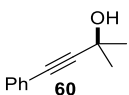
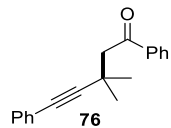
3.4 Umgesetzte Substrate

3.4.1 Alkohole

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurden verschiedene π -aktivierte Alkohole mit Phenylacetylen umgesetzt (Tabelle 2). Elektronenschiebende und schwach elektronenziehende Gruppen an benzylichen Alkoholen wurden toleriert und lieferten die gewünschten Produkte in guten bis exzellenten Ausbeuten (Einträge 1-2). Der elektronenärmere und somit schwieriger zu ionisierende Alkohol **42** reagierte unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls problemlos, wenn auch mit leicht verminderter Ausbeute (Eintrag 3).

 Tabelle 2: Untersuchung der Anwendungsbreite für verschiedene π -aktivierte Alkohole.

$ \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{R}^2 \end{array} + \text{Ph-C}\equiv\text{C-H} + \text{Cyclopentanone} \xrightarrow[\text{DCE, RT}]{\text{Ca(NTf}_2)_2 \text{ (5 Mol-)\%, NH}_4\text{PF}_6 \text{ (15 Mol-)\%}} \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \\ \text{R}^2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C(=O)-Ph} \end{array} $				
Eintrag ^a	Alkohol	Produkt	Zeit	Ausbeute ^b (%)
1			3 h	87
2			19 h ^c	72
3			23 h ^c	53

4			2.5 h	71
5			2 h	56
Eintrag ^a	Alkohol	Produkt	Zeit	Ausbeute ^b (%)
6			2 h ^c	52
7			4 h	46 ^d
8			3.5 h	62 ^d
9			3 h	67 ^d
10			3.5 h ^c	59 ^e
11			10 h	68 ^e

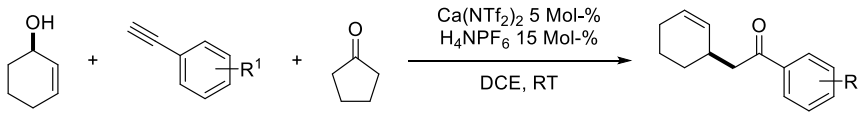
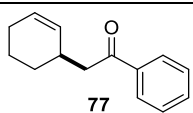
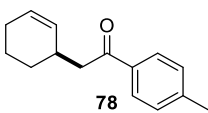
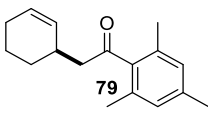
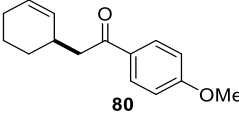
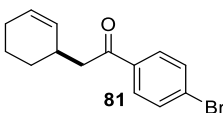
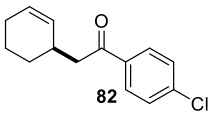
^a Alkohol (0.25 mmol), Phenylacetylen (0.75 mmol), Cyclopentanon (1.25 mmol), Ca(NTf₂)₂ (5 Mol-%) und NH₄PF₆ (15 Mol-%) wurden in DCE (2.5 mL) für die angegebene Zeit bei Raumtemperatur gerührt. ^b Isolierte Ausbeute. ^c Reaktion bei 40 °C. ^d Mischung von Regioisomeren. ^e 10 Äquiv. Alkin verwendet.

Neben dem allylischen Alkohol **49**, führten auch eine Reihe nicht benzyllischer Alkohole zum gewünschten Produkt (Einträge 4-9). In einigen Fällen wurden durch die Isomerisierung der Doppelbindung die Produkte als Regioisomere isoliert. Diese Substrate stellen jedoch wegen der extrem geringen Stabilisierung des korrespondierenden Carbokations die mitunter anspruchsvollsten Startmaterialien dar. Durch die erhöhte Neigung dieser Verbindungen Nebenreaktionen einzugehen, sind daher auch die moderaten Ausbeuten anders zu bewerten, zumal zuvor die Anwendbarkeit dieser Methode auf Biarylsysteme limitiert war.^[33b] Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass selbst propargylische Alkohole, die selber über eine Alkinfunktionalität verfügen, in der entwickelten Reaktion verwendet werden konnten (Einträge 10-11). In diesen Fällen konnten Nebenreaktionen durch die Verwendung einer erhöhten Menge des Nucleophils vermieden und somit die gewünschten Produkte erhalten werden.

3.4.2 Terminale Alkine

Als nächstes wurde die generelle Anwendbarkeit der Methode bezüglich verschiedener Alkine durch Reaktion mit 2-Cyclohexenol (**47**) untersucht (Tabelle 3). Es konnte demonstriert werden, dass eine Vielzahl von Phenylacetylenderivaten problemlos zu den gewünschten Produkten führten.

Tabelle 3: Untersuchung der Anwendungsbreite für verschiedene Phenylacetylenderivate.

			
Eintrag ^a	Produkt	Zeit	Ausbeute ^b (%)
1	 77	6 h	77
2	 78	5 h	84
3	 79	1.5 h	88
4	 80	0.5 h	91
5	 81	5 h	75
6	 82	3.5 h	66

^a Cyclohexenol (0.25 mmol), Alkin (0.75 mmol), Cyclopentanon (1.25 mmol), Ca(NTf₂)₂ (5 Mol-%) und NH₄PF₆ (15 Mol-%) wurden in DCE (2.5 mL) für die angegebene Zeit bei Raumtemperatur gerührt.

Hinsichtlich der schwach stabilisierten Allylkationen, die in anderen Prozessen bislang nicht verwendet werden konnten, verdeutlicht dieser Umstand die Stärken der entwickelten Methode. Elektronenreiche einschließlich sterisch gehinderter Alkine konnten in der Reaktion ohne Komplikationen verwendet werden und lieferten die gewünschten Produkte in exzellenter Ausbeute (Einträge 2-4). Elektronenarme und dadurch weniger nucleophile Alkine führten

ebenfalls zu den korrespondierenden Arylketonen, wenn auch mit geringfügig schlechteren Ergebnissen (Einträge 5-6).

3.5 Zusammenfassung

Es konnte die erste generelle Carbohydroxylierung von Alkinen unter Nutzung von Alkoholen als Präelektrophilen entwickelt werden. In dieser Reaktion bewies sich das calcium-basierte Katalysatorsystem als extrem effektiv für die Umsetzung von monobenzyllischen, cyclischen und offenkettigen Allyl- und sogar Propargylalkoholen. Die Anwendungsbreite dieser Methode wurde dadurch im Vergleich zu vorherigen Literaturbeispielen deutlich erweitert und erlaubt zum ersten Mal die generelle Verwendung von π -aktivierten Alkoholen. Hierbei stellte sich heraus, dass durch den Zusatz von Cyclopentanon als Elektronenpaar-Donor unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt werden können, sodass unter milden Reaktionsbedingungen die gewünschten Produkte erhalten wurden. Diese Reaktion war zuvor ausschließlich mit benzyllischen und hier zumeist Biarylalkoholen möglich gewesen, wobei die Ausbeuten oft nur moderat waren. Zusätzlich konnte zum ersten Mal das Prinzip der Stabilisierung von instabilen kationischen Intermediaten mit Elektronenpaar-Donoren außerhalb von Polymerisationsreaktionen demonstriert werden. Die beschriebene Methode, mit Carbonylverbindungen Carbokationen zu stabilisieren, fand zudem bereits in anderen Reaktionen Anwendung.^[43]

4 Dynamische Mehrkomponentenreaktion mittels nicht-klassischer Carbokationen

4.1 Konzept

Mehrkomponentenreaktionen stellen eine attraktive Möglichkeit dar, um in einem einzelnen synthetischen Schritt ein Maximum an molekularer Komplexität zu generieren.^[44] Während in einer klassischen Multikomponentenreaktion die Reaktionspartner in einer festgelegten Reihenfolge sukzessiv miteinander reagieren, besteht ein alternativer Ansatz in der Dynamischen Kombinatorischen Chemie (Abbildung 7).^[45]

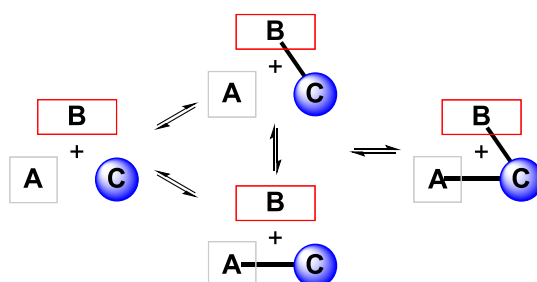


Abbildung 7: Prinzip einer Dynamischen Multikomponentenreaktion.

In diesem Prozess können die beteiligten Reaktanten zu jederzeit miteinander interagieren und stehen durch reversible Reaktionen mittels nicht-kovalenter und/oder kovalenter Wechselwirkung in einem Gleichgewicht. Eine interessante Möglichkeit besteht hierbei darin Schlüsselintermediate mit übergeordneter thermodynamischer Stabilität zu verwenden. Diese werden im dynamischen Gleichgewicht bevorzugt generiert und ermöglichen eine selektive Produktbildung.^[46] Im Kontext der synthetischen Anwendung von Vinylkationen, könnten die instabilen kationischen Intermediate durch das dynamische Gleichgewicht stabilisiert und somit unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden. Als Schlüsselintermediat für dieses Reaktionsszenario bietet sich das bicyclische Kation $[A-B]^+$ an (Abbildung 8).

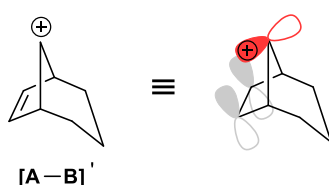
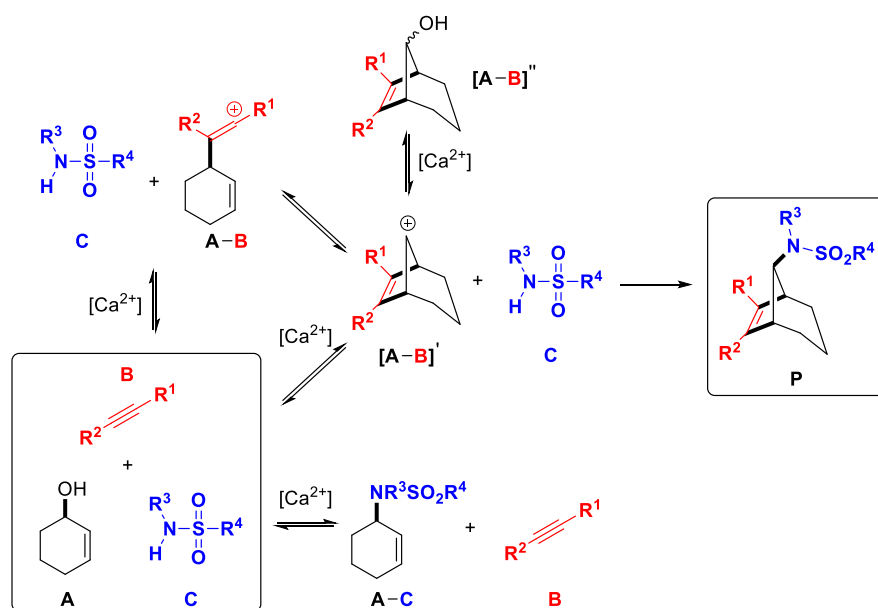


Abbildung 8: Stabilisiertes nicht-klassisches Carbokation.

Dieses besitzt durch die Ausbildung eines nicht-klassischen delokalisierten Carbokations die höchste Stabilität aller im Gleichgewicht enthaltenen Spezies und wird durch die Kation- π -Wechselwirkung des leeren p-Orbitals mit der in der rigiden Geometrie des Bicyclus fixierten

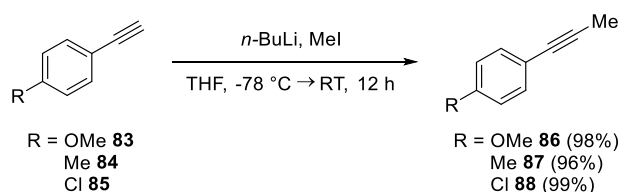
Doppelbindung zudem diastereoselektiv gebildet.^[47] Da die Bildung von Amin **A–C** sowie Alkohol **[A–B]''** in Gegenwart des Calcium-Katalysators reversibel sind,^[48] stellt diese Modellreaktion eine interessante Möglichkeit dar, pharmakologisch relevante Bicyclen herzustellen (Schema 26).^[49] Das vorgestellte Konzept soll im Folgenden anhand des beschriebenen Reaktionsdesigns untersucht und realisiert werden. Das Projekt wurde in Zusammenarbeit mit SHUANG GAO bearbeitet.



Schema 26: Calcium-katalysiertes dynamisches Gleichgewicht.

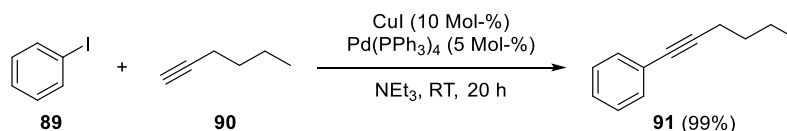
4.2 Substratsynthese

Substituierte Derivate des für die Optimierung der Reaktion verwendeten Phenylpropins wurden durch Deprotonierung der entsprechenden Phenylacetylderivate mit *n*-BuLi bei -78°C und Zugabe von Methyljodid erhalten (Schema 27).^[50]



Schema 27: Alkylierung von Phenylacetylderivaten.

In allen Fällen wurden unabhängig vom Substituenten die alkylierten Produkte in exzellenter Ausbeute erhalten. Das analoge Butylderivat **91** wurde in einer SONOGASHIRA-Reaktion durch Reaktion von Iodbenzol (**89**) und 1-Hexin (**90**) in ebenfalls exzellenter Ausbeute erhalten (Schema 28).^[51]

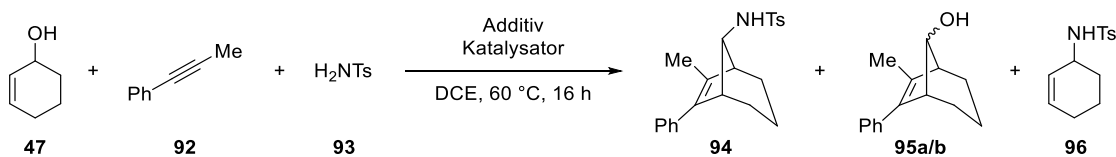


Schema 28: Darstellung von 1-Hexynylbenzol (91).

4.3 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Für die Überprüfung des generellen Konzeptes wurden 2-Cyclohexenol (**47**), Phenylpropin **92** und *para*-Toluolsulfonamid (**93**) mit dem Calcium-Katalysatorsystem umgesetzt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Mehrkomponentenreaktion.



Eintrag ^{a,b}	Katalysator	Additiv	94 (%)	95a/b (%)	96 (%)
1 ^c	Ca(NTf ₂) ₂	NH ₄ PF ₆	32	---/13	26
2	Ca(NTf₂)₂	Bu₄NPF₆	88	---	---
3	Al(NTf ₂) ₃	Bu ₄ NPF ₆	---	---	15
4	LiNTf ₂	Bu ₄ NPF ₆	13	9/10	40
5	Ca(OTf) ₂	Bu ₄ NPF ₆	Spuren	---	40
6	HNTf ₂	Bu ₄ NPF ₆	19	5/13	60
7	HOTf	Bu ₄ NPF ₆	7	5/3	36
8	Ca(NTf ₂) ₂	Bu ₄ NBF ₄	52	4/13	19
9	Ca(NTf ₂) ₂	PhMe ₂ NH ⁺ [B(C ₆ F ₅)] ⁻	6	10/---	78

^a Cyclohexenol **47** (0.3 mmol), Phenylpropin **92** (0.2 mmol), Sulfonamid **93** (0.4 mmol), Katalysator (5 Mol-%) und Additiv (2.5 Mol-%) wurden in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. ^b Isolierte Ausbeute. ^c 15 mol-% NH₄PF₆ und 1.0 mmol Cyclopentanone wurden verwendet.

Erste Testreaktionen verdeutlichten, dass in Gegenwart eines Sulfonamids ein Additivwechsel von NH₄PF₆ zu Bu₄NPF₆ zu einer höheren Katalysatoraktivität führte, die für Aufrechterhaltung der Reversibilität der verschiedenen Gleichgewichte notwendig war. Im Gegensatz zu dem vorherigen Projekt wurde zudem auf Cyclopentanone als Additiv verzichtet, sodass das gewünschte Produkt in exzellenter Ausbeute von 88% isoliert wurde (Einträge 1-2).^[48b] Bemerkenswert ist zudem, dass das Produkt **94** diastereoselektiv gebildet wurde. Die Verwendung von anderen Lewis-Säuren führte dagegen zu deutlich schlechteren Ergebnissen (Einträge 3-4), wobei im Fall von Al(NTf₂)₃ lediglich die Bildung des direkten

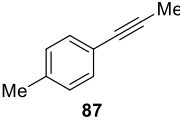
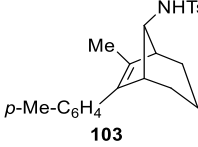
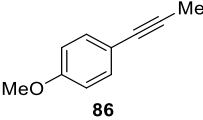
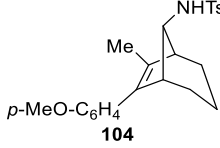
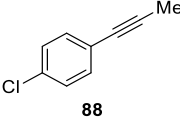
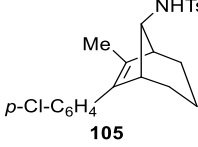
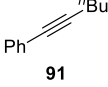
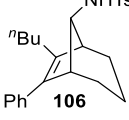
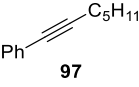
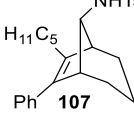
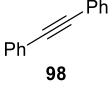
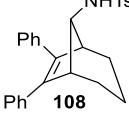
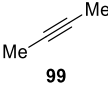
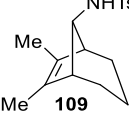
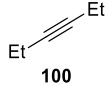
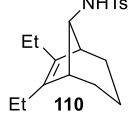
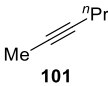
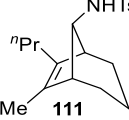
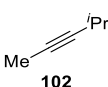
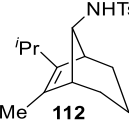
Aminierungsproduktes **96** beobachtet wurde. Bei LiNTf_2 als Katalysator wurden neben nur 15% des gewünschten Produktes noch geringe Mengen des Alkohols **95a/b** als Mischung von Diastereomeren und ebenfalls das direkte Aminierungsprodukt **96** erhalten. Ein Wechsel zu anderen Calciumsalzen oder Brønsted-Säuren resultierte ebenfalls nur in größeren Mengen des Aminierungsproduktes **96** (Einträge 5-7). Diese Ergebnisse verdeutlichen die besonderen Anforderungen an das benötigte Katalysatorsystem. Um gute Ergebnisse zu erzielen, müssen sämtliche Intermediate reversibel gebildet werden, was in den meisten gezeigten Fällen an der Ionisierung von **96** scheiterte. Die Verwendung von anderen Additiven in Kombination mit $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ führte wiederum zu schlechteren Ausbeuten bzw. einem Abbruch der Reaktion nach der direkten Aminierung (Einträge 8-9).

4.4 Umgesetzte Substrate

4.4.1 Alkine

Mit den optimierten Bedingungen wurde die generelle Anwendbarkeit der Calcium-katalysierten Multikomponentenreaktion untersucht (Tabelle 5). Erfreulicherweise konnte eine große Menge an Alkinen in der Reaktion verwendet werden und führten zu den gewünschten Bicyclen. Elektronenschiebende wie auch –ziehende Substituenten am Phenylacetylen konnten problemlos eingesetzt werden und lieferten die korrespondierenden Produkte in guten bis sehr guten Ausbeuten (Einträge 1-3). Hierbei wurde für das sehr elektronenreiche Methoxyderivat **86** teilweise die Hydrolyse des Alkins beobachtet, was die etwas geringere Ausbeute erklärt. Längere Alkylketten hatten keinerlei Auswirkung auf die Ausbeute und reagierten genauso wie 1,2-Diphenylacetylen (**98**) in sehr guten Ausbeuten zu den gewünschten Produkten (Einträge 4-6). Bemerkenswert ist zudem, dass aliphatische und somit deutlich weniger nucleophile Alkine verwendet werden konnten (Einträge 7-10). Dieser Umstand belegt nicht nur die Vielseitigkeit der entwickelten Methode, sondern symbolisiert darüber hinaus eines der ersten literaturbeschriebenen Beispiele für den Einsatz aliphatischer Alkine in carbokationischen Kaskadenreaktionen. 2-Butin (**99**) und 3-Hexin (**100**) reagierten unter den Reaktionsbedingungen unkompliziert zu den entsprechenden Bicyclen und lieferten diese in exzellenten Ausbeuten.

Tabelle 5: Untersuchung der Anwendungsbreite für verschiedene Alkine.

$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{Cyclohexen} \end{array} + \text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2 + \text{H}_2\text{NTs} \xrightarrow[\text{DCE, 60 }^\circ\text{C, 16 h}]{\text{Ca(NTf}_2)_2 \text{ 5 Mol-}\% \\ \text{Bu}_4\text{NPF}_6 \text{ 2.5 Mol-}\%} \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \\ \text{NHTs} \\ \\ \text{R}^1 \end{array} \text{ (Rac.)} $			
Eintrag ^a	Alkin	Produkt	Ausbeute ^{b,c} (%)
1	 87	 103	82
2	 86	 104	63
3	 88	 105	78
4	 91	 106	83
5	 97	 107	80
6	 98	 108	70
7	 99	 109	92
8	 100	 110	90
9	 101	 111	86
10	 102	 112	77

^a Cyclohexenol (0.3 mmol), Alkin (0.2 mmol), Sulfonamid (0.4 mmol), Ca(NTf₂)₂ (5 Mol-%) und Bu₄NPF₆ (2.5 Mol-%) wurden in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. ^b Isolierte Ausbeute. ^c Die Produkte wurden von SHUANG GAO isoliert.

Darüber hinaus konnten Alkine mit höherem sterischen Anspruch wie einer Isopropylgruppe ebenfalls verwendet werden, sodass das gewünschte Produkt **112** mit 77% Ausbeute erhalten wurde (Eintrag 10).

4.4.2 Sulfonamide

Als nächstes wurde der Einfluss verschiedener Sulfonamide auf die Reaktion untersucht (Tabelle 6). Die Substitutionsmuster am Aromaten hatten keinerlei negative Auswirkung auf die Reaktion und die korrespondierenden Bicyclen konnten in 95% Ausbeute isoliert werden (Einträge 1-2). Das sekundäre Sulfonamid **115**, sowie das aliphatische Sulfonamid **116** konnten beide mit verschiedenen aromatischen und aliphatischen Alkinen umgesetzt werden. In allen Fällen wurden die gewünschten Produkte in sehr guten Ausbeuten erhalten (Einträge 3-7).

Tabelle 6: Untersuchung der Anwendungsbreite für verschiedene Sulfonamide.

Eintrag ^a	Alkin	Sulfonamid	Produkt	Ausbeute ^{b,c} (%)
1				95
2				95
3				83
4				96

Eintrag ^a	Alkin	Sulfonamid	Produkt	Ausbeute ^{b,c} (%)
5				82
6				80
7				93

^a Cyclohexenol (0.3 mmol), Alkin (0.2 mmol), Sulfonamid (0.4 mmol), Ca(NTf₂)₂ (5 Mol-%) und Bu₄NPF₆ (2.5 Mol-%) wurden in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. ^b Isolierte Ausbeute. ^c Die Produkte wurden von SHUANG GAO isoliert.

Beachtenswerter Weise wurde in jeder Reaktion eine ausgezeichnete Diastereoselektivität beobachtet unabhängig vom sterischen Anspruch der verwendeten Alkine oder Sulfonamide.

4.5 Zusammenfassung

Mit Hilfe des extrem effizienten Lewis-sauren Calcium-Katalysators konnte eine Dynamische Mehrkomponentenreaktion entwickelt werden. In dieser wurde die hohe Stabilität eines nicht-klassischen bicyclischen Carbokations genutzt um instabile Vinylkationen als Intermediate synthetisch nutzbar zu machen. Auf diese Weise konnten pharmakologisch interessante Amine vollständig diastereoselektiv erhalten werden. Dies wurde durch die Nutzung eines nicht-klassischen Carbokations ermöglicht, welches nur über ein Konformer gebildet werden kann. Während andere untersuchte Katalysatorsysteme zu ungenügenden Ergebnissen führten, war der Calcium-Katalysator als einziger in der Lage sämtliche reversiblen Gleichgewichte zu katalysieren. Dadurch gelang es in nur einem Syntheseschritt aus sehr einfachen Startmaterialien komplexe bicyclische Strukturen zu generieren.

5 Carboaminierung von Alkinen zur Synthese polysubstituierter Chinoline

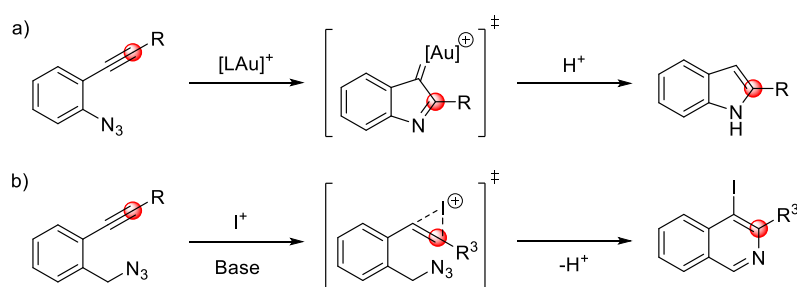
5.1 Konzept

Substituierte Chinoline repräsentieren wichtige Struktur motive und sind als Untereinheiten in zahlreichen biologisch aktiven Naturstoffen und Medikamenten vorhanden.^[52] Aus diesen Gründen wurde bereits viele Anstrengungen für die Entwicklung effizienter Synthesewege unternommen, wie beispielsweise der FRIEDLÄNDER-Synthese und daran angelehnte Reaktionen.^[53]

Viele dieser Methoden benötigen allerdings die Verwendung von starken Säuren oder Basen bei hohen Temperaturen, was ein Ausschlusskriterium für viele funktionelle Gruppen darstellt. Neben dem Umstand, dass oft nur eine geringe Selektivität erreicht wird, neigen einige Substrate unter den harschen Reaktionsbedingungen zu unerwünschten Nebenreaktionen wie Selbstkondensationen.

Zur Vermeidung dieser Aspekte erfreuen sich in diesem Zusammenhang Verfahren zur direkten Kupplung von Anilinderivaten und Alkinen neuerdings großer Beliebtheit.^[54] Trotz der rasanten Entwicklung auf diesem Gebiet sind die meisten Reaktionen grundsätzlich auf die Verwendung von terminalen^[55] oder aktivierten internen Alkinen mit ein bis zwei Carboxylgruppen limitiert.^[56] Aus diesen Gründen sind neue Methoden besonders für die Synthese polysubstituierter Chinoline mit internen Alkinen extrem wünschenswert.

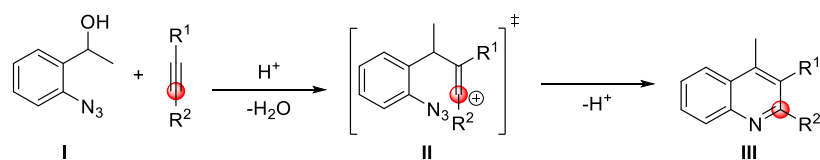
In dem Kontext der Umsetzung von nicht aktivierten Alkinen für die Synthese komplexer Strukturen haben sich Edelmetall-Katalysatoren als sehr effizient herausgestellt.^[21b, 21e, 57] Besonders interessant ist hier die acetylenische SCHMIDT-Reaktion, die von kationischen Au(I)-Spezies katalysiert und zur Darstellung von diversen *N*-Heterocyclen genutzt werden können (z.B. Schema 29a).^[58] Daneben kann eine ähnliche Reaktion auch durch starke Elektrophile wie Iodreagenzien initiiert werden (z.B. Schema 29b).^[59]



Schema 29: Reaktionen zwischen Aziden und Alkinen zur Synthese von *N*-Heterocyclen.

Trotz des positiven Aspektes, dass lediglich elementarer Stickstoff als Abfallprodukt entsteht, sind diese Transformationen jedoch ebenfalls stark limitiert. Neben der Verwendung von teuren Katalysatorsystemen, die oftmals luft- und sauerstoffempfindlich sind oder stöchiometrischen Mengen des Elektrophiles, besteht in der intramolekularen Reaktionsführung die größte Einschränkung.

Bezüglich einer idealeren Synthesestrategie für polysubstituierte Chinoline, wäre es daher sinnvoll, die C–C-Bindungsknüpfung mit der SCHMIDT-Reaktion sequentiell zu kombinieren (Schema 30). In dieser formalen Carboaminierung wird im ersten Schritt Alkohol **I** ionisiert und nach Angriff des Alkins das Vinylkation **II** gebildet. Dieses kann von der Azidgruppe nucleophil angegriffen werden, sodass nach Stickstoffabspaltung und Deprotonierung das Chinolin **III** entsteht.



Schema 30: Konzept der metallfreien Carboaminierung von Alkinen.

In diesen Fall wird durch die hohe Reaktivität des intermediär erzeugten Vinylkations eine Vorhersage der Regioselektivität erwartet, wenn ein Substituent das stabilere Kation ausbilden kann (bzgl. Schema 30: R²).

5.2 Substratsynthese

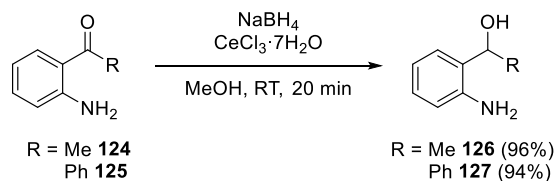
5.2.1 Synthese von 2-Azidophenylethanolen

Die Synthese der Startmaterialien erfolgte in mehreren Stufen je nach Verfügbarkeit ausgehend von den entsprechenden kommerziell erhältlichen Acetophenon- bzw. Anthranilsäurederivaten. Da die Azidfunktionalität in Gegenwart eines Metallorganyls nicht stabil war, wurden zunächst die jeweiligen 2-Aminophenylethanol-derivate hergestellt und im letzten Schritt die Azidgruppe eingeführt. Sämtliche für die Synthese der Startmaterialien verwendeten Durchführungen wurden nicht optimiert, wodurch die zum Teil nur moderaten Ausbeuten erklärt werden können.

Darstellung der Azidvorstufen ausgehend von 2-Aminoacetophenonderivaten

Für die Synthese von am Phenylrest unsubstituierten Vorläuferverbindungen wurden die entsprechenden Acetophenonderivate verwendet (Schema 31). Diese wurden in einer LUCHE-

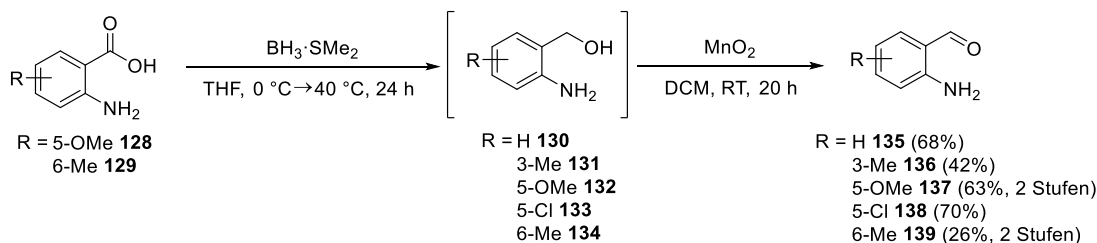
Reaktion mit exzellenter Ausbeute in die korrespondierenden benzyllischen Alkohole überführt.^[37]



Schema 31: LUCHE-Reduktion von Acetophenonderivaten.

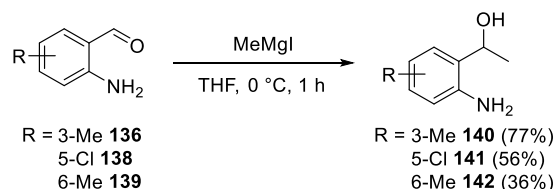
Darstellung der Azidvorstufen ausgehend von Anthranilsäurederivaten

Um verschiedene Substitutionsmuster am Aromaten zu erhalten, wurden die kommerziell erhältlichen Anthranilsäure bzw. 2-Aminobenzylalkoholderivate genutzt (Schema 32). Die substituierten Anthranilsäuren **128** und **129** wurden mit BMS zu den Benzylalkoholen reduziert und direkt in der nächsten Stufe eingesetzt.^[60]



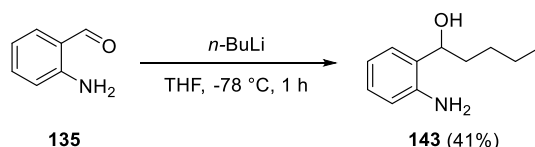
Schema 32: Ein- bzw. zweistufige Synthese von 2-Aminobenzaldehyden.

Die 2-Aminobenzylalkohole **130-134** wurden in DCM mit Mangandioxid oxidiert und die entsprechenden Benzaldehydderivate in moderaten bis guten Ausbeuten isoliert.^[61] Die zuvor erhaltenen Benzaldehyde wurden in einer GRIGNARD-Reaktion in die korrespondierenden sekundären Benzylalkohole überführt (Schema 33). Durch die im Molekül vorhandene Anilinfunktionalität war es notwendig drei Äquivalente des Methylgrignards zu verwenden um einen vollständigen Umsatz sicherzustellen.^[62]



Schema 33: Synthese benzyllischer Alkohole aus Benzaldehyden.

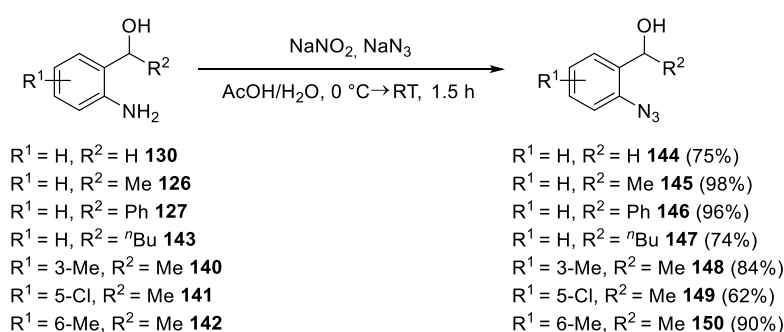
Analog dazu konnte durch Reaktion mit *n*-BuLi bei -78 °C eine Butylgruppe eingeführt werden, auch wenn die Ausbeute mit 41% nur moderat ausfiel (Schema 34).



Schema 34: Addition von *n*-BuLi an 2-Aminobenzaldehyd.

SANDMEYER-Reaktion zur Einführung der Azidfunktionalität

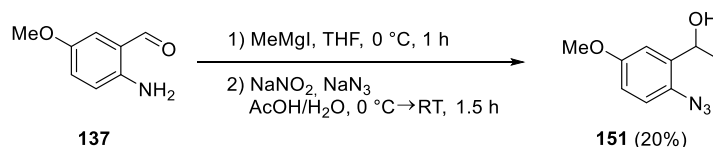
Im letzten Schritt der Substratsynthese wurde mittels einer SANDMEYER-Reaktion die Anilingruppe *in situ* in das entsprechende Diazoniumsalz als Abgangsgruppe überführt und mit Natriumazid als Nucleophil umgesetzt (Schema 35).^[63]



Schema 35: Einführung der Azidgruppe mittels SANDMEYER-Reaktion.

Es zeigte sich, dass die Reaktion eine hohe Robustheit besaß und lediglich darauf geachtet werden musste während der Durchführung unter Ausschluss von Licht zu arbeiten. Die Azide wurden dadurch in sehr guten Ausbeuten erhalten. Sämtliche Produkte besaßen eine hohe Stabilität und konnten mehrere Wochen bei Raumtemperatur bzw. mehrere Monate im Kühlschrank gelagert werden ohne dass eine Zersetzung beobachtet wurde.

Für das elektronenreiche Methoxyderivat **137** wurde der nach der GRIGNARD-Reaktion erhaltene Alkohol ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe eingesetzt, da sich herausstellte, dass sich dieser während der Säulenchromatographie zersetzte (Schema 36).

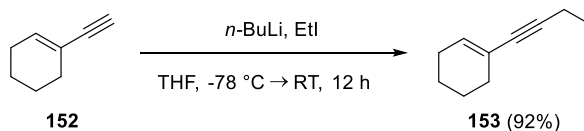


Schema 36: Zweistufige Synthese des Methoxyderivates **151**.

Das korrespondierende Azid **151** konnte dadurch nur in einer annehmbaren Ausbeute von 20% über zwei Stufen erhalten werden.

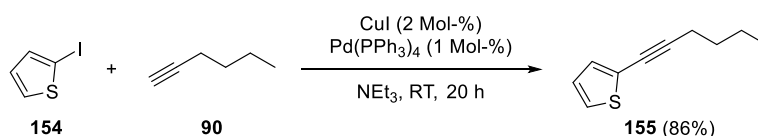
5.2.2 Synthese interner Alkine

Neben den zuvor bereits synthetisierten Alkinen (Kap. 4.2) wurden weitere nicht kommerziell erhältliche Alkine hergestellt. Das Cyclohexenylderivat **152** wurde nach üblichen Bedingungen bei -78°C mit *n*-BuLi deprotoniert und mit Ethyliodid alkyliert (Schema 37).^[50]



Schema 37: Alkylierung des terminalen Alkins **152**.

Das gewünschte Produkt **153** wurde dabei in 92% Ausbeute isoliert. In einer weiteren Reaktion wurde 2-Iodothiophen (**154**) mit 1-Hexin (**90**) in einer SONOGASHIRA-Kupplung umgesetzt und das interne Alkin **155** mit sehr guter Ausbeute erhalten (Schema 38).^[51]

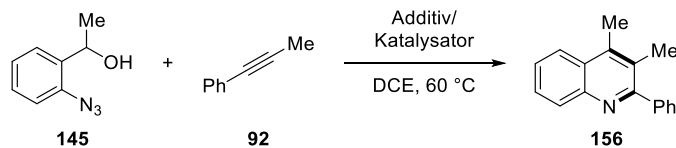


Schema 38: SONOGASHIRA-Kupplung zur Synthese von Ethinylthiophen **155**.

5.3 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Um das generelle Konzept der Carboaminierung von Alkinen zu untersuchen, wurde als Modellreaktion die Umsetzung von 2-Azidophenylethanol (**145**) mit Alkin **92** gewählt (Tabelle 7). Erfreulicherweise konnte bereits in der ersten Reaktion mit 5 Mol-% $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ als Katalysator das gewünschte Produkt **156** in 12% Ausbeute mit der erwarteten Regioselektivität erhalten werden (Eintrag 1). Neben dem Produkt konnten 80% des Startmaterials **145** wiedergewonnen werden, wobei keine Bildung von Nebenprodukten in nennenswerten Mengen beobachtet wurde. Elektronenarme benzyliche Alkohole stellten sich bereits in vorherigen Projekten als anspruchsvolle Substrate bzgl. der Kationenstabilität und somit Ionisierung heraus (vgl. Tabelle 2, Eintrag 3), sodass eine erhöhte Katalysatormenge und Reaktionstemperatur verwendet wurden (Eintrag 2). Zwar konnte das Produkt bei 60°C mit 10 Mol-% Katalysator in 36% Ausbeute isoliert werden, doch wurden wiederum größere Mengen an nicht umgesetztem Startmaterial beobachtet. Der Einsatz von anderen Lewis-Säure Katalysatoren führte zu keinen besseren Ergebnissen und keinem vollständigen Umsatz des Alkohols (Einträge 3-7). Da in keiner Reaktion, zumindest der vollständige Umsatz des Startmaterials in den korrespondierenden Ether beobachtet wurde (vgl. Schema 25), wurde eine Produktinhibition des Katalysators angenommen.

Tabelle 7: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Carboaminierungsreaktion.



Eintrag ^a	Katalysator (Mol-%)	Additiv (Mol-%)	t (h)	Ausbeute ^b (%)
1 ^c	Ca(NTf ₂) ₂ (5)	Bu ₄ NPF ₆ (5)	23	12
2	Ca(NTf ₂) ₂ (10)	Bu ₄ NPF ₆ (5)	23	36
3	Zn(OTf) ₂ (10)	---	23	--- ^d
4	FeCl ₃ ·6H ₂ O (10)	Bu ₄ NPF ₆ (5)	23	--- ^d
5	Bi(OTf) ₃ (10)	---	23	25
6	Sc(OTf) ₃ (10)	Bu ₄ NPF ₆ (5)	23	15
7	BF ₃ ·OEt ₂ (25)	---	23	26
8	BF ₃ ·OEt ₂ (120)	---	1	74
9	Ca(NTf ₂) ₂ (10)	Bu ₄ NPF ₆ (5) TsOH (150)	3	58
10	---	TsOH (150)	3	19
11	---	TFA (150)	3	11
12	HNTf₂ (10)	TsOH (150)	3	89^e
13	HNTf ₂ (150)	---	3	82

^a Azid **145** (0.25 mmol), Alkin **92** (0.75 mmol), Katalysator und Additiv wurden in DCE (2.5 mL) für die angegebene Zeit bei 60 °C gerührt. ^b NMR-Ausbeute mit Mesitylen als interner Standard. ^c Reaktion bei RT. ^d Kein Umsatz. ^e Isolierte Ausbeute.

Um diese Vermutung zu überprüfen wurde eine Reaktion mit stöchiometrischen Mengen an BF₃·OEt₂ durchgeführt und Chinolin **156** nach einer Stunde mit einer Ausbeute von 74% erhalten (Eintrag 8). Im Bestreben mildere Reagenzien zu verwenden, wurde der Einfluss von Brønstedt-Säure Additiven zur Vermeidung von Katalysator-Inhibition untersucht. Es zeigte sich, dass TsOH in Kombination mit dem Calcium-Katalysatorsystem das Produkt mit 58% Ausbeute lieferte (Eintrag 9). Bei der alleinigen Verwendung von Brønstedt-Säuren wurden die gewünschten Produkte nur in sehr geringen Ausbeuten erhalten (Einträge 10-11). Die Rolle des Additivs besteht hierbei vornehmlich in der Protonierung des basischen Stickstoffatoms des Chinolins, sodass der eigentliche Katalysator nicht inhibiert wird.^[64] Bemerkenswerterweise konnte im Folgenden durch die Verwendung eines synergistischen Systems aus zwei Brønstedt-Säuren das gewünschte Produkt in exzellenten 89% isoliert werden (Eintrag 12). Durch den Einsatz von 10 Mol-% HNTf₂ als Katalysator wurde eine effektive Ionisierung des Startmaterials gewährleistet, während TsOH eine Inhibition durch das Produkt verhinderte. Die Verwendung von stöchiometrischen Mengen an HNTf₂ führte hingegen durch die harscheren

Reaktionsbedingungen zu Nebenreaktionen (Eintrag 13). In diesem Fall wurde dadurch ein geringfügig schlechteres Ergebnis erhalten.

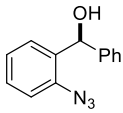
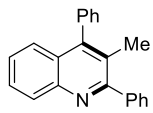
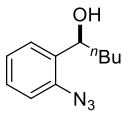
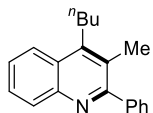
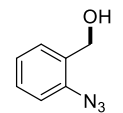
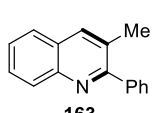
5.4 Umgesetzte Substrate

5.4.1 Alkohole

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurde die Anwendungsbreite der Methode für verschiedene 2-Azidophenylethanolderivate untersucht (Tabelle 8). Es stellte sich heraus, dass eine Vielzahl von Alkoholen mit unterschiedlichen Substitutionsmustern unter den Bedingungen zu den gewünschten Produkten führte. Elektronenreiche Azide lieferten in guten Ausbeuten die korrespondierenden Chinoline (Einträge 1-2). Ein Substituent in 3-Position hingegen hatte einen negativen Einfluss auf den Reaktionsablauf und es wurde nur eine moderate Ausbeute erhalten (Eintrag 3). Dagegen lieferte die Methode für einen schwerer zu ionisierenden, elektronenarmen Alkohol **149** das entsprechende Produkt **160** in einer akzeptablen Ausbeute von 63% (Eintrag 4).

Tabelle 8: Untersuchung der Anwendungsbreite für 2-Phenylethanolderivate.

Eintrag ^a	Alkohol	Produkt	Ausbeute ^b (%)
1	 151	 157	71 ^c
2	 150	 158	70
3	 148	 159	48
4	 149	 160	63

Eintrag ^a	Alkohol	Produkt	Ausbeute ^b (%)
5	 146	 161	85
6	 147	 162	73
7	 144	 163	0 ^d

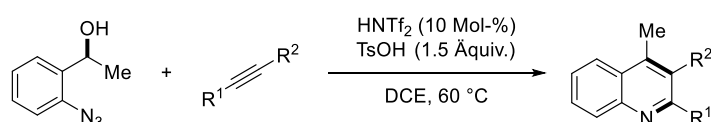
^a Azid (0.250 mmol), Alkin (0.750 mmol), HNTf₂ (10 Mol-%) und TsOH (0.375 mmol) wurden in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60°C gerührt. ^b Isolierte Ausbeute. ^c 2 h Reaktionszeit. ^d Kein Umsatz.

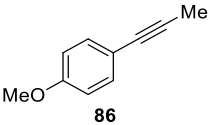
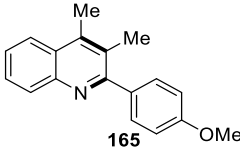
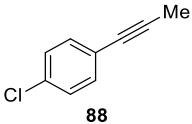
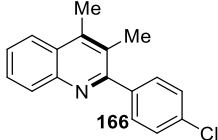
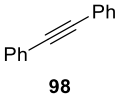
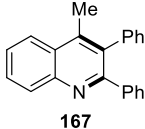
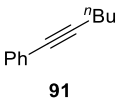
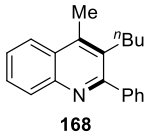
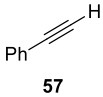
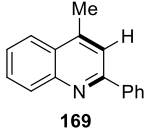
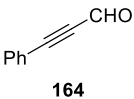
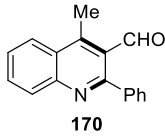
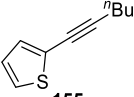
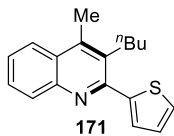
Die Variation der Gruppe R² hatte keinen gravierenden Einfluss auf die Reaktion und sterisch anspruchsvollere und elektronisch unterschiedliche Substrate konnten mit guten bis sehr guten Ausbeuten problemlos in die jeweiligen Chinoline **161-162** überführt werden (Einträge 5-6). Die einzige beobachtete Limitierung der Methode wurde für den primären Benzylalkohol **144** gemacht. Durch die Instabilität des nach Ionisierung gebildeten primären Carbokations, erfolgte keinerlei Umsatz und das Startmaterial wurde quantitativ wiedergewonnen.

5.4.2 Arylsubstituierte Alkine

Als nächstes wurde die Anwendungsbreite für aromatische Alkine untersucht (Tabelle 9). Auch in diesem Fall konnten zahlreiche Chinoline erhalten und eine große Menge an aromatischen Alkinen genutzt werden. Elektronenreiche und -arme Derivate des zuvor verwendeten Phenylpropins **92** lieferten die korrespondierenden Produkte in guten Ausbeuten (Einträge 1-2). Sterisch anspruchsvollere interne Alkine wurden unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls toleriert (Einträge 3-4), genauso wie bemerkenswerter Weise das terminale Alkin **57**, das das gewünschte Chinolin **169** in 76% Ausbeute lieferte (Eintrag 5). Während einzig der bei Raumtemperatur instabile, propargylische Aldehyd **164** unter den Bedingungen nicht beständig war, konnte zusätzlich das heterocyclische Alkin **155** verwendet werden. Das gewünschte Produkt **171** wurde in diesem Fall in exzellenter Ausbeute von 86% erhalten (Eintrag 7).

Tabelle 9: Untersuchung der Anwendungsbreite für arylsubstituierte Alkine.



Eintrag ^a	Alkin	Produkt	Ausbeute ^b (%)
1	 86	 165	67
2	 88	 166	62
3	 98	 167	56
4	 91	 168	77
5	 57	 169	76
6	 164	 170	0
7	 155	 171	86

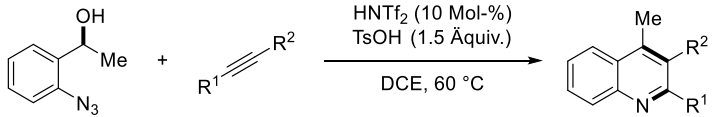
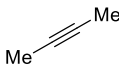
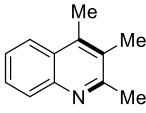
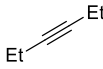
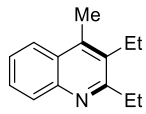
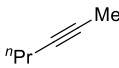
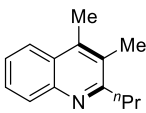
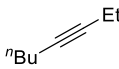
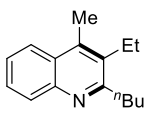
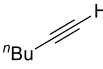
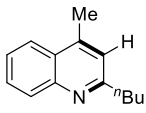
^a Azid (0.250 mmol), Alkin (0.750 mmol), HNTf₂ (10 Mol-%) und TsOH (0.375 mmol) wurden in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. ^b Isolierte Ausbeute.

5.4.3 Alkylsubstituierte Alkine

Bemerkenswerter Weise konnte in der Carboaminierungsreaktion neben aromatischen Resten auch eine Vielzahl aliphatisch substituierter Alkine verwendet werden (Tabelle 10). Da diese Substratklasse durch den aliphatischen Rest deutlich weniger nucleophil ist, wurden in kationischen Kaskadenreaktionen bislang nur wenige Anwendungen beschrieben. Allerdings bewies sich die Abspaltung von Stickstoff mit anschließender Aromatisierung als starke Triebkraft, die in der Lage war das Energiedefizit der extrem instabilen Vinylkationen thermodynamisch zu kompensieren. Bei der Verwendung von symmetrischen Alkinen konnten die jeweiligen Chinoline **176-177** in guten Ausbeuten isoliert werden (Einträge 1-2). Mit Alkinen, die über zwei unterschiedliche, aber elektronisch ähnliche Substituenten verfügten,

wurden die entsprechenden Produkte **178** und **179** ebenfalls in guter Ausbeute isoliert (Einträge 3-4). In diesem Fall wurden die Produkte allerdings als Mischung von Regioisomeren erhalten. Terminale Alkine stellten sich als etwas anspruchsvollere Substrate für die Umsetzung heraus. Hier erwies sich die Verwendung von stöchiometrischen Mengen an $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (vgl. Kap. 5.3) als effiziente Alternative und lieferte die gewünschten Chinoline in 62% ($\text{R}^2 = n\text{Bu}$) bzw. 93% ($\text{R}^2 = \text{Cyclopropyl}$) Ausbeute. Zusätzlich wurden aliphatische Alkine mit Doppelbindung **153** und Oxazolidinonrest **174** unter den Reaktionsbedingungen toleriert (Einträge 7-8). Einzig das durch die Ethergruppen elektronenarme Alkin **175** stellte sich als nicht ausreichend nucleophil heraus und es wurde keine Produktbildung beobachtet (Eintrag 9).

Tabelle 10: Untersuchung der Anwendungsbreite für aliphatischsubstituierte Alkine.

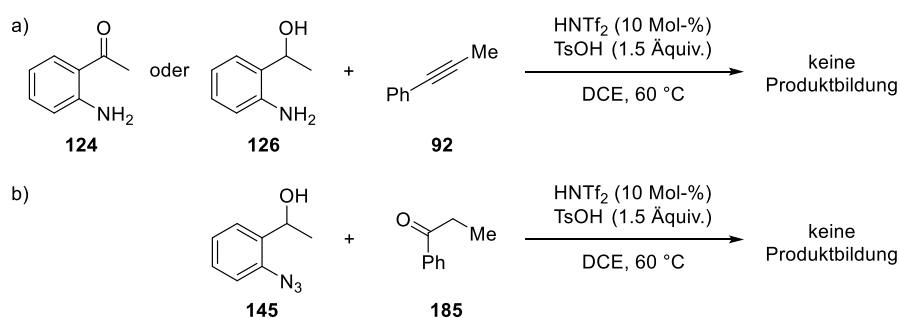
			
Eintrag ^a	Alkin	Produkt	Ausbeute ^b (%)
1	 99	 176	69
2	 100	 177	73
3	 101	 178	68 ^c
4	 172	 179	59 ^c
5	 90	 180	62 ^d

Eintrag ^a	Alkin	Produkt	Ausbeute ^b (%)
6			93 ^d
7			84
8			92 ^d
9			0

^a Azid (0.250 mmol), Alkin (0.750 mmol), HNTf₂ (10 Mol-%) und TsOH (0.375 mmol) wurden in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. ^b Isolierte Ausbeute. ^c Mischung von Regioisomeren. ^d BF₃·OEt₂ (0.300 mmol) wurde statt HNTf₂ und TsOH verwendet.

5.5 Mechanistische Untersuchungen

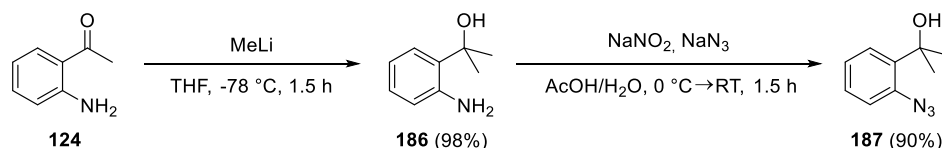
Um alternative Reaktionswege auszuschließen und tiefere Einblicke in den Mechanismus zu bekommen, wurden einige weiterführende Experimente durchgeführt. Die Anilinderivate **124** und **126**, die potentiell *in situ* aus dem entsprechenden Azid gebildet werden könnten, führten bei der Reaktion mit Phenylpropin **92** unter den Standardbedingungen allerdings zu keinerlei Produkt (Schema 39a). Dasselbe Ergebnis wurde bei der Reaktion von Azidophenylethanol **145** mit Propiophenon **185**, als *in situ* gebildetes Hydratationsprodukt von Phenylpropin **92**, erhalten (Schema 39b). Diese Resultate belegen, dass unter den optimierten Reaktionsbedingungen keine zweistufige FRIEDLÄNDER-ähnliche Reaktion abläuft.^[65]



Schema 39: Mechanistische Untersuchungen zum Ausschluss anderer Reaktionswege.

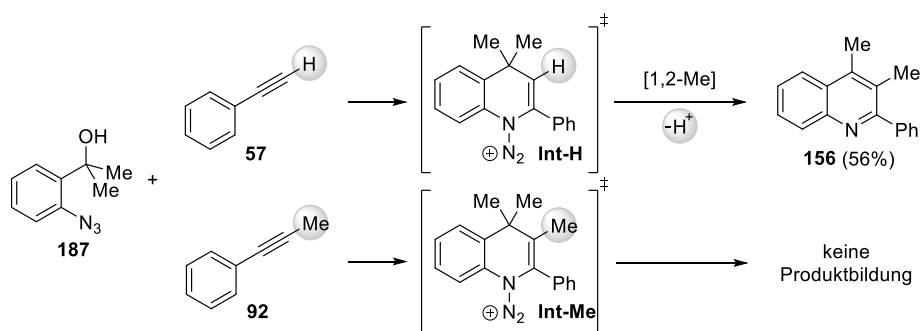
Um weitere Informationen über das Vinylkation und die Wichtigkeit der Aromatisierung als Triebkraft für die Produktbildung zu erhalten, wurde zweistufig das tertiäre Azid **187**

hergestellt (Schema 40). Dazu wurde 2-Aminoacetophenon (**124**) nach den bereits zuvor verwendeten Bedingungen mit Methyllithium in THF umgesetzt und anschließend in einer SANDMEYER-Reaktion in das korrespondierende Azid überführt.^[62-63]



Schema 40: Synthese des tertiären Azides **187**.

Das synthetisierte 2-Azido-2-propanol (**186**) wurde im Folgenden sowohl mit Phenylacetylen (**57**) als auch Phenylpropin **92** unter den Standardbedingungen umgesetzt (Schema 41, Reaktionsbedingungen s. Tabelle 7, Eintrag 12).



Schema 41: Einfluss der Aromatisierung auf den Reaktionsverlauf.

Während im ersten Fall das erwartete Chinolin **156** in 56% Ausbeute erhalten wurde, konnte für das interne Alkin **92** kein Produkt selektiv gebildet und lediglich die Oligomerisierung des Azids beobachtet werden. Die unterschiedlichen Ergebnisse können durch Betrachtung der Reaktionsintermediate erklärt werden. In der Reaktion mit Phenylacetylen (**57**) wird nach Angriff der Azidfunktionalität an das Vinylkation das Intermediat **Int-H** erhalten. Dieses kann nach Stickstoffabspaltung und 1,2-Methylshift durch Deprotonierung zum Chinolin reagieren. Neben der Bildung von elementarem Stickstoff stellt die anschließende Aromatisierung eine weitere thermodynamische Triebkraft dar, die beide in der Summe die Bildung der instabilen kationischen Intermediate kompensieren. Im Fall des internen Alkins **92** wird dagegen Intermediat **Int-Me** gebildet, welches keinerlei Möglichkeit besitzt zu einem energetisch günstigen Produkt zu reagieren und daher ausschließlich zur Oligomerisierung des Startmaterials führt.

Auch wenn sich diese Modellreaktion mechanistisch geringfügig von der Reaktion mit den zuvor untersuchten sekundären 2-Azidophenylethanol-derivaten unterscheidet, verdeutlichen die Resultate dennoch, dass die Kombination der Stickstoffabspaltung und der Aromatisierung

gleichermaßen notwendig sind, um eine selektive Produktbildung zu gewährleisten. Die Stickstoffabspaltung ist hingegen alleine nicht in der Lage eine selektive Produktbildung zu induzieren.

5.6 Zusammenfassung

Es konnte eine neue Methode zur Synthese von polysubstituierten Chinolinen entwickelt werden. Eine kationische C–C-Bindungsknüpfungs-SCHMIDT-Reaktionssequenz erlaubte eine intermolekulare Reaktionsführung mit simplen Alkinen als Nucleophilen. In dieser formalen Carboaminierungsreaktion konnten Limitierungen vorheriger Verfahren wie die Beschränkung auf terminale oder aktivierte Alkine überwunden werden und sogar aliphatische Alkine als Nucleophile verwendet werden. Dazu wurde die Abspaltung von Stickstoff in Kombination mit einer anschließenden Aromatisierung als thermodynamische Triebkraft genutzt, die es ermöglichte energetisch ungünstige und nicht stabilisierte Vinylkationen als Intermediate zu verwenden. Durch die selektive Ausbildung des stabileren Vinylkations als Intermediat, konnten die gewünschten Produkte zudem mit sehr guten Regioselektivitäten erhalten werden, was ebenfalls ein Problem einiger klassischer Reaktionen darstellt. Zusätzlich konnte auf den Einsatz von teuren und oft toxischen Übergangsmetallkatalysatoren verzichtet werden. Der einfache Reaktionsaufbau, der ohne Ausschluss von Sauerstoff oder Feuchtigkeit auskommt, macht die Methode auch mit Hinblick auf Wasser und Stickstoff als einzige Nebenprodukte zu einer interessanten Alternative zu klassischen Verfahren.

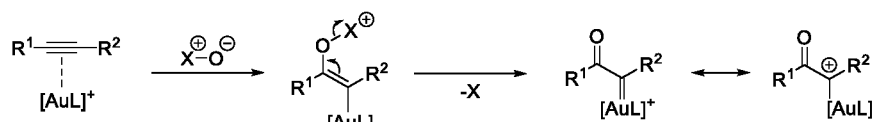
6 Metallfreie Generierung von α -Carbonylkationen

6.1 Hydrid-, Alkyl- und Aryl-Shifts

6.1.1 Konzept

Im Bereich der Organischen Chemie sind Reaktionen basierend auf Carbonylverbindungen seit jeher von fundamentalem Interesse.^[66] In diesem Zusammenhang führte die natürliche Reaktivität von Carbonylverbindungen -elektrophil am Carbonylkohlenstoff und nucleophil in α -Position- zur Entwicklung einer Fülle von klassischen Reaktionen und asymmetrischen sowie übergangsmetallkatalysierten Transformationen. Die Umpolung^[67] der ursprünglichen Reaktivität bietet hierbei die Möglichkeit Carbonylverbindungen für ein größeres Spektrum an chemischen Transformationen zu nutzen.^[68] Beispiele hierfür sind übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen mit α -Halogen-carbonylverbindungen^[69] oder die Verwendung von Oxyallylkationen,^[70] α,β -Epoxyketonen,^[71] Azoalkenen,^[72] sowie *N*-Alkoxyenaminen.^[73] Daneben konnten ebenfalls oxidierte Enolate^[74] und Nitroso-Elektrophile^[75] in formalen Umpolungsreaktionen von Carbonylverbindungen genutzt werden. Im Vergleich zu den obigen Beispielen sind dagegen Umpolungen über die Erzeugung von tatsächlichen α -Carbonylkationen bisher kaum beschrieben. Dies liegt darin begründet, dass diese reaktiven Spezies durch die destabilisierende Carbonylgruppe nicht einfach zu generieren bzw. nach der Bildung schwierig zu kontrollieren sind.^[76] Die Erzeugung von einfachen α -Carbonylkationen beschränkte sich dabei auf Ketone, die über eine Abgangsgruppe (LG) in α -Position verfügten. Zur Abspaltung dieser Gruppe waren in den bisherigen Studien stöchiometrische Mengen an Silbersalzen (LG = -I, -Br, -Cl),^[77] oder ein Überschuss an starken Brønsted- (LG = -OH)^[78] oder Lewis-Säuren (LG = -OH, -OTs, -OP(O)(OMe)₂)^[79] notwendig. In diesem Kontext war die synthetische Anwendung der α -Carbonylkationen als Intermediate ausschließlich auf FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen^[77a, 78, 79b, 80] und RITTER-Reaktionen^[79a, 81] limitiert.

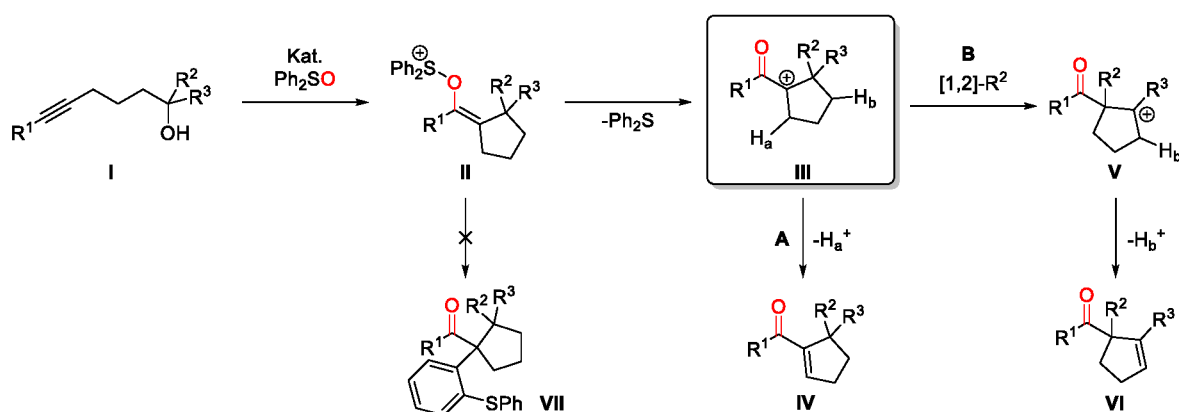
In Bezug auf die obigen Methoden besteht ein aus synthetischer Sicht vielversprechenderer Zugang zu α -Carbonylkation-Synthons in der goldkatalysierten Umsetzung von Alkinen mit Sulfoxiden^[82] oder *N*-Oxiden^[83] (Schema 42). Nach Addition an das aktivierte Alkin, wird hierbei unter Bildung eines α -Oxogoldcarbens bzw. goldstabilisierten α -Carbonylkations die latente Abgangsgruppe in Form des korrespondierenden Sulfids oder Pyridins abgespalten.



X = Abgangsgruppe

Schema 42: Gold-katalysierte Generierung von stabilisierten α -Carbonylkationen.

Unter Berücksichtigung der erheblichen Einschränkungen der klassischen Methoden zur Generierung von α -Carbonylkationen, ist die Entwicklung einer metallfreien Variante wünschenswert, die die Vorteile des goldkatalysierten Ansatzes in sich vereint (Schema 43). In einer solchen Modellreaktion könnten Vinylkationen als synthetisches Äquivalent für goldaktivierte Alkine verwendet werden, die in analoger Weise nach Zerfall des intermediären Sulfoniumions **II** Zugang zu α -Carbonylkationen **III** bieten.



Schema 43: Metallfreie Erzeugung von α -Carbonylkationen und deren Nutzung für 1,2-Shifts.

Als Vorläuferverbindungen könnten Alkinole **I** geeignet sein, die mehrere potentielle Vorteile besitzen. Zum einen bieten diese nach katalytischer Dehydroxylierung einen einfachen, intramolekularen Zugang zu Vinylkationen und erzeugen zudem nach Cyclisierung ein gespanntes Intermediat **II** mit quaternärem Kohlenstoffzentrum. In diesem Fall könnten somit unerwünschte und literaturbeschriebene [3,3]-sigmatrope Umlagerungen aus sterischen Gründen unterdrückt werden und selektiv das α -Carbonylkation **III** gebildet werden.^[84] Durch die intrinsisch hohe Reaktivität des α -Carbonylkations besteht zudem die Möglichkeit, dass eine intramolekulare Deprotonierung (**A**) zu langsam ist und stattdessen eine 1,2-Shiftreaktion (**B**) abläuft. Diese würde zu vergleichsweise stabilen und dadurch langlebigen tertiären Carbokationen **V** führen, die nach abschließender Deprotonierung die ungesättigten Produkte **VI** bilden.

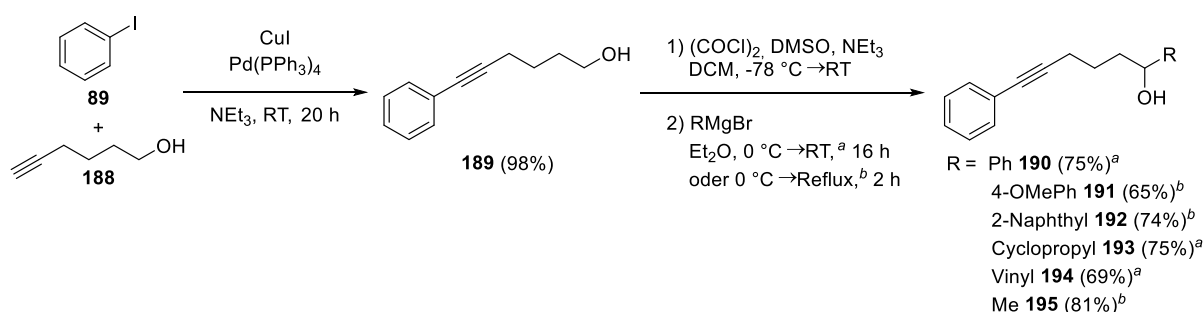
6.1.2 Substratsynthese

6.1.2.1 Synthese von sekundären Alkinolen

Die Synthese der unterschiedlichen Substrate erfolgte in der Regel ausgehend von Hexinol **188** als Grundbaustein. Die Startmaterialien für die weitere Umsetzung wurden dabei zumeist in einer dreistufigen Synthese erhalten, wobei die Reihenfolge der Reaktionen variiert wurde um lineare Synthesen zu vermeiden.

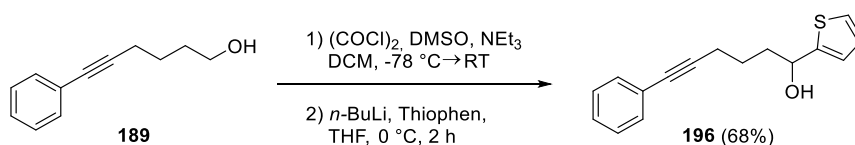
Synthese von Alkinolen mit unterschiedlichen Substituenten an der Alkoholfunktionalität

Um möglichst effizient verschiedene Reste an der Alkoholgruppe einführen und variieren zu können, wurde als Ausgangsverbindung Phenylhexinol **189** genutzt (Schema 44). Der Alkohol wurde in einer SONOGASHIRA-Kupplung aus Hexinol **188** in exzellenter Ausbeute erhalten.^[51] In einer SWERN-Oxidation wurde der Alkohol **189** in den korrespondierenden Aldehyd überführt und dieser ohne weitere Aufreinigung in einer anschließenden GRIGNARD-Reaktion verwendet.^[85] Die entsprechenden Grignardreagenzien waren dabei kommerziell erhältlich oder wurden *in situ* aus den entsprechenden Bromderivaten hergestellt, sodass die jeweiligen Alkinole **190-195** über zwei Stufen in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten wurden.^[86]



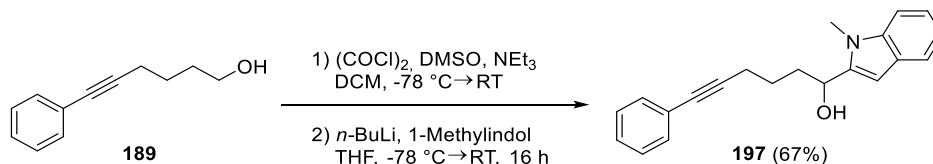
Schema 44: Synthese von sekundären Alkinolen.

Um Heteroaromaten einzuführen, wurde der nach der Oxidation erhaltene Aldehyd mit den deprotonierten Heterocyclen in THF umgesetzt. Auf diese Weise konnte das Thiophenylalkinol **196** in 68% Ausbeute isoliert werden (Schema 45).^[85, 87]



Schema 45: Darstellung des Thiophenylalkinols **196**.

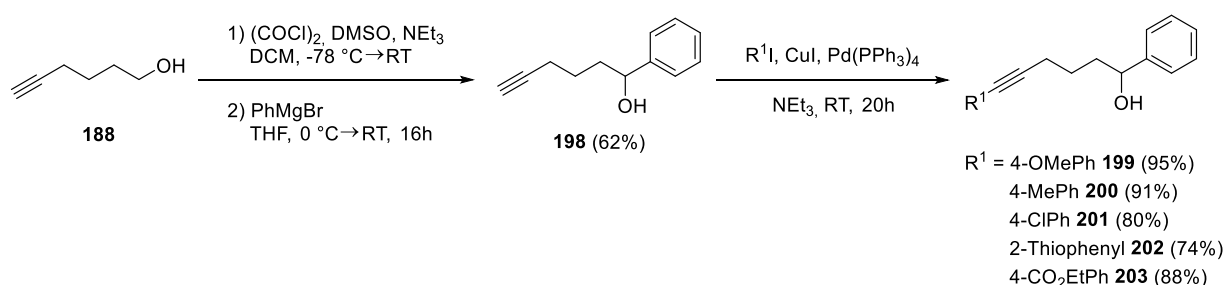
Auf ähnliche Weise unter Verwendung von leicht unterschiedlichen Reaktionsbedingungen für die zweite Stufe, wurde das entsprechende Indolderivat **197** in guter Ausbeute dargestellt (Schema 46).^[85, 88]



Schema 46: Synthese des *N*-heterocyclischen Alkinols **197**.

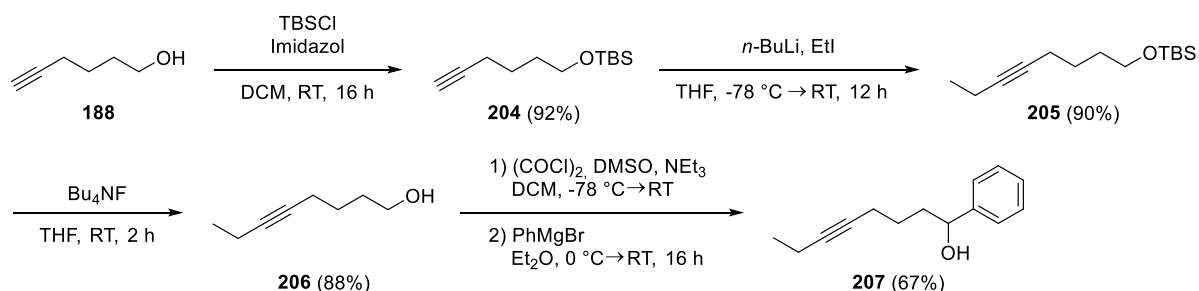
Synthese von Alkinolen mit unterschiedlichen Substituenten an der Alkinfunktionalität

Zur Variation des aromatischen Alkinsubstituenten wurde der Alkohol **198** als Ausgangssubstanz verwendet (Schema 47). Dieser wurde in einer zweistufigen Synthese aus 5-Hexin-1-ol (**188**) mittels sequentieller SWERN-Oxidation und GRIGNARD-Reaktion erhalten.^[85-86]

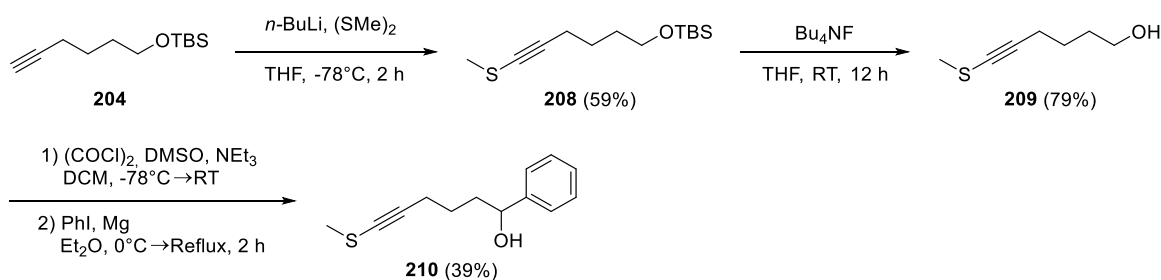


Schema 47: Darstellung von Alkinolen mit unterschiedlichen Alkinsubstituenten.

Eine abschließende SONOGASHIRA-Kupplung lieferte die Alkinole **199-203** in Ausbeuten zwischen 74% und 95%.^[51] Um ein weniger nucleophiles Startmaterial mit einem aliphatisch substituierten Alkin herzustellen, wurde 5-Hexin-1-ol (**188**) zunächst in drei Stufen alkyliert (Schema 48). Dazu wurde die Alkoholgruppe eingangs TBS-geschützt und unter den zuvor verwendeten Standardbedingungen mit *n*-BuLi und Ethyliodid in THF alkyliert.^[50, 89] Die Schutzgruppe wurde mittels TBAF entfernt und der alkylierte Alkohol **206** mit 73% Ausbeute über drei Stufen erhalten.^[90] Die bewährte Oxidations-GRIGNARD-Reaktionssequenz lieferte daraufhin das korrespondierende Alkinol **207** in 67% Ausbeute.^[85-86]

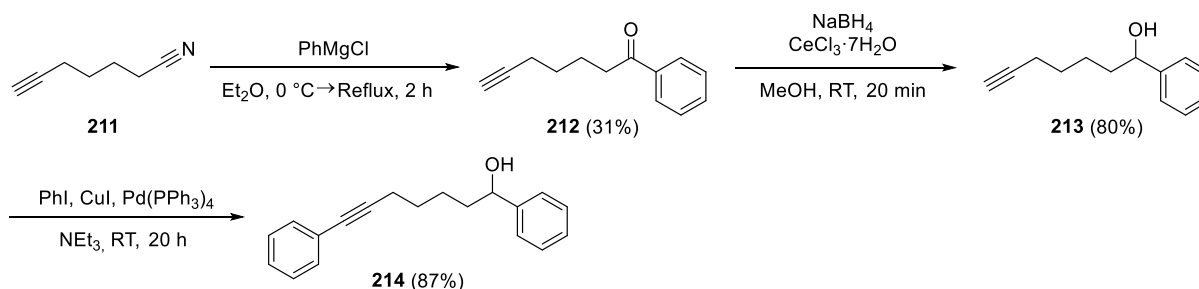

 Schema 48: Synthese des aliphatischen Alkinols **207**.

In einer ähnlichen Reaktionsfolge wurde das elektronenreiche Thioalkinol **210** hergestellt (Schema 49). Hierbei wurde der zuvor verwendete TBS-geschützte Alkohol **204** in THF mit *n*-BuLi und Dimethyldisulfid umgesetzt und das Thioalkin **208** in 59% Ausbeute erhalten.^[91] Die Entschützung des Alkohols mit TBAF und eine anschließende Oxidations-GRIGNARD-Reaktionssequenz lieferte das Thioalkinol **210**.^[85-86, 90] Es zeigte sich, dass das Thioalkin unter den Reaktionsbedingungen der letzten beiden Schritte nicht stabil war und zu unerwünschten Nebenreaktionen neigte, was die mäßige Ausbeute erklärt.


 Schema 49: Synthese des Thioalkinols **210**.

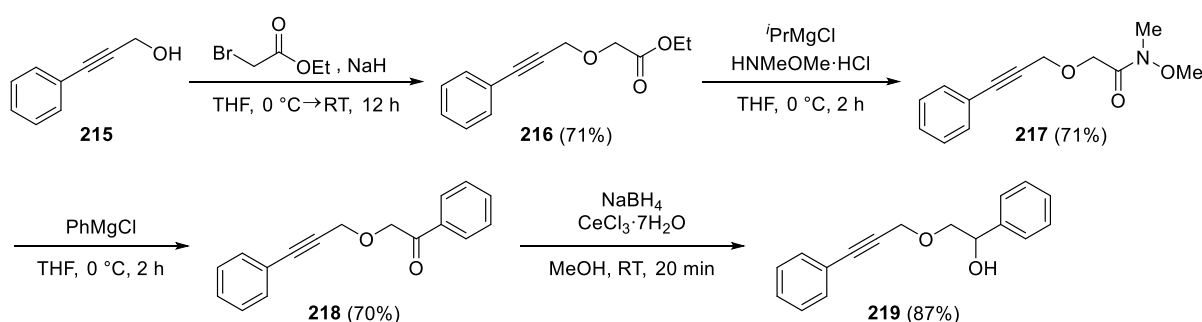
Synthese des sekundären 1,6-Alkinols **214**

Für die Darstellung des 1,6-Alkinols **214** wurde Heptinnitril **211** als Ausgangsmaterial verwendet (Schema 50). Das Nitril wurde mit Phenylmagnesiumchlorid refluxiert und nach Hydrolyse das Keton **212** erhalten.^[92] Dieses wurde mittels LUCHE-Reduktion in den korrespondierenden Alkohol **213** überführt,^[37] sodass nach einer Kreuzkupplung das 1,6-Alkinol **214** isoliert wurde.^[51]


 Schema 50: Dreistufige Darstellung des 1,6-Alkinols **214**.

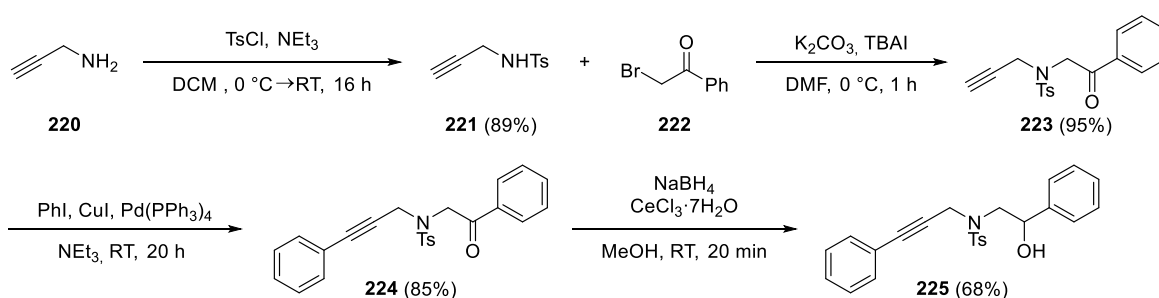
Synthese von Alkinolen mit heteroatomsubstituierten Alkylketten

Das *O*-verbrückte Alkinol **219** wurde in vier Stufen hergestellt (Schema 51). Dazu wurde der propargylische Alkohol **215** in Gegenwart von Natriumhydrid und Bromessigester alkyliert und in einer Folgereaktion in ebenfalls guter Ausbeute in das korrespondierende WEINREB-Amid **217** überführt. Nach Umsatz mit Phenylmagnesiumchlorid wurde das Keton **218** in 70% Ausbeute erhalten, welches abschließend zu dem entsprechenden Alkohol **219** reduziert wurde.^[37, 93]



Schema 51: Synthese des *O*-verbrückten Alkinols **219**.

Das korrespondierende Stickstoffderivat **225** wurde mit einer ähnlichen Syntheseroute hergestellt (Schema 52). Kommerziell erhältliches Propargylamin (**220**) wurde zunächst in sehr guter Ausbeute in das entsprechende Tosylderivat **221** überführt und im Anschluss mit Bromessigester in DMF alkyliert.^[94] Das erhaltene Keton **223** wurde mit einer SONOGASHIRA-Kupplung zu dem arylierten Produkt **224** umgesetzt und abschließend mit guter Ausbeute zu dem gewünschten Alkohol **225** reduziert.^[37, 51]



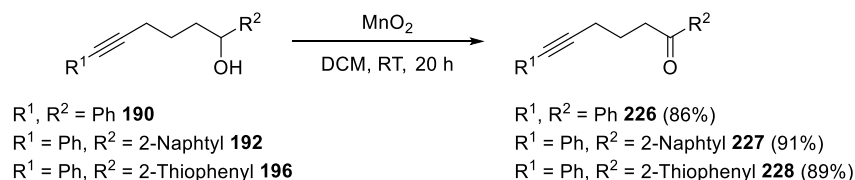
Schema 52: Darstellung des *N*-Tosylverbrückten Alkinols **225**.

6.1.2.2 Synthese von tertiären Alkinolen

Die korrespondierenden tertiären Alkinole wurden aus den zuvor erhaltenen sekundären Derivaten in zwei Stufen hergestellt. Dazu wurde in einer generellen Syntheseroute zunächst durch Oxidation das jeweilige Keton synthetisiert, das in einer Folgereaktion mit dem entsprechenden Lithiumorganyl umgesetzt wurde.

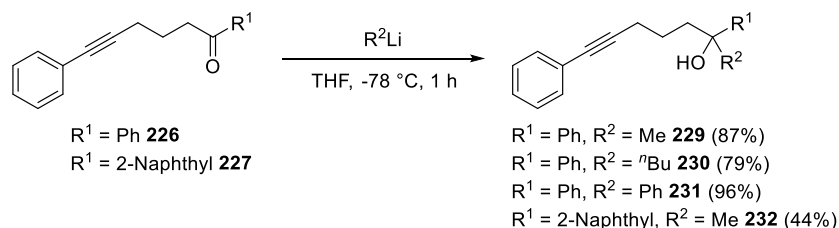
Allgemeine Synthese tertiärer 1,5-Alkinole

Nach dem zuvor beschriebenen Syntheseweg wurden die Alkinole **190**, **192** und **196** mit Mangandioxid in DCM oxidiert (Schema 53).^[61] Die jeweiligen Ketone **226-228** wurden dabei in sehr guten Ausbeuten isoliert.



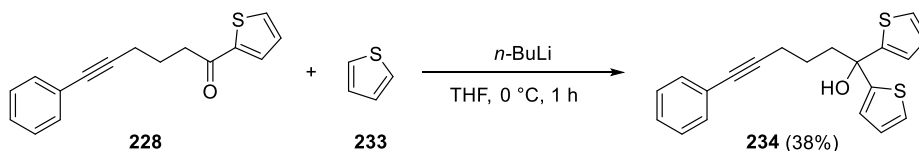
Schema 53: Oxidation benzylicher Alkinole mit MnO_2 .

Die Reaktion der Ketone **226** und **227** mit den entsprechenden kommerziell verfügbaren Organolithiumverbindungen lieferte abschließend die tertiären Alkohole **229-232** in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 54).^[95] Einzig für das Naphthylderivat wurde eine nur moderate Ausbeute von 44% erhalten.



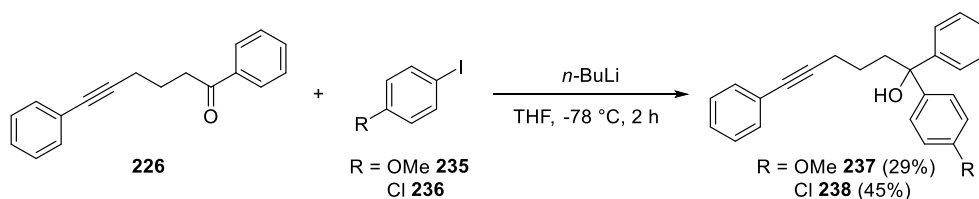
Schema 54: Darstellung tertiärer Alkinole.

Das dazu strukturell homologe Dithiophenderivat **234** wurde aus dem korrespondierenden Keton **228** hergestellt (Schema 55). Nach Deprotonierung von Thiophen (**233**) mit $n\text{-BuLi}$ und Zugabe des Ketons, wurde das entsprechende Dithiophenalkinol **234** in moderater Ausbeute erhalten.^[87]



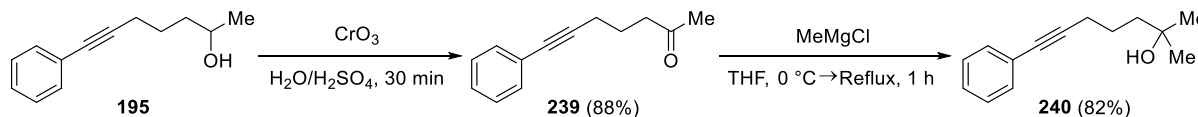
Schema 55: Darstellung des Dithiophenylalkohols **234**.

Um zudem grundlegende Informationen über den elektronischen Einfluss auf die Shifttendenz gleicher Gruppen zu erhalten, wurden die tertiären Diphenylalkohole **237** und **238** synthetisiert (Schema 56).^[96]


 Schema 56: Synthese der Diphenylalkinole **237** und **238**.

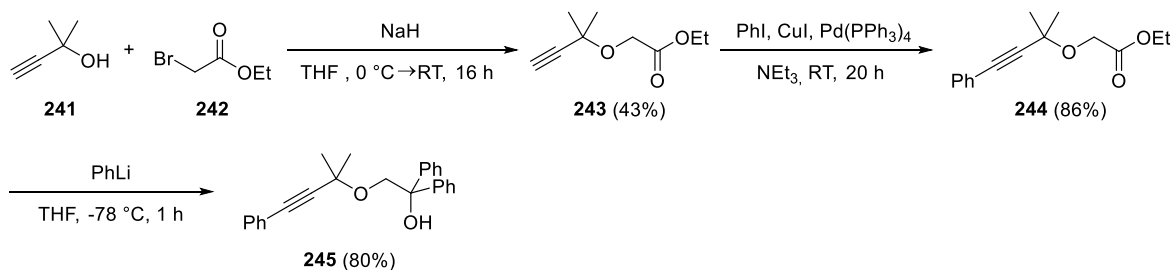
Synthese des aliphatischen Alkinols **240**

Neben den zuvor hergestellten arylischen Alkinolen wurde zusätzlich in zwei Stufen das aliphatische Substrat **240** synthetisiert (Schema 57). In einer JONES-Oxidation wurde dazu Alkohol **195** in das korrespondierende Keton **239** überführt, sodass nach der folgenden GRIGNARD-Reaktion mit Methylmagnesiumchlorid das Alkinol **240** in guter Ausbeute erhalten wurde.^[86, 97]


 Schema 57: Synthese des tertiären aliphatischen Alkinols **240**.

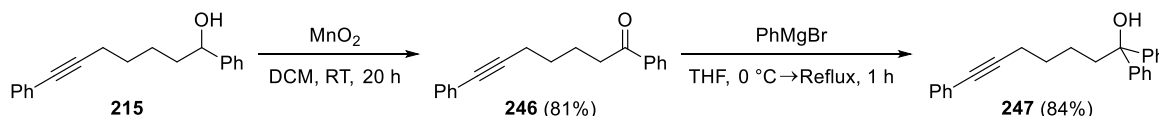
Synthese des *O*-verbrückten tertiären 1,5-Alkinols **245**

Das entsprechende *O*-verbrückte Analogon **245** wurde in einer dreistufigen Synthese ausgehend vom proparylischen Alkohol **241** erhalten (Schema 58). Der Alkohol **241** wurde zunächst durch Umsetzung mit Natriumhydrid und Bromessigester **242** alkyliert und mittels Kreuzkupplung in das Phenylacetylderivat **244** überführt.^[51, 93] Die abschließende Reaktion mit Phenyllithium in THF lieferte den korrespondierenden Alkohol **245** mit 80% Ausbeute.^[95]


 Schema 58: Darstellung des tertiären *O*-verbrückten Alkinols **245**.

Synthese des tertiären 1,6-Alkinols **247**

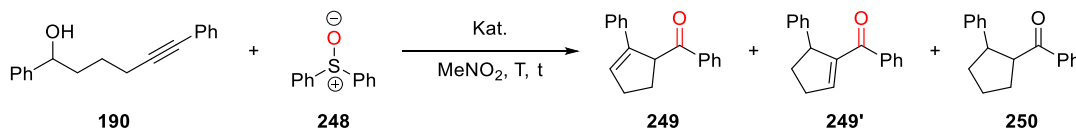
Um des Weiteren den Einfluss einer zusätzlichen Methylengruppe in der Alkylkette auf die Reaktivität untersuchen zu können, wurde das homologe 1,6-Alkinol **247** hergestellt (Schema 59). Nach Oxidation des Alkohols **215** und Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid wurde das tertiäre Alkinol **247** in guter Ausbeute erhalten.^[61, 86]



Schema 59: Synthese des tertiären 1,6-Alkinols **247**.

6.1.3 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Basierend auf dem entworfenen Konzept wurde eine Reihe von Testreaktionen durchgeführt um dieses zu überprüfen. Die Reaktion von 1,5-Alkinol **190** und Diphenylsulfoxid (**248**) wurde dabei als Modellreaktion gewählt, da **190** intramolekular sehr einfach ein Vinylkation ausbilden kann (Tabelle 11). Bereits bei Raumtemperatur konnte in Gegenwart von einem Äquivalent des Sulfoxides das gewünschte Produkt **249** mit 18% Ausbeute erhalten werden (Eintrag 1). Als Nebenprodukt wurde das gesättigte Produkt **250** beobachtet, das sich durch den direkten Angriff von Wasser an das Vinylkation bildet. Die Zugabe von MgSO_4 als Additiv um das während der Reaktion gebildete Wasser abzufangen, hatte keinen positiven Einfluss auf die Produktselektivität (Eintrag 2). Dagegen konnte durch eine Temperaturerhöhung die Reaktionszeit erheblich verkürzt werden (Eintrag 3). Das direkte Eliminierungsprodukt **249'** wurde dabei jeweils nur in geringen Mengen gebildet. Da vermutet wurde, dass die Bildung des Vinylkations zu schnell ablief um mit dem umgebenen Sulfoxid zu reagieren und somit durch die hohe Instabilität Nebenreaktionen abliefen, wurde die Menge des Sulfoxids erhöht (Eintrag 4). In diesem Fall wurde das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 57% erhalten. Die Verwendung von anderen Lösungsmitteln oder anderer *O*-Donoren führte hingegen zu keinen besseren Ergebnissen (Einträge 5-7). Ebenso lieferten andere Katalysatorsysteme keine besseren Ausbeuten und in jeder Reaktion konnte moderate Mengen des Nebenproduktes **250** nachgewiesen werden (Einträge 8-11). Da bereits zuvor eine Erhöhung zu besseren Ergebnissen geführt hatte, wurde die verwendete Sulfoxidmenge auf vier Äquivalente erhöht (Eintrag 12).

Tabelle 11: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die α -Carbonylkation-Generierung aus Alkinen


Eintrag ^{a,b}	Ph ₂ SO (Äquiv.)	Kat (Mol-%)	T (°C)	t (min)	249 (%)	249' (%)	250 (%)
1	1.0	HOTf (10)	RT	90	18	<5	21
2 ^c	1.0	HOTf (10)	RT	300	33	<5	32
3	1.0	HOTf (10)	80	10	33	<5	32
4	2.0	HOTf (10)	80	5	57	8	20
5 ^d	2.0	HOTf (10)	80	90	45	8	18
6	2.0 ^e	HOTf (10)	120	60	27	9	5
7	2.0 ^f	HOTf (10)	80	ü.N.	--- ^g	---	---
8	2.0	BF ₃ ·OEt ₂ (10)	80	150	47	11	22
9	2.0	TBSOTf (10)	80	15	46	10	30
10	2.0	Bi(OTf) ₃ (10)	80	22	49	9	25
11	2.0	Ca(NTf ₂) (10) Bu ₄ NPF ₆ (5)	80	240	37	9	20
12	4.0	HOTf (10)	80	10	69	13	6
13	4.0	HOTf (20)	80	10	75^h	11	---
14	4.0	HOTf (20)	60	15	49	10	---
15	4.0	HOTf (20)	100	0.5	28	5	5
16	4.0 ⁱ	HOTf (20)	80	10	--- ^g	---	---
17	4.0 ^j	HOTf (20)	80	10	25	<5	6

^a Alkinol **190** (0.25 mmol), Diphenylsulfoxid (**248**) (1.00 mmol) und Kat. wurden in DCE (2.5 mL) für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt. ^b NMR-Ausbeute mit 1,3-Dinitrobenzol als internem Standard. ^c MgSO₄ (3 Äquiv.) als Additiv. ^d DCE als Lösungsmittel. ^e DMSO anstatt Ph₂SO. ^f 2,6-Dimethylpyridin-*N*-Oxid anstatt Ph₂SO. ^g Kein Umsatz.

^h Isolierte Ausbeute. ⁱ (Mes)₂SO anstatt Ph₂SO. ^j (4-FPh)₂SO anstatt Ph₂SO.

Erfreulicherweise konnte die Bildung des Nebenproduktes **250** nahezu komplett unterdrückt und das gewünschte 1,2-Hydridshiftprodukt **249** in 69% Ausbeute erhalten werden. Zusätzlich konnte mit einer leicht erhöhten Katalysatorladung die Ausbeute abermals gesteigert und das Produkt in 75% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 13). Eine Variation der Reaktionstemperatur, sowie eine Verwendung von Diphenylsulfoxidderivaten hatten dagegen keinen weiteren positiven Einfluss auf die Reaktion und führten zu schlechteren Ergebnissen (Einträge 14-17). Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass bei keiner der Testreaktionen die Bildung des Produktes der [3,3]-sigmatropen Umlagerung beobachtet wurde.

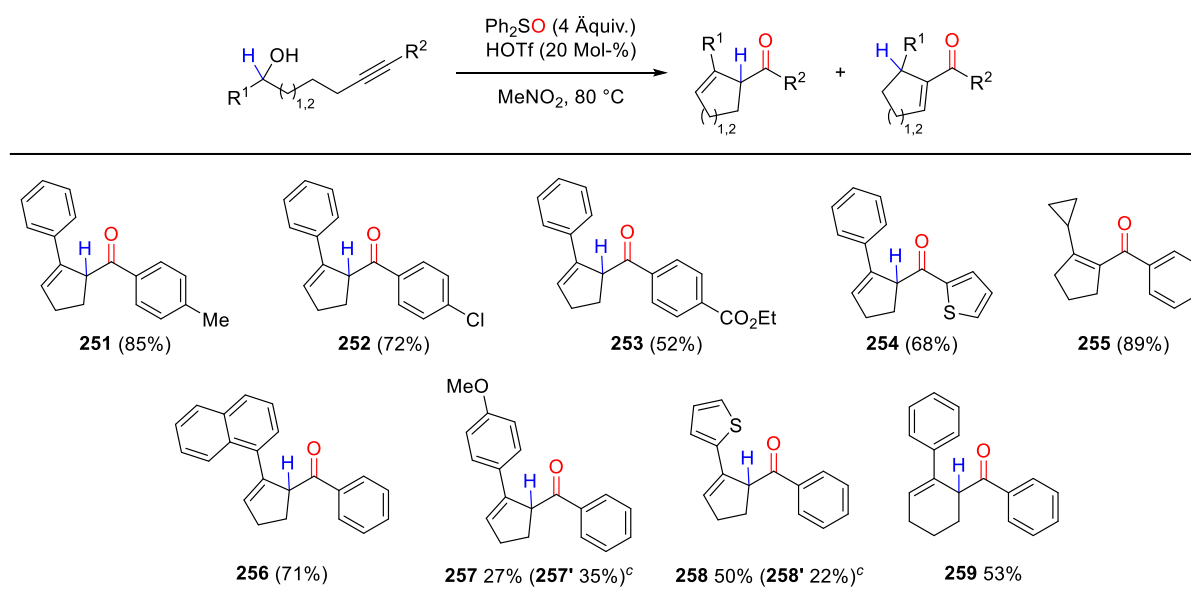
6.1.4 Umgesetzte Substrate

Als nächstes wurde der Einfluss verschiedener Substituenten auf die Reaktivität des α -Carbonylkations untersucht. Dazu wurden die zuvor synthetisierten Alkinole unter den optimierten Reaktionsbedingungen umgesetzt.

6.1.4.1 Sekundäre Alkinole

Es zeigte sich, dass eine Vielzahl von sekundären Alkinolen unter den Reaktionsbedingungen Zugang zu den entsprechenden α -Carbonylkationen lieferte. Die entsprechenden umgelagerten und deprotonierten Produkte wurden dabei in insgesamt guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten (Tabelle 12).

Tabelle 12: Untersuchung der Anwendungsbreite für die 1,2-Hydridshift-Reaktion^{a,b}

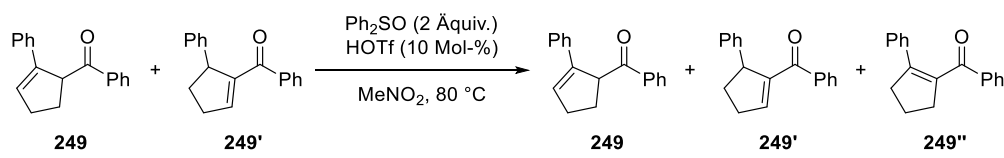


^a Alkinol (0.25 mmol), Diphenylsulfoxid (1.00 mmol) und HOTf (20 Mol-%) wurden in MeNO_2 (2.5 mL) für 10 min bei 80°C gerührt. ^b Isolierte Ausbeute. ^c Konjugiertes Doppelbindungsisomer.

Elektronenschiebende, sowie –ziehende Substituenten R^2 am Alkin führten problemlos zu den gewünschten Produkten **251-253**. Zusätzlich wurden Heterocyclen unter den Reaktionsbedingungen toleriert und lieferten das entsprechende Produkt **254** in guter Ausbeute. Interessanterweise konnte ebenfalls ein Alkinol mit aliphatischem Dreiring erfolgreich umgesetzt und selektiv Produkt **255** in exzellenter Ausbeute isoliert werden. Der sterisch anspruchsvolle Naphthylalkohol hatte ebenfalls keine negativen Einflüsse auf die Reaktivität und führte mit 71% Ausbeute zum gewünschten Produkt **256**. Bei Verwendung von elektronenreichen Alkoholen konnten die jeweiligen Produkte **257** und **258** in moderaten bis guten Ausbeuten isoliert werden, auch wenn eine geringere Selektivität beobachtet wurde. In

diesen Fällen fand eine Protonierungs-Deprotonierungssequenz der, gegenüber den anderen Produkten, deutlich aktivierteren Doppelbindung statt, wodurch das stabilere konjugierte Doppelbindungsisomer gebildet wurde. Diese Isomerisierung wurde deutlich langsamer ablaufend zuvor bei den Standardprodukten **249** und **249'** durch erneute Exposition unter den Reaktionsbedingungen nachgewiesen (Tabelle 13).

Tabelle 13: Untersuchung der Produktisomerisierung.^a

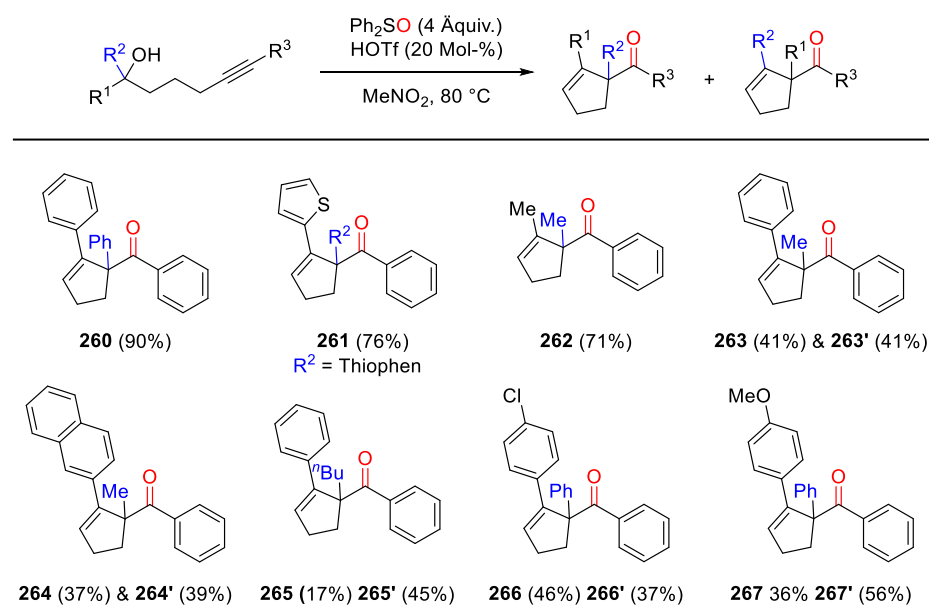
			
t^b	249 (%) ^c	249' (%) ^c	249'' (%) ^c
0 min	55	45	0
5 min	55	45	0
1 h	43	43	14
5 h	27	40	33
10 h	19	30	51

^a Produktmischung (0.40 mmol), Diphenylsulfoxid (0.80 mmol) und HOTf (0.04 mmol) wurden in MeNO₂ (4 mL) bei 80 °C gerührt. ^b Nach der angegebenen Zeit wurde ein Aliquot (1 mL) aufgearbeitet und mittels ¹H-NMR analysiert. ^c NMR-Ausbeute mit 1,3-Dinitrobenzol als internem Standard.

Es zeigte sich zwar, dass die Isomerisierung bei nicht aktivierten Produkten und kurzer Reaktionszeit vernachlässigt werden konnte, diese aber bei den elektronenreichen Alkinolen **191** und **196** verantwortlich für die geringere Selektivität war. Vergleichbare Ergebnisse wurden mit elektronenreichen Produkten bei der formalen [3+2]-Cycloaddition von Cyclopropanen mit Alkinen erhalten, mit denen die hier gemachten Beobachtungen in Einklang stehen (Vgl. Kap. 1.3, Schema 8).^[26] Demnach führten Substrate mit elektronenziehenden Substituenten R¹ und R², die ein instabileres und somit reaktiveres α -Carbonylkation bildeten, zu besseren Selektivitäten bzgl. des 1,2-Hydridshifts. Ferner war die Verwendung von 1,6-Alkinolen mit einer zusätzlichen Methylengruppe in der Alkylkette möglich. Das entsprechende Produkt **259** konnte allerdings nur in moderater Ausbeute erhalten werden.

6.1.4.2 Tertiäre Alkinole

Da sich die hohe Reaktivität des α -Carbonylkations als effektive Triebkraft für 1,2-Hydridshifts herausstellte, wurde weitergehend untersucht ob dieses Potential auch für energetisch anspruchsvollere 1,2-Kohlenstoffshifts genutzt werden könnte. Dadurch wäre die Synthese von sterisch gespannten und komplexen Strukturen möglich, die über ein quaternäres Kohlenstoffzentrum verfügen. Erfreulicherweise konnte eine Vielzahl an tertiären Alkoholen in der Reaktion verwendet werden, sodass sowohl verschiedene aliphatische als auch aromatische Gruppen mittels 1,2-Umlagerung am quaternären Kohlenstoffzentrum eingeführt werden konnten (Tabelle 14).

 Tabelle 14: Untersuchung der Anwendungsbreite für die 1,2-Kohlenstoff-Shift-Reaktion^{a,b}


^a Alkinol (0.25 mmol), Diphenylsulfoxid (1.00 mmol) und HOTf (20 Mol-%) wurden in MeNO_2 (2.5 mL) für 10 min bei 80°C gerührt. ^b Isolierte Ausbeute.

Mit der entwickelten Methode ließen sich Phenylgruppen **260**, Heterocyclen **261** sowie Methylgruppen **262** in guten bis exzellenten Ausbeuten auf das gebildete quaternäre Kohlenstoffatom übertragen. Für unterschiedliche Substituenten R^1 und R^2 wurde keine der verwendeten Gruppen bevorzugt geshiftet, sodass zumeist keine Selektivitäten erhalten wurden auch wenn die Produkte **263-267** in insgesamt guten Ausbeuten isoliert wurden. Im Fall der zuvor untersuchten sekundären Substrate bei denen ein Phenylshift in einem extrem instabilen und energetisch ungünstigen sekundären aliphatischen Carbokation resultiert wäre, war nur der selektive Hydridshift möglich gewesen. Für die tertiären Alkinole mit unterschiedlichen Substituenten R^1 und R^2 hatten beide 1,2-Umlagerungen die Bildung eines tertiären und stabileren Carbokations zur Folge. In den untersuchten Beispielen führte daher der zu geringe

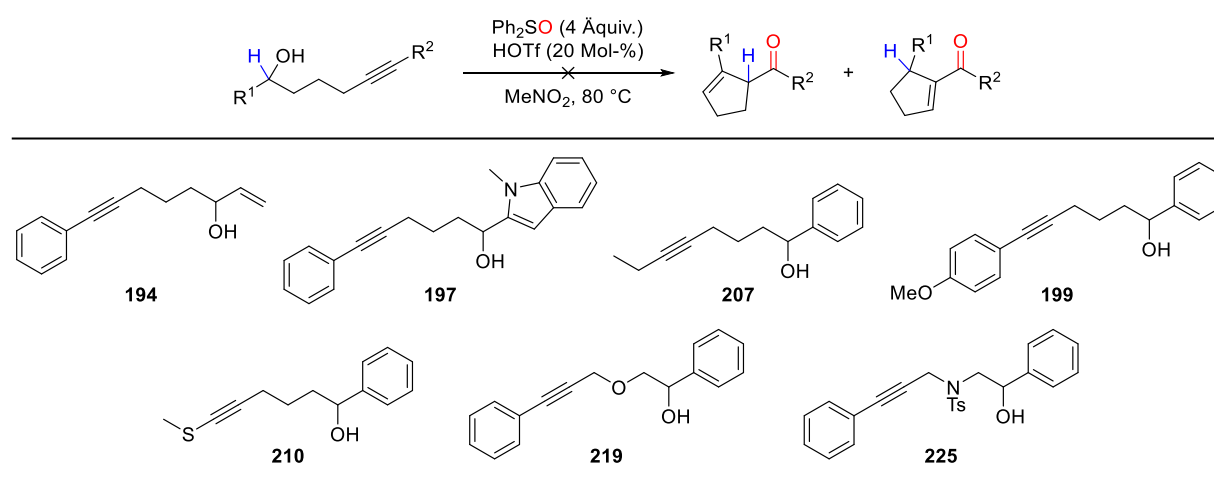
Energieunterschied zwischen der Aktivierungsenergie für den Shiftprozess und der Stabilität des entstehenden Carbokations zu keiner nennenswerten Selektivität (vgl. Kap. 6.1.5.2). Da das Phenylshiftprodukt **260** trotz großer sterischer Spannung in 90% Ausbeute erhalten wurde, erschien eine weitere Untersuchung von strukturell homologen Verbindungen mit elektronisch unterschiedlichen Substituenten an einer der beiden Phenylgruppen interessant. Für das elektronenarme chloresubstituierte Derivat wurde das Phenylshiftprodukt **266** leicht bevorzugt gegenüber dem Produkt **266'** resultierend aus dem 4-Chlorophenylshift gebildet. Dagegen wurde für das elektronenreiche Methoxyderivat eine dazu inverse Selektivität beobachtet. In diesem Fall wurde das Anisolshiftprodukt **267'** gegenüber dem korrespondierendem Phenylshiftprodukt **267** mit einer Selektivität von 1.6:1 erhalten. Diese Ergebnisse lassen generell vermuten, dass bei einer ausreichenden Stabilisierung des resultierenden tertiären Carbokations, die elektronenreichere der beiden homologen Gruppen selektiv shiftet.

6.1.4.3 Nicht produktbildende Substrate

Sekundäre Alkinole

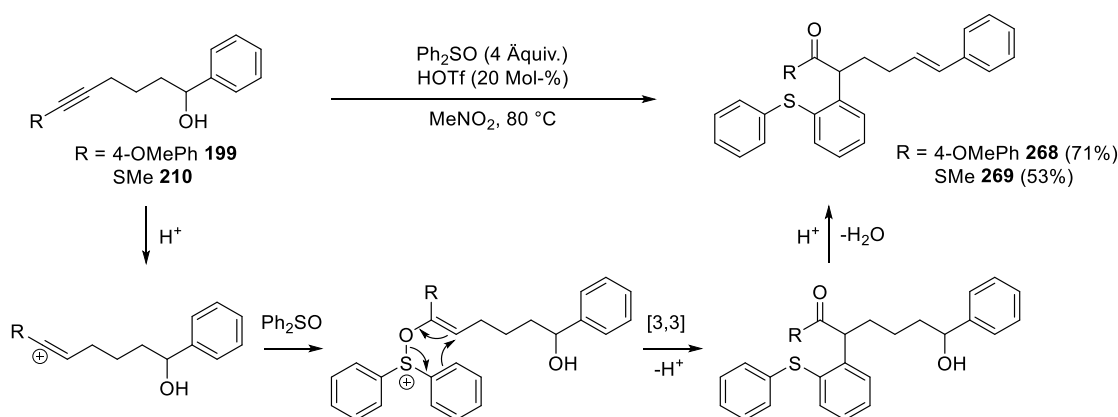
Einige Startmaterialien reagierten unter den optimierten Reaktionsbedingungen nicht zu den gewünschten Produkten (Tabelle 15). Das Vinylderivat **194** konnte sowohl unter den Standardbedingungen als auch bei erhöhten Reaktionstemperaturen oder stöchiometrischen Mengen an HOTf nicht umgesetzt werden. Der vermeintliche Grund liegt hierbei in der nicht ausreichenden Stabilität des sekundären allylischen Carbokations, das nach der Dehydroxylierung des Alkohols gebildet werden würde.

Tabelle 15: Nicht produktbildende sekundäre Alkinole.



Das Indolalkinol **197** wies dagegen eine zu hohe Reaktivität auf und führte zu keinem Produkt, sodass auch unter mildereren Reaktionsbedingungen ausschließlich die Oligomerisierung des

Startmaterials beobachtet wurde. Das Alkinol **207** mit aliphatischen Substituenten am Alkin zeigte zwar eine mäßige Reaktivität, allerdings bildete sich kein Produkt selektiv in größeren Mengen. Ausschlaggebend hierfür ist die geringe Nucleophilie des aliphatischen Alkins, sodass die Cyclisierung sehr langsam im Vergleich zu Nebenreaktionen wie Oligomerisierungen abläuft. Die Substrate **199** und **207**, die beide über sehr elektronenreiche Alkinreste verfügen, führten ebenfalls nicht zu den gewünschten Produkten (Schema 60). Interessanterweise wurde stattdessen das Diphenylsulfoxid inkorporiert und die strukturell homologen Produkte **268** und **269** erhalten. Durch die stark aktivierten Alkinreste, werden diese offensichtlich gegenüber des benzylicischen Alkohols bevorzugt protoniert, sodass sich ohne eine vorherig stattgefundene Cyclisierung ein Vinylkation bildet. Nach Angriff des Sulfoxids findet eine literaturbeschriebene [3,3]-sigmatrope Umlagerung statt,^[84] wodurch nach einer säurekatalysierten Eliminierung der Alkoholfunktion die Produkte **268** und **269** gebildet werden.



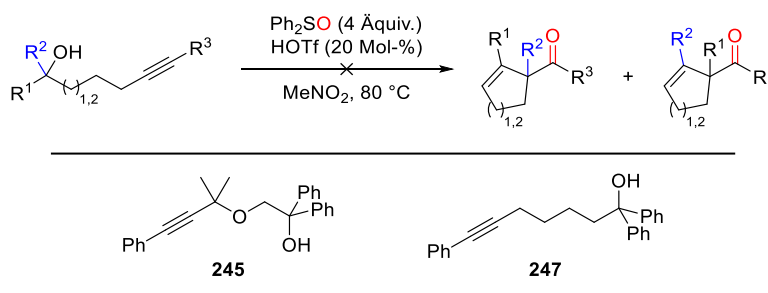
Schema 60: Reaktion von Alkinolen mit sehr elektronenreichen Alkinen.

Die heteroatomverbrückten Alkinole **219** und **225** ließen sich hingegen unter den optimierten Reaktionsbedingungen, sowie auch mit stöchiometrischen Mengen an Trifluormethansulfonsäure nicht umsetzen. In diesen Fällen entzog das Heteroatom der Alkylkette durch den negativen induktiven Effekt dem Alkohol zu viel Elektronendichte, sodass das korrespondierende Carbokation zu instabil gewesen wäre und sich daher nicht bildete.

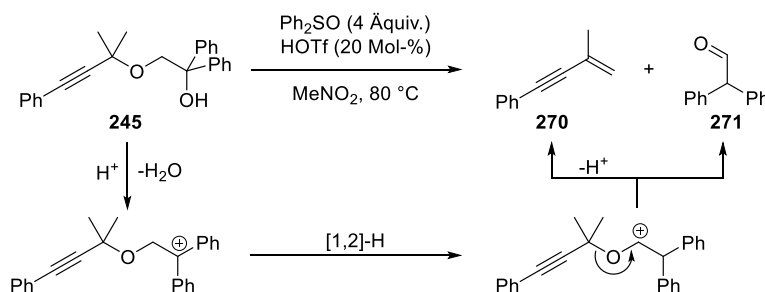
Tertiäre Alkinole

Von den synthetisierten tertiären Alkinolen reagierten nur zwei Substrate nicht zu den gewünschten Produkten (Tabelle 16). Da das korrespondierende sekundäre Etherderivat aufgrund der zu geringen Stabilität des entsprechenden Carbokations nicht ionisiert werden konnte, wurde das tertiäre Diphenylderivat **245** hergestellt.

Tabelle 16: Nicht produktbildende tertiäre Alkinole.



Zwar wurde in diesem Fall das Startmaterial vollständig umgesetzt, doch konnte nur die Bildung vom Phenylacetylderivat **270** und 2,2-Diphenylacetaldehyd (**271**) beobachtet werden (Schema 61). Nach säurekatalysierter Dehydroxylierung des Alkohols und Bildung des korrespondierenden Carbokations scheint der 1,2-Hydridshift gegenüber des nucleophilen Angriffs des Alkins kinetisch stark begünstigt zu sein. Das resultierende Oxoniumion zerfällt daraufhin in das Alkin **270** und den Aldehyd **271**.



Schema 61: Unerwünschte Reaktion des tertiären Alkinols **245**.

Das tertiäre 1,6-Alkinol **247** reagierte analog zu den zuvor beschriebenen Alkinolderivaten mit elektronenreichem Alkinrest (vgl. Schema 60). Wie bereits für das sekundäre 1,6-Alkinolderivat beobachtet, scheint die Bildung eines Cyclohexanrings weniger günstig, sodass das Alkin protoniert und das Produkt der [3,3]-sigmatropen Umlagerung selektiv erhalten wurde.

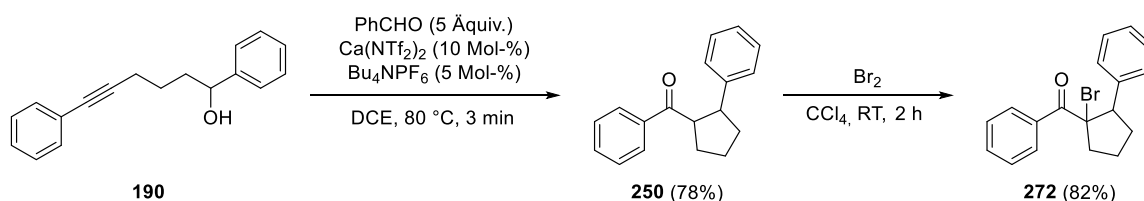
6.1.5 Mechanistische Untersuchungen

Um tiefere Informationen über den Reaktionsmechanismus zu bekommen und vor allem die Beteiligung des α -Carbonylkations zu untersuchen, wurde eine Reihe von Mechanismusexperimenten gemacht. Des Weiteren wurden ergänzend dazu DFT-Rechnungen durchgeführt um detaillierte Einblicke in die unterschiedlichen 1,2-Shifts zu bekommen und konkrete Aussagen über Selektivitäten machen zu können.

6.1.5.1 Kontrollexperimente

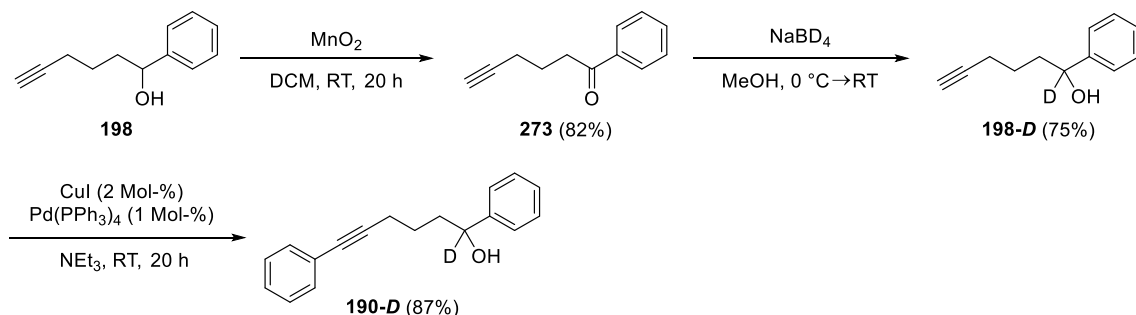
Synthese der Substrate für die Mechanismusuntersuchung

Für die mechanistischen Untersuchungen wurden potentielle Reaktionsintermediate hergestellt (Schema 62). Dazu wurde aus Diphenylhexinol **190** mit der zuvor entwickelten Methode (vgl. Kap. 3) und leicht modifizierten Reaktionsbedingungen in guter Ausbeute das gesättigte Acetophenonderivat **250** erhalten.^[48b] Dieses wurde anschließend bei Raumtemperatur in das α -Bromketon **272** überführt.^[98]



Schema 62: Darstellung des cyclischen Ketons **250** und des Bromderivates **272**.

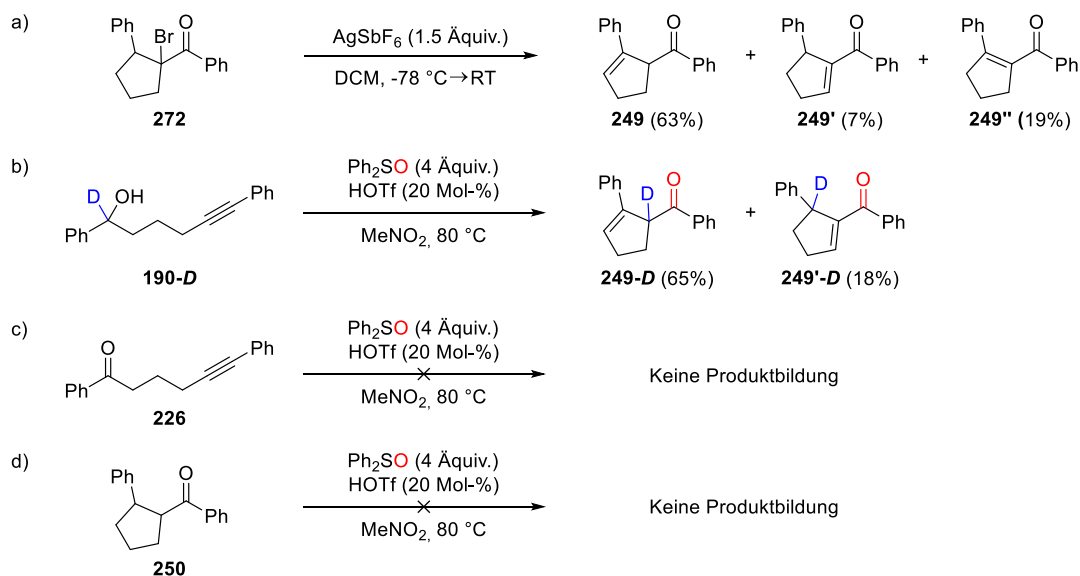
Um andere Reaktionswege auszuschließen und den 1,2-Shift mechanistisch nachzuweisen, wurde zusätzlich das deuterierte Startmaterial **190-D** hergestellt (Schema 63). Das zuvor synthetisierte Phenylhexinol **198** wurde in einer Oxidations-Reduktionssequenz in das homologe isopenmarkierte Derivat **198-D** überführt und mittels Kreuzkupplung der Alkohol **190-D** erhalten.^[51, 61, 99]



Schema 63: Darstellung des deuterierten Substrates **190-D**.

Ergebnisse der Mechanismusuntersuchung

Um die Involvierung eines intermediären α -Carbonylkations nachzuweisen, wurde eine Reihe von Kontrollexperimenten durchgeführt (Schema 64). Die Bromverbindung **272** wurde in DCM mit einer stöchiometrischen Menge eines Silbersalzes nach einer literaturbeschriebenen Methode umgesetzt (Schema 64a).^[77a] Es zeigte sich, dass ähnliche Resultate wie mit der in diesem Kapitel entwickelten Methode beobachtet wurden und ebenfalls der 1,2-Hydridshift als Hauptprodukt **249** erhalten wurde.



Schema 64: Kontrollexperimente zur Untersuchung des Mechanismus.

Mit der zusätzlichen Reaktion des deuterierten Startmaterials **190-D** unter den optimierten Reaktionsbedingungen konnte eindeutig der 1,2-Hydridshift nachgewiesen werden (Schema 64b). Alternative Reaktionswege konnten dagegen durch Exposition potentieller Intermediate unter den Standardbedingungen ausgeschlossen werden. Sowohl eine mögliche Aldolkondensation nach Oxidation des Alkohols **190** und Hydrolyse des Alkins (Schema 64c), als auch eine nachträgliche sulfoxidvermittelte Oxidation führten zu keinerlei Produkt (Schema 64d).

6.1.5.2 Weiterführende computergestützte DFT-basierte mechanistische Analysen

Um weitere Einblicke in den Mechanismus bekommen und besonders die Selektivität der unterschiedlichen 1,2-Shifts erklären zu können, wurden von MEIKE NIGGEMANN DFT-basierte computergestützte Analysen durchgeführt. Hierzu wurden der Hydridshift, ein potentieller Phenylshift und die direkte Deprotonierung des α -Carbonylkations anhand der Reaktion zu **249**

analysiert. Zusätzlich wurden vergleichend der Methyl- und Phenylshift in der Reaktion zu **263** betrachtet.

DFT-Rechnungen 1,2-Hydridshift vs. direkte Deprotonierung

Wie bereits aus früheren generellen Untersuchungen zu α -Carbonylkationen bekannt,^[76b-d, 77b] als auch in Mechanismusstudien zu den entsprechenden goldstabilisierten Analoga gezeigt,^[82b, 83b] handelt es sich beim α -Carbonylkation um ein nicht-klassisches Carbokationen (Abbildung 9). Dieses befindet sich in einem barrierefreien Gleichgewicht mit den beiden Vinylepoxiden **IVa** und **IVb**, die extreme Grenzstrukturen der stabilisierenden Wechselwirkung zwischen einem Elektronenpaar der Carbonylgruppe und dem p-Orbital des Carbokations darstellen. Nach Abspaltung des Diphenylsulfids werden, je nachdem ob sich die Carbonylgruppe nach oben oder unten dreht, die jeweiligen Strukturen erhalten. Ausgehend von Vinylepoxid **IVa** führt eine *ipso*-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion zu dem Phenoniumion **V**, das das energetische Minimum des nicht-klassischen Carbokations darstellt.

Abbildung 9: Berechnete Energien für die Umlagerung und Deprotonierung des α -Carbonylkations IV.

Durch die hohe Reaktivität des α -Carbonylkations sind intermolekulare gegenüber intramolekularen Reaktionswegen stark beungünstigt. Die potentiellen Deprotonierungen H_b bzw. H_c müssen daher unterstützt durch die Carbonylgruppe als Base stattfinden. Das Phenoniumion **V** kann hierfür keine geeignete Konformation annehmen, da sich der Carbonylrest bezüglich des Cyclopentanrings in einer quasi-äquatorialen Position befindet. Ausgehend von den Vinylepoxiden **IVa** und **IVb** konnten zwei Übergangszustände für die Deprotonierung von H_a bzw. H_b lokalisiert werden, während dies für H_c nicht der Fall war. Die jeweiligen Übergangszustände $TS \rightarrow H-H_a-H^+$ und $TS \rightarrow H-H_b-H^+$ besitzen jedoch gegenüber dem Hydridshifts $TS \rightarrow VIII$, der mit 2.6 kcal/mol deutlich begünstigt ist, eine sichtlich höhere Aktivierungsbarriere, was sich in der beobachteten Selektivität widerspiegelt. Dementsprechend führt nur das Vinylepoxid **IVb** nach Hydridshift zum stabileren benzyliischen Carbokation **VII**. Dieses kann durch die Carbonylgruppe deprotoniert werden, was abschließend zum Produkt **H-H⁺** führt. Ein potentieller Phenylshift muss als zweistufiger Prozess betrachtet werden – bestehend in der Bildung eines instabilen sekundären Carbokations, für welches aufgrund seiner im Vergleich zum Phenoniumion **V** deutlich höheren Energie kein Minimum gefunden wurde, und anschließender Deprotonierung. Die Aktivierungsenergie für diese Sequenz beträgt allerdings 17.2 kcal/mol, sodass eine konzertierte Bildung von **H-Ph-H⁺** nicht stattfindet.

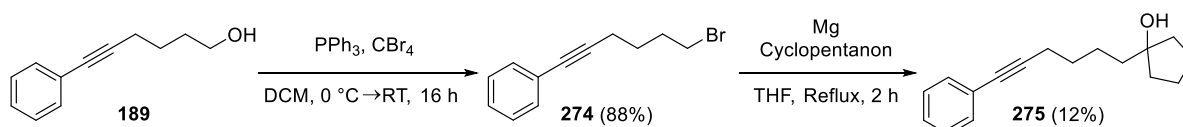
DFT-Rechnungen Methyl- vs. Phenylshift

Während im vorherigen Beispiel der Hydridshift stark begünstigt und der Phenylshift nicht möglich war, ändert sich diese Situation entscheidend für tertiäre Alkinole wie beispielsweise **229** (Abbildung 10). In diesem Fall ist ausgehend vom Phenoniumion **V** sowohl der entsprechende Methyl- als auch Phenylshift energetisch zugänglich. Zum einen wird durch die zusätzliche stabilisierende Wirkung der Methylgruppe die Aktivierungsbarriere der Phenylshift-Deprotonierungs-Sequenz des Phenoniumions **V** auf 5.1 kcal/mol gesenkt, während sich auf der anderen Seite die Energie für den Methylshift auf 5.6 kcal/mol erhöht. Da sich die Aktivierungsenergien für beide 1,2-Shifts demzufolge effektiv nicht unterscheiden, ist keine Selektivität zu erwarten. In diesem Kontext implizieren die Ergebnisse der DFT-Rechnungen allerdings auch, dass generell eine Selektivität für die 1,2-Umlagerung unterschiedlicher Gruppen möglich ist. Hierfür ist eine energetische Differenzierung zwischen beiden Prozessen notwendig. Nach diesem Modell sollten demnach Gruppen, die einen geringen stabilisierenden Effekt ausüben, bevorzugt shiften und zu einer selektiven Produktbildung führen.

Abbildung 10: Berechnete Energien für die Umlagerung des α -Carbonylkations IV zu Me-Ph-H⁺ und Me-H⁺.

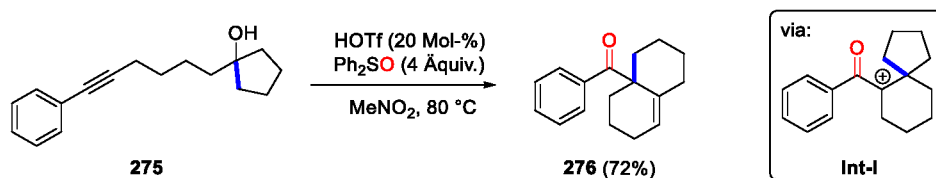
6.1.6 Anwendung der Methode zur Synthese von Bicyclen

Neben den bereits untersuchten Substraten sollte die entwickelte Methode auch für die Synthese von komplexeren Strukturen genutzt werden. Zu diesem Zweck wurden die beiden Cyclopentanolderivate **275** und **281** hergestellt und unter den optimierten Reaktionsbedingungen umgesetzt. Der aliphatische Alkohol **275** wurde dabei in zwei Stufen aus dem bereits für die Synthese verschiedener Alkinole verwendeten Phenylhexinol **189** synthetisiert (Schema 65).^[33d, 100]

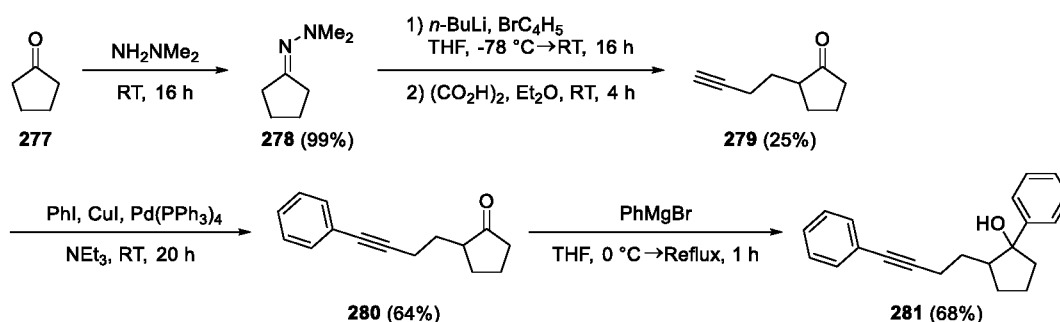


Schema 65: Synthese von Cyclopentanol **275**.

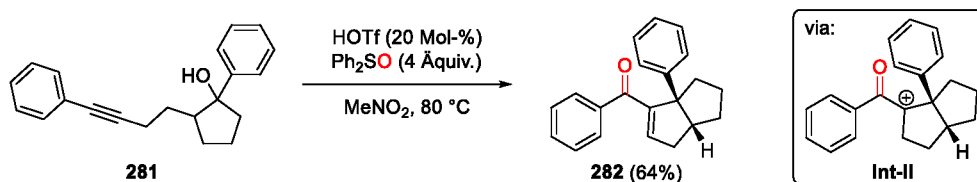
Der Alkohol wurde dazu in einer APPEL-Reaktion in das korrespondierende Bromderivat **274** überführt und anschließend in einer GRIGNARD-Reaktion das gewünschte Produkt **275** gebildet. Die hohe Reaktivität des α -Carbonylkations **Int-I** konnte in Kombination mit den zuvor beobachteten 1,2-Alkylumlagerungen dazu genutzt werden eine Ringerweiterung zu realisieren (Schema 66). In diesem Fall wurde unter den Standardbedingungen nach Deprotonierung das bicyclische Produkt **276** in 72% Ausbeute isoliert.


 Schema 66: α -Carbonylkation-vermittelte Ringexpansion.

Der im Vergleich noch etwas komplexere Alkohol **281** wurde aus Cyclopentanon (**277**) in fünf Stufen synthetisiert (Schema 67). Dazu wurde Cyclopentanon (**277**) in das korrespondierende Hydrazon **278** überführt, in Gegenwart von *n*-BuLi mit 4-Brombutin alkyliert und nach Hydrolyse mit Oxalsäure das alkylierte Cyclopentanonderivat **279** erhalten.^[101] Nach einer SONOGASHIRA-Kupplung und anschließender GRIGNARD-Reaktion wurde die gewünschte Zielverbindung **281** isoliert.^[51, 86]


 Schema 67: Darstellung des tertiären Alkinols **281**.

Bei der Umsetzung des Cyclopentanol **281** unter den optimierten Standardbedingungen wurde das α -Carbonylkation **Int-II** als Intermediat erwartet (Schema 68). In sämtlichen vorangegangenen Beispielen waren 1,2-Shifts an dieser Stelle der Reaktion gegenüber der direkten Eliminierung favorisiert gewesen, was in diesem Fall nicht möglich war. Der Phenylshift hätte in einem instabilen sekundären Carbokation resultiert, wohingegen der Alkylshift zu einem bicyclischen [3.3.1]-System geführt hätte, in dem keine Eliminierung möglich gewesen wäre.


 Schema 68: Anwendung der entwickelten Methode zur Synthese von Bicyclus **282**.

Tatsächlich konnte nach Aufarbeitung der Reaktion das erwartete Produkt **282** resultierend aus der direkten Eliminierung des α -Carbonylkations **Int-II** in 64% Ausbeute erhalten. Dieses Ergebnis zeigt, dass durch eine Unterdrückung der 1,2-Umlagerung die resultierenden α -

Carbonylkationen potentiell ebenfalls für eine direkte Eliminierung synthetisch genutzt werden können.

6.1.7 Zusammenfassung

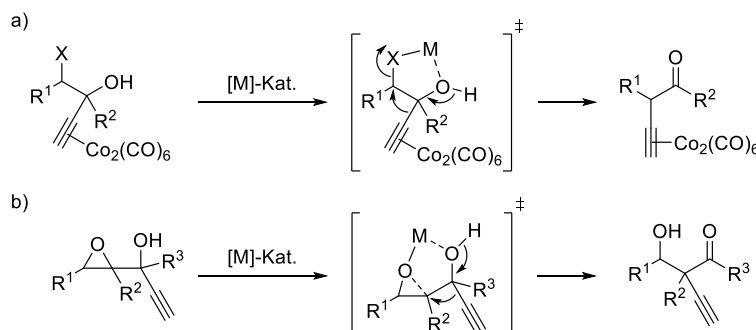
Es konnte eine neue Methode zur metallfreien Generierung von α -Carbonylkationen entwickelt werden. Hierbei wurde die hohe Reaktivität von intramolekular erzeugten Vinylkationen verwendet, um durch Reaktion mit Diphenylsulfoxid die korrespondierenden α -Carbonylkationen zu erhalten. Diese konnten synthetisch genutzt werden, um eine Reihe von 1,2-Hydrid-, Alkyl- und Arylshifts zu induzieren und auf diese Weise unter anderem schwer zugängliche gespannte quaternäre Kohlenstoffzentren aufzubauen. In diesem Zusammenhang wurde der Mechanismus sowohl experimentell mit deuterierten Startmaterialien und potentiellen Intermediaten, als auch durch DFT-Berechnungen bewiesen. Letztere suggerieren die Involvierung nicht-klassischer Carbokationen in Form eines Phenoniumions und zweier Vinylepoxidkationen im Mechanismus. Die entwickelte Reaktion bietet den Vorteil eines simplen Reaktionsaufbaus und kann ohne Ausschluss von Luft oder Feuchtigkeit durchgeführt werden. Zudem konnte die Anwendbarkeit der Methode zur Synthese komplexerer Bicyclen genutzt werden.

6.2 Alkinyl- und Vinyl-Shifts

6.2.1 Konzept

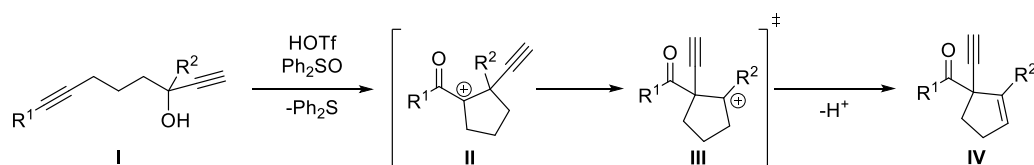
Alkine stellen eine wichtige funktionelle Gruppe im Bereich der Organischen Chemie dar und sind Bestandteil in zahlreichen Naturstoffen.^[102] Mit der fortschreitenden Entwicklung übergangsmetallkatalysierter Prozesse finden Alkine zudem vermehrt synthetische Anwendung speziell beim Aufbau komplexer Strukturen.^[57a, 103] Besonders Goldkatalysatoren werden oft für die Aktivierung von Alkinen genutzt, was bereits vielfach eine Synthese schwer zugänglicher Naturstoffe ermöglicht hat.^[104] Die klassischen Verfahren um Alkinylgruppen für die erwähnten Folgereaktionen in ein Substrat zu integrieren, beruhen zumeist auf der Überführung in ein metallorganisches Reagenz durch Deprotonierung und anschließende Addition an Carbonylfunktionalitäten. Gerade der Aufbau von komplexen Strukturen erfordert allerdings mitunter die Notwendigkeit quaternäre Kohlenstoffzentren zu generieren, was durch die gängigen Synthesemethoden oft nicht möglich ist. Trotz des dringenden Bedarfs solcher Methoden ist das Arsenal an Reaktionen mit denen alkinylsubstituierte quaternäre Kohlenstoffzentren gebildet werden können noch immer stark limitiert. Eine Möglichkeit, die

bereits Anwendung in der Synthese von Naturstoffen fand,^[105] stellt ein 1,2-Alkinylshift im Rahmen einer als Pinacol-Umlagerung bekannten Reaktion dar (Schema 69). Die Shiftreaktion verläuft dabei nach einem S_N2 -artigen Mechanismus wobei jeweils als Triebkraft die Ausbildung einer Carbonylbindung genutzt wird. Eine Variante um 1,2-Alkinylshifts zu induzieren, besteht in der Verwendung von klassischen Abgangsgruppen, die in einem fünfgliedrigen Übergangszustand von einer Lewis-Säure aktiviert werden (Schema 69a). Zur Erhöhung der Shiftneigung erwies sich eine Aktivierung mittels Cobaltkomplexbildung als effektiv,^[105b, 106] wobei die generelle Durchführbarkeit ebenfalls ohne zusätzliche Aktivierung demonstriert wurde.^[107] Allerdings konnten mit dieser Methode bislang nur tertiäre Kohlenstoffzentren erzeugt werden. Nach dem gleichen Mechanismus können alternativ Epoxyalkohole verwendet werden, sodass als Produkte β -Hydroxyketone mit quaternären Kohlenstoffzentren erhalten werden (Schema 69b).^[105a, 108] Neben den beiden genannten Beispielen, wurde bisher nur noch eine goldkatalysierte Furansynthese mittels 1,2-Alkinylshift beschrieben,^[109] sodass es aus synthetischer Sicht wünschenswert wäre neue Methoden zu entwickeln, die diese Transformation ermöglichen. Der 1,2-Shift von Alkinylgruppen stellt dabei wegen der sehr geringe Tendenz zu anionotropen Umlagerungen eine besonders anspruchsvolle Reaktion dar.^[107b, 107c, 110]



Schema 69: Bekannte Methoden zur Umlagerung von 1,2-Alkinylgruppen.

Mit dem Vorwissen, dass α -Carbonylkationen **II** hervorragende Intermediate darstellen um organische Gruppen besonders effektiv zu shiften (vgl. Kap. 6.1), soll die zuvor entwickelte Methode für 1,2-Alkinylumlagerungen genutzt werden (Schema 70).



Schema 70: α -Carbonylkationinduzierter 1,2-Alkinylshift zur Erzeugung eines quaternären C-Zentrums.

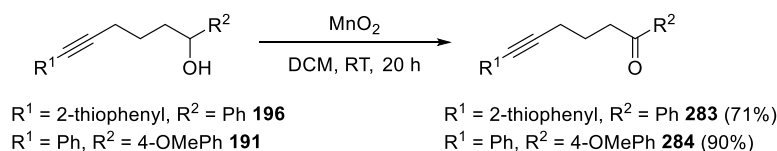
Mit Blick auf die Ergebnisse der DFT-Rechnungen scheinen Alkynylgruppen geeignete Kandidaten für einen selektiven 1,2-Shift in dieser Reaktion zu sein. Diese Rechnungen ergaben, dass die Shiftselektivität vornehmlich von der unterschiedlichen Fähigkeit zur Stabilisierung des resultierenden Carbokations **III** abhängig ist, sodass der schlechter stabilisierende Substituent geshiftet wird. In physikalisch-organischen Studien wurde belegt, dass infolge der sp -Hybridisierung Alkynylreste nur eine schwache stabilisierende Wirkung auf Carbokationen haben.^[111] Deshalb ist zu erwarten, dass in einem α -Carbonylkation **II** mit einem Alkynyl- und einem gut stabilisierenden Rest R^2 der Alkynylrest selektiv umgelagert wird, obwohl Alkine laut Literatur die mitunter geringste Tendenz zu 1,2-Umlagerungen aufweisen.

6.2.2 Substratsynthese

Die Synthese der verschiedenen Startmaterialien erfolgte analog zu den im vorherigen Kapitel synthetisierten tertiären Alkinolen. Dazu wurden die sekundären Alkinole oxidiert und in einer Folgereaktion mit den entsprechenden Grignardreagenzien umgesetzt

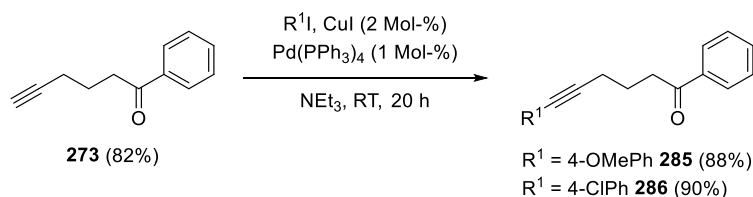
Synthese von Diinolen mit terminalem Ethynylrest am Alkohol

Unter den zuvor verwendeten Reaktionsbedingungen wurden das Thiophenalkinol **196** und der Anisolalkohol **191** in guten Ausbeuten in die jeweiligen Arylketone überführt (Schema 71).^[61]



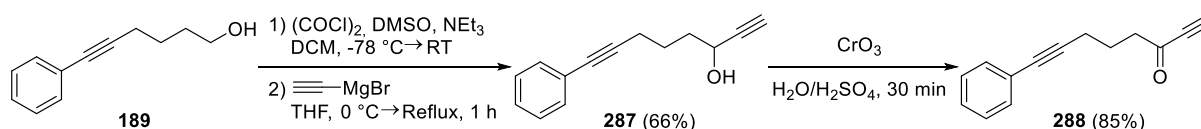
Schema 71: Oxidation sekundärer 1,5-Alkinole mit MnO_2 .

Um weitere Substrate mit verschiedenen Substituenten am Alkin herzustellen und dabei lineare Synthesen zu vermeiden, wurde von dem zuvor synthetisierten Phenylhexinon **273** ausgegangen (Schema 72). Unter Standardbedingungen wurden mittels Kreuzkupplung die verschiedenen aromatischen Reste in sehr guten Ausbeuten eingebracht.^[51]



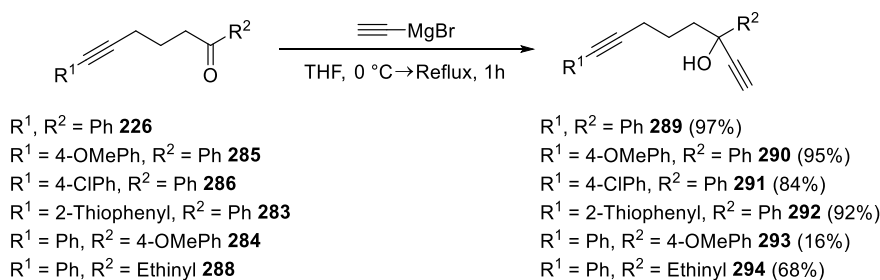
Schema 72: Synthese von Diinolvorläufern mit variierenden Alkinsubstituenten.

Für die Untersuchung von nicht-benzyllischen Alkoholen wurde als Vorläuferverbindung Diinon **288** hergestellt (Schema 73). Als Ausgangsmaterial hierfür diente der primäre Alkohol **189**, der mittels Oxidations-GRIGNARD-Sequenz in das entsprechende Diinol **287** überführt wurde.^[85-86] Nach einer JONES-Oxidation wurde das gewünschte Keton **288** in guter Ausbeute erhalten.^[97]



Schema 73: Darstellung des Diinons **288**.

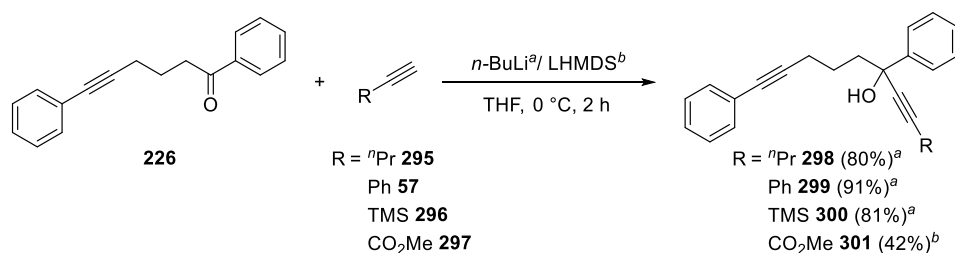
Die verschiedenen Substrate wurden abschließend mit Hilfe einer GRIGNARD-Reaktion in sehr guten Ausbeuten hergestellt (Schema 74).^[86] Eine Ausnahme bildete das Ethynylketon **288** welches den korrespondierenden tertiären Alkohol in nur 68% Ausbeute lieferte. Das elektronenreiche Methoxyderivat **293** wurde dabei von SEBASTIAN SCHRÖDER in 16% Ausbeute erhalten.



Schema 74: GRIGNARD-Reaktion zur Synthese terminaler Diinole.

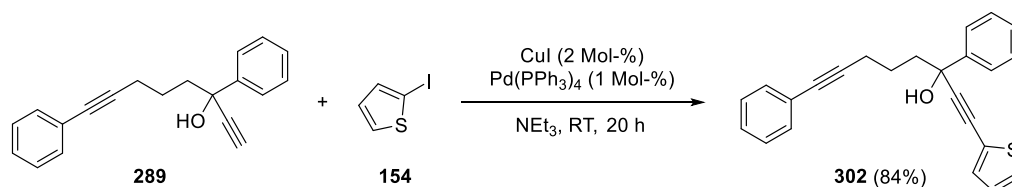
Synthese von Diinolen mit substituiertem Ethynylrest am Alkohol

Neben den zuvor hergestellten Diinolen sollten ergänzend dazu Substrate mit unterschiedlich substituierten Alkinen untersucht werden. Hierzu wurden die entsprechenden Alkine deprotoniert und mit Keton **226** in THF umgesetzt (Schema 75).^[95] Während in den Reaktionen in denen *n*-BuLi als Base verwendet wurde, die gewünschten Produkte in guten bzw. sehr guten Ausbeuten erhalten wurden, konnte mit LHMDs und dem estersubstituierten Alkin **297** nur eine moderate Ausbeute erzielt werden.



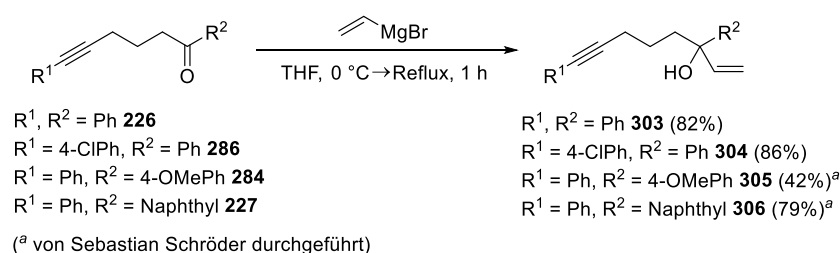
Schema 75: Darstellung von Diinolen aus terminalen Alkinen.

Um ebenfalls die Kompatibilität von heterocyclischen Resten am Alkin untersuchen zu können, wurde das zuvor synthetisierte Diinol **289** mit 2-Iodthiophen (**154**) in einer Kreuzkupplung umgesetzt (Schema 76).^[51] Das entsprechende Thiophenderivat **302** wurde dabei mit 84% Ausbeute isoliert.


 Schema 76: Synthese des Diinols **302** mittels Sonogashira-Kupplung.

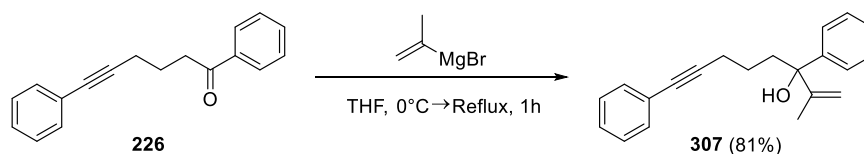
Synthese von Vinylalkinolen

Analog zur Synthese der Diinolverbindungen wurden die entsprechenden Vinylderivate mit einer GRIGNARD-Reaktion hergestellt. Unter den Standardbedingungen wurden hierfür die bereits verfügbaren Ketone mit Vinylmagnesiumbromid umgesetzt (Schema 77).^[86]



Schema 77: Synthese von Vinylalkinolen mittels GRIGNARD-Reaktion.

In Anlehnung daran wurde das Propenylderivat **307** durch Umsetzung mit einem kommerziell erhältlichen, vinylsubstituierten Grignardreagenz erhalten (Schema 78).


 Schema 78: Darstellung des substituierten Vinylderivats **307**.

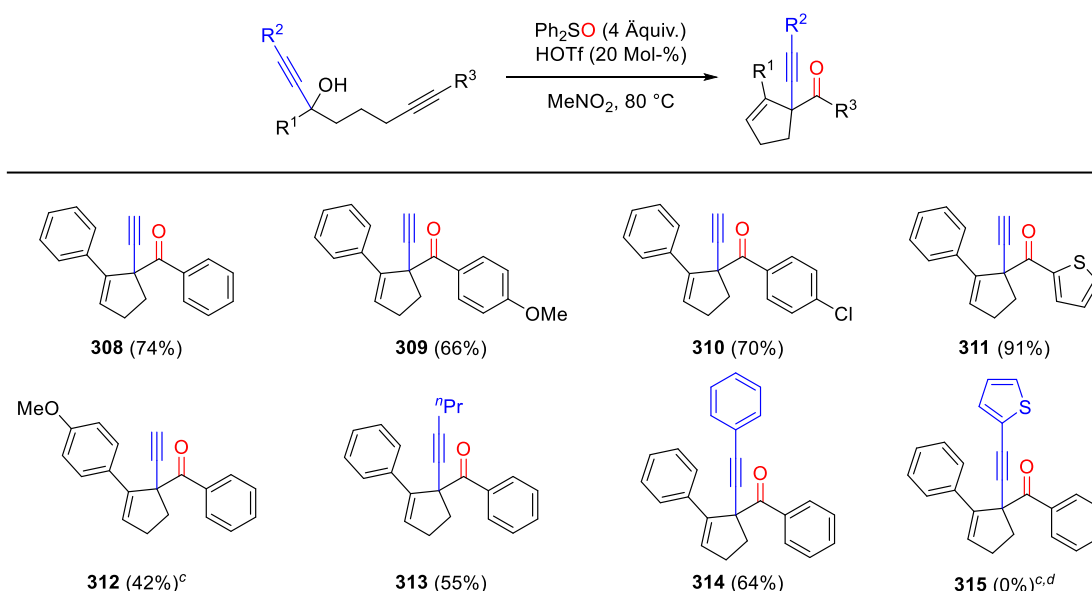
6.2.3 Umgesetzte Substrate

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen für die Generierung von α -Carbonylkationen aus sekundären und tertiären Alkinolen (vgl. Kap. 6.1.3) wurden die zuvor synthetisierten Acetylen- und Vinylderivate umgesetzt. Hierdurch sollten das generelle Konzept und die Anwendungsbreite der Methode untersucht werden.

6.2.3.1 1,2-Acetylenshift

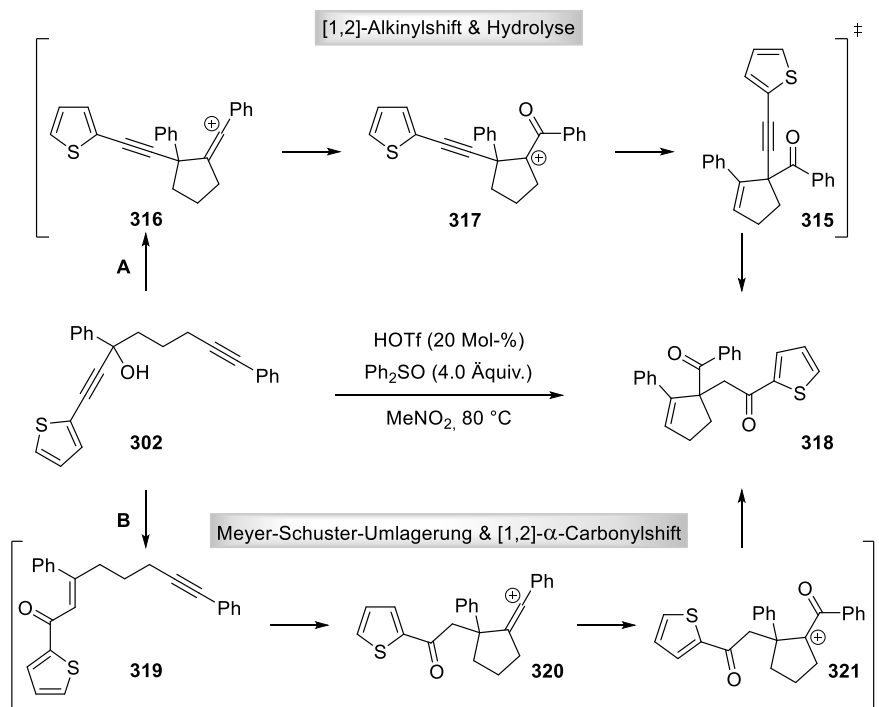
Es zeigte sich, dass der 1,2-Acetylenshift wie erwartet selektiv verlief und eine Reihe von Substraten unter den Reaktionsbedingungen in der Reaktion genutzt werden konnten (Tabelle 17). Die terminalen Acetylenverbindungen konnten mit guten bis sehr guten Ausbeuten in die korrespondierenden Produkte **308-314** überführt werden. Substrat **289**, ohne Substituenten an den Arylresten, führte dabei mit einer Ausbeute von 74% zur Bildung von **308**. Elektronenreiche sowie –arme Substituenten wurden unter den Reaktionsbedingungen toleriert ohne dass ein gravierender Einfluss auf die Reaktivität oder Selektivität festgestellt wurde. Zusätzlich konnte mit Thiophen ein heterocyclischer Substituent verwendet und das gewünschte Produkt **311** in einer Ausbeute von 91% erzielt werden.

Tabelle 17: Untersuchung der Anwendungsbreite für die 1,2-Acetylenshift-Reaktion^{a,b}



^a Diinol (0.25 mmol), Diphenylsulfoxid (1.00 mmol) und HOTf (20 Mol-%) wurden in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. ^b Isolierte Ausbeute. ^c Produkt von SEBASTIAN SCHRÖDER isoliert. ^d Hydrolyse des Alkins.

Eine leicht schlechtere Ausbeute wurde für den elektronenreichen Alkohol **293** erhalten, der nur in moderaten 42% den 1,2-Acetylenshift ergab. Eine Analyse der rohen Reaktionsmischung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie ergab dabei die Bildung von einigen unbekannten Verbindungen in jeweils geringen Mengen, die allerdings nicht isoliert werden konnten. Eine mögliche Erklärung hierfür bietet die in diesem Fall erhöhte Stabilität des Phenoniumions durch die zusätzliche Methoxygruppe. Aus dieser intermediären Grenzstruktur ist zunächst der Acetylenshift erschwert, sodass unter Umständen Nebenreaktionen begünstigt werden. Acetylderivate mit Alkyl- oder Phenylsubstituenten wurden hingegen ebenfalls toleriert und lieferten die 1,2-Umlagerungsprodukte **313** und **314** in befriedigender Ausbeute und hervorragender Selektivität. Während ein Phenylsubstituent am Alkin zu dem gewünschten Produkt führte, erfolgte für das elektronenreichere Thiophenderivat **302** eine Hydrolyse der Dreifachbindung, sodass die erwartete Verbindung **315** nicht erhalten wurde. Für die Bildung des Hydrolyseproduktes **318** aus dem Thiophenyldiinol **302** sind zwei Reaktionswege vorstellbar (Schema 79). Im ersten Fall (**A**) wird wie in den anderen Beispielen zuvor säurekatalysiert das Vinylkation **316** gebildet, das nach Angriff des Sulfoxids und Zerfall des Sulfoniumions zum α -Carbonylkation **317** führt. Nach selektivem 1,2-Alkinylnshift und Deprotonierung wird das gewünschte Produkt **315** erhalten, das unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist. Eine Protonierung der elektronenreichen Dreifachbindung, Wasserangriff und abschließender Keto-Enol-Tautomerie führt in diesem Fall zur isolierten Verbindung **318**. Im zweiten Fall (**B**) wird eingangs nach einer MEYER-SCHUSTER-Umlagerung^[112] die ungesättigte Carbonylverbindung **319** gebildet. Diese kann säurekatalysiert zu dem entsprechenden Vinylkation **320** reagieren, welches sulfoxidvermittelt zum α -Carbonylkation **321** führt. Wie die DFT-Rechnungen suggerieren, hängt die Selektivität der entsprechenden Shiftreaktionen von der Stabilität der resultierenden Carbokationen ab (vgl. Kap. 6.1.5.2). Durch die elektronenziehende Wirkung der Carbonylgruppe am Thiophenrest erscheint daher der Shift dieser dadurch schlecht stabilisierenden Gruppe als am wahrscheinlichsten, was zum isolierten Produkt **318** führt.



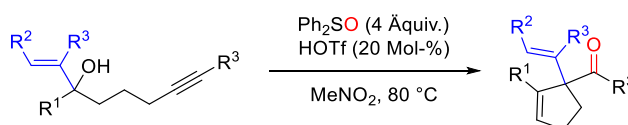
Schema 79: Mögliche Reaktionswegs zur Bildung des Arylthiophens **318**.

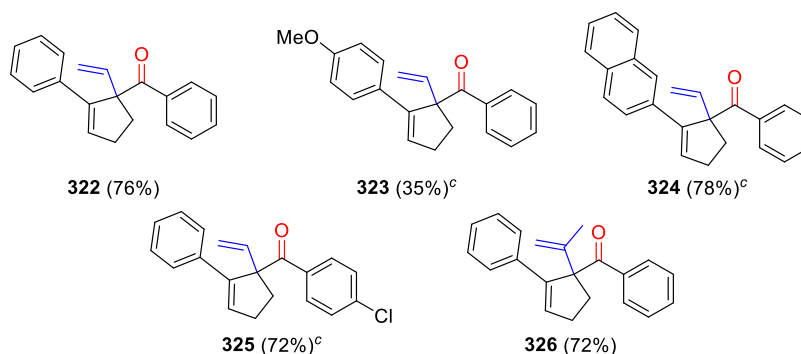
Aus Zeitgründen konnten im Rahmen dieser Doktorarbeit keine weiteren mechanistischen Untersuchungen durchgeführt werden, sodass keine abschließende Aussage über den genauen Reaktionsweg getroffen werden kann. Sinnvoll erscheint an dieser Stelle die Synthese des möglichen Intermediats **319** aus der MEYER-SCHUSTER-Umlagerung und die Exposition dieser Verbindung unter die Standardreaktionsbedingungen. Alternativ könnte versucht werden die Reaktion nach einer verkürzten Reaktionszeit abubrechen und auf die Bildung von **319** zu untersuchen bzw. dieses gegebenenfalls zu isolieren.

6.2.3.2 1,2-Vinylshift

Neben selektiven 1,2-Acetylenumlagerungen sollte die entwickelte Methode zusätzlich auf die Anwendbarkeit für Vinylgruppen untersucht werden, die zwar in anderen Reaktionen über eine höhere Umlagerungstendenz verfügen, allerdings ein Kation effektiver stabilisieren. (Tabelle 18).^[110b]

Tabelle 18: Untersuchung der Anwendungsbreite für die 1,2-Vinylshift-Reaktion^{a,b}





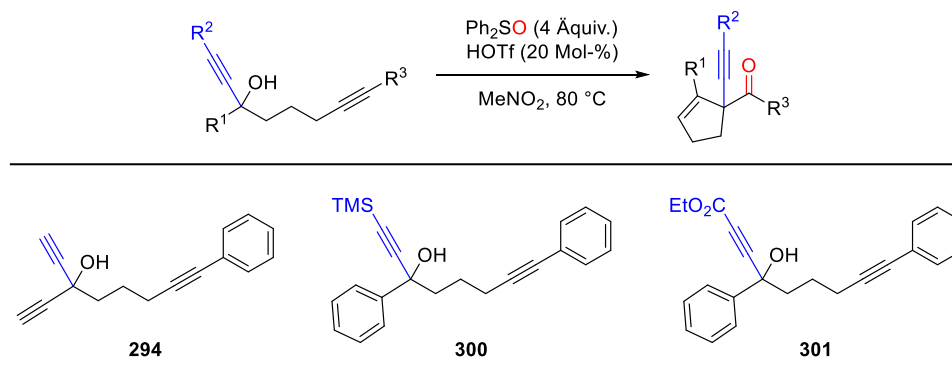
^a Diinol (0.25 mmol), Diphenylsulfoxid (1.00 mmol) und HOTf (20 Mol-%) wurden in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. ^b Isolierte Ausbeute. ^c Produkt von SEBASTIAN SCHRÖDER isoliert.

Es zeigte sich, dass in einem ersten Testlauf alle verwendeten Substrate in das gewünschte Produkt überführt werden konnten und die Vinylumlagerung in insgesamt guter Ausbeute selektiv beobachtet wurde. Einzig der elektronenreiche Alkohol **305** führte analog zum Ethynylderivat **293** zu einem nur moderaten Resultat. Ein sterisch anspruchsvoller Naphthylsubstituent hatte keine negativen Auswirkungen auf die Reaktivität und das gewünschte Produkt **324** wurde mit 78% Ausbeute erhalten. Zusätzlich wurde ein elektronenziehender Substituent am Alkinrest unter den Reaktionsbedingungen toleriert und das Produkt **325** in guter Ausbeute isoliert. Neben verschiedenen Substituenten an den Arylresten konnte in der Reaktion ebenfalls die shiftende Vinylgruppe variiert werden. Sogar eine Methylgruppe in α -Position welche die sterische Spannung im Produkt **326** erhöht, hatte keinen negativen Effekt und führte zu einer guten Ausbeute von 72%. An dieser Stelle konnten aus Zeitgründen keine weiteren Substrate untersucht werden. Als sinnvolle Fortsetzung erscheint die weitere Variation von elektronenschiebenden- und ziehenden Substituenten an den Arylresten und vor allem von Substituenten an der Vinylgruppe in α - und β -Position.

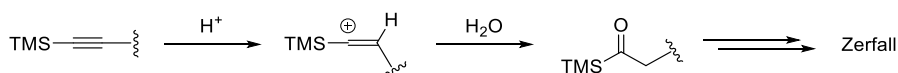
6.2.4 Nicht produktbildende Substrate

Während für die 1,2-Vinylumlagerung alle untersuchten Substrate zu den gewünschten Produkten führten, konnten drei Diinolderivate nicht in der 1,2-Shiftreaktion genutzt werden (Tabelle 19). Sowohl für das Triinol **294**, als auch das TMS- **300** und Esterderivat **301** konnte unter den Reaktionsbedingungen ausschließlich eine Oligomerisierung des Startmaterials beobachtet werden.

Tabelle 19: Nicht produktbildende Substrate.



Während der elektronenziehende Estersubstituent vermeintlich die 1,2-Umlagerung durch die Destabilisierung des Übergangszustandes verhindert und Nebenreaktionen ablaufen, könnte die TMS-Gruppe einen entgegengesetzten Effekt haben. In diesem Fall könnte durch den elektronenschiebenden Effekt der TMS-Gruppe die Alkinfunktionalität protoniert werden, sodass nach Wasserangriff der entsprechende TMS-Ester entsteht, der unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist (Schema 80).



Schema 80: Potentielle Zerfallsreaktion des TMS-substituierten Diinols 300.

6.2.5 Mechanistische Untersuchungen durch DFT-Rechnungen

Um mehr Erkenntnisse über den Mechanismus des selektiven 1,2-Alkynylshifts zu bekommen, wurden von MEIKE NIGGEMANN wiederum computergestützte Untersuchungen anhand von DFT-basierten Rechnungen durchgeführt (Abbildung 11). Es zeigte sich, dass der Wechsel von einer Methyl- zu einer Ethinylgruppe einen gravierenden Einfluss auf die unterschiedlichen Aktivierungsenergien hat. Ausgehend vom α -Carbonylkation **IV** stellt wieder das Phenoniumion **V** das Minimum des nicht-klassischen Carbokations dar, von dem aus die Aktivierungsenergie für die Phenylshift-Deprotonierungs-Sequenz 8.9 kcal/mol beträgt. Im Vergleich dazu liegt die Barriere für die gleiche Transformation mit einer Methylgruppe nur bei 5.1 kcal/mol und wird ergo durch den Einfluss der Ethinylgruppe um 3.8 kcal/mol erhöht. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit physikalisch organischen Studien, die belegen, dass die stabilisierende Wirkung eines Alkins für ein benachbartes Carbokation deutlich geringer ist.^[111] Im Vergleich dazu liegt ausgehend von Vinylepoxid **IVb** die Aktivierungsbarriere für die 1,2-

Ethynylumlagerung bei nur 2.9 kcal/mol, sodass die Bildung des benzylichen Carbokations **VII** über den Übergangszustand **TS** $\rightarrow$ **VII** deutlich favorisiert ist.

Abbildung 11: Berechnete Energien für die Umlagerung des α -Carbonylkations **IV** zu **A-Ph-H⁺** und **A-H⁺**.

Zusammenfassend belegen auch die DFT-Rechnungen das Konzept, dass α -Carbonylkationen genutzt werden können um ungewöhnliche Shiftreaktionen zu induzieren. Wie angenommen erfolgt die 1,2-Umlagerung besonders selektiv wenn einer der Substituenten nur in geringen Maßen in der Lage ist benachbarte Carbokationen zu stabilisieren. Interessanterweise spielen dagegen, nach den bisherigen Ergebnissen zu urteilen, generelle Umlagerungsneigungen keine bedeutende Rolle für die Selektivität der Transformation.

6.2.6 Zusammenfassung

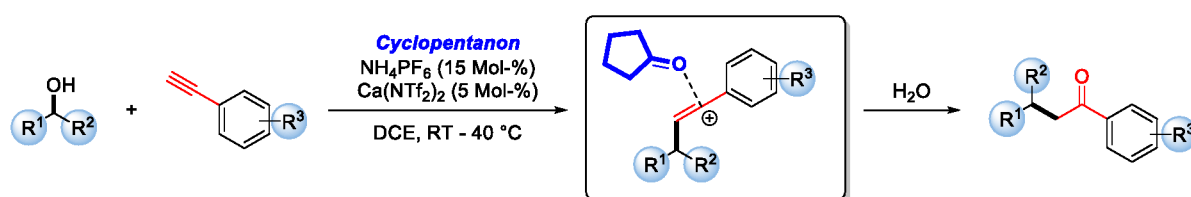
Die zuvor entwickelte Methode um hochreaktive α -Carbonylkationen zu erzeugen, konnte genutzt werden um selektive 1,2-Umlagerungen von diversen Alkynyl- und Vinylgruppen durchzuführen. Besonders Alkine besitzen nach gängigem Lehrbuchwissen eine der geringsten Shifttendenzen im Vergleich zu anderen organischen Gruppen, sodass diese Reaktion eine Inversion der grundlegenden Umlagerungsneigung darstellt. Entscheidend hierfür ist die geringe stabilisierende Wirkung von Alkinen auf benachbarte Carbokationen. Durch die intrinsisch hohe Reaktivität der α -Carbonylkationen wird hierdurch eine ansonsten ungünstige 1,2-Umlagerung selektiv ermöglicht. Das generelle Konzept der Reaktion wurde zusätzlich durch DFT-Rechnungen bestätigt, sodass dieses zukünftig auch auf andere organische Gruppen

erweitert werden kann. Durch den Mangel an synthetischen Transformationen, die den Aufbau von alkylsubstituierten quaternären Kohlenstoffzentren erlauben, stellt die Methode in diesem Kontext eine interessante Alternative dar.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Reihe neuer, Vinyl-Kationen basierter Reaktionen entwickelt werden. Dafür war es eingangs von fundamentalem Interesse Wege zu finden um diese hochreaktiven Intermediate zu stabilisieren und oftmals beobachtete Nebenreaktionen wie Oligomerisierungen effektiv verhindern zu können.

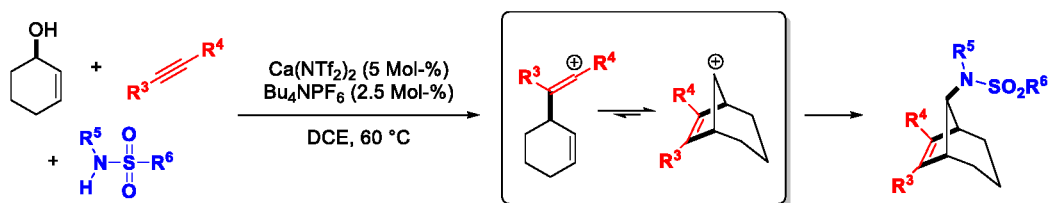
In einem ersten Projekt wurden deshalb für die Stabilisierung der Vinylkationen Additive in Form von Elektronenpaar-Donoren verwendet (Schema 81). In diesem Kontext konnte gezeigt werden, dass einfache Carbonylverbindungen wie Cyclopentanon in der Lage waren, über eine reversible Bindung mit dem Vinylkation einen deutlichen stabilisierenden Effekt zu erzeugen.



Schema 81: Stabilisierung von Vinylkationen mit Elektronenpaar-Donoren.

Diese Besonderheit ermöglichte die Realisierung der ersten generellen Carbohydroxylierung von Alkinen mit Alkoholen als Elektrophilen. Die Kombination von Cyclopentanon als stabilisierendem Additiv und dem stark lewis-aciden Calcium-Katalysatorsystem ermöglichte sogar die Verwendung von einfachen allylischen und propargylischen Alkoholen. Da zuvor zumeist nur bis-benzyliche Alkohole verwendet werden konnten, stellt diese Methode eine deutliche Erweiterung des Anwendungsspektrums dar. Das generelle Konzept Carbonylverbindungen als Stabilisatoren in carbokationischen Reaktionen zu nutzen, wurde seitdem schon in mehreren anderen Transformationen effektiv angewendet.

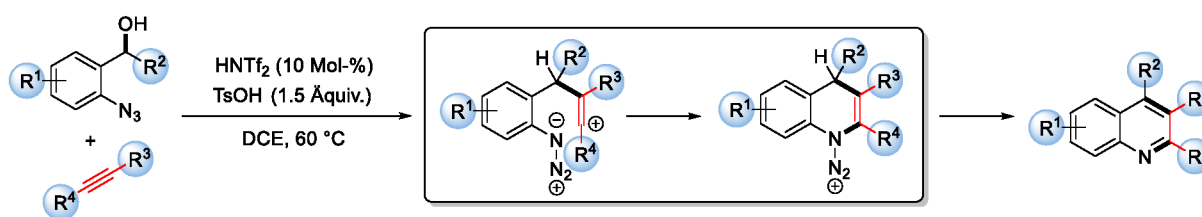
Basierend auf Vinylkationen als reaktive Intermediate wurde des Weiteren eine Mehrkomponentenreaktion ausgehend von einfachen Startmaterialien entwickelt (Schema 82). In dieser Reaktion konnte die hohe Reaktivität von Vinylkationen genutzt werden um nicht-klassische bicyclische Carbokationen zu generieren.



Schema 82: Verwendung eines nicht-klassischen Carbokations zur Synthese von bicyclischen Aminen.

Diese wurden infolge der überlegenen Stabilität aller im dynamischen Gleichgewicht befindlichen Spezies bevorzugt und diastereoselektiv gebildet. Auf diese Weise gelang die Synthese zahlreicher bicyclischen Amine, mit potentiell pharmakologisch relevanten Eigenschaften. Dieses Projekt wurde in Zusammenarbeit mit SHUANG GAO realisiert.

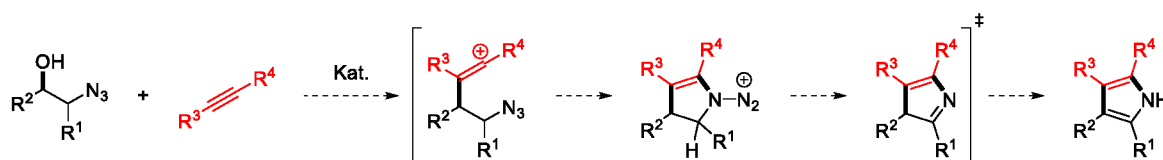
In Anbetracht der Limitierungen vorheriger Methoden zur Darstellung von *N*-Heterocyclen aus Alkinen und Aziden, wurde darüber hinaus eine intermolekulare Chinolinsynthese entwickelt (Schema 83). In einer kationischen C–C-Bindungsknüpfungs-SCHMIDT-Reaktionssequenz konnten hierbei sogar alkylsubstituierte Alkine als Nucleophile verwendet werden.



Schema 83: Synthese von polysubstituierten Chinolinen durch Reaktion von Aziden mit Vinylkationen.

Dies wurde durch thermodynamisch günstige Prozesse ermöglicht - die direkte Folgereaktion mit dem Azid, die in einer Stickstoff-Abspaltung resultiert - welche die sonst nicht realisierbare Bildung aliphatisch substituierter Vinylkationen-Intermediate kompensiert. Durch die hohe Reaktivität der Vinylkationen wurden die Produkte zusätzlich regioselektiv gebildet, sodass die Methode eine effektive Alternative zu klassischen Transformationen darstellt.

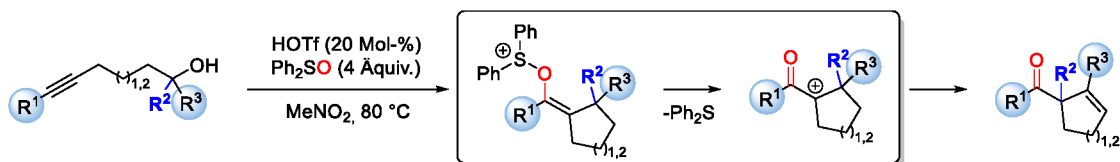
Basierend auf diesen Ergebnissen wäre es interessant zu untersuchen ob das entwickelte Konzept auch auf die Synthese von anderen *N*-Heterocyclen wie z.B. Pyrrolen übertragen werden kann (Schema 84). Ausgehend von leicht zugänglichen 1,2-Azidoalkoholen könnten nach einem analogen Mechanismus und anschließender Aromatisierung polysubstituierte Pyrrole erhalten werden. Ein bedeutender Vorteil wäre wiederum dass durch die Bildung des stabileren Vinylkations auch die Pyrrolsynthese regioselektiv ablaufen sollte.



Schema 84: Pyrrolsynthese durch Reaktion von Vinylkationen mit Aziden.

Im letzten Teil der Arbeit konnten Vinylkationen verwendet werden um sehr reaktive α -Carbonylkationen zu erzeugen. Die klassischen Reaktionen hierfür beruhen größtenteils auf dem stöchiometrischen Einsatz von Silbersalzen oder starken Säuren welche die Abspaltung von Abgangsgruppen in der α -Position der Carbonyl-Gruppe induzieren, was diese Methoden

unpraktikabel und unökonomisch macht. In dem hier entwickelten Prozess wurden die katalytisch erzeugten Vinylkationen in Anlehnung an goldkatalysierte Reaktionen mit Diphenylsulfoxid umgesetzt um die gewünschten Intermediate zu erhalten (Schema 85).

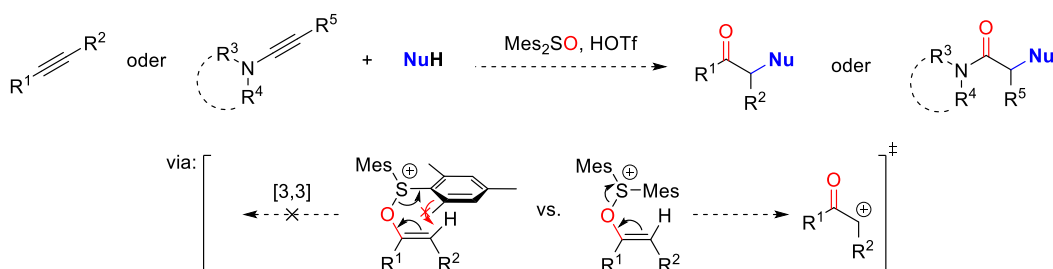


Schema 85: Metallfreie Generierung von α -Carbonylkationen und Anwendung für 1,2-Shifts.

In diesem Fall wiesen die α -Carbonylkationen im Vergleich zu den goldstabilisierten Analoga eine deutlich höhere Reaktivität auf, die für eine Reihe von 1,2-Umlagerungen genutzt werden konnte. Neben Hydridshifts konnten darüber hinaus Alkyl- und Arylgruppen umgelagert werden, sodass auf diese Weise der Aufbau von sterisch gespannten quaternären Kohlenstoffzentren gelang. In diesem Kontext wurde die Methode zusätzlich zur Synthese von Bicyclen verwendet um die generelle Anwendbarkeit auf komplexere Systeme zu demonstrieren. Neben der synthetischen Anwendung wurde zusätzlich der Mechanismus der neuen Reaktion eingehend untersucht. In Kontrollexperimenten konnte sowohl das α -Carbonylkation als Intermediat als auch der 1,2-Shift nachgewiesen werden. Mit computergestützten DFT-basierten Rechnungen konnten nicht nur die Selektivitätsunterschiede der einzelnen Shifts erklärt werden, sondern darüber hinaus ein generelles Prognoseschema entwickelt werden. Insgesamt wird für Gruppen, die nur in geringem Maße Carbokationen stabilisieren können eine hohe Umlagerungstendenz und somit eine hohe Selektivität erwartet. Interessanterweise spielen dagegen, generelle Umlagerungsneigungen keine bedeutende Rolle für die Selektivität der Transformation. Diese Erkenntnisse wurde im Folgenden genutzt um die Selektivität von Umlagerungen von Alkynyl- und Vinylgruppen vorherzusagen. In experimentelle Arbeiten konnte diese Vorhersage dann bestätigt werden. Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang das durch diese neuartige Induktion von Selektivität Alkine selektiv umgelagert werden können, welche eine literaturbekannte sehr geringe Shiftneigung haben. Für zukünftige Studien ist es daher interessant, das Konzept für weitere Gruppen zu untersuchen, die beispielsweise wie fluorierte Alkylreste benachbarte Carbokationen kaum stabilisieren

Um die synthetische Nutzbarkeit von α -Carbonylkationen weiter zu erhöhen, ist es wünschenswert mit dem obigen Konzept zukünftig eine intermolekulare Reaktion zu entwickeln. Eine Möglichkeit bestünde in der Verwendung von disubstituierten Alkinen oder Inamiden, die durch Protonierung in die entsprechenden Vinylkationenderivate überführt

werden könnten. Durch Reaktion mit einem sterisch gehinderten Biarylsulfoxid würden die korrespondierende Sulfoniumionen erzeugt, die nach Zerfall die jeweiligen α -Carbonylkationen liefern würden (Schema 86). Diese könnten mit einem Nucleophil weiterreagieren und auf diese Weise α -substituierte Ketone oder Amide erhalten werden.



Schema 86: Intermolekulare Erzeugung von α -Carbonylkationen und Reaktion mit Nucleophilen.

Ein wichtiger Faktor dürfte hierbei die Verwendung von Biarylsulfoxiden mit Substituenten in ortho-Position sein, sodass die literaturbeschriebenen [3,3]-sigmatropen Umlagerungen verhindert werden können.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass Vinylkationen nicht wie noch vor etwas mehr als 50 Jahren gedacht nur instabile Intermediate im Randbereich der Organischen Chemie darstellen. Vielmehr können Vinylkationen aufgrund ihrer hohen Reaktivität sinnvoll in zahlreichen chemischen Prozessen verwendet werden und für die Synthese von wichtigen Produkten genutzt werden. Dazu ist es notwendig die Rolle und Reaktivität der Vinylkationen innerhalb der verschiedenen Transformationen genau zu verstehen und zu kontrollieren. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde dieses Ziel durch stabilisierende Additive wie Carbonylverbindungen oder thermodynamisch begünstigte Folgereaktionen erreicht. Dadurch gelang die Entwicklung einer generellen Carbohydroxylierungsreaktion mit Alkoholen als Präelektrophilen, der Aufbau von bicyclischen Aminen in einer Multikomponentenreaktion und die Synthese von polysubstituierten Chinolinen. Abschließend konnten intermediär generierte Vinylkationen genutzt werden um metallfrei α -Carbonylkationen zu erzeugen, die interessante 1,2-Umlagerungen mit neuartigen Selektivitäten induzierten.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Arbeitsweise

Sämtliche luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurden nach gängigen Schlenktechniken durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon verwendet. Die eingesetzten Glasgeräte wurden vor Gebrauch evakuiert, mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und mit Argon gespült. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Die verwendeten Reagenzien wurden entweder im Argon-Gegenstromprinzip oder mit Hilfe von Septen zugegeben.

8.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Die verwendeten absolutierten Lösungsmittel Dichlormethan, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden vor Gebrauch destilliert. Dichlormethan wurde über CaH_2 absolutiert und über Molekularsieb gelagert unter einer Argonatmosphäre gelagert. Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über Natrium getrocknet. Diethylether wurde über Molekularsieb unter einer Argonatmosphäre gelagert während Tetrahydrofuran jeweils frisch destilliert wurde. Absolutiertes Dimethylformamid wurde von der Firma ACROS erworben. Die für katalytische Reaktionen verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan und Dichlorethan wurden vor Verwendung durch Säulenfiltration an basischem Aluminiumoxid vorgetrocknet. Die für die Aufarbeitung und Chromatographie eingesetzten technischen Lösungsmittel Dichlormethan, *n*-Pentan, *n*-Hexan und Ethylacetat wurden vor Verwendung durch Destillation von höher siedenden Verunreinigungen befreit. Die Alkine **97** und **174** wurden intern im Arbeitskreis von LIANG FU hergestellt. Alle weiteren kommerziell erhältlichen Reagenzien oder direkt und ohne weitere Reinigung von folgenden Herstellern verwendet:

- ABCR GMBH & Co. KG
- ACROS ORGANICS (Fischer Scientific GmbH)
- ALDRICH (Sigma-Aldrich GmbH)
- ALFA AESAR GMBH & Co. KG
- CARBOLUTION CHEMICALS
- J&K SCIENTIFIC
- TCI DEUTSCHLAND GMBH

8.3 Chromatographische Methoden

8.3.1 Präparative Säulenchromatographie

Die präparative säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel 60 der Firma MERCK bei Überdruck durch einen Druckball bzw. –luft. Die angegebene Zusammensetzung des jeweiligen Laufmittels bezieht sich auf die Volumenverhältnisse der Komponenten.

8.3.2 Dünnschichtchromatographie (DC)

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden DC-Fertigfolien Alugra®Xtra SIL G/UV₂₅₄ der Firma Macherey-Nagel verwendet. Die Detektion erfolgte mittels Fluoreszenzlöschung bei 254 nm und/oder Eintauchen in eine Kaliumpermanganat- (3.00g KMnO₄, 20,00 g K₂CO₃, 0.30 g KOH gelöst in 300 mL H₂O) bzw. Cer-Ammoniummolybdatlösung (0.50 g Ce(SO₄)₂, 12.00 g (NH₄)₂MoO₄, 15 mL konz. H₂SO₄ gelöst in 235 mL H₂O) und anschließendem kurzen Erwärmen mit einem Heißluftgebläse.

8.3.3 Semi-präparative Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Trennung mittels semi-präparativer HPLC erfolgte mit einem selbst zusammengestellten Gerät der Firma KNAUER bestehend aus einer Hibar®250-25 HPLC-Säule, einer Smartline Pump 1000 und einem Smartline UV Detector 2500. Die angegebene Zusammensetzung des jeweiligen Laufmittels bezieht sich auf die Volumenverhältnisse der Komponenten.

8.4 Spektroskopische Methoden

8.4.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Messung von ¹H-NMR- und ¹H-breitbandentkoppelten ¹³C-NMR-Spektren, sowie sämtlichen gängigen 2D-Experimenten erfolgte an den supraleitenden Multikernresonanzspektrometern Varian Mercury 300 (¹H-Resonanz 300 MHz), Agilent VNMRS 400 (¹H-Resonanz 400 MHz, ¹³C-Resonanz 101 MHz), sowie einem Agilent VNMRS 600 (¹H-Resonanz 600 MHz, ¹³C-Resonanz 151 MHz). Als Lösungsmittel wurden Deuteriochloroform (CDCl₃) und Hexadeuterodimethylsulfoxid ((CD₃)₂SO) verwendet, die Aufnahme erfolgte in Automation bei Raumtemperatur. Die Spektren wurden ausschließlich mit dem Programm MESTRENOVA von MESTRELAB RESEARCH SL bearbeitet. Die chemischen

Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm relativ zu Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm) angegeben. Das Restprotonensignal des verwendeten Deuteriochloroforms ($^1\text{H-NMR}$: 7.26 ppm, $^{13}\text{C-NMR}$: 77.16 ppm) bzw. Hexadeuterodimethylsulfoxid ($^1\text{H-NMR}$: 2.50 ppm, $^{13}\text{C-NMR}$: 39.52 ppm) wurde dabei als Referenz verwendet. Die in dieser Arbeit aufgelisteten Beschreibungen der Spektren geben zunächst das durchgeführte Experiment, die Messfrequenz und das Lösungsmittel an, gefolgt von der chemischen Verschiebung in ppm. Die Beschreibung erfolgt vom tiefen zum hohen Feld unter Angabe der chemischen Verschiebung in ppm, der Multiplizität, der Kopplungskonstanten in Hz, sowie bezogen auf $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die Anzahl der Protonen. Zur Angabe der Multiplizitäten wird die Signalform durch folgende Abkürzungen weiter charakterisiert: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Quintett (p), Multipllett (m). Bei breiten Signalen (b) wurde die Lage des Intensitätsmaximums, bei zentrosymmetrischen Signalmultiplizitäten der Schwerpunkt angegeben.

8.4.2 Massenspektrometrie (MS)

Massenspektren mit Elektronenstoßionisation (MS-EI) wurden mit einem Finnigan SSQ 7000 aufgenommen. Die Hauptsignale sind in m/z -Einheiten angegeben, wobei die relative Intensität in Klammern dahinter aufgelistet ist. Hochaufgelöste Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT 95 oder einer LTQ Orbitrap XL gemessen.

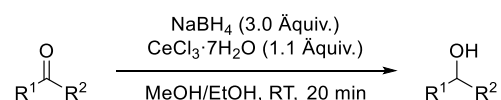
8.4.3 Infrarotspektroskopie (IR)

Für die Aufnahme von IR-Spektren wurde ein Perkin-Elmer 1760 series FT-IR verwendet.

8.5 Stabilisierung von Vinylkationen mit Elektronenpaar-Donoren am Beispiel der Carbohydroxylierung von Alkinen

8.5.1 Darstellung π -aktivierter Alkohole

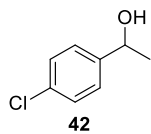
Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV1): LUCHE-Reduktion von Ketonen^[37]



Das entsprechende Keton (1.0 Äquiv.) und $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.1 Äquiv.) wurden in Methanol oder Ethanol gelöst und bei Raumtemperatur portionsweise mit NaBH_4 (3.0 Äquiv.) versetzt. Nach vollständigen Umsatz (20 Minuten) wurde die Reaktionsmischung durch Zugabe von Wasser gequencht und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4

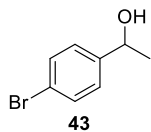
getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

1-(4-Chlorophenyl)-ethan-1-ol (**42**)^[113]



Nach der **AAV1** wurden 4-Chloroacetophenon (**40**) (0.78 mL, 6.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2.46 g, 6.6 mmol, 1.1 Äquiv.) in EtOH (24 mL) mit NaBH_4 (0.68 g, 18.0 mmol, 3.0 Äquiv.) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Hex/EE = 5:1) wurde der Alkohol **42** als weißer Feststoff (0.86 g, 5.5 mmol, 91%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.34 - 7.28 (m, 4H), 4.90 – 4.84 (m, 1H), 1.47 (dd, J = 6.4, 1.4 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ = 144.4, 133.2, 128.7, 126.9, 69.9, 25.4; ***m/z* (EI)** (%): 158.0 (24), 156.0 (73), 143.0 (34), 140.9 (100), 139.0 (90), 121.1 (26), 113.0 (46), 77.1 (84); **IR** (KBr): ν = 3339, 2969, 2308, 1480, 1369, 1210, 1079, 1011, 896, 823 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-(4-Bromophenyl)-ethan-1-ol (**43**)^[114]



Nach der **AAV1** wurden 4-Bromoacetophenon (**41**) (1.56 g, 8.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3.28 g, 8.8 mmol, 1.1 Äquiv.) in EtOH (30 mL) mit NaBH_4 (0.91 g, 24.0 mmol, 3.0 Äquiv.) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Hex/EE = 10:1 → 5:1) wurde der Alkohol **43** als gelbe Flüssigkeit (1.50 g, 7.4 mmol, 93%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.46 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.24 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 4.86 (q, J = 6.4 Hz, 1H), 1.93 (s, 1H), 1.46 (d, J = 6.5 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ = 144.9, 131.7, 127.3, 121.3, 69.9, 25.4; ***m/z* (EI)** (%): 202.1 (53), 200.1 (55), 187.0 (61), 185.0 (100), 183.0 (41); **IR** (KBr): ν = 3345, 2973, 1481, 1397, 1288, 1200, 1075, 1007, 896, 821, 766, 699 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

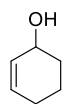
Cyclopent-2-en-1-ol (**46**)^[115]



In Anlehnung an die **AAV1** wurden 2-Cyclopenten-1-on (**44**) (0.84 mL, 10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3.73 g, 10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in MeOH (25 mL) mit NaBH_4 (0.76 g, 20.0 mmol, 2.0 Äquiv.) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/ Et_2O = 2:1) wurde der Alkohol **46** als farblose Flüssigkeit (0.56 g, 6.7 mmol, 67%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.00 – 5.96 (m, 1H), 5.85 – 5.81 (m, 1H), 4.89 – 4.84 (m, 1H), 2.58 – 2.40 (m, 1H), 2.34 – 2.19 (m, 2H), 1.75

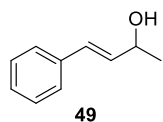
– 1.63 (m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 135.3, 133.4, 77.8, 33.5, 31.1; m/z (**EI**) (%): 84.1 (100); **IR** (KBr): ν = 3320, 2938, 2861, 1441, 1350, 1044, 968, 727 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

Cyclohex-2-en-1-ol (**47**)^[116]



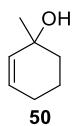
In Anlehnung an die **AAV1** wurden 2-Cyclohexen-1-on (**45**) (2.00 mL, 20.7 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (8.48 g, 22.8 mmol, 1.1 Äquiv.) in EtOH (15 mL) mit **47** NaBH_4 (2.34 g, 62.0 mmol, 3.0 Äquiv.) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/ Et_2O = 5:1) wurde der Alkohol **47** als farblose Flüssigkeit (1.73 g, 17.6 mmol, 85%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 5.85 – 5.80 (m, 1H), 5.74 (dd, J = 10.1, 1.2 Hz, 1H), 4.19 (s, 1H), 2.09 – 1.91 (m, 2H), 1.91 – 1.83 (m, 1H), 1.77 – 1.68 (m, 1H), 1.66 – 1.53 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 130.7, 130.0, 65.6, 32.1, 25.2, 19.1; m/z (**EI**) (%): 70.1 (28), 69.1 (35), 57.1 (64), 55.1 (44), 51.1 (93), 50.1 (100); **IR** (KBr): ν = 3328, 2930, 2864, 1438, 1276, 1053, 957, 897, 725 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

(*E*)-4-Phenylbut-3-en-2-ol (**49**)^[113]



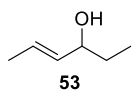
In einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung aus Zimtaldehyd **48** (1.26 mL, 10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (14 mL) bei 0 °C tropfenweise MeMgI (3.70 mL, 11.0 mmol, 1.1 Äquiv., 3M) zugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt, durch Zugabe von ges. NH_4Cl -Lösung gequencht und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Hex/EE = 5:1) gereinigt und der korrespondierende Alkohol **49** als gelbes Öl (523 mg, 3.5 mmol, 35%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.34 – 7.28 (m, 2H), 7.28 – 7.23 (m, 2H), 7.21 – 7.15 (m, 1H), 6.51 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 6.20 (dd, J = 15.9, 6.4 Hz, 1H), 4.43 (pd, J = 6.4, 1.0 Hz, 1H), 1.31 (d, J = 6.4 Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 136.8, 133.7, 129.6, 128.7, 127.8, 126.6, 69.1, 23.6; m/z (**EI**) (%): 148.1 (17), 117.0 (37), 115.1 (23), 105.1 (100), 102.9 (22), 91.1 (62), 83.0 (17), 77.1 (77), 57.3 (22), 55.2 (29), 51.0 (19); **IR** (KBr): ν = 3349, 2971, 2319, 1600, 1437, 1301, 1131, 1056, 958, 859, 739, 696 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-Methylcyclohex-2-en-1-ol (**51**)^[38]



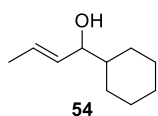
In einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung aus 2-Cyclohexen-1-on (**50**) (0.77 mL, 8.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (38 mL) bei 0 °C tropfenweise MeMgI (4.00 mL, 12.0 mmol, 1.5 Äquiv., 3M) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung gequencht und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Hex/EE = 10:1) gereinigt und der korrespondierende Alkohol **51** als farblose Flüssigkeit (529 mg, 4.7 mmol, 59%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 5.75 – 5.71 (m, 1H), 5.61 (d, *J* = 10.1 Hz, 1H), 2.05 – 1.98 (m, 1H), 1.92 (dddd, *J* = 17.5, 7.8, 5.5, 2.7 Hz, 1H), 1.77 – 1.72 (m, 1H), 1.72 – 1.66 (m, 1H), 1.66 – 1.59 (m, 3H), 1.26 (s, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 133.8, 129.1, 68.0, 38.0, 29.4, 25.1, 19.6; ***m/z* (EI) (%)**: 112.1 (50), 111.1 (16), 97.1 (100), 95.1 (21), 84.2 (18), 69.2 (22), 58.0 (18), 48.3 (22), 46.9 (19); **IR** (KBr): ν = 3363, 2931, 1444, 1372, 1329, 1257, 1179, 1108, 1005, 909, 795, 728, 675 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

(*E*)-Hex-4-en-3-ol (53**)**^[117]



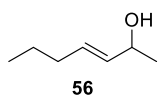
In einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung aus Crotonaldehyd (**52**) (0.82 mL, 10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem Et₂O (10 mL) bei 0 °C tropfenweise EtMgBr (5.0 mL, 15.0 mmol, 1.5 Äquiv., 3M) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h refluxiert, durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung bei 0 °C gequencht und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Pentan/Et₂O = 5:1) gereinigt und der korrespondierende Alkohol **53** als farblose Flüssigkeit (681 mg, 6.8 mmol, 68%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 5.66 (dq, *J* = 15.1, 6.5, 0.9 Hz, 1H), 5.47 (ddq, *J* = 15.3, 7.2, 1.6 Hz, 1H), 3.96 (q, *J* = 6.6 Hz, 1H), 1.71 – 1.69 (m, 3H), 1.61 – 1.53 (m, 1H), 1.53 – 1.46 (m, 1H), 1.43 (s, 1H), 0.90 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 134.2, 127.1, 74.7, 30.3, 17.8, 9.9; ***m/z* (EI) (%)**: 99.1 (48), 95.1 (33), 85.1 (18), 83.1 (73), 71.0 (100), 69.2 (31), 59.4 (42), 57.9 (34), 48.4 (26), 46.9 (23), 45.9 (32); **IR** (KBr): ν = 3345, 2964, 2930, 2875, 1450, 1005, 962, 920 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

(*E*)-1-Cyclohexylbut-2-en-1-ol (54**)**^[118]



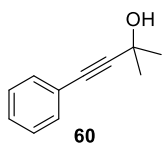
In einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung aus Crotonaldehyd (**52**) (1.63 mL, 20.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (10 mL) bei 0 °C tropfenweise Cyclohexanmagnesiumbromid (23.0 mL, 30.0 mmol, 1.5 Äquiv., 1.3M) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h refluxiert, durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung bei 0 °C gequencht und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Hex/EE = 10:1) gereinigt und der korrespondierende Alkohol **54** als blassgelbe Flüssigkeit (1.97 g, 12.7 mmol, 64%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.62 (dq, *J* = 15.2, 6.3, 0.7 Hz, 1H), 5.47 (dddd, *J* = 15.3, 7.5, 3.0, 1.5 Hz, 1H), 3.76 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H), 1.90 – 1.81 (m, 1H), 1.78 – 1.62 (m, 7H), 1.45 – 1.30 (m, 2H), 1.29 – 1.10 (m, 3H), 1.02 – 0.88 (m, 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 132.9, 127.8, 77.9, 43.8, 29.0, 28.8, 26.7, 26.3, 26.2, 17.9; *m/z* (EI) (%): 117.8 (25), 111.0 (30), 109.9 (44), 108.8 (32), 96.9 (41), 95.9 (19), 94.8 (69), 90.8 (35), 84.9 (19), 82.9 (63), 81.9 (21), 80.8 (64), 78.8 (18), 70.8 (84), 68.8 (76), 66.9 (39), 57.0 (51), 54.9 (100); IR (KBr): ν = 3358, 2920, 2855, 1445, 1075, 969 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

(E)-Hept-3-en-2-ol (56**)**^[39]



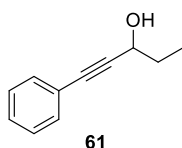
In einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung aus *trans*-2-Hexen-1-al (**55**) (1.16 mL, 10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem Et₂O (10 mL) bei 0 °C tropfenweise MeMgBr (5.0 mL, 15.0 mmol, 1.5 Äquiv., 3M) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h refluxiert, durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung bei 0 °C gequencht und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Pentan/Et₂O = 5:1) gereinigt und der korrespondierende Alkohol **56** als farblose Flüssigkeit (789 mg, 6.9 mmol, 69%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 5.62 (dtd, *J* = 7.3, 6.6, 0.7 Hz, 1H), 5.51 (ddt, *J* = 15.4, 6.7, 1.3 Hz, 1H), 4.26 (p, *J* = 5.8 Hz, 1H), 1.99 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.44 (s, 1H), 1.42 – 1.35 (m, 2H), 1.25 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H), 0.89 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 134.4, 131.1, 69.1, 34.3, 23.6, 22.4, 13.8; *m/z* (EI) (%): 111.1 (33), 109.1 (26), 103.0 (28), 99.1 (18), 97.1 (49), 95.1 (35), 85.0 (43), 83.0 (55), 81.1 (38), 71.1 (100), 69.2 (47), 67.6 (19), 59.5 (79), 57.9 (58), 48.4 (70), 46.9 (27), 45.9 (23); IR (KBr): ν = 3337, 2872, 2963, 2928, 1454, 1370, 1293, 1150, 1122, 1060, 967, 941, 876 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2-Methyl-4-phenylbut-3-in-2-ol (**60**)^[40b]



In einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung aus Phenylacetylen (**57**) (1.21 mL, 11.0 mmol, 1.1 Äquiv.) in trockenem THF (20 mL) bei 0 °C tropfenweise *n*-BuLi (1.6M, 6.88 mL, 11.0 mmol, 1.1 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von Aceton (**58**) (0.74 mL, 10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 20 h gerührt, mit ges. NH₄Cl-Lösung gequencht und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Hex/EE = 10:1) gereinigt und der korrespondierende Alkohol **60** als gelbes Öl (1.26 g, 7.9 mmol, 79%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.46 – 7.38 (m, 2H), 7.35 – 7.26 (m, 3H), 2.01 (s, 1H), 1.62 (s, 6H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 131.8, 128.4, 122.8, 93.9, 82.3, 65.8, 31.6; *m/z* (EI) (%): 159.7 (35), 145.0 (100); IR (KBr): ν = 3278, 2985, 1487, 1443, 1369, 1272, 1150, 960, 905, 753, 691 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

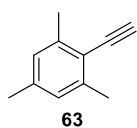
1-Phenylpent-1-in-3-ol (**61**)^[40a]



In einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung aus Phenylacetylen (**57**) (1.10 mL, 10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (11 mL) bei 0 °C tropfenweise *n*-BuLi (1.6M, 6.30 mL, 10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von Propionaldehyd (**59**) (0.73 mL, 10.0 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 20 h gerührt, mit ges. NH₄Cl-Lösung gequencht und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Hex/EE = 10:1) gereinigt und der korrespondierende Alkohol **61** als gelbe Flüssigkeit (1.22 g, 7.6 mmol, 76%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.46 – 7.40 (m, 2H), 7.35 – 7.28 (m, 3H), 4.56 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 2.04 (s, 1H), 1.88 – 1.78 (m, 2H), 1.08 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 131.8, 128.5, 128.4, 122.8, 90.1, 85.0, 64.4, 31.1, 9.6; *m/z* (EI) (%): 142.9 (100), 130.9 (38), 102.8 (17); IR (KBr): ν = 3336, 2954, 2327, 1444, 1335, 1007, 751, 688 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

8.5.2 Darstellung terminaler Alkine

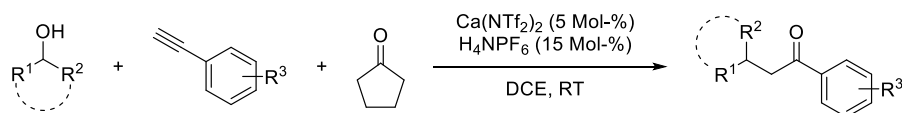
2,4,6-Trimethylphenylacetylen (**63**)^[41]



PPh₃ (8.39 g, 32.0 mmol, 4.0 Äquiv.) und CBr₄ (5.31 g, 16.0 mmol, 2.0 Äquiv.) wurden in einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre in trockenem DCM (48 mL) gelöst und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei 0 °C wurde langsam Mesitaldehyd (**62**) (1.19 mL, 8.0 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung für 1.5h bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wurde mit einer wässrigen CuSO₄-Lösung (5M, 200 mL) gewaschen, mit DCM extrahiert und mit Hexan versetzt. Der resultierende Feststoff wurde abfiltriert, die Lösung über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde über eine kurze Kieselgelschicht filtriert, mit Pentan eluiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der weiße Rückstand wurde im Schlenkkolben unter einer Argonatmosphäre in trockenem Et₂O (52 mL) gelöst und bei -78°C langsam mit *n*-BuLi (1.6M in Hexan, 10.0 mL, 16 mmol, 2.0 Äquiv.) versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und mit H₂O gequencht. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (100% Pentan) wurde das Alkin **63** als orangene Flüssigkeit (0.97 g, 6.7 mmol, 84%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 6.87 (s, 2H), 2.42 (s, 6H), 2.28 (s, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 141.0, 138.3, 127.7, 119.1, 84.7, 81.5, 21.5, 21.0; *m/z* (EI) (%): 144.1 (22), 133.0 (100), 129.1 (17); IR (KBr): ν = 3295, 2921, 2322, 2096, 1464, 1212, 1030, 850, 727 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

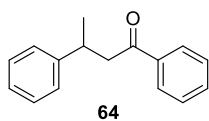
8.5.3 Carbohydroxylierung von Alkinen mit Alkoholen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV2): Carbohydroxylierung von Alkinen^[48b]



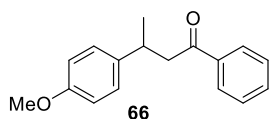
Der entsprechende Alkohol (1.0 Äquiv.), das Alkin (3.0 Äquiv.) und Cyclopentanon (5.0 Äquiv.) wurden in DCE () gelöst und mit Ca(NTf₂)₂ (5-Mol-%) und H₄NPF₆ (15 Mol-%) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, nach vollständigem Umsatz über eine kurze Schicht Kieselgel filtriert und per semi-präparativer HPLC aufgereinigt.

1,3-Diphenylbutan-1-on (**64**)^[119]



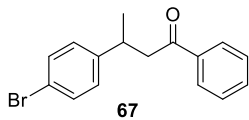
Nach der **AAV2** wurden Phenylethanol (**38**) (30.5 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Phenylacetylen (**57**) (76.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), Ca(NTf₂)₂ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H₄NPF₆ (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 18 h bei 40 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1 → 10:1) wurde Produkt **64** als blassgelber Feststoff (47.5 mg, 0.21 mmol, 85%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 – 7.88 (m, 2H), 7.51 (m, 1H), 7.41 (m, 2H), 7.31 – 7.21 (m, 4H), 7.20 – 7.14 (m, 1H), 3.48 (dq, *J* = 13.8, 6.9 Hz, 1H), 3.27 (dd, *J* = 16.5, 5.7 Hz, 1H), 3.16 (dd, *J* = 16.5, 8.3 Hz, 1H), 1.31 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 199.2, 146.7, 137.3, 133.1, 128.68, 128.65, 128.2, 127.0, 126.4, 47.2, 35.7, 22.0; *m/z* (**EI**) (%): 224.0 (51), 209.0 (41), 119.9 (18), 105.0 (100), 77.1 (46); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₆H₁₆NaO: 247.1093, gefunden: 247.1091 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3029, 2964, 1679, 1594, 1450, 1362, 1267, 1201, 1076, 990, 904, 755, 691 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

3-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylbutan-1-on (**66**)^[120]



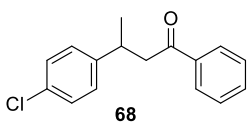
Nach der **AAV2** wurden 4-Methoxyphenylethanol (**39**) (38.0 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Phenylacetylen (**57**) (76.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), Ca(NTf₂)₂ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H₄NPF₆ (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1 → 10:1) wurde Produkt **66** als farbloses Öl (55.47g, 0.22 mmol, 87%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 – 7.90 (m, 2H), 7.56 – 7.52 (m, 1H), 7.47 – 7.42 (m, 2H), 7.21 – 7.17 (m, 2H), 6.86 – 6.83 (m, 2H), 3.78 (s, 3H), 3.51 – 3.42 (m, 1H), 3.26 (dd, *J* = 16.4, 5.9 Hz, 1H), 3.16 (dd, *J* = 16.4, 8.1 Hz, 1H), 1.31 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 199.4, 158.1, 138.8, 137.3, 133.1, 128.7, 128.2, 127.9, 114.0, 55.4, 47.4, 35.0, 22.2; *m/z* (**EI**) (%): 254.1 (52), 134.9 (100), 104.8 (20), 76.9 (16); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₇H₁₈NaO₂: 277.1199, gefunden: 277.1199 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2953, 1680, 1600, 1510, 1358, 1245, 1184, 1026, 825, 752, 693 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

3-(4-Bromophenyl)-1-phenylbutan-1-on (**67**)^[120]



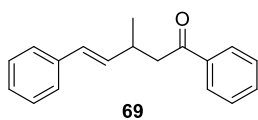
Nach der **AAV2** wurden 4-Bromophenylethanol (**43**) (50.3 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Phenylacetylen (**57**) (76.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H_4NPF_6 (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 19 h bei 40 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1 → 10:1) wurde Produkt **67** als farbloses Öl (54.3 mg, 0.18 mmol, 72%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.93 – 7.90 (m, 2H), 7.57 – 7.54 (m, 1H), 7.47 – 7.43 (m, 2H), 7.42 – 7.40 (m, 2H), 7.16 – 7.14 (m, 2H), 3.52 – 3.45 (m, 1H), 3.27 (dd, J = 16.7, 6.3 Hz, 1H), 3.18 (dd, J = 16.7, 7.7 Hz, 1H), 1.32 (d, J = 7.0 Hz, 3H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (150 MHz, CDCl_3): δ = 198.8, 145.7, 137.2, 133.2, 131.7, 128.82, 128.75, 128.2, 120.0, 46.9, 35.1, 22.1; **m/z (EI) (%)**: 303.9 (36), 301.9 (36), 288.8 (31), 286.8 (31), 184.8 (12), 182.8 (13), 119.8 (24), 104.7 (100), 76.9 (61); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrNaO}$: 325.0199, gefunden: 325.0204 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 3060, 2963, 2927, 2110, 1682, 1594, 1487, 1449, 1406, 1358, 1279, 1203, 1101, 1072, 1001, 898, 821, 753, 689 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

3-(4-Chlorophenyl)-1-phenylbutan-1-on (**68**)^[120]



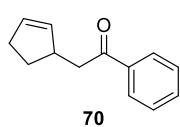
Nach der **AAV2** wurden 4-Chlorophenylethanol (**42**) (39.2 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Phenylacetylen (**57**) (76.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H_4NPF_6 (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 23 h bei 40 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1 → 10:1) wurde Produkt **68** als farbloses Öl (34.4 mg, 0.13 mmol, 53%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.91 – 7.88 (m, 2H), 7.55 – 7.52 (m, 1H), 7.45 – 7.41 (m, 2H), 7.25 – 7.23 (m, 2H), 7.20 – 7.17 (m, 2H), 3.52 – 3.44 (m, 1H), 3.25 (dd, J = 16.6, 6.3 Hz, 1H), 3.16 (dd, J = 16.6, 7.7 Hz, 1H), 1.30 (d, J = 7.0 Hz, 3H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (150 MHz, CDCl_3): δ = 198.8, 145.1, 137.2, 133.2, 132.0, 128.8, 128.4, 128.2, 47.0, 35.1, 22.1; **m/z (EI) (%)**: 260.9 (22), 258.0 (59), 244.9 (18), 242.9 (50), 140.8 (10), 138.8 (33), 119.8 (26), 104.8 (100), 76.9 (56); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClNaO}$: 281.0704, gefunden: 281.0707 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 3060, 2963, 2924, 2112, 1683, 1595, 1491, 1449, 1409, 1358, 1278, 1203, 1093, 994, 898, 825, 752, 689 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

(*E*)-3-Methyl-1,5-diphenylpent-4-en-1-on (**69**)^[121]



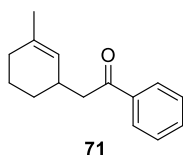
Nach der **AAV2** wurden (*E*)-4-Phenylbut-3-en-2-ol (**49**) (37.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Phenylacetylen (**57**) (76.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), Ca(NTf₂)₂ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H₄NPF₆ (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1) wurde Produkt **69** als farbloses Öl (44.6 mg, 0.18 mmol, 71%) erhalten. **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.03 – 7.93 (m, 2H), 7.57 (m, 1H), 7.46 (m, 2H), 7.36 – 7.16 (m, 5H), 6.42 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 6.23 (dd, *J* = 15.8, 6.8 Hz, 1H), 3.18 – 2.96 (m, 3H), 1.20 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 199.4, 137.6, 137.4, 135.1, 133.1, 128.7, 128.7, 128.6, 128.3, 127.2, 126.2, 45.7, 33.3, 20.4; ***m/z*** (EI) (%): 250.0 (29), 130.9 (26), 104.8 (100), 76.8 (33); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₈H₁₈ONa: 273.1250, gefunden: 273.1255 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2923, 2856, 2664, 2323, 2110, 1995, 1936, 1682, 1593, 1449, 1358, 1275, 1208, 1075, 965, 841, 748, 692 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2-(Cyclopent-2-en-1-yl)-1-phenylethan-1-on (**70**)^[122]



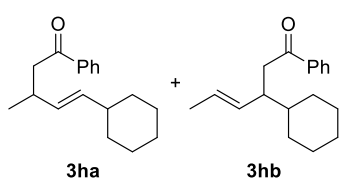
Nach der **AAV2** wurden 2-Cyclopenten-1-ol (**46**) (21.0 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Phenylacetylen (**57**) (76.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), Ca(NTf₂)₂ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H₄NPF₆ (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1) wurde Produkt **70** als farbloses Öl (26.1 mg, 0.14 mmol, 56%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.98 – 7.95 (m, 2H), 7.56 – 7.54 (m, 1H), 7.47 – 7.45 (m, 2H), 5.78 (td, *J* = 4.3, 2.1 Hz, 1H), 5.72 (dq, *J* = 5.7, 2.0 Hz, 1H), 3.31 – 3.24 (m, 1H), 3.07 (dd, *J* = 16.5, 6.6 Hz, 1H), 2.97 (dd, *J* = 16.5, 7.8 Hz, 1H), 2.42 – 2.29 (m, 2H), 2.24 – 2.17 (m, 1H), 1.48 (ddt, *J* = 12.7, 9.0, 6.2 Hz, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 200.0, 137.3, 134.4, 133.1, 131.4, 128.7, 128.2, 44.9, 41.5, 32.0, 30.2; ***m/z*** (EI) (%): 104.8 (32), 78.9 (39), 76.9 (100), 66.9 (36), 51.1 (44); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₃H₁₄ONa: 209.0937, gefunden: 209.0937 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3014, 2969, 2322, 2110, 1739, 1436, 1366, 1217, 1094, 899 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2-(3-Methylcyclohex-2-en-1-yl)-1-phenylethan-1-on (**71**)^[123]



Nach der **AAV2** wurden 1-Methylcyclohex-2-en-1-ol (**51**) (28.0 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Phenylacetylen (**57**) (76.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), Ca(NTf₂)₂ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H₄NPF₆ (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 2 h bei 40 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1) wurde Produkt **71** als farbloses Öl (27.8 mg, 0.13 mmol, 52%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.98 – 7.95 (m, 2H), 7.57 – 7.54 (m, 1H), 7.48 – 7.44 (m, 2H), 5.31 (s, 1H), 2.96 – 2.88 (m, 2H), 2.82 – 2.74 (m, 1H), 1.95 – 1.87 (m, 2H), 1.84 – 1.78 (m, 1H), 1.77 – 1.69 (m, 1H), 1.65 (s, 3H), 1.61 – 1.54 (m, 1H), 1.26 – 1.18 (m, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 200.1, 137.6, 135.3, 133.0, 128.7, 128.3, 125.0, 45.3, 32.0, 30.2, 29.0, 24.0, 21.6; ***m/z*** (EI) (%): 104.8 (100), 94.9 (35), 93.9 (81), 78.9 (36), 76.9 (87), 66.9 (24); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₅H₁₉O: 215.1430, gefunden: 215.1429 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 2958, 2310, 2095, 1890, 1740, 1365, 1216, 1094, 983, 862, 772 cm⁻¹.

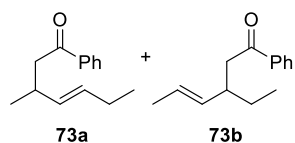
(*E*)-5-Cyclohexyl-3-methyl-1-phenylpent-4-en-1-on (72a)^[123] + (*E*)-3-Cyclohexyl-1-phenylhex-4-en-1-on (72b)^[123]



Nach der **AAV2** wurden (*E*)-1-Cyclohexylbut-2-en-1-ol (**54**) (38.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Phenylacetylen (**57**) (76.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), Ca(NTf₂)₂ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H₄NPF₆ (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1) wurde Produkt **72a/72b** als 1.8:1 Mischung von Regioisomeren als weißer Feststoff (29.5 mg, 0.12 mmol, 46%) erhalten. **72a: ¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 – 7.92 (m, 2H), 7.55 (ddd, *J* = 7.0, 2.4, 1.2 Hz, 1H), 7.47 – 7.44 (m, 2H), 5.35 – 5.32 (m, 2H), 2.97 (dd, *J* = 15.3, 6.4 Hz, 1H), 2.86 (dd, *J* = 15.3, 7.4 Hz, 1H), 2.83 – 2.77 (m, 1H), 1.88 – 1.80 (m, 1H), 1.70 – 1.59 (m, 5H), 1.27 – 1.17 (m, 2H), 1.15 – 1.09 (m, 1H), 1.06 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 0.98 (ddd, *J* = 25.0, 12.5, 3.4 Hz, 2H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 200.1, 137.6, 135.4, 133.0, 132.0, 128.7, 128.3, 46.1, 40.7, 33.3, 33.2, 26.3, 26.2, 20.7; ***m/z*** (EI) (%): 256.1 (13), 136.0 (29), 104.8 (100), 76.9 (31); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₈H₂₄ONa: 279.1719, gefunden: 279.1722 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2925, 2851, 1682, 1595, 1445, 1363, 1253, 1216, 1184, 1162, 1100, 1074, 974, 940, 892, 747, 686, 661 cm⁻¹. **72b: ¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.93 – 7.90 (m, 2H), 7.56 – 7.52 (m, 1H), 7.47 – 7.43 (m, 2H), 5.33 – 5.24 (m, 2H), 3.02 (dd, *J* = 15.4, 5.1 Hz, 1H), 2.91 (dd, *J* = 15.4, 8.7 Hz, 1H), 2.56 – 2.51 (m, 1H), 1.76 – 1.70 (m, 3H),

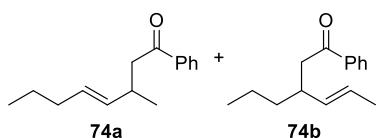
1.69 – 1.62 (m, 2H), 1.59 – 1.57 (m, 3H), 1.34 – 1.28 (m, 1H), 1.27 – 1.17 (m, 2H), 1.17 – 1.09 (m, 1H), 1.09 – 1.02 (m, 1H), 1.02 – 0.92 (m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 200.5, 137.7, 132.8, 132.4, 128.6, 128.3, 126.3, 44.8, 42.2, 41.8, 31.2, 29.9, 26.8, 26.7, 18.1; m/z (EI) (%): 256.1 (13), 213.1 (29), 173.0 (20), 135.9 (38), 104.9 (100), 76.9 (30), 55.0 (18); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{ONa}$: 279.1719, gefunden: 279.1722 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 2919, 2306, 2092, 1897, 1682, 1445, 1354, 1275, 1187, 1094, 968, 750, 688 cm^{-1} .

(E)-3-Methyl-1-phenylhept-4-en-1-on (73a)^[48b] + (E)-3-Ethyl-1-phenylhex-4-en-1-on (73b)^[48b]



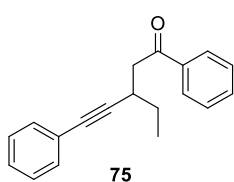
Nach der **AAV2** wurden (*E*)-Hex-4-en-3-ol (**53**) (25.0 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Phenylacetylen (**57**) (76.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H_4NPF_6 (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1) wurde Produkt **73a/73b** als 3.0:1 Mischung von Regioisomeren als farbloses Öl (31.4 mg, 0.16 mmol, 62%) erhalten. **73a**: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.96 – 7.92 (m, 2H), 7.57 – 7.53 (m, 1H), 7.47 – 7.44 (m, 2H), 5.45 (dt, J = 15.4, 6.1 Hz, 1H), 5.41 – 5.36 (m, 1H), 3.02 – 2.96 (m, 1H), 2.88 – 2.80 (m, 2H), 2.00 – 1.93 (m, 1H), 1.06 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 0.92 (t, J = 7.5 Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 200.0, 137.6, 133.7, 133.0, 131.0, 128.7, 128.3, 46.0, 33.1, 25.7, 20.7, 14.0; m/z (EI) (%): 104.8 (100), 76.9 (19), 55.1 (12); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ONa}$: 225.1250, gefunden: 225.1254 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 2949, 2658, 2319, 2097, 1680, 1587, 1449, 1359, 1278, 1201, 1095, 967, 749, 686 cm^{-1} . **73b**: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.94 – 7.91 (m, 2H), 7.57 – 7.53 (m, 1H), 7.48 – 7.43 (m, 2H), 5.43 – 5.38 (m, 1H), 5.26 (dddd, J = 15.2, 8.4, 3.1, 1.5 Hz, 1H), 2.94 (dd, J = 6.9, 1.2 Hz, 2H), 2.62 – 2.56 (m, 1H), 1.61 (dd, J = 6.4, 1.4 Hz, 1H), 1.53 – 1.45 (m, 1H), 1.36 – 1.28 (m, 1H), 0.88 (t, J = 7.4 Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 200.1, 137.6, 134.1, 132.9, 128.7, 128.3, 125.6, 44.4, 40.6, 28.1, 18.1, 11.8; m/z (EI) (%): 104.8 (100), 76.9 (20); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ONa}$: 225.1250, gefunden: 225.1254 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 2927, 2314, 2093, 1902, 1680, 1587, 1449, 1356, 1270, 1199, 967, 749, 688 cm^{-1} .¹ Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

(E)-3-Methyl-1-phenyloct-4-en-1-on (74a)^[48b] + (E)-1-Phenyl-3-propylhex-4-en-1-on (74b)^[48b]



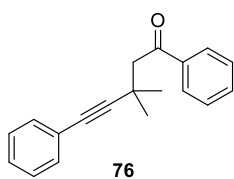
Nach der **AAV2** wurden (*E*)-Hept-3-en-2-ol (**56**) (28.5 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Phenylacetylen (**57**) (76.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), Ca(NTf₂)₂ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H₄NPF₆ (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1) wurde Produkt **74a/74b** als nicht separierbare 1.4:1 Mischung von Regioisomeren als farbloses Öl (36.3 mg, 0.17216 mmol, 67%) erhalten. **74a + 74b**: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.98 – 7.90 (m, 2H), 7.58 – 7.51 (m, *J* = 6.4, 2.7, 1.3 Hz, 1H), 7.49 – 7.42 (m, 2H), 5.49 – 5.20 (m, 2H), 3.06 – 2.61 (m, 3H), 1.98 – 1.87 (m, 1H), 1.43 – 1.23 (m, 3H), 1.07 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H), 0.91 – 0.82 (m, *J* = 11.8, 8.4, 4.6 Hz, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 200.1, 200.0, 137.64, 137.57, 134.9, 134.4, 133.0, 132.9, 129.2, 128.7, 128.7, 128.29, 128.28, 125.4, 46.0, 44.7, 38.8, 37.6, 34.7, 33.2, 22.7, 20.8, 20.5, 18.1, 14.2, 13.7; *m/z* (EI) (%): 216.1 (9), 173.0 (9), 104.9 (100), 76.9 (25); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₅H₂₀ONa: 239.1406, gefunden: 239.1410 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2926, 2681, 2323, 2097, 1902, 1752, 1680, 1449, 1361, 1273, 1197, 1110, 969, 749, 687 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

3-Ethyl-1,5-diphenylpent-4-in-1-on (**75**)^[48b]



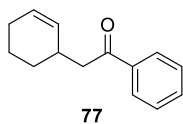
Nach der **AAV2** wurden 1-Phenylpent-1-in-3-ol (**61**) (40.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Phenylacetylen (**57**) (76.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), Ca(NTf₂)₂ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H₄NPF₆ (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) wurden für 3.5 h bei 40 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1) wurde Produkt **75** als farbloses Öl (38.6 mg, 0.15 mmol, 59%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.05 – 7.97 (m, 2H), 7.60 – 7.55 (m, 1H), 7.50 – 7.45 (m, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.27 – 7.23 (m, 3H), 3.35 (dd, *J* = 15.9, 6.6 Hz, 1H), 3.30 – 3.22 (m, 1H), 3.14 (dd, *J* = 15.8, 6.5 Hz, 1H), 1.77 – 1.68 (m, 1H), 1.64 – 1.58 (m, 1H), 1.13 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 198.3, 137.3, 133.3, 131.7, 128.8, 128.4, 128.3, 127.8, 123.9, 92.3, 82.2, 43.8, 29.8, 28.2, 11.9; *m/z* (EI) (%): 262.1 (23), 261.1 (18), 234.0 (20), 233.1 (100), 127.9 (24), 114.9 (18), 104.9 (71), 76.9 (58); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₉H₁₈ONa: 285.1250, gefunden: 285.1252 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3056, 2962, 2324, 2106, 1740, 1683, 1592, 1487, 1358, 1209, 1072, 978, 913, 752, 689 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

3,3-Dimethyl-1,5-diphenylpent-4-in-1-on (**76**)^[124]



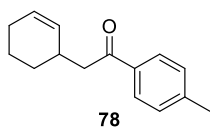
Nach der **AAV2** wurden 2-Methyl-4-phenylbut-3-in-2-ol (**60**) (40.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Phenylacetylen (**57**) (76.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), Ca(NTf₂)₂ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H₄NPF₆ (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1) wurde Produkt **76** als farbloses Öl (44.7 mg, 0.17 mmol, 68%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 – 8.01 (m, 2H), 7.56 – 7.53 (m, 1H), 7.47 – 7.43 (m, 2H), 7.22 – 7.18 (m, 3H), 7.16 – 7.13 (m, 2H), 3.18 (s, 2H), 1.49 (s, 6H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 198.6, 138.1, 133.0, 131.6, 128.7, 128.6, 128.1, 127.7, 123.6, 96.2, 81.5, 49.6, 30.9, 29.8; *m/z* (EI) (%): 262.0 (57), 261.0 (35), 247.0 (100), 219.0 (34), 142.9 (85), 141.9 (21), 140.9 (25), 127.9 (27), 104.8 (63), 76.9 (53); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₉H₁₈ONa: 285.1250, gefunden: 285.1252 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3059, 2968, 2327, 2102, 1679, 1591, 1448, 1352, 1216, 1010, 913, 835, 752, 690 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2-(Cyclohex-2-en-1-yl)-1-phenylethan-1-on (**77**)^[120]



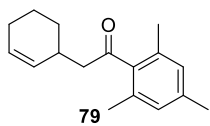
Nach der **AAV2** wurden 2-Cyclohexen-1-ol (**47**) (24.5 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Phenylacetylen (**57**) (76.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), Ca(NTf₂)₂ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H₄NPF₆ (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1 → 10:1) wurde Produkt **77** als farbloses Öl (38.7 mg, 0.19 mmol, 77%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.96 (m, 2H), 7.58 – 7.52 (m, 1H), 7.49 – 7.44 (m, 2H), 5.72 (ddd, *J* = 9.7, 5.9, 3.6 Hz, 1H), 5.59 (ddd, *J* = 10.0, 4.1, 2.0 Hz, 1H), 2.99 – 2.90 (m, 2H), 2.86 – 2.79 (m, 1H), 2.02 – 1.97 (m, 2H), 1.87 (tdd, *J* = 7.6, 6.4, 2.9 Hz, 1H), 1.72 (ttd, *J* = 10.1, 5.2, 2.9 Hz, 1H), 1.62 – 1.55 (m, 1H), 1.35 – 1.27 (m, 1H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 199.8, 137.4, 133.1, 130.9, 128.7, 128.2, 128.1, 45.0, 31.8, 29.2, 25.3, 21.2; *m/z* (EI) (%): 200.0 (33), 120.9 (21), 104.8 (100), 80.0 (22), 76.9 (48); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₄H₁₇O: 201.1274, gefunden: 201.1279 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 3020, 2917, 2320, 2098, 1814, 1677, 1595, 1438, 1348, 1273, 1199, 987, 847, 747 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2-(Cyclohex-2-en-1-yl)-1-(*p*-toluol)ethan-1-on (**78**)^[48b]



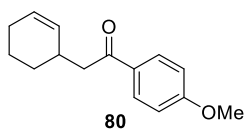
Nach der **AAV2** wurden 2-Cyclohexen-1-ol (**47**) (24.5 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 4-Methylphenylacetylen (87.1 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), Ca(NTf₂)₂ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H₄NPF₆ (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1) wurde Produkt **78** als farbloses Öl (44.9 mg, 0.21 mmol, 84%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.77 – 7.72 (m, 2H), 7.14 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 5.60 (ddd, *J* = 9.6, 5.8, 3.5 Hz, 1H), 5.48 (ddd, *J* = 10.0, 4.1, 2.0 Hz, 1H), 2.86 – 2.76 (m, 2H), 2.74 – 2.64 (m, 1H), 2.29 (s, 3H), 1.91 – 1.85 (m, 2H), 1.74 (m, 1H), 1.65 – 1.57 (m, 1H), 1.51 – 1.42 (m, 1H), 1.24 – 1.14 (m, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 199.4, 143.8, 135.0, 131.0, 129.4, 128.4, 128.0, 44.8, 31.9, 29.2, 25.3, 21.7, 21.2; ***m/z* (EI) (%)**: 214.0 (25), 133.9 (38), 118.9 (100), 90.8 (49); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₅H₁₈NaO: 237.1250, gefunden: 237.1253 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3019, 2922, 2324, 2102, 1921, 1678, 1605, 1444, 1407, 1353, 1279, 1179, 1004, 954, 803, 721, 681 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2-(Cyclohex-2-en-1-yl)-1-mesitylethan-1-on (**79**)^[48b]



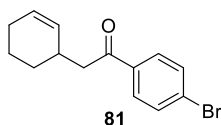
Nach der **AAV2** wurden 2-Cyclohexen-1-ol (**47**) (24.5 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 2,4,6-Trimethylphenylacetylen (**63**) (108.2 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), Ca(NTf₂)₂ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H₄NPF₆ (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1) wurde Produkt **79** als farbloses Öl (53.3 mg, 0.22 mmol, 88%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.83 (s, 2H), 5.76 – 5.69 (m, 1H), 5.64 – 5.60 (m, 1H), 2.84 (m, 1H), 2.70 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.20 (s, 6H), 2.03 – 1.90 (m, 3H), 1.71 (m, 1H), 1.65 – 1.57 (m, 1H), 1.36 – 1.26 (m, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 209.8, 139.8, 138.4, 132.6, 130.8, 128.6, 128.1, 51.3, 30.5, 29.3, 25.2, 21.23, 21.15, 19.2; ***m/z* (EI) (%)**: 243.1 (18), 242.1 (24), 146.9 (100), 118.9 (17); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₇H₂₂NaO: 265.1563, gefunden: 265.1563 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3017, 2922, 2863, 2107, 1697, 1610, 1445, 1399, 1345, 1275, 1151, 1033, 994, 945, 850, 721, 675 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2-(Cyclohex-2-en-1-yl)-1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-on (**80**)^[48b]



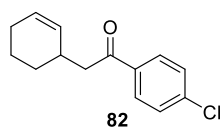
Nach der **AAV2** wurden 2-Cyclohexen-1-ol (**47**) (24.5 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 4-Methoxyphenylacetylen (99.1 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H_4NPF_6 (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 40:1 $\rightarrow$ 10:1) wurde Produkt **80** als farbloses Öl (52.5 mg, 0.23 mmol, 91%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.95 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.93 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 5.71 (m, 1H), 5.59 (m, 1H), 3.87 (s, 3H), 2.90 – 2.87 (m, 2H), 2.84 – 2.77 (m, 1H), 2.02 – 1.99 (m, 2H), 1.91 – 1.80 (m, 1H), 1.78 – 1.67 (m, 1H), 1.65 – 1.50 (m, 1H), 1.37 – 1.23 (m, 1H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (150 MHz, CDCl_3): δ = 198.4, 163.5, 131.1, 130.6, 130.5, 128.0, 113.8, 55.6, 44.6, 32.0, 29.3, 25.3, 21.3; **m/z (EI) (%)**: 230.0 (19), 149.9 (49), 134.8 (100) 91.7 (30), 76.8 (44); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2$: 231.1380, gefunden: 231.1379 ($[\text{M} + \text{H}]^+$); **IR** (KBr): ν = 3015, 2924, 2841, 2078, 1672, 1598, 1509, 1451, 1417, 1356, 1311, 1255, 1221, 1169, 1111, 1027, 956, 832, 722, 681 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-(4-Bromophenyl)-2-(cyclohex-2-en-1-yl)ethan-1-on (**81**)^[122]



Nach der **AAV2** wurden 2-Cyclohexen-1-ol (**47**) (24.5 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 4-Bromophenylacetylen (135.8 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H_4NPF_6 (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1) wurde Produkt **81** als weißer Feststoff (52.2 mg, 0.19 mmol, 75%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.84 – 7.80 (m, 2H), 7.62 – 7.57 (m, 2H), 5.75 – 5.70 (m, 1H), 5.59 – 5.54 (m, 1H), 2.97 – 2.84 (m, 2H), 2.84 – 2.76 (m, 1H), 2.03 – 1.96 (m, 2H), 1.90 – 1.81 (m, 1H), 1.75 – 1.67 (m, 1H), 1.65 – 1.51 (m, 1H), 1.35 – 1.24 (m, 1H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (150 MHz, CDCl_3): δ = 198.7, 136.1, 132.0, 130.6, 129.8, 128.29, 128.26, 44.9, 31.7, 29.2, 25.2, 21.2; **m/z (EI) (%)**: 279.8 (14), 277.9 (14), 198.9 (39), 184.7 (80), 182.7 (86), 156.7 (36), 154.7 (36), 96.9 (33), 94.9 (28), 84.9 (25), 82.9 (29), 80.9 (51), 79.9 (100), 68.9 (32), 57.0 (50); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{OBr}$: 279.0379, gefunden: 279.0390 ($[\text{M} + \text{H}]^+$); **IR** (KBr): ν = 3029, 2930, 2314, 2245, 2081, 2034, 1934, 1681, 1579, 1443, 1394, 1278, 1213, 1178, 1064, 993, 866, 812, 699 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-(4-Chlorophenyl)-2-(cyclohex-2-en-1-yl)ethan-1-on (**82**)^[122]

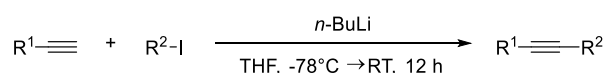


Nach der **AAV2** wurden 2-Cyclohexen-1-ol (**47**) (24.5 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 4-Chlorophenylacetylen (102.4 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), Cyclopentanon (105.2 mg, 1.25 mmol, 5.0 Äquiv.), Ca(NTf₂)₂ (7.5 mg, 0.0125 mmol, 5 Mol-%) und H₄NPF₆ (6.1 mg, 0.0375 mmol, 15 Mol-%) in DCE (2.5 mL) für 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Hex/EE = 50:1) wurde Produkt **82** als farbloser Feststoff (38.7 mg, 0.17 mmol, 66%) erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.90 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 5.77 – 5.68 (m, 1H), 5.57 (dd, *J* = 10.1, 1.9 Hz, 1H), 2.91 (dd, *J* = 7.0, 2.7 Hz, 2H), 2.86 – 2.75 (m, 1H), 2.05 – 1.95 (m, 1H), 1.88 – 1.83 (m, 1H), 1.77 – 1.66 (m, 1H), 1.66 – 1.50 (m, 1H), 1.35 – 1.24 (m, 1H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 198.6, 139.5, 135.8, 130.7, 129.7, 129.0, 128.3, 44.9, 31.7, 29.2, 25.2, 21.2; *m/z* (EI) (%): 140.8 (17), 138.8 (52), 112.8 (15), 110.8 (47), 80.9 (29), 79.9 (100), 78.9 (40), 74.8 (34); HRMS-ESI berechnet für C₁₄H₁₆ClO: 235.0884, gefunden: 235.0886 ([M + H]⁺); IR (KBr): ν = 3020, 2925, 2863, 1681, 1589, 1487, 1443, 1400, 1356, 1278, 1206, 1091, 1004, 955, 812, 778, 723, 678 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

8.6 Dynamische Mehrkomponentenreaktion

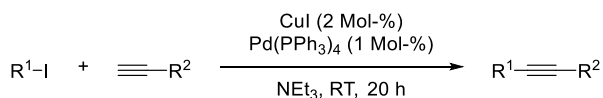
8.6.1 Synthese interner Alkine

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV3): Alkylierung terminaler Alkine^[50]



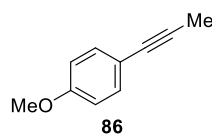
Im Schlenkkolben wurde unter einer Argonatmosphäre zu einer Lösung des entsprechenden Alkins (1.0 Äquiv.) in trockenem THF bei -78 °C langsam *n*-BuLi (5.0 Äquiv.) zugegeben. Die Lösung wurde für 15 min bei -78 °C und für weitere 5 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor das jeweilige Iodalkan (10.0 Äquiv.) zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt, durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung gequencht und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV4): SONOGASHIRA-Kupplung von terminalen Alkinen und Aryliodiden^[51]



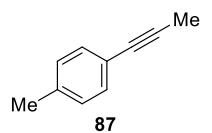
In einem evakuierten Schlenkkolben wurden das entsprechende Aryliodid (2.0 Äquiv.) und terminale Alkin (1.0 Äquiv.) in NEt₃ vorgelegt und mit CuI (2 Mol-%) und Pd(PPh₃)₄ (1 Mol-%) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 20 h gerührt, der entstandene Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

1-(4-Methoxyphenyl)-1-propin (**86**)^[125]



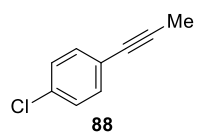
In Anlehnung an die AAV3 wurden 4-Methoxyphenylacetylen (**83**) (0.98 mL, 7.6 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*-BuLi (7.1 mL, 11.4 mmol, 1.5 Äquiv.) und Methyljodid (9.4 mL, 151.4 mmol, 20.0 Äquiv.) in THF (20 mL) umgesetzt und das Produkt **86** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (100% Pentan) als farblose Flüssigkeit (1.08 g, 7.4 mmol, 98%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.36 – 7.30 (m, 2H), 6.84 – 6.78 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 2.03 (s, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 159.1, 132.9, 116.3, 113.9, 84.2, 79.5, 55.3, 4.4; *m/z* (EI) (%): 146.0 (100); IR (KBr): ν = 1505, 1455, 1286, 1243, 1174, 1031, 827 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-(4-Methylphenyl)-1-propin (**87**)^[126]



In Anlehnung an die AAV3 wurden 4-Methylphenylacetylen (**84**) (348 mg, 3.0 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*-BuLi (3.9 mL, 6.2 mmol, 2.1 Äquiv.) und Methyljodid (0.41 mL, 6.5 mmol, 2.1 Äquiv.) in THF (20 mL) umgesetzt und das Produkt **87** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (100% Pentan) als farblose Flüssigkeit (373 mg, 2.9 mmol, 96%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.28 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.04 (s, 3H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.6, 131.5, 129.1, 121.1, 85.1, 79.9, 21.5, 4.5; *m/z* (EI) (%): 130.0 (100); IR (KBr): ν = 2918, 2323, 2101, 1508, 1444, 814 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

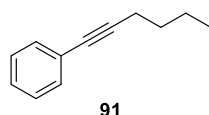
1-(4-Chlorophenyl)-1-propin (**88**)^[127]



In Anlehnung an die AAV3 wurden 4-Chlorophenylacetylen (**85**) (420 mg, 3.1 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*-BuLi (7.4 mL, 4.7 mmol, 1.5 Äquiv.) und Methyljodid (0.41 mL, 6.5 mmol, 2.1 Äquiv.) in THF (20 mL) umgesetzt und

das Produkt **88** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (100% Pentan) als farbloses Öl (461 mg, 3.1 mmol, 99%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.33 – 7.15 (m, 4H), 2.02 (s, 3H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 133.6, 132.9, 128.7, 122.7, 87.1, 78.8, 4.5; *m/z* (EI) (%): 148.9 (100); IR (KBr): ν = 2928, 2323, 2103, 1485, 1091, 1013, 825 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

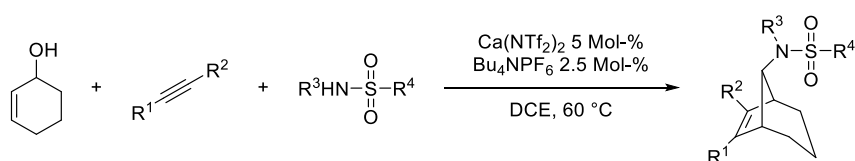
Hexinylbenzol (**91**)^[128]



In Anlehnung an die **AAV4** wurden Iodobenzol (**89**) (0.9 mL, 8.0 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Hexin (**90**) (1.1 mL, 9.6 mmol, 1.2 Äquiv.), CuI (0.15 g, 0.8 mmol, 10 Mol-%) und Pd(PPh₃)₄ (0.28 g, 0.4 mmol, 5 Mol-%) in NEt₃ (20 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (100% Pentan) das Produkt **91** als orangene Flüssigkeit (1.25 g, 7.9 mmol, 99%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 – 7.35 (m, 2H), 7.31 – 7.22 (m, 3H), 2.40 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.62 – 1.55 (m, 2H), 1.53 – 1.44 (m, 2H), 0.94 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 131.7, 128.3, 127.6, 124.2, 90.6, 80.7, 31.0, 22.2, 19.3, 13.8; *m/z* (EI) (%): 158.0 (41), 142.9 (48), 129.0 (43), 128.0 (44), 114.9 (100); IR (KBr): ν = 2938, 2329, 1459, 1363, 1216, 751, 689 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

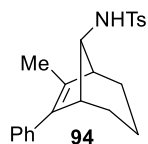
8.6.2 Dynamische Mehrkomponentenreaktion zur Synthese bicyclischer Amine

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV5) : Calcium-katalysierte Mehrkomponentenreaktion^[129]



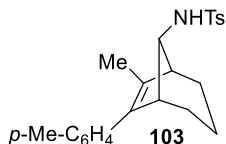
Das entsprechende Alkin (1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (1.5 Äquiv.), Sulfonamid (2.0 Äquiv.) und Bu₄NPF₆ (2.5 Mol-%) wurden in DCE gelöst und bei Raumtemperatur für 10 min gerührt. Ca(NTf₂)₂ (5.0 Mol-%) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung bei 60 °C für die angegebene Zeit gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NaHCO₃-Lösung gequenchet, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

4-Methyl-N-((1R,5S,8S)-6-methyl-7-phenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)benzolsulfonamid (94)^[129]



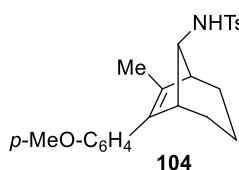
Nach der **AAV5** wurden 1-Phenyl-1-propin (**92**) (23.2 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *p*-Toluolsulfonamid (**93**) (68.5 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (15:1 = Pentan/EE) wurde das Produkt **94** als weißer Feststoff (65.0 mg, 0.18 mmol, 88%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.82 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 4H), 7.26 – 7.17 (m, 3H), 5.23 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 3.70-3.64 (m, 1H), 2.59 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.28 – 2.22 (m, 1H), 1.88 (s, 3H), 1.56 – 1.32 (m, 6H); ¹³C-NMR (150 MHz; CDCl₃): δ = 143.3, 137.9, 136.7, 135.7, 135.4, 129.7, 128.2, 127.4, 127.0, 126.5, 57.4, 47.3, 45.4, 21.5, 18.5, 17.4, 17.0, 14.3; *m/z* (EI) (%): 367.0 [M⁺]; HRMS-ESI berechnet für C₂₂H₂₅NO₂SNa: 390.1498, gefunden: 390.1497 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3846, 3284, 3053, 2928, 2307, 2094, 1919, 1743, 1598, 1431, 1322, 1156, 1086, 909, 813, 758, 678 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

4-Methyl-N-((1R,5S,8S)-6-methyl-7-(*p*-tolyl)bicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)benzolsulfonamid (103)^[129]



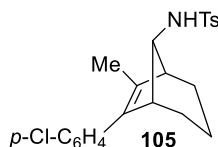
Nach der **AAV5** wurden 4-Tolyl-1-propin (**87**) (26.0 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *p*-Toluolsulfonamid (**93**) (68.5 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 15:1) wurde das Produkt **103** als weißer Feststoff (63.0 mg, 0.17 mmol, 82%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.17 – 7.10 (m, 4H), 5.09 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 3.66 (dt, *J* = 8.4, 5.0 Hz, 1H), 2.59-2.54 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.25-2.21 (m, 1H), 1.86 (s, 3H), 1.53 – 1.31 (m, 6H); ¹³C-NMR (150 MHz; CDCl₃): δ = 143.3, 137.9, 136.2, 135.2, 134.9, 133.7, 129.7, 128.9, 127.3, 127.0, 57.4, 47.3, 45.3, 21.5, 21.1, 18.5, 17.4, 17.0, 14.3; *m/z* (EI) (%): 381.1 [M⁺]; HRMS-ESI berechnet für C₂₃H₂₇NO₂SNa: 404.1655, gefunden: 404.1654 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3286, 2930, 2259, 2072, 1910, 1600, 1432, 1320, 1156, 1087, 908, 814, 724, 671 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

***N*-((1*S*,5*R*,8*S*)-6-(4-Methoxyphenyl)-7-methylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**104**)^[129]**



Nach der **AAV5** wurden, 4-(Methoxyphenyl)-1-propin (**86**) (29.2 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *p*-Toluolsulfonamid (**93**) (68.5 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 15:1) wurde das Produkt **104** als gelber Feststoff (50.0 mg, 0.13 mmol, 63%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.18 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 5.16 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.68-3.61 (m, 1H), 2.58-2.55 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.24-2.20 (m, 1H), 1.85 (s, 3H), 1.53-1.31 (m, 6H); ¹³C-NMR (150 MHz; CDCl₃): δ = 158.1, 143.3, 137.9, 134.8, 133.9, 129.7, 129.2, 128.6, 127.0, 113.6, 57.3, 55.2, 47.3, 45.4, 21.5, 18.4, 17.4, 17.0, 14.3; *m/z* (EI) (%): 397.1 [M⁺]; HRMS-ESI berechnet für C₂₃H₂₇NO₃SNa: 420.1604, gefunden: 420.1601 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3864, 3273, 2929, 2260, 2052, 1907, 1716, 1602, 1505, 1442, 1326, 1249, 1158, 1093, 1037, 909, 813, 729, 668 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

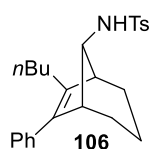
***N*-((1*S*,5*R*,8*S*)-6-(4-Chlorophenyl)-7-methylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**105**)^[129]**



Nach der **AAV5** wurden 4-(Chlorophenyl)-1-propin (**88**) (30.1 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *p*-Toluolsulfonamid (**93**) (68.5 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 15:1) wurde das Produkt **105** als gelber Feststoff (62.6 mg, 0.16 mmol, 78%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.79 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.31 – 7.23 (m, 4H), 7.17 – 7.11 (m, 2H), 5.09 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 3.63 (dt, *J* = 8.5, 5.0 Hz, 1H), 2.54 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.22 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H), 1.83 (s, 3H), 1.53 – 1.28 (m, 6H); ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = 143.4, 137.8, 136.5, 135.0, 134.4, 132.2, 129.7, 128.7, 128.3, 127.0, 57.3, 47.3, 45.4, 21.5, 18.4, 17.3, 16.9, 14.3; *m/z* (EI) (%): 401.1 [M⁺]; HRMS-ESI berechnet für C₂₂H₂₄NO₂SClNa: 424.1108, gefunden: 424.1101 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3850, 3291, 2928, 2661, 2297, 2095, 1906, 1728, 1600, 1430, 1321, 1153, 1086,

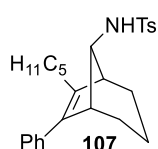
905, 812, 664, 551 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

***N*-((1*R*,5*S*,8*S*)-6-Butyl-7-phenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (106)^[129]**



Nach der **AAV5** wurden Hexinylbenzol (**91**) (31.7 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *p*-Toluolsulfonamid (**93**) (68.5 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu_4NPF_6 (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol %) und $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 15:1) wurde das Produkt **106** als gelber Feststoff (65.5 mg, 0.16 mmol, 83%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.83 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.34 – 7.27 (m, 4H), 7.24 – 7.17 (m, 3H), 5.32 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 3.71 – 3.61 (m, 1H), 2.56–2.51 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.38 – 2.27 (m, 2H), 2.18 – 2.06 (m, 1H), 1.54 – 1.21 (m, 10H), 0.87 (t, J = 7.2 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz; CDCl_3): δ = 143.3, 140.3, 138.0, 136.9, 135.6, 129.7, 128.1, 127.5, 127.0, 126.5, 57.8, 45.7, 44.4, 30.3, 27.9, 22.9, 21.5, 18.3, 18.1, 17.1, 13.9; ***m/z* (EI) (%)**: 409.2 [M^+]; **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{SNa}^+$: 432.1968, gefunden: 432.1961 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 3288, 2934, 2254, 1927, 1749, 1598, 1437, 1318, 1154, 1086, 911, 815, 671, 553 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

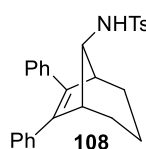
4-Methyl-*N*-((1*R*,5*S*,8*S*)-6-Pentanyl-7-phenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)-benzolsulfonamid (107)^[129]



Nach der **AAV5** wurden Heptinylbenzol (**97**) (34.5 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.) *p*-Toluolsulfonamid (**93**) (68.5 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu_4NPF_6 (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 15:1) wurde das Produkt **107** als farbloses Öl (67.7 mg, 0.16 mmol, 80%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.82 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.34 – 7.27 (m, 4H), 7.24 – 7.17 (m, 3H), 5.20 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 3.69 – 3.62 (m, 1H), 2.56–2.51 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.37 – 2.27 (m, 2H), 2.15 – 2.06 (m, 1H), 1.52 – 1.18 (m, 12H), 0.87 (t, J = 6.9 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz; CDCl_3): δ = 143.3, 140.4, 138.0, 136.9, 135.6, 129.7, 128.2, 127.5, 127.0, 126.5, 57.8, 45.7, 44.3, 32.0, 28.1, 27.7, 22.5, 21.5, 18.3, 18.2, 17.1, 14.0; ***m/z* (EI) (%)**: 423.2 [M^+]; **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{SNa}$: 446.2124, gefunden: 446.2124

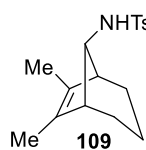
([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3285, 3049, 2932, 2662, 2318, 2092, 1919, 1805, 1599, 1437, 1321, 1156, 1086, 910, 816, 678 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

***N*-((1R,5S,8S)-6,7-Diphenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)-4-methylbenzolsulfonamid
(108)^[129]**



Nach der **AAV5** wurden Diphenylacetylen (**98**) (35.7 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *p*-Toluolsulfonamid (**93**) (68.5 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 15:1) wurde das Produkt **108** als weißer Feststoff (60.0 mg, 0.14 mmol, 70%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.23 – 7.13 (m, 10H), 5.32 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 3.93 – 3.83 (m, 1H), 2.76–2.69 (m, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.73 – 1.58 (m, 3H), 1.57 – 1.44 (m, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz; CDCl₃): δ 143.5, 137.9, 137.8, 136.6, 129.8, 128.3, 127.9, 127.07, 127.05, 57.5, 47.0, 21.5, 18.5, 17.2; ***m/z* (EI) (%)**: 429.1 [M⁺]; **HRMS-ESI** berechnet für C₂₇H₂₇NO₂SNa: 452.1660, gefunden: 452.1647 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3852, 3628, 3268, 3059, 2926, 2688, 2300, 2086, 1899, 1751, 1595, 1446, 1314, 1107, 910, 676, 562 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

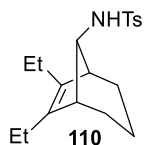
***N*-((1R,5S,8S)-6,7-Dimethylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)-4-methylbenzolsulfonamid
(109)^[129]**



Nach der **AAV5** wurden 2-Butin (**99**) (10.8 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *p*-Toluolsulfonamid (**93**) (68.5 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 15:1) wurde das Produkt **109** als gelber Feststoff (56.1 mg, 0.18 mmol, 92%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.79 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.28 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 5.26 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 3.51 – 3.39 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.03–1.97 (m, 2H), 1.57 (s, 6H), 1.41 – 1.25 (m, 3H), 1.24 – 1.11 (m, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz; CDCl₃): δ = 143.1, 138.0, 131.6, 129.6, 127.0, 57.4, 45.6, 21.5, 17.0, 16.7, 12.1; ***m/z* (EI) (%)**: 304.9 [M⁺]; **HRMS-ESI** berechnet für C₁₇H₂₃NO₂SNa: 328.1342, gefunden: 328.1337 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3283,

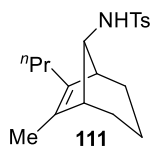
2924, 2288, 2094, 1918, 1739, 1597, 1434, 1321, 1155, 1082, 910, 812, 666, 554 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

***N*-((1R,5S,8S)-6,7-Diethylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**110**)**^[129]



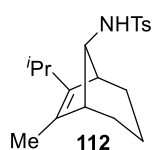
Nach der **AAV5** wurden 3-Hexin (**100**) (16.4 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *p*-Toluolsulfonamid (**93**) (68.5 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 15:1) wurde das Produkt **110** als gelber Feststoff (60.0 mg, 0.18 mmol, 90%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.79 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.29 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 5.03 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 3.48 – 3.38 (m, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.14 – 1.92 (m, 6H), 1.38 – 1.26 (m, 4H), 1.21–1.14 (m, 2H), 0.92 (t, *J* = 7.6 Hz, 6H); **¹³C-NMR** (100 MHz; CDCl₃): δ = 143.2, 138.2, 137.1, 129.6, 127.0, 58.0, 43.2, 21.5, 20.2, 18.0, 17.0, 13.2; ***m/z* (EI) (%)**: 333.1 [M⁺]; **HRMS-ESI** berechnet für C₁₉H₂₇NO₂SNa: 356.1655, gefunden: 356.1647 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3853, 3276, 2928, 2262, 1601, 1434, 1321, 1146, 1077, 904, 825, 682, 557 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

4-Methyl-*N*-((1S,5R,8R)-6-methyl-7-propylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)benzolsulfonamid (111**)**^[129]



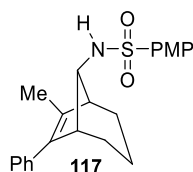
Nach der **AAV5** wurden 2-Hexin (**101**) (16.4 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *p*-Toluolsulfonamid (**93**) (68.5 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 15:1) wurde das Produkt **111** als gelber Feststoff (57.3 mg, 0.17 mmol, 86%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.79 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.28 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 5.16 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 3.50 – 3.41 (m, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.11–2.06 (m, 1H), 2.05–1.96 (m, 2H), 1.95 – 1.84 (m, 1H), 1.57 (s, 3H), 1.42 – 1.10 (m, 8H), 0.84 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz; CDCl₃): δ = 143.1, 138.1, 136.1, 132.0, 129.6, 127.0, 57.7, 45.7, 43.4, 29.0, 21.5, 21.3, 17.8, 17.0, 16.9, 14.1, 12.2; ***m/z* (EI) (%)**: 333.1 [M⁺]; **HRMS-ESI** berechnet für C₁₉H₂₇NO₂SNa: 356.1655, gefunden: 356.1651 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3853, 3260, 2929, 2705, 2471, 2290, 2093, 1742, 1598, 1415, 1321, 1159, 1083, 908, 815, 674, 556 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

***N*-((1R,5S,8R)-6-Isopropyl-7-methylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (**112**)^[129]**



Nach der **AAV5** wurden 4-Methyl-pentan-2-in (**102**) (16.4 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *p*-Toluolsulfonamid (**93**) (68.5 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 15:1) wurde das Produkt **112** als gelber Feststoff (51.3 mg, 0.15 mmol, 77%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.76 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.27 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 5.01 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 3.42 – 3.35 (m, 1H), 2.72-2.63 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.22-2.18 (m, 1H), 1.94-1.88 (m, 1H), 1.57 (s, 3H), 1.39 – 1.28 (m, 3H), 1.27 – 1.12 (m, 3H), 0.91 (dd, *J* = 13.5, 6.9 Hz, 6H); ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = 143.2, 141.2, 138.2, 130.4, 129.6, 127.0, 58.1, 45.6, 40.4, 26.9, 21.5, 21.4, 19.1, 17.2, 16.9, 12.2; *m/z* (**EI**) (%): 333.1 [M⁺]; **HRMS-ESI** berechnet für C₁₉H₂₇NO₂SNa: 356.1655, gefunden: 356.1653 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3846, 3253, 2934, 2687, 2473, 2288, 2087, 1918, 1739, 1596, 1427, 1322, 1157, 1083, 909, 813, 668, 556 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

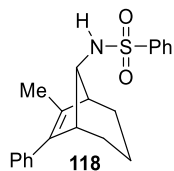
4-Methoxy-*N*-((1R,5S,8S)-6-methyl-7-phenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)-benzolsulfonamid (117**)^[129]**



Nach der **AAV5** wurden 1-Phenyl-1-propin (**92**) (23.2 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), 4-Methoxybenzolsulfonamid (**113**) (74.9 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) wurde das Produkt **117** als weißer Feststoff (72.8 mg, 0.19 mmol, 95%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.90 – 7.84 (m, 2H), 7.33 – 7.27 (m, 2H), 7.25 – 7.15 (m, 3H), 7.00 – 6.93 (m, 2H), 5.39 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.68 – 3.60 (m, 1H), 2.61-2.54 (m, 1H), 2.27 – 2.20 (m, 1H), 1.86 (s, 3H), 1.59 – 1.44 (m, 2H), 1.46 – 1.28 (m, 4H); ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = 162.8, 136.7, 135.7, 135.3, 132.5, 129.1, 128.1, 127.4, 126.4, 114.2, 57.4, 55.6, 55.5, 47.3, 45.4, 18.4, 17.3, 17.0, 14.3; *m/z* (**EI**) (%): 383.1 [M⁺]; **HRMS-ESI** berechnet für C₂₂H₂₅NO₃SNa: 406.1447, gefunden: 406.1448 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3840, 3287, 2927, 2301, 2034, 1888,

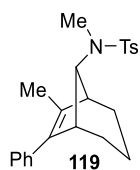
1591, 1433, 1316, 1261, 1151, 1091, 909, 829, 762, 679 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

***N*-((1*R*,5*S*,8*S*)-6-Methyl-7-phenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)benzolsulfonamid (**118**)**^[129]



Nach der **AAV5** wurden 1-Phenyl-1-propin (**92**) (23.2 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), Benzolsulfonamid (**114**) (62.9 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 15:1) wurde das Produkt **118** als weißer Feststoff (67.1 mg, 0.19 mmol, 95%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.99 – 7.94 (m, 2H), 7.61 – 7.55 (m, 1H), 7.55 – 7.49 (m, 2H), 7.35 – 7.27 (m, 2H), 7.27 – 7.18 (m, 3H), 5.47 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 3.73 – 3.67 (m, 1H), 2.63–2.55 (m, 1H), 2.28 – 2.22 (m, 1H), 1.87 (s, 3H), 1.58 – 1.47 (m, 2H), 1.46 – 1.32 (m, 4H); **¹³C-NMR** (100 MHz; CDCl₃): δ = 140.9, 136.6, 135.6, 135.3, 132.6, 129.1, 128.3, 128.2, 127.7, 127.4, 127.0, 126.5, 57.5, 47.3, 45.4, 18.4, 17.3, 17.0, 14.3; ***m/z* (EI)** (%): 353.0 [M⁺]; **HRMS-ESI** berechnet für C₂₁H₂₃NO₂SNa: 376.1342, gefunden: 376.1338 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3814, 3245, 2932, 2317, 1598, 1429, 1320, 1158, 1086, 905, 691, 576 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

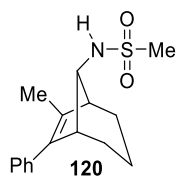
***N*,4-Dimethyl-*N*-((1*R*,5*S*,8*S*)-6-methyl-7-phenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)benzolsulfonamid (**119**)**^[129]



Nach der **AAV5** wurden 1-Phenyl-1-propin (**92**) (23.2 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonamid (**115**) (74.1 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 15:1) wurde das Produkt **119** als weißer Feststoff (63.6 mg, 0.17 mmol, 83%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 – 7.63 (m, 2H), 7.38 – 7.30 (m, 6H), 7.25 – 7.20 (m, 1H), 3.06 (s, 1H), 2.72 (t, *J* = 4.6 Hz, 1H), 2.68 (s, 4H), 2.43 (s, 3H), 2.10 – 1.95 (m, 2H), 1.94 (s, 3H), 1.60 – 1.52 (m, 1H), 1.51 – 1.33 (m, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz; CDCl₃): δ = 143.5, 136.8, 135.5, 135.0, 131.6, 129.6, 128.2, 128.1, 127.3, 126.4, 64.7, 48.7, 46.7, 35.6, 21.5, 18.7, 18.0, 17.5, 14.4; ***m/z* (EI)** (%): 381.1 [M⁺]; **HRMS-ESI** berechnet für C₂₃H₂₇NO₂SNa: 404.1655, gefunden: 404.1647 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν =

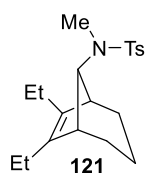
2932, 2259, 1741, 1598, 1450, 1342, 1161, 1090, 978, 908, 803, 726 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

***N*-((1*R*,5*S*,8*S*)-6-Methyl-7-phenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)methansulfonamid (**120**)**^[129]



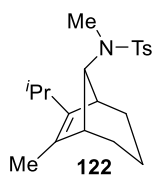
Nach der **AAV5** wurden 1-Phenyl-1-propin (**92**) (23.2 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), Methansulfonamid (**3e**) (38.1 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) wurde das Produkt **120** als gelbes Öl (55.9 mg, 0.19 mmol, 96%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.40 – 7.29 (m, 4H), 7.27 – 7.21 (m, 1H), 5.04 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 3.95 – 3.86 (m, 1H), 3.03 (s, 3H), 2.86 – 2.79 (m, 1H), 2.49 – 2.43 (m, 1H), 1.95 (s, 3H), 1.56 – 1.41 (m, 6H); **¹³C-NMR** (100 MHz; CDCl₃): δ = 136.6, 135.7, 135.5, 128.2, 127.5, 126.6, 57.6, 47.6, 45.8, 41.4, 18.5, 17.4, 17.0, 14.4; ***m/z* (EI)** (%): 291.1 [M⁺]; **HRMS-ESI** berechnet für C₁₆H₂₁NO₂SNa: 314.1185, gefunden: 314.1186 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3916, 3292, 2930, 2267, 2087, 1607, 1434, 1315, 1147, 974, 904, 741 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

***N*-((1*R*,5*S*,8*S*)-6,7-Diethylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)-*N*,4-dimethylbenzolsulfonamid (**121**)**^[129]



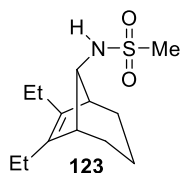
Nach der **AAV5** wurden 3-Hexin (**100**) (16.4 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonamid (**115**) (74.1 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) wurde das Produkt **121** als farblose Flüssigkeit (56.9 mg, 0.16 mmol, 82%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.63 – 7.58 (m, 2H), 7.31 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 2.61 (s, 3H), 2.59-2.54 (m, 2H), 2.43 – 2.37 (m, 4H), 2.16 – 1.95 (m, 4H), 1.88 – 1.78 (m, 2H), 1.46 – 1.36 (m, 2H), 1.23-1.15 (m, 2H), 0.95 (t, *J* = 7.6 Hz, 6H); **¹³C-NMR** (100 MHz; CDCl₃): δ = 143.4, 136.8, 131.7, 129.5, 128.1, 65.5, 44.6, 35.6, 21.5, 20.2, 18.1, 18.1, 13.2; ***m/z* (EI)** (%): 346.8 [M⁺]; **HRMS-ESI** berechnet für C₂₀H₂₉NO₂SNa: 370.1817, gefunden: 370.1811 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2929, 2864, 2256, 1919, 1717, 1598, 1458, 1345, 1162, 1090, 977, 911, 811, 779, 732, 657 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

***N*-((1*R*,5*S*,8*R*)-6-Isopropyl-7-methylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)-*N*,4-dimethyl-benzolsulfonamid (**122**)^[129]**



Nach der **AAV5** wurden 4-Methyl-pentan-2-in (**102**) (16.4 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonamid (**115**) (74.1 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%) und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) wurde das Produkt **122** als farblose Flüssigkeit (55.5 mg, 0.16 mmol, 80%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.62 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 2.78 – 2.69 (m, 2H), 2.62 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.40 – 2.33 (m, 2H), 1.98 – 1.88 (m, 1H), 1.82 – 1.72 (m, 1H), 1.64 (s, 3H), 1.49 – 1.33 (m, 2H), 1.28 – 1.15 (m, 2H), 1.02 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.97 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H); ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = 143.4, 141.1, 131.7, 129.9, 129.4, 128.1, 65.6, 47.0, 41.8, 35.5, 26.9, 21.6, 21.3, 19.3, 17.9, 17.3, 12.2; *m/z* (EI) (%): 346.9 [M⁺]; HRMS-ESI berechnet für C₂₀H₂₉NO₂SNa: 370.1817, gefunden: 370.1811 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 2930, 2864, 1598, 1459, 1346, 1162, 1090, 978, 810, 779, 734 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

***N*-((1*R*,5*S*,8*S*)-6,7-Diethylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl)methanesulfonamid (**123**)^[129]**

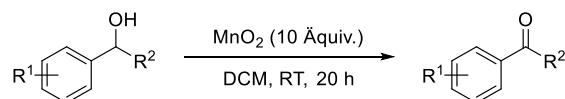


Nach der **AAV5** wurden 3-Hexin (**100**) (16.4 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-ol (**47**) (29.5 mg, 0.3 mmol, 1.5 Äquiv.), Methansulfonamid (**116**) (38.1 mg, 0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), Bu₄NPF₆ (1.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 Mol-%), und Ca(NTf₂)₂ (6.0 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) in DCE (1 mL) für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) wurde das Produkt **123** als gelbes Öl (47.7 mg, 0.19 mmol, 93%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 3.67 – 3.59 (m, 1H), 2.99 (s, 3H), 2.40 – 2.33 (m, 2H), 2.21 – 1.99 (m, 4H), 1.42 – 1.28 (m, 6H), 0.99 (t, *J* = 7.6 Hz, 6H); ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = 137.2, 58.2, 43.6, 41.4, 20.2, 18.0, 17.0, 13.2; *m/z* (EI) (%): 256.7 [M⁺]; HRMS-ESI berechnet für C₁₃H₂₃NO₂SNa: 280.1347, gefunden: 280.1342 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3294, 2928, 2870, 1446, 1306, 1152, 1092, 1070, 977, 906, 880, 762, 659 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

8.7 Carboaminierung von Alkinen zur Synthese polysubstituierter Chinoline

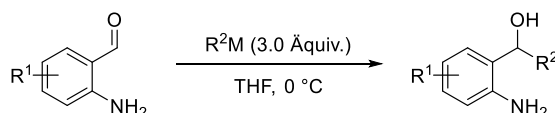
8.7.1 Darstellung von 2-Azidophenylethanolen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 6 (AAV6): Oxidation von benzyllischen Alkoholen mit MnO_2 ^[61]



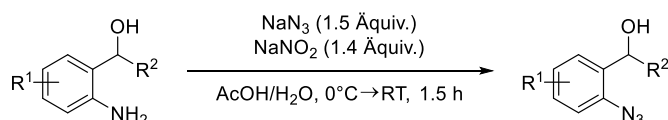
Der entsprechende Alkohol (1.0 Äquiv.) wurde in DCM gelöst und mit MnO_2 (10.0 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 20 h gerührt, über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 7 (AAV7): Addition von metall-organischen Verbindungen an 2-Aminobenzaldehydderivate^[62]



In einem evakuierten Schlenk Kolben wurde zu einer Lösung des entsprechenden 2-Aminobenzaldehydderivates (1.0 Äquiv.) in trockenem THF das jeweilige metallorganische Reagenz (3.0 Äquiv.) bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise zugegeben. Nach vollständigem Umsatz (beobachtet mittels DC) wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. NH_4Cl -Lösung gequencht. Die Reaktionsmischung wurde mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

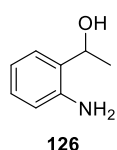
Allgemeine Arbeitsvorschrift 8 (AAV8): SANDMEYER-Reaktion zur Azidierung von aromatischen Anilinderivaten^[63]



Der entsprechende 2-Aminoalkohol (1.0 Äquiv.) wurde in einem $\text{AcOH}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch (2:1, 0.1M) suspendiert, der Kolben mit Aluminiumfolie abgedunkelt und die Mischung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach langsamer Zugabe von NaNO_2 (1.4 Äquiv.) wurde die Reaktionsmischung für 1 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. NaN_3 (1.5 Äquiv.) wurde zugegeben und die Mischung für 30 min bei

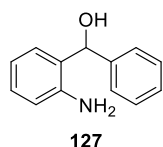
Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit H₂O und DCM verdünnt und solange K₂CO₃ zugegeben bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wurde. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase mehrmals mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

1-(2-Aminophenyl)ethan-1-ol (**126**)^[130]



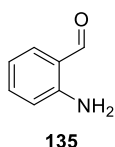
Nach der **AAV1** wurden 2-Aminoacetophenon (**124**) (1.35 g, 10.0 mmol, 1.0 Äquiv.), CeCl₃·7H₂O (4.10 g, 11.0 mmol, 1.1 Äquiv.) und NaBH₄ (1.13 g, 30.0 mmol, 3.0 Äquiv.) in MeOH (40 mL) umgesetzt und der korrespondierende Alkohol **126** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 5:1) als gelber Feststoff (1.32 g, 9.6 mmol, 96%) erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.13 – 7.06 (m, 2H), 6.73 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 6.69 – 6.64 (m, 1H), 4.92 (q, *J* = 6.6 Hz, 1H), 1.59 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 145.6, 129.7, 127.4, 126.0, 116.3, 115.4, 66.3, 22.9; *m/z* (EI) (%): 137.1 (100), 122.1 (36), 120.1 (26), 119.1 (85), 118.1 (60), 94.1 (43), 93.1 (17), 91.1 (18), 77.2 (25); IR (KBr): ν = 3427, 2938, 2869, 2212, 1718, 1670, 1591, 1452, 1351, 1319, 1072, 964, 843 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

(2-Aminophenyl)phenylmethanol (**127**)^[131]



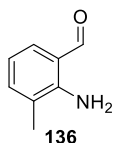
Nach der **AAV1** wurden 2-Aminobenzophenon (**125**) (1.61 g, 8.0 mmol, 1.0 Äquiv.), CeCl₃·7H₂O (3.28 g, 8.8 mmol, 1.1 Äquiv.) und NaBH₄ (0.91 g, 24.0 mmol, 3.0 Äquiv.) in MeOH (30 mL) umgesetzt und der korrespondierende Alkohol **127** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 6:1 → 3:1) als gelber Feststoff (1.49 g, 7.5 mmol, 94%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 7.37 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.29 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.20 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.97 – 6.91 (m, 1H), 6.59 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.51 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 5.84 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 5.72 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 4.95 (s, 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 145.8, 144.2, 127.9, 127.8, 127.6, 127.5, 126.53, 126.47, 115.7, 115.2, 71.9; *m/z* (EI) (%): 199.0 (29), 181.0 (19), 180.0 (100); IR (KBr): ν = 3200, 1615, 1465, 1280, 1009, 871, 736 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2-Aminobenzaldehyd (**135**)^[132]



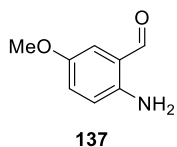
In Anlehnung an die **AAV6** wurde 2-Aminobenzylalkohol (**130**) (2.46 g, 20.0 mmol, 1.0 Äquiv.) mit MnO₂ (6.96 g, 80.0 mmol, 4.0 Äquiv.) in DCM (50 mL) umgesetzt und der korrespondierende Benzaldehyd **135** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) als gelber Feststoff (1.65 g, 13.6 mmol, 68%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.88 – 9.87 (m, 1H), 7.48 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.34 – 7.28 (m, 1H), 6.75 (ddd, *J* = 7.8, 7.2, 1.0 Hz, 1H), 6.65 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.11 (s, 2H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 194.2, 150.0, 135.9, 135.3, 119.0, 116.5, 116.1; *m/z* (EI) (%): 121.0 (100), 93.1 (94), 92.1 (33), 66.8 (36), 66.0 (27), 46.0 (73); IR (KBr): ν = 3461, 3321, 1659, 1584, 1472, 1396, 1321, 1141, 1011, 869, 745 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2-Amino-3-methylbenzaldehyd (**136**)^[133]



In Anlehnung an die **AAV7** wurde 2-Amino-3-methylbenzylalkohol (**131**) (2.06 g, 15.0 mmol, 1.0 Äquiv.) mit MnO₂ (5.22 g, 60.0 mmol, 4.0 Äquiv.) in DCM (40 mL) umgesetzt und der korrespondierende Benzaldehyd **136** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 5:1) als gelbe Flüssigkeit (0.86 g, 6.4 mmol, 42%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 9.88 (s, 1H), 7.38 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 6.70 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.21 (s, 2H), 2.17 (s, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 194.4, 148.5, 135.9, 134.0, 122.7, 118.4, 116.1, 16.7; *m/z* (EI) (%): 134.9 (100), 106.9 (54), 105.9 (99), 76.8 (22); IR (KBr): ν = 3465, 3344, 1609, 1451, 1380, 1216, 916, 751 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

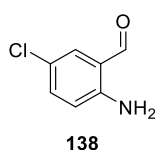
2-Amino-5-methoxybenzaldehyd (**137**)^[134]



BH₃·SMe₂ (15.8 mL, 31.5 mmol, 3.0 Äquiv., 2M in THF) wurde unter Argonatmosphäre bei 0 °C im Schlenkkolben zu einer Lösung aus 2-Amino-5-methoxybenzoesäure **128** (1.76 g, 10.5 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (17 mL) gegeben. Die Reaktion wurde für 24 h bei 40 °C gerührt. Nach Zugabe von H₂O wurde die wässrige Phase mit K₂CO₃ gesättigt und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der korrespondierende Benzylalkohol, wurde ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt verwendet. Der Alkohol (1.32 g, 8.6 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in Anlehnung an die **AAV6** mit MnO₂ (2.99 g, 34.4 mmol, 4.0 Äquiv.) in DCM (28 mL) umgesetzt und der

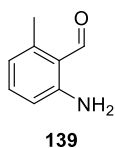
korrespondierende Benzaldehyd **137** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 3:1) als rotes Öl (1.00 g, 6.6 mmol, 63% über zwei Stufen) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.85 (s, 1H), 7.00 (dd, *J* = 8.8, 3.0 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H), 6.62 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 5.83 (s, 2H), 3.79 (s, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 193.6, 150.9, 144.9, 124.8, 118.6, 117.8, 116.9, 56.1; ***m/z* (EI) (%)**: 151.2 (27), 108.2 (44), 90.2 (21), 80.2 (38), 65.2 (22), 63.2 (40), 53.2 (71), 52.2 (100), 51.2 (25); **IR** (KBr): ν = 3460, 3347, 2938, 2837, 1660, 1590, 1558, 1485, 1365, 1240, 1155, 1033, 932, 814, 763, 670, 540 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2-Amino-5-chlorobenzaldehyd (**138**)^[135]



In Anlehnung an die **AAV7** wurde 2-Amino-5-chlorobenzylalkohol (**133**) (2.36 g, 15.0 mmol, 1.0 Äquiv.) mit MnO₂ (5.22 g, 60.0 mmol, 4.0 Äquiv.) in DCM (40 mL) umgesetzt und der korrespondierende Benzaldehyd **138** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 5:1) als gelber Feststoff (1.65 g, 10.6 mmol, 70%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 9.80 (s, 1H), 7.44 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.25 (dd, *J* = 8.8, 2.5 Hz, 1H), 6.61 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.13 (s, 2H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 193.0, 148.5, 135.4, 134.4, 120.9, 119.4, 117.8; ***m/z* (EI) (%)**: 157.0 (28), 155.0 (81), 129.0 (332), 127.0 (100), 92.1 (21); **IR** (KBr): ν = 3327, 1659, 1551, 1472, 1159, 889, 711 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

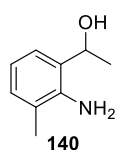
2-Amino-6-methylbenzaldehyde (**139**)^[133]



BH₃·SMe₂ (17.7 mL, 35.4 mmol, 3.0 Äquiv.) wurde unter Argonatmosphäre bei 0 °C im Schlenk Kolben zu einer Lösung aus 2-Amino-6-methylbenzoesäure **129** (1.80 g, 11.8 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (40 mL) gegeben. Die Reaktion wurde für 24 h bei 40 °C gerührt. Nach Zugabe von H₂O wurde die wässrige Phase mit K₂CO₃ gesättigt und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der korrespondierende Benzylalkohol, wurde ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt verwendet. Der Alkohol (0.42 g, 3.0 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in Anlehnung an die **AAV6** mit MnO₂ (1.06 g, 12.0 mmol, 4.0 Äquiv.) in DCM (10 mL) umgesetzt und der korrespondierende Benzaldehyd **139** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) als gelbe Flüssigkeit (411 mg, 3.0 mmol, 26% über zwei Stufen) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃):

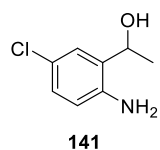
δ = 10.36 (s, 1H), 7.16 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 6.49 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.44 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 6.40 (bs, 2H), 2.56 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 192.6, 151.1, 142.9, 135.6, 118.9, 116.5, 115.2, 19.2; m/z (EI) (%): 135.1 (59), 118.1 (18), 107.1 (74), 106.1 (100), 91.1 (63), 90.1 (53), 89.1 (43), 79.2 (40), 78.2 (28), 77.2 (80), 65.2 (53), 64.2 (21), 63.2 (37), 57.2 (19), 55.2 (23), 54.2 (18), 53.2 (40), 52.2 (46), 51.2 (59), 50.2 (28); IR (KBr): ν = 3428, 3323, 1606, 1455, 1197, 1028, 965, 779, 719 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-(2-Amino-3-methylphenyl)ethan-1-ol (**140**)^[136]



Nach der AAV7 wurde Benzaldehyd **136** (591 mg, 4.4 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (20 mL) mit MeMgI (4.4 mL, 13.2 mmol, 3.0 Äquiv., 3M in Et_2O) umgesetzt und der korrespondierende Alkohol **140** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 5:1) als blassgelben Feststoff (512 mg, 3.4 mmol, 77%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 6.93 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 6.84 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 6.46 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 5.18 – 5.15 (m, 1H), 4.83 – 4.72 (m, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.34 (dd, J = 6.4, 0.8 Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 143.4, 128.8, 128.4, 123.9, 121.5, 115.7, 66.9, 22.7, 17.7; m/z (EI) (%): 151.1 (90), 136.1 (21), 134.1 (21), 133.1 (100), 132.0 (72), 117.1 (16), 108.1 (26), 106.1 (20), 93.1 (21), 91.2 (16); HRMS-ESI berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ONNa}$: 174.0889, gefunden: 174.0892 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); IR (KBr): ν = 3329, 2970, 1739, 1617, 1445, 1369, 1226, 1048, 913, 771 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

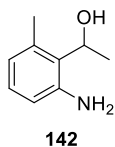
1-(2-Amino-5-chlorophenyl)ethan-1-ol (**141**)^[136]



Nach der AAV7 wurde Benzaldehyd **138** (562 mg, 3.6 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (15 mL) mit MeMgI (3.6 mL, 10.8 mmol, 3.0 Äquiv., 3M in Et_2O) umgesetzt und der korrespondierende Alkohol **141** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 6:1 $\rightarrow$ 2:1) als weißen Feststoff (347 mg, 2.0 mmol, 56%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 7.10 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 6.92 (dd, J = 8.5, 2.6 Hz, 1H), 6.59 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 5.18 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 5.08 (s, 2H), 4.79 – 4.69 (m, 1H), 1.28 (d, J = 6.4 Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 144.1, 131.8, 126.5, 125.1, 119.3, 116.3, 64.9, 22.8; m/z (EI) (%): 173.1 (29), 171.1 (100), 156.1 (22), 155.1 (31), 154.1 (30), 153.1 (83), 152.2 (34), 117.1 (24), 93.2 (27); HRMS-EI berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClNO}$: 171.0445, gefunden: 171.0446 ($[\text{M}]^+$); IR (KBr): ν = 3377, 1613, 1481, 1258, 1183, 1095,

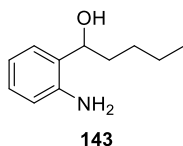
885, 813, 733 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-(2-Amino-6-methylphenyl)ethan-1-ol (**142**)^[136]



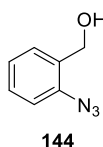
Nach der **AAV7** wurde Benzaldehyd **139** (411 mg, 3.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (13 mL) mit MeMgI (3 mL, 9.1 mmol, 3.0 Äquiv., 3M in Et₂O) umgesetzt und der korrespondierende Alkohol **142** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 5:1 → 2:1) als gelber Feststoff (164 mg, 1.1 mmol, 36%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 6.77 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 6.43 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.30 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 5.36 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 5.22 (s, 2H), 5.10 (q, J = 6.5 Hz, 1H), 2.15 (s, 3H), 1.35 (d, J = 6.6 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 146.9, 133.8, 126.7, 126.2, 118.4, 114.3, 65.5, 20.1, 19.7; **m/z (EI)** (%): 151.1 (100), 136.0 (41), 134.0 (32), 133.1 (55), 132.0 (49), 116.0 (19), 106.1 (17), 93.1 (18), 91.1 (15); **HRMS-ESI** berechnet für C₉H₁₃ONNa: 174.0889, gefunden: 174.0892 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3357, 3290, 2953, 1591, 1454, 1286, 1070, 829, 677 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-(2-Aminophenyl)pentan-1-ol (**143**)^[136]



Nach der **AAV7** wurden **135** (848 mg, 7.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (30 mL) mit *n*-BuLi (13.0 mL, 21.0 mmol, 3.0 Äquiv., 1.6 M in THF) umgesetzt und der korrespondierende Alkohol **143** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1 → 5:1) als gelber Feststoff (515 mg, 2.9 mmol, 41%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.08 (td, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.01 (dd, J = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 6.72 (td, J = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 6.63 (dd, J = 7.9, 0.9 Hz, 1H), 4.60 (t, J = 7.0 Hz, 1H), 4.17 (s, 2H), 2.63 (s, 1H), 1.93 – 1.79 (m, 2H), 1.46 – 1.32 (m, 3H), 1.30 – 1.20 (m, 1H), 0.92 (t, J = 7.3 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 145.0, 128.4, 127.9, 127.6, 118.1, 116.9, 74.5, 34.9, 28.5, 22.7, 14.1; **m/z (EI)** (%): 179.1 (50), 132.1 (20), 122.1 (100), 94.1 (33); **HRMS-EI** berechnet für C₁₁H₁₇NONa: 202.1202, gefunden: 202.1205 ([M+Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3277, 2938, 1740, 1451, 1366, 1221, 1047, 766 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

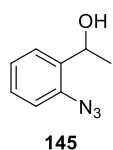
2-Azidobenzylalkohol (**144**)^[137]



Nach der **AAV8** mit **130** (793 mg, 4.0 mmol, 1.0 Äquiv.), NaNO₂ (386 mg, 5.6 mmol, 1.4 Äquiv.) und NaN₃ (390 mg, 6.0 mmol, 1.5 Äquiv.) in AcOH (13 mL) und H₂O (26 mL) wurde das korrespondierende Azid **144** nach Reinigung mittels

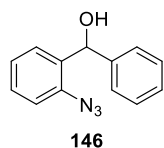
Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1 → 7:1) als hellbrauner Feststoff (447 mg, 3.0 mmol, 75%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.38 – 7.33 (m, 2H), 7.17 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.16 – 7.13 (m, 1H), 4.64 (s, 2H), 2.06 (bs, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 138.0, 132.0, 129.4, 129.2, 125.1, 118.2, 61.8; ***m/z* (EI) (%)**: 93.0 (100), 92.0 (29), 66.1 (63), 65.1 (35); **IR** (KBr): ν = 2105, 1806, 1562, 1414, 1297, 1220, 1003, 713 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-(2-Azidophenyl)ethan-1-ol (**145**)^[138]



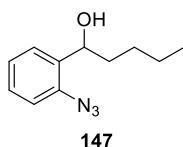
Nach der **AAV8** mit **126** (772 mg, 5.6 mmol, 1.0 Äquiv.), NaNO₂ (544 mg, 7.9 mmol, 1.4 Äquiv.) und NaN₃ (549 mg, 8.5 mmol, 1.5 Äquiv.) in AcOH (38 mL) und H₂O (19 mL) wurde das korrespondierende Azid **145** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) als orangenes Öl (898 mg, 5.5 mmol, 98%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 – 7.43 (m, 1H), 7.31 (td, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.19 – 7.12 (m, 2H), 5.08 (q, *J* = 6.3 Hz, 1H), 2.24 (s, 1H), 1.47 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 136.8, 136.6, 128.6, 126.7, 125.2, 118.2, 66.1, 23.8; ***m/z* (EI) (%)**: 119.8 (95), 117.7 (100), 105.8 (55), 92.9 (37), 91.9 (76), 90.8 (33), 78.9 (32), 76.8 (27), 64.9 (71), 63.9 (21), 62.9 (26); **IR** (KBr): ν = 3346, 2109, 1583, 1483, 1283, 1069, 1009, 898, 750, 669 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

(2-Azidophenyl)(phenyl)methanol (**146**)^[139]



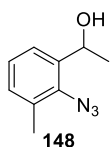
Nach der **AAV8** mit **127** (500 mg, 2.5 mmol, 1.0 Äquiv.), NaNO₂ (242 mg, 3.5 mmol, 1.4 Äquiv.) und NaN₃ (249 mg, 3.8 mmol, 1.5 Äquiv.) in AcOH (17 mL) und H₂O (9 mL) wurde das korrespondierende Azid **146** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) als gelber Feststoff (542 mg, 2.4 mmol, 96%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.46 (dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.38 – 7.36 (m, 2H), 7.34 – 7.30 (m, 3H), 7.28 – 7.24 (m, 1H), 7.15 (td, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 2H), 6.02 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 2.58 – 2.56 (m, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 142.9, 137.1, 134.8, 129.0, 128.5, 128.1, 127.7, 126.7, 125.2, 118.3, 71.7; ***m/z* (EI) (%)**: 196.0 (64), 180.0 (44), 168.0 (100), 167.0 (32), 77.0 (26); **IR** (KBr): ν = 3285, 2120, 1483, 1448, 1289, 1186, 1019, 849, 752, 687. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-(2-Azidophenyl)pentan-1-ol (**147**)^[136]



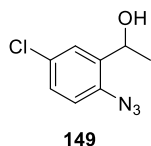
Nach **AAV8** mit **143** (515 mg, 2.9 mmol, 1.0 Äquiv.), NaNO₂ (302 mg, 4.4 mmol, 1.4 Äquiv.) und NaN₃ (305 mg, 4.7 mmol, 1.5 Äquiv.) in AcOH (22 mL) und H₂O (11 mL) wurde das korrespondierende Azid **147** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) als gelbes Öl (442 mg, 2.2 mmol, 74%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.46 – 7.40 (m, 1H), 7.33 – 7.29 (m, 1H), 7.17 – 7.13 (m, 2H), 4.88 (t, *J* = 6.5 Hz, 1H), 2.15 (s, 1H), 1.81 – 1.67 (m, 2H), 1.50 – 1.21 (m, 4H), 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 136.7, 136.1, 128.6, 127.4, 125.1, 118.2, 70.2, 37.7, 28.2, 22.7, 14.2; ***m/z* (EI) (%)**: 160.0 (59), 147.9 (22), 133.9 (52), 129.9 (74), 119.9 (90), 117.9 (26), 105.9 (46), 92.9 (62), 91.9 (100), 90.9 (24), 79.0 (22), 76.9 (34), 66.0 (22), 65.0 (78), 57.1 (20); **HRMS-EI** berechnet für C₁₁H₁₅ON₃: 205.1210, gefunden: 205.1209 ([M]⁺); **IR** (KBr): ν = 3358, 2937, 2865, 2114, 1483, 1285, 1044, 749, 677 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-(2-Azido-3-methylphenyl)ethan-1-ol (**148**)^[136]



Nach der **AAV8** mit Alkohol **140** (545 mg, 3.6 mmol, 1.0 Äquiv.), NaNO₂ (348 mg, 5.0 mmol, 1.4 Äquiv.) und NaN₃ (351 mg, 5.4 mmol, 1.5 Äquiv.) in AcOH (24 mL) und H₂O (12 mL) wurde das korrespondierende Azid **148** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1 → 3:1) als gelbes Öl (536 mg, 3.0 mmol, 84%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.35 (ddd, *J* = 7.6, 1.1, 0.5 Hz, 1H), 7.14 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.10 (dd, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 1H), 5.21 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 1.49 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 139.3, 135.1, 132.9, 130.6, 126.5, 124.1, 66.6, 24.2, 18.1; ***m/z* (EI) (%)**: 134.0 (100), 132.0 (30), 120.0 (24), 106.0 (39), 79.0 (19), 77.0 (19); **HRMS-ESI** berechnet für C₉H₁₁ON₃Na: 200.0794, gefunden: 200.0793 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3350, 2116, 1460, 1427, 1285, 1240, 1109, 1069, 1012, 864, 783, 753 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

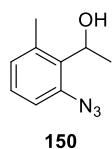
1-(2-Azido-5-chlorophenyl)ethan-1-ol (**149**)^[136]



Nach der **AAV8** mit **141** (294 mg, 1.7 mmol, 1.0 Äquiv.), NaNO₂ (166 mg, 2.4 mmol, 1.4 Äquiv.) und NaN₃ (167 mg, 2.6 mmol, 1.5 Äquiv.) in AcOH (12 mL) und H₂O (6 mL) wurde das korrespondierende Azid **149** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) als gelbes Öl (208 mg, 1.1 mmol, 62%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.48 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.28 – 7.25 (m, 1H), 7.06 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 5.04 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H), 1.45 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 138.6, 135.1, 130.7, 128.5, 126.9, 119.4, 65.7, 23.8; ***m/z* (EI) (%)**: 197.1

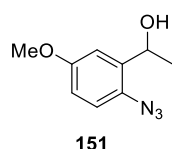
(33), 155.9 (25), 154.0 (100), 125.9 (26); **HRMS-EI** berechnet für $C_8H_8^{35}ClON_3$: 197.0350, gefunden: 197.0354 ($[M]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 3232, 2974, 2118, 2081, 1472, 1403, 1346, 1294, 1187, 1100, 1074, 1018, 911, 810, 690\text{ cm}^{-1}$. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-(2-Azido-6-methylphenyl)ethan-1-ol (**150**)^[136]



Nach der **AAV8** mit **142** (164 mg, 1.1 mmol, 1.0 Äquiv.), $NaNO_2$ (90 mg, 1.3 mmol, 1.4 Äquiv.) und NaN_3 (92 mg, 1.4 mmol, 1.5 Äquiv.) in AcOH (7 mL) und H_2O (3 mL) wurde das korrespondierende Azid **150** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1) als gelbes Öl (176 mg, 1.0 mmol, 90%) erhalten. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.18$ (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.03 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.94 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 5.11 (dq, $J = 10.5, 6.8$ Hz, 1H), 3.41 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H), 2.35 (s, 3H), 1.54 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H); **^{13}C -NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 137.0, 136.8, 134.1, 128.0, 127.8, 116.8, 67.1, 23.4, 19.9$; **m/z (EI) (%)**: 134.0 (67), 132.0 (69), 120.0 (34), 117.0 (23), 106.0 (80), 104.0 (27), 91.0 (29), 80.2 (27), 79.1 (90), 78.2 (38), 77.1 (100), 65.1 (31), 63.1 (30), 53.2 (22), 52.2 (31), 51.2 (50); **HRMS-EI** berechnet für $C_9H_{11}ON_3$: 177.0897, gefunden: 177.0895 ($[M]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 3396, 2974, 2110, 1581, 1459, 1288, 1072, 1013, 899, 775, 738\text{ cm}^{-1}$. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

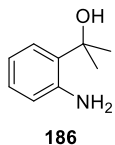
1-(2-Azido-5-methoxyphenyl)ethan-1-ol (**151**)^[136]



Nach der **AAV7** wurde Benzaldehyd **137** (1.00 g, 6.6 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (30 mL) mit $MeMgI$ (6.6 mL, 19.9 mmol, 3.0 Äquiv., 3M in Et_2O) umgesetzt und der korrespondierende Alkohol erhalten, der ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt verwendet wurde. Nach der **AAV8** mit dem Alkohol (1.00g, 6.6 mmol, 1.0 Äquiv.), $NaNO_2$ (638 mg, 9.2 mmol, 1.4 Äquiv.) und NaN_3 (646 mg, 9.9 mmol, 1.5 Äquiv.) in AcOH (43 mL) und H_2O (20 mL) wurde das korrespondierende Azid **151** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1 $\rightarrow$ 7:1) als rotes Öl (256 mg, 1.3 mmol, 20% über zwei Stufen) erhalten. **1H -NMR** (600 MHz, $(CD_3)_2SO$): $\delta = 7.15$ (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 6.89 (dd, $J = 8.7, 3.0$ Hz, 1H), 5.18 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 4.88 – 4.80 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 1.25 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H); **^{13}C -NMR** (150 MHz, $(CD_3)_2SO$): $\delta = 156.8, 140.0, 127.4, 119.3, 113.2, 111.7, 63.2, 55.3, 24.8$; **m/z (EI) (%)**: 150.0 (100), 136.0 (33), 122.0 (71), 104.0 (35), 94.1 (24), 84.8 (51), 83.0 (64), 80.1 (34), 79.2 (32), 78.2 (26), 77.1 (46), 66.2 (26), 65.2 (22), 63.1 (21), 53.2 (30), 52.2 (56), 51.2 (29), 47.0 (32); **HRMS-EI** berechnet für $C_9H_{11}O_2N_3$: 193.0846, gefunden: 193.0845 ($[M]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 3368, 2116, 1486, 1283,$

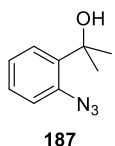
1233, 1162, 1020, 876, 809 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2-(2-Aminophenyl)propan-2-ol (**186**)^[140]



In Anlehnung an die **AAV7** wurden 2-Aminoacetophenon **124** (0.85 mL, 7.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (10 mL) mit MeLi (21.9 mL, 35.0 mmol, 5.0 Äquiv., 1.6 M in Et₂O) bei -78 °C umgesetzt und der korrespondierende Alkohol **186** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 5:1 → 1:1) als gelbes Öl (1.04 g, 6.9 mmol, 98%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.13 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 7.07 (ddd, J = 7.8, 7.4, 1.5 Hz, 1H), 6.72 – 6.61 (m, 2H), 4.39 (bs, 1H), 1.67 (s, 6H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 145.8, 130.7, 128.4, 125.8, 117.7, 117.5, 74.4, 29.4. m/z (EI) (%): 137.1 (100), 122.1 (36), 120.1 (26), 119.1 (85), 118.1 (60), 94.1 (43), 93.1 (17), 91.1 (18), 77.2 (25); IR (KBr): ν = 3427, 2938, 2869, 2212, 1718, 1670, 1452, 1351, 1319, 1072, 964 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

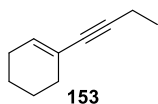
2-(2-Azidophenyl)propan-2-ol (**187**)^[136]



In Anlehnung an die **AAV8** wurden **186** (600 mg, 4.0 mmol, 1.0 Äquiv.), NaNO₂ (328 mg, 4.8 mmol, 1.2 Äquiv.) und NaN₃ (335 mg, 5.2 mmol, 1.3 Äquiv.) in AcOH (27 mL) und H₂O (13 mL) umgesetzt und das korrespondierende Azid **187** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 6:1) als orangenes Öl (638 mg, 3.6 mmol, 90%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.46 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 7.31 (td, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.18 (dd, J = 7.9, 0.8 Hz, 1H), 7.16 – 7.10 (m, 1H), 1.63 (s, 6H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 139.0, 136.4, 128.5, 126.6, 125.1, 119.1, 72.7, 30.1; m/z (EI) (%): 134.0 (86), 132.0 (100), 117.0 (28), 106.1 (67), 91.1 (25), 79.1 (30), 77.1 (28); HRMS-EI berechnet für C₉H₁₁ON₃: 177.0897, gefunden: 177.0905 ([M]⁺); IR (KBr): ν = 2108, 1469, 1283, 1144, 948, 746 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

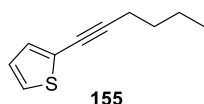
8.7.2 Darstellung interner Alkine

1-(But-1-in-1-yl)cyclohex-1-en (**153**)^[141]



Nach der **AAV3** wurden 1-Ethynylcyclohexen (**152**) (0.64 g, 6.0 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*-BuLi (18.8 mL, 30.0 mmol, 5.0 Äquiv., 1.6M in Hexan) und Ethyliodid (4.8 mL, 60.0 mmol, 10.0 Äquiv.) in THF (20 mL) umgesetzt und das Produkt **153** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (100% Pentan) als blassgelbe Flüssigkeit (0.74 g, 5.5 mmol, 92%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 6.02 – 5.99 (m, 1H), 2.30 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.08 (ddd, *J* = 8.5, 6.7, 4.2 Hz, 4H), 1.67 – 1.51 (m, 4H), 1.15 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 133.4, 121.1, 88.9, 81.7, 29.7, 25.7, 25.6, 21.7, 14.3, 13.1; ***m/z* (EI) (%)**: 132.9 (25), 121.0 (23), 119.9 (24), 108.9 (25), 105.0 (18), 96.1 (26), 95.0 (17), 93.0 (21), 91.0 (43), 82.9 (23), 81.1 (100), 79.1 (35), 77.1 (19), 67.2 (20), 57.2 (25), 55.2 (26), 53.2 (41); **IR** (KBr): ν = 2938, 2872, 2212, 1453, 1228, 1066 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

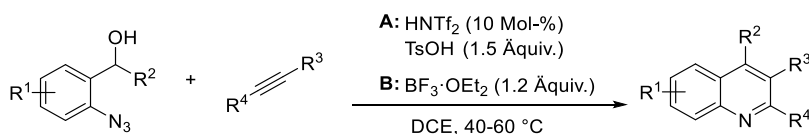
2-(Hex-1-in-1-yl)thiophen (**155**)^[142]



In Anlehnung an die **AAV4** wurden 2-Iodothiophen (**154**) (0.9 mL, 8.0 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Hexin (**90**) (1.1 mL, 9.6 mmol, 1.2 Äquiv.), CuI (31 mg, 0.16 mmol, 2 Mol-%) und Pd(PPh₃)₄ (112 mg, 0.16 mmol, 2 Mol-%) in NEt₃ (32 mL) bei 50°C umgesetzt und nach Säulenchromatographie (100% Pentan) das Produkt **155** als gelbe Flüssigkeit (1.14 g, 6.9 mmol, 86%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.16 (dd, *J* = 5.2, 1.1 Hz, 1H), 7.14 – 7.09 (m, 1H), 6.93 (dd, *J* = 5.2, 3.6 Hz, 1H), 2.43 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.65 – 1.53 (m, 2H), 1.53 – 1.38 (m, 2H), 0.95 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 131.0, 126.9, 125.9, 124.4, 94.6, 73.8, 30.8, 22.2, 19.5, 13.8; ***m/z* (EI) (%)**: 164.9 (19), 163.9 (100), 148.9 (54), 134.8 (63), 122.9 (17), 120.8 (84), 114.8 (27), 90.9 (20), 76.9 (17); **IR** (KBr): ν = 2937, 1441, 1191, 834, 694 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

8.7.3 Synthese von polysubstituierten Chinolinen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 9 (AAV9): Carboaminierung von Alkinen zur Synthese von polysubstituierten Chinolinen

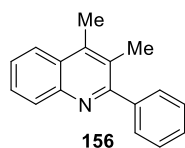


A: Der entsprechende Alkohol (0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) und das Alkin (0.75 mmol, 3.0 Äquiv.) wurden in DCE (2.5 mL) gelöst. Nach Zugabe von HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) wurde die Reaktionsmischung bei 60°C für die

angegebene Zeit gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. NaHCO₃-Lösung gequencht, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an basischem Aluminiumoxid oder per semi-präparativer HPLC gereinigt.

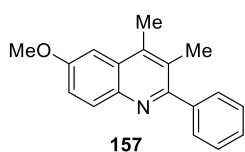
B: Der entsprechende Alkohol (0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) und das Alkin (0.75 mmol, 3.0 Äquiv.) wurden in DCE (2.5 mL) gelöst. Nach Zugabe von BF₃·OEt₂ (0.30 mmol, 1.2 Äquiv.) wurde die Reaktionsmischung bei 40°C für die angegebene Zeit gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. NaHCO₃-Lösung gequencht, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an basischem Aluminiumoxid oder per semi-präparativer HPLC gereinigt.

3,4-Dimethyl-2-phenylchinolin (**156**)^[143]



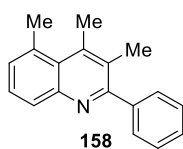
Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azidophenyl)ethan-1-ol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Phenyl-1-propin (**92**) (87.1 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 8:1 → 5:1) wurde das Produkt **156** als blassgelber Feststoff (51.9 mg, 0.22 mmol, 89%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.16 – 8.00 (m, 2H), 7.70 – 7.61 (m, 1H), 7.58 – 7.52 (m, 3H), 7.51 – 7.46 (m, 2H), 7.45 – 7.41 (m, 1H), 2.70 (d, *J* = 2.6 Hz, 3H), 2.40 (d, *J* = 2.6 Hz, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 160.7, 146.1, 142.4, 142.0, 130.3, 129.1, 128.40, 128.38, 128.1, 127.4, 127.2, 126.3, 123.5, 17.7, 15.0; *m/z* (EI) (%): 234.1 (38), 233.1 (64), 232.1 (100), 217.1 (16); HRMS-ESI berechnet für C₁₇H₁₆N: 234.1277, gefunden: 234.1277 ([M + H]⁺); IR (KBr): ν = 3059, 2112, 1575, 1493, 1444, 1381, 1350, 1274, 1234, 1186, 1138, 1073, 1004, 917, 861, 792, 758, 702 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

6-Methoxy-3,4-dimethyl-2-phenylquinolin (157)^[136]



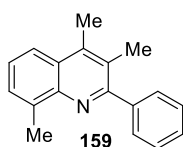
Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azido-5-methoxyphenyl)ethan-1-ol (**151**) (38.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Phenyl-1-propin (**92**) (87.1 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 2 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 5:1 → 2:1) wurde das Produkt **157** als gelber Feststoff (46.7 mg, 0.18 mmol, 71%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.02 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 7.55 - 7.50 (m, 2H), 7.48 - 7.45 (m, 2H), 7.43 - 7.39 (m, 1H), 7.32 (dd, *J* = 9.1, 2.7 Hz, 1H), 7.25 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 3.98 (s, 3H), 2.65 (s, 3H), 2.38 (s, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 158.3, 157.8, 142.11, 142.07, 140.9, 131.8, 129.2, 128.4, 128.2, 127.9, 127.4, 120.6, 102.0, 55.7, 17.8, 15.1; *m/z* (EI) (%): 263.0 (65), 262.0 (100), 219.0 (43), 204.0 (19), 115.0 (20); HRMS-ESI berechnet für C₁₈H₁₈NO: 264.1383, gefunden: 264.1379 ([M + H]⁺); IR (KBr): ν = 2937, 2114, 1738, 1615, 1486, 1363, 1251, 1028, 929, 824, 761, 707 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

3,4,5-Trimethyl-2-phenylquinolin (158)^[136]



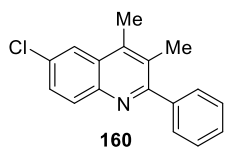
Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azido-6-methylphenyl)ethan-1-ol (**150**) (35.4 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Phenyl-1-propin (**92**) (87.1 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 6:1) wurde das Produkt **158** als blassgelbes Öl (43.5 mg, 0.18 mmol, 70%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 (dd, *J* = 8.3, 0.6 Hz, 1H), 7.55 - 7.51 (m, 2H), 7.50 - 7.45 (m, 3H), 7.44 - 7.39 (m, 1H), 7.31 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 2.94 (s, 3H), 2.85 (s, 3H), 2.36 (s, 3H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 159.9, 147.7, 144.0, 142.0, 134.5, 130.0, 129.3, 129.1, 128.4, 128.13, 128.06, 127.99, 127.8, 26.4, 20.2, 18.2; *m/z* (EI) (%): 249.0 (31), 248.0 (100), 247.0 (77), 246.0 (93), 231.0 (19), 230.0 (16); HRMS-ESI berechnet für C₁₈H₁₈N: 248.1434, gefunden: 248.1433 ([M + H]⁺); IR (KBr): ν = 2946, 1567, 1459, 1372, 1239, 1149, 1011, 914, 772, 704 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

3,4,8-Trimethyl-2-phenylquinolin (159)^[136]



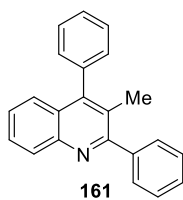
Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azido-3-methylphenyl)ethan-1-ol (**148**) (35.4 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Phenyl-1-propin (**92**) (87.1 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 25:1) wurde das Produkt **159** als blassgelbes Öl (29.6 mg, 0.12 mmol, 48%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.89 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.65 – 7.62 (m, 2H), 7.49 (m, 3H), 7.45 – 7.41 (m, 2H), 2.80 (s, 3H), 2.68 (s, 3H), 2.43 (s, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 158.9, 145.2, 142.4, 142.3, 138.1, 129.7, 128.5, 128.1, 127.9, 127.1, 126.6, 125.9, 121.4, 18.4, 17.9, 15.2; ***m/z* (EI)** (%): 248.0 (18), 247.0 (89), 246.0 (100), 115.0 (23), 77.1 (27); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₈H₁₈N: 248.1434, gefunden: 248.1430 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 2931, 2103, 1596, 1451, 1363, 1220, 1003, 942, 865, 758, 699 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

6-Chloro-3,4-dimethyl-2-phenylquinolin (160)^[136]



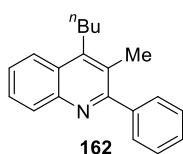
Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azido-5-chlorophenyl)ethan-1-ol (**149**) (49.4 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Phenyl-1-propin (**92**) (87.1 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 7:1 → 5:1) wurde das Produkt **160** als weißer Feststoff (42.1 mg, 0.16 mmol, 63%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.00 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.58 (dd, *J* = 8.9, 2.2 Hz, 1H), 7.54 – 7.51 (m, 2H), 7.50 – 7.47 (m, 2H), 7.45 – 7.41 (m, 1H), 2.64 (s, 3H), 2.39 (s, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 161.0, 144.5, 141.60, 141.55, 132.1, 131.9, 129.2, 129.0, 128.4, 128.2, 128.1, 122.7, 17.8, 15.0.; ***m/z* (EI)** (%): 268.1 (47), 267.1 (53), 266.0 (100); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₇H₁₅NCl: 268.0888, gefunden: 268.0890 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 2916, 2195, 1690, 1614, 1482, 1420, 1350, 1226, 1131, 1097, 1073, 997, 958, 881, 825, 758, 719, 694 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

3-Methyl-2,4-diphenylquinolin (161)^[54e]



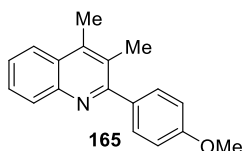
Nach der **AAV9a** wurden (2-Azidophenyl)(phenyl)methanol (**146**) (56.3 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Phenyl-1-propin (**92**) (87.1 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 10:1 → 5:1) wurde das Produkt **161** als bräunlicher Feststoff (63.0 mg, 0.21 mmol, 85%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.19 – 8.16 (m, 1H), 7.68 – 7.61 (m, 3H), 7.59 – 7.42 (m, 6H), 7.40 (dd, *J* = 4.5, 0.9 Hz, 2H), 7.34 – 7.30 (m, 2H), 2.16 (s, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 161.0, 147.9, 146.4, 141.7, 137.9, 129.6, 129.5, 129.1, 128.8, 128.6, 128.4, 128.2, 128.0, 127.2, 126.8, 126.4, 126.1, 18.7; ***m/z* (EI) (%)**: 296.1 (22), 295.1 (67), 294.1 (100); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₂H₁₈N: 296.1434, gefunden: 296.1434 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 3054, 1568, 1483, 1368, 1223, 1011, 915, 758, 703 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

4-Butyl-3-methyl-2-phenylchinolin (**162**)^[136]



Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azidophenyl)pentan-1-ol (**147**) (51.3 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Phenyl-1-propin (**92**) (87.1 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 7:1) wurde das Produkt **162** als gelbes Öl (50.1 mg, 0.18 mmol, 73%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 (dd, *J* = 8.4, 0.8 Hz, 1H), 8.03 (dd, *J* = 8.5, 0.9 Hz, 1H), 7.64 (ddd, *J* = 8.3, 6.8, 1.4 Hz, 1H), 7.57 – 7.39 (m, 6H), 3.20 – 3.06 (m, 2H), 2.39 (s, 3H), 1.73 – 1.50 (m, 4H), 1.03 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 161.0, 146.8, 146.4, 142.1, 130.4, 129.0, 128.4, 128.3, 128.0, 126.7, 126.5, 126.3, 123.5, 32.0, 28.7, 23.5, 17.1, 14.1.; ***m/z* (EI) (%)**: 276.1 (50), 275.1 (100), 274.1 (76), 260.1 (25), 246.0 (63), 233.1 (42), 232.1 (73), 231.1 (28), 230.1 (29), 217.1 (20); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₀H₂₂N: 276.1747, gefunden: 276.1747 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 3056, 2944, 1742, 1573, 1465, 1361, 1214, 1079, 1005, 759, 701 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

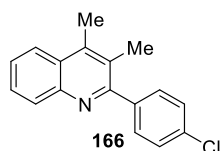
2-(4-Methoxyphenyl)-3,4-dimethylchinolin (**165**)^[136]



Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azidophenyl)ethanol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-(4-Methoxyphenyl)-1-propin (**86**) (109.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und

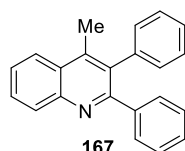
TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 5:1) wurde das Produkt **165** als blassgelber Feststoff (44.1 mg, 0.17 mmol, 67%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.10 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.03 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.67 – 7.62 (m, 1H), 7.56 – 7.49 (m, 3H), 7.02 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 2.68 (s, 3H), 2.42 (s, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 160.3, 159.6, 146.1, 142.3, 134.5, 130.5, 130.2, 128.3, 127.3, 127.2, 126.1, 123.5, 113.8, 55.5, 17.8, 15.0; *m/z* (**EI**) (%): 263.0 (63), 262.0 (100); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₈H₁₈NO: 264.1383, gefunden: 264.1384 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 3012, 2925, 2851, 1606, 1509, 1458, 1356, 1286, 1242, 1173, 1100, 1025, 823, 760 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2-(4-Chlorophenyl)-3,4-dimethylchinolin (**166**)^[136]



Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azidophenyl)ethanol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-(4-Chlorophenyl)-1-propin (**88**) (113.0 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 10:1 → 5:1) wurde das Produkt (**166**) als weißer Feststoff (41.6 mg, 0.16 mmol, 62%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.09 (dd, *J* = 8.4, 0.6 Hz, 1H), 8.04 (dd, *J* = 8.5, 0.8 Hz, 1H), 7.66 (ddd, *J* = 8.3, 6.8, 1.3 Hz, 1H), 7.55 (ddd, *J* = 8.3, 6.8, 1.3 Hz, 1H), 7.52 - 7.44 (m, 4H), 2.69 (s, 3H), 2.38 (s, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 159.4, 146.1, 142.7, 140.4, 134.2, 130.6, 130.2, 128.6, 127.4, 127.0, 126.5, 123.5, 17.7, 15.0; *m/z* (**EI**) (%): 269.1 (20), 268.1 (54), 267.1 (64), 266.0 (100); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₇H₁₅ClN: 268.0888, gefunden: 268.0888 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 3055, 2929, 1580, 1477, 1377, 1084, 996, 829, 748 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

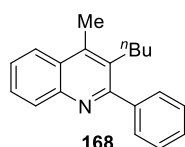
4-Methyl-2,3-diphenylchinolin (**167**)^[144]



Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azidophenyl)ethanol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylacetylen (**98**) (133.7 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 10:1 → 5:1) wurde das Produkt **167** als gelbes Öl (41.3 mg, 0.14 mmol, 56%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.22 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.09 (dd, *J* = 8.4, 0.8 Hz, 1H), 7.75 (ddd, *J* = 8.3, 6.9, 1.3 Hz, 1H),

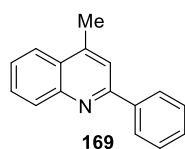
7.61 (ddd, $J = 8.3, 6.9, 1.2$ Hz, 1H), 7.33 – 7.24 (m, 5H), 7.21 – 7.18 (m, 3H), 7.13 – 7.10 (m, 2H), 2.55 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.0, 146.9, 142.4, 141.5, 139.2, 134.1, 130.9, 130.4, 129.9, 129.3, 128.1, 127.7, 127.5, 127.3, 127.1, 126.6, 124.3, 16.5$; m/z (EI) (%): 296.1 (22), 295.1 (60), 294.1 (100); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}$: 296.1434, gefunden: 296.1433 ($[\text{M} + \text{H}]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 3059, 1602, 1567, 1491, 1441, 1397, 1350, 1286, 1074, 1028, 1000, 908, 759, 728, 698$ cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

3-Butyl-4-methyl-2-phenylquinolin (168)^[136]



Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azidophenyl)ethanol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Phenyl-1-hexin (**91**) (118.7 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf_2 (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 8:1) wurde das Produkt **168** als blassgelbes Öl (53.2 mg, 0.19 mmol, 77%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.11$ (dd, $J = 8.4, 0.7$ Hz, 1H), 8.04 (dd, $J = 8.5, 0.8$ Hz, 1H), 7.65 (ddd, $J = 8.3, 6.8, 1.4$ Hz, 1H), 7.55 (ddd, $J = 8.3, 6.8, 1.3$ Hz, 1H), 7.50 – 7.38 (m, 5H), 2.79 – 2.74 (m, 2H), 2.73 (s, 3H), 1.42 (m, 2H), 1.29 – 1.17 (m, 2H), 0.78 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 161.2, 145.8, 142.2, 141.8, 132.4, 130.2, 128.7, 128.5, 128.3, 127.9, 127.8, 126.3, 123.6, 32.7, 29.9, 22.9, 14.7, 13.8$; m/z (EI) (%): 277.1 (18), 276.0 (100); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}$: 276.1747, gefunden: 276.1746 ($[\text{M} + \text{H}]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 3056, 2943, 1572, 1451, 1353, 1073, 1025, 938, 755, 702$ cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

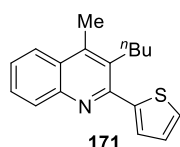
4-Methyl-2-phenylquinolin (169)^[145]



Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azidophenyl)ethanol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Phenylacetylen (**57**) (76.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf_2 (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 8:1) wurde das Produkt **169** als gelbes Öl (41.5 mg, 0.19 mmol, 76%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.23 - 8.13$ (m, 3H), 8.00 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.76 – 7.68 (m, 2H), 7.58 – 7.50 (m, 3H), 7.49 – 7.43 (m, 1H), 2.77 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.2, 148.3, 144.9, 140.0, 130.4, 129.4, 129.3, 128.9, 127.7, 127.4, 126.1, 123.7, 119.9, 19.2$; m/z (EI) (%): 220.1 (30), 219.0 (100),

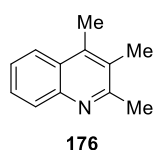
218.0 (24), 204.0 (37); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₆H₁₄N: 220.1121, gefunden: 220.1123 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 3058, 2971, 1598, 1549, 1500, 1448, 1347, 1227, 1077, 1028, 864, 762, 690 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

3-Butyl-4-methyl-2-(thiophen-2-yl)chinolin (**171**)^[136]



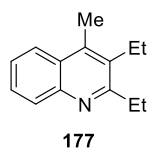
Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azidophenyl)ethanol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Thiophenyl-1-hexin (**155**) (123.2 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 8:1) wurde das Produkt **171** als orange-braunes Öl (60.8 mg, 0.22 mmol, 86%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.08 (dd, J = 8.4, 0.7 Hz, 1H), 8.00 (dd, J = 8.5, 0.8 Hz, 1H), 7.64 (ddd, J = 8.3, 6.8, 1.4 Hz, 1H), 7.53 (ddd, J = 8.3, 6.8, 1.3 Hz, 1H), 7.45 (dd, J = 5.1, 1.1 Hz, 1H), 7.38 (dd, J = 3.6, 1.1 Hz, 1H), 7.14 (dd, J = 5.1, 3.6 Hz, 1H), 3.03 – 2.97 (m, 2H), 2.72 (s, 3H), 1.65 – 1.55 (m, 2H), 1.50 – 1.39 (m, 2H), 0.95 (t, J = 7.3 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 153.5, 146.0, 144.5, 142.2, 132.3, 130.2, 128.6, 127.6, 127.2, 127.19, 127.17, 126.5, 123.6, 32.8, 30.0, 23.0, 14.7, 14.0; ***m/z* (EI) (%)**: 283.1 (19), 282.1 (69), 281.1 (100), 252.1 (35), 248.1 (26), 238.1 (58), 223.1 (22); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₈H₂₀NS: 282.1311, gefunden: 282.1310 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 3069, 2955, 2926, 2865, 1570, 1491, 1432, 1344, 1236, 1185, 1058, 932, 900, 846, 755, 700 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2,3,4-Trimethylchinolin (**176**)^[146]



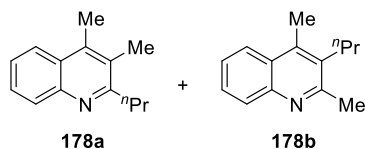
Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azidophenyl)ethanol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 2-Butin (**99**) (40.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1) wurde das Produkt **176** als blassbrauner Feststoff (29.6 mg, 0.17 mmol, 69%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 (ddd, J = 13.8, 8.4, 0.9 Hz, 2H), 7.59 (ddd, J = 8.3, 6.8, 1.4 Hz, 1H), 7.46 (ddd, J = 8.3, 6.9, 1.3 Hz, 1H), 2.70 (s, 3H), 2.59 (s, 3H), 2.39 (s, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 158.5, 146.0, 140.5, 129.2, 128.0, 127.9, 127.2, 125.5, 123.6, 25.0, 15.9, 14.5; ***m/z* (EI) (%)**: 172.0 (74), 171.0 (100), 170.0 (56), 156.0 (32); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₂H₁₄N: 172.1121, gefunden: 172.1120 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 2925, 1583, 1494, 1369, 1202, 1002, 748 cm⁻¹.

2,3-Diethyl-4-methylchinolin (**177**)^[136]



Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azidophenyl)ethanol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 3-Hexin (**100**) (61.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1) wurde das Produkt **177** als blassgelber Feststoff (36.5 mg, 0.18 mmol, 73%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.02 – 7.94 (m, 2H), 7.60 (ddd, *J* = 8.3, 6.8, 1.4 Hz, 1H), 7.47 (ddd, *J* = 8.3, 6.8, 1.3 Hz, 1H), 3.04 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.90 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.65 (s, 3H), 1.39 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 1.22 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 158.5, 146.5, 146.2, 133.0, 129.4, 128.1, 126.4, 125.6, 123.6, 24.1, 22.5, 21.2, 15.2, 14.6; ***m/z* (EI)** (%): 199.2 (95), 198.2 (100), 184.1 (24), 170.1 (47); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₄H₁₈N: 200.1434, gefunden: 200.1429 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 2968, 2932, 1581, 1494, 1451, 1374, 1213, 1056, 1024, 955, 818, 754 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

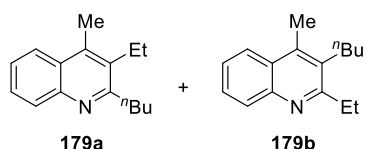
3,4-Dimethyl-2-propylchinolin (**178a**)^[136] + 2,4-Dimethyl-3-propylchinolin (**178b**)^[136]



Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azidophenyl)ethanol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 2-Hexin (**101**) (61.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1) wurde das Produkt **178a/178b** als 1:3.6 Mischung aus Regioisomeren als blassgelbes Öl (34.0 mg, 0.17 mmol, 68%) erhalten. **178a**: **¹H-NMR** (600-MHz, CDCl₃): δ = 8.00 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.62 – 7.57 (m, 1H), 7.46 (dd, *J* = 11.2, 4.0 Hz, 1H), 3.00 – 2.95 (m, 2H), 2.60 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 1.82 – 1.75 (m, 2H), 1.07 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 161.8, 146.0, 141.1, 129.4, 127.9, 127.4, 127.1, 125.4, 123.5; ***m/z* (EI)** (%): 198.9 (42), 170.9 (16), 169.9 (100), 127.9 (23); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₄H₁₈N: 200.1434, gefunden: 200.1437 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 2955, 2874, 1580, 1496, 1451, 1374, 1094, 1016, 863, 754 cm⁻¹. **178b**: **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.96 (ddd, *J* = 11.3, 8.4, 0.8 Hz, 1H), 7.60 (ddd, *J* = 8.3, 6.8, 1.4 Hz, 1H), 7.47 (ddd, *J* = 8.2, 6.8, 1.2 Hz, 1H), 2.83 – 2.79 (m, 2H), 2.74 (s, 3H), 2.63 (s, 3H), 1.62 – 1.54 (m, 2H), 1.07 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 158.4, 146.0, 140.5, 132.5, 129.2, 128.1, 127.4, 125.5, 123.7, 32.0, 24.4, 23.2, 14.7, 14.3; ***m/z* (EI)** (%): 198.9 (42), 170.9 (16), 169.9

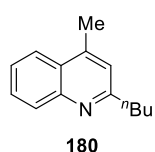
(100), 127.9 (23); **HRMS-ESI** berechnet für $C_{14}H_{18}N$: 200.1434, gefunden: 200.1437 ($[M + H]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 2955, 2874, 1580, 1496, 1451, 1374, 1094, 1016, 863, 754\text{ cm}^{-1}$. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2-Butyl-3-ethyl-4-methylchinolin (179a)^[136] + 3-Butyl-2-ethyl-4-methylchinolin (179b)^[136]



Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azidophenyl)ethanol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 3-Octin (**172**) (82.7 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), $HNTf_2$ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und $TsOH$ (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) für 3 h bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 100:1 $\rightarrow$ 50:1) wurde das Produkt **179a/179b** als nicht separierbare 1:1.9 Mischung aus Regioisomeren als gelbe Flüssigkeit (33.4 mg, 0.15 mmol, 59%) erhalten. **179a**: 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.01 - 7.91$ (m, 2H), 7.59 (t, $J = 7.5\text{ Hz}$, 1H), 7.47 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 1H), 3.09 (q, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H), 2.81 – 2.77 (m, 2H), 2.75 (s, 3H), 1.63 (m, 1H), 1.60 – 1.49 (m, 3H), 1.31 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 3H), 1.01 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 3H); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 158.6, 145.1, 131.9, 129.3, 126.3, 125.6, 123.7, 32.6, 29.3, 24.2, 23.5, 21.3, 15.2, 14.1$; m/z (EI) (%): 228.0 (74), 226.9 (100), 211.9 (17), 197.7 (27), 184.9 (33), 184.9 (91), 169.9 (25), 167.9 (16); **HRMS-ESI** berechnet für $C_{16}H_{22}N$: 228.1747, gefunden: 228.1751 ($[M + H]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 2958, 2929, 2870, 1580, 1500, 1457, 1404, 1375, 1289, 1256, 1178, 1116, 1056, 945, 862, 809, 757, 692\text{ cm}^{-1}$. **179b**: 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.01 - 7.91$ (m, 2H), 7.59 (t, $J = 7.5\text{ Hz}$, 1H), 7.47 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 1H), 3.07 – 3.03 (m, 2H), 2.85 (q, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H), 2.75 (s, 3H), 1.63 (m, 1H), 1.60 – 1.49 (m, 3H), 1.23 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 3H), 1.01 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 3H); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 158.4, 146.3, 133.3, 129.3, 128.1, 126.7, 125.6, 123.7, 33.2, 28.0, 24.1, 23.6, 22.6, 14.6, 14.1$; m/z (EI) (%): 228.0 (74), 226.9 (100), 211.9 (17), 197.7 (27), 184.9 (33), 184.9 (91), 169.9 (25), 167.9 (16); **HRMS-ESI** berechnet für $C_{16}H_{22}N$: 228.1747, gefunden: 228.1751 ($[M + H]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 2958, 2929, 2870, 1580, 1500, 1457, 1404, 1375, 1289, 1256, 1178, 1116, 1056, 945, 862, 809, 757, 692\text{ cm}^{-1}$. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

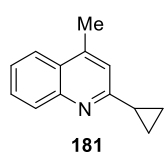
2-Butyl-4-methylchinolin (180)^[147]



Nach der **AAV9b** wurden 1-(2-Azidophenyl)ethanol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Hexyn (**90**) (61.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.) und $BF_3 \cdot OEt_2$ (42.6 mg, 0.30 mmol, 1.2 Äquiv.) für 20 min bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 100:1) wurde das Produkt **180** als

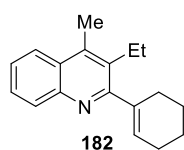
bräunliches Öl (31.0 mg, 0.16 mmol, 62%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.02 (dd, J = 8.4, 0.6 Hz, 1H), 7.93 (dd, J = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 7.65 (ddd, J = 8.4, 6.9, 1.4 Hz, 1H), 7.48 (ddd, J = 8.2, 6.9, 1.2 Hz, 1H), 7.12 (s, 1H), 2.93 – 2.88 (m, 2H), 2.65 (d, J = 0.8 Hz, 3H), 1.82 – 1.72 (m, 2H), 1.47 – 1.38 (m, 2H), 0.94 (t, J = 7.4 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 162.9, 147.9, 144.2, 129.5, 129.1, 126.9, 125.5, 123.7, 122.2, 39.2, 32.4, 22.9, 18.8, 14.2; ***m/z* (EI) (%)**: 199.9 (20), 198.9 (37), 156.9 (100), 155.8 (53), 129.0 (22), 127.9 (34), 126.9 (19), 116.0 (15), 114.9 (44), 89.0 (21); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₄H₁₈N: 200.1433, gefunden: 200.1434 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 2955, 2928, 1603, 1561, 1507, 1448, 1411, 1289, 1177, 951, 862, 755 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

2-Cyclopropyl-4-methylchinolin (181)^[148]



Nach der **AAV9b** wurden 1-(2-Azidophenyl)ethanol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Ethynylcyclopropan (**173**) (49.6 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.) und BF₃·OEt₂ (42.6 mg, 0.30 mmol, 1.2 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 20 min bei 40 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan → Pentan/EE = 100:1) wurde das Produkt **181** als gelbes Öl (42.5 mg, 0.23 mmol, 93%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.98 – 7.94 (m, 1H), 7.91 (dd, J = 8.3, 0.8 Hz, 1H), 7.63 (ddd, J = 8.3, 6.9, 1.3 Hz, 1H), 7.45 (ddd, J = 8.2, 6.9, 1.2 Hz, 1H), 7.00 (d, J = 0.5 Hz, 1H), 2.65 (d, J = 0.8 Hz, 3H), 2.20 (tt, J = 8.3, 4.9 Hz, 1H), 1.15 – 1.12 (m, 2H), 1.08 – 1.05 (m, 2H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 163.2, 148.0, 143.9, 129.3, 129.1, 127.0, 125.1, 123.7, 120.0, 18.8, 18.1, 10.1; ***m/z* (EI) (%)**: 184.0 (28), 183.0 (90), 182.0 (100), 168.0 (31), 167.0 (38), 115.0 (19); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₃H₁₄N: 184.1121, gefunden: 184.1116 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 3065, 3004, 2925, 2121, 1604, 1559, 1508, 1448, 1405, 1294, 1197, 1168, 1086, 1023, 955, 897, 855, 815, 755 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

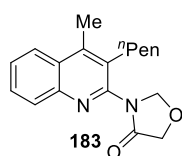
2-(Cyclohex-1-en-1-yl)-3-ethyl-4-methylchinolin (182)^[136]



Nach der **AAV9a** wurden 1-(2-Azidophenyl)ethanol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-(But-1-en-1-yl)cyclohex-1-en (**153**) (100.7 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.), HNTf₂ (7.0 mg, 0.025 mmol, 10 Mol-%) und TsOH (64.6 mg, 0.375 mmol, 1.5 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 100:1) wurde das Produkt (**182**) als orangenes Öl (52.9 mg, 0.21 mmol, 84%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz,

CDCl₃): δ = 8.08 (dd, J = 8.4, 0.7 Hz, 1H), 7.96 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 1H), 7.60 (ddd, J = 8.3, 6.8, 1.3 Hz, 1H), 7.48 (ddd, J = 8.3, 6.8, 1.3 Hz, 1H), 5.78 (tt, J = 3.6, 1.7 Hz, 1H), 2.85 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 2.66 (s, 3H), 2.37 (m, 2H), 2.27 – 2.21 (m, 2H), 1.88 – 1.82 (m, 2H), 1.81 – 1.73 (m, 2H), 1.17 (t, J = 7.5 Hz, 3H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 163.2, 145.9, 141.4, 139.6, 133.2, 129.9, 128.1, 127.5, 126.4, 125.8, 123.5, 29.7, 25.2, 23.2, 22.9, 22.1, 15.4, 14.3; m/z (EI) (%): 252.9 (23), 251.8 (100), 250.8 (69), 249.8 (39), 221.8 (33), 207.8 (26), 194.9 (15), 193.8 (21); HRMS-ESI berechnet für C₁₈H₂₂N: 252.1747, gefunden: 252.1750 ([M + H]⁺); IR (KBr): ν = 3062, 2926, 1574, 1492, 1446, 1320, 1261, 1226, 1134, 1056, 1025, 960, 919, 843, 797, 754 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

3-(4-Methyl-3-pentylchinolin-2-yl)oxazolidin-4-on (**183**)^[136]

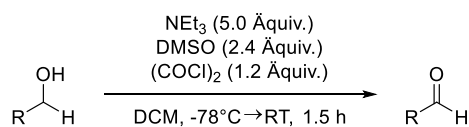


Nach der AAV9b wurden 1-(2-Azidophenyl)ethanol (**145**) (40.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), 3-(Hept-1-in-1-yl)oxazolidin-2-on **174** (100.7 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äquiv.) und BF₃·OEt₂ (42.6 mg, 0.30 mmol, 1.2 Äquiv.) in DCE (2.5 mL) für 1 h bei 40°C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1 → 5:1) wurde das Produkt **183** als weißer Feststoff (68.5 mg, 0.23 mmol, 92%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.00 (dd, J = 8.5, 0.8 Hz, 1H), 7.92 (dd, J = 8.4, 0.8 Hz, 1H), 7.64 (ddd, J = 8.3, 6.8, 1.4 Hz, 1H), 7.54 (ddd, J = 8.3, 6.8, 1.3 Hz, 1H), 4.59 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 4.33 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.95 (m, 2H), 2.71 (s, 3H), 1.57 – 1.47 (m, 2H), 1.35 (m, 4H), 0.89 (m, 3H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 157.3, 150.0, 145.3, 144.8, 131.4, 129.2, 128.9, 128.2, 126.6, 123.9, 63.1, 47.0, 32.1, 30.2, 28.5, 22.6, 15.1, 14.2; m/z (EI) (%): 299.0 (14), 297.9 (28), 283.0 (40), 254.9 (55), 239.0 (40), 225.0 (18), 213.0 (16), 212.0 (100), 211.0 (89), 198.0 (56), 197.0 (63), 196.0 (24), 195.0 (35), 184.0 (15), 182.9 (89), 182.0 (20), 181.0 (18), 168.0 (17), 166.9 (31), 157.0 (15), 156.0 (23), 154.0 (14), 140.0 (14), 129.1 (18), 128.1 (22), 127.0 (18), 116.1 (14), 115.0 (20); HRMS-ESI berechnet für C₁₈H₂₂O₂N₂Na: 321.1574, gefunden: 321.1578 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3458, 2941, 2867, 1721, 1439, 1346, 1253, 1098, 966, 904, 755, 690 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

8.8 Metallfreie Generierung von α -Carbonylkationen

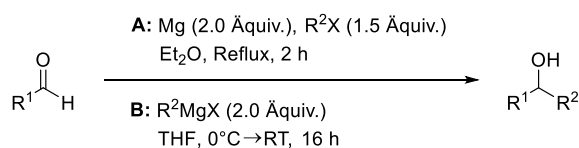
8.8.1 Darstellung von sekundären 1,5- und 1,6-Alkinolen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 10 (AAV10): SWERN-Oxidation von primären Alkoholen



Oxalylchlorid (1.2 Äquiv.) wurde in einem evakuierten Schlenkkolben in trockenem DCM vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zu der Lösung wurde tropfenweise DMSO (2.4 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung für 30 min bei -78°C gerührt. Nach langsamer Zugabe des entsprechenden Alkohols (1.0 Äquiv.) gelöst in trockenem DCM wurde die Reaktionsmischung für 1 h bei -78°C gerührt und dann mit NEt_3 (5.0 Äquiv.) versetzt. Die entstandene Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und durch Zugabe von H_2O gequencht. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der korrespondierende Aldehyd wurde ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt weiterverwendet.

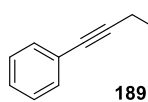
Allgemeine Arbeitsvorschrift 11 (AAV11): Addition von GRIGNARD-Verbindungen an aliphatische Aldehyde



A: Unter einer Argonatmosphäre wurde zu Magnesiumspänen (2.0 Äquiv.) in trockenem Et_2O die entsprechende Halogenverbindung in Et_2O langsam zugegeben, die Reaktionsmischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 30 min refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der jeweilige Aldehyd in Et_2O langsam zugegeben und die Mischung für 2 h refluxiert. Die Reaktion wurde durch die langsame Zugabe von Eis und verd. HCl (1M) gequencht, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie gereinigt.

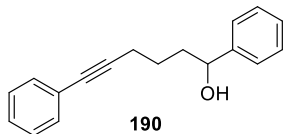
B: Unter einer Argonatmosphäre wurde im Schlenkkolben zu einer Lösung des entsprechenden Aldehyds in trockenem THF bei 0°C die jeweilige GRIGNARD-Verbindung langsam zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, durch Zugabe von ges. NH_4Cl -Lösung gequencht und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie gereinigt.

6-Phenylhex-5-in-1-ol (**189**)^[149]



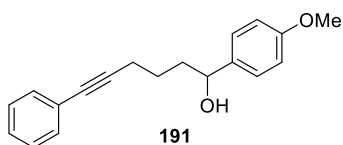
Nach der **AAV4** wurden 5-Hexin-1-ol (**188**) (1.3 mL, 11.8 mmol, 1.0 Äquiv.), Iodbenzol (**89**) (2.6 mL, 23.6 mmol, 2.0 Äquiv.), CuI (45 mg, 0.2 mmol, 2 Mol-%) und Pd(PPh₃)₄ (136 mg, 0.1 mmol, 1 Mol-%) in NEt₃ (16 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (Heptan/EE = 10:1) das Produkt **189** als orangenes Öl (1.98 g, 11.4 mmol, 96%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 – 7.35 (m, 2H), 7.30 – 7.22 (m, 3H), 3.74 – 3.66 (m, 2H), 2.44 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.79 – 1.63 (m, 4H), 1.30 (bs, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 131.7, 128.3, 127.7, 124.0, 90.0, 81.1, 73.7, 62.7, 32.1, 25.2, 19.4; *m/z* (EI) (%): 174.4 (32), 146.4 (18), 131.4 (20), 130.4 (89), 129.3 (48), 128.4 (59), 118.4 (18), 117.4 (49), 116.3 (17), 115.3 (100), 91.4 (35), 89.4 (19); HRMS-ESI berechnet für C₁₂H₁₄ONa: 197.0937, gefunden: 197.0933 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3336, 2931, 2324, 2097, 1483, 1441, 1055, 753, 687 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1,6-Diphenylhex-5-in-1-ol (**190**)^[150]



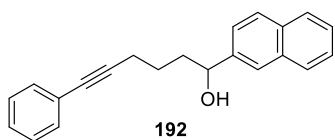
Nach der **AAV10** wurde der Alkohol **188** (2.61 g, 15.0 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Oxalylchlorid (1.6 mL, 18.0 mmol, 1.2 Äquiv.), DMSO (2.6 mL, 36.0 mmol, 2.4 Äquiv.) und NEt₃ (10.4 mL, 75.0 mmol, 5.0 Äquiv.) in DCM (45 mL) umgesetzt und nach der Aufarbeitung der korrespondierende Aldehyd erhalten. Dieser wurde nach der **AAV11b** mit PhMgBr (10.0 mL, 30.0 mmol, 2.0 Äquiv, 3M in THF) in THF (20 mL) umgesetzt und nach Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie das Produkt **190** als gelbes Öl (2.82 g, 11.2 mmol, 75%, über zwei Stufen) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.39 – 7.31 (m, 6H), 7.30 – 7.23 (m, 4H), 4.73 (ddd, *J* = 7.7, 5.9, 3.1 Hz, 1H), 2.43 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.02 – 1.86 (m, 2H), 1.85 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 1.80 – 1.68 (m, 1H), 1.66 – 1.56 (m, 1H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 144.7, 131.7, 128.6, 128.3, 127.8, 127.7, 126.0, 124.0, 89.9, 81.1, 74.3, 38.3, 25.1, 19.4; *m/z* (EI) (%): 233.6 (19), 167.4 (18), 133.4 (81), 130.4 (95), 129.4 (44), 128.4 (71), 115.3 (100), 107.3 (31), 105.4 (27), 91.4 (20), 89.4 (19), 79.4 (82), 77.4 (70), 55.4 (21); HRMS-ESI berechnet für C₁₈H₁₈ONa: 273.1250, gefunden: 273.1248 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3363, 2927, 1742, 1449, 1353, 1216, 1033, 694 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-(4-Methoxyphenyl)-6-phenylhex-5-in-1-ol (**191**)



Nach der **AAV10** wurde der Alkohol **189** (1045 mg, 6.0 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Oxalylchlorid (0.62 mL, 7.2 mmol, 1.2 Äquiv.), DMSO (1.02 mL, 14.4 mmol, 2.4 Äquiv.) und NEt₃ (4.16 mL, 30.0 mmol, 5.0 Äquiv.) in DCM (18 mL) umgesetzt und nach der Aufarbeitung der korrespondierende Aldehyd erhalten. Dieser wurde in Et₂O (6 mL) gelöst und nach der **AAV11a** mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid, hergestellt aus Magnesiumspänen (292 mg, 12.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und 4-Bromoanisol (1683 mg, 9.0 mmol, 1.5 Äquiv.) in Et₂O (10 mL), umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Heptan/EE = 7:1 → 4:1) wurde das Produkt **191** als orangenes Öl (1154 mg, 4.1 mmol, 69% über zwei Stufen) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.32 – 7.27 (m, 2H), 7.24 – 7.17 (m, 5H), 6.84 – 6.79 (m, 2H), 4.64 – 4.60 (m, 1H), 3.73 (s, 3H), 2.36 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 1.96 – 1.76 (m, 2H), 1.71 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H), 1.69 – 1.60 (m, 1H), 1.58 – 1.49 (m, 1H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 159.2, 136.8, 131.7, 128.3, 127.7, 127.3, 124.0, 114.0, 90.0, 81.1, 74.0, 55.4, 38.2, 25.2, 19.4; *m/z* (EI) (%): 262.9 (52), 196.9 (18), 162.9 (74), 149.9 (100), 136.9 (49), 134.9 (26), 114.9 (26), 109.0 (19); HRMS-ESI berechnet für C₁₉H₂₀O₂Na: 303.1356, gefunden: 303.1356 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3388, 2933, 2845, 2324, 2102, 1606, 1508, 1449, 1301, 1243, 1173, 1029, 828, 755, 691 cm⁻¹.

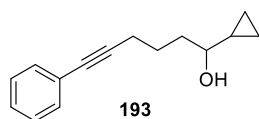
1-(Naphthalen-2-yl)-6-phenylhex-5-in-1-ol (**192**)



Nach der **AAV10** wurde der Alkohol **189** (871 mg, 5.0 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Oxalylchlorid (0.51 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äquiv.), DMSO (0.85 mL, 12.0 mmol, 2.4 Äquiv.) und NEt₃ (3.47 mL, 25.0 mmol, 5.0 Äquiv.) in DCM (15 mL) umgesetzt und nach der Aufarbeitung der korrespondierende Aldehyd erhalten. Dieser wurde in Et₂O (6 mL) gelöst und nach der **AAV11a** mit 2-Naphthylmagnesiumbromid, hergestellt aus Magnesiumspänen (243 mg, 10.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und 2-Bromonaphthalin (1553 mg, 7.5 mmol, 1.5 Äquiv.) in Et₂O (10 mL), umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Heptan/EE = 10:1) wurde das Produkt **192** als blassgelber Feststoff (1106 mg, 3.7 mmol, 74% über zwei Stufen) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.91 – 7.80 (m, 4H), 7.57 – 7.46 (m, 3H), 7.45 – 7.37 (m, 2H), 7.34 – 7.26 (m, 3H), 4.97 – 4.93 (m, 1H), 2.49 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.15 – 2.02 (m, 2H), 2.01 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 1.87 – 1.75 (m, 1H), 1.74 – 1.61 (m, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 142.1, 133.5, 133.2, 131.7, 128.5, 128.3, 128.1, 127.8, 127.7, 126.3, 126.0, 124.8, 124.2, 124.1, 89.9, 81.2, 74.5, 38.2, 25.1, 19.5;

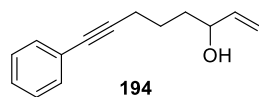
***m/z* (EI) (%)**: 300.0 (53), 282.0 (17), 272.0 (34), 271.0 (28), 217.0 (23), 182.9 (100), 169.9 (100), 157.0 (19), 154.9 (27), 153.9 (23), 130.0 (40), 129.0 (85), 128.0 (92), 126.9 (49), 115.0 (59), 55.1 (25); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₂H₂₀ONa: 323.1406, gefunden: 323.1393 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3295, 2932, 2862, 2159, 1598, 1489, 1321, 1272, 1125, 1059, 1014, 897, 860, 823, 751, 690 cm⁻¹.

Cyclopropyl-6-phenylhex-5-in-1-ol (**193**)



Nach der **AAV10** wurde der Alkohol **189** (697 mg, 4.0 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Oxalylchlorid (0.41 mL, 4.8 mmol, 1.2 Äquiv.), DMSO (0.68 mL, 9.6 mmol, 2.4 Äquiv.) und NEt₃ (2.77 mL, 20.0 mmol, 5.0 Äquiv.) in DCM (12 mL) umgesetzt und nach der Aufarbeitung der korrespondierende Aldehyd erhalten. Dieser wurde nach der **AAV11b** mit Cyclopropylmagnesiumbromid (16.0 mL, 8.0 mmol, 2.0 Äquiv., 0.5M in THF) in THF (13 mL) umgesetzt und nach Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Heptan/EE = 20:1 → 3:1) das Produkt **193** als gelbe Flüssigkeit (646 mg, 3.0 mmol, 75% über zwei Stufen) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 – 7.13 (m, 2H), 7.08 – 7.02 (m, 3H), 2.70 (dt, J = 8.5, 5.2 Hz, 1H), 2.26 – 2.20 (m, 2H), 1.64 – 1.47 (m, 4H), 1.33 (s, 1H), 0.70 (qt, J = 8.4, 4.9 Hz, 1H), 0.37 – 0.24 (m, 2H), 0.10 – -0.02 (m, 2H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 131.7, 128.3, 127.7, 124.1, 90.2, 81.0, 76.6, 36.5, 25.1, 19.6, 18.2, 2.9, 2.7; ***m/z* (EI) (%)**: 154.9 (21), 140.9 (25), 129.0 (39), 128.0 (100), 117.0 (18), 115.0 (35), 104.9 (85), 91.0 (31), 81.1 (18), 77.0 (31), 69.1 (19), 67.1 (20), 55.1 (21); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₅H₁₈ONa: 237.1250, gefunden: 237.1247 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3379, 2915, 1433, 1317, 1026, 729 cm⁻¹.

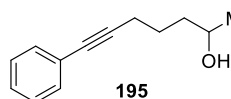
8-Phenyloct-1-en-7-in-3-ol (**194**)



Nach der **AAV10** wurde der Alkohol **189** (697 mg, 4.0 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Oxalylchlorid (0.41 mL, 4.8 mmol, 1.2 Äquiv.), DMSO (0.68 mL, 9.6 mmol, 2.4 Äquiv.) und NEt₃ (2.77 mL, 20.0 mmol, 5.0 Äquiv.) in DCM (12 mL) umgesetzt und nach der Aufarbeitung der korrespondierende Aldehyd erhalten. Dieser wurde nach der **AAV11b** mit Vinylmagnesiumbromid (8 mL, 8.0 mmol, 2.0 Äquiv., 1.0M in THF) in THF (13 mL) umgesetzt und nach Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Heptan/EE = 20:1 → 10:1) das Produkt **194** als gelbe Flüssigkeit (0.376 mg, 1.9 mmol, 47% über zwei Stufen) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.44 – 7.38 (m, 2H), 7.34 – 7.26 (m, 3H), 5.92 (ddd, J = 17.1, 10.4, 6.2 Hz, 1H), 5.28 (dt, J = 17.2, 1.4 Hz, 1H), 5.16 (dt, J = 10.4, 1.3 Hz, 1H), 4.27 – 4.14 (m, 1H), 2.54 – 2.41 (m, 2H), 1.82 –

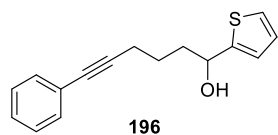
1.66 (m, 4H), 1.61 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.2, 131.7, 128.3, 127.7, 124.1, 115.0, 90.0, 81.1, 73.0, 36.3, 24.7, 19.5$; m/z (EI) (%): 171.9 (18), 130.0 (68), 128.9 (53), 127.9 (100), 117.9 (22), 116.9 (28), 114.9 (56), 83.0 (45), 57.1 (20); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ONa}$: 223.1093, gefunden: 223.1093 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 3362, 2923, 2324, 1743, 1420, 1231, 974, 731\text{cm}^{-1}$.

7-Phenylhept-6-in-2-ol (**195**)^[151]



Nach der **AAV10** wurde der Alkohol **189** (2.09 g, 12.0 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Oxalylchlorid (1.2 mL, 14.4 mmol, 1.2 Äquiv.), DMSO (2.0 mL, 28.8 mmol, 2.4 Äquiv.) und NEt_3 (8.3 mL, 60.0 mmol, 5.0 Äquiv.) in DCM (40 mL) umgesetzt und nach der Aufarbeitung der korrespondierende Aldehyd erhalten. Dieser wurde in Anlehnung an die **AAV11b** mit Methylmagnesiumchlorid (8.0 mL, 24.0 mmol, 3.0 Äquiv., 3.0M in Et_2O) in THF (45 mL) umgesetzt und nach Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 7:1 $\rightarrow$ 5:1) das Produkt **195** als gelbes Öl (1.82 g, 9.7 mmol, 81% über zwei Stufen) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.43 - 7.35$ (m, 2H), 7.31 – 7.23 (m, 3H), 3.91 – 3.84 (m, 1H), 2.50 – 2.40 (m, 2H), 1.79 – 1.70 (m, 1H), 1.70 – 1.57 (m, 3H), 1.39 (s, 1H), 1.23 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 131.7, 128.3, 127.7, 124.0, 90.1, 81.1, 67.9, 38.6, 25.1, 23.8, 19.5$; m/z (EI) (%): 188.3 (48), 173.6 (61), 172.7 (55), 171.3 (100), 168.6 (22), 141.4 (27), 130.7 (42), 129.8 (72), 128.9 (35), 128.2 (87), 127.7 (47), 117.8 (36), 116.9 (26), 115.8 (18), 114.9 (88), 105.1 (20), 71.4 (20), 48.4 (23); **IR** (KBr): $\nu = 3355, 2932, 2332, 1742, 1447, 1368, 1092, 986, 752, 690\text{cm}^{-1}$. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

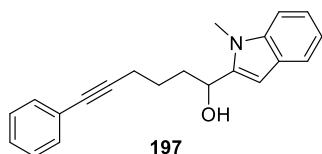
6-Phenyl-1-(thiophen-2-yl)hex-5-in-1-ol (**196**)



Nach der **AAV10** wurde der Alkohol **189** (0.87 g, 5.0 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Oxalylchlorid (0.5 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äquiv.), DMSO (0.9 mL, 12.0 mmol, 2.4 Äquiv.) und NEt_3 (3.5 mL, 25.0 mmol, 5.0 Äquiv.) in DCM (15 mL) umgesetzt und nach der Aufarbeitung der korrespondierende Aldehyd erhalten. Im Schlenkkolben wurde unter einer Argonatmosphäre $n\text{-BuLi}$ (2.0 mL, 5.0 mmol, 1.0 Äquiv., 2.5M in Hexan) bei 0 °C zu einer Lösung von Thiophen (0.4 mL, 5.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (15 mL) gegeben. Die Reaktion wurde für 1 h bei 0 °C bevor der Aldehyd (0.86 g, 5.0 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 0 °C gerührt, durch Zugabe von ges. NH_4Cl -Lösung gequencht und mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das

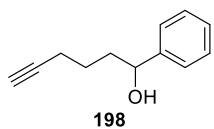
Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und das Produkt **196** nach Säulenchromatographie (Heptan/EE = 20:1 → 10:1) als orangenes Öl (0.86 g, 3.3 mmol, 68%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.44 – 7.39 (m, 2H), 7.34 – 7.26 (m, 4H), 7.05 – 7.02 (m, 1H), 7.00 (dd, *J* = 5.0, 3.5 Hz, 1H), 5.05 – 5.01 (m, 1H), 2.50 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.16 – 1.99 (m, 3H), 1.87 – 1.76 (m, 1H), 1.75 – 1.64 (m, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 148.7, 131.7, 128.3, 127.7, 126.8, 124.8, 124.00, 123.96, 89.8, 81.3, 70.1, 38.5, 25.1, 19.3; ***m/z* (EI) (%)**: 238.9 (21), 211.9 (32), 199.9 (29), 138.9 (77), 129.9 (100), 128.9 (36), 127.9 (36), 125.9 (30), 114.9 (59), 112.9 (43), 109.9 (18), 85.0 (35); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₆H₁₆OSNa: 279.0814, gefunden: 279.0819 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2933, 2865, 1489, 1439, 1067, 1020, 833, 755, 693 cm⁻¹.

1-(1-Methyl-1*H*-indol-2-yl)-6-phenylhex-5-in-1-ol (**197**)



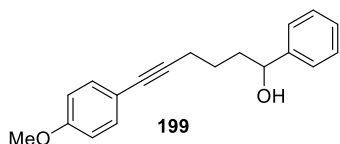
Nach der **AAV10** wurde der Alkohol **189** (1.05 g, 6.0 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Oxalylchlorid (0.6 mL, 7.2 mmol, 1.2 Äquiv.), DMSO (1.0 mL, 14.4 mmol, 2.4 Äquiv.) und NEt₃ (4.2 mL, 30.0 mmol, 5.0 Äquiv.) in DCM (18 mL) umgesetzt und nach der Aufarbeitung der korrespondierende Aldehyd erhalten. Im Schlenkkolben wurde unter einer Argonatmosphäre *n*-BuLi (2.2 mL, 5.5 mmol, 1.0 Äquiv., 2.5M in Hexan) bei -78 °C zu einer Lösung von 1-Methylindol (0.72 g, 5.5 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (7 mL) gegeben. Die Reaktion wurde für 1 h bei -78 °C und für 2 h bei 0 °C gerührt bevor der Aldehyd (1.03 g, 6.0 mmol, 1.1 Äquiv.) gelöst in THF (4 mL) langsam zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wurde durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung gequenchet und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und das Produkt **197** nach Säulenchromatographie (Heptan/EE = 10:1 → 5:1) als beiger Feststoff (1.11 g, 3.7 mmol, 67%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.61 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.42 (dd, *J* = 6.7, 2.9 Hz, 2H), 7.37 – 7.21 (m, 5H), 7.13 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.52 (s, 1H), 4.96 (dd, *J* = 13.5, 6.7 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 2.60 – 2.46 (m, 2H), 2.33 – 2.10 (m, 2H), 1.98 – 1.70 (m, 2H), 1.67 (dd, *J* = 6.2, 4.5 Hz, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 141.9, 138.2, 131.7, 128.4, 127.8, 127.3, 124.0, 122.0, 120.9, 119.7, 109.3, 99.3, 89.8, 81.4, 67.2, 35.5, 30.3, 25.4, 19.4; ***m/z* (EI) (%)**: 304.0 (22), 303.0 (100); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₁H₂₁NONa: 326.1515, gefunden: 326.1515 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3344, 2941, 2859, 1467, 1401, 1317, 1231, 1159, 1066, 1019, 931, 747, 688 cm⁻¹.

1-Phenylhex-5-in-1-ol (**198**)^[61]



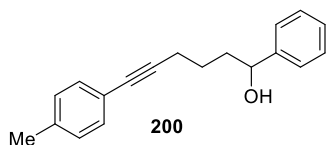
In Anlehnung an die **AAV10** wurde 5-Hexin-1-ol **188** (2.2 mL, 20.0 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Oxalylchlorid (4.3 mL, 50.0 mmol, 2.5 Äquiv.), DMSO (3.6 mL, 50.0 mmol, 2.5 mmol) und NEt₃ (13.9 mL, 100.0 mmol, 5.0 Äquiv.) in DCM (77 mL) umgesetzt und nach der Aufarbeitung der korrespondierende Aldehyd erhalten. Dieser wurde nach der **AAV11b** mit PhMgBr (13.3 mL, 40.0 mmol, 2.0 Äquiv.) in THF (40 mL) umgesetzt und nach Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1 → 10:1) das Produkt **198** als gelbes Öl (2.20 g, 12.4 mmol, 62% über zwei Stufen) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.38 – 7.33 (m, 4H), 7.31 – 7.26 (m, 1H), 4.70 (dd, *J* = 7.7, 5.6 Hz, 1H), 2.22 (tt, *J* = 7.0, 2.5 Hz, 2H), 1.95 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.94 – 1.79 (m, 3H), 1.72 – 1.63 (m, 1H), 1.58 – 1.50 (m, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 144.7, 128.6, 127.8, 126.0, 84.3, 74.3, 68.7, 38.1, 24.8, 18.4; *m/z* (EI) (%): 173.9 (18), 156.9 (56), 146.1 (23), 131.9 (24), 117.1 (20), 106.9 (100), 103.9 (45), 79.1 (82), 77.0 (30); IR (KBr): ν = 3369, 2932, 2333, 1502, 1315, 1011, 857, 788 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

6-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylhex-5-in-1-ol (**199**)



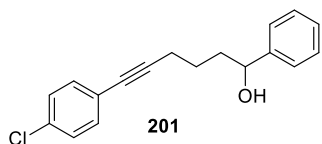
Nach der **AAV4** wurden der Alkohol **198** (348 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äquiv.), 4-Iodotoluol (936 mg, 4.0 mmol, 2.0 Äquiv.), CuI (8 mg, 0.04 mmol, 2 Mol-%) und Pd(PPh₃)₄ (23 mg, 0.02 mmol, 1 Mol-%) in NEt₃ (6 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EE = 10:1) das Produkt **199** als gelber Feststoff (531 mg, 1.9 mmol, 95%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.39 – 7.26 (m, 7H), 6.84 – 6.78 (m, 2H), 4.76 – 4.71 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.43 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.03 – 1.85 (m, 3H), 1.80 – 1.68 (m, 1H), 1.66 – 1.54 (m, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 159.2, 144.8, 133.0, 128.6, 127.7, 126.0, 116.2, 114.0, 88.3, 80.8, 74.3, 55.4, 38.3, 25.2, 19.4; *m/z* (EI) (%): 280.0 (47), 160.0 (100), 158.9 (36), 157.9 (34), 147.9 (25), 146.9 (53), 144.9 (46), 132.9 (27), 129.0 (20), 79.1 (24), 77.1 (21); HRMS-ESI berechnet für C₁₉H₂₀O₂Na: 303.1356, gefunden: 303.1353 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 2932, 1604, 1505, 1452, 1287, 1244, 1173, 1027, 829, 757, 699 cm⁻¹.

6-(4-Methylphenyl)-1-phenylhex-5-in-1-ol (**200**)



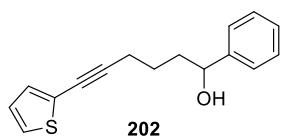
Nach der **AAV4** wurden der Alkohol **198** (348 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äquiv.), 4-Iodotoluol (872 mg, 4.0 mmol, 2.0 Äquiv.), CuI (8 mg, 0.04 mmol, 2 Mol-%) und Pd(PPh₃)₄ (23 mg, 0.02 mmol, 1 Mol-%) in NEt₃ (6 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EE = 10:1) das Produkt **200** als gelber Feststoff (481 mg, 1.8 mmol, 91%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.40 – 7.33 (m, 4H), 7.31 – 7.24 (m, 3H), 7.09 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.74 (dd, *J* = 7.3, 6.0 Hz, 1H), 2.44 (td, *J* = 7.0, 2.1 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.03 – 1.86 (m, 3H), 1.79 – 1.69 (m, 1H), 1.66 – 1.55 (m, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 144.7, 137.7, 131.5, 129.1, 128.6, 127.7, 126.0, 120.9, 89.1, 81.1, 74.3, 38.3, 25.2, 21.5, 19.4; ***m/z* (EI) (%)**: 263.9 (38), 248.0 (26), 246.9 (88), 245.9 (24), 235.9 (36), 180.9 (46), 145.0 (22), 143.9 (100), 143.0 (30), 141.9 (66), 140.9 (25), 132.9 (81), 131.9 (48), 130.9 (20), 128.9 (95), 127.9 (36), 114.9 (22), 104.9 (20), 79.0 (33), 77.0 (27); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₉H₂₀ONa: 287.1406, gefunden: 287.1407 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3269, 2925, 1440, 1324, 1039, 762, 699 cm⁻¹.

6-(4-Chlorophenyl)-1-phenylhex-5-in-1-ol (201)



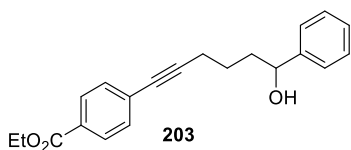
Nach der **AAV4** wurden der Alkohol **198** (244 mg, 1.4 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Chloro-4-iodobenzol (688 mg, 2.8 mmol, 2.0 Äquiv.), CuI (5 mg, 0.03 mmol, 2 Mol-%) und Pd(PPh₃)₄ (16 mg, 0.01 mmol, 1 Mol-%) in NEt₃ (8 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (Heptan/EE = 20:1 → 10:1) das Produkt **201** als orangenes Öl (320 mg, 1.1 mmol, 80%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 – 7.36 (m, 4H), 7.35 – 7.24 (m, 5H), 4.76 (ddd, *J* = 7.6, 5.8, 3.1 Hz, 1H), 2.46 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.05 – 1.87 (m, 3H), 1.83 – 1.72 (m, 1H), 1.70 – 1.61 (m, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 144.7, 133.6, 132.9, 128.7, 128.6, 127.8, 126.0, 122.6, 91.0, 80.1, 74.4, 38.3, 25.0, 19.4; ***m/z* (EI) (%)**: 163.9 (50), 161.9 (30), 148.9 (20), 132.9 (100), 129.0 (49), 107.0 (21), 79.1 (34), 77.0 (28); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₈H₁₇ClONa: 307.0860, gefunden: 307.0859 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3367, 2927, 1742, 1463, 1362, 1219, 1067, 824, 702 cm⁻¹.

1-Phenyl-6-(thiophen-2-yl)hex-5-in-1-ol (202)



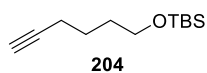
Nach der **AAV4** wurden der Alkohol **198** (348 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äquiv.), 2-Iodothiophen (**154**) (840 mg, 4.0 mmol, 2.0 Äquiv.), CuI (8 mg, 0.04 mmol, 2 Mol-%) und Pd(PPh₃)₄ (23 mg, 0.02 mmol, 1 Mol-%) in NEt₃ (6 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (Heptan/EE = 10:1) das Produkt **202** als rotes Öl (472 mg, 1.8 mmol, 92%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.31 – 7.25 (m, 4H), 7.24 – 7.17 (m, 1H), 7.08 (dd, *J* = 5.2, 1.1 Hz, 1H), 7.02 (dd, *J* = 3.6, 1.1 Hz, 1H), 6.85 (dd, *J* = 5.2, 3.6 Hz, 1H), 4.65 (ddd, *J* = 7.5, 5.8, 3.3 Hz, 1H), 2.38 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.94 – 1.75 (m, 3H), 1.72 – 1.60 (m, 1H), 1.59 – 1.46 (m, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 144.7, 131.1, 128.7, 127.8, 126.9, 126.1, 126.0, 124.2, 94.0, 74.3, 74.2, 38.2, 24.9, 19.7; ***m/z* (EI) (%)**: 255.9 (29), 237.9 (36), 135.9 (100), 134.9 (64), 133.0 (68), 123.9 (22), 120.9 (49), 107.0 (22), 91.0 (19), 79.0 (68), 77.0 (82), 55.1 (21); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₆H₁₆OSNa: 279.0814, gefunden: 279.0813 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2927, 1430, 1280, 1033, 833, 693, 558 cm⁻¹.

Ethyl-4-(6-hydroxy-6-phenylhex-1-in-1-yl)benzoat (**203**)



Nach der **AAV4** wurden der Alkohol **198** (348 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äquiv.), Ethyl-4-Iodobenzoat (1104 mg, 4.0 mmol, 2.0 Äquiv.), CuI (8 mg, 0.04 mmol, 2 Mol-%) und Pd(PPh₃)₄ (23 mg, 0.02 mmol, 1 Mol-%) in NEt₃ (6 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (Heptan/EE = 10:1 → 8:1) das Produkt **203** als blassgelber Feststoff (570 mg, 1.8 mmol, 88%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.99 – 7.90 (m, 2H), 7.44 – 7.40 (m, 2H), 7.39 – 7.26 (m, 5H), 4.75 (ddd, *J* = 7.5, 5.7, 3.4 Hz, 1H), 4.36 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.47 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.06 – 1.85 (m, 3H), 1.83 – 1.70 (m, 1H), 1.70 – 1.55 (m, 1H), 1.39 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 166.3, 144.7, 131.6, 129.5, 129.4, 128.8, 128.7, 127.8, 126.0, 93.3, 80.7, 74.3, 61.2, 38.3, 25.0, 19.5, 14.5; ***m/z* (EI) (%)**: 293.9 (23), 278.0 (28), 238.9 (18), 202.9 (17), 201.9 (83), 199.9 (36), 190.0 (90), 158.9 (27), 154.9 (26), 141.9 (25), 132.9 (73), 128.9 (100), 127.9 (22), 117.0 (23), 114.9 (28), 113.9 (26), 107.0 (30), 104.9 (24), 79.0 (54), 77.0 (38); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₁H₂₂O₃Na: 345.1461, gefunden: 345.1456 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3490, 2939, 1692, 1599, 1373, 1279, 1098, 1025, 854, 757, 693 cm⁻¹.

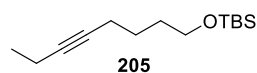
Tert-butyl-(hex-5-in-1-yloxy)dimethylsilan (**204**)^[152]



5-Hexin-1-ol (**188**) (2.21 mL, 20.0 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in DCM (14 mL) gelöst, mit Imidazol (2.04 g, 30.0 mmol, 1.5 Äquiv.) und TBSCl (3.62 g, 24.0 mmol, 1.2 Äquiv.) versetzt und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die

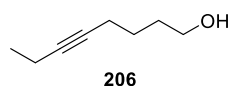
Reaktion wurde durch Zugabe von H₂O gequencht, mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (100% Heptan) gereinigt und das Produkt **204** als farblose Flüssigkeit (3.93 g, 18.5 mmol, 93%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.63 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 2.25 – 2.18 (m, 2H), 1.94 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.68 – 1.56 (m, 4H), 0.89 (s, 9H), 0.05 (s, 6H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 84.7, 68.4, 62.7, 32.0, 26.1, 25.1, 18.5, 18.4, 5.2; ***m/z* (EI) (%)**: 155.3 (20), 154.4 (17), 146.8 (22), 80.9 (59), 78.9 (29), 76.0 (26), 75.2 (81), 74.5 (100), 73.0 (51), 58.9 (25); **IR** (KBr): ν = 2929, 2345, 1452, 1380, 1241, 1094, 1003, 826 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

***Tert*-butyldimethyl(oct-5-in-1-yloxy)silan (**205**)**



In Anlehnung an die **AAV3** wurden der TBS-geschützte Alkohol **204** (2.55°g, 12.0 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*-BuLi (14.8 mL, 24.0 mmol, 2.0 Äquiv., 1.6M in Hexan) und Ethyliodid (4.8 mL, 60.0 mmol, 5.0 Äquiv.) in THF (30 mL) umgesetzt und das Produkt **205** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (100% Heptan) als farblose Flüssigkeit (2.43 g, 10.1 mmol, 84%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.62 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.19 – 2.13 (m, 4H), 1.68 – 1.46 (m, 4H), 1.11 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 0.89 (s, 9H), 0.05 (s, 6H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 82.0, 79.5, 63.0, 32.2, 26.1, 25.7, 18.7, 18.5, 14.5, 12.6, 5.1; ***m/z* (EI) (%)**: 187.0 (22), 171.0 (19), 147.0 (28), 133.0 (19), 75.1 (48), 73.1 (49), 72.2 (51), 71.2 (20), 69.2 (23), 59.2 (100), 57.2 (48), 55.2 (40); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₄H₂₈OSiNa: 263.1802, gefunden: 263.1800 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2936, 2340, 1374, 1356, 1181, 1020, 998, 852 cm⁻¹.

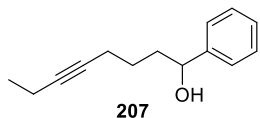
Oct-5-in-1-ol (206**)**^[153]



Der TBS-geschützte Alkohol **205** (2.42 g, 10.1 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in THF (10 mL) gelöst und mit TBAF (20.2 mL, 20.2 mmol, 2.0 Äquiv., 1M in THF) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt, mit H₂O gequencht und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und das Produkt **206** nach Säulenchromatographie (Heptan/EE = 10:1 → 3:1) als gelbes Öl (0.96 g, 7.6 mmol, 76%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 3.67 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 2.23 – 2.10 (m, 4H), 1.71 – 1.62 (m, 2H), 1.61 – 1.49 (m, 2H), 1.39 (bs, 1h), 1.11 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 82.2, 79.2, 62.7, 32.0, 25.5, 18.6, 14.5, 12.5; ***m/z* (EI) (%)**: 126.9, 17), 125.9 (19),

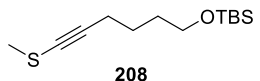
97.9 (18), 69.1 (22), 59.1 (100), 57.1 (41), 55.1 (42); **IR** (KBr): $\nu = 2964, 2377, 1354, 1287, 1181, 984, 868 \text{ cm}^{-1}$. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-Phenyloct-5-in-1-ol (**207**)



Nach der **AAV10** wurde der Alkohol **206** (0.96 g, 7.6 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Oxalylchlorid (0.77 mL, 9.1 mmol, 1.2 Äquiv.), DMSO (1.3 mL, 18.3 mmol, 2.4 Äquiv.) und NEt_3 (5.3 mL, 38.1 mmol, 5.0 Äquiv.) in DCM (23 mL) umgesetzt und nach der Aufarbeitung der korrespondierende Aldehyd erhalten. Dieser wurde in Anlehnung an die **AAV11b** mit Phenylmagnesiumchlorid (11.4 mL, 22.9 mmol, 3.0 Äquiv., 2.0M in THF) in THF (22 mL) umgesetzt und nach Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Heptan/EE = 10:1) das Produkt **207** als blassgelbe Flüssigkeit (0.95 g, 4.7 mmol, 62% über zwei Stufen) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.33 – 7.24 (m, 4H), 7.23 – 7.15 (m, 1H), 4.63 (ddd, $J = 7.5, 5.8, 3.5 \text{ Hz}$, 1H), 2.18 – 1.99 (m, 4H), 1.91 – 1.67 (m, 3H), 1.60 – 1.48 (m, 1H), 1.48 – 1.30 (m, 1H), 1.03 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 3H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.7, 128.5, 127.6, 126.0, 82.2, 79.1, 74.2, 38.1, 25.4, 18.7, 14.4, 12.5$; **m/z (EI)** (%): 185.0 (63), 174.0 (22), 172.9 (75), 144.9 (28), 142.9 (28), 133.0 (99), 129.0 (33), 119.9 (77), 117.0 (17), 106.9 (100), 105.0 (43), 104.0 (25), 91.0 (17), 79.1 (80), 77.1 (46); **HRMS-EI** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$: 202.1352, gefunden: 202.1351 ($[\text{M}]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 3489, 3371, 2929, 1450, 1325, 1155, 1064, 1020, 915, 757, 697 \text{ cm}^{-1}$.

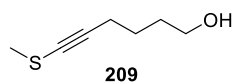
Tert-butyldimethyl((6-(methylthio)hex-5-in-1-yl)oxy)silan (**208**)



Im Schlenkkolben wurde unter einer Argonatmosphäre $n\text{-BuLi}$ (3.7 mL, 9.2 mmol, 1.0 Äquiv., 2.5M in Hexan) bei -78°C zu einer Lösung des TBS-geschützten Alkohols **204** (1.95 g, 9.2 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (30 mL) gegeben. Die Reaktion wurde für 1 h bei -78°C und nach Zugabe von Dimethylsulfid (0.10 g, 9.2 mmol, 1.0 Äquiv.) für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von ges. NH_4Cl -Lösung gequench und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und das Produkt **208** nach Säulenchromatographie (Heptan/EE = 100:1) als blassgelbe Flüssigkeit (1.41 g, 5.4 mmol, 59%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.68 - 3.55$ (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.31 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H), 1.67 – 1.55 (m, 4H), 0.89 (s, 9H), 0.05 (s, 6H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 93.2, 70.2, 62.8, 32.1, 26.1, 25.4, 20.0, 19.5, 18.5, 5.1$; **m/z (EI)** (%): 200.9 (100), 127.0 (95), 104.9 (24), 101.0 (21), 85.0 (44), 79.1 (24), 75.0 (61),

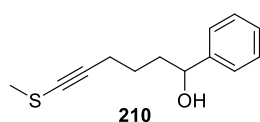
73.1 (25), 57.1 (21); **HRMS-ESI** berechnet für $C_{13}H_{26}OSSiNa$: 281.1366, gefunden: 281.1365 ($[M + Na]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 2954, 2372, 1374, 1321, 1181, 1098\text{ cm}^{-1}$.

6-(Methylthio)hex-5-in-1-ol (**209**)



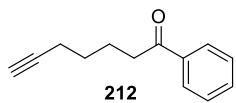
Der TBS-geschützte Alkohol **208** (1.40 g, 5.4 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in Et_2O (20 mL) gelöst und mit TBAF (16.3 mL, 16.3 mmol, 3.0 Äquiv., 1M in THF) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt, mit H_2O gequench und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und das Produkt **209** nach Säulenchromatographie (Heptan/EE = 10:1 $\rightarrow$ 5:1) als gelbes Öl (0.68 g, 4.7 mmol, 87%) erhalten. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.69 - 3.63$ (m, 2H), 2.41 – 2.26 (m, 5H), 1.79 – 1.47 (m, 4H), 1.38 (bs); **^{13}C -NMR** (175 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 92.9, 70.1, 62.5, 31.9, 25.1, 20.0, 19.4$; **m/z (EI) (%)**: 143.9 (20), 128.9 (47), 110.9 (18), 98.0 (20), 97.0 (44), 95.0 (23), 87.0 (38), 85.0 (100), 77.0 (18), 71.1 (25), 70.0 (41), 69.1 (42), 67.1 (72), 45.2 (17); **HRMS-ESI** berechnet für $C_7H_{13}OS$: 145.0682, gefunden: 145.0678 ($[M + H]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 3323, 2917, 2342, 1425, 1330, 1047\text{ cm}^{-1}$.

6-(Methylthio)-1-phenylhex-5-in-1-ol (**210**)



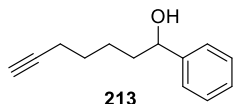
Nach der **AAV10** wurde der Alkohol **209** (0.68 g, 4.7 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Oxalylchlorid (0.48 mL, 5.7 mmol, 1.2 Äquiv.), DMSO (0.81 mL, 11.3 mmol, 2.4 Äquiv.) und NEt_3 (3.30 mL, 23.6 mmol) in DCM (15 mL) umgesetzt und nach der Aufarbeitung der korrespondierende Aldehyd erhalten. Dieser wurde in Et_2O (6 mL) gelöst und nach der **AAV11a** mit Phenylmagnesiumiodid, hergestellt aus Magnesiumspänen (229 mg, 9.4 mmol, 2.0 Äquiv.) und Iodobenzol (0.79 mL, 7.1 mmol, 1.5 Äquiv.) in Et_2O (10 mL), umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Heptan/EE = 10:1 $\rightarrow$ 5:1) wurde das Produkt **210** als gelbes Öl (403 mg, 1.8 mmol, 39% über zwei Stufen) erhalten. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.39 – 7.32 (m, 4H), 7.32 – 7.24 (m, 1H), 4.74 – 4.66 (m, 1H), 2.35 – 2.30 (m, 5H), 1.97 – 1.76 (m, 3H), 1.72 – 1.60 (m, 1H), 1.58 – 1.45 (m, 1H); **^{13}C -NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 144.7, 128.7, 127.8, 126.0, 92.8, 74.3, 70.6, 38.2, 25.1, 20.1, 19.4$; **m/z (EI) (%)**: 201.9 (55), 186.9 (23), 172.9 (33), 145.0 (24), 132.9 (92), 107.0 (27), 104.9 (55), 100.0 (68), 98.0 (61), 91.0 (21), 88.0 (18), 85.0 (100), 79.1 (67), 77.0 (72), 70.0 (25), 55.1 (21); **HRMS-ESI** berechnet für $C_{13}H_{16}OSNa$: 243.0814, gefunden: 243.0815 ($[M + Na]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 3370, 3028, 2925, 2324, 2094, 1742, 1430, 1319, 1215, 1027, 756, 699\text{ cm}^{-1}$.

1-Phenylhept-6-in-1-on (**212**)^[154]



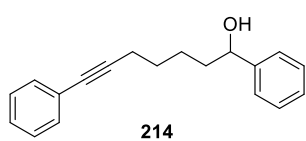
Im Schlenkkolben wurde unter einer Argonatmosphäre das Nitril **211** (1.4 mL, 12.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in Et₂O (14 mL) vorgelegt und bei 0 °C mit PhMgCl (11.9 mL, 24.0 mmol, 2.0 Äquiv., 2 M in THF) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei 60 °C für 12 h gerührt, mit Eis und verd. HCl (1M) versetzt und für 1 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Heptan/EE = 50:1) gereinigt und das Produkt als blassgelbe Flüssigkeit (0.69 g, 3.7 mmol, 31%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.00 – 7.91 (m, 2H), 7.58 – 7.53 (m, 1H), 7.49 – 7.43 (m, 2H), 3.00 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.25 (td, *J* = 7.1, 2.6 Hz, 2H), 1.95 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.88 (dt, *J* = 20.1, 7.4 Hz, 2H), 1.68 – 1.60 (m, 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 200.1, 137.1, 133.1, 128.7, 128.2, 84.2, 68.7, 38.1, 28.2, 23.5, 18.5; *m/z* (EI) (%): 186.9 (17), 185.9 (20), 120.0 (33), 105.0 (100), 77.1 (58); HRMS-ESI berechnet für C₁₃H₁₄ONa: 209.0937, gefunden: 209.0939 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3278, 2955, 2330, 1650, 1321, 1269, 991, 786 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-Phenylhept-6-in-1-ol (**213**)^[61]



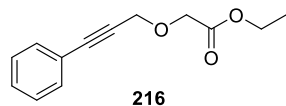
Nach der AAV1 wurden Keton **212** (0.62 g, 3.4 mmol, 1.0 Äquiv.) und CeCl₃·7H₂O (1.37 g, 3.7 mmol, 1.1 Äquiv.) in MeOH (15 mL) mit NaBH₄ (0.38 g, 10.1 mmol, 3.0 Äquiv.) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Heptan/EE = 15:1) wurde der Alkohol **213** als blassgelbes Öl (0.51 g, 2.7 mmol, 80%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.39 – 7.35 (m, 4H), 7.33 – 7.27 (m, 1H), 4.70 (ddd, *J* = 7.7, 5.7, 3.3 Hz, 1H), 2.20 (td, *J* = 6.9, 2.6 Hz, 2H), 1.95 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.91 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H), 1.88 – 1.70 (m, 2H), 1.62 – 1.53 (m, 3H), 1.48 – 1.38 (m, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 144.9, 128.6, 127.7, 126.0, 84.5, 74.6, 68.5, 38.6, 28.5, 25.2, 18.5; *m/z* (EI) (%): 171.0 (41), 129.0 (57), 120.0 (19), 107.0 (100), 105.0 (32), 91.0 (22), 79.1 (77), 77.1 (40); HRMS-ESI berechnet für C₁₃H₁₆ONa: 211.1093, gefunden: 211.1093 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3300, 2911, 2344, 1433, 1301, 1030 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1,7-Diphenylhept-6-in-1-ol (**214**)^[155]



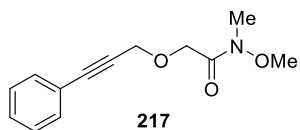
In Anlehnung an die **AAV4** wurden der Alkohol **213** (505 mg, 2.68 mmol, 1.0 Äquiv.), Iodbenzol (**89**) (0.75 mL, 6.71 mmol, 2.5 Äquiv.), CuI (10 mg, 0.05 mmol, 2 Mol-%) und Pd(PPh₃)₄ (31 mg, 0.03 mmol, 1 Mol-%) in NEt₃ (8 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (Heptan/EE = 10:1 → 5:1) das Produkt **214** als orangenes Öl (228 mg, 0.91 mmol, 87%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.42 – 7.34 (m, 6H), 7.34 – 7.27 (m, 4H), 4.73 (ddd, *J* = 7.5, 6.0, 3.3 Hz, 1H), 2.43 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 1.97 – 1.74 (m, 3H), 1.72 – 1.61 (m, 3H), 1.55 – 1.43 (m, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 144.9, 131.7, 128.6, 128.3, 127.7, 127.6, 126.0, 124.1, 90.2, 81.0, 74.7, 38.7, 28.7, 25.3, 19.5; *m/z* (EI) (%): 264.0 (24), 245.9 (58), 244.9 (30), 217.9 (56), 216.9 (88), 204.9 (22), 202.9 (22), 172.9 (100), 168.0 (18), 154.9 (33), 143.9 (48), 142.9 (20), 141.9 (22), 140.9 (26), 132.9 (85), 128.9 (68), 127.9 (65), 119.9 (54), 117.0 (34), 115.0 (84), 106.9 (77), 104.9 (69), 91.0 (32), 79.0 (96), 77.0 (60); HRMS-ESI berechnet für C₁₉H₂₀ONa: 287.1406, gefunden: 287.1407 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3366, 2926, 1452, 1326, 1023, 752, 694 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

Ethyl-2-((3-phenylprop-2-yn-1-yl)oxy)acetat (**216**)^[93]



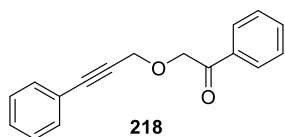
Im Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurde 3-Phenyl-2-propin-1-ol **215** (1.96 mL, 15.8 mmol, 1.05 Äquiv.) in trockenem THF (20 mL) gelöst und bei 0°C portionsweise mit NaH (720 mg, 18.0 mmol, 1.20 Äquiv.) versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, Bromessigester (1.66 mL, 15.0 mmol, 1.00 Äquiv.) zugegeben und die Reaktion für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung gequencht, mit EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Heptan/EE = 10:1) gereinigt und das Produkt **216** als gelbe Flüssigkeit (2307 mg, 10.6 mmol, 71%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.48 – 7.40 (m, 2H), 7.37 – 7.28 (m, 3H), 4.54 (s, 2H), 4.26 (s, 2H), 4.24 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.30 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 170.1, 131.9, 128.8, 128.5, 122.5, 87.5, 83.9, 66.5, 61.2, 59.2, 14.3; *m/z* (EI) (%): 143.9 (17), 130.9 (22), 128.9 (30), 115.0 (100); HRMS-ESI berechnet für C₁₃H₁₄O₃Na: 241.0835, gefunden: 241.0835 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 2966, 2346, 2233, 1731, 1375, 1203, 724 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

***N*-Methoxy-*N*-methyl-2-((3-phenylprop-2-in-1-yl)oxy)acetamid (**217**)^[93]**



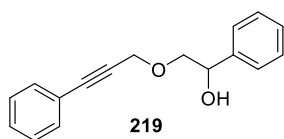
Im Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurden der Ester **216** (2.31 g, 10.6 mmol, 1.0 Äquiv.) und *N,O*-Dimethylhydroxylaminhydrochlorid (1551 mg, 15.9 mmol, 1.5 Äquiv.) in trockenem THF (30 mL) gelöst und bei -20 °C langsam mit *i*PrMgCl (15.9 mL, 31.8 mmol, 3.0 Äquiv., 2M in THF) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei -20 °C gerührt, durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung gequencht und mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das Produkt **217** nach Säulenchromatographie (Heptan/EE = 5:1) als gelbes Öl (707 mg, 3.0 mmol, 29%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.48 – 7.39 (m, 2H), 7.35 – 7.27 (m, 3H), 4.57 (s, 2H), 4.45 (s, 2H), 3.70 (s, 3H), 3.20 (s, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 170.7, 131.9, 128.7, 128.4, 122.6, 87.1, 84.5, 66.3, 61.6, 59.2, 32.4; *m/z* (EI) (%): 233.9 (100), 229.0 (77), 172.9 (50), 132.0 (18), 115.0 (100), 103.0 (47), 73.1 (20); HRMS-ESI berechnet für C₁₃H₁₅NO₃Na: 256.0944, gefunden: 256.0944 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 2928, 2343, 1676, 1440, 1104, 988, 757 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-Phenyl-2-((3-phenylprop-2-in-1-yl)oxy)ethan-1-on (218**)^[93]**



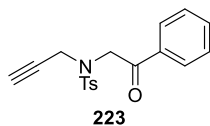
Im Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurde das Acetamid **217** (707 mg, 3.0 mmol, 1.00 Äquiv.) in trockenem THF (12 mL) gelöst und bei 0 °C langsam mit PhMgCl (1.9 mL, 3.8 mmol, 1.25 Äquiv., 2M in THF) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 0 °C gerührt, durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung gequencht und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das Produkt nach Säulenchromatographie (Heptan/EE = 7:1) als gelbes Öl (533 mg, 2.1 mmol, 70%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.01 – 7.91 (m, 2H), 7.62 – 7.56 (m, 1H), 7.51 – 7.41 (m, 4H), 7.36 – 7.27 (m, 3H), 4.94 (s, 2H), 4.61 (s, 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 195.9, 135.0, 133.8, 132.0, 128.9, 128.8, 128.5, 128.1, 122.5, 87.5, 84.3, 71.9, 59.4; *m/z* (EI) (%): 250.9 (25), 249.9 (27), 173.1 (17), 149.1 (17), 131.9 (27), 131.1 (18), 119.1 (31), 115.1 (45), 105.1 (100), 101.1 (21), 77.1 (59); HRMS-ESI berechnet für C₁₇H₁₄O₂Na: 273.0886, gefunden: 273.0877 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3061, 2918, 2851, 2087, 1696, 1597, 1489, 1447, 1363, 1281, 1227, 1170, 1121, 1025, 968, 916, 806, 755, 688 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-Phenyl-2-((3-phenylprop-2-in-1-yl)oxy)ethan-1-ol (**219**)



Nach der **AAV1** wurden Keton **218** (533 mg, 2.1 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (873 mg, 2.3 mmol, 1.1 Äquiv.) in MeOH (10 mL) mit NaBH_4 (242 mg, 6.4 mmol, 3.0 Äquiv.) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Hex/EE = 7:1) wurde der Alkohol **219** als gelbes Öl (510 mg, 2.0 mmol, 95%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.48 – 7.27 (m, 10H), 4.98 (dt, J = 8.9, 2.8 Hz, 1H), 4.48 (q, J = 15.8 Hz, 2H), 3.81 (dd, J = 9.8, 3.1 Hz, 1H), 3.63 (dd, J = 9.8, 9.0 Hz, 1H), 2.79 (d, J = 2.5 Hz, 1H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ = 140.2, 131.9, 128.7, 128.6, 128.5, 128.1, 126.4, 122.6, 86.9, 84.8, 75.7, 72.9, 59.5; **m/z (EI)** (%): 119.9 (22), 117.0 (31), 115.9 (33), 114.9 (69), 107.0 (100), 104.9 (18), 103.9 (18), 79.1 (45), 77.0 (30); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Na}$: 275.1043, gefunden: 275.1047 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 3435, 2908, 2857, 1490, 1449, 1355, 1196, 1093, 1018, 967, 906, 754, 693 cm^{-1} .

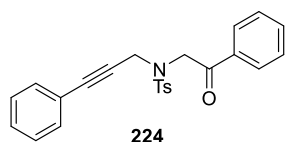
4-Methyl-*N*-(2-oxo-2-phenylethyl)-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (**223**)^[94b]



Propargylamin (**220**) (1.3 mL, 21.0 mmol, 1.1 Äquiv.) wurde in DCM (50 mL) gelöst und bei 0 °C sukzessiv mit Et_3N (7.0 mL, 50.0 mmol, 2.5 Äquiv.) und Tosylchlorid (3.8 g, 20.0 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt. Die Reaktion wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und durch Zugabe von HCl (1M) gequencht. Die Reaktionsmischung wurde mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NH_4Cl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das korrespondierende Sulfonamid **221** ohne weitere Aufreinigung für den nächsten Schritt verwendet. Das rohe Sulfonamid **221** (3.70 g, 17.7 mmol, 1.0 Äquiv.), 2-Brom-1-phenylethanon (**222**) (3.87 g, 19.4 mmol, 1.1 Äquiv.) und TBAI (0.65 g, 1.8 mmol, 0.1 Äquiv.) wurden in DMF (35 mL) vorgelegt und bei 0 °C mit K_2CO_3 (3.67 g, 26.6 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 0 °C gerührt, durch Zugabe von H_2O gequencht und mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das Produkt **223** nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 8:1 $\rightarrow$ 3:1) als blassorangener Feststoff (5.51 g, 16.8 mmol, 95%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.94 (dd, J = 5.1, 3.4 Hz, 2H), 7.76 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.67 – 7.55 (m, 1H), 7.48 (dd, J = 10.7, 4.7 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 4.81 (s, 2H), 4.28 (d,

$J = 2.4$ Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.11 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 193.4$, 144.0, 136.2, 134.9, 134.0, 129.8, 129.0, 128.2, 127.8, 76.7, 74.6, 51.6, 37.5, 21.7; m/z (EI) (%): 171.9 (18), 154.8 (17), 104.9 (70), 91.0 (100), 77.0 (71), 65.1 (32), 51.1 (23); **IR** (KBr): $\nu = 1825$, 1568, 1410, 1208, 915 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

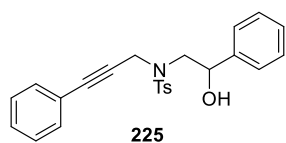
4-Methyl-*N*-(2-oxo-2-phenylethyl)-*N*-(3-phenylprop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid (224**)^[94b]**



224

Nach der **AAV4** wurden das Sulfonamid **223** (1.96 g, 6.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und Iodbenzol (**89**) (1.3 mL, 12.0 mmol, 2.0 Äquiv.), CuI (23 mg, 0.1 mmol, 2 Mol-%) und $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (69 mg, 0.1 mmol, 1 Mol-%) in NEt_3 (18 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 9:1 $\rightarrow$ 5:1) das Produkt **224** als weißer Feststoff (2.06 g, 5.1 mmol, 85%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.03 - 7.94$ (m, 2H), 7.81 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.65 – 7.56 (m, 1H), 7.53 – 7.44 (m, 2H), 7.34 – 7.18 (m, 5H), 7.14 – 7.06 (m, 2H), 4.81 (s, 2H), 4.49 (s, 2H), 2.38 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 193.3$, 143.6, 135.8, 134.7, 133.6, 131.5, 129.7, 128.7, 128.5, 128.1, 127.6, 121.9, 86.0, 81.4, 51.6, 38.2, 21.4; m/z (EI) (%): 115.1 (100), 105.1 (35), 91.1 (19), 77.2 (23); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NS}$: 404.1315, gefunden: 404.1314 ($[\text{M} + \text{H}]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 1699$, 1596, 1340, 1156, 1088, 906, 816, 747 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

***N*-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-4-methyl-*N*-(3-phenylprop-2-yn-1-yl)benzolsulfonamid (**225**)**

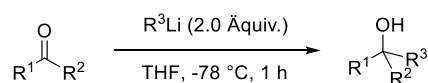


225

Nach der **AAV1** wurden Keton **218** (533 mg, 2.1 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (873 mg, 2.3 mmol, 1.1 Äquiv.) in MeOH (10 mL) mit NaBH_4 (242 mg, 6.4 mmol, 3.0 Äquiv.) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Hex/EE = 7:1) wurde der Alkohol **219** als gelbes Öl (510 mg, 2.0 mmol, 95%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.82 - 7.74$ (m, 2H), 7.51 – 7.18 (m, 10H), 7.07 (dt, $J = 3.7$, 2.1 Hz, 2H), 5.04 (dt, $J = 8.4$, 3.3 Hz, 1H), 4.37 (q, $J = 18.6$ Hz, 2H), 3.43 (qd, $J = 14.6$, 6.1 Hz, 2H), 2.99 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H), 2.33 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.8$, 141.1, 135.5, 131.5, 129.6, 128.6, 128.5, 128.1, 128.0, 127.8, 126.0, 121.9; m/z (EI) (%): 299.0 (17), 297.9 (72), 144.0 (21), 114.9 (100), 107.0 (25), 79.1 (18); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{NSNa}$: 428.1291, gefunden: 428.1288 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 3498$, 1740, 1332, 1155, 1081, 998, 918, 826, 759, 697, 665 cm^{-1} .

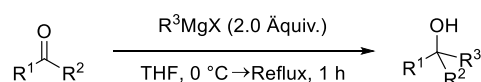
8.8.2 Darstellung von tertiären 1,5- und 1,6-Alkinolen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 12 (AAV12): Addition von Organolithium-Verbindungen an Ketone zur Synthese von tertiären Alkoholen^[95]



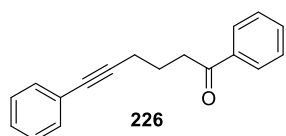
In einem evakuierten Schlenkkolben wurde bei -78 °C zu einer Lösung des entsprechenden Ketons (1.0 Äquiv.) in trockenem THF die Organolithium-Verbindung (2.0 Äquiv.) tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion für 1 h bei -78 °C gerührt und durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung gequencht. Die Reaktionsmischung wurde mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 13 (AAV13): Addition von GRIGNARD-Verbindungen an Ketone zur Synthese von tertiären Alkoholen^[86]



In einem evakuierten Schlenkkolben wurde bei 0 °C zu einer Lösung des entsprechenden Ketons (1.0 Äquiv.) in trockenem THF die jeweilige GRIGNARD-Verbindung (2.0 Äquiv.) tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion für 1 h refluxiert und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung gequencht. Die Reaktionsmischung wurde mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

1,6-Diphenylhex-5-in-1-on (**226**)^[156]

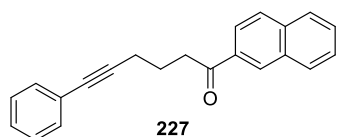


Nach der **AAV6** wurde der Alkohol **190** (398 mg, 1.6 mmol, 1.0 Äquiv.) mit MnO₂ (1391 mg, 16.0 mmol, 10.0 Äquiv.) in DCM (7 mL) umgesetzt und das korrespondierende Keton **226** nach

Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1) als gelbes Öl (341 mg, 1.4 mmol, 86%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.03 – 7.93 (m, 2H), 7.59 – 7.51 (m, 1H), 7.48 – 7.41 (m, 2H), 7.39 – 7.32 (m, 2H), 7.30 – 7.21 (m, 3H), 3.17 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.54 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.05 (p, *J* = 7.0 Hz, 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 199.9,

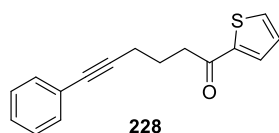
137.1, 133.2, 131.7, 128.7, 128.4, 128.2, 127.8, 123.9, 89.4, 81.6, 37.4, 23.3, 19.1. ***m/z* (EI)** (%): 248.1 (64), 220.1 (30), 128.0 (100), 120.0 (32), 115.0 (25), 105.0 (96), 77.1 (45); **IR** (KBr): ν = 2937, 2329, 2086, 1680, 1593, 1444, 1363, 1229, 986, 751, 689 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-(Naphthalen-2-yl)-6-phenylhex-5-in-1-on (227)



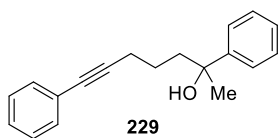
Nach der **AAV6** wurde der Alkohol **192** (0.96 g, 3.2 mmol, 1.0 Äquiv.) mit MnO_2 (2.78 g, 32.0 mmol, 10.0 Äquiv.) in DCM (40 mL) umgesetzt und das korrespondierende Keton **227** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1) als gelber Feststoff (0.87 g, 2.9 mmol, 91%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.52 (s, 1H), 8.07 (dd, J = 8.6, 1.7 Hz, 1H), 7.96 – 7.92 (m, 1H), 7.91 – 7.86 (m, 2H), 7.60 (ddd, J = 8.2, 6.9, 1.3 Hz, 1H), 7.55 (ddd, J = 8.1, 6.9, 1.2 Hz, 1H), 7.44 – 7.37 (m, 2H), 7.31 – 7.26 (m, 3H), 3.33 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.60 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.16 – 2.10 (m, 2H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (150 MHz, CDCl_3): δ = 199.9, 135.7, 134.4, 132.7, 131.7, 129.9, 129.7, 128.58, 128.55, 128.4, 127.9, 127.8, 126.9, 124.0, 123.9, 89.5, 81.7, 37.5, 23.5, 19.2; ***m/z* (EI)** (%): 299.0 (17), 298.0 (68), 255.9 (18), 169.9 (100), 154.9 (46), 128.0 (47), 127.0 (71), 114.9 (24); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ONa}$: 321.1250, gefunden: 321.1255 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 3002, 1740, 1366, 1216, 753 cm^{-1} .

6-Phenyl-1-(thiophen-2-yl)hex-5-in-1-on (228)



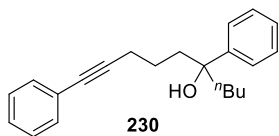
Nach der **AAV6** wurde der Alkohol (**196**) (0.49 g, 1.9 mmol, 1.0 Äquiv.) mit MnO_2 (1.65 g, 19.0 mmol, 10.0 Äquiv.) in DCM (8 mL) umgesetzt und das korrespondierende Keton **228** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1) als gelbe Flüssigkeit (0.43 g, 1.7 mmol, 89%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.76 (dd, J = 3.8, 1.1 Hz, 1H), 7.63 (dd, J = 4.9, 1.1 Hz, 1H), 7.41 – 7.36 (m, 2H), 7.30 – 7.26 (m, 3H), 7.13 (dd, J = 4.9, 3.8 Hz, 1H), 3.14 – 3.10 (m, 2H), 2.55 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.12 – 1.99 (m, 2H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (150 MHz, CDCl_3): δ = 192.8, 144.5, 133.7, 132.0, 131.7, 128.4, 128.2, 127.8, 123.9, 89.3, 81.7, 38.1, 23.6, 19.1; ***m/z* (EI)** (%): 255.1 (43), 254.1 (100), 227.1 (19), 226.1 (100), 212.1 (88), 128.1 (51), 126.1 (73), 115.1 (41), 111.0 (88); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{OSNa}$: 277.0658, gefunden: 277.0658 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 2110, 1659, 1515, 1489, 1413, 1236, 1200, 1052, 914, 854, 754, 724, 691 cm^{-1} .

2,7-Diphenylhept-6-in-2-ol (229)



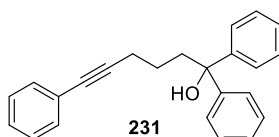
Nach der **AAV12** wurde das Keton **226** (290 mg, 1.17 mmol, 1.0 Äquiv.) mit MeLi (1.1 mL, 1.76 mmol, 1.5 Äquiv., 1.6M in Et₂O) in THF (5 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1) wurde das Produkt **229** als blassgelbes Öl (268 mg, 1.0 mmol, 87%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.47 – 7.45 (m, 2H), 7.40 – 7.32 (m, 4H), 7.30 – 7.22 (m, 4H), 2.36 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.04– 1.93 (m, 2H), 1.73 (s, 1H), 1.64 – 1.57 (m, 1H), 1.60 (s, 3H), 1.51 – 1.42 (m, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 147.8, 131.7, 128.4, 128.3, 127.7, 126.8, 124.9, 124.0, 90.0, 81.0, 74.7, 43.5, 30.6, 23.6, 19.8; ***m/z* (EI)** (%): 250.1 (20), 249.1 (100), 231.1 (29), 128.0 (26), 121.1 (25), 115.1 (58); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₉H₂₀ONa: 287.1406, gefunden: 287.1400 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2948, 1491, 1444, 1371, 1070, 1024, 913, 756, 695 cm⁻¹.

5,10-Diphenyldec-9-in-5-ol (230)



Nach der **AAV12** wurde das Keton **226** (300 mg, 1.21 mmol, 1.0 Äquiv.) mit *n*-BuLi (1.1 mL, 1.82 mmol, 1.5 Äquiv., 1.6M in Hexan) in THF (5 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1) wurde das Produkt **230** als blassgelbes Öl (293 mg, 0.96 mmol, 79%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.42 – 7.31 (m, 6H), 7.30 – 7.21 (m, 4H), 2.35 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.07 – 1.91 (m, 2H), 1.90 – 1.77 (m, 2H), 1.70 (s, 1H), 1.66 – 1.56 (m, 1H), 1.45 – 1.33 (m, 1H), 1.30 – 1.20 (m, 3H), 1.11 – 0.98 (m, 1H), 0.83 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 146.0, 131.5, 128.2, 128.1, 127.5, 126.3, 125.2, 123.9, 90.0, 80.9, 76.9, 42.9, 42.1, 25.6, 23.0, 22.9, 19.7, 14.0; ***m/z* (EI)** (%): 249.1 (70), 163.1 (32), 146.1 (100), 145.1 (22), 128.1 (24); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₂H₂₆ONa: 329.1876, gefunden: 329.1878 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3456, 2930, 1458, 1035, 724 cm⁻¹.

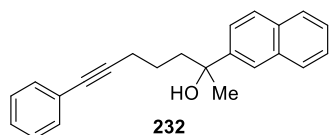
1,1,6-Triphenylhex-5-in-1-ol (231)



Nach der **AAV12** wurde das Keton **226** (290 mg, 1.17 mmol, 1.0 Äquiv.) mit PhLi (1.0 mL, 1.76 mmol, 1.5 Äquiv., 1.8M in Et₂O) in THF (5 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1) wurde das Produkt **231** als weißer Feststoff (369 mg, 1.1 mmol, 96%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.45 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 7.42 – 7.39 (m, 2H), 7.35 – 7.27 (m, 7H), 7.26 – 7.23 (m, 2H), 2.51 – 2.43 (m, 4H), 2.14 (s,

¹H), 1.69 – 1.58 (m, 2H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 147.0, 131.7, 128.3, 127.7, 127.0, 126.2, 124.0, 90.0, 81.2, 78.3, 41.2, 23.4, 19.8; *m/z* (EI) (%): 309.2 (27), 249.1 (33), 235.1 (31), 193.1 (97), 183.1 (91), 180.1 (24), 128.1 (19), 115.0 (100), 105.1 (22), 77.1 (20); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₄H₂₂ONa: 349.1563, gefunden: 349.1553 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3558, 3468, 3057, 2945, 1596, 1489, 1444, 1332, 1168, 1057, 961, 908, 756, 694 cm⁻¹.

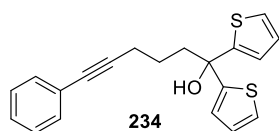
2-(Naphthalen-2-yl)-7-phenylhept-6-in-2-ol (**232**)



In Anlehnung an die **AAV12** wurde das Keton **227** (448 mg, 1.5 mmol, 1.0 Äquiv.) mit MeLi (1.44 mL, 2.3 mmol, 1.5 Äquiv., 1.6M in Et₂O) in THF (5 mL) bei 0 °C umgesetzt. Nach der

Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) wurde das Produkt **232** als gelbes Öl (205 mg, 0.7 mmol, 44%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.85 – 7.78 (m, 3H), 7.53 (dd, *J* = 8.6, 1.9 Hz, 1H), 7.49 – 7.41 (m, 2H), 7.38 – 7.32 (m, 2H), 7.30 – 7.21 (m, 3H), 2.35 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.07 (dddd, *J* = 31.9, 13.8, 11.5, 5.0 Hz, 2H), 1.67 (s, 3H), 1.70 – 1.54 (m, 1H), 1.53 – 1.38 (m, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 144.9, 133.1, 132.2, 131.5, 128.2, 128.1, 128.0, 127.54, 127.45, 126.1, 125.7, 123.9, 123.6, 123.2, 89.8, 80.9, 74.8, 43.1, 30.6, 23.5, 19.6; *m/z* (EI) (%): 300.0 (25), 299.0 (100); **HRMS-EI** berechnet für C₂₃H₂₂O: 314.1665, gefunden: 314.1668 ([M]⁺); **IR** (KBr): ν = 2941, 2866, 1489, 1447, 1329, 1059, 1026, 961, 906, 756, 695 cm⁻¹.

6-Phenyl-1,1-di(thiophen-2-yl)hex-5-in-1-ol (**234**)

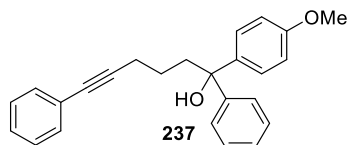


Im Schlenkkolben wurde unter einer Argonatmosphäre *n*-BuLi (1.05 mL, 1.68 mmol, 1.0 Äquiv., 1.6M in Hexan) bei 0 °C zu einer Lösung von Thiophen (**233**) (0.13 mL, 1.68 mmol, 1.0 Äquiv.) in

trocknem THF (5 mL) gegeben. Die Reaktion wurde für 1 h bei 0 °C bevor das Keton **228** (428 mg, 1.68 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 0 °C gerührt, durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung gequencht und mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und das Produkt **234** nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1) als gelbes Öl (216 mg, 0.64 mmol, 38%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 – 7.37 (m, 2H), 7.30 – 7.26 (m, 3H), 7.25 (dd, *J* = 5.0, 1.2 Hz, 2H), 7.01 (dd, *J* = 3.6, 1.2 Hz, 2H), 6.98 – 6.94 (m, 2H), 2.62 (s, 1H), 2.54 – 2.49 (m, 2H), 2.45 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.75 – 1.70 (m, 2H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 151.5, 131.5, 128.2, 127.6, 126.7, 124.8, 124.1, 123.8, 89.6, 81.2, 76.1, 44.1, 23.4, 19.4; *m/z* (EI) (%): 319.9 (19), 222.9 (74),

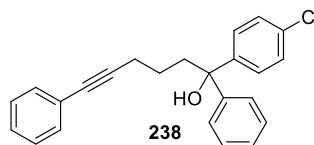
211.9 (20), 204.9 (24), 194.8 (72), 115.0 (50), 110.9 (100); **HRMS-EI** berechnet für $C_{20}H_{18}OS_2$: 338.0794, gefunden: 338.0800 ($[M]^+$); **IR** (KBr): ν = 3535, 2943, 2326, 2098, 1435, 1332, 1231, 1075, 1026, 841, 755, 696 cm^{-1} .

1-(4-Methoxyphenyl)-1,6-diphenylhex-5-in-1-ol (**237**)



Im Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurde 4-Iodanisol (**235**) (702 mg, 3.0 mmol, 2.0 Äquiv.) in trockenem THF (5 mL) gelöst und bei -78 °C tropfenweise mit *n*-BuLi (1.7 mL, 2.7 mmol, 1.8 Äquiv., 1.6M in THF) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei -78 °C gerührt und Keton (**226**) (372 mg, 1.5 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (2 mL) zugegeben. Nach 1 h Rühren bei -78 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. NH_4Cl -Lösung gequencht und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das Produkt (**237**) nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1 $\rightarrow$ 10:1) als farbloses Öl (314 mg, 0.9 mmol, 29%) erhalten. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.44 – 7.41 (m, 2H), 7.40 – 7.37 (m, 2H), 7.36 – 7.33 (m, 2H), 7.33 – 7.29 (m, 2H), 7.29 – 7.25 (m, 3H), 7.25 – 7.20 (m, 1H), 6.86 – 6.82 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 2.49 – 2.39 (m, 4H), 2.06 (s, 1H), 1.69 – 1.56 (m, 2H); **^{13}C -NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 158.5, 147.2, 139.4, 131.7, 128.34, 128.28, 127.7, 127.5, 126.9, 126.1, 124.0, 113.6, 90.1, 81.2, 78.0, 55.4, 41.4, 23.4, 19.8; **m/z (EI)** (%): 222.9 (28), 212.9 (100), 134.9 (26), 115.0 (21), 105.0 (38), 77.1 (19); **HRMS-EI** berechnet für $C_{25}H_{24}O_2$: 356.1771, gefunden: 356.1768 ($[M]^+$); **IR** (KBr): ν = 3484, 2946, 1604, 1505, 1448, 1244, 1173, 1033, 961, 827, 756, 694 cm^{-1} .

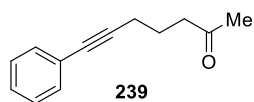
1-(4-Chlorophenyl)-1,6-diphenylhex-5-in-1-ol (**238**)



Im Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurde 1-Chlor-4-iodbenzol (**236**) (715 mg, 3.0 mmol, 2.0 Äquiv.) in trockenem THF (5 mL) gelöst und bei -78 °C tropfenweise mit *n*-BuLi (1.7 mL, 2.7 mmol, 1.8 Äquiv., 1.6M in THF) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei -78 °C gerührt und Keton (**226**) (372 mg, 1.5 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (2 mL) zugegeben. Nach 1 h Rühren bei -78 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. NH_4Cl -Lösung gequencht und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das Produkt **238** nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1 $\rightarrow$ 20:1) als gelber Feststoff (491 mg, 1.4 mmol, 45%) erhalten. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.43 – 7.40 (m, 2H), 7.39 – 7.35 (m, 4H),

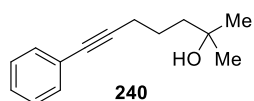
7.34 – 7.30 (m, 2H), 7.30 – 7.22 (m, 6H), 2.49 – 2.40 (m, 4H), 2.08 (s, 1H), 1.67 – 1.55 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 146.5, 145.4, 132.7, 131.5, 128.34, 128.26, 128.22, 127.6, 127.5, 127.2, 125.9, 123.8, 89.7, 81.2, 77.8, 41.0, 23.1, 19.6; m/z (EI) (%): 360.0 (41), 345.0 (37), 344.0 (34), 343.0 (100), 332.0 (34), 316.9 (22), 282.9 (24), 268.9 (30), 228.9 (39), 228.0 (20), 226.9 (98), 218.9 (29), 216.9 (100), 213.9 (49), 140.9 (28), 138.9 (71), 128.0 (34), 115.0 (55), 110.9 (17), 105.0 (41), 77.1 (20); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{OClNa}$: 383.1173, gefunden: 383.1172 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 3534, 1487, 1187, 1165, 1093, 1066, 1011, 965, 863, 823, 757, 718, 693 cm^{-1} .

7-Phenylhept-6-in-2-on (**239**)^[157]



Der Alkohol **195** (1.82 g, 9.7 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in Aceton (15 mL) vorgelegt und bei 0 °C tropfenweise mit CrO_3 (1.10 g, 11.0 mmol, 1.1 Äquiv.) in konz. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (11 mL, 1:2) versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, mit H_2O gequench und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 40:1) gereinigt und das Produkt **239** als blassgelbe Flüssigkeit (1.59 g, 8.5 mmol, 88%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.43 – 7.35 (m, 2H), 7.31 – 7.26 (m, 3H), 2.64 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.46 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 2.18 (s, 3H), 1.88 (p, J = 7.0 Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 208.5, 131.7, 128.4, 127.8, 123.9, 89.3, 81.5, 42.5, 30.3, 22.7, 18.9; m/z (EI) (%): 186.9 (25), 185.5 (69), 158.6 (46), 157.3 (91), 128.3 (100), 127.0 (29), 115.3 (24), 105.1 (19), 47.4 (23); **IR** (KBr): ν = 2933, 1712, 1362, 1162, 753, 693 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

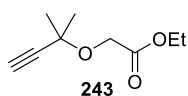
2-Methyl-7-phenylhept-6-in-2-ol (**240**)



Nach der **AAV13** wurde das Keton **239** (279 mg, 1.5 mmol, 1.0 Äquiv.) mit MeMgCl (1.0 mL, 3.0 mmol, 1.5 Äquiv., 3.0M in THF) in THF (3 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1) wurde das Produkt **240** als farbloses Öl (249 mg, 1.2 mmol, 82%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.41 – 7.34 (m, 2H), 7.29 – 7.23 (m, 3H), 2.42 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 1.73 – 1.58 (m, 4H), 1.23 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 131.7, 128.3, 127.7,

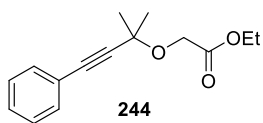
124.1, 90.1, 81.1, 71.0, 43.3, 29.5, 24.0, 20.0; **m/z** (**EI**) (%): 183.9 (31), 145.9 (35), 129.0 (37), 127.9 (100), 114.9 (36), 105.0 (24), 59.1 (21); **HRMS-EI** berechnet für C₁₄H₁₈O: 202.1352, gefunden: 202.1357 ([M]⁺). **IR** (KBr): ν = 3395, 2961, 1705, 1480, 1372, 1202, 1133, 909, 755, 692 cm⁻¹.

Ethyl 2-((2-methylbut-3-in-2-yl)oxy)acetat (**243**)^[158]



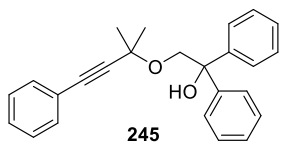
In einem Schlenkkolben wurde zu einer Suspension von NaH (0.76 g, 19.1 mmol, 1.1 Äquiv., 60% in Mineralöl) in trockenem THF (10 mL) unter Argonatmosphäre tropfenweise 2-Methyl-3-buten-2-ol (**241**) (1.0 mL, 17.3 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben. Die resultierende Lösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und Bromessigester (**242**) (2.3 mL, 20.8 mmol, 1.2 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt, durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung gequenchet und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und das Produkt **243** nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1) als farblose Flüssigkeit (1.26 g, 7.4 mmol, 43%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.26 – 4.17 (m, 4H), 2.46 (s, 1H), 1.51 (s, 6H), 1.28 (t, J = 7.2 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 170.7, 85.0, 73.2, 71.5, 63.0, 61.0, 28.7, 14.3; **m/z** (**EI**) (%): 155.1 (32), 145.1 (100), 103.1 (36), 97.1 (38), 67.1 (17); **IR** (KBr): ν = 2929, 2345, 1422, 1312, 1281, 1175, 1026, 948 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

Ethyl 2-((2-methyl-4-phenylbut-3-in-2-yl)oxy)acetat (**244**)



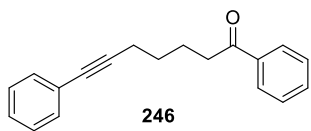
Nach der **AAV4** wurden der Ester **243** (1.26 g, 7.4 mmol, 1.0 mmol) und Iodbenzol (**89**) (1.7 mL, 14.8 mmol, 2.0 Äquiv.), CuI (29 mg, 0.2 mmol, 2 Mol-%) und Pd(PPh₃)₄ (81 mg, 0.1 mmol, 1 Mol-%) in NEt₃ (23 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 40:1 → 20:1) das Produkt **244** als gelbe Flüssigkeit (1.56 g, 6.3 mmol, 86%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.44 – 7.38 (m, 2H), 7.35 – 7.28 (m, 3H), 4.29 (s, 2H), 4.21 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 1.60 (s, 6H), 1.27 (t, J = 7.2 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 170.9, 131.8, 128.6, 128.4, 122.6, 90.3, 85.2, 72.1, 63.1, 61.0, 28.9, 14.3; **m/z** (**EI**) (%): 246.9 (21), 245.9 (25), 231.9 (32), 231.1 (27), 173.1 (25), 159.1 (18), 143.9 (100), 101.1 (18), 77.1 (45); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₅H₁₈O₃Na: 269.1148, gefunden: 269.1149 ([M+Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2967, 2347, 1689, 1481, 1325, 1268, 1025, 1001, 957, 845, 723, 690 cm⁻¹.

2-((2-Methyl-4-phenylbut-3-in-2-yl)oxy)-1,1-diphenylethan-1-ol (**245**)



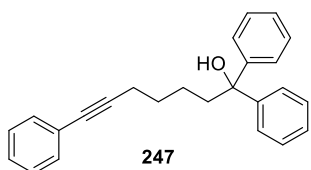
Im Schlenkkolben wurde unter einer Argonatmosphäre PhLi (3.2 mL, 9.6 mmol, 3.0 Äquiv., 1.8M in Et₂O) bei -78 °C zu einer Lösung von Ester (**244**) (708 mg, 2.9 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (10 mL) gegeben. Die Reaktion wurde für 1 h bei -78 °C gerührt, durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung gequencht und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und das Produkt **245** nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 100:1) als weißer Feststoff (819 mg, 2.3 mmol, 80%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.49 – 7.42 (m, 6H), 7.36 – 7.27 (m, 7H), 7.26 – 7.18 (m, 2H), 4.15 (s, 2H), 3.49 (s, 1H), 1.55 (s, 6H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 145.0, 131.8, 128.50, 128.48, 128.1, 127.1, 126.9, 122.8, 91.0, 84.9, 77.6, 71.4, 70.2, 29.0; *m/z* (EI) (%): 338.9 (24), 280.9 (41), 255.9 (20), 183.9 (39), 182.9 (100), 143.9 (56), 142.9 (72), 127.9 (26), 104.9 (65), 77.0 (19); HRMS-ESI berechnet für C₂₅H₂₄O₂Na: 379.1669, gefunden: 379.1668 ([M+Na]⁺); IR (KBr): ν = 3525, 2934, 1697, 1460, 1341, 1160, 1066, 906, 756, 687 cm⁻¹.

1,7-Diphenylhept-6-in-1-on (**246**)^[155]



Nach der AAV6 wurde der Alkohol **215** (380 mg, 1.4 mmol, 1.0 Äquiv.) mit MnO₂ (1220 mg, 14.0 mmol, 10.0 Äquiv.) in DCM (6 mL) umgesetzt und das korrespondierende Keton **246** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1) als farbloses Öl (297 mg, 1.1 mmol, 81%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.00 – 7.94 (m, 2H), 7.55 (ddd, *J* = 7.0, 2.4, 1.2 Hz, 1H), 7.48 – 7.42 (m, 2H), 7.38 (ddd, *J* = 6.9, 4.7, 2.5 Hz, 2H), 7.31 – 7.24 (m, 3H), 3.04 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.48 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.94 (dt, *J* = 20.4, 7.5 Hz, 2H), 1.77 – 1.67 (m, 2H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 200.2, 137.1, 133.1, 131.7, 128.7, 128.3, 128.2, 127.7, 124.0, 89.9, 81.1, 38.2, 28.4, 23.7, 19.4; *m/z* (EI) (%): 144.3 (42), 128.2 (22), 115.2 (34), 105.2 (100), 77.2 (73); IR (KBr): ν = 2922, 2336, 1682, 1598, 1447, 1350, 1222, 983, 735 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1,1,7-Triphenylhept-6-in-1-ol (**247**)

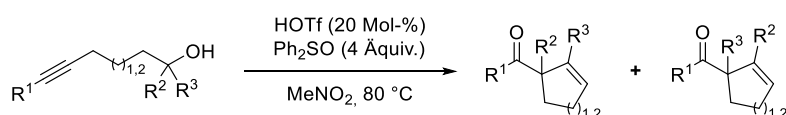


Nach der AAV13 wurde das Keton **246** (280 mg, 1.1 mmol, 1.0 Äquiv.) mit PhMgBr (1.4 mL, 2.1 mmol, 2.0 Äquiv., 1.6M in CPME) in THF (2 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 40:1) wurde

das Produkt **247** als blassgelbes Öl (306 mg, 0.9 mmol, 84%). **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.43 (d, J = 7.7 Hz, 4H), 7.35 – 7.19 (m, 11H), 2.39 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 2.37 – 2.31 (m, 2H), 2.13 (dd, J = 3.9, 2.3 Hz, 1H), 1.73 – 1.60 (m, 2H), 1.48 (tt, J = 9.3, 6.4 Hz, 2H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 147.1, 131.7, 128.30, 128.28, 127.6, 127.0, 126.2, 124.0, 90.1, 81.0, 78.4, 41.6, 29.1, 23.3, 19.4; **m/z (EI) (%)**: 182.9 (100), 104.9 (21); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₅H₂₄ONa: 363.1719, gefunden: 363.1724 ([M+Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3264, 2929, 1695, 1451, 1329, 1154, 902, 754 cm⁻¹.

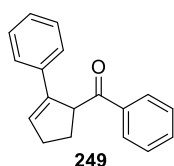
8.8.3 Sulfoxidvermittelte 1,2-Umlagerung von Hydrid-, Alkyl- und Arylgruppen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 14 (AAV14): α -Carbonylkationen vermittelte 1,2-Shiftreaktionen



Das entsprechende Alkinol (0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) und Diphenylsulfoxid (1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) wurden in MeNO₂ (2.5 mL) gelöst. Nach Zugabe von HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) wurde die Reaktionsmischung bei 80 °C für die angegebene Zeit gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. NaHCO₃-Lösung gequenchet und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde per semi-präparativer HPLC gereinigt.

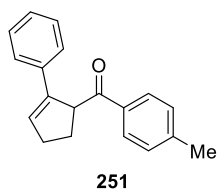
Phenyl(2-phenylcyclopent-2-en-1-yl)methanon (**249**)^[159]



Nach der **AAV14** wurden Alkinol **190** (62.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 50:1 → 30:1) wurde das Produkt **249** als weißer Feststoff (46.4 mg, 0.19 mmol, 75%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.08 – 8.06 (m, 2H), 7.62 – 7.58 (m, 1H), 7.53 – 7.48 (m, 2H), 7.30 – 7.28 (m, 2H), 7.25 – 7.21 (m, 2H), 7.18 – 7.15 (m, 1H), 6.49 – 6.46 (m, 1H), 4.98 – 4.94 (m, 1H), 2.73 – 2.51 (m, 3H), 2.14 (qd, J = 8.4, 4.1 Hz, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz,

CDCl_3): δ = 201.3, 141.7, 136.6, 135.7, 133.2, 130.3, 128.84, 128.81, 128.5, 127.2, 125.9, 53.6, 32.6, 30.2; m/z (EI) (%): 248.2 (36), 142.2 (21), 128.2 (23), 115.1 (18), 105.1 (100), 77.3 (21); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ONa}$: 271.1093, gefunden: 271.1095 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 2942, 1668, 1592, 1495, 1446, 1323, 1212, 998, 939, 913, 808, 749, 692 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

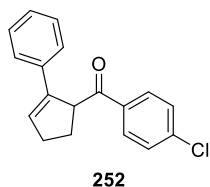
(2-Phenylcyclopent-2-en-1-yl)(*p*-tolyl)methanon (**251**)



Nach der **AAV14** wurden Alkinol **200** (66.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO_2 (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt.

Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 40:1) wurde das Produkt **251** als weißer Feststoff (55.8 mg, 0.21 mmol, 85%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.96 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.33 – 7.25 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.25 – 7.18 (m, 2H), 7.17 – 7.11 (m, 1H), 6.45 (dd, J = 3.6, 2.5 Hz, 1H), 4.96 – 4.89 (m, 1H), 2.73 – 2.47 (m, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.15 – 2.06 (m, 1H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ = 200.9, 144.0, 141.8, 135.7, 134.1, 130.2, 129.5, 128.9, 128.5, 127.2, 125.9, 53.5, 32.5, 30.3, 21.8; m/z (EI) (%): 262.9 (19), 261.9 (83), 127.9 (17), 120.0 (17), 118.9 (100), 91.0 (34); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONa}$: 285.1250, gefunden: 285.1246 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 1566, 1444, 1214, 1053, 724 cm^{-1} .

(4-Chlorophenyl)(2-phenylcyclopent-2-en-1-yl)methanon (**252**)

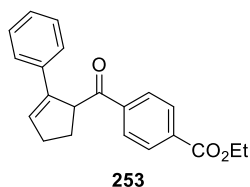


Nach der **AAV14** wurden Alkinol **201** (71.2 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO_2 (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt.

Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 40:1) wurde das Produkt **252** als weißer Feststoff (51.0 mg, 0.19 mmol, 72%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.02 – 7.97 (m, 2H), 7.49 – 7.44 (m, 2H), 7.29 – 7.25 (m, 2H), 7.25 – 7.21 (m, 2H), 7.20 – 7.1 (m, 1H), 6.48 – 6.45 (m, 1H), 4.92 – 4.86 (m, 1H), 2.72 – 2.59 (m, 2H), 2.54 (dddd, J = 13.0, 10.3, 8.7, 7.0 Hz, 1H), 2.11 (ddt, J = 13.0, 8.7, 4.4 Hz, 1H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ = 200.1, 141.5, 139.7, 135.5, 134.9, 130.4, 130.2,

129.2, 128.6, 127.3, 125.9, 53.7, 32.5, 30.1; **m/z** (**EI**) (%): 283.9 (30), 283.0 (19), 281.9 (100), 253.9 (17), 140.9 (24), 138.9 (48); **HRMS-EI** berechnet für $C_{18}H_{15}OCl^{35}$: 282.0806, gefunden: 282.0803 ($[M]^{+}$); **IR** (KBr): ν = 2920, 2847, 1737, 1673, 1583, 1339, 1210, 1084, 995, 833, 750, 684 cm^{-1} .

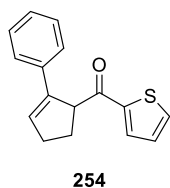
Ethyl 4-(2-phenylcyclopent-2-ene-1-carbonyl)benzoat (**253**)



Nach der **AAV14** wurden Alkinol **203** (80.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in $MeNO_2$ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt.

Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 40:1) wurde das Produkt **253** als blassgelbes Öl (41.7 mg, 0.13 mmol, 52%) erhalten. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.17 – 8.13 (m, 2H), 8.10 – 8.07 (m, 2H), 7.28 (dd, J = 5.5, 3.5 Hz, 2H), 7.25 – 7.21 (m, 2H), 7.17 (dd, J = 8.1, 6.4 Hz, 1H), 6.47 (dd, J = 3.8, 2.5 Hz, 1H), 4.96 – 4.92 (m, 1H), 4.42 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 2.72 – 2.61 (m, 2H), 2.60 – 2.53 (m, 1H), 2.14 (ddt, J = 13.0, 8.6, 4.3 Hz, 1H), 1.42 (t, J = 7.1 Hz, 3H); **^{13}C -NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 201.0, 165.9, 141.5, 139.8, 135.5, 134.4, 130.5, 130.0, 128.64, 128.59, 127.4, 125.9, 61.6, 54.1, 32.6, 30.0, 14.5; **m/z** (**EI**) (%): 321.0 (23), 320.0 (100), 291.9 (32), 176.9 (84); **HRMS-EI** berechnet für $C_{21}H_{20}O_3$: 320.1407, gefunden: 320.1406 ($[M]^{+}$); **IR** (KBr): ν = 2943, 1701, 1270, 1105, 1010, 855, 723 cm^{-1} .

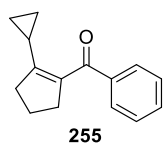
(2-Phenylcyclopent-2-en-1-yl)(thiophen-2-yl)methanon (**254**)



Nach der **AAV14** wurden Alkinol **202** (64.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in $MeNO_2$ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach

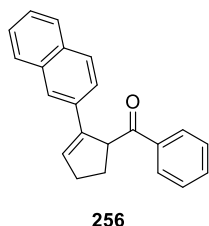
der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 25:1) wurde das Produkt **254** als gelbes Öl (43.0 mg, 0.17 mmol, 68%) erhalten. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.84 (dd, J = 3.8, 1.1 Hz, 1H), 7.63 (dd, J = 5.0, 1.1 Hz, 1H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 7.25 – 7.19 (m, 2H), 7.18 – 7.12 (m, 2H), 6.46 – 6.43 (m, 1H), 4.74 (dddd, J = 8.7, 3.3, 2.7, 1.6 Hz, 1H), 2.77 – 2.59 (m, 2H), 2.56 – 2.46 (m, 1H), 2.24 – 2.15 (m, 1H); **^{13}C -NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 194.6, 143.9, 141.6, 135.6, 134.0, 132.3, 130.8, 128.6, 128.3, 127.3, 125.9, 55.6, 32.6, 30.6; **m/z** (**EI**) (%): 254.2 (40), 142.2 (24), 141.2 (28), 128.2 (21), 115.2 (20), 111.1 (100); **HRMS-ESI** berechnet für $C_{16}H_{14}ONaS$: 277.0658, gefunden: 277.0657 ($[M + Na]^{+}$); **IR** (KBr): ν = 1741, 1652, 1514, 1411, 1234, 1211, 1064, 976, 857, 784, 726, 694 cm^{-1} .

(2-Cyclopropylcyclopent-1-en-1-yl)(phenyl)methanon (255)



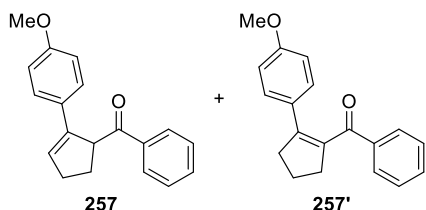
Nach der **AAV14** wurden Alkinol **193** (53.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 25:1) wurde das Produkt **255** als weißer Feststoff (47.1 mg, 0.22 mmol, 89%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 – 7.81 (m, 2H), 7.53 – 7.48 (m, 1H), 7.45 – 7.41 (m, 2H), 2.76 (tt, *J* = 7.6, 1.9 Hz, 2H), 2.23 – 2.19 (m, 2H), 1.85 (dt, *J* = 10.4, 7.5 Hz, 2H), 1.68 – 1.62 (m, 1H), 0.69 – 0.66 (m, 2H), 0.66 – 0.61 (m, 2H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 197.1, 156.1, 139.6, 136.1, 132.3, 129.2, 128.4, 36.2, 33.3, 22.1, 13.4, 7.2; *m/z* (EI) (%): 211.0 (22), 198.0 (100), 105.1 (24); HRMS-ESI berechnet für C₁₅H₁₆ONa: 235.1093, gefunden: 235.1092 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 2933, 1618, 1443, 1351, 1261, 1024, 865, 696 cm⁻¹.

(2-(Naphthalen-2-yl)cyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (256)



Nach der **AAV14** wurden Alkinol **192** (75.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 30:1) wurde das Produkt **256** als weißer Feststoff (52.7 mg, 0.18 mmol, 71%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.11– 8.09 (m, 2H), 7.76 – 7.72 (m, 2H), 7.64 – 7.60 (m, 3H), 7.54 – 7.51 (m, 3H), 7.41 – 7.35 (m, 2H), 6.62 – 6.61 (m, 1H), 5.11 – 5.05 (m, 1H), 2.79 – 2.65 (m, 2H), 2.65 – 2.56 (m, 1H), 2.20 (qd, *J* = 8.4, 4.0 Hz, 1H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 201.4, 141.8, 136.7, 133.5, 133.3, 133.1, 132.7, 131.1, 128.9, 128.8, 128.2, 128.1, 127.6, 126.1, 125.8, 124.52, 124.47, 53.7, 32.7, 30.2; *m/z* (EI) (%): 299.2 (23), 298.2 (100), 270.2 (17), 193.2 (47), 192.2 (35), 191.2 (26), 189.2 (17), 178.2 (49), 165.1 (45), 155.2 (23), 152.2 (20), 105.1 (75), 77.2 (36); HRMS-ESI berechnet für C₂₂H₁₈ONa: 321.1250, gefunden: 321.1250 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3057, 1677, 1595, 1446, 1343, 1209, 995, 856, 814, 745, 695 cm⁻¹.

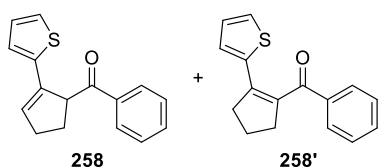
(2-(4-methoxyphenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (257) + (2-(4-methoxyphenyl)cyclopent-1-en-1-yl)(phenyl)methanon (257')



Nach der **AAV14** wurden Alkinol **191** (70.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol,

20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 15:1) wurden die Produkte **257** als gelbes Öl (18.9 mg, 0.07 mmol, 27%) und **257'** als gelbes Öl (24.5 mg, 0.09 mmol, 35%) erhalten. **257**: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.08 – 8.04 (m, 2H), 7.61 – 7.57 (m, 1H), 7.52 – 7.48 (m, 2H), 7.24 – 7.21 (m, 2H), 6.78 – 6.75 (m, 2H), 6.35 – 6.32 (m, 1H), 4.93 – 4.89 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 2.71 – 2.48 (m, 3H), 2.15 – 2.10 (m, 1H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 201.5, 158.8, 141.1, 136.7, 133.2, 128.83, 128.81, 128.5, 128.2, 127.1, 113.9, 55.4, 53.8, 32.5, 30.2; *m/z* (EI) (%): 278.3 (19), 254.2 (18), 189.3 (70), 173.2 (27), 172.2 (21), 135.2 (72), 105.2 (100), 77.3 (33); HRMS-ESI berechnet für C₁₉H₁₈O₂Na: 301.1199, gefunden: 301.1191 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 2936, 1675, 1600, 1510, 1449, 1339, 1247, 1176, 1027, 826, 701 cm⁻¹. **257'**: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.76 – 7.74 (m, 2H), 7.41 – 7.37 (m, 1H), 7.28 – 7.24 (m, 2H), 7.10 – 7.07 (m, 2H), 6.64 – 6.61 (m, 2H), 3.69 (s, 3H), 2.99 (tt, *J* = 7.7, 2.2 Hz, 2H), 2.92 (tt, *J* = 8.0, 2.2 Hz, 2H), 2.15 – 2.07 (m, 2H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 198.8, 159.2, 146.0, 136.8, 136.1, 132.8, 129.5, 129.4, 128.7, 128.4, 113.5, 55.3, 38.1, 37.8, 22.7; *m/z* (EI) (%): 278.2 (56), 236.1 (21), 201.1 (17), 77.3 (100); HRMS-ESI berechnet für C₁₉H₁₈O₂Na: 301.1199, gefunden: 301.1191 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 2948, 1671, 1451, 1230, 1014, 825, 698 cm⁻¹.

Phenyl(2-(thiophen-2-yl)cyclopent-2-en-1-yl)methanon (258) + Phenyl(2-(thiophen-2-yl)cyclopent-1-en-1-yl)methanon (258')

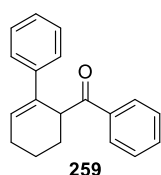


Nach der AAV14 wurden Alkinol **196** (64.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der

Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 25:1) wurden die Produkte **258** als blassgelbes Öl (31.8 mg, 0.13 mmol, 50%) und **258'** als gelbes Öl (14.0 mg, 0.06 mmol, 22%) erhalten. **258**: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 – 7.77 (m, 2H), 7.54 – 7.51 (m, 1H), 7.45 – 7.40 (m, 2H), 7.07 (dd, *J* = 5.0, 1.2 Hz, 1H), 6.90 – 6.89 (m, 1H), 6.87 (dd, *J* = 5.0, 3.5 Hz, 1H), 6.60 – 6.58 (dd, *J* = 4.1, 2.5 Hz, 1H), 4.80 – 4.74 (m, 1H), 2.92 – 2.82 (m, 1H), 2.68 – 2.53 (m, 2H), 2.16 – 2.08 (m, 1H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 193.2, 148.5, 146.9, 145.9, 138.7, 132.3, 129.2, 128.4, 126.9, 124.0, 123.1, 45.7, 34.3, 33.0; *m/z* (EI) (%): 254.9 (32), 253.9 (100), 252.9 (45), 149.0 (20), 105.0 (24), 77.1 (17); HRMS-ESI berechnet für C₁₆H₁₄OSNa: 277.0658, gefunden: 277.0660 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 2929, 1642, 1443, 1340, 1287, 820, 699 cm⁻¹. **258'**: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.90 – 7.88 (m, 2H), 7.54 –

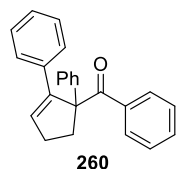
7.49 (m, 1H), 7.41 – 7.37 (dd, $J = 10.9, 4.7$ Hz, 2H), 7.13 (dd, $J = 5.0, 0.9$ Hz, 1H), 6.93 – 6.90 (m, 1H), 6.83 (dd, $J = 5.0, 3.7$ Hz, 1H), 3.05 – 3.00 (m, 2H), 2.91 – 2.87 (m, 2H), 2.16 – 2.10 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 198.6, 138.3, 137.4, 136.5, 136.4, 133.4, 129.4, 128.7, 127.24, 127.16, 126.3, 38.3, 38.2, 22.9$; m/z (EI) (%): 254.4 (42), 253.9 (100), 77.1 (17); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{OSNa}$: 277.0658, gefunden: 277.0660 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 2922, 1642, 1441, 1278, 820, 693\text{ cm}^{-1}$.

Phenyl(2,3,4,5-tetrahydro-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methanon (**259**)^[159]



Nach der **AAV14** wurden Alkinol **214** (53.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO_2 (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 20:1) wurde das Produkt **259** als farbloses Öl (34.9 mg, 0.13 mmol, 53%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.04 - 7.99$ (m, 2H), 7.58 – 7.54 (m, 1H), 7.49 – 7.45 (m, 2H), 7.29 – 7.26 (m, 2H), 7.22 – 7.19 (m, 2H), 7.16 – 7.12 (m, 1H), 6.40 – 6.38 (m, 1H), 4.74 – 4.71 (m, 1H), 2.40 – 2.34 (m, 1H), 2.31 – 2.22 (m, 1H), 2.16 – 2.08 (m, 1H), 2.05 – 1.99 (m, 1H), 1.74 – 1.64 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 201.2, 141.8, 136.2, 135.3, 133.1, 129.0, 128.8, 128.6, 128.5, 126.8, 125.5, 45.3, 27.5, 25.7, 18.8$; m/z (EI) (%): 263.0 (17), 262.0 (100), 260.9 (60), 105.0 (27), 77.1 (18); **HRMS-EI** berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$: 262.1352, gefunden: 262.1344 ($[\text{M}]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 2934, 1648, 1447, 1254, 755, 699\text{ cm}^{-1}$. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

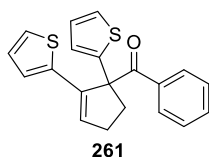
(1,2-Diphenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**260**)



Nach der **AAV14** wurden Alkinol **231** (81.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO_2 (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 40:1) wurde das Produkt **260** als weißer Feststoff (72.9 mg, 0.22 mmol, 90%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.83 - 7.79$ (m, 2H), 7.42 – 7.35 (m, 1H), 7.30 – 7.17 (m, 7H), 7.16 – 7.08 (m, 5H), 6.30 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 2.96 (ddd, $J = 13.1, 8.9, 7.1$ Hz, 1H), 2.78 – 2.69 (m, 1H), 2.65 – 2.59 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 202.4, 147.4, 143.5, 136.9, 136.6, 132.0, 131.5, 130.1, 128.7, 128.12, 128.07, 128.02, 127.9, 127.1, 126.8, 71.8$,

41.0, 31.3; **m/z** (**EI**) (%): 324.3 (34), 220.3 (44), 219.2 (100), 218.2 (22), 204.3 (20), 203.2 (17), 141.2 (20), 105.1 (44), 91.2 (21), 77.2 (24); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₄H₂₀ONa: 347.1406, gefunden: 347.1403 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3055, 2943, 1672, 1444, 1230, 980, 829, 763, 689 cm⁻¹.

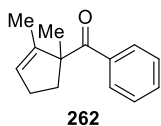
(1,2-Di(thiophen-2-yl)cyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (261)



Nach der **AAV14** wurden Alkinol **234** (70.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt.

Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 50:1) wurde das Produkt **261** als gelbes Öl (64.0 mg, 0.19 mmol, 76%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 (dt, J = 8.6, 1.5 Hz, 2H), 7.47 – 7.42 (m, 1H), 7.36 – 7.32 (m, 2H), 7.27 (dd, J = 5.1, 1.2 Hz, 1H), 7.06 (dd, J = 5.1, 1.1 Hz, 1H), 6.86 (dd, J = 5.1, 3.6 Hz, 1H), 6.82 (dd, J = 3.6, 1.2 Hz, 1H), 6.77 (dd, J = 5.1, 3.7 Hz, 1H), 6.67 (dd, J = 3.5, 0.5 Hz, 1H), 6.35 (t, J = 2.6 Hz, 1H), 2.97 (ddd, J = 14.4, 9.7, 6.7 Hz, 1H), 2.80 – 2.72 (m, 1H), 2.71 – 2.62 (m, 2H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 200.6, 146.0, 141.2, 138.8, 136.1, 132.4, 130.8, 129.9, 128.2, 127.3, 126.5, 126.02, 125.99, 125.4, 124.6, 68.7, 42.0, 31.2; **m/z** (**EI**) (%): 336.4 (14), 335.9 (34), 253.1 (46), 105.1 (100), 77.1 (41); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₀H₁₆OS₂Na: 359.0535, gefunden: 359.0534 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2988, 1656, 1384, 1261, 1178, 845, 721, 693 cm⁻¹.

(1,2-Dimethylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (262)^[160]

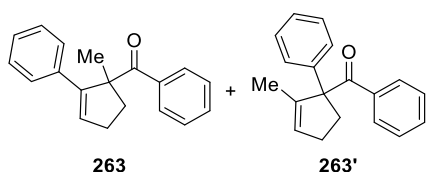


Nach der **AAV14** wurden Alkinol **240** (50.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach

der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 70:1) wurde das Produkt **262** als farbloses Öl (35.6 mg, 0.18 mmol, 71%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.96 – 7.92 (m, 2H), 7.47 (ddd, J = 6.7, 4.6, 1.3 Hz, 1H), 7.41 – 7.34 (m, 2H), 5.57 – 5.54 (m, 1H), 2.59 – 2.46 (m, 3H), 1.95 – 1.87 (m, 1H), 1.63 (dd, J = 3.6, 2.1 Hz, 3H), 1.33 (s, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 205.0, 145.4, 137.5, 131.9, 128.9, 128.3, 127.0,

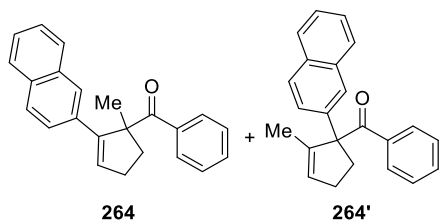
62.9, 37.3, 30.6, 23.0, 13.8; **m/z** (**EI**) (%): 105.2 (100), 77.3 (59), 51.3 (22); **IR** (KBr): ν = 2931, 1705, 1258, 701 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

(1-Methyl-2-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (263)^[161] + (2-Methyl-1-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (263')



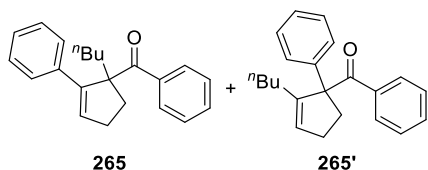
Nach der **AAV14** wurden Alkinol **229** (66.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO_2 (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 60:1) wurde die Produkte **263** (26.9 mg, 0.10 mmol, 41%) und **263'** (27.1 mg, 0.10 mmol, 41%) beide als farblose Öle erhalten. **263**: **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.97 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.41 – 7.39 (m, 1H), 7.35 – 7.27 (m, 4H), 7.22 – 7.18 (m, 2H), 7.16 – 7.13 (m, 1H), 6.38 – 6.35 (m, 1H), 2.78 – 2.69 (m, 1H), 2.68 – 2.57 (m, 2H), 2.02 – 1.96 (m, 1H), 1.55 (s, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ = 204.9, 148.5, 137.4, 135.1, 131.9, 129.2, 128.8, 128.6, 128.2, 127.4, 126.4, 62.0, 38.9, 31.0, 24.0; **m/z** (**EI**) (%): 263.3 (29), 262.3 (61), 245.3 (21), 234.3 (18), 158.3 (21), 157.3 (100), 156.2 (39), 129.2 (17), 105.2 (35), 77.3 (23); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONa}$: 285.1250, gefunden: 285.1243 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 2961, 2932, 1670, 1596, 1446, 1263, 1237, 1174, 977, 829, 758, 695 cm^{-1} . **263'**: **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.42 – 7.39 (m, 1H), 7.31 – 7.25 (m, 4H), 7.24 – 7.19 (m, 1H), 7.19 – 7.16 (m, 2H), 5.54 – 5.56 (m, 1H), 2.87 – 2.80 (m, 1H), 2.65 – 2.56 (m, 2H), 2.53 – 2.44 (m, 1H), 1.67 (dd, J = 3.6, 1.9 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ = 202.3, 144.0, 143.5, 135.7, 132.2, 130.5, 128.7, 128.1, 127.2, 126.9, 126.7, 70.6, 37.8, 31.3, 14.9; **m/z** (**EI**) (%): 263.9 (21), 263.1 (28), 222.1 (19), 185.1 (100), 157.1 (29), 105.1 (37), 77.1 (26); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONa}$: 285.1250, gefunden: 285.1243 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 2959, 1675, 1448, 1263, 1032, 819, 755, 690 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

(1-Methyl-2-(naphthalen-2-yl)cyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (264) + (2-Methyl-1-(naphthalen-2-yl)cyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (264')



Nach der **AAV14** wurden Alkinol **232** (78.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 60:1) wurde die Produkte **264** als farbloses Öl (29.1 mg, 0.09 mmol, 37%) und **264'** als weißer Feststoff (30.5 mg, 0.10 mmol, 39%) erhalten. **264**: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.01 – 7.97 (m, 2H), 7.75 – 7.66 (m, 3H), 7.64 (s, 1H), 7.60 (dd, *J* = 8.7, 1.8 Hz, 1H), 7.40 – 7.34 (m, 3H), 7.28 – 7.25 (m, 3H), 6.53 – 6.52 (m, 1H), 2.83 – 2.75 (m, 1H), 2.73 – 2.62 (m, 2H), 2.06 – 2.01 (m, 1H), 1.64 (s, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 205.1, 148.4, 137.4, 133.5, 132.6, 132.4, 131.9, 129.5, 129.2, 128.5, 128.23, 128.21, 127.5, 126.3, 126.1, 125.0, 124.8, 62.1, 39.1, 31.1, 23.9; *m/z* (EI) (%): 313.9 (21), 313.0 (30), 311.9 (97), 208.0 (31), 206.9 (100), 205.9 (31), 191.9 (27), 190.9 (21), 178.9 (28), 177.9 (23), 164.9 (29), 104.9 (23); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₃H₂₀ONa: 335.1406, gefunden: 335.1407 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2936, 1668, 1595, 1447, 1241, 1174, 976, 812, 703 cm⁻¹. **264'**: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.83 – 7.76 (m, 1H), 7.76 – 7.71 (m, 1H), 7.63 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.48 – 7.43 (m, 1H), 7.40 – 7.37 (m, 1H), 7.31 (dd, *J* = 8.6, 1.9 Hz, 1H), 7.27 – 7.23 (m, 1H), 5.61 – 5.59 (m, 1H), 2.98 – 2.85 (m, 1H), 2.75 – 2.64 (m, 1H), 2.58 – 2.49 (m, 1H), 1.69 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 202.3, 143.4, 141.6, 135.9, 133.4, 132.3, 130.5, 128.4, 128.2, 128.1, 127.7, 127.5, 126.3, 126.0, 125.6, 125.3, 70.8, 38.0, 31.3, 15.1; *m/z* (EI) (%): 313.0 (17), 311.9 (65), 207.9 (63), 206.9 (100), 191.9 (45), 190.9 (33), 178.9 (43), 177.9 (36), 164.9 (37), 105.0 (22), 77.0 (22); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₃H₂₀ONa: 335.1406, gefunden: 335.1407 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2924, 1673, 1593, 1446, 1235, 1176, 1023, 851, 816, 702 cm⁻¹.

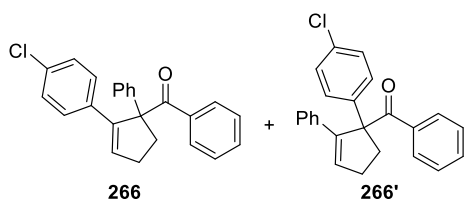
(1-Butyl-2-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (265) + (2-Butyl-1-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (265')



Nach der **AAV14** wurden Alkinol **230** (70.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE =

150:1 → 100:1) wurde die Produkte **265** (12.9 mg, 0.04 mmol, 17%) und **265'** (34.1 mg, 0.11 mmol, 45%) beide als farblose Öle erhalten. **265**: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.94 – 7.90 (m, 2H), 7.42 – 7.39 (m, 1H), 7.33 – 7.28 (m, 4H), 7.23 – 7.19 (m, 2H), 7.19 – 7.15 (m, 1H), 6.39 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 2.71 – 2.57 (m, 2H), 2.52 (ddd, *J* = 14.0, 9.9, 6.5 Hz, 1H), 2.12 (ddd, *J* = 13.8, 9.4, 4.3 Hz, 1H), 2.02 – 1.91 (m, 2H), 1.33 – 1.19 (m, 3H), 1.13 – 1.04 (m, 1H), 0.82 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 205.4, 146.0, 138.4, 135.6, 131.7, 131.3, 128.8, 128.6, 128.2, 127.4, 126.6, 65.9, 35.8, 35.1, 32.0, 26.0, 23.4, 14.3; *m/z* (EI) (%): 304.9 (17), 304.1 (25), 200.2 (19), 199.1 (100), 198.1 (21), 129.1 (17), 105.1 (33), 77.1 (21); **HRMS-EI** berechnet für C₂₂H₂₄O: 304.1822, gefunden: 304.1827 ([M]⁺); **IR** (KBr): ν = 2950, 2321, 1671, 1448, 1226, 875, 762, 699 cm⁻¹. **265'**: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.58 – 7.53 (m, 2H), 7.38 – 7.5 (m, 1H), 7.33 – 7.29 (m, 2H), 7.27 – 7.22 (m, 5H), 5.15 (tt, *J* = 7.1, 2.4 Hz, 1H), 2.71 (dt, *J* = 13.0, 7.0 Hz, 1H), 2.49 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.21 – 2.15 (m, 1H), 2.03 (ddd, *J* = 14.4, 7.2, 3.4 Hz, 2H), 1.73 – 1.57 (m, 2H), 1.31 (h, *J* = 7.3 Hz, 2H), 0.82 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 202.3, 143.7, 143.6, 137.4, 131.5, 130.2, 128.6, 128.4, 127.9, 127.7, 126.7, 68.5, 40.4, 32.0, 29.7, 22.7, 22.5, 14.0; *m/z* (EI) (%): 304.8 (19), 304.1 (29), 227.1 (38), 208.1 (17), 199.1 (100), 198.1 (21), 107.1 (34), 77.1 (19); **HRMS-EI** berechnet für C₂₂H₂₄O: 304.1822, gefunden: 304.1827 ([M]⁺); **IR** (KBr): ν = 2950, 1678, 1440, 1252, 1198, 1038, 901, 889, 768, 692 cm⁻¹.

(2-(4-Chlorophenyl)-1-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (266) + (1-(4-chlorophenyl)-2-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (266')

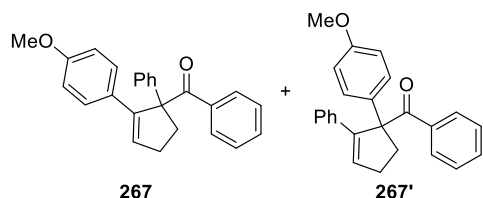


Nach der **AAV14** wurden Alkinol **238** (90.2 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C

gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 50:1) wurde die Produkte **266** als weißer Feststoff (41.5 mg, 0.12 mmol, 46%) und **266'** als farbloses Öl (33.5 mg, 0.09 mmol, 37%) erhalten. **266**: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 – 7.78 (m, 2H), 7.45 – 7.39 (m, 1H), 7.31 – 7.27 (m, 2H), 7.27 – 7.17 (m, 5H), 7.09 – 7.06 (m, 2H), 7.03 – 7.00 (m, 2H), 6.22 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 2.93 (ddd, *J* = 13.7, 9.2, 6.6 Hz, 1H), 2.86 – 2.79 (m, 1H), 2.72 – 2.65 (m, 1H), 2.65 – 2.58 (m, 1H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 202.3, 146.7, 143.4, 136.1, 135.7, 132.8, 132.3, 131.8, 130.2, 129.6, 128.4, 128.23, 128.16, 127.9, 127.0, 71.7, 40.5, 31.5; *m/z* (EI) (%): 253.4 (58), 125.2 (20), 115.2 (19), 105.2 (100), 91.2 (31), 77.3 (73); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₄H₁₉OCINa: 381.1017, gefunden: 381.1016

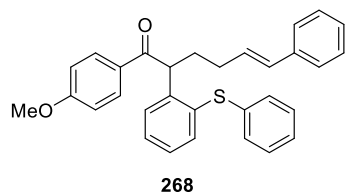
([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 1675, 1594, 1489, 1445, 1232, 1180, 1092, 1013, 908, 827, 699 cm⁻¹. **266'**: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.82 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 2H), 7.42 – 7.38 (m, 1H), 7.31 – 7.27 (m, 2H), 7.25 – 7.22 (m, 2H), 7.20 – 7.12 (m, 7H), 6.41 (t, J = 2.4 Hz, 1H), 2.99 (ddd, J = 16.7, 10.9, 8.1 Hz, 1H), 2.65 – 2.58 (m, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 202.0, 146.7, 141.8, 136.6, 136.3, 132.6, 132.1, 132.0, 130.3, 130.0, 128.2, 128.13, 128.09, 127.9, 127.4, 71.2, 41.4, 31.2; m/z (**EI**) (%): 253.4 (25), 125.2 (23), 115.2 (17), 105.2 (100), 91.2 (24), 77.2 (64); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₄H₁₉OCINa: 381.1017, gefunden: 381.1016 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 1664, 1478, 1251, 1178, 1021, 899, 815, 750, 695 cm⁻¹.

(2-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (267) + (1-(4-methoxyphenyl)-2-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (267')



Nach der **AAV14** wurden Alkinol **237** (89.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 50:1 → 15:1) wurde die Produkte **267/267'** als nicht separierbare Mischung aus Regioisomeren als farbloses Öl (81.4 mg, 0.23 mmol, 92%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 – 7.82 (m, 2H), 7.42 – 7.37 (m, 1H), 7.30 – 7.20 (m, 4H), 7.18 – 7.09 (m, 5H), 6.82 – 6.78 (m, 2H), 6.70 – 6.64 (m, 2H), 6.31 (t, J = 2.6 Hz, 1H), 6.27 (t, J = 2.6 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.00 – 2.91 (m, 1H), 2.73 – 2.66 (m, 1H), 2.66 – 2.58 (m, 2H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 202.7, 202.6, 158.7, 158.2, 147.5, 146.6, 143.5, 137.0, 136.9, 136.7, 135.4, 132.0, 131.9, 131.22, 131.21, 130.1, 130.0, 129.8, 129.3, 129.2, 128.8, 128.07, 128.05, 128.04, 127.96, 127.9, 127.0, 126.7, 113.4, 113.3, 71.7, 71.0, 55.3, 55.2, 41.2, 41.1, 32.2, 31.2; m/z (**EI**) (%): 249.9 (19), 248.9 (100), 104.9 (42), 77.0 (43); **HRMS-EI** berechnet für C₂₅H₂₂O₂: 354.1614, gefunden: 354.1617 ([M]⁺); **IR** (KBr): ν = 1674, 1600, 1508, 1448, 1246, 1177, 1028, 826, 756, 698 cm⁻¹.

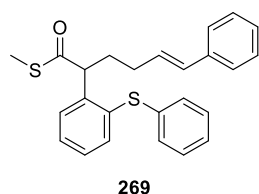
(E)-1-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-2-(2-(phenylthio)phenyl)hex-5-en-1-on (268)



Nach der **AAV14** wurden Alkinol **199** (70.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 20:1) wurde das Produkt **268** als farbloses Öl

(82.5 mg, 0.18 mmol, 71%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.97 – 7.87 (m, 2H), 7.42 (dd, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 1H), 7.34 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 7.30 – 7.14 (m, 12H), 6.79 – 6.69 (m, 2H), 6.27 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.18 – 6.06 (m, 1H), 5.35 (dd, *J* = 8.7, 5.3 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.37 (dtd, *J* = 13.9, 8.7, 5.4 Hz, 1H), 2.30 – 2.21 (m, 1H), 2.13 – 2.03 (m, 1H), 1.74 (dddd, *J* = 12.2, 8.8, 6.8, 5.3 Hz, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 198.6, 163.4, 142.4, 137.9, 136.6, 135.0, 133.1, 131.1, 130.7, 130.2, 130.0, 129.8, 129.4, 129.0, 128.6, 128.5, 127.9, 126.9, 126.7, 126.1, 113.7, 55.5, 48.9, 33.8, 31.5; ***m/z* (EI) (%)**: 387.9 (19), 387.1 (21), 355.9 (21), 355.1 (17), 279.9 (38), 279.1 (17), 185.1 (23), 135.1 (100), 118.1 (17), 107.1 (23), 103.9 (21), 77.1 (24); **HRMS-ESI** berechnet für C₃₁H₂₈O₂SNa: 487.1702, gefunden: 487.1701 ([M+Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2951, 1689, 1441, , 1389, 1288, 1256, 1178, 1089, 1024, 990, 868, 689 cm⁻¹.

S-Methyl (*E*)-6-phenyl-2-(2-(phenylthio)phenyl)hex-5-enethioat (**269**)

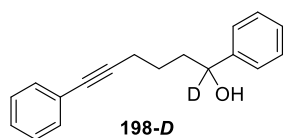


Nach der **AAV14** wurden Alkinol **210** (55.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt.

Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 25:1) wurde das Produkt **269** als farbloses Öl (53.6 mg, 0.13 mmol, 53%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.45 (ddd, *J* = 18.3, 7.8, 1.3 Hz, 2H), 7.34 (td, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 7.30 – 7.22 (m, 7H), 7.22 – 7.15 (m, 4H), 6.32 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.08 (dt, *J* = 15.8, 6.9 Hz, 1H), 4.71 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 2.39 – 2.28 (m, 1H), 2.22 (s, 3H), 2.20 – 2.05 (m, 2H), 1.87 (ddt, *J* = 13.4, 8.8, 6.6 Hz, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 200.7, 140.8, 137.8, 136.9, 135.0, 134.5, 130.9, 129.7, 129.5, 129.3, 128.9, 128.6, 128.55, 128.54, 128.3, 127.1, 126.6, 126.2, 55.7, 33.3, 31.0, 12.0; ***m/z* (EI) (%)**: 404.9 (21), 404.1 (18), 403.9 (17), 389.1 (23), 388.1 (25), 273.1 (21), 272.1 (24), 219.1 (42), 185.9 (37), 185.1 (100), 184.9 (25), 184.1 (18), 131.9 (17), 103.1 (25), 77.1 (36); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₅H₂₄OS₂Na: 427.1161, gefunden: 427.1163 ([M+Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2930, 1705, 1432, , 1328, 1208, 1165, 1032, 992, 837, 702 cm⁻¹.

8.8.4 Mechanistische Untersuchungen

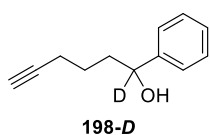
1,6-Diphenylhex-5-in-1-*D*-1-ol (**190-D**)



Nach der **AAV4** wurden der Alkohol **198-D** (182 mg, 1.0 mmol, 1.0 Äquiv.), Iodobenzol (**89**) (0.29 mL, 2.6 mmol, 2.5 Äquiv.), CuI (4 mg, 0.02 mmol, 2 Mol-%) und Pd(PPh₃)₄ (12 mg, 0.01 mmol, 1 Mol-%) in NEt₃ (3 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (Heptan/EE = 10:1) das

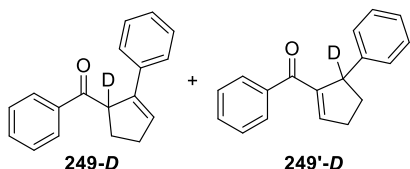
Produkt **198-D** als rotes Öl (228 mg, 0.9 mmol, 87%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.35 – 7.24 (m, 6H), 7.24 – 7.17 (m, 4H), 2.37 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 1.94 – 1.79 (m, 2H), 1.77 (s, 1H), 1.73 – 1.61 (m, 1H), 1.60 – 1.50 (m, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): = 144.7, 131.7, 128.7, 128.3, 127.8, 127.7, 126.0, 124.1, 89.9, 81.2, 73.9 (t), 38.2, 25.1, 19.4; ***m/z* (EI)** (%): 222.9 (22), 166.9 (24), 133.0 (99), 131.0 (100), 130.0 (23), 129.0 (19), 128.0 (78), 115.0 (45), 108.0 (19), 105.0 (19), 80.1 (32); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₈H₁₇DONa: 274.1313, gefunden: 274.1313 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3368, 2931, 1490, 1443, 1073, 940, 752, 694 cm⁻¹.

1-Phenylhex-5-in-1-D-1-ol (**198-D**)



Das Keton **273** (239 mg, 1.4 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in MeOH (3 mL) gelöst und NaBD₄ (87 mg, 2.1 mmol, 1.5 Äquiv.) bei 0 °C in einer Portion zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 40 min bei 0 °C und für 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einer H₂O/DCM-Mischung aufgenommen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt **198-D** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Heptan/EE = 10:1) als farbloses Öl (182 mg, 1.0 mmol, 75%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.36 – 7.34 (m, 4H), 7.32 – 7.27 (m, 1H), 2.25 – 2.20 (m, 2H), 1.94 (t, J = 2.7 Hz, 1H), 1.93 – 1.80 (m, 3H), 1.70 – 1.64 (m, 1H), 1.60 – 1.51 (m, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 144.7, 128.7, 127.8, 126.0, 84.3, 68.7, 38.0, 24.8, 18.4; ***m/z* (EI)** (%): 173.9 (19), 157.9 (59), 146.9 (26), 145.7 (17), 132.7 (43), 129.9 (61), 128.8 (60), 117.9 (20), 107.8 (100), 104.8 (48), 92.0 (19), 90.9 (34), 79.9 (95), 78.1 (31), 77.0 (29); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₂H₁₃DONa: 198.1000, gefunden: 198.1000 ([M + Na]⁺). **IR** (KBr): ν = 3372, 2930, 2332, 1505, 1341, 1320, 1011, 915, 860, 781 cm⁻¹.

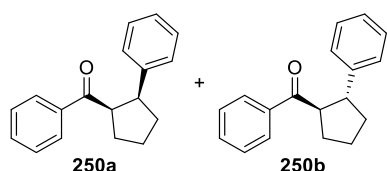
Phenyl(2-phenylcyclopent-2-en-1-yl-1-D)methanon (**149-D**) + Phenyl(5-phenylcyclopent-1-en-1-yl-5-D)methanon (**149'-D**)



In Anlehnung an die **AAV14** wurden Alkinol **190-D** (62.8 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Heptan/EE = 200:1 → 100:1) wurde das Produkt **249-D/249-D'** als weißer Feststoff (51.7 mg, 0.21 mmol, 83%) als nicht separierbare 3.6:1 Mischung aus Regioisomeren erhalten. **149-D**: **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 – 7.91 (m, 2H), 7.52 (ddd, J = 8.7, 2.5, 1.2 Hz, 1H), 7.43 (td, J = 6.9, 3.4 Hz, 2H), 7.27 – 7.02 (m, 5H), 6.39 (t, J = 2.5 Hz, 1H), 2.68 – 2.40 (m, 3H), 2.22 – 1.99 (m, 1H);

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 201.3, 141.8, 136.7, 135.7, 133.2, 130.3, 128.9, 128.8, 128.5, 127.2, 125.9, 55.3 (t), 32.6, 30.1; ***m/z* (EI) (%)**: 249.1 (34), 143.1 (23), 129.2 (21), 105.1 (100), 77.1 (23); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₈H₁₅DONa: 272.1156, gefunden: 272.1156 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 1643, 1597, 1343, 1252, 1005, 902, 751, 695 cm⁻¹. **149-D'**: **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 – 7.64 (m, 2H), 7.43 (td, *J* = 6.9, 3.4 Hz, 1H), 7.34 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.25 – 7.05 (m, 5H), 6.58 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 2.83 – 2.67 (m, 1H), 2.67 – 2.40 (m, 2H), 1.99 – 1.81 (m, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 193.4, 147.2, 145.0, 138.9, 132.2, 129.1, 128.6, 128.3, 127.3, 126.4, 44.8 (t), 33.8, 33.4; ***m/z* (EI) (%)**: 249.1 (34), 143.1 (23), 129.2 (21), 105.1 (100), 77.1 (23); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₈H₁₅DONa: 272.1156, gefunden: 272.1156 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 1643, 1597, 1343, 1252, 1005, 902, 751, 695 cm⁻¹.

Phenyl(2-phenylcyclopentyl)methanon (**250**)^[162]

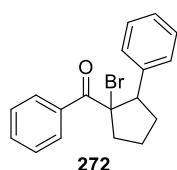


Der Alkohol **190** (250 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv.), Benzaldehyd (531 mg, 5.00 mmol, 5.0 Äquiv.), Ca(NTf₂)₂ (60.0 mg, 0.10 mmol, 10 Mol-%) und Bu₄NPF₆ (19.4 mg, 0.05 mmol, 5 Mol-%) wurden in DCE (10 mL) gelöst und für 3 min

bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NaHCO₃-Lösung gequencht, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Heptan/EE = 200:1) gereinigt und Produkt **250a/250b** als nicht separierbare 4.6:1 Mischung von Diastereomeren als blassgelbes Öl (195 mg, 0.78 mmol, 78%) erhalten. **250a**: **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.59 – 7.50 (m, 2H), 7.35 – 7.26 (m, 1H), 7.23 – 7.15 (m, 2H), 6.99 – 6.86 (m, 5H), 4.09 (dt, *J* = 8.9, 7.3 Hz, 1H), 3.50 (dd, *J* = 16.5, 8.5 Hz, 1H), 2.34 – 1.64 (m, 6H). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 202.6, 142.1, 138.3, 132.3, 128.3, 128.2, 128.1, 127.9, 126.2, 51.7, 50.2, 33.2, 29.0, 24.9; ***m/z* (EI) (%)**: 252.0 (19), 251.0 (85), 250.0 (100), 145.0 (19), 133.0 (63), 118.0 (20), 105.0 (59), 89.0 (23), 77.1 (34); **IR** (KBr): ν = 2944, 2337, 1881, 1674, 1451, 1217, 1009, 906, 703 cm⁻¹. **250b**: **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (dt, *J* = 8.5, 1.6 Hz, 2H), 7.44 – 7.39 (m, 1H), 7.34 – 7.27 (m, 2H), 7.23 – 7.15 (m, 4H), 7.10 – 7.05 (m, 1H), 3.79 – 3.71 (m, 1H), 3.61 – 3.47 (m, 1H), 2.32 – 1.65 (m, 6H). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 202.4, 144.9, 137.1, 132.9, 128.60, 128.56, 127.5, 126.3, 54.9, 48.5, 35.4, 32.1, 26.0; ***m/z* (EI) (%)**: 252.0 (19), 251.0 (85), 250.0 (100), 145.0 (19), 133.0 (63), 118.0 (20), 105.0 (59), 89.0 (23), 77.1 (34); **IR** (KBr):

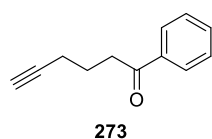
$\nu = 2944, 2337, 1881, 1674, 1451, 1217, 1009, 906, 703 \text{ cm}^{-1}$. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

(1-Bromo-2-phenylcyclopentyl)(phenyl)methanon (272)



Keton **250** (110 mg, 0.44 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in CCl_4 (0.4 mL) vorgelegt und Brom (70 mg, 0.44 mmol, 1.0 Äquiv.) gelöst in CCl_4 (0.4 mL) langsam zugegeben. Nach 2 h bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Heptan/EE = 100:1) gereinigt und das Produkt **272** als orangenes Öl (118 mg, 0.36 mmol, 82%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.99 - 7.93$ (m, 2H), $7.45 - 7.41$ (m, 1H), $7.33 - 7.29$ (m, 2H), $7.04 - 6.96$ (m, 3H), $6.91 - 6.79$ (m, 2H), $4.21 - 4.11$ (m, 1H), 3.01 (ddd, $J = 15.4, 10.4, 9.3 \text{ Hz}$, 1H), $2.92 - 2.81$ (m, 1H), $2.61 - 2.50$ (m, 1H), $2.35 - 2.27$ (m, 1H), $2.16 - 2.03$ (m, 2H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 194.7, 141.8, 136.1, 132.5, 130.3, 128.33, 128.25, 127.9, 126.9, 76.9, 57.9, 40.8, 33.9, 21.8$; **m/z (EI) (%)**: 114.9 (32), 104.9 (100), 77.0 (76), 51.1 (18); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrONa}$: 351.0355, gefunden: 351.0355 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 2958, 1669, 1448, 1256, 1031, 889, 754, 693 \text{ cm}^{-1}$.

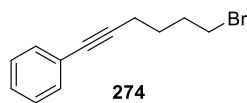
1-Phenylhex-5-in-1-on (273)^[61]



Nach der **AAV6** wurde der Alkohol **198** (804 mg, 4.6 mmol, 1.0 Äquiv.) mit MnO_2 (4010 mg, 46.0 mmol, 10.0 Äquiv.) in DCM (20 mL) umgesetzt und das korrespondierende Keton **273** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1) als gelbe Flüssigkeit (651 mg, 3.8 mmol, 82%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.03 - 7.94$ (m, 2H), 7.56 (ddd, $J = 6.7, 2.5, 1.2 \text{ Hz}$, 1H), $7.49 - 7.45$ (m, 2H), 3.13 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H), 2.34 (td, $J = 6.8, 2.6 \text{ Hz}$, 2H), $2.05 - 1.92$ (m, 3H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 199.7, 137.1, 133.2, 128.7, 128.2, 83.9, 69.3, 37.2, 22.9, 18.1$; **m/z (EI) (%)**: 172.9 (17), 171.9 (20), 120.0 (34), 105.0 (100), 77.1 (57), 51.1 (26); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}$: 173.0961, gefunden: 173.0957 ($[\text{M} + \text{H}]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 3285, 2921, 2337, 1676, 1226, 980, 750 \text{ cm}^{-1}$. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

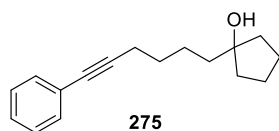
8.8.5 Anwendung zur Synthese von Bicyclen

(6-Bromohex-1-in-1-yl)-benzol (**274**)^[163]



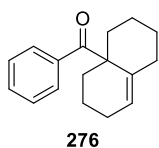
Im Schlenkkolben wurde unter einer Argonatmosphäre PPh₃ (3.56 g, 13.6 mmol, 1.18 Äquiv.) portionsweise über 15 min bei 0 °C zu einer Lösung von Alkohol **189** (2.00 g, 11.5 mmol, 1.0 Äquiv.) und CBr₄ (5.02 g, 15.2 mmol, 1.3 Äquiv.) in trockenem DCM (23 mL) gegeben. Die Reaktion wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, ges. NaHCO₃-Lösung (45 mL) zugegeben und die Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und das Produkt **274** nach Säulenchromatographie (100% Pentan) als orangenes Öl (2.40 g, 10.1 mmol, 88%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 – 7.34 (m, 2H), 7.30 – 7.22 (m, 3H), 3.46 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.45 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.10 – 1.98 (m, 2H), 1.79 – 1.71 (m, 2H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 131.7, 128.4, 127.8, 123.9, 89.4, 81.4, 33.5, 31.9, 27.3, 18.8; *m/z* (EI) (%): 238.0 (61), 236.0 (65), 157.1 (70), 142.1 (20), 129.1 (71), 128.1 (54), 117.1 (38), 115.1 (100), 91.1 (52); IR (KBr): ν = 2936, 2114, 1489, 1438, 1246, 754, 691 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-(6-Phenylhex-5-in-1-yl)cyclopentan-1-ol (**275**)^[33d]



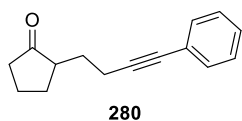
Unter einer Argonatmosphäre wurde zu Magnesiumspänen (129 mg, 5.3 mmol, 1.3 Äquiv.) in trockenem THF (3 mL) das Bromoalkan **274** (949 mg, 4.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (5 mL) zugegeben und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Cyclopentanon (0.7 mL, 8.0 mmol, 2.0 Äquiv.) wurde die Reaktionsmischung für 2 h refluxiert. Die Reaktion wurde durch die langsame Zugabe von Eis und verd. HCl (1M) gequencht, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1 → 30:1) gereinigt. Das Produkt **275** wurde als blassgelbe Flüssigkeit (116 mg, 0.5 mmol, 12%) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.39 – 7.35 (m, 2H), 7.28 – 7.23 (m, 3H), 2.42 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.85 – 1.72 (m, 2H), 1.68 – 1.52 (m, 12H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 131.7, 128.3, 127.6, 124.2, 90.3, 82.7, 80.9, 41.1, 39.9, 29.4, 24.2, 24.0, 19.5; *m/z* (EI) (%): 157.1 (34), 129.1 (54), 128.1 (50), 117.1 (28), 115.1 (100), 91.1 (43); IR (KBr): ν = 2927, 2335, 1454, 1248, 1036, 901, 745 cm⁻¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

(1,3,4,5,6,7-Hexahydronaphthalen-4a(2H)-yl)(phenyl)methanon (276)



Nach der **AAV14** wurden Alkinol **275** (60.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 30 min bei 80°C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 40:1) wurde das Produkt **276** als farbloses Öl (43.4 mg, 0.18 mmol, 72%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.99 – 7.95 (m, 2H), 7.48 – 7.44 (m, 1H), 7.38 – 7.33 (m, 2H), 5.67 (ddd, *J* = 4.8, 3.2, 1.4 Hz, 1H), 2.51 – 2.37 (m, 1H), 2.25 – 2.06 (m, 3H), 1.80 – 1.71 (m, 1H), 1.71 – 1.61 (m, 3H), 1.62 – 1.54 (m, 1H), 1.53 – 1.42 (m, 2H), 1.35 – 1.24 (m, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 205.7, 142.0, 138.2, 131.8, 128.6, 128.1, 121.8, 54.4, 38.2, 35.8, 35.1, 29.0, 25.5, 23.8, 19.6; ***m/z* (EI) (%)**: 135.0 (42), 134.0 (25), 105.0 (100), 77.1 (36); **HRMS-EI** berechnet für C₁₇H₂₀O: 240.1509, gefunden: 240.1507 ([M]⁺); **IR** (KBr): ν = 2930, 1665, 1441, 1230, 996, 931, 700 cm⁻¹.

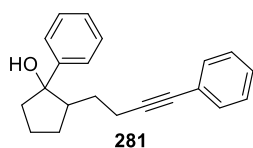
2-(4-Phenylbut-3-in-1-yl)cyclopentan-1-on (280)^[164]



Cyclopentanon (**277**) (1.3 mL, 15.0 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde mit *N,N*-Dimethylhydrazin (3.5 mL, 45.0 mmol, 3.0 Äquiv.) für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung gequencht und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde unter einer Argonatmosphäre in trockenem THF (15 mL) gelöst und bei -78 °C mit *n*-BuLi (10.3 mL, 16.5 mmol, 1.1 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei -78 °C gerührt, 4-Bromo-1-butin (2.0 mL, 22.5 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben und die Lösung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung gequencht und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Et₂O (25 mL) gelöst und für 4 h bei Raumtemperatur mit einer wässrigen ges. Oxalsäurelösung (25 mL) gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit H₂O verdünnt und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde über eine kurze Kieselgelschicht filtriert und mit einer Pentan/EE-Mischung (30:1) eluiert. Der farblose Rückstand (505 mg, 3.7 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde nach der **AAV4** wurden mit Iodbenzol (**89**) (0.8 mL, 7.4 mmol, 2.0 Äquiv.), CuI (14 mg, 0.07 mmol, 2 Mol-%) und

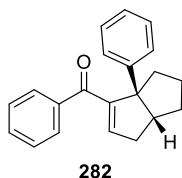
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (43 mg, 0.04 mmol, 1 Mol-%) in NEt_3 (11 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 30:1) das Produkt **280** als gelbes Öl (507 mg, 2.4 mmol, 16% über vier Stufen) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.41 – 7.31 (m, 2H), 7.30 – 7.22 (m, 3H), 2.60 – 2.41 (m, 2H), 2.38 – 2.21 (m, 3H), 2.18 – 1.96 (m, 3H), 1.88 – 1.71 (m, 1H), 1.64 – 1.44 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 221.0, 131.7, 128.3, 127.8, 123.9, 89.4, 81.4, 48.4, 38.2, 29.6, 28.9, 20.9, 17.8; m/z (EI) (%): 212.0 (89), 169.9 (18), 129.0 (22), 127.9 (100), 114.9 (52), 84.0 (28); IR (KBr): ν = 2932, 2334, 1731, 1449, 1152, 753 cm^{-1} .
¹. Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

1-Phenyl-2-(4-phenylbut-3-in-1-yl)cyclopentan-1-ol (281)



In Anlehnung an die **AAV13** wurde das Keton **280** (507 mg, 2.4 mmol, 1.0 Äquiv.) mit PhMgBr (4.5 mL, 7.2 mmol, 3.0 Äquiv., 1.6M in CPME) in THF (7 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1) wurde das Produkt **281** als blassgelbes Öl (474 mg, 1.6 mmol, 68%) als 2.6:1 Mischung aus Diastereomeren erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.49 (dt, J = 8.4, 1.8 Hz, 2H), 7.39 – 7.29 (m, 3H+H'), 7.29 – 7.19 (m, 4H+H'), 6.91 (ddd, J = 7.6, 2.1, 1.0 Hz, 1H'), 6.86 – 6.79 (m, 2H'), 2.40 – 2.21 (m, 3H+H'), 2.19 – 2.05 (m, 1H+H'), 2.04 – 1.78 (m, 3H+H'), 1.73 – 1.49 (m, 4H+H'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 155.7, 145.9, 131.6, 129.8, 128.33, 128.32, 127.7, 126.7, 125.22, 125.16, 124.1, 120.9, 115.4, 90.3, 84.3, 80.9, 50.0, 44.0, 42.0, 29.6, 27.7, 24.0, 21.8, 18.6 (peaks not assignable); m/z (EI) (%): 290.0 (28), 273.0 (26), 271.9 (21), 260.9 (26), 249.0 (30), 247.9 (100), 246.9 (20), 156.9 (29), 145.0 (17), 143.9 (89), 132.9 (17), 130.0 (19), 129.0 (29), 127.9 (22), 115.0 (52), 105.0 (66), 77.0 (20); HRMS-EI berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}$: 290.1665, gefunden: 290.1664 ($[\text{M}]^+$); IR (KBr): ν = 3439, 2938, 2324, 2095, 1595, 1470, 1349, 1231, 1012, 695 cm^{-1} .

Phenyl(6a-phenyl-3,3a,4,5,6,6a-hexahydropentalen-1-yl)methanon (282)

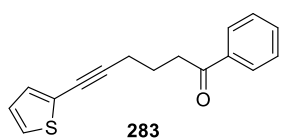


Nach der **AAV14** wurden Alkinol **281** (72.5 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO_2 (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 60:1) wurde das Produkt **282** als farbloses Öl (46.3 mg, 0.16 mmol, 64%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.64 – 7.62 (m, 2H), 7.50 – 7.46 (m, 1H), 7.41 – 7.37 (m, 2H), 7.33 (dd, J = 8.3, 1.0 Hz, 2H), 7.29 – 7.27 (m, 2H), 7.16 – 7.13 (m, 1H), 6.55 (t, J = 2.6 Hz, 1H), 3.05 (ddd, J = 19.6, 8.8, 2.4 Hz, 1H), 2.78 – 2.72 (m, 1H), 2.51 – 2.45 (m, 1H), 2.44 – 2.34 (m,

2H), 2.04 (dtd, $J = 12.5, 8.6, 6.5$ Hz, 1H), 1.87 – 1.79 (m, 1H), 1.75 – 1.66 (m, 1H), 1.50 (td, $J = 11.4, 5.5$ Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 194.0, 147.99, 147.95, 146.7, 140.2, 131.7, 129.0, 128.3, 128.2, 126.2, 125.8, 66.4, 52.5, 40.9, 37.1, 36.5, 26.8$; m/z (EI) (%): 289.0 (22), 288.0 (100), 287.0 (22), 105.0 (45); **HRMS-EI** berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}$: 288.1509, gefunden: 288.1504 ($[\text{M}]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 3050, 2940, 2867, 1642, 1444, 1340, 1287, 1243, 702\text{ cm}^{-1}$.

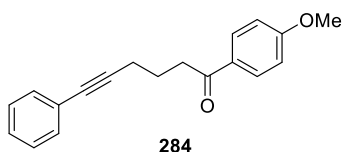
8.8.6 Darstellung von Diinolen

1-Phenyl-6-(thiophen-2-yl)hex-5-in-1-on (283)



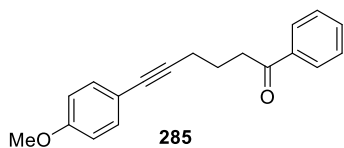
Nach der **AAV6** wurde der Alkohol **196** (0.80 g, 3.1 mmol, 1.0 Äquiv.) mit MnO_2 (2.72 g, 31.0 mmol, 10.0 Äquiv.) in DCM (15 mL) umgesetzt und das korrespondierende Keton **283** nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1) als gelber Feststoff (0.56 g, 2.2 mmol, 71%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.07 - 7.87$ (m, 2H), 7.61 – 7.52 (m, 1H), 7.50 – 7.44 (m, 2H), 7.22 – 7.14 (m, 1H), 7.11 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.94 (dd, $J = 5.2, 3.6$ Hz, 1H), 3.17 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.58 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.06 (p, $J = 7.0$ Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 199.8, 137.1, 133.2, 131.3, 128.8, 128.2, 126.9, 126.2, 124.0, 93.5, 74.8, 37.4, 23.1, 19.4$; m/z (EI) (%): 226.1 (61), 134.1 (100), 105.1 (37); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{OSNa}$: 277.0658, gefunden: 277.0648 ($[\text{M} + \text{H}]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 2933, 1680, 1593, 1431, 1348, 1221, 984, 838, 699\text{ cm}^{-1}$.

1-(4-Methoxyphenyl)-6-phenylhex-5-in-1-on (284)



In Anlehnung an die **AAV6** wurde der Alkohol **191** (1.15 g, 4.1 mmol, 1.0 Äquiv.) mit MnO_2 (5.40 g, 62.0 mmol, 15.0 Äquiv.) in DCM (46 mL) umgesetzt und das korrespondierende Keton **284** nach der Aufarbeitung als gelbes Öl (1.03 g, 3.7 mmol, 90% Rohausbeute) erhalten. Das Keton wurde von SEBASTIAN SCHRÖDER ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe verwendet.

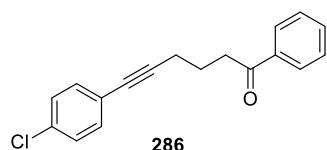
6-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylhex-5-in-1-on (285)



Nach der **AAV4** wurden das Keton **273** (319 mg, 1.85 mmol, 1.0 Äquiv.), 4-Iodoanisol (866 mg, 3.70 mmol, 2.0 Äquiv.), CuI (8 mg, 0.04 mmol, 2 Mol-%) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (23 mg, 0.02 mmol, 1 Mol-%) in NEt_3 (4 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 40:1) das Produkt **285** als weißer Feststoff (455 mg, 1.63 mmol, 88%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,

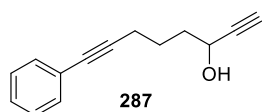
CDCl_3): δ = 8.00 (dd, J = 8.3, 1.0 Hz, 2H), 7.58 – 7.54 (m, 1H), 7.48 – 7.44 (m, 2H), 7.36 – 7.29 (m, 2H), 6.97 – 6.72 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.18 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.54 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.05 (p, J = 7.0 Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 199.9, 159.2, 137.1, 133.2, 133.0, 128.7, 128.2, 116.0, 114.0, 87.8, 81.3, 55.4, 37.5, 23.4, 19.1; m/z (EI) (%): 278.0 (31), 250.0 (64), 158.0 (100), 144.9 (18), 105.0 (22), 77.0 (25); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Na}$: 301.1199, gefunden: 301.1199 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 2933, 1676, 1597, 1499, 1236, 1103, 1023, 823, 751, 687 cm^{-1} .

6-(4-Chlorophenyl)-1-phenylhex-5-in-1-on (286)



Nach der **AAV4** wurden das Keton **273** (319 mg, 1.85 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Chloro-4-iodobenzol (882 mg, 3.70 mmol, 2.0 Äquiv.), CuI (8 mg, 0.04 mmol, 2 Mol-%) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (23 mg, 0.02 mmol, 1 Mol-%) in NEt_3 (4 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 40:1) das Produkt **286** als gelber Feststoff (471 mg, 1.67 mmol, 90%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.99 (dd, J = 8.1, 1.3 Hz, 2H), 7.60 – 7.53 (m, 1H), 7.49 – 7.45 (m, 2H), 7.32 – 7.28 (m, 2H), 7.28 – 7.21 (m, 2H), 3.17 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.55 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 2.06 (p, J = 7.0 Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 199.7, 137.0, 133.7, 133.2, 132.9, 128.8, 128.7, 128.2, 122.4, 90.6, 80.5, 37.4, 23.1, 19.1; m/z (EI) (%): 284.0 (35), 283.1 (31), 282.0 (100), 253.9 (43), 161.9 (44), 138.9 (18), 120.0 (26), 105.0 (93), 77.1 (36); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{OCINa}$: 305.0704, gefunden: 305.0703 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 3060, 2918, 2233, 1678, 1592, 1465, 1592, 1465, 1364, 1200, 1082, 977, 828, 742 cm^{-1} .

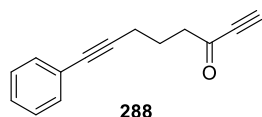
8-Phenylocta-1,7-diin-3-ol (287)^[165]



Nach der **AAV10** wurde der Alkohol **189** (1.05 g, 6.0 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Oxalylchlorid (0.6 mL, 7.2 mmol, 1.2 Äquiv.), DMSO (1.0 mL, 14.4 mmol, 2.4 Äquiv.) und NEt_3 (4.2 mL, 30.0 mmol, 5.0 Äquiv.) in DCM (18 mL) umgesetzt und nach der Aufarbeitung der korrespondierende Aldehyd erhalten. Dieser wurde nach der **AAV11b** mit Ethynylmagnesiumbromid (24.0 mL, 12.0 mmol, 2.0 Äquiv., 0.5M in THF) in THF (18 mL) umgesetzt und nach Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Heptan/EE = 20:1 $\rightarrow$ 10:1) das Produkt **287** als orangene Flüssigkeit (0.78 g, 3.9 mmol, 66% über zwei Stufen) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.40 – 7.34 (m, 2H), 7.30 – 7.21 (m, 3H), 4.48 – 4.41 (m, 1H), 2.50 – 2.44 (m, 3H), 1.96 – 1.72 (m, 5H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 131.7, 128.3, 127.8, 124.0, 89.6, 84.8, 81.3, 73.4, 62.1, 36.9, 24.4, 19.2; m/z (EI) (%): 198.3 (29), 181.2 (36), 173.1 (69), 172.7 (17), 143.1 (22), 127.7

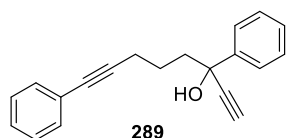
(47), 115.9 (17), 115.1 (74), 105.1 (18), 103.9 (21), 77.1 (24); **IR** (KBr): ν = 3292, 2927, 1444, 1306, 1031, 751, 683 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

8-Phenylocta-1,7-diin-3-on (**288**)^[165]



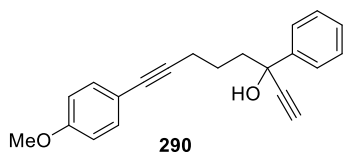
Der Alkohol **287** (0.78 g, 3.9 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in Aceton (6 mL) vorgelegt und bei 0°C tropfenweise mit CrO_3 (0.45 g, 4.5 mmol, 1.1 Äquiv.) in konz. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (4.5 mL, 1:2) versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, mit H_2O gequencht und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 50:1) gereinigt und das Produkt **288** als gelbe Flüssigkeit (0.66 g, 3.4 mmol, 85%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.44 – 7.36 (m, 2H), 7.33 – 7.25 (m, 3H), 3.23 (s, 1H), 2.81 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.49 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 1.98 (p, J = 7.1 Hz, 2H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ = 186.7, 131.7, 128.4, 127.9, 123.7, 86.7, 81.9, 81.6, 78.8, 44.4, 22.8, 18.8; **m/z (EI) (%)**: 167.9 (30), 127.9 (100), 115.0 (26); **IR** (KBr): ν = 3266, 2091, 1677, 1430, 1368, 1104, 1037, 753, 691 cm^{-1} . Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

3,8-Diphenylocta-1,7-diin-3-ol (**289**)



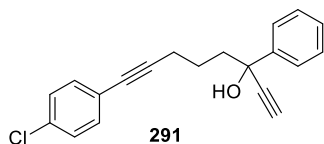
In Anlehnung an die **AAV13** wurde das Keton **226** (330 mg, 1.33 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Ethynylmagnesiumbromid (5.5 mL, 3.32 mmol, 2.5 Äquiv., 0.6M in THF/Toluol) in THF (3 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 7:1) wurde das Produkt **289** als gelbes Öl (352 mg, 1.28 mmol, 97%) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.71 – 7.54 (m, 2H), 7.41 – 7.19 (m, 8H), 2.70 (s, 1H), 2.43 – 2.36 (m, 3H), 2.19 – 2.01 (m, 2H), 1.87 – 1.74 (m, 1H), 1.73 – 1.61 (m, 1H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ = 144.0, 131.7, 128.4, 128.3, 128.1, 127.7, 125.5, 124.0, 89.8, 86.2, 81.1, 74.6, 73.2, 44.5, 24.2, 19.5; **m/z (EI) (%)**: 273.1 (27), 247.1 (19), 246.1 (100), 218.1 (23), 217.1 (34), 131.0 (33), 128.1 (28), 115.0 (60); **HRMS-ESI** berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ONa}$: 297.1250, gefunden: 297.1251 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); **IR** (KBr): ν = 3289, 2952, 2113, 1598, 1489, 1445, 1328, 1064, 1026, 993, 919, 757, 694 cm^{-1} .

8-(4-Methoxyphenyl)-3-phenylocta-1,7-diin-3-ol (**290**)



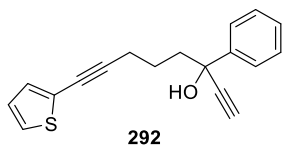
Nach der **AAV13** wurde das Keton **285** (223 mg, 0.80 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Ethynylmagnesiumbromid (3.2 mL, 1.60 mmol, 2.0 Äquiv., 0.5M in THF) in THF (1 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) wurde das Produkt **290** als gelbes Öl (231 mg, 0.76 mmol, 95%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.69 – 7.62 (m, 2H), 7.39 – 7.35 (m, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 3H), 6.86 – 6.72 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.72 (d, J = 0.5 Hz, 1H), 2.44 – 2.35 (m, 3H), 2.14 (ddd, J = 13.2, 11.7, 4.9 Hz, 1H), 2.07 (ddd, J = 12.7, 11.3, 4.4 Hz, 1H), 1.88 – 1.75 (m, 1H), 1.73 – 1.60 (m, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 159.2, 144.1, 133.0, 128.4, 128.1, 125.5, 116.2, 113.9, 88.1, 86.2, 80.8, 74.6, 73.2, 55.4, 44.5, 24.3, 19.5; ***m/z* (EI) (%)**: 276.6 (36), 196.5 (48), 158.4 (100), 145.4 (72), 143.4 (19), 131.4 (46), 128.4 (17), 121.4 (19), 115.4 (32), 105.4 (20), 103.4 (17), 102.3 (34), 77.4 (24), 53.4 (89); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₁H₂₀O₂Na : 327.1356, gefunden: 327.1359 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3445, 3286, 2936, 1604, 1493, 1247, 1025, 828 cm⁻¹.

8-(4-Chlorophenyl)-3-phenylocta-1,7-diin-3-ol (**291**)



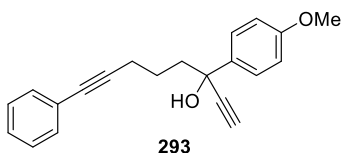
Nach der **AAV13** wurde das Keton **286** (226 mg, 0.80 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Ethynylmagnesiumbromid (3.2 mL, 1.60 mmol, 2.0 Äquiv., 0.5M in THF) in THF (1 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) wurde das Produkt **291** als gelbes Öl (207 mg, 0.67 mmol, 84%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.67 – 7.63 (m, 2H), 7.41 – 7.34 (m, 2H), 7.34 – 7.21 (m, 5H), 2.72 (s, 1H), 2.45 – 2.35 (m, 3H), 2.13 (ddd, J = 13.4, 11.6, 4.9 Hz, 1H), 2.05 (ddd, J = 13.4, 11.6, 4.8 Hz, 1H), 1.88 – 1.75 (m, 1H), 1.71 – 1.63 (m, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 144.0, 133.6, 132.9, 128.6, 128.5, 128.1, 125.5, 122.5, 90.8, 86.1, 80.1, 74.6, 73.2, 44.5, 24.1, 19.5; ***m/z* (EI) (%)**: 291.6 (30), 280.5 (29), 217.5 (17), 167.4 (19), 164.3 (20), 162.3 (58), 149.3 (40), 141.4 (46), 139.3 (24), 131.4 (74), 128.4 (24), 127.3 (18), 115.3 (26), 114.2 (18), 105.3 (24), 103.4 (17), 77.4 (21), 54.0 (100); **HRMS-EI** berechnet für C₂₀H₁₇O³⁵Cl: 308.0962, gefunden: 308.0966 ([M]⁺); **IR** (KBr): ν = 3415, 3292, 2926, 2328, 2107, 1484, 1325, 1179, 1086, 1002, 922, 826, 762, 701 cm⁻¹.

3-Phenyl-8-(thiophen-2-yl)octa-1,7-diin-3-ol (**292**)



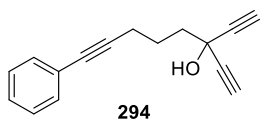
Nach der **AAV13** wurde das Keton **283** (559 mg, 2.2 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Ethynylmagnesiumbromid (11.0 mL, 5.5 mmol, 2.5 Äquiv., 0.5M in THF) in THF (6 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 8:1 → 6:1) wurde das Produkt **292** als gelbes Öl (567 mg, 2.0 mmol, 92%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 – 7.61 (m, 2H), 7.40 – 7.36 (m, 2H), 7.35 – 7.29 (m, 1H), 7.16 (dd, *J* = 5.2, 0.9 Hz, 1H), 7.13 – 7.06 (m, 1H), 6.93 (dd, *J* = 5.2, 3.6 Hz, 1H), 2.72 (s, 1H), 2.50 – 2.35 (m, 3H), 2.17 – 2.00 (m, 2H), 1.86 – 1.75 (m, 1H), 1.74 – 1.61 (m, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 144.0, 131.2, 128.5, 128.1, 126.9, 126.1, 125.5, 124.1, 93.8, 86.1, 74.6, 74.2, 73.1, 44.4, 24.0, 19.7; ***m/z* (EI) (%)**: 279.9 (48), 278.8 (27), 262.8 (38), 251.8 (73), 250.8 (26), 246.9 (17), 223.9 (25), 222.8 (43), 202.9 (22), 195.8 (22), 174.8 (18), 138.9 (30), 133.8 (100), 130.9 (42), 120.9 (45), 114.9 (20), 104.9 (18), 77.0 (37), 53.1 (74); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₈H₁₆OSNa: 303.0814, gefunden: 303.0809 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3296, 2932, 2337, 2094, 1747, 1344, 1216, 1026, 838 cm⁻¹.

3-(4-Methoxyphenyl)-8-phenylocta-1,7-diin-3-ol (**293**)



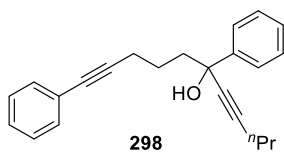
Nach der **AAV13** wurde das unaufgereinigte Keton **284** (515 mg, 1.9 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Ethynylmagnesiumbromid (11.1 mL, 5.6 mmol, 3.0 Äquiv., 0.5M in THF) in THF (5 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) wurde das Produkt **293** als gelbes Öl (91 mg, 0.3 mmol, 16%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.60 – 7.51 (m, 2H), 7.38 – 7.31 (m, 2H), 7.29 – 7.20 (m, 3H), 6.92 – 6.83 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.69 (s, 1H), 2.39 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.35 (bs, 1H), 2.08 (dddd, *J* = 33.0, 13.3, 11.4, 5.0 Hz, 2H), 1.86 – 1.72 (m, 1H), 1.70 – 1.56 (m, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 159.4, 136.2, 131.7, 128.3, 127.7, 126.8, 124.0, 113.7, 89.8, 86.3, 81.1, 74.4, 72.9, 55.5, 44.4, 24.3, 19.5; ***m/z* (EI) (%)**: 303.9 (32), 286.9 (32), 275.9 (20), 160.9 (100), 53.1 (23); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₁H₂₀O₂Na: 327.1355, gefunden: 327.1356 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3447, 3287, 2933, 2335, 1752, 1488, 1244, 1025, 830 cm⁻¹.

3-Ethynyl-8-phenylocta-1,7-diin-3-ol (**294**)



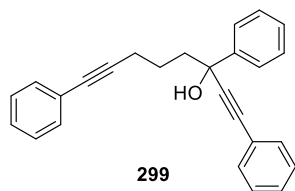
Nach der **AAV13** wurde das Keton **288** (196 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Ethynylmagnesiumbromid (4.0 mL, 2.00 mmol, 2.0 Äquiv., 0.5M in THF) in THF (1 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) wurde das Produkt **294** als orangenes Öl (151 mg, 0.68 mmol, 68%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.42 – 7.38 (m, 2H), 7.33 – 7.24 (m, 3H), 2.62 – 2.60 (m, 2H), 2.57 (s, 1H), 2.52 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.16 – 2.09 (m, 2H), 1.97 – 1.91 (m, 2H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 131.7, 128.3, 127.8, 123.9, 89.4, 83.6, 81.4, 72.4, 63.1, 42.6, 23.9, 19.3; ***m/z* (EI) (%)**: 114.9 (61), 89.0 (19), 79.0 (100), 63.1 (18), 62.1 (20), 53.0 (60), 51.1 (21), 50.1 (25); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₆H₁₄ONa: 245.0937, gefunden: 245.0936 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3411, 3286, 2104, 1329, 1209, 991, 756, 672 cm⁻¹.

1,6-Diphenylundeca-1,7-diin-6-ol (**298**)



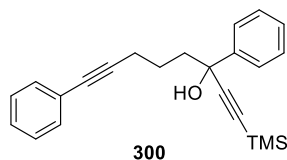
Im Schlenkcolben wurde unter einer Argonatmosphäre 1-Pentin (**295**) (0.25 mL, 2.50 mmol, 2.5 Äquiv.) in trockenem THF (1 mL) vorgelegt und bei 0 °C mit *n*-BuLi (1.25 mL, 2.00 mmol, 2.0 Äquiv., 1.6M in Hexan) versetzt. Nach 1 h bei 0 °C wurde das Keton **226** (248 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (1 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H₂O gequencht, mit EtOAc extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt **298** nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1) als gelbes Öl (252 mg, 0.80 mmol, 80%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.65 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.39 – 7.33 (m, 4H), 7.32 – 7.23 (m, 4H), 2.40 (td, J = 7.1, 2.2 Hz, 2H), 2.31 – 2.26 (m, 3H), 2.13 – 1.96 (m, 2H), 1.88 – 1.73 (m, 1H), 1.70 – 1.62 (m, 1H), 1.63 – 1.56 (m, 2H), 1.03 (t, J = 7.4 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 145.2, 131.7, 128.29, 128.28, 127.73, 127.65, 125.7, 124.1, 90.0, 87.1, 82.7, 81.0, 73.3, 44.9, 24.4, 22.3, 20.9, 19.5, 13.8; ***m/z* (EI) (%)**: 300.6 (20), 299.6 (88), 173.4 (59), 141.4 (17), 128.3 (34), 115.3 (100), 105.3 (38), 95.3 (35), 91.3 (17), 77.3 (24); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₃H₂₄ONa: 339.1719, gefunden: 339.1719 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2954, 1489, 1447, 1330, 1064, 1018, 756, 693 cm⁻¹.

1,3,8-Triphenylocta-1,7-diin-3-ol (**299**)



Im Schlenkkolben wurde unter einer Argonatmosphäre Phenylacetylen (**57**) (0.27 mL, 2.50 mmol, 2.5 Äquiv.) in trockenem THF (1 mL) vorgelegt und bei 0 °C mit *n*-BuLi (1.25 mL, 2.00 mmol, 2.0 Äquiv., 1.6M in Hexan) versetzt. Nach 1 h bei 0 °C wurde das Keton **226** (248 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (1 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H₂O gequencht, mit EtOAc extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt **299** nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1) als gelbes Öl (319 mg, 0.91 mmol, 91%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 – 7.71 (m, 2H), 7.51 (dt, *J* = 8.8, 3.9 Hz, 2H), 7.43 – 7.31 (m, 8H), 7.29 – 7.23 (m, 3H), 2.49 (s, 1H), 2.45 (td, *J* = 7.1, 1.3 Hz, 2H), 2.23 (ddd, *J* = 13.2, 11.6, 5.0 Hz, 1H), 2.19 – 2.13 (m, 1H), 1.94 – 1.84 (m, 1H), 1.79 – 1.71 (m, 1H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 144.7, 131.9, 131.7, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 128.0, 127.7, 125.7, 124.0, 122.6, 91.4, 89.9, 86.5, 81.1, 44.8, 24.4, 19.5; *m/z* (EI) (%): 207.5 (48), 129.3 (100), 128.3 (19), 115.2 (29), 105.3 (57), 77.3 (34); HRMS-ESI berechnet für C₂₆H₂₂ONa: 373.1563, gefunden: 373.1563 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3403, 2946, 1489, 1444, 1325, 1062, 989, 920, 754, 691 cm⁻¹.

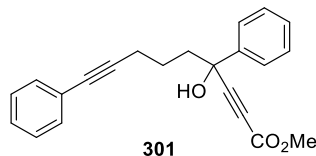
3,8-Diphenyl-1-(trimethylsilyl)octa-1,7-diin-3-ol (**300**)



Im Schlenkkolben wurde unter einer Argonatmosphäre Ethynyltrimethylsilan (**296**) (0.35 mL, 2.50 mmol, 2.5 Äquiv.) in trockenem THF (1 mL) vorgelegt und bei 0 °C mit *n*-BuLi (1.25 mL, 2.00 mmol, 2.0 Äquiv., 1.6M in Hexan) versetzt. Nach 1 h bei 0 °C wurde das Keton **226** (248 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (1 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H₂O gequencht, mit EtOAc extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt **300** nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1) als blassgelbes Öl (281 mg, 0.81 mmol, 81%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.65 – 7.63 (m, 2H), 7.38 – 7.35 (m, 4H), 7.32 – 7.25 (m, 4H), 2.40 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.36 (s, 1H), 2.07 (dddd, *J* = 45.4, 13.3, 11.3, 4.9 Hz, 2H), 1.82 – 1.61 (m, 2H), 0.24 – 0.21 (m, 9H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 144.4, 131.7, 128.4, 128.3, 127.9, 127.7, 125.6, 124.1, 107.7, 91.1, 89.9, 81.0, 73.5, 44.6, 24.3, 19.5, 0.1; *m/z* (EI) (%): 128.4 (31), 115.4 (100), 77.4

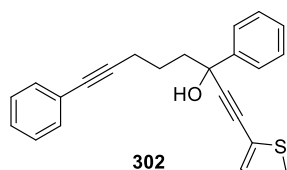
(21), 75.4 (33), 73.4 (43); **HRMS-ESI** berechnet für $C_{23}H_{26}OSiNa$: 369.1645, gefunden: 369.1649 ($[M + Na]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 2947, 1448, 1324, 1248, 1061, 1001, 844, 755, 694\text{ cm}^{-1}$.

Methyl-4-hydroxy-4,9-diphenylnona-2,8-diinoat (301)



Im Schlenkkolben wurde unter einer Argonatmosphäre Propinsäuremethylester (**297**) (235 mg, 2.8 mmol, 2.0 Äquiv.) in trockenem THF (3 mL) vorgelegt und bei 0 °C mit LHMDs (2.8 mL, 2.8 mmol, 2.0 Äquiv., 1M in THF) versetzt. Nach 1 h bei 0 °C wurde das Keton **226** (341 mg, 1.4 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (3 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H_2O gequencht, mit EtOAc extrahiert und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt **301** nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1 $\rightarrow$ 4:1) als gelbes Öl (195 mg, 0.6 mmol, 42%) erhalten. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.60$ (dt, $J = 2.9, 1.9\text{ Hz}$, 2H), 7.42 – 7.31 (m, 5H), 7.30 – 7.24 (m, 3H), 3.81 (s, 3H), 2.56 (s, 1H), 2.41 (t, $J = 7.1\text{ Hz}$, 2H), 2.16 (qdd, $J = 13.6, 11.4, 5.0\text{ Hz}$, 2H), 1.88 – 1.73 (m, 1H), 1.73 – 1.61 (m, 1H); **^{13}C -NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 153.9, 142.7, 131.7, 128.7, 128.5, 128.3, 127.8, 125.4, 123.9, 89.4, 89.0, 81.3, 77.6, 73.2, 53.0, 44.0, 23.9, 19.4$; **m/z (EI)** (%): 332.0 (33), 331.0 (100), 316.9 (62), 315.0 (61), 271.0 (23), 254.9 (26); **HRMS-ESI** berechnet für $C_{22}H_{20}O_3Na$: 355.1305, gefunden: 355.105 ($[M+Na]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 1711, 1437, 1251, 754, 695\text{ cm}^{-1}$.

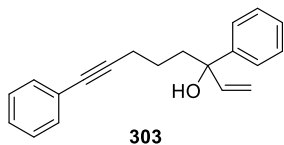
3,8-Diphenyl-1-(thiophen-2-yl)octa-1,7-diin-3-ol (302)



Nach der **AAV4** wurden der Alkohol **289** (256 mg, 0.93 mmol, 1.0 Äquiv.), 2-Iodothiophen (**154**) (0.21 mL, 1.86 mmol, 2.0 Äquiv.), CuI (4 mg, 0.02 mmol, 2 Mol-%) und $Pd(PPh_3)_4$ (12 mg, 0.01 mmol, 1 Mol-%) in NEt_3 (3 mL) umgesetzt und nach Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1) das Produkt **302** als rotes Öl (278 mg, 0.78 mmol, 84%) erhalten. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.69$ (d, $J = 7.4\text{ Hz}$, 2H), 7.42 – 7.35 (m, 4H), 7.32 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 1H), 7.30 – 7.24 (m, 5H), 6.99 (dd, $J = 5.0, 3.7\text{ Hz}$, 1H), 2.47 (s, 1H), 2.44 (t, $J = 7.1\text{ Hz}$, 2H), 2.26 – 2.11 (m, 2H), 1.92 – 1.80 (m, 1H), 1.79 – 1.66 (m, 1H); **^{13}C -NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 144.4, 132.6, 131.7, 128.5, 128.3, 128.0, 127.7, 127.6, 127.2, 125.6, 124.0, 122.5, 95.2, 89.8, 81.1, 79.7, 73.9, 44.6, 24.3, 19.5$; **m/z (EI)** (%): 327.8 (42), 322.9 (35), 278.9 (22), 272.9 (19), 271.9 (78), 212.8 (65), 183.8 (21), 134.8 (100), 127.9 (32), 114.9 (80), 104.9 (65), 77.0 (58); **HRMS-EI** berechnet für $C_{24}H_{20}O^{32}S$: 356.1229, gefunden: 356.1226 ($[M]^+$); **IR** (KBr): $\nu = 1142, 1187, 1062, 1025, 914, 842, 754, 696\text{ cm}^{-1}$.

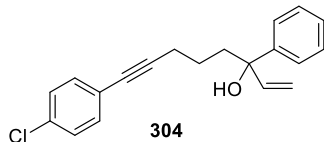
8.8.7 Darstellung von Vinylalkinolen

3,8-Diphenyloct-1-en-7-in-3-ol (303)



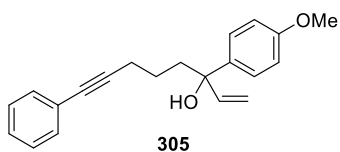
In Anlehnung an die **AAV13** wurde das Keton **226** (330 mg, 1.33 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Vinylmagnesiumbromid (3.3 mL, 3.30 mmol, 2.5 Äquiv., 1M in THF) in THF (3 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1) wurde das Produkt **303** als blassgelbes Öl (301 mg, 1.09 mmol, 82%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.45 (dt, J = 3.1, 1.8 Hz, 2H), 7.38 – 7.31 (m, 4H), 7.30 – 7.20 (m, 4H), 6.20 (dd, J = 17.3, 10.7 Hz, 1H), 5.31 (dd, J = 17.2, 0.9 Hz, 1H), 5.17 (dd, J = 10.7, 0.9 Hz, 1H), 2.38 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.17 – 1.98 (m, 2H), 1.84 (s, 1H), 1.73 – 1.59 (m, 1H), 1.58 – 1.42 (m, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 145.5, 144.3, 131.7, 128.4, 128.3, 127.7, 127.1, 125.5, 124.0, 112.9, 90.0, 81.1, 77.0, 41.3, 23.2, 19.7; ***m/z* (EI) (%)**: 276.1 (27), 260.1 (21), 259.1 (100), 258.1 (25), 185.1 (18), 167.0 (18), 156.1 (30), 143.1 (28), 133.0 (46), 128.0 (39), 105.0 (28); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₀H₂₀ONa: 299.1406, gefunden: 299.1404 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2937, 2114, 1738, 1615, 1486, 1363, 1251, 1028, 929, 824, 761, 707 cm⁻¹.

8-(4-Chlorophenyl)-3-phenyloct-1-en-7-in-3-ol (304)



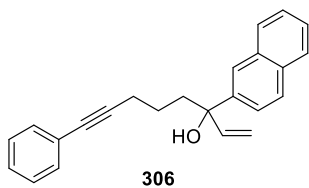
Nach der **AAV14** wurde das Keton **286** (217 mg, 0.77 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Vinylmagnesiumbromid (2.3 mL, 2.30 mmol, 3.0 Äquiv., 1M in THF) in THF (2 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 20:1) wurde das Produkt **304** als farbloses Öl (206 mg, 0.66 mmol, 86%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.48 – 7.40 (m, 2H), 7.37 – 7.30 (m, 2H), 7.30 – 7.20 (m, 5H), 6.20 (dd, J = 17.3, 10.7 Hz, 1H), 5.31 (dd, J = 17.3, 1.0 Hz, 1H), 5.17 (dd, J = 10.7, 1.0 Hz, 1H), 2.37 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 2.05 (dddd, J = 34.6, 13.8, 11.3, 5.0 Hz, 2H), 1.83 (s, 1H), 1.72 – 1.59 (m, 1H), 1.57 – 1.42 (m, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 145.5, 144.3, 133.6, 132.9, 128.6, 128.4, 127.1, 125.5, 122.5, 113.0, 91.1, 80.0, 77.0, 41.3, 23.1, 19.7; ***m/z* (EI) (%)**: 309.9 (36), 294.9 (31), 293.9 (23), 292.9 (88), 291.7 (23), 218.7 (27), 189.8 (40), 163.8 (17), 161.8 (48), 154.9 (22), 150.7 (18), 148.8 (28), 142.8 (49), 140.9 (20), 132.9 (100), 130.0 (24), 129.0 (17), 127.9 (20), 126.8 (17), 114.9 (25), 104.9 (43), 91.0 (18), 77.0 (17), 55.1 (36); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₀H₁₉OCINa: 333.1017, gefunden: 333.1017 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3462, 2924, 2674, 2337, 1761, 1460, 1075, 966, 709 cm⁻¹.

3-(4-Methoxyphenyl)-8-phenyloct-1-en-7-in-3-ol (305)



Nach der **AAV14** wurde das Keton **284** (515 mg, 1.85 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Vinylmagnesiumbromid (5.55 mL, 5.55 mmol, 3.0 Äquiv., 1M in THF) in THF (5 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) wurde das Produkt **305** als farbloses Öl (246 mg, 0.80 mmol, 42%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 – 7.32 (m, 4H), 7.31 – 7.19 (m, 4H), 6.90 – 6.75 (m, 2H), 6.17 (dd, J = 17.3, 10.7 Hz, 1H), 5.29 (dd, J = 17.3, 1.1 Hz, 1H), 5.15 (dd, J = 10.7, 1.1 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 2.38 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.04 (dddd, J = 32.7, 13.7, 11.3, 5.0 Hz, 2H), 1.79 (s, 1H), 1.71 – 1.58 (m, 1H), 1.58 – 1.43 (m, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 158.6, 144.4, 137.7, 131.7, 128.3, 127.7, 126.8, 124.1, 113.7, 112.7, 90.1, 81.1, 76.7, 55.4, 41.3, 23.3, 19.8; ***m/z* (EI) (%)**: 305.9 (23), 288.9 (29), 162.9 (100); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₁H₂₂O₂Na: 329.1513, gefunden: 329.1512 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3477, 2931, 2339, 2093, 1756, 1485, 1235, 1013, 937, 815 cm⁻¹.

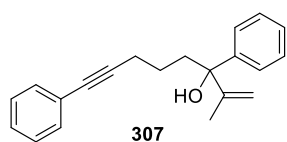
3-(Naphthalen-2-yl)-8-phenyloct-1-en-7-in-3-ol (306)



Nach der **AAV14** wurde das Keton **227** (224 mg, 0.75 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Vinylmagnesiumbromid (2.25 mL, 2.25 mmol, 3.0 Äquiv., 1M in THF) in THF (2 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE = 10:1) wurde das Produkt **306** als farbloses Öl (193 mg, 0.59 mmol, 79%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.87 – 7.78 (m, 3H), 7.54 (dd, J = 8.6, 1.9 Hz, 1H), 7.50 – 7.43 (m, 2H), 7.40 – 7.34 (m, 2H), 7.31 – 7.23 (m, 3H), 6.30 (dd, J = 17.2, 10.7 Hz, 1H), 5.37 (dd, J = 17.3, 0.9 Hz, 1H), 5.22 (dd, J = 10.9, 0.8 Hz, 1H), 2.45 – 2.36 (m, 2H), 2.24 (ddd, J = 13.9, 11.7, 4.7 Hz, 1H), 2.18 – 2.08 (m, 1H), 1.98 (s, 1H), 1.71 (ddtd, J = 13.6, 11.8, 7.0, 4.8 Hz, 1H), 1.59 – 1.46 (m, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 144.3, 142.7, 133.3, 132.5, 131.7, 128.3, 128.1, 127.7, 127.6, 126.2, 126.0, 124.2, 124.0, 113.3, 90.0, 81.1, 77.2, 41.1, 23.2, 19.7; ***m/z* (EI) (%)**: 183.9 (22), 182.9 (91), 179.9 (21), 164.8 (43), 154.8 (26), 140.9 (31), 127.9 (41), 126.9 (38), 114.9 (64), 55.0 (100); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₄H₂₂ONa: 349.1563, gefunden: 349.1563 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3443, 2937, 2317, 1743, 1366, 1216, 1045, 746, 688 cm⁻¹.

2-Methyl-3,8-diphenyloct-1-en-7-in-3-ol (307)

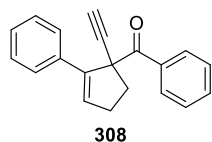
Nach der **AAV14** wurde das Keton **226** (230 mg, 0.93 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Isopropenylmagnesiumbromid (3.7 mL, 1.86 mmol, 2.0 Äquiv., 0.5M in THF) in THF (1 mL) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/EE



= 50:1) wurde das Produkt **307** als farbloses Öl (219 mg, 0.75 mmol, 81%) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.47 – 7.42 (m, 2H), 7.39 – 7.28 (m, 4H), 7.28 – 7.20 (m, 4H), 5.25 – 5.24 (m, 1H), 4.99 – 4.97 (m, 1H), 2.52 – 2.32 (m, 2H), 2.31 – 2.07 (m, 2H), 1.76 (s, 1H), 1.73 – 1.60 (m, 1H), 1.58 (d, *J* = 0.6 Hz, 3H), 1.57 – 1.47 (m, 1H); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 149.2, 144.9, 131.7, 128.34, 128.28, 127.7, 127.1, 125.8, 124.1, 111.1, 90.1, 81.1, 79.0, 38.3, 23.2, 19.8, 19.4; ***m/z* (EI) (%)**: 170.5 (34), 157.5 (17), 147.4 (52), 129.4 (100), 128.4 (83), 115.3 (88), 105.4 (87), 91.4 (49), 77.4 (54), 69.4 (19); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₁H₂₂ONa: 313.1563, gefunden: 313.1566 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2953, 2114, 1490, 1444, 1166, 1067, 902, 756, 694 cm⁻¹.

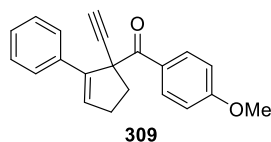
8.8.8 Sulfoxidvermittelte 1,2-Umlagerung von Alkinyl- und Vinylgruppen

(1-Ethynyl-2-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (**308**)



Nach der **AAV14** wurden Alkohol **289** (68.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 60:1) wurde das Produkt **308** als weißer Feststoff (50.4 mg, 0.19 mmol, 74%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.17 – 8.15 (m, 2H), 7.56 – 7.51 (m, 1H), 7.50 – 7.47 (m, 2H), 7.45 – 7.40 (m, 2H), 7.29 – 7.24 (m, 2H), 7.23 – 7.18 (m, 1H), 6.43 (dd, *J* = 3.2, 2.0 Hz, 1H), 2.85 – 2.77 (m, 2H), 2.77 – 2.71 (m, 1H), 2.67 – 2.60 (m, 1H), 2.60 (s, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 197.8, 144.1, 135.1, 134.6, 132.9, 130.7, 129.9, 128.3, 128.2, 127.5, 126.9, 85.8, 76.0, 59.8, 40.8, 31.4; ***m/z* (EI) (%)**: 244.2 (20), 166.1 (27), 165.1 (93), 152.1 (23), 105.1 (100), 77.2 (47); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₀H₁₆ONa: 295.1093, gefunden: 295.1093 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3268, 1673, 1595, 1444, 1243, 1179, 842, 757, 689 cm⁻¹.

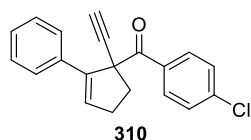
(1-Ethynyl-2-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(4-methoxyphenyl)methanon (**309**)



Nach der **AAV14** wurden Alkohol **290** (76.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min

bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 25:1) wurde das Produkt **309** als farbloses Öl (49.8 mg, 0.16 mmol, 66%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.24 – 8.18 (m, 2H), 7.50 – 7.47 (m, 2H), 7.28 – 7.22 (m, 2H), 7.21 – 7.17 (m, 1H), 6.92 – 6.88 (m, 2H), 6.41 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 2.84 – 2.75 (m, 2H), 2.75 – 2.68 (m, 1H), 2.67 – 2.60 (m, 1H), 2.60 (s, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 195.9, 163.4, 144.3, 134.7, 132.5, 130.4, 128.2, 127.6, 127.4, 126.9, 113.4, 86.2, 75.7, 59.6, 55.6, 40.9, 31.4; ***m/z* (EI) (%)**: 166.4 (34), 165.4 (26), 136.4 (22), 135.3 (100), 92.3 (17), 77.3 (30); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₁H₁₈O₂Na: 325.1199, gefunden: 325.1199 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3281, 2939, 1596, 1464, 1249, 1019, 844, 736 cm⁻¹.

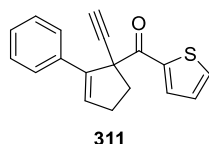
(4-Chlorophenyl)(1-ethinyl-2-phenylcyclopent-2-en-1-yl)methanon (310)



Nach der **AAV14** wurden Alkohol **291** (77.2 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt.

Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 50:1) wurde das Produkt **310** als farbloses Öl (53.6 mg, 0.17 mmol, 70%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.18 – 8.04 (m, 2H), 7.46 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.41 – 7.36 (m, 2H), 7.28 – 7.24 (m, 2H), 7.22 – 7.19 (m, 1H), 6.42 – 6.40 (m, 1H), 2.86 – 2.75 (m, 2H), 2.73 – 2.61 (m, 2H), 2.61 (s, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 196.6, 143.9, 139.4, 134.5, 133.3, 131.4, 130.9, 128.5, 128.3, 127.6, 126.8, 85.5, 76.2, 59.8, 40.7, 31.4; ***m/z* (EI) (%)**: 165.4 (34), 141.3 (27), 139.3 (100), 113.2 (25), 111.3 (76), 75.3 (41), 50.3 (17); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₀H₁₅ClONa: 329.0704, gefunden: 329.0705 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3283, 2934, 1680, 1587, 1483, 1238, 1089, 841, 735 cm⁻¹.

(1-Ethinyl-2-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(thiophen-2-yl)methanon (311)

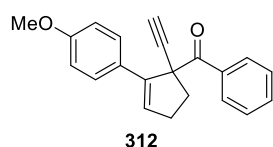


Nach der **AAV14** wurden Alkohol **292** (70.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt.

Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 60:1) wurde das Produkt **311** als gelbes Öl (63.3 mg, 0.23 mmol, 91%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 (dd, *J* = 3.8, 0.9 Hz, 1H), 7.59 (dd, *J* = 5.0, 0.9 Hz, 1H), 7.52 – 7.49 (m, 2H), 7.28 – 7.23 (m, 2H), 7.21 – 7.17 (m, 1H), 7.06 (dd, *J* = 4.9, 4.0 Hz, 1H), 6.44 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 2.86 – 2.78 (m, 1H), 2.77 – 2.72 (m, 2H), 2.69 – 2.64 (m, 1H), 2.64 (s, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 190.5, 143.8, 141.1, 134.5, 134.4, 134.3, 131.3, 128.4, 128.0, 127.6,

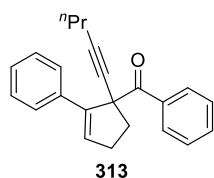
126.7, 85.3, 75.7, 60.2, 41.2, 31.4; **m/z** (**EI**) (%): 250.5 (17), 167.5 (29), 166.4 (17), 165.4 (47), 152.4 (33), 111.3 (100); **HRMS-ESI** berechnet für C₁₈H₁₄OSNa: 301.0658, gefunden: 301.0662 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3283, 1652, 1502, 1408, 1351, 1243, 1175, 1050, 790, 728 cm⁻¹.

(1-Ethynyl-2-(4-methoxyphenyl)cyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (312)



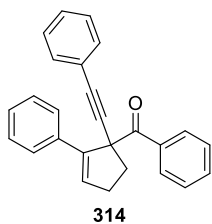
Nach der **AAV14** wurden Alkohol **293** (76.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 25:1) wurde das Produkt **312** als blassgelbes Öl (31.7 mg, 0.11 mmol, 42%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.16 – 8.11 (m, 2H), 7.52 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.46 – 7.38 (m, 4H), 6.83 – 6.74 (m, 2H), 6.30 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 2.84 – 2.69 (m, 3H), 2.65 – 2.60 (m, 1H), 2.59 (s, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 198.1, 159.0, 143.5, 135.1, 132.9, 129.9, 128.7, 128.2, 128.1, 127.3, 113.7, 85.9, 75.8, 60.0, 55.3, 40.7, 31.4; **m/z** (**EI**) (%): 196.8 (19), 164.9 (20), 152.9 (22), 151.9 (25), 104.9 (100), 77.0 (55); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₁H₁₈O₂Na: 325.1199, gefunden: 325.1199 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2954, 1740, 1368, 1220, 1024, 696 cm⁻¹.

(1-(Pent-1-in-1-yl)-2-phenylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (313)



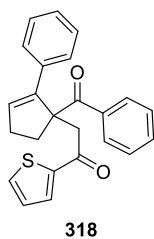
Nach der **AAV14** wurden Alkohol **298** (79.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 100:1) wurde das Produkt **313** als farbloses Öl (43.2 mg, 0.14 mmol, 55%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.24 – 8.16 (m, 2H), 7.54 – 7.48 (m, 3H), 7.43 – 7.39 (m, 2H), 7.26 – 7.22 (m, 2H), 7.20 – 7.16 (m, 1H), 6.37 – 6.35 (m, 1H), 2.79 – 2.64 (m, 3H), 2.61 – 2.52 (m, 1H), 2.12 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.45 – 1.37 (m, 2H), 0.83 (td, *J* = 7.4, 1.5 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 198.9, 144.7, 135.4, 135.2, 132.6, 130.0, 129.9, 128.1, 128.0, 127.1, 127.0, 88.2, 82.3, 59.7, 41.1, 31.3, 22.0, 21.1, 13.5; **m/z** (**EI**) (%): 105.0 (100), 77.1 (91), 51.2 (21); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₃H₂₃ONa: 315.1743, gefunden: 315.1741 ([M + H]⁺); **IR** (KBr): ν = 2933, 1738, 1447, 1366, 1218, 1110, 702 cm⁻¹.

Phenyl(2-phenyl-1-(phenylethynyl)cyclopent-2-en-1-yl)methanon (314)



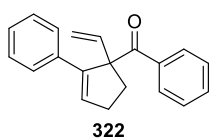
Nach der **AAV14** wurden Alkohol **299** (87.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 60:1) wurde das Produkt **314** als farbloses Öl (55.7 mg, 0.16 mmol, 64%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.34 – 8.19 (m, 2H), 7.59 – 7.51 (m, 3H), 7.48 – 7.43 (m, 2H), 7.30 – 7.19 (m, 8H), 6.43 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H), 2.92 – 2.86 (m, 1H), 2.86 – 2.76 (m, 2H), 2.68 – 2.60 (m, 1H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 198.1, 144.2, 135.3, 135.1, 132.9, 131.4, 130.5, 130.0, 128.3, 128.21, 128.16, 127.3, 127.0, 123.3, 91.6, 87.7, 60.1, 40.9, 31.5; *m/z* (EI) (%): 105.3 (100), 77.4 (88), 51.4 (18); HRMS-ESI berechnet für C₂₆H₂₀ONa: 371.1406, gefunden: 371.1411 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 3053, 2935, 1682, 1449, 1237, 986, 692 cm⁻¹.

2-(1-Benzoyl-2-phenylcyclopent-2-en-1-yl)-1-(thiophen-2-yl)ethan-1-on (318)



Nach der **AAV14** wurden Alkohol **302** (89.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 40:1) wurde das Produkt **318** als farbloses Öl (55.7 mg, 0.16 mmol, 64%) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 – 7.84 (m, 2H), 7.56 (dd, *J* = 4.9, 0.9 Hz, 1H), 7.50 (dd, *J* = 3.7, 0.8 Hz, 1H), 7.47 – 7.39 (m, 1H), 7.32 (ddd, *J* = 10.4, 9.6, 5.3 Hz, 4H), 7.27 – 7.20 (m, 4H), 7.05 – 6.95 (m, 1H), 6.37 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 3.92 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 3.04 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 2.78 (dt, *J* = 15.6, 7.1 Hz, 1H), 2.71 – 2.55 (m, 3H); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 204.1, 191.7, 145.8, 145.3, 138.5, 135.5, 133.28, 133.26, 131.9, 131.7, 128.8, 128.6, 128.3, 128.0, 127.8, 127.0, 45.0, 35.4, 31.8; *m/z* (EI) (%): 110.9 (100), 104.9 (42), 77.0 (26); HRMS-ESI berechnet für C₂₄H₂₀O₂SNa: 395.1076, gefunden: 395.1076 ([M + Na]⁺); IR (KBr): ν = 2990, 2315, 2095, 1743, 1371, 1216, 694 cm⁻¹.

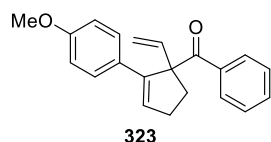
Phenyl(2-phenyl-1-vinylcyclopent-2-en-1-yl)methanon (322)



Nach der **AAV14** wurden Alkohol **303** (69.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 200:1 →

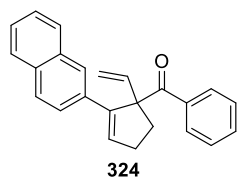
100:1) wurde das Produkt **322** als gelbes Öl (52.2 mg, 0.19 mmol, 76%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.09 – 7.85 (m, 2H), 7.40 – 7.36 (m, 1H), 7.34 – 7.31 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 2H), 7.18 – 7.14 (m, 2H), 7.12 – 7.07 (m, 1H), 6.76 (dd, *J* = 17.5, 10.7 Hz, 1H), 6.55 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 5.18 (dd, *J* = 10.7, 1.2 Hz, 1H), 5.05 (dd, *J* = 17.5, 1.2 Hz, 1H), 2.73 – 2.59 (m, 3H), 2.25 – 2.15 (m, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 202.7, 145.2, 138.3, 136.7, 135.2, 132.1, 130.8, 129.5, 128.4, 128.2, 127.3, 126.8, 113.7, 68.2, 38.8, 30.6; ***m/z* (EI) (%)**: 169.2 (55), 154.1 (26), 141.1 (40), 105.1 (100), 91.2 (19), 77.2 (27); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₀H₁₈ONa: 297.1249, gefunden: 297.1250 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2989, 1741, 1613, 1367, 1216, 1068, 976, 892 cm⁻¹.

(2-(4-Methoxyphenyl)-1-vinylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (323)



Nach der **AAV14** wurden Alkohol **305** (76.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 40:1 → 25:1) wurde das Produkt **323** als gelbes Öl (26.7 mg, 0.09 mmol, 35%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.96 (dd, *J* = 8.3, 1.0 Hz, 2H), 7.38 (dd, *J* = 10.6, 4.2 Hz, 1H), 7.30 – 7.24 (m, 4H), 6.74 (dd, *J* = 17.5, 10.6 Hz, 1H), 6.71 – 6.68 (m, 2H), 6.42 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H), 5.17 (dd, *J* = 10.6, 1.2 Hz, 1H), 5.03 (dd, *J* = 17.5, 1.1 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.71 – 2.57 (m, 3H), 2.20 – 2.10 (m, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 203.0, 158.8, 144.6, 138.9, 136.8, 132.1, 129.5, 128.7, 128.2, 128.1, 128.0, 113.8, 113.6, 68.3, 55.3, 38.8, 30.6; ***m/z* (EI) (%)**: 198.9 (31), 183.8 (18), 104.9 (100), 77.0 (63); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₁H₂₀O₂Na: 327.1356, gefunden: 327.1356 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2934, 1669, 1235, 1002, 819, 698 cm⁻¹.

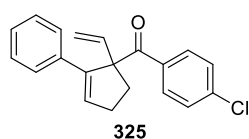
(2-(Naphthalen-2-yl)-1-vinylcyclopent-2-en-1-yl)(phenyl)methanon (324)



Nach der **AAV14** wurden Alkohol **306** (81.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 50:1) wurde das Produkt **324** als gelbes Öl (63.3 mg, 0.20 mmol, 78%) erhalten.

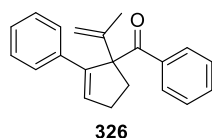
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.02 – 7.96 (m, 2H), 7.71 – 7.65 (m, 3H), 7.63 (s, 1H), 7.60 (dd, *J* = 8.6, 1.8 Hz, 1H), 7.39 – 7.31 (m, 3H), 7.28 – 7.23 (m, 2H), 6.85 (dd, *J* = 17.5, 10.7 Hz, 1H), 6.71 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H), 5.21 (dd, *J* = 10.7, 1.1 Hz, 1H), 5.07 (dd, *J* = 17.5, 1.1 Hz, 1H), 2.78 – 2.62 (m, 3H), 2.30 – 2.18 (m, 1H); **¹³C-NMR** (150-MHz, CDCl₃): δ = 202.8, 145.2, 138.7, 136.7, 133.4, 132.6, 132.5, 132.1, 131.5, 129.4, 128.5, 128.2, 128.0, 127.5, 126.1, 126.0, 125.9, 125.0, 113.8, 68.3, 38.9, 30.8; ***m/z* (EI) (%)**: 326.0 (22), 324.9 (100), 323.9 (28); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₄H₂₀ONa: 347.1406, gefunden: 347.1406 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3047, 2940, 1666, 1233, 989, 816, 700 cm⁻¹.

(4-Chlorophenyl)(2-phenyl-1-vinylcyclopent-2-en-1-yl)methanon (325)



Nach der **AAV14** wurden Alkohol **304** (77.7 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 60:1) wurde das Produkt **325** als farbloses Öl (55.5 mg, 0.18 mmol, 72%) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.99 – 7.89 (m, 2H), 7.31 – 7.28 (m, 2H), 7.26 – 7.22 (m, 2H), 7.19 – 7.14 (m, 2H), 7.13 – 7.08 (m, 1H), 6.74 (dd, *J* = 17.5, 10.6 Hz, 1H), 6.56 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 5.19 (dd, *J* = 10.6, 1.1 Hz, 1H), 5.04 (dd, *J* = 17.5, 1.1 Hz, 1H), 2.68 – 2.57 (m, 3H), 2.23 – 2.13 (m, 1H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 201.3, 145.1, 138.4, 138.4, 135.0, 134.8, 131.0, 130.9, 128.49, 128.48, 127.5, 126.7, 68.1, 38.7, 30.6; ***m/z* (EI) (%)**: 308.1 (24), 169.0 (44), 165.0 (20), 154.1 (17), 152.0 (19), 141.0 (87), 139.0 (100), 128.0 (38), 127.0 (20), 115.0 (67), 113.0 (29), 102.1 (20), 91.1 (31), 89.1 (17), 78.1 (20), 77.1 (31), 76.1 (23), 75.1 (50), 74.1 (37), 63.2 (26); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₀H₁₇OCINa: 331.0861, gefunden: 331.0860 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 3055, 2943, 1669, 1586, 1479, 1238, 1090, 995, 840, 697 cm⁻¹.

Phenyl(2-phenyl-1-(prop-1-en-2-yl)cyclopent-2-en-1-yl)methanon (326)



Nach der **AAV14** wurden Alkohol **307** (72.6 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Diphenylsulfoxid (202.3 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und HOTf (7.5 mg, 0.05 mmol, 20 Mol-%) in MeNO₂ (2.5 mL) für 10 min bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung mittels semi-preparativer HPLC (Pentan/EE = 50:1) wurde das Produkt **326** als gelber Feststoff (52.0 mg, 0.18 mmol, 72%) erhalten. **¹H-NMR** (600

MHz, CDCl₃) δ 7.91 – 7.84 (m, 2H), 7.47 – 7.41 (m, 3H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.25 – 7.20 (m, 2H), 7.20 – 7.15 (m, 1H), 6.28 (t, J = 2.5 Hz, 1H), 5.04 – 5.01 (m, 1H), 4.80 (s, 1H), 2.63 – 2.56 (m, 1H), 2.56 – 2.47 (m, 3H), 1.87 (d, J = 0.7 Hz, 3H); **¹³C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 203.2, 145.9, 145.6, 137.2, 137.1, 132.2, 131.9, 129.8, 128.1, 128.0, 127.9, 127.1, 115.7, 73.3, 36.3, 31.1, 21.0; **m/z (EI) (%)**: 288.0 (40), 184.0 (21), 182.9 (100), 181.9 (24), 167.9 (37), 166.9 (34), 154.9 (42), 140.9 (20), 105.0 (59), 77.0 (27); **HRMS-ESI** berechnet für C₂₁H₂₀ONa: 311.1406, gefunden: 311.1406 ([M + Na]⁺); **IR** (KBr): ν = 2938, 2335, 1739, 1369, 1221, 754, 693 cm⁻¹.

9 Literaturverzeichnis

- [1] R. Fittig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1875**, 8, 357-369.
- [2] R. R. Naredla, D. A. Klumpp, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6905-6948.
- [3] T. L. Jacobs, S. Searles, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 686-689.
- [4] C. A. Grob, G. Cseh, *Helv. Chim. Acta* **1964**, 47, 194-203.
- [5] a) P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian, in *Vinyl Cations*, Academic Press, New York, **1979**; b) T. Kitamura, H. Taniguchi, Y. Tsuno, in *Dicoordinated Carbocations* (Eds.: Z. Rappoport, P. J. Stang), Wiley, New York, **1997**, 321 ff.; c) M. Hanack, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 364-371; d) R. H. Summerville, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1110-1120; e) J. Weber, A. D. McLean, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 875-876; f) R. G. Bergman, D. R. Kelsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1953-1961; g) M. Hanack, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 333-341; h) C. C. Lee, A. J. Paine, E. C. F. Ko, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7267-7272; i) P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 107-114; j) Z. Rappoport, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 821-835; k) Z. Rappoport, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 836-842; l) D. R. Kelsey, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 228-230.
- [6] a) S. Kobayashi, Y. Hori, T. Hasako, K.-i. Koga, H. Yamataka, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5274-5279; b) T. Okuyama, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 12-18.
- [7] a) H. U. Siehl, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 909-910; b) E.-W. Koch, H.-U. Siehl, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1493-1496; c) H. U. Siehl, E.-W. Koch, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 575-576.
- [8] H. U. Siehl, F. P. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4937-4939.
- [9] T. Müller, M. Juhasz, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1543-1546.
- [10] a) P. J. Stang, R. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4600-4601; b) R. G. Bergman, D. R. Kelsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1941-1952; c) T. C. Clarke, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7934-7944; d) P. J. Stang, T. E. Dueber, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2602-2610; e) D. R. Kelsey, R. G. Bergman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 589-590; f) G. Auchter, E. Kunzmann, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 577-580.
- [11] a) T. Kitamura, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1801-1805; b) T. Kitamura, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4755-4760; c) T. Suzuki, T. Sonoda, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**,

- 180a-180a; d) K. van Alem, G. Belder, G. Lodder, H. Zuilhof, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 179-190.
- [12] a) R. Gronheid, H. Zuilhof, M. G. Hellings, J. Cornelisse, G. Lodder, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3205-3215; b) A. J. McNeil, R. J. Hinkle, E. A. Rouse, Q. A. Thomas, D. B. Thomas, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5556-5565; c) R. Gronheid, G. Lodder, T. Okuyama, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 693-702; d) M. Slegt, R. Gronheid, D. van der Vlugt, M. Ochiai, T. Okuyama, H. Zuilhof, H. S. Overkleeft, G. Lodder, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2227-2235; e) R. J. Hinkle, D. B. Thomas, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7534-7535.
- [13] a) K. Bott, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 259-265; b) K. Bott, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 933-939; c) G. Rosini, S. Cacchi, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1856-1857; d) D. Y. Curtin, J. A. Kampmeier, B. R. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 863-873; e) A. Nishimura, H. Kato, M. Ohta, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5083-5084.
- [14] R. m. Alvarez, M. Hanack, L. R. Subramanian, *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 44-46.
- [15] a) R. Pellicciari, B. Natalini, B. M. Sadeghpour, M. Marinozzi, J. P. Snyder, B. L. Williamson, J. T. Kuethe, A. Padwa, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1-12; b) A. Gioiello, F. Venturoni, M. Marinozzi, B. Natalini, R. Pellicciari, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7431-7437.
- [16] W. M. Jones, F. W. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1960-1962.
- [17] M. S. Newman, A. E. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4654-4655.
- [18] a) D. Eom, S. Park, Y. Park, K. Lee, G. Hong, P. H. Lee, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 2672-2682; b) M. B. Goldfinger, K. B. Crawford, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4578-4593; c) M. Uchiyama, H. Ozawa, K. Takuma, Y. Matsumoto, M. Yonehara, K. Hiroya, T. Sakamoto, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5517-5520; d) M. A. Rahman, O. Ogawa, J. Oyamada, T. Kitamura, *Synthesis* **2008**, *2008*, 3755-3760; e) J. D. Tovar, T. M. Swager, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6499-6504.
- [19] a) Y. Liu, S. Zhou, G. Li, B. Yan, S. Guo, Y. Zhou, H. Zhang, P. G. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 797-801; b) Y.-H. Kim, K.-Y. Lee, C.-Y. Oh, J.-G. Yang, W.-H. Ham, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 837-841; c) T. Xu, Q. Yang, D. Li, J. Dong, Z. Yu, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9264-9272; d) T. Xu, Z. Yu, L. Wang, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2113-2116.
- [20] a) C. Trujillo, G. Sánchez-Sanz, I. Karpavičienė, U. Jahn, I. Čikotienė, L. Rulíšek, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10360-10370; b) I. Karpaviciene, I. Cikotiene, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 224-227; c) M. Curini, F. Epifano, F. Maltese, O. Rosati, *Synlett* **2003**, *2003*, 0552-0554; d) S. N. Chavre, H. Choo, J. K. Lee, A. N. Pae, Y. Kim, Y. S. Cho, *J. Org.*

- Chem.* **2008**, *73*, 7467-7471; e) G. W. Kabalka, M.-L. Yao, S. Borella, Z. Wu, Y.-H. Ju, T. Quick, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2668-2673; f) P. O. Miranda, D. D. Díaz, J. I. Padrón, M. A. Ramírez, V. S. Martín, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 57-62.
- [21] a) A. Palisse, S. F. Kirsch, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 8041-8047; b) Y. Yamamoto, I. D. Gridnev, N. T. Patil, T. Jin, *Chem. Commun.* **2009**, 5075-5087; c) S. Hummel, S. F. Kirsch, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 847-859; d) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180-3211; e) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266-3325; f) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326-3350; g) A. M. Echavarren, *Nat Chem* **2009**, *1*, 431-433.
- [22] V. J. Meyer, L. Fu, F. Marquardt, M. Niggemann, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1943-1947.
- [23] Y.-K. Wu, F. G. West, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2534-2537.
- [24] G. S. Viswanathan, M. Wang, C.-J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2138-2141.
- [25] L. Fu, M. Niggemann, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6367-6370.
- [26] V. K. Yadav, V. Sriramurthy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2669-2671.
- [27] F. Zhang, S. Das, A. J. Walkinshaw, A. Casitas, M. Taylor, M. G. Suero, M. J. Gaunt, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8851-8854.
- [28] a) R. A. Volkmann, G. C. Andrews, W. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4777-4779; b) C. M. Haskins, D. W. Knight, *Chem. Commun.* **2005**, 3162-3164.
- [29] H. Jiang, G. Ferrara, X. Zhang, K. Oniwa, A. Islam, L. Han, Y.-J. Sun, M. Bao, N. Asao, Y. Yamamoto, T. Jin, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4065-4070.
- [30] X.-C. Wang, R.-L. Yan, M.-J. Zhong, Y.-M. Liang, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2064-2068.
- [31] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301-312.
- [32] a) A. J. Walkinshaw, W. Xu, M. G. Suero, M. J. Gaunt, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12532-12535; b) K. Ren, M. Wang, L. Wang, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 565-571; c) Y. Onishi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1176-1179; d) M.-M. Li, Q. Zhang, H.-L. Yue, L. Ma, J.-X. Ji, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 317-319; e) A. Balog, S. V. Geib, D. P. Curran, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 345-352; f) H. Li, W. Li, W. Liu, Z. He, Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2975-2978; g) Y. Chen, K. Li, X. Liu, J. Zhu, B. Chen, *Synlett* **2013**, *24*, 130-134; h) X. Bu, J. Hong, X. Zhou, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2111-2118; i) C.-R. Liu, F.-L. Yang, Y.-Z. Jin, X.-T. Ma, D.-J. Cheng, N. Li, S.-K. Tian, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3832-3835.

- [33] a) L. R. Jefferies, S. P. Cook, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 4204-4207; b) U. Jana, S. Biswas, S. Maiti, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 5798-5804; c) C. Wu, L. Liu, D. Wang, Y.-J. Chen, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3786-3789; d) T. Jin, M. Himuro, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6007-6010.
- [34] a) H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938-957; b) H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9500-9512; c) H. A. Laub, G. Evano, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4968-4971.
- [35] a) F. Duchemin, A. Macedo, H. Cheradame, *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 587-596; b) G. Kaszas, J. E. Puskas, C. C. Chen, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.* **1988**, *20*, 413-419; c) A. L. Gergely, O. Turkarslan, J. E. Puskas, G. Kaszas, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4717-4721; d) G. Kaszas, J. E. Puskas, J. P. Kennedy, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1771-1774; e) Y. Li, Y. Wu, X. Xu, L. Liang, G. Wu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3053-3061; f) R. F. Storey, C. L. Curry, L. K. Hendry, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5416-5432; g) Y. Wu, Y. Tan, G. Wu, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3801-3805.
- [36] J.-M. Begouin, M. Niggemann, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8030-8041.
- [37] N. Becker, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3857-3858.
- [38] B. G. Kelly, D. G. Gilheany, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 887-890.
- [39] R. Peters, Z.-q. Xin, F. Maier, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1770-1774.
- [40] a) K. Tanaka, T. Shoji, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3561-3563; b) C. Cao, Y. Li, Y. Shi, A. L. Odom, *Chem. Commun.* **2004**, 2002-2003.
- [41] L. I. Dixon, M. A. Carroll, T. J. Gregson, G. J. Ellames, R. W. Harrington, W. Clegg, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 2334-2345.
- [42] a) P. C. Maria, J. F. Gal, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1296-1304; b) H. Mayr, J. Ammer, M. Baidya, B. Maji, T. A. Nigst, A. R. Ofial, T. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2580-2599.
- [43] M. Rauser, S. Schroeder, M. Niggemann, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15929-15933.
- [44] a) G. Abbiati, E. Rossi, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 481-513; b) C. Allais, J.-M. Grassot, J. Rodriguez, T. Constantieux, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10829-10868; c) H. G. O. Alvim, E. N. da Silva Junior, B. A. D. Neto, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 54282-54299; d) A. Dömling, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 17-89; e) A. Dömling, W. Wang, K. Wang, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3083-3135; f) D. M. D'Souza, T. J. J. Muller, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1095-1108; g) V. Estevez, M. Villacampa, J. C. Menendez, *Chem. Soc. Rev.* **2014**,

- 43, 4633-4657; h) B. Ganem, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 463-472; i) J. Zhu, H. Bienaymé, *Multicomponent Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**; j) R. V. A. Orru, M. de Greef, *Synthesis* **2003**, *2003*, 1471-1499; k) D. J. Ramón, M. Yus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1602-1634; l) B. H. Rotstein, S. Zaretsky, V. Rai, A. K. Yudin, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8323-8359; m) E. Ruijter, R. Scheffelaar, R. V. A. Orru, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6234-6246.
- [45] a) M. E. Belowich, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2003-2024; b) P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J.-L. Wietor, J. K. M. Sanders, S. Otto, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3652-3711; c) N. Gimeno, R. Vilar, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 3161-3189; d) A. Herrmann, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1899-1933; e) R. A. R. Hunt, S. Otto, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 847-858; f) Y. Jin, C. Yu, R. J. Denman, W. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6634-6654; g) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3276-3289; h) R. F. Ludlow, S. Otto, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 101-108; i) C. D. Meyer, C. S. Joiner, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1705-1723; j) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898-952.
- [46] a) M. Angelin, P. Vongvilai, A. Fischer, O. Ramstrom, *Chem. Commun.* **2008**, 768-770; b) M. Angelin, M. Rahm, A. Fischer, T. Brinck, O. Ramström, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5882-5887.
- [47] a) A. Diaz, J. Fulcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 798-802; b) B. A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5657-5659; c) B. A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1000-1003; d) W. Kirmse, U. Richarz, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1883-1894.
- [48] a) S. Haubenreisser, M. Niggemann, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 469-474; b) T. Stopka, M. Niggemann, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1437-1440.
- [49] a) J. A. Miller, J. Harris, A. A. Miller, G. M. Ullah, G. M. Welsh, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4323-4327; b) M.-H. Filippini, J. Rodriguez, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 27-76.
- [50] A. K. Swenson, K. E. Higgins, M. G. Brewer, W. W. Brennessel, M. G. Coleman, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 7483-7486.
- [51] G. Liu, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6328-6335.
- [52] a) M. Balasubramanian, J. G. Keay, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford, **1996** *5*, 245-1260; b) J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, 4. Ed., Blackwell Science, Ltd., Oxford, **2000**, 121-150; c) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.* **2008**, *25*, 166-187.

- [53] a) V. K. Vladimir, Y. V. M. Leonor, M. M. G. Carlos, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 141-161; b) N. G. Kozlov, K. N. Gusak, A. P. Kadetskii, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2010**, *46*, 505-528; c) M. Sudharshan, T. Zehra, B. Sanjay, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1116-1183; d) R. H. Manske, *Chem. Rev.* **1942**, *30*, 113-144; e) J. Marco-Contelles, E. Pérez-Mayoral, A. Samadi, M. d. C. Carreiras, E. Soriano, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2652-2671; f) S. M. Prajapati, K. D. Patel, R. H. Vekariya, S. N. Panchal, H. D. Patel, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24463-24476; g) G. Ramann, B. Cowen, *Molecules* **2016**, *21*, 986.
- [54] a) B. Godoi, R. F. Schumacher, G. Zeni, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2937-2980; b) S. Ali, H.-T. Zhu, X.-F. Xia, K.-G. Ji, Y.-F. Yang, X.-R. Song, Y.-M. Liang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2598-2601; c) M. S. Reddy, N. Thirupathi, Y. K. Kumar, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 3986-3992; d) S. Jalal, K. Bera, S. Sarkar, K. Paul, U. Jana, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 1759-1770; e) P. Zhao, X. Yan, H. Yin, C. Xi, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1120-1123; f) H. Amii, Y. Kishikawa, K. Uneyama, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1109-1112; g) W. Zhou, J. Lei, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5583-5585.
- [55] a) M. Zhu, W. Fu, C. Xun, G. Zou, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 43-47; b) T. Chanda, R. K. Verma, M. S. Singh, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 778-787; c) K. C. Lekhok, D. Prajapati, R. C. Boruah, *Synlett* **2008**, *2008*, 655-658; d) H. Li, C. Wang, H. Huang, X. Xu, Y. Li, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1108-1111; e) X.-Y. Liu, P. Ding, J.-S. Huang, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2645-2648; f) I. Mohammadpoor-Baltork, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, S. Anvar, A. Mirjafari, *Synlett* **2010**, *2010*, 3104-3112; g) C. Praveen, S. Jegatheesan, P. T. Perumal, *Synlett* **2009**, *2009*, 2795-2800; h) R. Sarma, D. Prajapati, *Synlett* **2008**, *2008*, 3001-3005.
- [56] a) S. Cai, J. Zeng, Y. Bai, X.-W. Liu, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 801-807; b) G. Guerrini, M. Taddei, F. Ponticelli, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7597-7601; c) J. Han, Y. Shen, X. Sun, Q. Yao, J. Chen, H. Deng, M. Shao, B. Fan, H. Zhang, W. Cao, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 2061-2065; d) S. Khong, O. Kwon, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8257-8267; e) B. Madhav, S. N. Murthy, K. R. Rao, Y. V. D. Nageswar, *Helv. Chim. Acta* **2010**, *93*, 257-260; f) R. P. Pandit, Y. R. Lee, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 22039-22045; g) X. Zhang, X. Song, H. Li, S. Zhang, X. Chen, X. Yu, W. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7282-7286.
- [57] a) R. Dorel, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028-9072; b) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410-3449; c) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896-7936.

- [58] a) D. J. Gorin, N. R. Davis, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11260-11261; b) C. Gronnier, G. Boissonnat, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4234-4237; c) Y.-N. Niu, Z.-Y. Yan, G.-L. Gao, H.-L. Wang, X.-Z. Shu, K.-G. Ji, Y.-M. Liang, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2893-2896; d) Y. Xia, G. Huang, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7842-7854; e) S. Zhu, L. Wu, X. Huang, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9120-9126; f) P. W. Davies, M. Garzón, *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 694-708; g) N. Li, T.-Y. Wang, L.-Z. Gong, L. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3585-3588; h) B. Lu, Y. Luo, L. Liu, L. Ye, Y. Wang, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8358-8362; i) C. Shu, Y.-H. Wang, B. Zhou, X.-L. Li, Y.-F. Ping, X. Lu, L.-W. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9567-9570; j) Y. Tokimizu, S. Oishi, N. Fujii, H. Ohno, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3138-3141; k) A. Wetzel, F. Gagosz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7354-7358.
- [59] a) D. Fischer, H. Tomeba, N. K. Pahadi, N. T. Patil, Z. Huo, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15720-15725; b) Z. Huo, I. D. Gridnev, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1266-1270; c) S. Singh, S. S. Chimni, *Synthesis* **2015**, *47*, 1961-1989.
- [60] M. T. Hovey, C. T. Check, A. F. Sipher, K. A. Scheidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9603-9607.
- [61] I. Kennichi, T. Jun, I. Nobuharu, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 474-475.
- [62] A. Kuznetsov, A. Makarov, A. E. Rubtsov, A. V. Butin, V. Gevorgyan, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12144-12153.
- [63] B. J. Stokes, B. Jovanović, H. Dong, K. J. Richert, R. D. Riell, T. G. Driver, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3225-3228.
- [64] H. F. Motiwala, C. Fehl, S.-W. Li, E. Hirt, P. Porubsky, J. Aubé, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9000-9009.
- [65] L. Peng, H. Wang, C. Peng, K. Ding, Q. Zhu, *Synthesis* **2011**, *2011*, 1723-1732.
- [66] a) R. Mahrwald, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1095-1120; b) C. Palomo, M. Oiarbide, J. M. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 65-75; c) B. M. Trost, C. S. Brindle, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1600-1632; d) D. A. Evans, D. M. Fitch, T. E. Smith, V. J. Cee, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10033-10046.
- [67] D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 239-258.
- [68] O. Miyata, T. Miyoshi, M. Ueda, *Arkivoc* **2013**, *2*, 60-81.
- [69] a) C. Fischer, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4594-4595; b) F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8347-8349; c) A. Rudolph, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2656-2670.

- [70] a) M. Harmata, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8904-8922; b) C. Liu, E. Z. Oblak, M. N. Vander Wal, A. K. Dilger, D. K. Almstead, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2134-2137; c) Y.-K. Wu, C. R. Dunbar, R. McDonald, M. J. Ferguson, F. G. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 14903-14911.
- [71] a) P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2935-2937; b) P. A. Wender, J. M. Erhardt, L. J. Letendre, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2114-2116.
- [72] a) J. M. Hatcher, D. M. Coltart, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4546-4547; b) C. E. Sacks, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 7372-7374.
- [73] T. Miyoshi, T. Miyakawa, M. Ueda, O. Miyata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 928-931.
- [74] a) T. Amaya, Y. Maegawa, T. Masuda, Y. Osafune, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10072-10075; b) J. Mihelcic, K. D. Moeller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 36-37; c) P. S. Baran, M. P. DeMartino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7083-7086; d) B. M. Casey, R. A. Flowers, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11492-11495; e) S. Guo, J.-T. Yu, Q. Dai, H. Yang, J. Cheng, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6240-6242.
- [75] a) J. A. Witek, S. M. Weinreb, *Org. Lett.* **2011**, 13, 1258-1260; b) T. L. Gilchrist, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, 12, 53-73.
- [76] a) X. Creary, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3938-3945; b) X. Creary, C. C. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4151-4162; c) X. Creary, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2463-2465; d) X. Creary, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1625-1678.
- [77] a) P.-S. Lai, J. A. Dubland, M. G. Sarwar, M. G. Chudzinski, M. S. Taylor, *Tetrahedron* **2011**, 67, 7586-7592; b) J. P. Begue, M. Charpentier-Morize, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 207-212; c) D. Baudry, M. Charpentier-Morize, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 14, 3013-3016.
- [78] a) R. R. Naredla, E. K. Raja, D. A. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 3245-3247; b) K. C. Nicolaou, Q. Kang, T. R. Wu, C. S. Lim, D. Y. K. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7540-7548; c) N. Philippe, F. Denivet, J.-L. Vasse, J. Sopkova-de Olivera Santos, V. Levacher, G. Dupas, *Tetrahedron* **2003**, 59, 8049-8056.
- [79] a) P.-S. Lai, M. S. Taylor, *Synthesis* **2010**, 2010, 1449-1452; b) A. G. Smith, J. S. Johnson, *Org. Lett.* **2010**, 12, 1784-1787.
- [80] a) F. Zhou, Z.-Y. Cao, J. Zhang, H.-B. Yang, J. Zhou, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 233-241; b) N. D. Kimpe, R. Verhé, L. De Buyck, N. Schamp, M. Charpentier-Morize, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2853-2856.

- [81] a) J. C. Lee, T. Hong, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8959-8960; b) F. Zhou, M. Ding, J. Zhou, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 3178-3181; c) A. Herrera, R. Martínez-Alvarez, P. Ramiro, D. Molero, J. Almy, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3026-3032.
- [82] a) N. D. Shapiro, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4160-4161; b) B. Lu, Y. Li, Y. Wang, D. H. Aue, Y. Luo, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8512-8524; c) Y. Li, D. Qiu, R. Gu, J. Wang, J. Shi, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 10814-10817; d) C.-W. Li, K. Pati, G.-Y. Lin, S. M. A. Sohel, H.-H. Hung, R.-S. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9891-9894; e) R. Fang, L. Yang, *Organometallics* **2012**, 31, 3043-3055; f) A. B. Cuenca, S. Montserrat, K. M. Hossain, G. Mancha, A. Lledós, M. Medio-Simón, G. Ujaque, G. Asensio, *Org. Lett.* **2009**, 11, 4906-4909; g) M. J. Barrett, P. W. Davies, R. S. Grainger, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 8676-8686.
- [83] a) Z. Xu, H. Chen, Z. Wang, A. Ying, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 5515-5518; b) J. Schulz, L. Jašíková, A. Škríba, J. Roithová, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11513-11523; c) M. Chen, Y. Chen, N. Sun, J. Zhao, Y. Liu, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1200-1204; d) V. A. Rassadin, V. P. Boyarskiy, V. Y. Kukushkin, *Org. Lett.* **2015**, 17, 3502-3505; e) H.-S. Yeom, S. Shin, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 966-977.
- [84] D. Kaiser, L. F. Veiros, N. Maulide, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 4727-4732.
- [85] I. J. P. De Esch, A. Gaffar, W. M. P. B. Menge, H. Timmerman, *Biorg. Med. Chem.* **1999**, 7, 3003-3009.
- [86] T. Rizk, E. J. F. Bilodeau, A. M. Beauchemin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8325-8327.
- [87] L. S. Fuller, B. Iddon, K. A. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3465-3470.
- [88] S.-C. Lin, F.-D. Yang, J.-S. Shiue, S.-M. Yang, J.-M. Fang, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2909-2917.
- [89] G. A. Molander, T. Fumagalli, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5743-5747.
- [90] I. Osprian, W. Stampfer, K. Faber, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3779-3785.
- [91] S. Ding, G. Jia, J. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1877-1880.
- [92] C. R. Hauser, W. J. Humphlett, M. J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 426-426.
- [93] W. Fu, M. Nie, A. Wang, Z. Cao, W. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2520-2524.
- [94] a) D. Campolo, T. Arif, C. Borie, D. Mouysset, N. Vanthuyne, J.-V. Naubron, M. P. Bertrand, M. Nechab, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3227-3231; b) S. S. K.

- Boominathan, W.-P. Hu, G. C. Senadi, J.-J. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 3570-3574.
- [95] Y. Kanbe, M.-H. Kim, M. Nishimoto, Y. Ohtake, N. Kato, T. Tsunenari, K. Taniguchi, I. Ohizumi, S.-i. Kaiho, K. Morikawa, J.-C. Jo, H.-S. Lim, H.-Y. Kim, *Biorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 4803-4819.
- [96] A. Rosiak, W. Frey, J. Christoffers, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 4044-4054.
- [97] Y. Wang, R. Callejo, A. M. Z. Slawin, D. O'Hagan, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 18-25.
- [98] M. J. González, J. González, R. Vicente, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2012, 6140-6143.
- [99] J. A. Mueller, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7005-7013.
- [100] K. Fuji, T. Morimoto, K. Tsutsumi, K. Kakiuchi, *Chem. Commun.* **2005**, 3295-3297.
- [101] D. Lebcœuf, A. Simonneau, C. Aubert, M. Malacria, V. Gandon, L. Fensterbank, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6868-6871.
- [102] A. L. K. Shi Shun, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1034-1057.
- [103] A. Furstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3208-3221.
- [104] a) Y. Zhang, T. Luo, Z. Yang, *Nat. Prod. Rep.* **2014**, 31, 489-503; b) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1766-1775; c) M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2448-2462.
- [105] a) T. Saito, M. Morimoto, C. Akiyama, T. Matsumoto, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10757-10758; b) T. Saito, T. Suzuki, M. Morimoto, C. Akiyama, T. Ochiai, K. Takeuchi, T. Matsumoto, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11633-11644.
- [106] a) T. Nagasawa, K. Taya, M. Kitamura, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8949-8950; b) K. Taya, T. Nagasawa, K. Suzuki, *Synlett* **1997**, 1997, 304-306.
- [107] a) J. J. Riehl, A. Smolikiewicz, L. Thil, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 1451-1454; b) F. J. Schoenen, J. A. Porco Jr, S. L. Schreiber, G. D. VanDuyne, J. Clardy, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3765-3768; c) P. A. Wender, D. A. Holt, S. M. Sieburth, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3348-3350.
- [108] C. M. Marson, A. J. Walker, J. Pickering, A. D. Hobson, R. Wrigglesworth, S. J. Edge, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5944-5951.
- [109] a) T. Wang, S. Shi, M. M. Hansmann, E. Rettenmeier, M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3715-3719; b) T. Wang, S. Shi, M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 2337-2342.

- [110] a) K. Suzuki, T. Ohkuma, M. Miyazawa, G.-i. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 373-376; b) K. Nakamura, Y. Osamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9112-9120; c) M. Shimazaki, H. Hara, K. Suzuki, G.-i. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5891-5894; d) G. E. Salnikov, A. M. Genaev, V. A. Bushmelev, V. G. Shubin, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 1498-1501.
- [111] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Book, Sausalito, **2006**, 83-90.
- [112] D. A. Engel, G. B. Dudley, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 4149-4158.
- [113] P. N. Liu, K. D. Ju, C. P. Lau, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 275-280.
- [114] S. Bracegirdle, E. A. Anderson, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3454-3456.
- [115] M. Nardi, G. Sindona, P. Costanzo, M. Oliverio, A. Procopio, *Tetrahedron* **2015**, 71, 1132-1135.
- [116] E. Jones-Mensah, L. A. Nickerson, J. L. Deobald, H. J. Knox, A. B. Ertel, J. Magolan, *Tetrahedron* **2016**, 72, 3748-3753.
- [117] W. Smadja, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3945-3948.
- [118] G. Barker, D. G. Johnson, P. C. Young, S. A. Macgregor, A.-L. Lee, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 13748-13757.
- [119] N. Kalutharage, C. S. Yi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13651-13655.
- [120] Q. Zhu, E. C. Gentry, R. R. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 9969-9973.
- [121] S. Ogoshi, T. Haba, M. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10350-10351.
- [122] A. Faulkner, J. F. Bower, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1675-1679.
- [123] A. V. Malkov, I. R. Baxendale, D. Dvořák, D. J. Mansfield, P. Kočovský, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2737-2750.
- [124] S. Kikuchi, K. Sekine, T. Ishida, T. Yamada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6989-6992.
- [125] X. Li, F. Yang, Y. Wu, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 4543-4550.
- [126] Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 3951-3958.
- [127] R. Rochat, K. Yamamoto, M. J. Lopez, H. Nagae, H. Tsurugi, K. Mashima, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8112-8120.
- [128] W.-T. Tsai, Y.-Y. Lin, Y.-A. Chen, C.-F. Lee, *Synlett* **2014**, 25, 443-447.
- [129] S. Gao, T. Stopka, M. Niggemann, *Org. Lett.* **2015**, 17, 5080-5083.
- [130] J. Fan, C. Wan, G. Sun, Z. Wang, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 8608-8611.
- [131]) M. P. Storz, G. Allegretta, B. Kirsch, M. Empting, R. W. Hartmann, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 6094-6104.

- [132] J. E. Steves, S. S. Stahl, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11184-11188.
- [133] Y. Ida, A. Matsubara, T. Nemoto, M. Saito, S. Hirayama, H. Fujii, H. Nagase, *Biorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 5810-5831.
- [134] Y. Lizarme, J. Wangsahardja, G. M. Marcolin, J. C. Morris, N. M. Jones, L. Hunter, *Biorg. Med. Chem.* **2016**, *24*, 1480-1487.
- [135] J. E. Steves, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15742-15745.
- [136] T. Stopka, M. Niggemann, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5761-5764.
- [137] L. Ren, N. Jiao, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3706-3709.
- [138] P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1687-1695.
- [139] V. T. Abaev, A. T. Plieva, P. N. Chalikidi, M. G. Uchuskin, I. V. Trushkov, A. V. Butin, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4150-4153.
- [140] M. Arisawa, Y. Fujii, H. Kato, H. Fukuda, T. Matsumoto, M. Ito, H. Abe, Y. Ito, S. Shuto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1003-1007.
- [141] K. R. Roesch, H. Zhang, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8042-8051.
- [142] K. Semba, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4179-4184.
- [143] S.-j. Chen, G.-p. Lu, C. Cai, *Synthesis* **2015**, *47*, 976-984.
- [144] R. K. Saunthwal, M. Patel, A. K. Verma, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2200-2203.
- [145] A. L. Stein, A. R. Rosário, G. Zeni, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 5640-5648.
- [146] L. Fang, J. Yu, Y. Liu, A. Wang, L. Wang, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 11004-11009.
- [147] B. Gabriele, R. Mancuso, G. Salerno, G. Ruffolo, P. Plastina, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6873-6877.
- [148] R. Jain, B. Vaitilingam, A. Nayyar, P. B. Palde, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 1051-1054.
- [149] Y.-Q. Zhang, D.-Y. Zhu, B.-S. Li, Y.-Q. Tu, J.-X. Liu, Y. Lu, S.-H. Wang, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4167-4170.
- [150] M. Tokuda, H. Fujita, M. Nitta, H. Suginome, *Heterocycles* **1996**, *42*, 385-395.
- [151] M. Börjesson, T. Moragas, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7504-7507.
- [152] A. Dewanji, C. Mück-Lichtenfeld, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6749-6752.
- [153] A. Zhdanko, M. E. Maier, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3932-3942.
- [154] S. Kamijo, G. B. Dudley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5028-5029.
- [155] T. Jin, J. Uchiyama, M. Himuro, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2069-2071.
- [156] R. Ren, Z. Wu, Y. Xu, C. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2866-2869.

- [157] E. Shirakawa, Y. Imazaki, T. Hayashi, *Chem. Commun.* **2009**, 5088-5090.
- [158] A. F. Noels, A. Demonceau, N. Petiniot, A. J. Hubert, P. Teyssié, *Tetrahedron* **1982**, 38, 2733-2739.
- [159] Y. Miyahara, Y. N. Ito, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 6801-6807.
- [160] H.-U. Gonzenbach, K. Schaffner, B. Blank, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 1741-1752.
- [161] M. Wadamoto, E. M. Phillips, T. E. Reynolds, K. A. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10098-10099.
- [162] H. E. Zimmerman, P. Wang, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9226-9232.
- [163] Y. Wang, C. Chen, S. Zhang, Z. Lou, X. Su, L. Wen, M. Li, *Org. Lett.* **2013**, 15, 4794-4797.
- [164] G. M. Mahandru, A. R. L. Skaug, S. K. Chowdhury, K. K. D. Amarasinghe, M. J. Heeg, J. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13481-13485.
- [165] W. Rao, J. W. Boyle, P. W. H. Chan, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 6532-6536.

10 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
AcOH	Essigsäure
Äquiv.	Äquivalent(e)
Ar	Aryl
bzgl.	bezüglich
Bipy	2,2'-Bipyridin
BMS	Boran-Dimethylsulfid
cHex	Cyclohexyl
DC	Dünnschichtchromatographie
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTBP	2,6-Di-tert-butylpyridin
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
g	Gramm
ges.	gesättigt
h	Stunde
Hex	Hexan
Hz	Hertz
ⁱ Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
konz.	Konzentriert
LG	Abgangsgruppe
LHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid

Lsg.	Lösung
M	molar
Me	Methyl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minuten
mL	Milliliter
mmol	Millimol
Mol-%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
m/z	Verhältnis Masse/Ladung
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ⁿ Pen	<i>n</i> -Pentyl
ⁿ Pr	<i>n</i> -Propyl
Ph	Phenyl
PMP	<i>p</i> -Methoxyphenyl
ppm	parts per million
R	Rest
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
t	Zeit
TBAF	Tetra- <i>n</i> -buthylammoniumfluorid
TBAI	Tetra- <i>n</i> -buthylammoniumiodid
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
Tf	Triflyl
THF	Tetrahydrofuran
Ts	Tosyl
TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
ü.N.	über Nacht
verd.	verdünnt