Domino-Reaktionen mit *anti*-Carbopalladierungen an Alkinen als Schlüsselschritt und

Transformationen von Arylthiocyanaten mit Arinen

Dissertation

zur Erlangung des

mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

"Doctor rerum naturalium"

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie der Georg-August University School of Science (GAUSS)

> vorgelegt von Martin Pawliczek aus Loslau (Polen)

Göttingen 2015

Betreuungsausschuss

Erstbetreuer	Prof. Dr. Daniel B. Werz
	Institut für Organische Chemie, TU Braunschweig
Zweitbetreuer	Prof. Dr. Dr. <i>h.c.</i> Lutz F. Tietze
	Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent:	Prof. Dr. Daniel B. Werz
	Institut für Organische Chemie, TU Braunschweig
Korreferent	Prof. Dr. Dr. <i>h.c.</i> Lutz F. Tietze
	Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Universität Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. Dr. Lutz Ackermann	Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Universität Göttingen
Prof. Dr. Dietmar Stalke	Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen
Prof. Dr. Manuel Alcarazo	Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Universität Göttingen
Dr. Alexander Breder	Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Universität Göttingen

Datum der Disputation: 08.09.2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2011 bis Juli 2015 unter der Leitung von Prof. Dr. Daniel B. Werz am Institut für Organische und Biomolekulare Chemie der Georg-August-Universität Göttingen angefertigt. Ab Mai 2013 bis April 2015 wurden die praktischen Arbeiten am Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Daniel B. Werz für die Bereitstellung eines optimal ausgestatteten Laborarbeitsplatzes und der stetigen Unterstützung beim Bearbeiten der aufkommenden Fragestellungen. Sein engagierter Einsatz wird mir stets in Erinnerung bleiben und als Vorbild zur Bewältigung zukünftiger Herausforderungen dienen.

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1.	EIN	ILEITU	JNG	1
-	L.1.	Dow	1INO-REAKTIONEN	1
-	L.2.	SYN-	Carbometallierung von Alkinen	2
	1.2	.1.	syn-Carbopalladierungen in Domino-Reaktionen	3
-	L.3.	ANTI	-Funktionalisierung von Alkinen	4
	1.3	.1.	anti-Funktionalisierung von Mehrfachbindungen durch π -Säure-Aktivierung	5
	1.3	.2.	anti-Funktionalisierung über Doppelbindungsisomerisierung	6
-	L.4.	ß-Hy	DRID-ELIMINIERUNG	9
-	L.5.	Pall	ADIUM-KATALYSIERTE HETEROATOM-CN-AKTIVIERUNG	. 10
-	L.6.	Arin	ie zum Aufbau 1,2-funktionalisierter Benzol-Derivate	. 11
2.	AU	FGAB	ENSTELLUNG	. 13
-) 1	ΛΝΤΙ		12
-	<u>-</u> .	1.2		1/
-	2.2. 2.2	I,Z		1/
4		DLINZ		. 17
3.	ERC	GEBN	ISSE UND DISKUSSION	. 15
	3.1.	ANTI	-Carbopalladierung: Entwicklung, Anwendung und mechanistische Studie	. 15
	3.1	.1.	Verwendete Startmaterialien	. 15
	3.1	.2.	Konzept und Moleküldesign	. 16
	3.1	.3.	Optimierung der Reaktionsbedingungen	. 17
	3.1	.4.	Substratbreite	. 18
	3.1	.5.	Experimentelle mechanistische Studie	. 20
	3.1	.6.	Quantenchemische Rechnungen zur Lokalisierung des Übergangszustandes	. 23
	3.1	.7.	Mechanismus	. 24
	3.2.	INTE	RMOLEKULARE <i>ANTI-</i> CARBOPALLADIERUNG AN ENINOLEN	. 26
	3.2	.1.	Verwendeten Domino-Vorläufer	. 26
	3.2	.2.	Konzept	. 26
	3.2	.3.	Optimierung der Reaktionsbedingungen	. 26
	3.2	.4.	Substratbreite	. 27
	3.2	.5.	Mechanismus	. 28
	3.2	.6.	Transformation zu Indenen durch Säure-katalysierte Ar-S _E -Reaktionen	. 29
	3.2	.7.	Substratbreite	. 30
	3.2	.8.	Kreuzkupplung am tertiären Alkohol	. 30

3.3. Int	RAMOLEKULARE ANTI-CARBOPALLADIERUNG ZUM AUFBAU KOMPLEXER POLYCYCLEN	32
3.3.1.	Verwendete Enin-Domino-Vorläufer	32
3.3.2.	Intramolekulare anti-Carbopalladierung	
3.3.3.	Optimierung der Reaktionsbedingungen	
3.3.4.	Substratbreite	
3.4. AN	7/-CARBOPALLADIERUNG ZUM AUFBAU VON AROMATISCHEN HETEROCYCLEN	
3.4.1.	Verwendete Domino-Vorläufer	
3.4.2.	Konzept	
3.4.3.	Domino-Reaktion zum Aufbau von 6-5-6-Ringsystemen	
3.4.4.	Oxidation zum aromatischen System	40
3.5. PA	LLADIUM-KATALYSIERTE 1,2-THIOCYANIERUNG VON ARINEN	42
3.5.1.	Verwendete Startmaterialien und Arin-Vorläufer	42
3.5.2.	Konzept	42
3.5.3.	Optimierung	43
3.5.4.	Substratbreite	44
3.5.5.	Mechanistisches Experiment zur Ermittlung der Reihenfolge der Bindungsbildung	46
3.5.6.	Mechanismus der 1,2-Insertion von Arinen in die PhS-CN-Bindung	46
3.6. BEI	NZODITHIOLOIMIN: METALLFREIE SYNTHESE VON SCHWEFELHALTIGEN HETEROCYCLEN	48
3.6.1.	Verwendete Startmaterialien und Arin-Vorläufer	48
3.6.2.	Konzept	48
3.6.3.	Darstellung des Benzodithioloimins	48
3.6.4.	Substratbreite	50
3.6.5.	Benzodithioloiminen und EWG-substituierte Acetylene	52
3.6.6.	Transfer auf 2-Thiocyanotopyrrole	53
3.6.7.	Mechanismus zur Reaktivität von Benzodithioloimin	54
4. ZUSAN	IMENFASSUNG	55
4.1. AN	<i>TI-</i> CARBOPALLADIERUNG	55
4.1.1.	Konzept, Entwicklung und mechanistische Aufklärung	55
4.1.2.	anti-Carbopalladierung zum Aufbau von Indenen	56
4.1.3.	Intramolekulare <i>anti</i> -Carbopalladierung	56
4.1.4.	Intramolekulare anti-Carbopalladierung zum Aufbau von Heterocyclen	56
4.2. AR	YLTHIOCYANATE ZUR 1,2-FUNKTIONALISIERUNG VON ARINEN	57
4.2.1.	Palladium-katalysierte 1,2-Thiocyanierung von Arinen	57
4.2.2.	Benzodithioloimine	57

5.	Al	USBLIC	K		. 59
	5.1.	ANTI	CARBOPAL	LADIERUNG ALS SCHLÜSSEL ZUM AUFBAU DIVERSER HETEROCYCLEN	. 59
	5.2.	Alte	RNATIVE TE	RMINIERUNGEN DER ANTI-CARBOPALLADIERUNGS-DOMINO-SEQUENZ	. 59
	5.3.	ANTI	CARBOPAL	ladierung als Schlüssel zum Aufbau von Naturstoffen	. 60
	5.4.	Benz	ODITHIOLO	IMIN UND EWG-SUBSTITUIERTE DOPPELBINDUNGSSYSTEME	. 61
6.	EX	(PERIN	ENTALTE	IL	. 63
	6.1.	Alle	EMEINE MI	ETHODEN	. 63
	6.	1.1.	Präparati	ve Methoden	. 63
	6.	1.2.	Chromato	ographische und analytische Methoden	. 63
	6.	1.3.	Verwend	ete Arin-Vorläufer	. 64
	6.2.	Alle	EMEINE A R	BEITSVORSCHRIFTEN	. 65
	6.	2.1.	Hauptrea	ktion	. 65
	6.	2.2.	Substrat-	aufbauende Reaktionen	. 66
	6.3.	Synt	HESE DER V	/ERBINDUNGEN	. 68
	6.	3.1.	Intermole	ekulare <i>anti</i> -Carbopalladierung an Diinen	. 68
		6.3.1.1	. Dom	ino-Vorläufer	. 68
		6.3.1.2	. Dom	ino-Reaktion	. 78
		6.3.1.3	. Subs	trate der mechanistischen Studie	. 88
		6.3.1.4	. Expe	rimente zur mechanistischen Studie	. 95
	6.	3.2.	Intermole	ekulare anti-Carbopalladierung an Eninen	100
		6.3.2.1	. Dom	ino-Vorläufer	100
		6.3.2.2	. Dom	ino-Reaktion	105
		6.3.2.3	. Inde	n-Synthese	111
	6.	3.3.	Intramole	ekulare <i>anti</i> -Carbopalladierung	116
		6.3.3.1	. Dom	ino-Vorläufer	116
		6.3.3.2	. Dom	ino-Produkte	140
	6.	3.4.	<i>anti</i> -Carb	opalladierung zur Darstellung von Heterocyclen	151
		6.3.4.1	. Dom	ino-Vorläufer	151
		6.3.4.2	. Dom	ino-Reaktion	154
		6.3.4.3	. Oxid	ationen und Umlagerung	156
	6.	3.5.	1,2-Thioc	yanierung von Arinen	158
		6.3.5.1	. 1,2-T	hiocyanierung	158
		6.3.5.2	. Expe	rimente zum Mechanismus	164
	6.	3.6.	Dithioloir	nin zum Aufbau von Heterocyclen	165
		6.3.6.1	. Dars	tellung der Dithioloimine	165

6.3.6.	2. Thianthren-Synthese	168
6.3.6.	3. Darstellung von Benzo[b][1,4]dithiinen	175
6.3.6.	 Darstellung von Benzo[d]pyrrolo[2,1-b]thiazol (97) 	178
6.3.6.	5. Darstellung von Pyrrolo[2,1-b]thiazolen	178
6.4. Kris	STALLSTRUKTUREN	180
6.4.1.	Domino-Produkt 53b	180
6.4.2.	Domino-Produkt syn-73	181
6.4.3.	Entschützter Domino-Vorläufer 123	182
6.4.4.	Inden 78a	183
6.4.5.	Domino-Produkt 57p	184
7. ANHAN	G	185
7.1. Авк	ÜRZUNGSVERZEICHNIS	185
7.2. Lite	RATURVERZEICHNIS	188

1. Einleitung

1.1. Domino-Reaktionen

Die Anforderungen an die organische Synthesechemie durchleben stets einen Wandel. Während früher die Herstellung eines gewünschten Molekülgerüsts im Fokus lag, so hat die rapide Entwicklung neuer und effizienterer Synthesemethoden dazu geführt, dass in letzter Zeit der ökonomische Aspekt immer mehr in den Vordergrund gerückt ist. Heutzutage soll nicht nur der gezielte Aufbau bewerkstelligt werden, sondern das Ziel in so wenig Stufen wie möglich erreicht werden. Ein wichtiger Aspekt hierfür ist das Knüpfen mehrerer neuer chemischer Bindungen innerhalb einer Reaktion. Dieses Verfahren verringert die Anzahl der Synthesestufen, was sowohl Rohstoff- als auch Zeitersparnis zur Folge hat, und somit die Synthesesequenz nachhaltiger und ökonomischer werden lässt. Hierfür besteht zum einen die Möglichkeit, Reaktionen zu verwenden, die von Natur aus mehr als nur eine Bindung aufbauen, wie z.B. die Sharpless-Bishydroxylierung¹ oder aber der Zusammenschluss vieler kleiner Einzeltransformationen zu einer Gesamtheit. Der letztgenannte Fall wird als "Domino-Reaktion" bezeichnet.²⁻⁵ Nach Definition von L. F. Tietze handelt es sich um mehrere Transformationen, die unter identischen Reaktionsbedingungen hintereinander ablaufen, wobei die jeweils neu gebildete Funktionalität den Ausgangspunkt der Folgereaktion darstellt. Eine Klassifizierung hierbei erfolgt nach dem Reaktionstyp der einzelnen Reaktion, wobei zwischen kationischen, anionischen, radikalischen, pericyclischen, photochemischen, oxidativen, reduktiven und übergangsmetallkatalysierten Domino-Prozessen unterschieden wird.



Schema 1-1: Domino-Reaktion zum tetrasubstituierten helikalen Alken 4.

Mittels eines solchen Domino-Prozesses gelangen *Lautens et al.* die Synthesen von tetrasubstituierten helikalen Alkenen vom Typ **4** (Schema 1-1).⁶⁻⁸ In einem durch Norbornen (**3**) vermittelten Catellani-Prozess reagieren Phenyliodid (**1a**) und Bromid **2** zu Intermediat **A**, das anschließend eine intramolekulare

Carbopalladierung der Acetyleneinheit zu Verbindung **B** eingeht. Eine daraufhin erneut ablaufende intermolekulare Carbopalladierung mit Norbornen (**3**) führt zu **C**, das in einer abschließenden C-H-Aktivierungs-Eliminierungssequenz über Intermediat **D** das beobachtete tetrasubstituierte Alken **4** erzeugt.

1.2. syn-Carbometallierung von Alkinen

Grundlage der Carbometallierung von C-C-Dreifachbindungen ist die *syn*-Insertion des Alkins in die betreffende Metall-Kohlenstoff-Bindung. Bei einer *syn*-Insertion befinden sich der neu eingeführte Rest und das Metall [M] in *cis*-Anordnung bezüglich der entstehenden Doppelbindung (Schema 1-2). Eine abschließende Terminierung der reaktiven Metall-Spezies, z.B. eine Kreuzkupplung mit R³-X, hat zur Folge, dass die beiden neu eingeführten Reste im Endprodukt im Allgemeinen stets eine *cis*-Anordnung aufweisen.⁹⁻¹² Dieses Grundprinzip der Insertion lässt sich auf alle metallorganischen Verbindungen übertragen und ermöglicht somit den gezielten und selektiven Aufbau neuer chemischer Bindungen.¹³⁻¹⁵ Des Weiteren beschränkt sich die *syn*-Insertion nicht nur auf Alkin-Einheiten; Alkene unterliegen dem gleichen Mechanismus der Carbometallierung, wobei die Palladium-katalysierte Mizoroki-Heck-Reaktion ihr wohl bekanntester Vertreter ist.¹⁶⁻²²

$$[M] - R^{1} + R^{2} - R^{2} \rightarrow R^{2} \rightarrow R^{2} \xrightarrow{[M] - R^{1}} R \xrightarrow{syn-Insertion} [M] - R^{1} \xrightarrow{R^{1}} R^{2} \xrightarrow{R^{2}} R^{2} \xrightarrow{R^{3}} R^{1} \xrightarrow{R^{3}} R^{2} \xrightarrow{R^{2}} R^{2}$$

Schema 1-2: syn-Carbometallierung von Alkinen.

Dieses *syn*-Insertionsverhalten von Alkinen in Metall-Kohlenstoff-Bindungen ermöglichte den gezielten Aufbau diverser cyclischer Strukturen. So gelang *Ackermann et al.* eine Isochromanon-Synthese ausgehend von Benzosäure-Derivat **5** und Alkin **6** (Schema 1-3).²³ Hierbei wurde eine C-H-Aktivierung an **7** durchgeführt, der eine *syn*-Insertion des entsprechenden Alkins folgte. Reduktive Eliminierung und Oxidation führten schließlich zum Isochroman-Gerüst.



Schema 1-3: syn-Insertion in die Ru-C-Bindung.

Das Ausnutzen der *syn*-Insertion von Doppelbindungen ermöglichte *Marek et al.* den diastereoselektiven Aufbau von hochsubstituierten Cyclopropanolen (Schema 1-4).²⁴ Das gespannte Cyclopropen **8** reagiert mit einem Cuprat unter Alken-Insertion zum reaktiven Intermediat **9**. Die eingeführte Methylgruppe als auch das Kupfer befinden sich hierbei in *cis*-Anordnung zueinander. Abschließende Oxidation der reaktiven Metall-Spezies lieferte daraufhin Cyclopropanol **10** in 68% Gesamtausbeute. Das stereospezifische *syn*-Insertionsverhalten der metallorganischen Verbindung erzeugt dabei nur ein Diastereomer.



Schema 1-4: syn-Insertion von gespannten Alkenen nach Marek et al.

1.2.1. syn-Carbopalladierungen in Domino-Reaktionen

Unter Verwendung von Palladium-Katalyse in Kombination mit mehreren miteinander verknüpften ungesättigten Kohlenstoff-Bindungen lassen sich Carbometallierungen hervorragend in einen Domino-Prozess implementieren. Je nach Anordnung der Mehrfachbindungen zueinander ist es möglich, den Carbopalladierungssequenzen Reaktionstypen zuzuordnen.²⁵



Schema 1-5: "Zipper-Mode" nach Negishi et al.

Ein bekannter Reaktionstyp ist das Reißverschluss-Prinzip, auch "Zipper-Mode", genannt.²⁶ Dabei liegen sich die Dreifachbindungen, welche miteinander verknüpft werden, gegenüber und erzeugten das Gesamtbild eines sich schließenden Reißverschlusses. Dieser Reaktionstyp erlaubte *Negishi et al.* das acyclische Oligoacetylen **11** mittels Palladium-Katalyse unter Kohlenstoffmonoxid-Einbau zum oligocyclischen System **12** zu wandeln, bei dem fünf neue Bindungen und fünf neue Ringe entstanden (Schema 1-5).



Schema 1-6: "Dumbbell-Mode" zum Aufbau von Helicenen.

Eine weitere Möglichkeit ist der "Dumbbell-Mode", bei dem die ungesättigten Einheiten in einer linearen Kette miteinander verknüpft sind. Als Resultat ergeben sich kleine hantelförmige Einheiten nach der Bindungsknüpfung. Hervorzuheben ist, dass die einzelnen Carbometallierungsschritte, aufgrund der *syn*-Insertionen, in eine kreisförmige Struktur gezwungen werden und so ein helikales Muster erzeugen. *Werz et al.* gelang es, ausgehend vom Trialkin **13**, durch drei aufeinanderfolgende *syn*-Carbometallierungen und abschließende Stille-Reaktion das Helicen **14** in einem Domino-Prozess aufzubauen (Schema 1-6).²⁷



Schema 1-7: "Linear-Fused-Mode" an Alkenen.

Wird auf die Verwendung von Alkenen zurückgegriffen, ergibt sich eine weitere Möglichkeit, indem die Mehrfachbindungen durch Parallelanordnung linear, in einem "Linear-Fused-Mode", miteinander verbunden werden. Dieser Sachverhalt wird anhand der Transformation von Dien **15** zum Tricyclus **16** deutlich (Schema 1-7).²⁸ Hierbei verläuft die Fortpflanzung der Metallierungen und der Ringaufbau in linearer Art und Weise, und stellt somit das Gegenteil zum zirkularen Verhalten des "Dumbbell-Mode" an Alkinen dar. Dieser Reaktionstyp stellt für Acetylene ein Problem dar, dessen Realisierung eine *anti*-Insertion in die Pd-C-Bindung erfordern würde, um Schlüsselintermediat **19** zu generieren (**Schema 1-8**).



Schema 1-8: "Linear-Fused-Mode" an Alkinen erfordert anti-Carbopalladierung.

1.3. *anti*-Funktionalisierung von Alkinen

Insertionen von ungesättigten Systemen in metallorganische Verbindungen verlaufen normalerweise mechanistisch anhand einer stereospezifischen *syn*-Insertion ab. Dementsprechend ist es durch gewöhnliche Carbometallierung nicht möglich, den eingeführten Rest durch *anti*-Insertion in *trans*-Stellung zum Metall zu platzieren (Schema 1-9).



Schema 1-9: Formale anti-Insertion an Alkinen.

Damit eine Metall-katalysierte *anti*-Funktionalisierung trotzdem realisiert werden kann, müssen weitere Eigenschaften von Metallkomplexen herangezogen werden. Da die Eigenschaften verschiedener Katalysatorsysteme stark variieren, wird sich nachfolgend auf zwei wichtige Methoden in der Palladium-Katalyse beschränkt, die für diese Arbeit von Interesse und Bedeutung sind.

1.3.1. *anti*-Funktionalisierung von Mehrfachbindungen durch π-Säure-Aktivierung

Eine *anti*-Funktionalisierung von Mehrfachbindungen mittels metallorganischer Verbindungen wird erzielt, wenn der neu eingeführte Rest von der metallabgewandten Seite installiert wird. Demnach ist es notwendig, dass der einzuführende Rest keine Bindung zum Metall vorweist, sondern selbstständig dazu in der Lage ist, eine Bindung auszubilden. Damit diese selbstständige Art der Bindungsknüpfung dem einzuführenden Rest ermöglicht wird, ist eine Aktivierung des ungesättigten Systems erforderlich. Diese Aufgabe wird in der Regel von starken Säuren oder von polarisierenden Verbindungen wie *N*-lodsuccinimid bzw. Iod übernommen.²⁹⁻³² Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von kationischen Metallverbindungen, die dem Alkin durch Koordination an das π -System Elektronendichte entziehen und es somit in ein gutes Elektrophil umwandeln (Schema 1-10). Ein sich anschließender Rückseitenangriff durch geeignete Nukleophile erzeugt daraufhin die gewünschte *anti*-Konnektivität. Metall-Komplexe mit den Eigenschaften zur Aktivierung von Mehrfachbindungen werden als π -Säuren bezeichnet.



Schema 1-10: Metall-Komplexe als π-Säuren zur *anti*-Funktionalisierung.

Die bekanntesten Vertreter dieser Reaktionsklasse sind die Gold- und Platinkomplexe, die in zahlreichen methodischen und totalsynthetischen Arbeiten Anwendung fanden.³³⁻⁴⁷ Des Weiteren ist die Verwendung von Palladium(II)-Salzen als π -Säure möglich, um einen nukleophilen Angriff auf ungesättigte Systeme hervorzurufen.⁴⁸⁻⁵⁶ Die resultierenden vinylischen Palladium-Intermediate können im Anschluss, aufgrund des breiten und gut erforschten Reaktionsspektrums von Palladium in der organischen Chemie, in Domino-Prozessen implementiert werden. *Zhang* und *Xiao* konnten, mithilfe einer Palladium(II)-katalysierten Dreikomponenten-Domino-Reaktion, den Aufbau von tetrasubstituierten Furan-Derivaten **22** zeigen (Schema 1-11).⁵⁵



Schema 1-11: Palladium(II) als π -Säure zum Aufbau von Furan-Derivaten.

Das Palladium(II) leitet dabei kaskadenartig, durch Aktivierung der Dreifachbindung, den nukleophilen Angriff von Methanol auf das Michael-Akzeptor-System ein. Im gleichen Moment greift das ausgebildete Enolat die Dreifachbindung an und Intermediat **20** wird ausgebildet. Die vinylische Palladium-Spezies **A** untergeht nachfolgend eine intermolekulare Carbopalladierung mit 2-Methylallylchlorid (**21**) zu Intermediat **B**, welchem eine β -Heteroatom-Eliminierung zum Produkt **22**, mit einhergehender Katalysatorregeneration, folgt. Neben der direkten Verwendung von kationischen Metall-Komplexen bzw. -Salzen, ist auch eine *in situ*-Generierung mittels oxidativer Addition möglich.⁵⁷⁻⁶¹ Auf diese Weise wird die π -Acidität erst im resultierenden metallorganischen Intermediat generiert. Der Gruppe um *K. Oshima* gelang es, ausgehend von Alkin **23** und Arylbromid (**24**) das Cyclopropan-Derivat **25** aufzubauen (Schema 1-12).⁶¹ Die beiden neu ausgebildeten Bindungen entlang der Doppelbindung besitzen eine *trans*-Konfiguration zueinander und lassen auf eine π -Aktivierung der Dreifachbindung schließen. Im Gegensatz zum vorherigen Beispiel ist hier eine vorgestellte oxidative Addition in die C-Br-Bindung zwingend notwendig, damit eine Metall-Spezies mit π -acidem Charakter generiert wird.



Schema 1-12: π-Acidität von Pd(II) nach oxidativer Addition.

1.3.2. anti-Funktionalisierung über Doppelbindungsisomerisierung

Das stereospezifische *syn*-Verhalten der Carbometallierung hat zur Folge, dass bei Alkinen immer eine *cis*-Funktionalisierung der resultierenden Doppelbindungen vorzufinden sein müsste. Ein genauer Blick in die Literatur weist dagegen Beispiele auf, in denen zwar mechanistisch *syn*-Metallierungen stattgefunden haben, die erhaltenen Doppelbindungen jedoch *trans*-funktionalisiert waren.⁶²⁻⁶⁶



Schema 1-13: a) *cis-trans*-Isomerisierung vinylischer Metall-Intermediate. b) Metalla-Carben-Intermediate M-C und M-C' als Ursache der Isomerisierung.

Auf diesen Beobachtungen aufbauend wurde eine *cis-trans*-Isomerisierung der intermediären vinylischen Metall-Komplexe herangezogen, welche für die unübliche Bindungsknüpfung verantwortlich ist (Schema 1-13, a). Um den Verlauf der Isomerisierung zu erklären, wurden mehrere Theorien aufgestellt, wobei die Annahme von Metalla-Carben-Intermediaten die meistverwendete war.⁶⁷⁻⁷¹ Demnach untergeht Intermediat *cis*-A, das seinen Ursprung in einer *syn*-Metallierung hat, eine Ladungstrennung zu einem Metalla-Carben **M-C** bzw. **M-C'** (Schema 1-13, b). Diese Ladungstrennung verursacht einen Wandel des

Doppelbindungssystems in eine freirotierbare Einfachbindung und gestattet somit eine *cis-trans*-Isomerisierung zu Intermediat *trans-A*, bei dem das Metall und der eingeführte Rest auf unterschiedlichen Seiten der resultierenden Doppelbindung liegen. Das Ergebnis dieses Prozesses ist eine formale *trans*-Funktionalisierung verwendeter Alkine.



Schema 1-14: Rhodium-katalysierte trans-Hydrosilylierung.

Ojima et al. gelang in einer Rhodium-katalysierten *trans*-Hydrosilylierung von 1-Hexin (**26**) das entsprechende *trans*-funktionalisierte Silan **27** aufzubauen (Schema 1-14).⁷² Mechanistisch wurde dies dahingehend erklärt, dass nach der Metallasilylierung des Acetylens das Intermediat **A** entsteht, in dem [Rh] und SiEt₃ *cis*-ständig sind. Die auftretende sterische Abstoßung zwischen den beiden Gruppen ruft daraufhin eine Isomerisierung über das Metalla-Carben **B** hervor und erzeugt das stabilere Intermediat **C**. Eine abschließende reduktive Eliminierung durch ein weiteres Triethylsilan setzt das Produkt frei und regeneriert den aktiven Katalysator.

Trost et al. befasste sich ebenfalls mit der *trans*-selektiven Hydrosilylierung durch Applikation von kationischen Ruthenium-Katalysatoren.^{73,74} Neben den synthetischen Arbeiten auf diesem Gebiet führten sie weiterhin DFT-Rechnungen zur Aufklärung des Mechanismus durch, um den Ursprung der *trans*-Funktionalisierung zu erklären.⁷⁵



η²-Vinyl-Komplex 28

Schema 1-15: Aus DFT-Rechnungen hervorgehendes Intermediat der trans-Hydrosilylierung.

Erstaunlicherweise kamen sie zu dem Ergebnis, dass nicht eine Metalla-Carben-Spezies, sondern ein Metallacyclopropen **28** (η^2 -Vinyl-Komplex) als Intermediat herangezogen werden muss, um das

mechanistische Szenario zu erklären (Schema 1-15). Die dargelegten Ergebnisse stehen damit in starken Kontrast zum bisher postulierten Chalk-Harrod-Mechanismus, der von η^1 -Vinyl-Metall-Intermediaten ausgeht, auf die eine Isomerisierung folgt.^{76,77}Anlehnend an diese Arbeiten wurde das Thema in der Arbeitsgruppe um *A. Fürstner* neu aufgegriffen und es gelang ihnen, eine Ruthenium-katalysierte *trans*-selektive Hydrogenierung, -stannylierung und -borylierung interner Alkine zu realisieren (Schema 1-16).⁷⁸⁻⁸⁰ In Kombination mit ihren Arbeiten zur Alkin-Metathese stellen diese Arbeiten eine elegante Methode zum selektiven Aufbau großer Ringsysteme dar. Darüber hinaus wurden auch in diesen Arbeiten Metallacyclopropene für die *trans*-Hydrostannylierung bzw. -borylierung postuliert. Allerdings wurden Metalla-Carben-Intermediate in den Arbeiten von *A. Fürstner* nicht ausgeschlossen.



Schema 1-16: a) *trans*-Hydrogenierung von Alkinen nach *Fürstner et al.* b) *trans*-Hydrostannylierung und -borylierung interner Alkine nach *Fürstner et al.*

Auch innerhalb der Palladium-katalysierten Domino-Reaktionen wurden Isomerisierungen beobachtet.⁸¹⁻⁹³ Im Allgemeinen traten diese Prozesse meistens selektiv an stark konjugierten Systemen auf, die eine Ladungstrennung zur Ausbildung von Metalla-Carben-Intermediaten bzw. anderen ionischen Grenzstrukturen deutlich vereinfachten. *Tobe et al.* gelang auf diese Weise eine *anti*-Carbopalladierung des internen Alkins **36** zum Biindenyliden **37**, bei dem eine intermediär auftretende Indenyl-Spezies die Isomerisierung hervorrief (Schema 1-17, a).⁹⁴



Schema 1-17: anti-Carbopalladierungen stark konjugierter Systeme a) Tobe et al. b) Tietze et al.

Wurde die Transformation auf gesättigte Systeme übertragen und somit anstatt der beiden Ethen-Einheiten Ethyl-Einheiten als Kette verwendet, blieb aufgrund der mangelnden Fähigkeit zur Isomerisierung eine Produktbildung aus.^{95,96} Des Weiteren konnten *Tietze et al.* in einer vierfachen Palladium-katalysierten Domino-Reaktion durch die Kombination von Diin **38** und der Brom-Iod-Verbindung **39** den Polycyclus **40** aufbauen (Schema 1-17, b).⁹⁷ Die beschriebene Produktstruktur erforderte ebenfalls eine *cis-trans*-Isomerisierung einer in Konjugation stehenden Doppelbindung innerhalb der Domino-Reaktion. Aufgrund des ausgedehnten π -Systems und der stark vereinfachten Ladungstrennung ist es an diesen Systemen schwer zu bestimmen, auf welche Art und Weise die Isomerisierung erfolgt.

1.4. ß-Hydrid-Eliminierung

Innerhalb der organisch-chemischen Metall-Katalyse existieren zahlreiche Möglichkeiten, die reaktiven Metall-Intermediate zu terminieren. Insbesondere im Falle des Palladiums sei hierbei die β-Hydrid-Eliminierung von Wasserstoffatomen zu erwähnen. Dieser stark favorisierte Prozess stellt nicht nur ein Problem bei der Verwendung von (sp³)-hybridisierten-Kohlenstoffen in der Kreuzkupplungschemie dar, vielmehr ist er ein sehr wichtiger Teilschritt zahlreicher Palladium-katalysierter Transformationen. Die größte Bedeutung besitzt sie innerhalb der Mizoroki-Heck-Reaktion, die es ermöglicht, Aryl- bzw. Vinyl-Halogenide mit Doppelbindungssystem zu kuppeln.²² Mechanistisch ist zu beachten, dass es sich bei der β-Hydrid-Eliminierung im Allgemeinen um eine *syn*-Eliminierung eines vicinalen Hydrids handelt.^{98,99} Eine aus der Carbopalladierung resultierende Spezies A erfüllt diese Anforderung aber nicht, weil sie den eingeführten Rest in syn-Stellung zum Palladium trägt (Schema 1-18). Die freie Drehbarkeit der intermediären C-C-Einfachbindung erlaubt es dem System jedoch, zu Spezies B zu rotieren und den Wasserstoff in syn-Stellung zu positionieren. Aus diesem Konformer heraus kann abschließend die Eliminierung erfolgen, wodurch das Doppelbindungssystem regeneriert wird. Dieser Prozess weist normalerweise nach dem Curtin-Hammett-Prinzip eine hohe Selektivität auf, die dazu führt, dass vorwiegend (*E*)-konfigurierte Doppelbindungen ausgebildet werden.^{100,101} Da die β -Hydrid-Eliminierung stets mit syn-ständigen β-Wasserstoffatomen abläuft, wird unter Verwendung endocyclischer Olefine eine Doppelbindungswanderung beobachtet.



Schema 1-18: β-Hydrid-Eliminierung in der Mizoroki-Heck-Reaktion.

Die β -Hydrid-Eliminierung ist auch innerhalb der Alkin-Chemie vorzufinden (Schema 1-19). Erfolgt eine Carbopalladierung eines internen Alkins zu Spezies **C**, so ist diese in der Lage, insofern keine energetisch tieferliegenden Reaktionsmöglichkeiten vorhanden sind, eine vinylische *syn*- β -Hydrid-Eliminierung zum entsprechenden Allen einzugehen.¹⁰²

$$[Pd]-R^{1} + R^{2} \xrightarrow{H}_{H} \xrightarrow{H}_{H} \xrightarrow{R^{1}}_{R^{2}} \xrightarrow{[Pd]}_{H} \xrightarrow{syn}_{H^{2}} \xrightarrow{[Pd]-H}_{R^{2}} \xrightarrow{R^{1}}_{H} \xrightarrow{H}_{R^{2}} \xrightarrow{H}_{H}$$

Schema 1-19: Vinylische β -Hydrid-Eliminierung bei Alkinen zu Allenen.

Neben den bisher gezeigten Eliminierungen von Wasserstoffatomen sind reaktive Palladium-Intermediate ebenfalls dazu in der Lage, eine Vielzahl anderer Atome zu eliminieren. So kann die Rolle des Wasserstoffs in einer β -Heteroatom-Eliminierung von z.B. N, OH, Si, Cl, Br usw. eingenommen werden (vgl. Schema 1-11.)¹⁰³⁻¹¹¹

1.5. Palladium-katalysierte Heteroatom-CN-Aktivierung

Neben den bisher gezeigten Beispielen, in denen Insertionen in Aryl- bzw. Vinyl-Halogen-Bindungen als Initiierungsschritt verwendet wurden, stellt die Palladium-katalysierte Aktvierung von Heteroatom-CN-Bindungen ein interessantes Arbeitsgebiet dar.¹¹²⁻¹¹⁸ Die Insertion in eine Het-CN-Bindung hat zur Folge, dass am Palladium zwei funktionelle Gruppen koordiniert sind, die in Kombination mit der Carbopalladierung verlustfrei übertragen werden können und in einer Doppelfunktionalisierung resultieren. In Abhängigkeit vom verwendeten Heteroatom kann die Stabilität der Het-CN-Bindung dazu führen, dass mittels reiner Palladium-Katalyse eine Insertion nicht möglich ist. Nichtsdestotrotz hat die Arbeitsgruppe um *Y. Nakao* kooperative Katalyse eingesetzt, um die Spaltung einer O-CN-Bindung mit anschließender Alken-Funktionalisierung zu bewerkstelligen.¹¹⁴ Ein Katalysator-System bestehend aus Pd₂(dba)₃, Xantphos und BPh₃ hat sich als Mittel der Wahl erwiesen, die Transformation erfolgreich durchzuführen (Schema 1-20, a). Der zugesetzte Co-Katalysator BPh₃ dient dabei als Lewis-Säure und labilisiert die O-CN-Bindung von **41** durch Koordination an den Stickstoff und erleichtert somit eine Palladium-Insertion. Abschließende Oxymetallierung der benachbarten Doppelbindung mit darauffolgender reduktiver Eliminierung lieferte das gewünschte Dihydrobenzofuran vom Typ **42**.



Schema 1-20: Oxycyanierung nach Nakao. b) Thiocyanierung nach Ogawa.

Neben der kooperativen Katalyse zur Aktivierung von O-CN-Bindungen wurde eine reine Palladiumkatalysierte S-CN-Bindungsaktivierung, mit nachfolgender Carbopalladierung an Alkinen, von *A. Ogawa* beschrieben (Schema 1-20, b).¹¹⁵ Pd(PPh₃)₄ genügte in diesem Fall, um terminale Alkine in einer Thiocyanierung zu den entsprechenden Alkenen vom Typ **45** doppelt zu funktionalisieren.

1.6. Arine zum Aufbau 1,2-funktionalisierter Benzol-Derivate

Acetylene spielen eine wichtige Rolle als Ausgangsfunktionalität zum Aufbau diverser funktioneller Gruppen. Während der Aufbau acyclischer Acetylen-Verbindungen weitestgehend keine Probleme darstellt, so wird, aufgrund ihres linearen Charakters, der Einbau in cyclische Systeme problematischer, je kleiner der gewählte Ring wird. Ein Grund dafür ist, dass durch die steigende Ringspannung ihre inhärente Reaktivität durch Deformation der Dreifachbindung stetig zunimmt.¹¹⁹ Somit sind Alkine in Ringsystemen mit weniger als acht Kohlenstoffatomen nicht mehr isolierbar und müssen *in situ* hergestellt und direkt abgefangen werden. Dahingehend erfreuen sich Alkine, welche *in situ* aus Benzol-Derivaten erzeugt werden, großer Popularität und werden im Allgemeinen als Arine bezeichnet.^{120,121} Einst beruhte ihre Herstellung auf harschen Reaktionsbedingungen unter Verwendung starker Basen oder explosiver Ausgangsmaterialien, wodurch ihr Anwendungsbereich beschränkt war.¹²²⁻¹²⁵ Erst durch die Arbeiten von *Kobayashi et al.* wurde es möglich, Arin-Chemie mit empfindlichen Reaktionspartnern, unter milden Reaktionsbedingungen durchzuführen.¹²⁶ Es konnte gezeigt werden, dass das stabile Trimethylsilyltriflat **46a** mittels Fluorid-Quelle und passendem Nukleophilen das Reaktionsverhalten eines Arins aufweist (Schema 1-21).



Schema 1-21: Arin-Erzeugung durch Arin-Vorläufer 46a nach Kobayashi et al.

Aufbauend auf diesen Arbeiten wurde eine Vielzahl verschiedener Derivate von **46a** hergestellt. So konnten unterschiedlich substituierte, heterocyclenhaltige und gesättigte Arin-Vorläufer synthetisiert werden.¹²⁷⁻¹³⁵ Des Weiteren wurden 1,2-funktionalisierte Benzol-Derivate erschlossen, welche unter bestimmten Reaktionsbedingungen ebenfalls Arine bilden.¹³⁶⁻¹³⁹ All dies führte zu einem Aufleben der Arin-Chemie im Bereich der modernen organischen Chemie zur Darstellung 1,2-funktionalisierter Benzole. Die gespannten und somit reaktiven Dreifachbindungen können aufgrund ihrer leichten Polarisierbarkeit sehr gut mit starken Nukleophilen reagieren.^{140,141} Darauf aufbauend wurden zahlreiche Insertionsreaktionen entwickelt, indem Nukleophil und Elektrophil miteinander verbunden wurden, was zu einer direkten 1,2-Funktionalisierung führte.¹⁴²⁻¹⁵¹



Schema 1-22: P-N-Bindungsinsertion von Arinen.

Dementsprechend konnten *Zhang et al.* zeigen, dass Arin-Vorläufer **46a** in Gegenwart von Phosphorylamid **48** bei Verwendung einer Fluorid-Quelle eine Insertion in die P-N-Bindung eingeht (Schema 1-22).¹⁵¹ Als Resultat der Reaktion konnten verschiedene 1,2-P-N-substituierte Benzole vom Typ **49** aufgebaut werden,

und eine neue C-N- und C-P-Bindung generiert werden. Ein weiterer Reaktionsmodus von Arinen beruht auf ihrem Dreifachbindungscharakter, der zum einen die Anwendung in Cycloadditionen ermöglicht, aber auch den Einsatz in der Carbometallierungschemie gestattet.¹⁵²⁻¹⁶³ Dahingehend ist es *Wang et al.* gelungen, die *in situ* erzeugten Arine in einer Palladium-katalysierten Transformation umzusetzen (Schema 1-23).¹⁶³ Dabei reagiert Thioether **50a** mit dem Arin-Vorläufer **46a** und erzeugt so einen neuen Zugang zu Chinolinon-Derivaten vom Typ **51a**. Das Besondere an dieser Reaktion ist die initiierende oxidative Addition in die S-C(sp²)-Bindung. Mechanistisch wurden zwei einleitende Wege zum Intermediat **C** vorgeschlagen. In Weg *A* wird zunächst das aus **46a** generierte Arin von Palladium koordiniert, welches anschließend eine oxidative Addition in die C-S-Bindung eingeht und Intermediat **B** erzeugt. An diesem Intermediat erfolgt anschließend eine Insertion des Arins zu **C**. Im postulierten Weg *B* wird zuerst von einer oxidativen Addition zu **E** ausgegangen, der der Einschub des Arins zu **C** folgt. Das so erhaltene Schlüsselintermediat **C** geht einen Arin-vermittelten Ligandenaustausch zu Spezies **D** ein. Abschließende reduktive Eliminierung setzt sowohl das Produkt **51** als auch den regenerierten Katalysator frei.



Schema 1-23: Chinolinon-Synthese nach Wang et al. mit postuliertem Mechanismus.

2. Aufgabenstellung

In der folgenden Arbeit wurden zwei Themengebieten im Bereich der organisch chemischen Methodenentwicklung bearbeitet. Der Hauptteil der Arbeit sollte sich mit der Entwicklung und Durchführung einer formalen *anti*-Carbopalladierung an Alkinen befassen, welche in eine Domino-Sequenz implementiert werden sollte. Der zweite Teil sollte eine Palladium-katalysierte 1,2-Thiocyanierung von Arinen behandeln. Die dort verwendeten Arylthiocyanate sollten in einer metallfreien Funktionalisierung mit Akzeptor-Donor-Dreifachbindungen zum Aufbau schwefelhaltiger Heterocyclen verwendet werden.

2.1. anti-Carbopalladierung zum Aufbau oligocyclischer Kohlenstoffgerüste

Das angestrebte Ziel dieser Arbeit war es, einen Domino-Prozess zu entwickeln, in dem eine formale *anti*-Carbopalladierung stattfindet, bei der die angefügten Substituten an das Alkin eine *trans*-Anordnung einnehmen. Auf diese Weise sollte ein Zugang zu Substrukturen geschaffen werden, welcher bisher mittels Palladium-Alkin-Chemie nicht vorhanden war und dem Reaktionstyp eines "Linear-Fused-Mode" entspricht (Schema 2-1).





Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Arbeiten⁸¹⁻⁹³ sollten innerhalb dieses Projektes isolierte und somit nicht aktivierte Alkine verwendet werden, um jene Isomerisierung durchzuführen. Zu Beginn sollte ein intermolekularer Ansatz verfolgt werden, der auf der Carbopalladierung von zwei unterschiedlichen Alkin-Systemen beruhte. Dafür musste zunächst ein Modellsystem gefunden werden, das eine regioselektive Metallierung eingeht und die angestrebte Isomerisierung durchführt. Um das zu erreichen, musste sichergestellt werden, dass die verwendeten Systeme der auftretenden Vinyl-Palladium-Spezies keine β-Hydrid-Eliminierung ermöglichen (Schema 2-2). Des Weiteren sollte eine Funktionalität gefunden werden, die zum einen als dirigierende Gruppe fungiert, zum anderen aber auch in der Lage ist, im Terminierungsschritt der Domino-Reaktion zu partizipieren. Dementsprechend sollten zunächst Alkohole vom Typ **52** verwendet werden.



Schema 2-2: Geplante anti-Carbopalladierung an Diinolen.

Anschließend sollte durch entsprechende Experimente sowie durch quantenchemische Rechnungen der Ursprung der *anti*-Verknüpfung und somit der Reaktionsmechanismus genauer betrachtet und aufgeklärt werden.



Schema 2-3: Inter- sowie intramolekulare Erweiterung auf Enin-Systeme.

Das ausgearbeitete Reaktionskonzept sollte im Anschluss auf Enin-Systeme sowohl in inter- als auch intramolekularer Weise übertragen werden (Schema 2-3). Angestrebtes Ziel hierbei war es, das Anwendungs- bzw. Produktspektrum zu erweitern und den Aufbau von naturstoffähnlichen Molekülgerüsten zu ermöglichen.

2.2. 1,2-Thiocyanierung von Arinen

Im zweiten Abschnitt der Arbeit sollte eine 1,2-Funktionalisierung von Arinen, durch Insertion in Arylthiocyanate, zur Synthese von 1,2-Arylthiobenzonitrilen ausgearbeitet werden (Schema 2-4). Um das zu ermöglichen, sollten Reaktionsbedingungen gefunden werden, unter denen ein Arin, das aus kommerziell erhältlichem Arin-Vorläufer **46** generiert wird, in eine ArS-CN-Bindung insertiert. Anschließend sollte die Substratbreite der Reaktion durch Derivatisierung überprüft werden.



Schema 2-4: 1,2-Thiocyanierung von Arinen zum Aufbau von 1,2-Arylthiobenzonitrilen 58.

2.3. Benzodithioloimin: Synthese schwefelhaltiger Hetereocyclen

Innerhalb der Arbeiten um die 1,2-Thiocyanierung von Arinen wurde ein einfacher Zugang zum sehr reaktiven Benzodithioloimin **60a** gefunden (Schema 2-5). Dieses weist einen amphiphilen Charakter auf und besitzt somit hervorragende Reaktionseigenschaften als Donor-Akzeptor-Systemen. Als Folge dessen sollte das Benzodithioloimin **60a** mit Dreifachbindungen kombiniert werden, die selbst einen Akzeptor-Donor-Charakter vorweisen bzw. leicht polarisierbar sind, um somit einen übergangsmetallfreien Zugang zu schwefelhaltigen Heterocyclen zu erschließen.



Schema 2-5: Applikation von Dithioloimin 60a zum Aufbau von Heterocyclen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. anti-Carbopalladierung: Entwicklung, Anwendung und mechanistische Studie

Das nachfolgende Kapitel beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Konzepts zur gezielten *anti*-Carbopalladierung von isolierten, nicht in π -Konjugation stehenden Dreifachbindungen. Zu diesem Zweck wurden Diinol-Systeme verwendet, welche zu cyclischen elektronenreichen Dienolen transformiert wurden. Darüber hinaus wurde das mechanistische Szenario der Reaktion anhand von verschiedenen Experimenten sowie quantenchemischen Rechnungen untersucht, um so einen allgemeinen Reaktionsmechanismus formulieren zu können.¹⁶⁹

3.1.1. Verwendete Startmaterialien

Im Rahmen des nachfolgenden Projekts wurden die Domino-Vorläufer **52a** bis **52r** hergestellt und verwendet (Abbildung 3.1).



Abbildung 3.1: Verwendete Domino-Vorläufer.

Des Weiteren wurden die Moleküle **54a** bis **66** innerhalb der mechanistischen Studie zur *anti*-Carbopalladierung verwendet (Abbildung 3.2). Da die Synthese der oben genannten Moleküle für die vorgestellte methodische Arbeit eine untergeordnete Rolle spielt, sind deren Synthesewege, soweit nicht bekannt, in Abschnitt 6.3.1 zu finden.



Abbildung 3.2: Verwendete Verbindungen für die mechanistische Studie.

3.1.2. Konzept und Moleküldesign

Nahezu alle Domino-Reaktionen von Carbopalladierungen an Alkinen basieren auf *syn*-Funktionalisierungen der resultierenden Doppelbindungen. Auch bei Arbeiten im Arbeitskreis *Werz* wurden bisher Oligoacetylene dazu verwendet komplexe Ringstrukturen mittels *syn*-selektiver Palladium-katalysierter Domino-Reaktionen aufzubauen.^{27,164-168} Dementsprechend sollte ein Konzept entwickelt werden, das es ermöglicht, eine Vielzahl von Dreifachbindungen, die nicht in π -Konjugation stehen, in einen *anti*-Carbopalladierungsprozess einzubauen. Das Resultat dieser Arbeiten sollte folglich eine Carbopalladierungssequenz im "Linear-Fused-Mode" sein.

Wird versucht Diinol **67** mittels Palladium-Katalyse in das korrespondierende *anti*-Produkt **68** zu überführen, so kann das entsprechende Produkt nicht beobachtet werden (Schema 3-1, a). Der Grund dafür ist eine eintretende β -Hydrid-Eliminierung eines vinylischen Palladium-Intermediats, das eine Zwischenstufe der Reaktion darstellt. Diese vinylische β -Hydrid-Eliminierung ist gegenüber der Doppelbindungsisomerisierung und somit der formalen *anti*-Carbopalladierung bevorzugt. Demzufolge werden Alkine vom Typ **69** zu den entsprechenden Carbonylverbindungen **70** transformiert (Schema 3-1, b).¹⁰²



Schema 3-1: a) Nicht realisierbare *anti*-Carbopalladierung an Substraten vom Typ 67.
b) β-Hydrideliminierung zur Carbonylverbindung 70.

Um diese unerwünschte Nebenreaktion zu unterdrücken, ist es nötig, ein vinylisches Palladium-Intermediat zu erzeugen, das keine β-Hydrid-Eliminierung eingehen kann. Aufgrund dessen wurde ein tertiärer Alkohol zur Maskierung des Alkins verwendet, um die angestrebte Reaktion zu realisieren (Schema 3-2). Des Weiteren kann die Hydroxy-Funktionalität als dirigierende Gruppe für die initiierende Carbometallierung fugieren. Eine Carbopalladierung von Diin **52** resultiert demnach in Intermediat *cis*-**A**, bei dem das vinylische Palladium keine β-Wasserstoffatome in seiner Umgebung besitzt. Durch die vorliegende Einschränkung der Reaktionsmöglichkeiten bleibt dem Palladium nur die Möglichkeit einer Migration in *trans*-Stellung zur Weiterreaktion. In Zustand *trans*-**A** angekommen, besteht nun die Möglichkeit einer zweiten Carbopalladierung, gefolgt von einer terminierenden C-O-Bindungsknüpfung zu Produkt **53**. Wie zu erkennen ist, dient die Alkoholfunktionalität nicht nur als dirigierende Gruppe, sondern soll am Ende auch die Domino-Reaktion terminieren.



Schema 3-2: Realisierung der anti-Carbopalladierung anhand von Domino-Vorläufern vom Typ 52.

3.1.3. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Für das geplante Syntheseziel wurde Diinol **52** als Modellsubtrat gewählt. Nachdem **52** und Phenyliodid mit PdCl₂(PhCN)₂, PPh₃ und NEt₃ als Base in DMF umgesetzt wurden, konnte das gewünschte Produkt in 60% Ausbeute isoliert werden (Tabelle 3-1, Eintrag 1). Durch Variation des Lösungsmittels zu DMA konnte eine Verbesserung auf 73% Ausbeute erreicht werden, wohingegen in unpolarem Toluol kein Umsatz zu beobachten war (Einträge 2,3). Veränderungen am Liganden oder der Temperatur verschlechterten das Resultat der Reaktion (Einträge 4-8). Hervorzuheben ist, dass unter Einsatz von bidentaten Liganden kein Umsatz beobachtet werden konnte. Reduzierung der Katalysatorbeladung hatte eine längere Reaktionszeit von 5 h zur Folge, damit ein identisches Ergebnis erzielt werden konnte (Einträge 9,10). Durch Zusatz definierter Mengen von Wasser konnte die Ausbeute auf 84% optimiert werden (Einträge 11,12). Abschließend wurde versucht, das eingesetzte Phenyliodid durch Phenylbromid zu ersetzen, was dazu führte, dass nur Spuren des Produktes via Massenspektrometrie beobachtet werden konnten (Eintrag 13).

	OH Ph 52a 1a	PdCl ₂ (PhCN) ₂ , L NEt ₃ , Additiv, I <i>T</i> , <i>t</i>	sm.	53a	\square
Nr.	Lösungsmittel	Ligand	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Ausbeute[%]
1	DMF	PPh ₃	100	2	60
2	DMA	PPh ₃	100	2	73
3	PhMe	PPh ₃	100	2	0
4	DMA	[<i>t-</i> Bu ₃ PH][BF ₄]	100	2	52
5	DMA	dppe	100	2	0
6	DMA	PMe ₃	100	2	Spuren
7	DMA	PPh ₃	60	2	Spuren
8	DMA	PPh ₃	80	2	12
9	DMA	PPh ₃	100	2	62
10	DMA	PPh ₃	100	5	76
11 ^[a]	DMA	PPh ₃	100	5	81
12 ^[b]	DMA	PPh ₃	100	5	84
13 ^[c]	DMA	PPh ₃	100	5	Spuren

Tabelle 3-1: Screening der anti-Carbopalladierung an Diinol 52a.

Bedingungen A: (Eintrag 1-7): **52a** (200 μmol, 1.00 Äq.), **1a** (280 μmol, 1.40 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (5.0 mol%), Ligand (10 mol%), NEt₃ (1.00 mmol, 5.00 Äq.), Lösungsmittel (8.0 mL). **Bedingungen B**: (Eintrag 8-12): **52a** (200 μmol, 1.00 Äq.), **1a** (280 μmol, 1.40 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (2.0 mol%), Ligand (4.0 mol%), NEt₃ (1.00 mmol, 5.00 Äq.), Lösungsmittel (8.0 mL). ^[a]Zugabe von H₂O (4 μL). ^[b]Zugabe von H₂O (2 μL). ^[c]PhBr anstatt PhI.

3.1.4. Substratbreite

Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde die Substratbreite der Reaktion überprüft (Tabelle 3-2). Die Variation des zugesetzten Aryliodids verlief problemlos, wobei elektronenreiche, elektronenarme, ein Naphthyl- sowie ein Thienyl-Derivat die gewünschten Produkte **52b** bis **52f** in Ausbeuten zwischen 59% und 82% lieferten. Eine Kristallstruktur von Derivat **53b** bestätigte nochmals die *anti*-Konnektivität (siehe Seite 180). Die Verwendung von 4-lodpyridin unterdrückte die Reaktion vollständig und Produkt **53g** konnte nicht beobachtet werden. Anschließende Modifikationen am Arylrest, der am Diin-System angebracht war, lieferten die Produkte **53h** bis **53o** in Ausbeuten von 53% bis 74%. Wie im vorherigen Fall war die Verwendung von Pyridin-Derivat **52j** nicht möglich, und **53p** konnte lediglich in Spuren via Massenspektrometrie beobachtet werden. Durch die Einfachheit des verwendeten Systems ist eine schnelle und flexible Derivatisierung möglich, wie man an den beiden gemischten Beispielen **53q** und **53r** zeigen konnte. Modifikationen in der aliphatischen Kette ermöglichten den Aufbau eines Siebenring-Derivats **53t**, sowie den Einbau von Heteroatomen (**53u**, **53v**). Der Aufbau eines annelierten 5-5-Ring-Systems schlug fehl und das gewünschte Produkt **53s** wurde nicht beobachtet. Weiterhin war die Verwendung anderer tertiärer Alkohole möglich und die Produkte **53w** und **53x** wurden in 77% und 56% Ausbeute erhalten. Die Reaktion ist nicht auf die Verwendung von Aryliodiden beschränkt, was die

Herstellung von **53y** verdeutlichte, bei der ein vinylisches Iodid Verwendung fand. Ebenfalls war es möglich, den am Alkin angebrachten Aromaten mit einem Styrol-Rest zu substituieren, wodurch **53z** in 31% Ausbeute synthetisiert werden konnte. Die geringe Ausbeute ist hierbei auf die Instabilität des resultierenden elektronenreichen Trien-Systems zurückzuführen. Ein Versuch, den dirigierenden Alkohol durch Stickstoff zu substituieren, war nicht möglich, und das gewünschte Produkt **53aa** wurde nicht beobachtet.





Bedingungen: 52 (200 μmol, 1.00 Äq.), **1** (280 μmol, 1.40 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (2.0 mol%), PPh₃ (4.0 mol%), NEt₃ (1.00 mmol, 5.00 Äq.), H₂O (2 μL), DMA (8.0 mL). ^[a]PdCl₂(PhCN)₂ (5.0 mol%), PPh₃ (10 mol%). ^[b]Vinylisches Iodid wurde verwendet.

3.1.5. Experimentelle mechanistische Studie

Nachdem das geplante Konzept zur *anti*-Funktionalisierung von Alkinen in einer Domino-Reaktion verwirklicht wurde und diverse Domino-Produkte hergestellt werden konnten, sollte ein Einblick in den Mechanismus der Produktbildung geschaffen werden. Daher wurden zunächst diverse Experimente durchgeführt, um mögliche mechanistische Szenarien auszuschließen. Es ist literaturbekannt, dass Palladium(II)-Komplexe, als π -Säuren für Mehrfachbindungen fungieren können und diese somit aktivieren. Diese Aktivierung wurde in der Literatur ausgenutzt, um diverse Nukleopalladierungen durchzuführen.⁴⁸⁻⁶¹



Schema 3-3: Ausschlussexperiment für die Nukleopalladierung anhand von 54a und (Z)-54a.

Um diesen Prozess auszuschließen, wurden Enin-Systeme **54a** und **(Z)-54a** verwendet (Schema 3-3). Wäre eine Nukleopalladierung Ursprung der *anti*-Konnektivität, sollte unter Verwendung der Enin-Derivate, aufgrund eines intermediär entstehenden Carbokations **72**, ein Produktgemisch von (*E/Z*)-Isomeren auftreten. Es hat sich allerdings herausgestellt, dass jeweils selektiv nur ein Produkt (**55a** bzw. **(E)-55a**) gebildet wurde. In beiden Fällen entspricht die resultierende Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung der einer Mizoroki-Heck-Reaktion.²² Nach Carbometallierung der Doppelbindung erfolgt eine Rotation mit abschließender β -Hydrid-Eliminierung. Dieses Ergebnis ließ den Schluss zu, dass eine Nukleopalladierung als Ursache ausgeschlossen werden konnte.



Schema 3-4: Experiment zur Doppelbindungsisomerisierung.

Im Anschluss sollte gezeigt werden, dass eine Isomerisierung der Doppelbindung und somit eine Wanderung des Palladiums auf die andere Seite während des Domino-Prozesses stattfindet. Zu diesem

Zweck wurden die Enin-Systeme (Z)-63 und (E)-63 hergestellt, die nach erfolgter Katalyse im gleichen Produkt 53v resultieren sollten (Schema 3-4). Wie erwartet konnte das gewünschte Produkt 53v unter Verwendung von (Z)-63, bei dem keine Isomerisierung notwendig ist, isoliert werden. Wurde Verbindung (E)-63 eingesetzt, konnte nach längerer Reaktionszeit, Produkt 53v ebenfalls isoliert werden und belegte somit das Vorhandensein einer Isomerisierung der vinylischen Palladium-Spezies.



Schema 3-5: Konzept zum Ausschluss eines allenischen Intermediats C anhand von syn-64.

Der Literatur ist zu entnehmen, dass vinylische Palladium-Intermediate nicht nur in der Lage sind β -Hydrid-Eliminierungen einzugehen. Sie können weiterhin auch eine β -Heteroatom-Eliminierung hervorrufen, die in Allenen resultiert.^{104,109} Aufgrund des verwendeten Alkohols als dirigierende Gruppe und der damit einhergehenden Möglichkeit zur Allen-Bildung musste abschließend experimentell bewiesen werden, dass keine allenischen Intermediate für die *anti*-Konnektivität verantwortlich sind. Zu diesem Zweck sollte die diastereomerenreine Verbindung *syn*-64 verwendet werden, die mit einer TBSO-Gruppe als stereochemischem Reporter ausgestattet ist (Schema 3-5). Nach erfolgter Carbopalladierung zu Intermediat A sind zwei mögliche Szenarien denkbar. Läuft eine Isomerisierung ohne die Beteiligung des Allens C ab, sollte sich die Stereochemie der TBSO-Gruppe im Verhältnis zur Hydroxyl-Gruppe nicht ändern und Produkt *syn*-73 wäre als Resultat zu beobachten. Sollte hingegen ein Allen-Intermediat C durch β -Hydroxy-Eliminierung gebildet werden und Ursache der Isomerisierung sein, so muss das Palladium, um den Prozess abzuschließen, auf die andere Seite des Allen-Systems wandern. Eine Re-Oxypalladierung hätte demnach zur Folge, dass im Domino-Produkt *anti*-74 die relative Stereochemie der beiden Sauerstofffunktionalitäten nicht mehr *cis*, sondern nun *trans* wäre.



Schema 3-6: Experimente zum Ausschluss von allenischen Intermediaten.

Um das beschriebene Szenario zu überprüfen wurden beide Diastereomere **syn-64** und **anti-64** hergestellt und den Reaktionsbedingungen ausgesetzt (Schema 3-6). In beiden Fällen hat sich herausgestellt, dass jeweils nur das Produkt gebildet wurde, das keine Inversion der TBSO-Gruppe vorzuweisen hat. Dies konnte sowohl über 2D-NMR-Analyse als auch über Röntenbeugungsexperimente (siehe Seite 181 und 182) an Edukt und Produkt bestätigt werden. Demzufolge konnte die Beteiligung von allenischen Intermediaten ausgeschlossen werden.



Schema 3-7: Domino-Reaktionen ohne dirigierende Gruppe am Alkin.

Das vorherige Experiment (Schema 3-6) hat gezeigt, dass die Hydroxy-Gruppe zwar als dirigierende Gruppe dient, aber am entscheidenden Isomerisierungsprozess wahrscheinlich unbeteiligt ist. Um abschließend die Relevanz der Hydroxy-Gruppe für die Reaktion zu überprüfen, wurden Enin-Domino-Vorläufer **65** und **66**, ausgestattet mit Methoxyether bzw. *tert*-Butyl-Gruppe, hergestellt (Schema 3-7). Wie im Fall von **54a** und **(***Z***)-54a** sollte eine Mizoroki-Heck-Reaktion als terminierender Schritt fungieren. Nach erfolgter Reaktion konnte in beiden Fällen das gewünschte *anti*-Domino-Produkt **74a** bzw. **75a** isoliert werden. Im Gegensatz zu den hydroxyldirigierten Reaktionen waren die Ausbeuten der Reaktion schlechter, und es wurden die

Nebenprodukte **74b** bzw. **75b** isoliert, deren Ursprung eine invertierte Regiochemie der initiierenden Carbopalladierung war.

3.1.6. Quantenchemische Rechnungen zur Lokalisierung des Übergangszustandes

Nachdem anhand verschiedener Experimente eine Vielzahl erdenklicher Isomerisierungswege ausgeschlossen werden konnte, wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Tobias F. Schneider quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Mittels dieser Methode sollte ein Übergangszustand lokalisiert werden, der für die Isomerisierung der Doppelbindung verantwortlich ist.



Schema 3-8: Bisher postulierte Metallacarben-Intermediate als Grund für Doppelbindungsisomerisierungen. a) Freies Metalla-Carben. b) Nach Bergman et al. postuliertes stabilisiertes Metalla-Carben.

In diesen Arbeiten, die sich mit *anti*-Funktionalisierungen von Alkinen unter Verwendung verschiedener Metalle befassten, wurden oft Metalla-Carben-Intermediate von Typ **M-C** bzw. **M-C'** für die Isomerisierung verantwortlich gemacht (Schema 3-8, a).⁶⁷⁻⁷¹ In diesem Zustand erhält die Doppelbindung einen partiellen Einfachbindungscharakter und ermöglicht somit eine Rotation um die C-C-Bindung. Des Weiteren haben *Bergman et al.* postuliert, dass die intermediär gebildeten Metalla-Carbene durch zusätzliche Nukleophile, wie z.B. Lösungsmittel oder Phosphinligand, in Form von Intermediaten **M-C-Nu** stabilisiert werden können (Schema 3-8, b).⁶⁹

Damit schnelle und effiziente Rechnungen durchführt werden konnten, welche sich auf die Isomerisierung der Doppelbindung konzentrieren, wurden zunächst Vereinfachungen am Modellsubstrat durchgeführt.^[1] Ausgangspunkt war ein vinylisches Palladium-Intermediat, das nach Carbopalladierung mit Phenyliodid erhalten wurde, bei dem das zweite Alkin durch eine Methyl-Gruppe und PPh₃ durch PMe₃ ersetzt wurden. Anhand dieses Moleküls konnte kein lokales Minimum für die Isomerisierung gefunden werden. Ebenfalls war die Verwendung externer Nukleophile zur Stabilisierung nicht zielführend. Nachdem allerdings ein Phosphinligand vom System entfernt wurde und somit der 14-VE-Komplex *syn*-**76** neuer Ausgangspunkt wurde, konnte ein lokales Minimum auf der Potenzialhyperfläche lokalisiert werden (Abbildung 3.3). Zu unserer Überraschung handelte es bei dem Übergangszustand nicht um ein Metalla-Carben-Intermediat. Als Übergangszustand, mit einer Energiebarriere von 21.5 kcal/mol, wurde die η^2 -Vinyl-Spezies **TS**_{cis-trans} gefunden.^{67,75} Rechnungen mit dem polaren Dimethylacetamid als Lösungsmittel senkten den Übergangszustand

^[1] Rechnungen wurden mittels dem Gaussian-Programmpaket durchgeführt; Gaussian 09.¹⁷⁰ Das M06-Hybridfunktional von *Thrular et al.* und Dunnings korrelationskonsistenter Basissatz cc-pVTZ, beide in Gaussian 09 implementiert, wurden verwendet.¹⁷¹⁻¹⁷⁴ Pseudopotentiale (cc-pVTZ-PP) wurden für Palladium als auch für Iod verwendet.^{175,176} Um den Einfluss von DMA zu untersuchen, wurde auf das PCM-Modell zurückgegriffen.¹⁷⁷

zustand um weitere 3.7 kcal/mol im Verhältnis zu den Rechnungen im Vakuum. Die Analyse des Übergangszustandes **TS**_{cis-trans} ergab für C_{α}-C_{β} eine Bindungslänge von 1.403 Å, die zwischen einer C-C-Einfach- und C-C-Doppelbindung einzuordnen ist. Der Pd-C_{α}-Abstand betrug 1.891 Å und war somit kürzer als der einer normalen Pd-C-Bindung. Abschließend ist noch der Pd-C_{β}-Abstand von 2.168 Å zu erwähnen, der in der Region von berechneten sowie isolierten η^2 -Vinyl-Komplexen anderer Metalle liegt und gewissen Bindungscharakter andeutet.^{178,179} Zusammenfassend wurde als Ursache für die Isomerisierug ein η^2 -Vinyl-Pd-Übergangszustand ausgemacht.



Abbildung 3.3: a) Mittels quantenchemischer Rechnungen gefundener Übergangszustand TS_{syn-trans}. Gasphase (21.5 kcal/mol), DMA (17.8 kcal/mol).

3.1.7. Mechanismus

Als Ergebnis der mechanistischen Untersuchung wurde folgender Katalysekreislauf postuliert (Schema 1-1).



Schema 3-9: Postulierter Reaktionsmechanismus zur Bildung von 53a.

Palladium-Spezies **A**, resultierend aus der oxidativen Addition von Phenyliodid, untergeht eine Carbopalladierung mit Diin **52a** zum Palladium-Komplex **B**. Hierbei handelt es sich um einen 14-VE-Komplex,

der durch Koordination von Ligand, Lösungsmittel oder H₂O in den 16-VE-Komplex **B'** übergehen kann, welcher einen resting state darstellt. Liegt jedoch Komplex **B** vor, so besitzt dieser weiterhin die Möglichkeit einer Isomerisierung via einen η^2 -Vinyl-Pd-Übergangszustand **TS(C)**, um Isomer **D** zu bilden. Spezies **D** führt daraufhin eine zweite Carbopalladierung durch, die zu **E** führt. Abschließende Basen-vermittelte C-O-Bindungsbildung liefert das gewünschte Produkt **53a** und setzt den regenerierten Palladium-Katalysator frei.

3.2. Intermolekulare anti-Carbopalladierung an Eninolen

In den Arbeiten zur mechanistischen Untersuchung der *anti*-Carbopalladierung wurde anhand von Enin-Systemen eine Nukleopalladierung als Ursprung für die *anti*-Verknüpfung ausgeschlossen. In einem sich anschließenden Projekt wurde die intermolekulare *anti*-Carbopalladierungsreaktion an Eninolen weiter ausgebaut. Eine Vielzahl verschiedener Derivate wurde hergestellt, die in einem sich anschließenden Schritt durch Säure-katalysierte Dehydratisierung zu den korrespondierenden Indenen transformiert wurden.

3.2.1. Verwendeten Domino-Vorläufer

Folgende Domino-Vorläufer (**53a-54i**) wurden im Rahmen dieses Projektes hergestellt und verwendet (Abbildung 3.4). Deren genaue Synthese, soweit nicht bekannt, ist im Abschnitt 6.3.3.1 zu finden.



Abbildung 3.4: Verwendete Domino-Vorläufer.

3.2.2. Konzept

Aufgrund der Arbeiten aus Abschnitt 3.1.5 war bekannt, dass die *anti*-Carbopalladierung an tertiären Eninolen zur Darstellung von Dienen mit definierter exocyclischer Doppelbindungskonfiguration realisiert werden kann. Insofern konnte direkt eine Optimierung der Reaktionsbedingungen vorgenommen werden, um die Ausbeute der Transformation zu verbessern. Weiterhin war geplant, den tertiären Alkohol, der als dirigierende Gruppe verwendet wurde, weiteren Transformationen zu unterziehen.

3.2.3. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Als Ausgangspunkt für die Optimierung wurde Enin **54a** verwendet, das einem Katalysatorsystem bestehend aus PdCl₂(PhCN)₂, PPh₃ und NEt₃ als Base in DMF [0.05 M], ausgesetzt wurde (Tabelle 3-3). Nach 16 h bei 100 °C konnte ein vollständiger Umsatz des Substrates erreicht werden und das gewünschte Produkt in 57% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 1). Durch Ligandenvariation konnte unter Verwendung von [*t*-Bu₃PH][BF₄] die Ausbeute auf 71% erhöht werden (Einträge 2,3). Die Veränderung der Konzentration auf eine 0.1 M Lösung konnte die Ausbeute weiter auf 86% erhöhen (Einträge 4,5). Änderungen betreffend der Temperatur, Wasser als Zusatz, Basen oder Lösungsmittel verschlechterten die Ausbeute (Einträge 6-14). Hervorzuheben ist, dass in unpolarem Toluol erneut kein Umsatz erzielt werden konnte (vgl.
Abschnitt 3.1.3). Abschließend wurde Phenyliodid durch Phenylbromid ersetzt, wobei das gewünschte Produkt nur in Spuren beobachtet wurde (Eintrag 15). Daraus resultierend wurden die Reaktionsbedingungen aus Eintrag 4 verwendet.

OH 0 54a	+ 1a	PdCl ₂ (PhCN) ₂ , Ligand NEt ₃ , Additiv, Lsm. T, 16 h		OH 55a
Nr.	Ligand	Lösungsmittel	<i>T</i> [°C]	Ausbeute [%]
1 ^[a]	PPh ₃	DMF	100	57
2 ^[a]	[<i>t</i> -Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	100	71
3 ^[a]	XPhos	DMF	100	21
4	[<i>t</i> -Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	100	86
5 ^[b]	[t-Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	100	64
6	[t-Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	80	47
7	[t-Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	120	77
8 ^[c]	[t-Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	100	65
9 ^[d]	[t-Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	100	44
10 ^[e]	[t-Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	100	0
11	[t-Bu ₃ PH][BF ₄]	DMA	100	72
12	[t-Bu ₃ PH][BF ₄]	DMSO	100	64
13	[t-Bu ₃ PH][BF ₄]	DME	100	47
14	[t-Bu ₃ PH][BF ₄]	Toluol	100	0
15 ^[f]	[<i>t</i> -Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	100	Spuren

Tabelle 3-3: Optimierung der anti-Carbopalladierung an Diinolen.

Bedingungen: 54a (200 μmol, 1.00 Äq.), 1a (300 μmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (5.0 mol%), Ligand (10 mol%), NEt₃ (1.00 mmol, 5.00 Äq.), Lösungsmittel (2.0 mL), *T*, 16 h. ^[a]DMF (4.0 mL). ^[b]DMF (1.0 mL). ^[c]Zugabe von H₂O (2 μL). ^[d]K₂CO₃ (1.00 mmol, 5.00 Äq) anstatt NEt₃. ^[e]Cs₂CO₃ (1.00 mmol, 5.00 Äq) anstatt NEt₃. ^[f]PhBr anstatt PhI.

3.2.4. Substratbreite

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen wurde die Substratbreite der Reaktion überprüft. Unter Verwendung von Enin **54** wurde zunächst die Anwendungsbreite des Aryliodids untersucht (Tabelle 3-4). Es konnten erfolgreich elektronenreiche und elektronenarme Aryliodide verwendet werden und die Produkte **55b-55g** in Ausbeuten von 68% bis 82% erhalten werden. Des Weiteren konnte Naphthalin-Derivat **55h**, das ein erweitertes π -System besitzt, in 75% Ausbeute synthetisiert werden. Zusammenfassend kann der Schluss gezogen werden, dass die elektronische Natur des verwendeten Aryliodids nur einen geringen Einfluss auf die Reaktion ausübt. Die Verwendung von 4-lodpyridin, das in der Lage ist, eine Palladium(II)-Spezies hervorragend zu koordinieren, inhibierte die Reaktion vollständig und das gewünschte Produkt **55i** wurde nicht gebildet.



Tabelle 3-4: Substratbreite der anti-Carbopalladierung an Eninolen.

Im Anschluss wurden Modifikationen am Enin-System durchgeführt, um dessen Einfluss auf die Reaktion zu überprüfen. Elektronische Veränderungen an der Styroleinheit hatten keine Auswirkungen, und **55j** bzw. **55k** konnten jeweils in 85% und 84% erhalten werden. Durch die Verwendung unterschiedlicher tertiärer Alkohole konnten **55l**, **55m** und **55n** in Ausbeuten von 64% bis 80% isoliert werden. Enin **(Z)-54a** lieferte Dien **(E)-55a** mit umgekehrter exocyclischer Doppelbindungskonfiguration in 73% Ausbeute. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch Applikation von Vinyliodiden die Darstellung von Trien-Systemen möglich ist, was am Beispiel von **55o** in 50% Ausbeute verdeutlicht wurde. Unsubstituierte Doppelbindungssysteme sind nicht tolerierbar und Produkt **55p** konnte nicht isoliert werden. Modifikationen der Kette zeigten, dass das Sauerstoffatom aufgrund seines elektronischen Einflusses essentiell für die Reaktion ist. Sowohl die Verwendung von NTs als auch C(CO₂Me)₂ führten nicht zu den erhofften Produkt **55g** bzw. **55r**.

3.2.5. Mechanismus

Der postulierte Reaktionsmechanismus verläuft in den ersten Schritten analog zu dem der Diin-Systeme (Schema 3-10). Oxidative Addition von Pd(0) in die Ph-I-Bindung liefert die Palladium(II)-Spezies **A**, die

Bedingungen: **54** (200 μmol, 1.00 Äq.), **1** (300 μmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (5.0 mol%), [*t*-Bu₃PH][BF₄] (10 mol%), NEt₃ (1.00 mmol, 5.00 Äq.), DMF (2.0 mL), 100 °C, 16 h.

anschließend durch Carbopalladierung des Alkins **54a** Komplex **B** generiert. Die Elektronenmangelverbindung **B** untergeht via Übergangszustand **TS(C)** eine Doppelbindungsisomerisierung zu **D**. Intermediat **D**, bei dem sich nun das Palladium in Reichweite der Doppelbindung befindet, durchläuft eine abschließende Mizoroki-Heck-Reaktion mit Doppelbindungsrotation. Nach β -Hydrid-Eliminierung wird das gewünschte Produkt **55a** freigesetzt und die aktive Pd(0)-Spezies kann mittels NEt₃ regeneriert werden.



Schema 3-10: Postulierter Reaktionsmechanismus zum Aufbau von 55a.

3.2.6. Transformation zu Indenen durch Säure-katalysierte Ar-S_E-Reaktionen

Nachdem eine Vielzahl verschiedener Dien-Derivate mittels *anti*-Carbopalladierung hergestellt werden konnte, wurden weiterführende Transformationen durchgeführt. Angriffspunkt war der tertiäre Alkohol, der im vorherigen Schritt als dirigierende Gruppe Verwendung fand. Eine Säure-katalysierte Eliminierung der Hydroxy-Gruppe sollte zu einem intermediären tertiären Carbokation **77** führen (Schema 3-11, a).



Schema 3-11: a) Konzept zur Transformation der Domino-Produkte zu Indenen. b) Reaktion zum geplanten Inden 78a.

Dieses Kation sollte nachfolgend durch den benachbarten Aromaten, der innerhalb der Domino-Reaktion eingeführt wurde, in einer $Ar-S_E$ -Reaktion abgefangen werden, resultierend in einem Inden-Gerüst **78a**. Durch Exposition von **55a** gegenüber *p*-TsOH bei 60 °C in Toluol konnte Produkt **78a** nur in Spuren beobachtet werden (Schema 3-11, b). Ein Lösungsmittelwechsel zu polarem MeCN bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen lieferte das gewünschte Inden **78a** in 86% Ausbeute, dessen Struktur nochmals mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte (siehe Seite 183.).

3.2.7. Substratbreite

Anhand der gefundenen Reaktionsbedingungen wurden weitere Inden-Derivate, ausgehend von den jeweiligen Domino-Produkten, hergestellt (Tabelle 3-5). Zu Beginn wurde überprüft, welchen Einfluss das Substitutionsmuster des angreifenden Aromaten besitzt. Während das elektronenreiche 4-Me-Inden **78b** in 74% erhalten werden konnte, betrug die Ausbeute für das 4-MeO-Derivat **78c** lediglich 43%. Elektronenarme Aromaten konnten ebenfalls umgesetzt werden und die Indene **78e**, **78f** und **78g** wurden in Ausbeuten von 63% bis 75% erhalten. Im Fall des sehr elektronenarmen CF₃-substituierten Aromaten trat nach Eliminierung keine Ar-S_E-Reaktion ein, und das Trien **78d** wurde isoliert. Ebenfalls war die Transformation des Naphthyl-substituierten Domino-Produkts **78h** nicht erfolgreich. Modifikationen am unbeteiligten Aromaten sowie der Doppelbindungskonfiguration hatten kaum Einfluss auf die Reaktion, und **78j** bis (*E*)-**78a** konnten in 74% bis 89% isoliert werden. Bei den Domino-Produkten mit modifizierten tertiären Alkoholen konnte nur das Methyl-Phenyl-Inden **78m** in 63% isoliert werden.





Bedingungen: 55 (1.00 Äq.), *p*-TsOH (10-20 mol%), MeCN (0.04 м), 60 °С, 3 h.

3.2.8. Kreuzkupplung am tertiären Alkohol

Abschließend wurde eine weitere Möglichkeit gesucht, den tertiären Alkohol zu transformieren. Anlehnend an die Arbeiten von *Nishihara et al.*, in denen an Aromaten angebrachte tertiäre Alkohole in einer Kreuzkupplung umgesetzt wurden, sollte das Reaktionsprinzip auf die hier vorliegenden Alkohole übertragen werden.¹⁸⁰ Ohne weitere Optimierung wurden die dort präsentierten Reaktionsbedingungen übernommen (Schema 3-12). Mittels des beschriebenen Katalysatorsystems, bestehend aus PdCl₂(PhCN)₂ und Ligand **80**, konnte Phenyliodid in 42% an das Domino-Produkt **55a** gekuppelt werden.



Schema 3-12: Palladium-katalysierte Kreuzkupplung des tertiären Alkohols von 55a.

3.3. Intramolekulare anti-Carbopalladierung zum Aufbau komplexer Polycyclen

Das nachstehende Projekt befasst sich mit der Übertragung der "Linear-Fused-Mode"-Carbopalladierung auf intramolekulare Ebene. Dabei konnten weitere Maskierungseinheiten für das verwendete Alkin erschlossen sowie die Verwendung von Arylbromiden und terminalen Doppelbindungen innerhalb der Domino-Reaktion realisiert werden.

3.3.1. Verwendete Enin-Domino-Vorläufer

Im Rahmen des nachfolgenden Projektes wurden die Domino-Vorläufer **56a** bis **56w** hergestellt und verwendet (Abbildung 3.5). Aufgrund der Tatsache, dass deren Synthese für die vorgestellte methodische Arbeit eine untergeordnete Rolle spielt, sind die Synthesewege, soweit nicht bekannt, im Abschnitt 6.3.3 zu finden.



Abbildung 3.5: Verwendete Domino-Vorläufer.

3.3.2. Intramolekulare anti-Carbopalladierung

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse im Bereich der intermolekularen *anti*-Carbopalladierung sollte das entwickelte Konzept auf einen intramolekularen Prozess übertragen werden. Ausgehend von Enin-Systemen vom Typ **56** sollte ein Zugang zu einer Vielzahl verschiedener oligocyclischer Strukturen vom Typ **57** erschlossen werden (Schema 3-13). Im Gegensatz zu den bisherigen Arbeiten ist das hier verwendete Arylhalogenid durch eine weitere Kette mit dem ungesättigten System verbunden, woraus eine zusätzliche Ringbildung resultiert. Zusammenfassend sollen anhand der geplanten Domino-Reaktion zwei neue C-C-Bindungen in *trans*-Konfiguration entlang einer resultierenden C-C-Doppelbindung aufgebaut werden, bei dem zusätzlich zwei neue Sechsringe entstehen. Die erzeugten oligocylischen Kohlenstoffgerüste sind in diversen Naturstoffen, wie z.B. der Lysergsäure (**81**) als Strukturmuster zu finden.¹⁸¹



Schema 3-13: Geplanter intramolekularer Ansatz zum Aufbau naturstoffähnlicher Heterocyclen.

3.3.3. Optimierung der Reaktionsbedingungen

In der formalen anti-Carbopalladierungsreaktion ist die Anwendung von terminalen Alkinen, sowie solchen, bei denen die intermediär gebildete vinylische Palladium-Spezies ein β-Wasserstoffatom besitzt, bisher nicht möglich. Aus diesem Grund musste auch in der intramolekularen Reaktion eine geeignete Maskierung für das Alkin gewählt werden. Daher wurde zur Optimierung der Reaktionsbedingungen Modelsubstrat 56a, ausgestattet mit einem Arylbromid und einem tertiären Alkohol, gewählt (Tabelle 3-6). Es wurde angenommen, dass die Reaktivität von Arylbromiden in einem intramolekularen Prozess ausreicht, weswegen auf den Einsatz des korrespondierenden Iodids verzichtet wurde. Aus vorherigen Erkenntnissen wurde die Optimierung mit einem Katalysatorsystem bestehend aus PdCl₂(PhCN)₂, PPh₃, NEt₃ und Wasser in DMA [0.025 M] begonnen. Nach 16 h Reaktionszeit bei 100 °C konnte ein vollständiger Umsatz des Startmaterials erreicht und das Produkt 57a in 68% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 1). Ein Wechsel des Liganden zu [*t*-Bu₃PH][BF₄] konnte die Ausbeute auf 72% verbessern (Einträge 2-4). Weiterhin konnte durch Verwendung von DMF anstelle von DMA die Ausbeute auf 83% gesteigert werden (Eintrag 5). Variationen bezüglich Temperatur, Konzentration oder das Auslassen von Wasser verringerten die Ausbeute (Einträge 6-10). Analog den intermolekularen Reaktionen, war durch die Verwendung von Toluol kein Umsatz des Startmaterials zu beobachten (Eintrag 11). Somit wurden die Reaktionsbedingungen aus Eintrag 5 für die Bestimmung der Anwendungsbreite gewählt.

Br	OH 56a	PdCl₂(PhCN)₂, Ligand ► NEt₃, Additiv, Lsm. T, 16 h		ОН 0 57а
Nr.	Ligand	Lösungsmittel	T [°C]	Ausbeute [%]
1	PPh ₃	DMA	100	68
2	QPhos	DMA	100	0
3	XPhos	DMA	100	0
4	[<i>t</i> -Bu ₃ PH][BF ₄]	DMA	100	72
5	[<i>t</i> -Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	100	83
6 ^[a]	[<i>t</i> -Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	100	74
7 ^[b]	[<i>t</i> -Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	100	68
8	[<i>t</i> -Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	120	77
9	[<i>t</i> -Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	80	69
10 ^[c]	[t-Bu ₃ PH][BF ₄]	DMF	100	80
11	[<i>t</i> -Bu ₃ PH][BF ₄]	Toluol	100	0

 Tabelle 3-6: Optimierung der intramolekularen anti-Carbopalladierung an 56a.

Bedingungen: **56a** (100 μmol, 1.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (10 mol%), Ligand (20 mol%), NEt₃ (1.00 mmol, 5.00 Äq.), H₂O (1 μL), Lösungsmittel (4.0 mL), *T*, 16 h. ^[a]DMF (2.0 mL), ^[b]DMF (1.0 mL) ^[c]kein H₂O.

3.3.4. Substratbreite

Die optimierten Reaktionsbedingungen wurden auf Alkine mit maskierenden tertiären Alkoholen, angewendet (Tabelle 3-7).





Bedingungen: **56** (1.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (10 mol%), [*t*-Bu₃PH][BF₄] (20 mol%), NEt₃ (5.00 Äq.), H₂O (1.10 Äq.), DMF (0.025 M), 100 °C, 16 h. ^[a]130 °C.

Elektronische Veränderungen an den aromatischen Systemen hatten keine Auswirkung, und **56b** bis **56d** konnten in Ausbeuten zwischen 79% und 85% isoliert werden. Die Verwendung eines unterschiedlich substituierten tertiären Alkohols war ebenfalls möglich, und Cyclopentyl-Derivat **57e** konnte in 76% Ausbeute isoliert werden. Verschiedene Heteroatome in den Ketten hatten stärkeren Einfluss auf die Reaktion. So konnten **57f** und **57g** in Ausbeuten von 75% und 48% isoliert werden. Die Transformation zum stickstoffhaltigen Produkt **57h** benötigte 130 °C Reaktionstemperatur, um in 47% Ausbeute realisiert werden zu können. Abschließend wurde ein terminales Alken erfolgreich umgesetzt, wodurch **57i** in 50% Ausbeute isoliert werden konnte. Die geringe Ausbeute von **57i** ist vermutlich auf die Sauerstoffsubstitution in der Kette zurückzuführen, die eine Doppelbindungsmigration in die endocyclische Position erleichtert, woraus anschließende Zersetzung resultierte.



Schema 3-14: Intramolekulare anti-Carbopalladierung an Diin-System 56j.

Zusätzlich zu den Enin-Systemen wurde ein Diin-System, analog der Arbeiten aus Abschnitt 3.1, verwendet. In diesem Fall diente der tertiäre Alkohol nicht nur als Maskierung des Alkins, sondern sollte auch noch zur Terminierung der Domino-Reaktion beitragen (Schema 3-14). Exposition von **56j** gegenüber den Reaktionsbedingungen lieferte den elektronenreichen oligocyclischen Enolether **82** in 67% Ausbeute.

Tabelle 3-8: Substratbreite der tert-Butyl-maskierten Alkine.



Bedingungen: **56** (1.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (10 mol%), [*t*-Bu₃PH][BF₄] (20 mol%), NEt₃ (5.00 Äq.), DMF (0.025 M), 80 °C, 2 h. ^[a]Das Aryliodid wurde verwendet.

Die intramolekulare Variante benötigt keine dirigierende Gruppe zur regioselektiven Carbopalladierung, so dass andere funktionelle Gruppen, die keine β -Hydrid-Eliminierung zulassen, effizient zur Maskierung verwendet werden können sollten. Es wurde sich für einen *tert*-Butyl-Substituenten, der ebenfalls die Reaktionsanforderungen erfüllt, entschieden. Die Maskierung des Alkins mit einer *tert*-Butyl-Gruppe lieferte bessere Ausbeuten und die Reaktionstemperatur konnte auf 80 °C und die Reaktionszeit auf 2 h verringert werden (Tabelle 3-8). Der Zusatz von Wasser hatte keinen Einfluss auf die Reaktion. Mit diesen Bedingungen konnten verschiedene Domino-Produkte (**57k-57q**) unterschiedlicher Komplexität in Ausbeuten zwischen 76% bis 99% hergestellt werden. Produkt **57p** erwies sich, trotz des anfälligen Doppelbindungssystems, als äußerst stabil, weswegen dessen Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte (siehe Seite 184).

Als weitere Maskierungsmöglichkeit wurden TMS-geschütze Alkine ausgewählt, wobei angenommen wurde, dass sich diese ähnlich der *tert*-Butyl-Analoga verhalten sollten. Exposition der Domino-Vorläufer **56I** und **56r** gegenüber den Reaktionsbedingungen für die *tert*-Butyl-Derivate, lieferte die Produkte **57I** und **57r** in 79% bzw. 89% Ausbeute (Schema 3-15). Dabei stellte sich heraus, dass die resultierende vinylische TMS-Gruppe in den Domino-Produkten sehr labil ist und partiell schon unter den Reaktionsbedingungen abgespalten wird. Dementsprechend konnte unter Verwendung von TBAF die TMS-Gruppe in beiden Fällen (**83I** und **83r**) innerhalb von 2 h entfernt werden. Am Beispiel von Verbindung **83r** wurde ebenfalls ein Einstufenprozess durchgeführt, wobei die Gesamtausbeute auf 72% (im Vergleich zu 59% Zweistufenausbeute) erhöht werden konnte.



Schema 3-15: *anti*-Carbopalladierung an TMS-maskierten Domino-Vorläufern 56I und 56r mit nachfolgender Entschützung zu Domino-Produkten 83I und 83r.

Die Suche nach weiteren Maskierungen für das Alkin blieb erfolglos. Sowohl bei einer Ester- als auch einer Phenyl-Gruppe konnte keine Produktbildung beobachtet werden (Abbildung 3.6). Erstaunlich hierbei ist, dass innerhalb der literaturbekannten Beispiele, in denen eine Isomerisierung von vinylischen Palladium-Intermediaten beobachtet wurde, hauptsächlich solche Alkine Verwendung fanden.⁸¹⁻⁹³



Abbildung 3.6: Nicht anwendbare Alkin-Maskierungen.

In Abschnitt 3.1.4 und 3.2.4 konnte gezeigt werden, dass neben Arylhalogeniden auch Vinylhalogenide geeignet sind, um in einer *anti*-Carbopalladierung zu partizipieren. Abschließend sollte überprüft werden, ob dieser Fall auch auf intramolekulare Prozesse zutrifft. Ausgehend von den Domino-Vorläufern **56s** und **56t** konnten die jeweiligen Produkte **84s** bzw. **84t** in 75% bzw. 39% Ausbeute erfolgreich isoliert werden (Schema 3-16).



Schema 3-16: Intramolekulare anti-Carbopalladierung von Vinylbromid 56s und 56t.

3.4. anti-Carbopalladierung zum Aufbau von aromatischen Heterocyclen

In einem Zwei-Stufen-Prozess bestehend aus intramolekularer *anti*-Domino-Carbopalladierung mit darauffolgender Oxidation bzw. Umlagerung soll der Zugang zu verschiedenen aromatischen Heterocyclen ermöglicht werden.

3.4.1. Verwendete Domino-Vorläufer

Im Rahmen des nachfolgenden Projektes wurden die Domino-Vorläufer **85a** bis **85e** hergestellt und verwendet (Abbildung 3.7). Aufgrund der Tatsache, dass deren Synthese für die vorgestellte methodische Arbeit eine untergeordnete Rolle spielt, sind deren Synthesewege, soweit nicht bekannt, im Abschnitt 6.3.4.1 zu finden.



Abbildung 3.7: Verwendete Domino-Vorläufer.

3.4.2. Konzept

Die *anti*-Carbopalladierung transformiert das eingesetzte Alkin zu einem *trans*-ständigen Doppelbindungssystem, das in einer Vielzahl von Molekülgerüsten wiederzuerkennen ist. Heterocyclen vom Typ **A** stellen solch einen Fall, mit versteckter *anti*-Beziehung, dar (Abbildung 3.8). Retrosynthetische Zerlegung ausgehend von Derivat **87** erfordert zunächst eine Reduktion nach **86**, welches das Produkt der Domino-Reaktion ist. Dieses kann weiterhin auf den einfach darzustellenden Domino-Vorläufer **85** zurückgeführt werden.



Abbildung 3.8: Retrosynthese zum Aufbau von Heterocyclen vom Typ A.

Es galt herauszufinden, ob die geplante Domino-Oxidations-Sequenz durchführbar ist, um ein Heterocyclen-Skelett vom Typ **A** aufzubauen. Aufgrund der Produkte aus Abschnitt 3.3 lag das Hauptaugenmerk darauf, eine Oxidations-Methode zu erschließen, die das Doppelbindungssystem von **86** in den korrespondierenden Aromaten überführt.

3.4.3. Domino-Reaktion zum Aufbau von 6-5-6-Ringsystemen

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu den Substraten aus Abschnitt 3.3 wurde angenommen, dass die dort verwendeten Reaktionsbedingungen der Domino-Reaktion weitestgehend übertragbar sind. Wie erwartet, lieferte die Domino-Reaktion an **85a** das gewünschte tricyclische System **86a** in 81% (Tabelle 3-9).

Zu beachten war, dass bei einer zu langen Reaktionszeit das empfindliche Doppelbindungssystem isomerisiert wurde. TMS-Analogon 85b wies dahingehend größere Empfindlichkeit gegenüber den Reaktionsbedingungen auf, sodass 86b in nur 57% Ausbeute mit der abgebildeten Doppelbindungskonfiguration isoliert werden konnte. Zusätzlich konnte ein Gemisch aus weiteren Doppelbindungsisomeren in 21% Ausbeute isoliert werden. Obwohl bisher alle Versuche ein Pyridin-Derivat in die anti-Carbopalladierung mit einzubeziehen gescheitert waren, konnte Pyridin-Derivat 85c erfolgreich zum entsprechenden Domino-Produkt 86c in 68% Ausbeute transformiert werden. Des Weiteren konnte die Stickstoff-Verbindung 86d nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C in 52% Ausbeute erhalten werden.





Bedingungen: **85** (1.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (10 mol%), [*t*-Bu₃PH][BF₄] (20 mol%), NEt₃ (5.00 Äq.), DMF (0.025 м), 80 °C, 2 h. ^[a]100 °C.

Abschließend wurde noch die Transformation von **85e** durchgeführt, das einen weiteren Aromaten in der Kette trägt (Schema 3-17). Allerdings konnte das gewünschte Produkt **86e** nicht isoliert werden. Im Gegensatz dazu wurde das bereits aromatisierte System **87e** in 10% Ausbeute erhalten, das seinen Ursprung in einer Doppelbindungsisomerisierung von **86e** hat.



Schema 3-17: anti-Carbopalladierung von 85e zum aromatischen System 87e.

3.4.4. Oxidation zum aromatischen System

Nach Darstellung diverser Domino-Produkte musste eine Methode gefunden werden, um das vorliegende Doppelbindungssystem durch Oxidation zu aromatisieren. Als Modelsubstrat wurde dafür das *tert*-Butyl-Derivat **86a** gewählt, das zum entsprechenden Dibenzofuran **87a** oxidiert werden sollte (Tabelle 3-10).

t-Bu t-Bu Bedingungen Me 86a 87a							
Nr.	[Pd]	p-TsOH [mol%]	Additive	Atmosphäre	Lösungsmittel	<i>t</i> [h]	Ausbeute [%]
1	Pd/C	_	—	Argon	Toluol	48	Spuren
2	Pd/C	_	_	Luft	Toluol	48	Spuren
3	Pd/C	10%	_	Argon	DCM	24	0%
4	Pd(OAc) ₂	10%	_	O ₂	DCM	2	13%
5	Pd(OAc) ₂	10%	BQ (2.0 Äq.)	0 ₂	DCM	0.5	76-92%
6	Pd(OAc) ₂	10%	BQ (2.0 Äq.)	Argon	DCM	0.5	42%
7	Pd(OAc) ₂	50%	BQ (2.0 Äq.)	Argon	DCM	0.5	77-94%
8	Pd(OAc)2	_	BQ (2.0 Äq.)	Argon	DCM	24	Spuren

Tabelle 3-10: Optimierung der Oxidation zum Dibenzofuran 87a.

Bedingungen: 86a (100 μmol, 1.00 Äq.), [Pd] (10 mol%), Lösungsmittel (2.0 mL), 25 °C.

Bekannte Methoden mittels Pd/C waren nicht in der Lage, das System signifikant zu oxidieren (Eintrag 1-2). Eine Kombination aus *p*-TsOH und Pd/C war ebenfalls nicht zielführend (Eintrag 3). Ein Wechsel der Palladium-Quelle zu Pd(OAc)₂ unter Sauerstoffatmosphäre lieferte das Dibenzofuran **87a** in 13% Ausbeute (Eintrag 4). Daraufhin wurde Benzochinon als Oxidans hinzugefügt, wodurch **87a** in 92% Ausbeute isoliert werden konnte (Eintrag 5). Es hat sich herausgestellt, dass nach mehrfacher Wiederholung der Reaktion das Produkt in leicht abweichenden Ausbeuten zwischen 76% bis 92% erhalten wird. Wurde die Reaktion unter Argonatmosphäre durchgeführt, konnte das gewünschte Produkt in nur 42% isoliert werden (Eintrag 6). Durch Erhöhung der Säurebeladung auf 50 mol% lieferte die Oxidation erneut Ausbeuten zwischen 77% bis 94% (Eintrag 7). Abschließend wurde gezeigt, dass in Abwesenheit von Säure das Produkt nur in Spuren gebildet wird, weswegen diese für die Oxidation essentiell ist (Eintrag 8).

Die gefunden Oxidationsbedingungen wurden anschließend auf die anderen Derivate angewendet (Tabelle 3-11). Zunächst wurde TMS-Derivat **86b** den Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Die hohe Instabilität von TMS an dieser Position führte dazu, dass das gewünschte Produkt **87b** nicht beobachtet werden konnte. Stattdessen wurde das desilylierte Dibenzofuran **87b'** in 41% Ausbeute isoliert. Oxidation zum erhofften Benzofuro[2,3-*b*]pyridin **87c** konnte mit Hilfe dieser Reaktionsbedingungen ebenfalls nicht verwirklicht werden. Im Gegensatz dazu gelang die Darstellung von Carbazol-Derivat **87d** in 51%, bei dem eine Reaktionszeit von 16 h nötig war, um vollen Umsatz zu erzielen. Damit stellte sich heraus, dass die bisher gefundenen Oxidationsbedingungen nicht zuverlässig und effektiv genug sind und ein nur sehr kleines Substratspektrum abdecken.

Tabelle 3-11: Substratbreite der Oxidation.



Bedingungen: **86** (100 μmol, 1.00 Äq.), [Pd] (10 mol%), *p*-TsOH (50.0 μmol, 50 mol%), Benzochinon (200 μmol, 2.00 Äq.), DCM (2.0 mL), 25 °C.

Aus einem abschließenden Experiment ging hervor, dass die ausschließliche Verwendung von *p*-TsOH eine Umlagerung hervorrief. Die Umsetzung von *tert*-Butyl-Derivat **86a** mit *p*-TsOH in DCM lieferte innerhalb von 30 Minuten das Benzofuran **88a** in 92% Ausbeute (Schema 3-18). Als Erklärung für das Auftreten von **88** wird angenommen, dass zunächst eine Säure-katalysierte Doppelbindungsisomerisierung zu **A** stattfindet. Erneute Protonierung der Doppelbindung ruft eine 1,2-Wagner-Meerwein-Umlagerung mit dem *tert*-Butyl-Rest zu **C** hervor. Abschließende Eliminierung eines Protons führt schließlich zum beobachteten Produkt **88**.



Schema 3-18. Säure-katalysierte Umlagerung zu Benzofuran 88.

3.5. Palladium-katalysierte 1,2-Thiocyanierung von Arinen

Es wurde eine Methode zur Thiocyanierung von Arinen ausgehend von Arylthiocyanaten und kommerziell erhältlichen Arin-Vorläufern entwickelt. Anhand der vorgestellten Methode ist es möglich, durch den Bruch einer ArS-CN-Bindung eine neue C-SAr- sowie C-CN-Bindung in einem Schritt zu erzeugen.¹⁸²

3.5.1. Verwendete Startmaterialien und Arin-Vorläufer

Für das nachfolgende Projekt wurden die Arylthiocyanate **44a-89a**, die nach literaturbekannten Methoden hergestellt wurden, verwendet (Abbildung 3.9).^{183,184} Alle verwendeten Arin-Vorläufer waren kommerziell erhältlich und sind auf Seite 64 abgebildet.



Abbildung 3.9. Verwendete Thiocyanate.

3.5.2. Konzept

Arine, die eine sehr reaktive C-C-Dreifachbindung aufweisen, sind bekannt für Insertionsreaktionen mit polarisierten Bindungen. Anlehnend an die Arbeiten von *Zeng et al.*, die die Insertion von Arinen in N-CN-Bindungen beschreiben, sollten Bedingungen erschlossen werden, die es ermöglichen, ein Arin in eine S-CN-Bindung zu insertieren.¹⁴² Als Resultat der geplanten Reaktion sollte ein neuer Zugang zu 1,2-Thiobenzonitrilen erschlossen werden.¹⁸⁵⁻¹⁸⁷ Es wurde angenommen, dass aufgrund des nukleophilen Charakters von Schwefel ein analoger Prozess realisierbar sein sollte.



Schema 3-19: Geplante katalysatorfreie 1,2-Thiocyanierung von Arinen.

Versuche anhand von Bedingungen, unter denen Insertionen in eine Vielzahl verschiedener Bindungen durchgeführt wurden, haben sich als ineffektiv herausgestellt (Schema 3-19). Trotz Variation von Temperatur, Fluorid-Quelle als auch Lösungsmittel konnte das gewünschte Produkt **58a** nicht erhalten werden.



Abbildung 3.10: Polarisierung von Aminocyanaten und Thiocyanaten.

Ein Vergleich der Reaktivitäten durch literaturbekannte Applikationen von Aminocyanaten und Thiocyanaten ergab, dass der Schwefel¹⁸⁸⁻¹⁹¹ im Gegensatz zum Stickstoff¹⁹²⁻¹⁹⁴ seine gesamte Nukleophilie einbüßt und zu einem Elektrophil umgepolt ist (Abbildung 3.10). Aufgrund der vorliegenden Ergebnislage wurde ein katalysatorfreier Ansatz an dieser Stelle verworfen.

3.5.3. Optimierung

Durch Arbeiten von *Ogawa et al.* bezüglich der Thiocyanierung von terminalen Alkinen ist bekannt, dass diese Art von Transformation unter Verwendung von Palladiumkatalyse realisiert werden kann.¹¹⁵ Aufgrund dessen sollte ein Palladium-katalysierter Ansatz erprobt werden. Demnach sollte eine Palladium-Insertion in die S-CN-Bindung mit darauffolgender Carbopalladierung dazu in der Lage sein, die angestrebte Transformation zu ermöglichen.

	SCN + 44a	OTf CsF, M TMS 40 °C, Bedingu	18 h ungen 58a	
Nr.	[Pd]	Ligand	Atmosphäre	Ausbeute [%]
1	Pd(PPh ₃) ₄	-	Ar	Spuren
2 ^[a]	Pd(OAc) ₂	Xantphos	Ar	10-30
3	Pd(OAc) ₂	Xantphos	0 ₂	81
4 ^[b]	Pd(OAc) ₂	Xantphos (15)	0 ₂	42
5	Pd(OAc) ₂	PPh ₃	0 ₂	0
6	Pd(OAc) ₂	dppf	O ₂	0
7	Pd(OAc) ₂	dppp	O ₂	Spuren
8 ^[c]	Pd(OAc) ₂	Xantphos	O ₂	Spuren
9	Pd(OAc) ₂	-	O ₂	0
10	-	Xantphos	O ₂	0

Tabelle 3-12: Optimierung der 1,2-Thiocyanierung.

Bedingungen: **44a** (100 μmol, 1.00 Äq.), **46a** (140 μmol, 1.40 Äq.), [Pd] (10 mol%), Ligand (20 mol%), CsF (330 μmol, 3.30 Äq.), MeCN (4.0 mL), 40 °C, 18 h. ^[a]54 h. ^[b]Ligand (15 mol%). ^[c]THF.

Startpunkt der Optimierung waren allgemeine Arin-Bedingungen bestehend aus CsF, MeCN und einer Temperatur von 40 °C unter Argonatmosphäre. Zunächst konnte durch Verwendung von Pd(PPh₄) das gewünschte Produkt in Spuren erzeugt werden (Tabelle 3-12, Eintrag 1). Die Kombination aus Pd(OAc)₂ und Xantphos, welche bereits erfolgreich in einer O-CN-Aktivierung verwendet wurde, verbesserte die Ausbeute, wobei nach mehrfacher Wiederholung die Ausbeute zwischen 10% und 30% schwankte (Eintrag 2).¹¹⁴ Überraschenderweise konnte unter Sauerstoffatmosphäre, bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen, das Produkt in 81% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 3). Des Weiteren verkürzte sich die Reaktionszeit von 54 h auf 18 h, um vollen Umsatz des Startmaterials zu erreichen. Weitere Optimierungsversuche, waren nicht erfolgreich (Einträge 4-8). Zudem ist sowohl das Vorhandensein von Pd(OAc)₂ als auch Xantphos für die Reaktion notwendig (Einträge 9,10). Daraus resultierend wurden die Reaktionsbedingungen aus Eintrag 3 verwendet, in denen das Produkt in 81% Ausbeute erhalten wurde.

3.5.4. Substratbreite

Anhand der optimierten Reaktionsbedingungen wurde die Substratbreite der Reaktion evaluiert. Zunächst wurde die Toleranz bezüglich des verwendeten Thiocyanats anhand von Arin-Vorläufer **46a** überprüft (Tabelle 3-13).



Tabelle 3-13. Substratbeite der 1,2-Thiocyanierung bezüglich Thiocyanat 44.

Bedingungen: **44** (100 μmol, 1.00 Äq.), **46a** (140 μmol, 1.40 Äq.), Pd(OAc)₂ (10 mol%), Xantphos (20 mol%), CsF (330 μmol, 3.30 Äq.), MeCN (4.0 mL), 40 °C, 18 h, O₂ Atmosphäre. ^[a]25 °C. ^[b]**46a** (450 μmol, 4.50 Äq.).

Methylsubstitution in *ortho-, meta-* als auch *para-*Position lieferte ähnliche Ausbeuten im Bereich von 71% bis 78% (**58b-58d**). Ebenfalls konnte Methoxy-Derivat **58e** in 51% Ausbeute isoliert werden. CF₃-Substitution verschlechterte die Reaktion und Produkt **58f** konnte in nur 17% bzw. 25% Ausbeute (bei 25 °C Reaktionstemperatur) isoliert werden. Die Applikation unterschiedlich halogenierter Arylthiocyanate stellte kein Problem dar und die jeweiligen Produkte **58g-58j** konnten in Ausbeuten von 50% bis 61% erhalten werden. Ein auf Naphthalin basierendes Thiocyanat konnte ebenfalls verwendet werden und

lieferte **58k** in 61% Ausbeute. Die Umsetzung von heterocyclischen Arylthiocyanaten stellte sich als problematisch heraus, was dazu führte, dass nur Indol-Derivat **58l**, nicht jedoch **58m**, isoliert werden konnte. Des Weiteren waren aufgrund der Triphenylenbildung 4.5 Äquivalente Arin-Vorläufer notwendig, um vollständigen Umsatz des Thiocyanats zu erreichen. Versuche mit nicht-arylischen Thiocyanaten sind fehlgeschlagen. Sowohl im Falle von Methylthiocyanat **44n** als auch Alkin-Derivat **44o** konnte keine Produktbildung beobachtet werden, woraus eine Beschränkung der Anwendung auf Arylthiocyanate resultierte.



Schema 3-20: Isolierung von Thianthren 61a unter Verwendung von 89a.

Daraufhin sollte anhand des Bisthiocyanats **89a** eine zweifache-Arin-Insertion durchgeführt werden (Schema 3-20). Anstelle des gewünschten Produkts **90**, das nicht detektiert werden konnte, wurde Thianthren (**61a**) in 14% Ausbeute isoliert.





Bedingungen: **44a** (100 µmol, 1.00 Äq.), **46** (140 µmol, 1.40 Äq.), Pd(OAc)₂ (10 mol%), Xantphos (20 mol%), CsF (330 µmol, 3.30 Äq.), MeCN (4.0 mL), 40 °C, 18 h, O₂ Atmosphäre. ^[a]Verhältnis anhand des ¹H-NMR **58t:58t'** = 1:1. ^[b]Verhältnis anhand des ¹H-NMR **58u:58u'** = 3:1. ^[c]Nur Hauptprodukt **58v** konnte isoliert werden, Verhältnis > 20:1.

Anschließend wurde die Substratbreite für die Arin-Vorläufer überprüft (Tabelle 3-14). Zunächst wurden nur Arin-Vorläufer verwendet, deren reaktives Arin-Intermediat symmetrischer Natur ist, um keine Regioisomere zu erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl elektronenreiche, induktiv elektronenziehende als auch Arine mit erweiterten π -System anwendbar sind, und die Produkte **58p-58r** in

42% bis 78% Ausbeute isoliert werden konnten. Die Verwendung von difluorsubstituiertem Arin-Vorläufer 46h war nicht erfolgreich und das Insertionsprodukt 58s konnte nur in Spuren beobachtet werden. Verwendung von unsymmetrischen Arinen verlief ebenfalls erfolgreich und die jeweiligen Thiobenzonitrile konnten in 44% bis 79% Ausbeute erhalten werden. Im Fall der methylsubstituierten Arine wurden Regioisomerengemische von 1:1 (58t,58t') bzw. 3:1 (58u,58u') erhalten. Im Gegensatz dazu war beim Naphthyl-Derivat 58v eine hohe Regioselektivit (>20:1) zu beobachten und es konnte nur ein Isomer isoliert werden, welches das CN an der sterisch anspruchsvolleren Seite trägt.

3.5.5. Mechanistisches Experiment zur Ermittlung der Reihenfolge der Bindungsbildung

In den Arbeiten von *Ogawa et al.* über die Thiocyanierung von Alkinen ist nicht ersichtlich, in welcher Reihenfolge die bindungsbildenden Schritte ablaufen. Die Autoren lassen das Problem offen, ob zuerst die NC-C- oder die PhS-C-Bindung gebildet wird. Aufgrund dieser Problematik wurden Einbauexperimente durchgeführt. Für diesen Zweck wurde ein externes Alkin bzw. Alken der Reaktionslösung zugesetzt (Schema 3-21). Gedacht war, dass nach der ersten Bindungsbildung des Arins das Alkin bzw. Alken eingebaut würden. Im Beispiel des Alkins sollten so Nebenprodukte in Form von **92a** bzw. **92b** und im Fall des Alkens **94a**, **94b**, **95a** bzw. **95b** beobachtet werden können. Das Auftreten von **92a**, **94a** bzw. **95a** würde auf die Bildung der PhS-C-Bindung im ersten Schritt hinweisen, das von **92b**, **94b** bzw. **95b** auf die der NC-C-Bindung. Unglücklicherweise hat sich herausgestellt, dass das verwendete Katalysatorsystem die zugesetzten Additive nicht eingebaut hat. In beiden Experimenten konnte nur das herkömmliche Produkt **58a** beobachtet werden, das weiterhin in 75% bzw. 73% Ausbeute isoliert wurde (nicht abgebildet). Aufgrund dieser Befunde konnte die Frage nicht geklärt werden, welche Bindung in der Bindungsbildungskaskade zuerst geschlossen wird.



Schema 3-21: Experiment zur Ermittlung der Reihenfolge der Bindungsbildung.

3.5.6. Mechanismus der 1,2-Insertion von Arinen in die PhS-CN-Bindung

Auf Grundlage der experimentellen Befunde und Belegen aus der Literatur wird folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen (Schema 3-22).^{115,157-163} Die Kombination aus Pd(OAc)₂ und Xantphos erzeugt zunächst den aktiven Pd(0)-Katalysator **A**, der anschließend in die PhS-CN-Bindung von Phenylthiocyanat (**44a**) insertiert. Das so gebildete Pd-Intermediat **B** koordiniert das *in situ*, aus ArinVorläufer **46a** und CsF, gebildete Arin resultierend in Komplex **C**. Ausgehend von Spezies **C** folgt eine Kaskade aus zwei bindungsbildenden Schritten, die das Produkt **58a** erzeugt und den Pd(0)-Katalysator regeneriert. Wie aus dem vorherigen Abschnitt ersichtlich, kann hierbei nicht gesagt werden, ob zuerst die NC-C- oder die PhS-C-Bindung gebildet wird. Des Weiteren ist die Rolle von Sauerstoff im vorgestellten Katalysekreislauf unklar. Es wird vermutet, dass Sauerstoff eine stabilisierende Wirkung auf die im Katalysekreislauf gebildeten Intermediate hat. Beteiligung von Pd(II)/Pd(IV)-Intermediaten wurde hierbei ausgeschlossen, da belegte Pd(IV)-Chemie weitestgehend stärkere Oxidationsmittel als den verwendeten Sauerstoff benötigt.^{195,196}



Schema 3-22: Postulierter Mechanismus zur 1,2-Thiocyanierung.

3.6. Benzodithioloimin: Metallfreie Synthese von schwefelhaltigen Heterocyclen

Es wurde eine Methode zum schnellen und metallfreien Aufbau diverser schwefelhaltiger Heterocyclen entwickelt. Dafür wurden amphiphile Benzodithioloimine und Akzeptor-Donor-Dreifachbindungen zu schwefelhaltigen Heterocyclen kombiniert. Des Weiteren konnte das entwickelte Konzept auf ein Schwefel-Stickstoff-System übertragen werden.¹⁹⁷

3.6.1. Verwendete Startmaterialien und Arin-Vorläufer

Für das nachfolgende Projekt wurden die Aryldithiocyanate (**89a-89d**) und 2-Thiocyanatopyrrole (**96a**, **96b**) verwendet, die nach literaturbekannten Methoden hergestellt wurden und soweit nicht bekannt, in Abschnitt 6.3.6 näher erläutert werden (Abbildung 3.11). Alle in diesem Kapitel verwendeten Arin-Vorläufer waren kommerziell erhältlich und sind auf Seite 64 zu finden.



Abbildung 3.11: Verwendete Thiocyanate.

3.6.2. Konzept

Wie aus Abschnitt 3.5.4 hervorgeht, konnte bei der Umsetzung von Dithiocyanat **89a** mit Arin-Vorläufer **46a** eine doppelte Cyanid-Substitution erzielt werden und Thianthren (**61a**) in 14% Ausbeute isoliert werden. Aus Anlass dieses Ergebnisses sollte eine generelle Methode ausgearbeitet werden, die es erlaubt, aus 1,2-Dithiocyanatoarenen und Arinen die entsprechenden Thianthren-Gerüste aufzubauen. Anschließend sollte die Reaktion auf andere Dreifachbindungssysteme übertragen werden, um weitere Heterocyclen darstellen zu können.

3.6.3. Darstellung des Benzodithioloimins

Beobachtungen ließen darauf schließen, dass die Bildung des Thianthrens (**61a**), und die 1,2-Arin-Insertion aus Abschnitt 3.5.4, mechanistisch gesehen verschiedenen Ursprungs sind. Aufgrund dessen sollte der Einsatz von Palladium-Katalyse nicht notwendig und ein metallfreier Ansatz möglich sein. Als Modellsubstrate zur Optimierung wurden Aryldithiocyanat (**44a**) und Arin-Vorläufer **46a** verwendet (Tabelle 3-15). Nach Exposition gegenüber CsF in MeCN bei 40 °C konnte kein Umsatz der beiden Verbindungen beobachtet werden (Eintrag 1). Das Hinzufügen von katalytischen Mengen PPh₃ führte dazu, dass Thianthren (**61a**) in 47% isoliert werden konnte (Eintrag 2). Darauf aufbauend wurde der Phosphinligand als Ursache für die Abspaltung des Cyanids ausgemacht. Weitere Optimierungen betreffend Ligandenbeladung, Temperatur, Fluorid-Quelle sowie Lösungsmittel konnten die Ausbeute lediglich auf 65% verbessern (Einträge 3-10).

	SCN +	THS BE	edingungen	s	
	89a	46a		61a	
Nr.	PPh ₃ [mol%]	Fluorid-Quelle	Lösungsmittel	<i>T</i> [°C]	Ausbeute [%]
1	0	CsF	MeCN	40	0
2	20	CsF	MeCN	40	47
3	50	CsF	MeCN	40	56
4	100	CsF	MeCN	40	53
5	50	CsF	MeCN	25	58
6	50	CsF	THF	25	28
7	50	KF / 18-K-6	MeCN	25	43
8	100	KF / 18-K-6	MeCN	25	59
9 ^[b]	100	KF / 18-K-6	MeCN	25	61
10 ^[b,c]	100	KF / 18-K-6	MeCN	25	65

Tabelle 3-15: Optimierung ausgehend von 61a.

Bedingungen: **89a** (50.0 μmol, 1.00 Äq.), **46a** (60.0 μmol, 1.20 Äq.), Fluorid-Quelle (150 μmol, 3.00 Äq.), Lösungsmittel (1.0 mL), 16 h. ^[b]Arin (75.0 μmol). ^[c]Lösungsmittel (2.0 mL).

Während der Reaktionsverfolgung mittels Dünnschichtchromatographie wurde stets ein heller Fleck beobachtet, der nach Ablauf der Reaktion wieder verschwunden war. Dies ließ darauf schließen, dass es sich hierbei um ein Zwischenprodukt der Reaktion handeln muss, welches aus **89a** und PPh₃ gebildet wird. Daraufhin wurde versucht, dieses Zwischenprodukt zu isolieren. Umsetzung von **89a** mit PPh₃ in Gegenwart von CsF in MeCN ohne Arin-Zugabe lieferte das, für die Thianthren-Bildung verantwortliche, Benzodithioloimin **60a** in 92% Ausbeute (Schema 3-23).^{198,199}



Schema 3-23: Synthese von 60a und Umsetzung zu Thianthren (61a).

Daraufhin wurde das isolierte Benzodithioloimin **60a** in der antizipierten Arin-Reation eingesetzt und lieferte, unter den Reaktionsbedingungen aus Eintrag 10, das gewünschte Thianthren **(61a)** in hervorragenden 95% Ausbeute und stellt somit einen effektiven Syntheseweg für diese Substruktur dar.²⁰⁰⁻²⁰² Es zeigt sich, dass die Aufteilung in einen Zweistufenprozess mit separater Imin-Synthese eine höhere Ausbeute für **61a** lieferte.



Schema 3-24: Reaktivität des Dithioloimins 61a.

Die erstaunliche Reaktivität dieser Verbindung gegenüber Akzeptor-Donor-Systemen oder leicht polarisierbaren Bindungen wie z.B. Arinen wurde dadurch erklärt, dass das Benzodithioloimin **61a** einen

sehr labilen Heterocyclus aufweist und leicht in die offene Form übergehen kann (Schema 3-24). Damit besitzt es einen nukleophilen und einen elektrophilen Schwefel und stellt ein amphiphiles Donor-Akzeptor-System dar.



Tabelle 3-16: Synthese verschiedener Dithioloimine.

Den Zweistufenprozess vorziehend, wurden zu diesem Zweck weiterhin Benzodithioloimin **60b**, **60c** und **60d** in Ausbeuten zwischen 42% und 91% aus den jeweiligen 1,2-Aryldithiocyanaten **89** hergestellt (Tabelle 3-16).

3.6.4. Substratbreite





Bedingungen: **60a** (50.0 μmol, 1.00 Äq.), **46** (75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (150 μmol, 3.00 Äq.), 18-K-6 (150 μmol, 3.00 Äq.), 18-K-6 (150 μmol, 3.00 Äq.), MeCN (2.0 mL), 25 °C, 16 h. ^[a]**46i** (200 μmol, 4.00 Äq.).

Bedingungen: 89 (1.00 Äq.), CsF (1.50 Äq.), PPh₃ (1.10 Äq.), MeCN, 25 °C, 2 h.

Im Anschluss wurde die Substratbreite der Reaktion überprüft. Zunächst wurden unterschiedliche Arin-Vorläufer mit Benzodithioloimin **60a** zur Reaktion gebracht (Tabelle 3-17). Es stellte sich heraus, dass die Reaktion ein breites Spektrum an Arinen abdeckt. Erfolgreiche Umsetzungen mit elektronenreichen sowie auf Naphthalin basierenden Arinen konnten erzielt werden und die Produkte **61b-61f** wurden in Ausbeuten zwischen 58% und 87% erhalten. Zum entscheidenden σ-System elektronenarme, durch verschiedenee Halogene oder Sauerstoffether modifizierte, Arine waren ebenfalls anwendbar und die Produkte **61g-61k** wurden in Ausbeuten von 44% bis 96% isoliert. Im Beispiel des Dibrom-Derivates **61i**, das in 44% Ausbeute isoliert werden konnte, war der Einsatz von 4.0 Äquivalenten Arin-Vorläufer nötig. Weiterhin konnte ein Pyridin-Arin erfolgreich zu Verbindung **61l** in 75% umgesetzt werden. Trotz der breiten Anwendung sind vier Fälle aufgetreten, in denen kein Thianthren isoliert wurde. Sowohl Pyridin- als auch Indol-Derivat **61m** bzw. **61n** konnten nicht erhalten werden. Des Weiteren war die Synthese von **61o** und **61p** nicht möglich.





Bedingungen: **60** (50.0 μmol, 1.00 Äq.), **46** (75.0 μmol, 1.00 Äq.), KF (150 μmol, 3.00 Äq.), 18-K-6 (150 μmol, 3.00 Äq.), MeCN (2.0 mL), 25 °C, 16 h. ^[a]Verhältnis wurde über ¹H-NMR bestimmt.

Die Anwendungsbreite konnte zudem auf die Verwendung verschiedener Benzodithioloimine in Kombination mit unterschiedlichen Arinen ausgeweitet werden (Tabelle 3-18). Zunächst wurde Methyl-Benzodithioloimin **60b** mit diversen Arin-Vorläufern umgesetzt. Die jeweiligen Produkte **61q-61t** konnten in Ausbeuten zwischen 55% und 71% isoliert werden. Die Verwendung von heterocyclenhaltigen Benzodithioloiminen war für das Pyrazin-System **89c** möglich, und das Thianthren-Derivat **61u** wurde in 69% Ausbeute erhalten. Der Einsatz von Thiadiazol-Derivat **89d** war hingegen nicht erfolgreich, wobei anzunehmen ist, dass der enthaltene Heterocyclus selbst gegenüber dem Arin zu reaktiv ist. Abschließend wurden zwei Fallbeispiele durchgeführt, bei denen sowohl das Benzodithioloimin als auch das Arin unsymmetrischen Charakter aufweisen. Wie zu erwarten war, wurden in beiden Fällen untrennbare

Regioisomerengemische isoliert. Die doppelt Methyl-substituierten Derivate **61w** und **61w'** wurden dabei in 64% Ausbeute mit einem 1:1-Verhältnis und die Methyl-Methoxy-Derivate **61x** und **61x'** in 79% Ausbeute mit einem 2:1-Verhältnis erhalten. Die sinnvolle und praktische Anwendungsgrenze der Reaktion beruht demnach darauf, dass zumindest ein Reaktionspartner symmetrisch sein sollte, um Isomerengemische zu vermeiden.

3.6.5. Benzodithioloiminen und EWG-substituierte Acetylene

Nach erfolgreicher Synthese diverser Thianthrene sollte die Anwendung des Benzodithioloimins auf andere Systeme übertragen werden. Damit das Benzodithioloimin wie gewünscht reagiert, muss es mit einem Akzeptor-Donor-System kombiniert werden. Deswegen wurden EWG-substituierte Alkine, die Michael-Akzeptoren darstellen, herangezogen.²⁰³⁻²⁰⁶ Aufgrund der hohen Reaktivität dieser beiden Komponenten miteinander, war ein langsames Zutropfen des Alkins notwendig, um die gewünschten Heterocyclen zu synthetisieren. Als zielführende Basen konnten sowohl eine Kombination aus KF und 18-K-6 aber auch reines Cs₂CO₃ verwendet werden (Tabelle 3-19).



 Tabelle 3-19:
 Substratbreite der Benzo[b][1,4]
 Galiania

Bedingungen: **60** (200 μmol, 1.00 Äq.), **59** (300 μmol, 1.50 Äq.), KF (600 μmol, 3.00 Äq.), 18-K-6 (600 μmol, 3.00 Äq.), MeCN (2.0 mL), 25 °C, 5 min. ^[a]**60** (500 μmol, 1.00 Äq.), **59** (750 μmol, 1.50 Äq.), KF (1.50 mmol, 3.00 Äq.), 18-K-6 (1.50 mmol, 3.00 Äq.), MeCN (5.0 mL), 25 °C, 5 min. ^[b]Cs₂CO₃ (600 μmol, 3.00 Äq.) anstatt KF und 18-K-6.

Wie zuvor die Arine besitzt auch diese Reaktandenkombination ein breites Abwendungsspektrum. So konnten erfolgreich Diester, Monoester als auch mit Ketonen substituierte Acetylene umgesetzt werden, und lieferten die entsprechenden Benzo[*b*][1,4]dithiine²⁰⁷ **62a-62d** in 57% bis 77% Ausbeute. Applikation eines Sulfons als Michael-Akzeptor blieb erfolglos und Produkt **62e** konnte nicht isoliert werden. Verwendung unterschiedlicher Benzodithioloimine lieferte ebenfalls die jeweiligen Produkte. So konnten das Methyl-substituierte **62f** als auch die mit weiteren Heterocyclen substituierten Produkte **62g** und **62h** in Ausbeuten zwischen 66% und 75% erhalten werden. Die Verwendung von Alkenen blieb unter den vorgegebener metallfreien Reaktionsbedingungen erfolglos und es konnte kein Umsatz bzw. keine Produktbildung beobachtet werden.

3.6.6. Transfer auf 2-Thiocyanotopyrrole

	SCN TMS	Bedingur		
	96a	46a	97	
Nr.	Fluorid-Quelle	Lösungsmittel	<i>T</i> [°C]	Ausbeute [%]
1	CsF	MeCN	25	0
2	CsF	THF	25	Spuren
3	TBAF	THF	25	16
4	TBAF	THF	50	42
5	TBAF	THF	50	45

Tabelle 3-20: Optimierung zu Benzo[*d*]pyrrolo[2,1-*b*]thiazol (97).

Bedingungen: **96a** (100 μmol, 1.00 Äq.), **46a** (1.50 mmol, 1.50 Äq.) Lösungsmittel (4.0 mL), Fluorid-Quelle (300 μmol, 3.00 Äq.), *T*, 10 min. ^[a]TBAF (600 μmol, 6.00 Äq.)

Nachfolgend bestand Interesse darin, das bisher vorgestellte Konzept der Amphiphilie zum Aufbau von Heterocyclen auf andere Heteroatome auszuweiten. Um dies zu bewerkstelligen, wurde 2-Thiocyanatopyrrol (**96a**) hergestellt und mit Arinen umgesetzt. Es stellte sich heraus, dass **96a** eine hohe Affinität besitzt, unter basischen Bedingungen durch Homokupplung abzureagieren. Aufgrund dessen konnten unter den bisherigen Bedingungen nur Spuren des gewünschten Benzo[*d*]pyrrolo[2,1-*b*]thiazol (**97**)^{208,209} beobachtet werden, und eine Optimierung der Reaktion musste vorgenommen werden. Es stellte sich heraus, dass trotz diverser Optimierungsversuche die Maximalausbeute bei 45% stagnierte und deswegen keine weiteren Derivate von **97** hergestellt wurden (Tabelle 3-20).

Tabelle 3-21: Synthese von 98a, 98b und 98c.



Bedingungen: **96** (200 μmol, 1.00 Äq.), **59** (4.00 mmol, 20.0 Äq.), Cs₂CO₃ (300 μmol, 1.50 Äq.), MeCN (3.0 mL), 25 °C, 5 min.

Abschließend sollte die Umsetzung des 2-Thiocyanatopyrrols (**96a**) mit auf Michael-Akzeptor basierenden Dreifachbindungen erfolgen. Dabei war großer Überschuss an Alkin (20.0 Äq.) nötig, um die Homo-Dimerisierung des Pyrrols möglichst zu unterdrücken (Tabelle 3-21). Nichtsdestotrotz konnten auf diese Weise die Pyrrolo[2,1-*b*]thiazole²¹⁰⁻²¹⁴ **98a**, **98b** und **98c** in Ausbeuten zwischen 50% und 63% erhalten werden.

3.6.7. Mechanismus zur Reaktivität von Benzodithioloimin

Für die Reaktionen von Benzodithioloiminen mit Akzeptor-Donor-Dreifachbindungen werden folgende Mechanismen vorgeschlagen (Schema 3-25). Zunächst wird aus Arin-Vorläufer **46a** das reaktive Arin gebildet, das anschließend durch das Benzodithioloimin **60a**, durch Basen-vermittelte Deprotonierung, nukleophil angegriffen wird und in Anion **A** resultiert. Eine abschließende nukleophile Substitution am Schwefel, wobei Cyanid als Abgangsgruppe dient, baut den Heterocyclus **61a** auf. Die Grundzüge der Reaktion mit EWG-substituierten Alkinen sind identisch, jedoch wird intermediär Enolat **B** gebildet, das den ringbildenden Schritt durchführt.



Schema 3-25: Postulierter Mechanismus zur Synthese von a) Thianthren (61a). b) Benzo[b][1,4]dithiin 62c.

4. Zusammenfassung

Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit waren neuartige Transformationen an C-C-Dreifachbindungen zum Aufbau komplexer Molekülgerüste. Der erste Teil beschäftigte sich mit der Ausarbeitung einer *anti*-Carbopalladierung an Alkinen im Sinne einer "Linear-Fused-Mode"-Domino-Reaktion zu diversen polycyclischen Systemen, die mittels *syn*-selektiver Palladium-Katalyse nicht darstellbar sind. Im zweiten Teil der Arbeit wurde, ausgehend von Arylthiocyanaten, eine Palladium-katalysierte 1,2-Thiocyanierung von Arinen entwickelt, die zur einfachen Synthese der amphiphilen Benzodithioloimine führte, welche wiederum einen schnellen Zugang zu diversen schwefelhaltigen Heterocyclen ermöglicht.

4.1. anti-Carbopalladierung

4.1.1. Konzept, Entwicklung und mechanistische Aufklärung

Ziel der Arbeit war es, sich von den konventionellen *syn*-Carbopalladierungssequenzen, die für die Palladium-Alkin-Chemie üblich sind, zu entfernen, und eine Domino-Reaktion basierend auf einer *anti*-Carbopalladierung von isolierten Dreifachbindungen zu entwickeln. Dafür wurden Modellsubstrate vom Typ **52** herangezogen, die mit zwei unterschiedlich substituierten Dreifachbindungen ausgestattet waren. Entscheidend war dabei, dass es sich beim Rest R¹ nicht um ein Wasserstoffatom handeln durfte (Schema 4-1). Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen konnten eine Vielzahl verschiedener elektronenreicher Dienolether **53** in einer Domino-Reaktion aufgebaut werden. Dabei wurden zwei neue C-C-Bindungen, in *anti*-Verknüpfung entlang der entstehenden Doppelbindung, sowie eine neue C-O-Bindung aufgebaut.



Schema 4-1: anti-Carbopalladierung an Diinolen vom Typ 52.

Nachdem das angestrebte Ziel der *anti*-Carbopalladierung realisiert werden konnte, sollte der Mechanismus der für den Ursprung der *anti*-Konnektivität verantwortlich ist, näher untersucht werden. Zu Beginn konnte durch die Verwendung verschiedener Modellsysteme ausgeschlossen werden, dass eine Nukleopalladierung oder allenische Intermediate an dem Prozess beteiligt sind. Darüber hinaus wurde durch Nachbildung von Domino-Intermediaten gezeigt, dass eine Isomerisierung der Doppelbindung stattfindet. In abschließenden quantenchemischen Rechnungen wurde ein Palladacyclopropan-ähnlicher (η^2 -Vinyl-Pd-Komplex) Übergangszustand **TS**_{cis-trans} lokalisiert, der voraussichtlich für die Isomerisierung der Doppelbindung von Metalla-Carben-Intermediaten einschließt, konnte hierbei nicht gefunden werden.



Schema 4-2: n²-Vinyl-Pd-Komplex als Übergangszustand der anti-Carbopalladierung.

4.1.2. anti-Carbopalladierung zum Aufbau von Indenen

Die *anti*-Carbopalladierung an Eninen, die genutzt wurde, um eine Nukleopalladierung auszuschließen, wurde weiterhin ausgebaut. Dafür wurden die Reaktionsbedingungen nochmals auf das vorliegende System optimiert, wodurch verschiedene Diene vom Typ **55** erhalten wurden (Schema 4-3). In einer sich anschließenden Säure-katalysierten Ringschlussreaktion, konnten die erhaltenen Domino-Produkte in die korrespondierenden Indene von Typ **78** überführt werden.



Schema 4-3: *anti*-Carbopalladierung an Eninolen vom Typ 54 mit nachfolgender Transformation zu den entsprechenden Inden-Systemen 78.

4.1.3. Intramolekulare anti-Carbopalladierung

Aufbauend auf den Ergebnissen aus den intermolekularen Domino-Reaktionen wurde das Problem auf die intramolekulare Ebene übertragen. Zu diesem Zweck wurden Enine vom Typ **56** hergestellt (Schema 4-4). Anhand der entwickelten *anti*-Carbopalladierungssequenz konnten auf diese Weise verschiedene polycyclische Gerüste aufgebaut werden, die mittels *syn*-gerichteter Palladium-Alkin-Chemie nicht zugänglich sind. Durch Anbindung des Arylbromids an das Enin-System konnten, neben den bisher verwendeten Alkoholen ebenfalls *tert*-Butyl- als auch TMS-Gruppen effektiv als terminale Gruppe an der Dreifachbindung verwendet werden. Zudem war es möglich, terminale Alkene in die Reaktion einzubauen.



Schema 4-4: Intramolekulare anti-Carbopalladierung an Eninolen vom Typ 56.

4.1.4. Intramolekulare anti-Carbopalladierung zum Aufbau von Heterocyclen

Abschließend wurden erste grundlegende Experimente durchgeführt, um die vorgestellte Domino-Sequenz für die Synthese von aromatischen Heterocyclen zu nutzen (Abbildung 4.1). Dafür wurden Domino-

Vorläufer verwendet, die nach erfolgter Domino-Reaktion Produkte mit einem Fünf- sowie einem Sechsringsystem aufbauen. Anschließend wurde das erhaltene Doppelbindungssystem mittels oxidativer Palladium-Katalyse zu den entsprechenden Heterocyclen oxidiert. Auf diese Weise konnten die beiden Benzofurane **87a** und **87b'** sowie Carbazol **87d** in 41% bis 94% Ausbeute erhalten werden.



Abbildung 4.1: Dargestelle aromatische Heterocyclen mittels anti-Carbopalladierung als Schlüsselschritt.

4.2. Arylthiocyanate zur 1,2-Funktionalisierung von Arinen

4.2.1. Palladium-katalysierte 1,2-Thiocyanierung von Arinen

Im zweiten Teil der Arbeit wurde Gebrauch von der sehr reaktiven Dreifachbindung eines Arins gemacht. Dabei wurde eine Methode entwickelt, die es ermöglicht, Arine in eine S-CN-Bindung von Arylthiocyanaten zu insertieren. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde – aufgrund der mangelnden Elektrophilie des Schwefels – Palladium-Katalyse verwendet. Das Katalysator-System, bestehend aus Pd(OAc)₂ und Xantphos, unter Sauerstoffatmosphäre stellte sich dabei als Mittel der Wahl heraus. Auf diese Weise konnten diverse Arylthiobenzonitrile vom Typ **58** synthetisiert werden (Schema 4-5).



Schema 4-5: 1,2-Thiocyanierung von Arinen mittels Palladium-Katalyse.

4.2.2. Benzodithioloimine

Während der Arbeiten zur 1,2-Thiocyanierung von Arinen wurde das sehr reaktive Benzodithioloimin **60** gefunden, das sich aus dem entsprechenden 1,2-Dithiocyanat mittels PPh₃ und CsF in MeCN darstellen lässt (Schema 4-6). Dabei weist das Benzodithioloimin einen amphiphilen Charakter auf und eines der Schwefelatome reagiert als Nukleophil, das andere als Elektrophil.



Schema 4-6: Einfache Herstellung von Dithioloiminen 60 mittels PPh3.

Aufgrund dieser Reaktivität wurde das Benzodithioloimin **60** mit Dreifachbindungssystemen umgesetzt, die entweder leicht polarisierbar sind oder einen Akzeptor-Donor-Charakter aufweisen, um schwefelhaltige Heterocyclen zu synthetisieren. In erster Linie wurden die dargestellten Benzodithioloimine **60** mit ArinVorläufern **46** kombiniert, woraus sich ein einfacher metallfreier Zugang zu verschiedenen Thianthrenen **61** ergab (Schema 4-7).



Schema 4-7: Applikation von 60 zur Thianthren-Synthese.

In weiteren Arbeiten konnte das Benzodithioloimin **60** erfolgreich mit EWG-substituierten Dreifachbindungen umgesetzt werden, die einen Michael-Akzeptor darstellen. Als Ergebnis ergab sich ein übergangsmetallfreier Zugang zu verschiedenen Benzo[*b*][1,4]dithiinen **62** (Schema 4-8).



Schema 4-8: Applikation von **60** zur Benzo[*b*][1,4]dithiin-Synthese.

Abschließend wurde das Konzept auf Stickstoffnukleophile übertragen, indem Pyrrole verwendet wurden, welche in 2-Position mit einem Thiocyanat substituiert waren (Schema 4-9).



Schema 4-9: Applikation von 96 zur Pyrrolo[2,1-b]thiazol-Synthese.

5. Ausblick

5.1. anti-Carbopalladierung als Schlüssel zum Aufbau diverser Heterocyclen

Wie aus Abschnitt 3.4 hervorgeht, ermöglicht die *anti*-Carbopalladierung den gezielten Aufbau von Molekülgerüsten, die durch eine anschließende Transformation in verschiedene heterocyclische Systeme überführt werden können. Es hat sich herausgestellt, dass der Schwankungsbereich der Ausbeuten für die Oxidation relativ groß ist. Eine gezielte Anwendung dieser Oxidationsvariante (Pd(OAc)₂, *p*-TsOH, BQ in DCM) erscheint demzufolge nicht sinnvoll, weswegen zuerst eine alternative Oxidationsmethode gefunden werden sollte, die zuverlässig und in hohen Ausbeuten das gewünschte Produkt liefert. Ebenfalls muss die neue Oxidationsmethode ein breiteres Substratspektrum abdecken.



Schema 5-1: anti-Carbopalladierung zum Aufbau diverser Heterocyclen.

Anschließend könnte die Sequenz auf andere heteroatomhaltige Substrate erweitert werden, um somit einen Zugang zu diversen Heterocyclen zu ermöglichen. So sind zum Beispiel der Einbau von Stickstoff, Schwefel, Selen, Phosphor oder Silizium denkbar (Schema 5-1). Am Beispiel von Stickstoff konnte bereits gezeigt werden, dass die Reaktionssequenz, bestehend aus Domino-Reaktion und Oxidation, dazu verwendet werden kann, Carbazole selektiv aufzubauen. Dieses Beispiel verdeutlichte jedoch auch, dass die Ausbeuten der jeweiligen Reaktionen stark vom verwendeten Heteroatom abhängen. Dementsprechend wird es nötig sein, für die jeweils verwendeten Heteroatome individuelle Reaktionsbedingungen, sowohl für Domino-Reaktion als auch Oxidation, zu finden.

5.2. Alternative Terminierungen der anti-Carbopalladierungs-Domino-Sequenz

Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurde in der intramolekularen *anti*-Carbopalladierungssequenz ausschließlich die Mizoroki-Heck-Reaktion als terminierender Schritt verwendet. In Anbetracht der vielfältigen Möglichkeiten, ein vinylisches Palladium-Intermediat abzufangen, sollten alternative Terminierungsreaktionen innerhalb der Domino-Sequenz Anwendung finden. Zum einen sollte durch Verwendung von Stannanen, Boronsäuren oder unfunktionalisieren Aromaten eine abschließende Kreuzkupplungsreaktion realisiert werden können (Schema 5-2, a). Ebenfalls könnten freie Alkohole oder Amine für eine abschließende Oxy- bzw. Aminocarbonierung verwendet werden (Schema 5-2, b). Des Weiteren kann

überlegt werden, die Reaktion unter CO-Atmosphäre durchzuführen, welches durch Einbau Zugang zu Laktonen vom Typ **104** ermöglichen würde (Schema 5-2, c).



Schema 5-2: Applikation verschiedener Terminierungsschritte a) Stille-Kupplung. b) Oxy- bzw. Aminocarbonierung. c) CO-Insertion zur Laktonisierung.

5.3. anti-Carbopalladierung als Schlüssel zum Aufbau von Naturstoffen

Die in Abschnitt 3.3 aufgebauten Kohlenstoffgerüste sind in diversen Naturstoffen wiederzufinden (Abbildung 5.1). Demzufolge sollten Totalsynthesen verschiedener Naturstoffe mithilfe der entwickelten *anti*-Carbopalladierung als Schlüsselschritt realisierbar sein.



Zu erwähnen wäre die Totalsynthese von Lysergsäure (**81**). Ausgehend von Domino-Vorläufer **106** sollte mithilfe der *anti*-Carbopalladierung das gewünschte Naturstoffgrundgerüst **107** aufgebaut werden (Schema 5-3). Weiterführende Transformationen wie Entschützungen und Oxidationen sollten abschließend den gewünschten Naturstoff liefern. Anhand der vorgestellten Domino-Reaktion sind darüber hinaus diverse Modifikationen des Grundgerüsts denkbar.



Schema 5-3: Mögliche Synthese von Lysergsäure (81) mittels anti-Carbopalladierung.

Ein weiterer Naturstoff wäre das (–)-Fischerindol I (**105**).²¹⁵ Ähnlich der Lysergsäure besitzt es eine Doppelbindungseinheit, die mithilfe der *anti*-Carbopalladierung aufgebaut werden kann. Zur Verwirklichung einer Totalsynthese dieses Naturstoffs muss der Domino-Vorläufer **108** synthetisiert werden, welcher nach erfolgreicher Domino-Reaktion das Grundgerüst des (–)-Fischerindols I (**105**) liefern würde (Schema 5-4). Die Verwendung von **108** mit anschließender Doppelbindungsmigration hat zur Folge, dass in der terminierenden Mizoroki-Heck-Reaktion der Kaskade ein neues Stereozentrum aufgebaut wird. Dementsprechend könnte das richtige **110b**, aber auch das unerwünschte Diastereomer **110a**, aufgebaut werden. Ob durch Substratinduktion das gewünschte Diastereomer korrekt aufgebaut wird oder die Verwendung von chiralen Liganden notwendig ist, müsste dabei genauestens untersucht werden. Weiterführende Transformationen, die vor allem auf das selektive Einführen des Chlorids sowie des Isonitrils abzielen, würden die Totalsynthese vervollständigen.



Schema 5-4: Synthese von (–)-Fischerindol I (105) mittels anti-Carbopalladierung.

5.4. Benzodithioloimin und EWG-substituierte Doppelbindungssysteme

In den in Abschnitt 3.6 vorgestellten Arbeiten war es nicht möglich, das Benzodithioloimin mit Michael-Akzeptoren, basierend auf Doppelbindungen, umzusetzen. Bisher wurden metallfreie Methoden angewandt, um den jeweiligen Heterocyclus aufzubauen. Es ist denkbar, dass durch die Verwendung eines passenden Katalysator-Systems die Verknüpfung aus Benzodithioloiminen **60a** und Doppelbindungssystemen **111** möglich sein sollte (Schema 5-5).



Schema 5-5: Umsetzung von Dithioloiminen mit Olefinen vom Typ 111.

Im Gegensatz zu Dreifachbindungen wird bei Doppelbindungen mindestens ein Stereozentrum aufgebaut. Hierbei sollte, durch Verwendung geeigneter chiraler Katalysatoren, das Einstellen der Stereozentren erfolgen, um somit die gewünschten Heterocyclen in hoher Enantio- sowie Diastereomerenreinheit zugänglich zu machen.
6. Experimentalteil

6.1. Allgemeine Methoden

6.1.1. Präparative Methoden

Soweit erforderlich, wurden die Reaktionen in ausgeheizten Glasapparaturen unter Argonatomosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und destilliert. Kommerziell erhältliche Startmaterialien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

6.1.2. Chromatographische und analytische Methoden

Dünnschichtchromatographie: Es wurden DC-Kieselgel-Aluminiumfolien 60 F₂₅₄ der Firma *Merck* verwendet. Neben der UV-Detektion diente eine CAM-Lösung (5 g, $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \times {}_2H_2O$, 30 g, $Mo_7(NH_4)_6O_{24} \times 4 H_2O$, 30 mL konz. H_2SO_4 und 600 mL H_2O) als Färbereagenz. Säulenchromatographie: Säulenchromatographische Trennungen wurden unter erhöhtem Druck mit Kieselgel 60 (Korngröße: 0.040-0.063 mm) der Firma Merck oder mit basischem Aluminiumoxid (aktiviert, 50-200 micron, für die Chromatographie) der Firma Acros Organics durchgeführt. NMR: Kernspinresonanzspektren (¹H, ¹³C, ¹⁹F) wurden bei 200, 300, 400, 500 und 600 MHz (¹H), 75, 100, 150 und 200 MHz (¹³C), 282 und 376 MHz (¹⁹F) auf handelsüblichen Geräten der Firmen Bruker und Varian gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in Einheiten der δ-Skala angegeben. Als interner Standard diente das jeweilige Lösungsmittel bzw. Tetramethylsilan. Zur Kennzeichnung der Multiplizitäten der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (triplett), q (Quartett bzw. Quintett) und m (Multiplett). Die Kopplungskonstante J ist in Hertz (Hz) angegeben. IR (ATR) und UV/VIS: IR- und UV/VIS-Spektren wurden auf herkömmlichen Spektrometern der Firma JASCO aufgenommen. Schmelzpunkte: Schmelzpunkte wurden auf einem herkömmlichen Kapilar-Schmelzpunktmessgerät gemessen. Massenspektren: EI- und ESI-HRMS Spektren wurden auf Geräten der Firma Finnigan gemessen. EI-GCMS-HRMS Spektren wurden auf einem Gerät der Firma Joel gemessen. Röntgenstrukturanalyse: Zum Messen aller Kristallstrukturen wurde ein Einzelkristall mit Inertöl auf einem MiTeGen-Loop angebracht. Die Daten wurden von einem schockgefrorenen Kristall bei 100 K aufgenommen. Die Aufnahme der Daten erfolgte an Bruker Smart-6000 mit einer rotierenden Bruker SMART-CU Anode und Spiegeloptik (syn-73, 123), Bruker Smart APEX II Quazar mit INCOATEC Mo-Microquelle und Spiegeloptik (53b), Oxford Diffraction Xcalibur Nova A mit Cu-K_{α}-Strahlung (78a) und Oxford Diffraction Xcalibur E mit Ma-K_q-Strahlung (**57p**). Die Reduktion der Daten wurde mit SAINT durchgeführt und für die empirische Korrektur der Absorption wurde SADABS verwendet. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXS-97) gelöst und mit der full-matrix least-squares-Methode gegen F^2 (SHELXL-97 und ShelXle) verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden isotropisch auf berechneten Positionen unter Verwendung eines Reitermodells mit ihren U_{iso}-Werten, beschränkt auf das 1.5-fache des U_{eq}-Wertes der Pivot-Atome der terminalen sp³-Kohlenstoffatome und das 1.2-fache für alle anderen Kohlenstoffatome, verfeinert. ²¹⁶⁻²²⁰

6.1.3. Verwendete Arin-Vorläufer

In dieser Arbeit wurden die nachstehenden kommerziell erhältlichen Arin-Vorläufer verwendet.



Schema 6-1: Verwendete Arin-Vorläufer.

6.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften

6.2.1. Hauptreaktion

AVV-1: Intermolekulare anti-Carbopalladierung von Diinen

Eine Lösung aus Diin **52** (200 µmol, 1.00 Äq.) und Aryliodid **1** (280 µmol, 1.40 Äq.) in DMA (8.0 mL) wurde für 20 min mit Argon entgast. NEt₃ (140 µL, 1.00 mmol, 5.00 Äq.), Wasser (2 µL, 111 µmol, 0.55 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (1.5 mg, 4.0 µmol, 2.0 mol%) und PPh₃ (2.1 mg, 8.0 µmol, 4.0 mol%) wurden hinzugefügt und für 30 min bei Raumtemperatur vorgerührt. Anschließend wurde die Reaktion für 5 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Das erhaltene Produkt wurde abschließend aus MeCN umkristallisiert.

AVV-2: Intermolekulare anti-Carbopalladierung von Eninen

Eine Lösung aus Enin **54** (200 μ mol, 1.00 Äq.) und Aryliodid **1** (150 μ mol, 1.50 Äq.) in DMF (2.0 mL) wurde für 20 min mit Argon entgast. NEt₃ (140 μ L, 1.00 mmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μ mol, 5.0 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μ mol, 10 mol%) wurden hinzugefügt und für 30 min bei Raumtemperatur vorgerührt. Anschließend wurde die Reaktion für 16 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

AVV-3: Säure-katalysierte Inden-Bildung

Zu einer Lösung von Domino-Produkt **55** (1.00 Äq.) in MeCN wurde *p*-TsOH (10 mol%) gegeben und für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt.

AVV-4: Intramolekulare Domino-Reaktion (mit Alkohol-Maskierung)

Eine Lösung aus Enin **56** (1.00 Äq.) in DMF wurde für 20 min mit Argon entgast. NEt₃ (5.00 Äq.), Wasser (1.10 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (5.0 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (10 mol%) wurden hinzugefügt und für 30 min bei Raumtemperatur vorgerührt. Anschließend wurde die Reaktion für 16 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

AVV-5: Intramolekulare Domino-Reaktion (mit tert-Butyl-Maskierung)

Eine Lösung aus Enin **56** (1.00 Äq.) in DMF wurde für 20 min mit Argon entgast. NEt₃ (5.00 Äq.), $PdCl_2(PhCN)_2$ (5.0 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (10 mol%) wurden hinzugefügt und das für 30 min bei

Raumtemperatur vorgerührt. Anschließend wurde die Reaktion für 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

AAV-6: 1,2-Thiocyanierung von Arinen

Zu Pd(OAc)₂ (2.2 mg, 10 μ mol, 10 mol%), Xantphos (11.6 mg, 20 μ mol, 20 mol%) und CsF (50.0 mg, 331 μ mol, 3.30 Äq.) wurde MeCN (4.0 mL) gesättigt mit Sauerstoff gegeben und für 2-3 min vorgerührt. Anschließend wurde Arylthiocyanat **44** (100 μ mol, 1.00 Äq.) hinzugefügt und für weitere 2 min gerührt. Daraufhin wurde Arin-Vorläufer **46** (140 μ mol, 1.40 Äq.) zugegeben und die Reaktion bei 40 °C für 24 h unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt.

AVV-7: Darstellung von Thianthrenen

Ein Gemisch aus Dithioloimin **60** (1.00 Äq.), KF (3.00 Äq.) und 18-K-6 (3.00 Äq.) wurde in MeCN für 2 min vorgerührt. Anschließend wurde Arin-Vorläufer **46** (1.50 Äq.) hinzugefügt und die Reaktion wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt.

AVV-8: Darstellung von Benzo[b][1,4]dithiinen A

Ein Gemisch aus Dithioloimin **60** (1.00 Äq.), KF (3.00 Äq.) und 18-K-6 (3.00 Äq.) wurde in MeCN (0.05 m) für 2 min gerührt. Anschließend wurde Alkin **59** (1.50 Äq.) tropfenweise bei Raumtemperatur hinzugegeben und die Reaktion für weitere 5 min gerührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt.

AVV-9: Darstellung von Benzo[b][1,4]dithiinen B

Ein Gemisch aus Dithioloimin **60** (1.00 Äq.) und Cs_2CO_3 (3.00 Äq.) wurde in MeCN (0.05 M) für 2 min gerührt. Anschließend wurde Alkin **59** (1.50 Äq.) tropfenweise bei Raumtemperatur hinzugegeben und die Reaktion für weitere 5 min gerührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt.

6.2.2. Substrat-aufbauende Reaktionen

AVV-10: Substitution an Alkinen

Zu einer Lösung aus Alkin (1.00 Äq) in THF wurde LDA bzw. *n*-BuLi bei -78 °C zugetropft und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Keton wurde bei -78 °C hinzugegeben und das Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄

wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

AVV-11: Sonogashira-Reaktion

Eine Lösung aus Diin (1.00 Äq.), Aryliodid (1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (5.0 mol%), Cul (10 mol%) und NEt₃ bzw. *i*-Pr₂NH (10.0 Äq.) in THF wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt.

AVV-12: Nukleophile Substitution an Iodiden bzw. Bromiden

Zu einer Lösung aus Alkohol (1.00 Äq.) in DMF wurde NaH bei 0 °C hinzugegeben und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde wieder auf 0 °C gekühlt, das entsprechende Bromid bzw. Iodid und gegebenenfalls TBAI hinzugegeben und die Reaktion für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

AVV-13: DCC-Kupplung

Zu einer Lösung aus Alkohol (1.00 Äq.), Säure, bzw. Phenol und DMAP (10 mol%) in DCM wurde DCC bei 0 °C hinzugegeben und für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt.

AVV-14: Mitsunobu-Reaktion

Zu einer Lösung aus Alkohol (1.00 Äq.), Phenol bzw. Anilin (1.30 Äq.) und PPh₃ (1.50 Äq.) in THF (20 mL) wurde langsam über einen Zeitraum von 45 min DIAD (1.50 Äq.) bei 0 °C zugetropft und für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt.

6.3. Synthese der Verbindungen

6.3.1. Intermolekulare anti-Carbopalladierung an Diinen

6.3.1.1. Domino-Vorläufer

Darstellung von Diinol 114a, 114b, 114c und 114d



2-Methylocta-3,7-diin-2-ol (114a)



1,5-Hexadiin **113a** (200 mg, 2.17 mmol, 1.00 Äq.), *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.91 mL, 2.28 mmol, 1.05 Äq.) und Aceton (0.28 mL, 2.29 mmol, 1.10 Äq.) in THF (3.0 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 103 mg, 38%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 5:1→3:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.48 (s, 6 H), 1.92 (s, 1 H), 1.99 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H), 2.33–2.43 (m, 4 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 18.7, 18.7, 31.6, 65.2, 69.2, 80.4, 82.6, 86.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3373, 3294, 2980, 2930, 1434, 1363, 1237, 1163, 947. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 0. **HRMS-ESI**: C₉H₁₂O *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 159.0780, gefunden: 159.0784.

2,9-Diphenylnona-3,8-diin-2-ol (114b)



1,6-Heptadiin **113b** (200 mg, 2.17 mmol, 1.00 Äq.), *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.91 mL, 2.28 mmol, 1.05 Äq.) und Acetophenon (286, mg, 0.28 mL, 2.29 mmol, 1.10 Äq.) in THF (20 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 167 mg, 36%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 5:1→3:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.73 (s, 3 H), 1.76 (q, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 1.96 (t, *J* = 2.7 Hz, 1 H), 2.31 (dt, *J* = 2.7, 6.9 Hz, 2 H), 2.41 (t, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 7.24–7.37 (m, 3 H), 7.61–7.65 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 17.6, 17.8, 27.5, 33.5, 68.9, 70.0, 83.4, 84.3, 84.6, 124.9, 127.6, 128.2, 146.0 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3353, 3254, 2920, 1334, 1263, 1217, 1163. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 246 nm (3.63). **HRMS-ESI**: C₁₅H₁₆O *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 235.1093, gefunden: 235.1095.

1,1,1-Trifluor-2-methylnona-3,8-diin-2-ol (114c)



1,6-Heptadiin **113b** (500 mg, 5.43 mmol, 1.00 Äq.), *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 2.40 mL, 5.98 mmol, 1.10 Äq.) und Trifluoraceton (670, mg, 0.54 mL, 5.98 mmol, 1.10 Äq.) in THF (50 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 289 mg, 26%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 7:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.58 (s, 3 H), 1.73 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 1.96 (t, *J* = 2.6, 1 H), 2.28 (dt, *J* = 2.6, 7.1 Hz, 2 H), 2.35 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 2.54 (s, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 17.4, 17.4, 23.1, 26.9, 68.5 (*J* = 32.1 Hz), 69.0, 77.1, 83.0, 86.3, 124.0 (*J* = 284.1) ppm. ¹⁹**F-NMR** (282 MHz, CDCl₃): δ = -83.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3456, 3306, 2948, 1301, 1167, 1115, 1085, 627. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = no absorption. **HRMS-EI**: C₁₀H₁₁F₃O *m/z* berechnet [M-H]⁺: 203.0684, gefunden: 203.0676.

4-Methyl-N-(2-methylnona-3,8-diin-2-yl)benzenolsulfonamid (114d)



1,6-Heptadiin **113b** (149 mg, 1.62 mmol, 1.00 Äq.), *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.71 mL, 1.78 mmol, 1.10 Äq.) und 4-Methyl-*N*-(propan-2-yliden)benzolsulfonamid (**115**)²²¹ (307, mg, 1.46 mmol, 0.90 Äq.) in THF (5.0 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 276 mg, 45%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 6:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.44 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 1.50 (s, 6 Hz), 1.94 (d, *J* = 2.60 Hz, 1 Hz), 1.95 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 2.11 (dt, *J* = 7.1, 2.7 Hz, 2 H), 2.40 (s, 3 H), 7.25–7.29 (m, 2 H), 7.74–7.79 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 17.5, 17.5, 21.5, 27.2, 31.2, 50.3, 68.8, 82.4, 82.5, 83.5, 127.6, 129.2, 139.0, 142.9 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3293, 3256, 2903, 1322, 1142, 1091, 985. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 269 nm (3.37), 228 (4.05). **HRMS-ESI**: C₁₇H₂₁NO₂S *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 326.1185 gefunden: 326.1187.

Darstellung der Domino-Vorläufer mittels Sonogashira-Reaktion

Darstellung der Diinole 52b – 52r



2-Methyl-9-(p-tolyl)nona-3,8-diin-2-ol (52b)



2-Methylnona-3,8-diin-2-ol (**114e**)²²² (250 mg, 1.66 mmol, 1.00 Äq.), 4-lodtoluol (**1h**) (545 mg, 250 mmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (58.2 mg, 83.0 µmol, 5.0 mol%), Cul (31.5 mg, 166 µmol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (1.67 g, 2.35 mL, 16.6 mmol, 10.0 Äq.) in THF (15 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 327 mg, 82%. **Säule**: Toluol:Aceton = 40:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.49$ (s, 6 H), 1.77 (q, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 1.85 (s, 1 H), 2.31 (s, 3 H), 2.35 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 2.48 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 7.07 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.26 (dt, *J* = 1.8, 8.1 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 17.9$, 18.6, 21.4, 27.9, 31.7, 65.3, 81.2, 81.6, 85.7, 88.3, 120.7, 129.0, 131.4, 137.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3354, 2979, 2933, 1509, 1431, 1237, 1163. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 254 nm (4.32), 243 (4.35), 204 (4.48). **HRMS-ESI**: C₁₇H₂₀O *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 263.1406, gefunden: 263.1404.

9-(4-Methoxyphenyl)-2-methylnona-3,8-diin-2-ol (52c)



2-Methylnona-3,8-diin-2-ol (**114e**) (200 mg, 1.33 mmol, 1.00 Äq.), 4-Methoxyiodbenzol (**1b**) (544 mg, 2.00 mmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (46.7 mg, 66.6 µmol, 5.0 mol%), Cul (25.3 mg, 133 µmol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (1.34 g, 1.90 mL, 13.3 mmol, 10.0 Äq.) in THF (10 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 218 mg, 64%. **Säule**: Toluol:Aceton = 50:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.50$ (s, 6 H), 1.79 (t, J = 6.9 Hz, 2 H), 1.87 (s, 1 H), 2.36 (t, J = 6.9 Hz, 2 H), 2.49 (t, J = 6.9 Hz, 2 H), 3.80 (s, 3 H), 6.79–6.83 (m, 2 H), 7.30–7.34 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 17.9$, 18.6, 28.0, 31.7, 55.3, 65.3, 80.9, 81.6, 85.7, 87.5, 113.8, 115.9, 132.9, 159.1 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3381, 2978, 2933, 1605, 1508, 1362, 1171, 1032. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 295 nm (3.20), 284 (3.38), 252 (4.48), 202 (4.57). **HRMS-ESI**: C₁₇H₂₀O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 279.1356, gefunden: 279.1358.

9-(2,3-Dimethoxyphenyl)-2-methylnona-3,8-diin-2-ol (52d)



2-Methylnona-3,8-diin-2-ol (**114e**) (250 mg, 1.66 mmol, 1.00 Äq.), 2,3-Dimethoxyiodbenzol (**1k**)²²³ (659 mg, 250 mmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (58.2 mg, 83.0 µmol, 5.0 mol%), Cul (31.5 mg, 166 µmol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (1.67 g, 2.35 mL, 16.6 mmol, 10.0 Äq.) in THF (15 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 366 mg, 77%. **Säule**: Toluol:Aceton = 30:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.48$, (s, 6 H), 1.80 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 1.89 (s, 1 H), 2.38 (t, J = 7.1 Hz, 2 H), 2.54 (t, J = 7.1 Hz, 2 H), 3.83 (s, 3 H), 3.89 (s, 3 H), 6.83 (dd, J = 4.3, 5.5 Hz, 1 H), 6.93 (d, J = 1.1 Hz, 1 H), 6.95 (s, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 17.8$, 18.9, 27.8, 31.7, 56.0, 60.8, 65.3, 77.1, 81.5, 85.8, 93.4, 112.4, 118.5, 123.7, 125.1, 150.3, 152.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3419, 2978, 2933, 1678, 1600, 1358, 1261, 1165. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 274 nm (4.43), 215 (4.11). **HRMS-ESI**: C₁₈H₂₂O₃ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 309.1461, gefunden: 309.1461.

4-(8-Hydroxy-8-methylnona-1,6-diin-1-yl)benzoesäuremethylester (52e)



2-Methylnona-3,8-diin-2-ol (**114e**) (250 mg, 1.66 mmol, 1.00 Äq.), 4-lodbenzoesäuremethylester (**1j**) (656 mg, 250 mmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (58.2 mg, 83.0 μmol, 5.0 mol%), Cul (31.5 mg, 166 μmol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (1.67 g, 2.35 mL, 16.6 mmol, 10.0 Äq.) in THF (15 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 439 mg, 93%. **Säule**: Toluol:Aceton = 30:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.49 (s, 6 H), 1.79 (q, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 1.89 (s, 1 H), 2.35 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 2.52 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 3.89 (s, 3 H), 7.42 (dt, *J* = 1.8, 8.3 Hz, 2 H), 7.93 (dt, *J* = 1.8, 8.3 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 17.9, 18.6, 27.7, 31.7, 52.2, 65.3, 80.7, 81.3, 85.9, 92.6, 128.6, 129.0, 129.4, 131.5, 166.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3423, 2979, 2935, 1719, 1605, 1435, 1272, 1173, 1107. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 266 nm (4.42). **HRMS-ESI**: C₁₈H₂₀O₃ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 307.1305, gefunden: 307.1306.

1-(4-(8-Hydroxy-8-methylnona-1,6-diin-1-yl)phenyl)ethanon (52f)



2-Methylnona-3,8-diin-2-ol (**114e**) (250 mg, 1.66 mmol, 1.00 Äq.), 4-lodacetophenon (**1c**) (615 mg, 250 mmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (58.2 mg, 83.0 µmol, 5.0 mol%), Cul (31.5 mg, 166 µmol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (1.67 g, 2.35 mL, 16.6 mmol, 10.0 Äq.) in THF (15 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 387 mg, 87%. **Säule**: Toluol:Aceton = 30:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.48$ (s, 6 H), 1.79 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 1.92 (s, 1 H), 2.35 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 2.52 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 2.56 (s, 3 H), 7.44 (dt, *J* = 1.9, 8.6 Hz, 2 H), 7.85 (dt, *J* = 1.9, 8.6 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 17.6$, 18.4, 26.3, 27.4, 31.5, 65.0, 80.4, 81.0, 85.7, 92.8, 127.9, 128.6, 131.4, 135.6, 197.1 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3411, 2978, 2933, 1573, 1470, 1231, 1099, 1003. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 296 nm (3.25), 290 (3.25), 253 (4.17), 243 (4.11), 218 (4.56). **HRMS-ESI**: C₁₈H₂₀O₂ *m/z* berechnet [M+H]⁺: 269.1536, gefunden: 269.1537.

2-(8-Hydroxy-8-methylnona-1,6-diin-1-yl)anthracen-9,10-dion (52g)



2-Methylnona-3,8-diin-2-ol (**114e**) (122 mg, 813 μmol, 1.00 Äq.), 2-lodantrachinon-9,10-dion (**1l**)²²⁴ (353 mg, 1.06 mmol, 1.30 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (28.5 mg, 41.0 μmol, 5.0 mol%), Cul (15.4 mg, 81.3 μmol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (823 mg, 1.14 mL, 8.13 mmol, 10.0 Äq.) in THF (10 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 282 mg, 98%. **Säule**: Toluol:Aceton = 30:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.53 (s, 6 H), 1.85 (q, *J* = 6.84 Hz, 2 H), 1.97 (s, 1 H), 2.40 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 2.59 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 7.76 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 1 H), 7.78–7.83 (m, 2 H), 8.23 (dd, *J* = 8.0, 0.4 Hz, 1 H), 8.29 (d, *J* = 1.7 Hz, 1 H), 8.29–8.32 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 17.9, 18.7, 27.5, 31.7, 65.3, 80.2, 81.1, 86.0, 94.9, 127.2, 127.2, 127.3, 130.2, 130.2, 131.9, 133.3, 133.4, 133.5, 134.1, 134.2, 136.6, 182.5, 182.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3479, 3422, 2978, 2221, 1672, 1590, 1279, 1156. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 338 nm (3.76), 267 (4.63), 207 (4.40), 193 (4.38). **HRMS-ESI**: C₂₄H₂₀O₃ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 379.1305, gefunden: 379.1306.

2-Methyl-9-(4-(trifluormethyl)phenyl)nona-3,8-diin-2-ol (52h)



2-Methylnona-3,8-diin-2-ol (**114e**) (200 mg, 1.33 mmol, 1.00 Äq.), 1-lod-4-(trifluormethyl)benzol (**1i**) (544 mg, 293 μL, 2.00 mmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (46.7 mg, 66.6 μmol, 5.0 mol%), Cul (25.3 mg, 133 μmol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (1.34 g, 1.90 mL, 13.3 mmol, 10.0 Äq.) in THF (10 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 360 mg, 92%. **Säule**: Toluol:Aceton = 100:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 (s, 6 H), 1.81 (q, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 1.87 (s, 1 H), 2.37 (t, *J* = 6.9 Hz), 2.53 (t, *J* = 6.9 Hz), 7.48 (d, *J* = 8.5 Hz), 7.54 (d, *J* = 8.5 Hz) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 17.9, 18.6, 27.7, 31.7, 65.3, 80.1, 81.2, 86.0, 92.0, 123.9 (*J* = 273 Hz), 125.1, 125.1 (*J* = 5.0 Hz), 129.4 (*J* = 32.2 Hz), 131.8 ppm. ¹⁹**F-NMR** (282 MHz, CDCl₃): δ = -62.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3361, 2980, 2936, 1615, 1320, 1163, 1121, 1066, 945. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 255 nm (4.26), 246 (4.29), 198 (4.39). **HRMS-ESI**: C₁₇H₁₇F₃O *m/z* berechnet [M-H]⁺: 293.1159, gefunden: 293.1170.

2-Methyl-9-(thiophen-2-yl)nona-3,8-diin-2-ol (52i)



2-Methylnona-3,8-diin-2-ol (**114e**) (178 mg, 1.18 mmol, 1.00 Äq.), 2-lodthiophen (**1f**) (334 mg, 157 μL, 150 mmol, 1.30 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (24.8 mg, 60.0 μmol, 5.0 mol%), Cul (22.4 mg, 118 μmol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (1.19 g, 1.66 mL, 1.18 mmol, 10.0 Äq.) in THF (15 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 250 mg, 91%. **Säule**: Toluol:Aceton = 75:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.51$ (s, 6 Hz), 1.80 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 1.85 (s, 1 H), 2.36 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 2.53 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.94 (dd, *J* = 5.2, 3.6 Hz, 1 H), 7.12 (ddt, *J* = 3.6, 1.2, 0.3 Hz, 1 H), 7.18 (dd, *J* = 5.2, 1.2 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 17.9$, 18.8, 27.7, 31.7, 81.4, 85.9, 93.2, 123.9, 126.1, 126.8, 131.1 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3358, 2979, 2934, 1428, 1238, 1162. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 268 nm (4.10), 192 (4.02). **HRMS-ESI**: C₁₄H₁₆OS *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 255.0814, gefunden: 255.0815.

2-Methyl-9-(pyridin-4-yl)nona-3,8-diin-2-ol (52j)



2-Methylnona-3,8-diin-2-ol (**114e**) (124 mg, 826 μmol, 1.00 Äq.), 4-lodpyridin (**1g**) (254 mg, 1.24 mmol, 1.30 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (28.5 mg, 41.0 μmol, 5.0 mol%), Cul (15.7 mg, 82.6 μmol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (823 mg, 1.17 mL, 8.26 mmol, 10.0 Äq.) in THF (10 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 282 mg, 98%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 8:1. **Habitus**: Brauner Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.49$ (s, 6 H), 1.79 (q, *J* = 7.0 Hz, 2 M), 2.21 (s, 1 H), 2.34 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 2.52 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 7.21–7.24 (m, 2 H), 8.49–8.52 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 17.9$, 18.6, 27.5, 31.7, 65.2, 78.9, 81.0, 86.1, 94.7, 125.8, 132.1, 149.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3407, 3292, 2934, 1446, 1231, 1093, 1027. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 246 nm (2.70). **HRMS-ESI**: C₁₅H₁₇NO *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 250.1206, gefunden: 250.1202.

2-Methyl-8-phenylocta-3,7-diin-2-ol (52k)



Diin **114a** (343 mg, 2.52 mmol, 1.00 Äq.), Iodbenzol (**1a**) (771 mg, 0.42 mL, 3.78 mmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (88.0 mg, 126 µmol, 5.0 mol%), CuI (47.9 mg, 252 µmol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (2.54 mg, 3.60 mL, 25.2 mmol, 10.0 Äq.) in THF (24 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 472 mg, 88%. **Säule**: Toluol:Aceton = 50:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H**-**NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.49 (s, 6 H), 1.91 (s, 1 H), 2.45–2.51 (m, 2 H), 2.56–2.63 (m, 2 H), 7.24–7.29 (m, 2 H), 7.34–7.40 (m, 2 H) ppm. ¹³**C**-**NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 18.9, 19.7, 31.7, 80.8, 81.5, 86.2, 88.3, 123.6, 127.8, 128.2, 131.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3364, 2979, 1490, 1441, 1339, 1237, 1163. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 279 nm (2.89), 272 (2.98), 250 (4.27), 239 (4.30), 203 (4.48). **HRMS-ESI**: C₁₅H₁₆O *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 235.1093, gefunden: 235.1095.

2-Methyl-10-phenyldeca-3,9-diin-2-ol (52l)



Diin **114f**²²⁵ (300 mg, 1.83 mmol, 1.00 Äq.), Iodbenzol (**1a**) (560 mg, 0.31 mL, 2.74 mmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (64.1 mg, 91.5 μ mol, 5.0 mol%), Cul (34.8 mg, 183 μ mol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (1.85 g, 2.59 mL, 18.3 mmol, 10.0 Äq.) in THF (15 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 413 mg, 94%. **Säule**: Toluol:Aceton = 75:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.48 (s, 6 H), 1.63–1.71

(m, 4 H), 1.93 (s, 1 H), 2.23 (t, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 2.42 (t, *J* = 6.6 Hz, 2 H), 7.23–7.28 (m, 3 H), 7.35–7.39 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 18.2, 18.9, 27.8, 27.8, 31.7, 65.3, 80.9, 82.0, 85.5, 89.8, 123.9, 127.5, 128.2, 131.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3357, 2979, 2932, 1490, 1237, 1163. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 279 nm (2.82), 272 (2.93), 250 (4.25), 240 (4.28), 203 (4.46). **HRMS-ESI**: C₁₇H₂₀O *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 263.1406, gefunden: 263.1410.

N-(4-Hydroxy-4-methylpent-2-in-1-yl)-4-methyl-*N*-(3-phenylprop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid (52m)



Diin **114g**²²⁵ (289 mg, 934 μmol, 1.00 Äq.), lodbenzol (**1a**) (286 mg, 157 μL, 1.40 mmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (32.8 mg, 46.7 μmol, 5.0 mol%), Cul (17.8 mg, 93.4 μmol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (0.94 g, 1.32 mL, 9.34 mmol, 10.0 Äq.) in THF (10 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 289 mg, 81%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 4:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.35 (s, 6 H), 1.75 (s, 1 H), 2.34 (s, 3 H), 4.20 (s, 2 H), 4.34 (s, 2 H), 7.16–7.29 (m, 7 H), 7.74 (dt, *J* = 2.0, 8.4 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 21.4, 31.1, 36.7, 37.2, 64.9, 74.7, 81.5, 85.7, 90.5, 122.1, 128.0, 128.2, 128.5, 129.6, 131.6, 135.6, 143.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3278, 2979, 1597, 1490, 1344, 1161, 1093. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 238 nm (4.38), 233 (4.38). **HRMS-ESI**: C₂₂H₂₃NO₃S *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 404.1291, gefunden: 404.1297.

2-Methyl-5-((3-phenylprop-2-in-1-yl)oxy)pent-3-in-2-ol (52n)



Diin **114h**²²⁶ (815 mg, 5.36 mmol, 1.00 Äq.), lodbenzol (**1a**) (1.64 g, 0.90 mL, 8.03 mmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (75.0 mg, 107 µmol, 2 mol%), CuI (50.9 mg, 268 µmol, 5.0 mol%) und *i*-Pr₂NH (5.41 g, 7.57 mL, 53.6 mmol, 10.0 Äq.) in THF (60 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 1.08 g, 88%. **Säule**: Toluol:Aceton = 75:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.52 (s, 6 H), 1.90 (s, 1 H), 4.32 (s, 2 H), 4.44 (s, 2 H), 7.28–7.31 (m, 3 H), 7.41–7.45 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 31.4, 56.9, 57.4, 65.2, 77.3, 84.2, 86.8, 91.6, 122.4, 128.2, 128.5, 131.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3399, 2980, 1490, 1350, 1165, 1077. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 240 nm (4.24), 201 (4.48). **HRMS-ESI**: C₁₅H₁₆O₂*m/z* berechnet [M+Na]⁺: 251.1048, gefunden: 251.1045.

2,9-Diphenylnona-3,8-diin-2-ol (52o)



Diin **114b** (157 mg, 740 μmol, 1.00 Äq.), lodbenzol (**1a**) (226 mg, 124 μL, 1.11 mmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (26.0 mg, 37.0 μmol, 5.0 mol%), Cul (141 mg, 74.0 μmol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (747 mg, 1.05 mL, 7.40 mmol, 10.0 Äq.) in THF (10 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 198 mg, 83%. **Säule**: Toluol:Aceton = 250:1. **Habitus**: Braunes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.75 (s, 3 H), 1.85 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 2.34 (s, 1 H), 2.47 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 2.54 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.23–7.41 (m, 8 H), 7.64–7.68 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 18.0, 18.6, 27.8, 33.5, 70.0, 81.3, 84.5, 84.5, 89.0, 123.7, 124.9, 127.5, 127.6, 128.2, 128.2, 131.5, 146.0 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3388, 3080, 2981, 1489, 1093, 1063, 1027. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 250 nm (4.29), 240 (4.32), 202 (4.60). **HRMS-ESI**: C₂₁H₂₀O *m/z* berechnet [M+H]⁺, 289.1587, gefunden: 289.1587.

1,1,1-Trifluor-2-methyl-9-phenylnona-3,8-diin-2-ol (52p)



Diin **114c** (171 mg, 838 μmol, 1.00 Äq.), Iodbenzol (**1a**) (257 mg, 140 μL, 1.26 mmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (29.4 mg, 41.9 μmol, 5.0 mol%), CuI (15.9 mg, 83.3 μmol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (846 mg, 1.18 mL, 8.38 mmol, 10.0 Äq.) in THF (12 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 170 mg, 72%. **Säule**: Toluol:Aceton = 20:1. **Habitus**: Orangenes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.60 (s, 3 H), 1.82 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 2.41 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 2.50 (s, 1 H), 2.51 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.24–7.29 (m, 3 H), 7.35–7.40 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 17.7, 18.5, 23.2, 27.3, 68.6 (*J* = 32.7 Hz), 77.13, 81.4, 86.5, 88.6, 123.6, 124.1 (*J* = 284.1 Hz), 127.7, 128.2, 131.6 ppm. ¹⁹**F-NMR** (282 MHz, CDCl₃): δ = -83.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3438, 2942, 2250, 1490, 1300, 1167, 1114, 1085. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 272 nm (2.80), 250 (4.27), 239 (4.30), 202 (4.47). **HRMS-ESI**: C₁₆H₁₅F₃O *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 303.0967, gefunden: 303.0970.

(E)-2-Methyl-11-phenylundeca-10-en-3,8-diin-2-ol (52q)



2-Methylnona-3,8-diin-2-ol (**114e**) (241 mg, 1.61 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-(2-lodvinyl)benzol (**116**)²²⁷ (555 mg, 150 mmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (56.4 mg, 80.5 μmol, 5.0 mol%), Cul (30.6 mg, 161 μmol, 10 mol%) und

i-Pr₂NH (1.68 g, 2.30 mL, 16.1 mmol, 10.0 Äq.) in THF (20 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 349 mg, 86%. **Säule**: Toluol:Aceton = 100:1. **Habitus**: Braunes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.51$ (s, 6 H), 1.76 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 2.35 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 2.48 (ddt, J = 7.1, 2.2, 0.4 Hz, 2 H), 6.15 (dt, J = 16.3, 2.2 Hz, 1 H), 6.88 (d, J = 16.3 Hz, 1 H), 7.24–7.28 (m, 1 H), 7.30–7.33 (m, 2 H), 7.35–7.37 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 17.8$, 18.8, 27.9, 31.7, 65.3, 80.3, 81.5, 85.8, 91.7, 108.6, 126.0, 128.3, 128.6, 136.4, 140.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3370, 2979, 2934, 1702, 1362, 1238, 1162. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 284 nm (4.33), 228 (3.94), 221 (4.05), 216 (4.01), 193 (4.24). **HRMS-ESI**: C₁₈H₂₀O *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 275.1406, gefunden: 275.1409.

4-Methyl-N-(2-methyl-9-phenylnona-3,8-diin-2-yl)benzolsulfonamid (52r)



Diin **114d** (95.3 mg, 314 μmol, 1.00 Äq.), lodbenzol (**1a**) (96.1 mg, 47.1 μmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (11 mg, 16 μmol, 5.0 mol%), Cul (6.0 mg, 31 μmol, 10 mol%) und *i*-Pr₂NH (317 mg, 0.44 mL, 3.14 mmol, 10.0 Äq.) in THF (5.0 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 349 mg, 86%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 5:1. **Habitus**: Brauner Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 (s, 6 H), 1.52 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 2.01 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 2.33 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 2.37 (s, 3 H), 4.68 (s, 1 H), 7.22–7.29 (m, 5 H), 7.33–7.40 (m, 2 H), 7.74–7.80 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 58.1, 63.8, 84.4, 87.0, 106.4, 111.4, 121.1, 122.5, 122.8, 124.5, 128.0, 128.3, 128.5, 131.8, 153.5, 155.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3262, 2982, 1598, 1428, 1321, 1145. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 250 nm (4.26), 238 (4.38), 232 (4.37), 197 (4.80). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₅NO₂S *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 402.1499, gefunden: 402.1498.

6.3.1.2. Domino-Reaktion



Domino-Produkt 53a



Diin **52a** (45.2 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (57.1 mg, 31.3 µL, 280 µmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 50.8 mg, 84%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Farblose Kristalle. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (s, 6 H), 1.83 (q, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 2.35 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 2.69 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 7.17 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.21–7.31 (m, 4 H), 7.36 (t, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.60 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.7, 23.0, 27.9, 33.5, 110.3, 125.1, 126.4, 126.5, 127.6, 127.7, 128.2, 129.2, 132.3, 142.5, 145.2, 149.6 ppm. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2937, 2918, 1593, 1490, 1439, 1279, 1092, 1068, 1024. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 335 nm (4.21), 228 (4.09). **HRMS-ESI**: C₂₂H₂₂O *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 325.1563, gefunden: 325.1560.

Domino-Produkt 53b



Diin **52a** (45.2 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) und 4-Methoxyiodbenzol (**1b**) (65.5 mg, 280 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 48.4 mg, 73%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Farblose Kristalle. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (s, 6 H), 1.82 (q, *J* = 5.9 Hz, 2 H), 2.23 (t, *J* = 5.9 Hz, 2 H), 2.68 (t, *J* = 5.9 Hz, 2 H), 3.81 (s, 3 H), 6.84 (dd, *J* = 1.9, 6.6 Hz, 2 H), 7.09 (dd, *J* = 2.2, 6.6 Hz, 2 H), 7.26 (tt, *J* = 2.1, 7.4 Hz, 1 H), 7.36 (tt, *J* = 1.4, 7.3 Hz, 2 H), 7.60 (dt, *J* = 1.5, 7.3 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.7, 23.1, 28.0, 33.7, 55.2, 85.0, 110.4, 113.0, 124.7, 126.5, 127.6, 128.2, 130.2, 132.3, 134.9, 145.4, 149.4, 158.1 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2908, 1602, 1506, 1492, 1443, 1234, 1026. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 335 nm (3.96), 225 (4.06). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₄O₂ *m/z* berechnet [M+H]⁺: 333.1849, gefunden: 333.1838. *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 355.1669, gefunden: 355.1660.

Domino-Produkt 53c



Diin **52a** (45.2 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und 4-Iodacetophenon (**1c**) (68.9 mg, 280 µmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 56.4 mg, 82%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 5:1. **Habitus**: Gelbe Kristalle. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (s, 3 H), 1.84 (q, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 2.35 (t, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 2.60 (s, 3 H), 2.70 (t, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 7.22–7.40 (m, 5 H), 7.57–7.63 (m, 2 H), 7.87–7.93 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.6, 22,9 26.6, 28.0, 33.1, 84.9, 110.0, 123.6, 126.6, 127.8, 127.9, 128.2, 129.5, 132.0, 135.3, 146.2, 148.0, 150.4, 197.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2924, 1672, 1580, 1390, 1357, 1262, 1178, 1069. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 343 nm (3.83), 253 (4.17). **HRMS-ESI**: C₂₄H₂₄O₂ *m/z* berechnet [M+H]⁺: 345.1849, gefunden: 345.1841. *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 367.1669, gefunden: 367.1659.

Domino-Produkt 53d



Diin **52a** (45.2 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) und 4-Fluoriodbenzol (**1d**) (62.2 mg, 39.3 μL, 280 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 48.5 mg, 76%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Farblose Kristalle. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (s, 6 H), 1.82 (q, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 2.32 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 2.69 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 6.99 (tt, *J* = 2.2, 8.8 Hz, 2 H), 7.14 (dt, *J* = 2.2, 5.5 Hz, 2 H), 7.27 (tt, *J* = 2.2, 7.3 Hz, 1 H), 7.36 (tt, *J* = 1.6, 7.6 Hz), 7.60 (dt, *J* = 2.0, 7.2 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.7, 23.0 27.9, 33.6, 84.9, 110.1, 114.5 (*J* = 21.4 Hz), 123.8, 126.5, 127.8, 128.2, 130.7 (*J* = 7.5 Hz), 132.2, 138.4 (*J* = 3.8 Hz), 145.9, 149.8, 161.6 (*J* = 245.1 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (282 MHz, CDCl₃): δ = -116.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2918, 1597, 1504, 1493, 1215, 1091, 1068. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 334 nm (4.06), 227 (3.94). **HRMS-ESI**: C₂₂H₂₁FO *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 343.1469, gefunden: 343.1468.

Domino-Produkt 53e



Diin **52a** (45.2 mg, 200 μ mol, 1.00 Äq.) und 2-Iodnaphthalin (**1e**) (71.1 mg, 280 μ mol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 53.5 mg, 76%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Farblose Kristalle. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (s, 6 H), 1.92 (q, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 2.42 (t, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 7.19–7.21 (m, 2 H), 7.28 (dt, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1 H), 7.32–7.35 (m, 2 H), 7.80–7.82 (m, 2 H), 8.20 (dd, *J* = 8.2,

1.8 Hz, 1 H), 8.31 (dd, *J* = 8.2, 0.3 Hz, 1 H), 8.32–8.34 (m, 2 H), 8.54 (d, *J* = 1.7 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 22.8, 23.1, 28.1, 33.5, 85.0, 110, 124.8, 125.6, 126.0, 126.5, 127.2, 127.4, 127.6, 127.7, 127.8, 128.0, 128.2, 132.1, 132.3, 132.9, 140.0, 145.7, 149.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3054, 2933, 2828, 1623, 1493, 1276. **UV** (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 340 nm (4.31), 290 (4.01), 255 nm (4.40), 228 (4.60). **HRMS-ESI**: C₂₆H₂₄O *m/z* berechnet [M]⁺: 352.1822, gefunden: 343.1822.

Domino-Produkt 53f



Diin **52a** (45.2 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und 2-lodthiophen (**1f**) (58.8 mg, 38.5 µl, 280 µmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 36.6 mg, 59%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Braune Kristalle. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.43 (s, 6 H), 1.83 (q, *J* = 6.0 Hz, 2 H), 2.44 (t, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 2.68 (t, *J* = 6.3 Hz, 2 H), 6.85 (dd, *J* = 3.4, 1.2 Hz, 1 H), 6.96 (dd, *J* = 5.1, 3.4 Hz, 1 H), 7.23 (dd, *J* = 5.2, 1.2 Hz, 1 H), 7.30 (dt, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1 H), 7.38 (t, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.62 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.6, 22.9, 27.5, 34.4, 85.5, 110.5, 116.4, 124.2, 125.7, 126.2, 126.6, 128.0, 128.2, 132.0, 144.1, 148.9, 150.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2973, 2925, 2826, 1599, 1493, 1276, 1090. **UV** (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 348 nm (4.31), 230 (4.11). **HRMS-ESI**: C₂₀H₂₀OS *m/z* berechnet [M]⁺: 308.1229, gefunden: 308.1232.

Domino-Produkt 53h



Diin **52b** (48.7 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (57.1 mg, 31.3 µL, 280 µmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 46.6 mg, 74%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Orangene Kristalle. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.46 (s, 6 H), 2.05 (q, *J* = 6.3 Hz, 2 H), 2.57 (t, *J* = 6.3 Hz, 2 H), 2.57 (s, 3 H), 2.90 (t, *J* = 6.3 Hz, 2 H), 7.37–7.42 (m, 4 H), 7.44–7.55 (m, 3 H), 7.72 (dt, *J* = 1.9, 8.2 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 21.3, 22.7, 23.1, 27.9, mg 33.5, 84.9, 109.5, 124.5, 126.3, 126.4, 127.6, 128.9, 129.3, 129.5, 137.6, 142.6, 145.3, 149.7 ppm. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2928, 1621, 1509, 1439, 1359, 1272, 1071. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 334 nm (4.18), 231 (4.13). **HRMS-EI**: C₂₃H₂₄O *m/z* berechnet [M]⁺: 316.1827, gefunden: 316.1839.

Domino-Produkt 53i



Diin **52c** (50.7 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (57.1 mg, 31.3 µL, 280 µmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 43.6 mg, 66%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Gelbe Kristalle. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (s, 6 H), 1.83 (q, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 2.35 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 2.67 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 3.82 (s, 3 H), 6.90 (dt, *J* = 2.2, 9.0 Hz, 2 H), 7.15–7.20 (m, 2 H), 7.21–7.33 (m, 3 H), 7.55 (dt, *J* = 2.0, 9.0 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.7, 23.1, 28.0, 33.5, 55.3, 84.9, 108.6, 113.7, 124.0, 125.1, 126.3, 127.6, 127.9, 129.3, 142.7, 145.3, 149.5, 159.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2928, 1605, 1508, 1247, 1170, 1081, 1029. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (Ig ε) = 332 nm (4.09), 230 (4.02). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₄O₂ *m/z* berechnet [M+H]⁺: 333.1849, gefunden: 333.1841.

Domino-Produkt 53j



Diin **52d** (57.3 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (57.1 mg, 31.3 µL, 280 µmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 41.1 mg, 57%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.48 (s, 6 H), 1.97 (q, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 2.55 (t, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 2.61 (t, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 3.98 (s, 3 H), 4.08 (s, 3 H), 7.09 (dd, *J* = 3.1, 6.6 Hz, 1 H), 7.24 (s, 1 H), 7.26 (dd, *J* = 7.9, 11.7 Hz, 1 H), 7.39–7.55 (m, 5 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.2, 23.0,27.8, 33.9, 55.9, 61.0, 85.5, 112.1, 112.3, 121.6, 123.8, 124.6, 126.3, 126.6, 127.6, 129.3, 142.6, 144.9, 147.2, 147.8, 153.0 ppm. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2929, 1726, 1572, 1425, 1262, 1227, 1054, 1004. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 321 nm (4.09). **HRMS-ESI**: C₂₄H₂₆O₃ *m/z* berechnet [M+H]⁺: 363.1955, gefunden: 363.1959.

Domino-Produkt 53k



Diin **52e** (56.9 mg, 200 μ mol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (57.1 mg, 31.3 μ L, 280 μ mol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 48.1 mg, 67%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Gelbe Kristalle. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (s, 6 H), 1.85 (q, *J* = 6.3 Hz, 2 H), 2.36 (t, *J* = 6.3 Hz, 2 H), 2.72 (t, *J* = 6.3 Hz, 2 H), 3.91 (s, 3 H), 7.17 (dt, *J* = 1.8, 6.4 Hz, 2 H), 7.23–7.34 (m, 3 H), 7.66 (dt, *J* = 2.0, 8.6 Hz, 2 H), 8.01 (dt, *J* = 2.0, 8.6 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.9, 22.9, 28.0, 33.5, 52.1, 85.2, 112.9,

126.2, 126.5, 126.9, 127.7, 128.7, 129.0, 129.4, 136.5, 142.2, 145.0, 148.7, 166.9 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2928, 1717, 1596, 1434, 1271, 1105, 1082. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 377 nm (4.20), 241 (4.18). **HRMS-ESI**: C₂₄H₂₄O₃ *m/z* berechnet [M+H]⁺: 361.1798, gefunden: 361.1796.

Domino-Produkt 53l



Diin **52f** (53.7 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (57.1 mg, 31.3 µL, 280 µmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 41.5 mg, 60%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 5:1. **Habitus**: Gelbe Kristalle. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (s, 6 H), 1.85 (q, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 2.37 (t, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 2.59 (s, 3 H), 2.73 (t, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 7.17 (dt, *J* = 1.8, 6.4 Hz, 2 H), 7.24 (s, 1 H), 7.25–7.34 (m, 2 H), 7.68 (dt, 1.9, 8.6 Hz, 2 H), 7.94 (dt, *J* = 1.9, 8.6 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.9, 22.9, 26.6, 28.0, 33.5, 85.2, 113.3, 126.3, 126.6, 127.1, 127.7, 128.3, 129.0, 135.6, 136.7, 142.2, 145.0, 148.6, 197.5 ppm. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2928, 1679, 1594, 1359, 1265, 1087. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 387 nm (4.25), 250 (4.19). **HRMS-ESI**: C₂₄H₂₄O₂ *m/z* berechnet [M+H]⁺: 345.1849, gefunden: 345.1850.

Domino-Produkt 53m



Diin **52g** (71.2 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (57.1 mg, 31.3 µL, 280 µmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 45.7 mg, 67%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 5:1. **Habitus**: Violette Kristalle. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (s, 6 H), 1.92 (q, *J* = 6.23 Hz, 2 H), 2.42 (t, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 2.86 (t, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 7.19–7.21 (m, 2 H), 7.28 (dt, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1 H), 7.32–7.35 (m, 2 H), 7.80–7.82 (m, 2 H), 8.02 (dd, *J* = 8.3, 1.9 Hz, 1 H), 8.31 (dd, *J* = 8.1, 0.4 Hz, 1 H), 8.32–8.34 (m, 2 H), 8.54 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.9, 23.0, 28.0, 33.5, 85.5, 115.1, 124.9, 126.7, 127.2, 127.2, 127.4, 127.7, 128.5, 128.9, 131.1, 131.7, 133.0, 133.6, 133.8, 134.0, 134.2, 137.9, 141.9, 144.9, 148.0, 182.6, 183.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2930, 1670, 1583, 1328, 1292, 1087. **UV** (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 507 nm (3.86), 383 (4.06), 328 (4.26), 255 (4.60). **HRMS-ESI**: C₃₀H₂₄O₃ *m/z* berechnet [M+H]⁺: 432.1720, gefunden: 432.1722.

Domino-Produkt 53n



Diin **52h** (58.9 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (57.1 mg, 31.3 µL, 280 µmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 47.8 mg, 65%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Gelbe Kristalle. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (s, 6 H), 1.53 (s, 1 H), 1.85 (q, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 2.36 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 2.70 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 7.17 (dt, *J* = 1.7, 6.3 Hz, 2H), 7.25–7.34 (m, 3 H), 7.59 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.70 (d, *J* = 8.1 Hz) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.7, 22.9, 27.9, 33.5, 85.3, 112.5, 125.0 (*J* = 3.8 Hz), 125.1 (*J* = 11.2 Hz), 126.5, 126.6, 126.7, (*J* = 35.9), 127.7, 129.1 (*J* = 271.5), 129.1, 135.6, 142.2, 144.8, 148.2 ppm. ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -62.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2932, 1609, 1320, 1161, 1120, 1064, 1014, 839. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 358 nm (4.16), 227 (4.15). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₁F₃O *m/z* berechnet [M]⁺: 370.1539, gefunden: 370.1541.

Domino-Produkt 53o



Diin **52i** (46.4 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (57.1 mg, 31.3 µL, 280 µmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 41.7 mg, 67%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Braune Kristalle. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (s, 6 H), 1.88 (q, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 2.36 (t, *J* = 6.10 Hz, 2 H), 2.66 (t, *J* = 6.6 Hz, 2 H), 7.07 (dd, *J* = 5.1, 3.7 Hz, 1 H), 7.17–7.19 (m, 2 H), 7.23–7.26 (m, 1 H), 7.27 (dd, *J* = 3.6, 1.2 Hz, 1 H), 7.29–7.33 (m, 3 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.1, 22.7, 27.9, 33.4, 86.0, 109.9, 124.6, 125.0, 125.1, 126.4, 127.2, 127.6, 129.1, 134.7, 142.3, 144.6, 145.4 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2925, 1595, 1435, 1265, 1190, 1068. **UV** (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 353 nm (4.27), 290 (3.79), 240 (3.98), 224 (3.95). **HRMS-ESI**: C₂₀H₂₀OS *m/z* berechnet [M+H]⁺: 308.1229, gefunden: 308.12314.

Domino-Produkt 53q



Diin **52f** (53.6 mg, 200 μ mol, 1.00 Äq.) und 4-Iodacetophenon (**1c**) (68.9 mg, 280 μ mol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 66.6 mg, 86%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 5:1. **Habitus**: Gelbe Kristalle. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (s, 6 H), 1.89 (q, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 2.38 (t, *J* = 5.9 Hz, 2 H), 2.62 (s, 3 H), 2.63 (s, 3 H), 2.75 (t, *J* = 6.5 Hz, 2 H), 7.32–7.42 (m, 2 H), 7.69–7.72 (m, 2 H), 7.92–7.95 (m, 2 H), 7.96–7.98 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.8, 26.6, 26.6, 28.0, 33.1, 85.1, 112.8, 125.6,

126.4, 127.9, 128.3, 129.3, 135.4, 135.8, 136.4, 145.9, 135.8, 136.4, 145.9, 147.5, 149.4, 197.5, 197.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2977, 2823, 1677, 1593, 1358, 1266, 1042. **UV** (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 396 nm (4.47), 251 (4.53). **HRMS-ESI**: C₂₆H₂₆O₃ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 409.1774, gefunden: 409.1775.

Domino-Produkt 53r



Diin **52f** (45.2 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) und 4-Methoxyiodbenzol (**1b**) (65.5 mg, 280 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 51.6 mg, 69%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 5:1. **Habitus**: Gelbe Kristalle. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (s, 6 H), 1.86 (q, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 2.35 (t, *J* = 6.0 Hz, 2 H), 2.61 (s, 3 H), 2.73 (t, *J* = 6.7 Hz, 2 H), 3.83 (s, 3 H), 6.85–6.87 (m, 2 H), 7.09–7.12 (m, 2 H), 7.68–7.71 (m, 2 H), 7.94–7.97 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.9, 23.0, 26.6, 28.0, 33.7, 55.2, 85.2, 113.0, 113.4, 126.3, 126.8, 128.2, 130.1, 134.4, 135.5, 136.7, 145.2, 148.4, 158.2, 197.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2936, 2841, 1673, 1598, 1269, 1239, 1085. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 388 nm (4.32), 253 (4.19), 224 (4.10), 196 (4.79), 193 (4.80). **HRMS-ESI**: C₂₅H₂₆O₃ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 397.1774, gefunden: 397.1775.

Domino-Produkt 53t



Diin **52I** (48.0 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.), lodbenzol (**1a**) (57.1 mg, 31.3 µL, 280 µmol, 1.40 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 µmol, 5.0 mol%) und PPh₃ (5.2 mg, 20 µmol, 10 mol%) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 47.2 mg, 75%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Farblose Kristalle. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.19 (s, 6 H), 1.81–1.91 (m, 2 H), 1.93–2.02 (m, 2 H), 2.58 (t, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 2.69 (t, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 7.13–7.18 (m, 2 H), 7.19–7.39 (m, 6 H), 7.53 (dt, *J* = 1.3, 6.8 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 24.3, 26.1, 27.7, 27.8, 35.5, 86.2, 114.6, 126.1, 127.3, 127.4, 128.1, 128.1, 128.2, 129.1, 129.3, 132.0, 144.6, 148.3, 153.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2926, 2360, 1489, 1440, 1262, 1069. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 335 nm (4.18). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₄O *m/z* berechnet [M+H]⁺: 317.1900, gefunden: 317.1896. *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 339.1719, gefunden: 339.1717.

Domino-Produkt 53u



Diin **52m** (76.3 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.), lodbenzol (**1a**) (57.1 mg, 31.3 µL, 280 µmol, 1.40 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 µmol, 5.0 mol%) und PPh₃ (5.2 mg, 20 µmol, 10 mol%) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 71.7 mg, 78%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 25:1. **Habitus**: Gelblicher Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.99 (s, 6 H), 2.37 (s, 3 H), 4.03 (s, 2 H), 4.55 (s, 2 H), 7.06–7.10 (m, 2 H), 7.21 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.26–7.50 (m, 9 H), 7.61 (dt, *J* = 1.9, 8.3 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 21.5, 27.2, 42.5, 50.2, 85.9, 104.1, 119.2, 126.6, 127.5, 127.6, 128.0, 128.7, 129.0, 129.4, 129.5, 130.8, 135.4, 137.8, 143.5, 144.2, 152.0 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2928, 1635, 1596, 1492, 1445, 1157, 1071. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 332 nm (4.25), 230 (4.34). **HRMS-ESI**: C₂₈H₂₇NO₃S *m/z* berechnet [M+H]⁺: 458.1784, gefunden: 458.1783. *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 480.1604, gefunden: 480.1602.

Domino-Produkt 53v



Diin **52n** (45.7 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.), lodbenzol (**1a**) (57.1 mg, 31.3 μL, 280 μmol, 1.40 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.83 mg, 10 μmol, 5.0 mol%) und PPh₃ (5.2 mg, 20 μmol, 10 mol%) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 29.9 mg, 49%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Orangener Feststoff. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.34 (s, 6 H), 4.29 (s, 2 H), 4.82 (s, 2 H), 7.22–7.46 (m, 10 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 27.7, 63.2, 69.9, 85.9, 106.9, 122.8, 126.4, 127.2, 127.9, 128.4, 128.5, 129.6, 131.3, 137.6, 142.9, 149.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2810, 1629, 1491, 1362, 1276, 1107, 1067. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 332 nm (4.34), 240 (4.02). **HRMS-ESI**: C₂₁H₂₀O₂ *m/z* berechnet [M+H]⁺: 305.1536, gefunden: 305.1521. *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 327.1356, gefunden: 327.1348.

Domino-Produkt 53w



Diin **520** (57.7 mg, 200 μ mol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (57.1 mg, 31.3 μ L, 280 μ mol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 56.3 mg, 77%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Gelbe Kristalle. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.64 (s, 3 H), 1.83–1.95 (m, 2 H), 2.28 (ddd, *J* = 5.0, 6.2, 17.2 Hz, 1 H), 2.46 (ddd, *J* = 4.8, 7.6, 17.2 Hz, 1 H), 2.74–2.91 (m, 2 H), 6.62 (dt, *J* = 2.01, 6.6 Hz, 2 H), 7.00–7.22 (m, 8 H),

7.29 (tt, J = 2.5, 7.5 Hz, 1 H), 7.38 (tt, J = 1.7, 7.3 Hz, 2 H), 7.67 (dt, J = 2.1, 7.1 Hz, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 22.9$, 23.0, 24.1, 33.3, 86.7, 110.8, 125.9, 126.0, 126.5, 126.6, 127.2, 127.3, 127.7, 127.8, 128.2, 128.6, 132.0, 141.7, 145.1, 146.1, 150.4 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2927, 1593, 1490, 1444, 1067, 1050, 1026. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 337 nm (4.00), 227 (4.25). **HRMS-ESI**: C₂₇H₂₄O *m/z* berechnet [M+H]⁺: 365.1900, gefunden: 365.1892. *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 387.1719, gefunden: 387.1717.

Domino-Produkt 53x



Diin **52p** (56.1 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (57.1 mg, 31.3 µL, 280 µmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 40.9 mg, 56%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Farblose Kristalle. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.48 (s, 3 H), 1.74–1.97 (m, 2 H), 2.31–2.50 (m, 2 H), 2.63 (ddd, *J* = 4.7, 9.8, 15.6 Hz, 1 H), 2.81 (ddd, *J* = 5.0, 6.0, 15.6 Hz), 7.15 (dd, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 2 H), 7.22–7.42 (m, 6 H), 7.61 (dt, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 21.2, 22.4, 22.5, 34.8, 84.3 (*J* = 31.4 Hz), 112.3, 124.5 (*J* = 286.6 Hz), 126.5, 126.8, 127.6, 128.3, 128.3, 128.8, 130.9, 132.1, 136.5, 141.7, 150.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2937, 1597, 1491, 1446, 1180, 1147, 1066, 1029. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 321 nm (4.27), 230 (4.23). **HRMS-ESI**: C₂₂H₁₉F₃O *m/z* berechnet [M+H]⁺: 357.1461, gefunden: 357.1459. *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 379.1208, gefunden: 379.1278.

Domino-Produkt 53y



Diin **52a** (46.1 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) und (*E*)-(2-lodvinyl)benzol (**116**) (68.8 mg, 280 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht, wobei die Umkristallisation entfallen ist. **Ausbeute**: 13.3 mg, 20%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 150:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.72 (s, 6 H), 4.50 (s, 2 H), 4.78 (s, 2 H), 6.30 (d, *J* = 16.3 Hz, 1 H), 7.04 (d, *J* = 16.3 Hz, 1 H), 7.19–7.23 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 7.31–7.47 (m, 8 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 27.7, 63.0, 64.5, 86.5, 109.0, 118.7, 122.4, 124.1, 125.9, 126.4, 127.0, 128.5, 128.7, 128.8, 130.9, 137.9, 146.4, 151.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2930, 1587, 1447, 1284, 1229, 1068. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 388 nm (4.21), 313 (3.95), 285 (4.02), 249 (4.28). **HRMS-ESI**: C₂₂H₂₃O₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 330.1614, gefunden: 330.1609.

Domino-Produkt 53z



Diin **52q** (50.8 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und 4-lodacetophenon (**1c**) (68.9 mg, 280 µmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-1* zur Reaktion gebracht, wobei die Umkristallisation entfallen ist. **Ausbeute**: 22.9 mg, 31%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1. **Habitus**: Orangener Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (s, 6 H), 1.87 (q, *J* = 6.3 Hz, 2 H), 2.38 (t, *J* = 6.0 Hz, 2 H), 2.53 (t, *J* = 6.5 Hz, 2 H), 2.63 (s, 3 H), 6.76 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H), 6.89 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H), 7.21–7.25 (m, 1 H), 7.28–7.35 (m, 4 H), 7.46 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.92 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 20.6, 22.5, 26.4, 27.8, 33.3, 85.4, 114.0, 114.9, 124.1, 126.4, 127.4, 127.6, 128.4, 128.7, 129.1, 135.1, 136.9, 145.4, 147.5, 150.1, 197.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2928, 2829, 1678, 1598, 1266, 1015. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 391 nm (4.05), 314 (3.58), 235 (3.87). **HRMS-ESI**: C₂₆H₂₆O₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 370.1927, gefunden: 370.1923.

6.3.1.3. Substrate der mechanistischen Studie

Darstellung von Enin 54a



(E)-(3-(Prop-2-in-1-yloxy)prop-1-en-1-yl)benzol (118a)



Alkohol **117a** (1.00 g, 7.45 mmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 328 mg, 8.20 mmol, 1.10 Äq.), Propargylbromid (80% in Toluol, 0.96 mL, 8.94 mmol, 1.20 Äq.) und TBAI (842 mg, 2.24 mmol, 30 mol%) in DMF (50 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 1.14 g, 89%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.45 (t, *J* = 2.3 Hz, 1 H), 4.19 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H), 4.23 (dd, *J* = 1.4, 6.2 Hz, 2 H), 6.26 (dt, *J* = 6.2, 15.8 Hz, 1 H), 6.63 (dt, *J* = 1.4, 15.8 Hz, 1 H), 7.23 (dt, *J* = 1.5, 6.9 Hz, 1 H), 7.27–7.34 (m, 2 H), 7.35–7.40 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 57.0, 70.2, 74.5, 79.7, 125.0, 126.5, 127.8, 128.6, 133.4, 136.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3289, 2851, 1495, 1448, 1354, 1073. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 292 nm (3.17), 282 (3.30), 252 (4.18), 204 (4.33). **HRMS-EI**: C₁₂H₁₂O *m/z* berechnet [M]⁺: 172.0888, gefunden: 172.0864. *m/z* berechnet [M-H]⁺: 171.0810, gefunden: 171.0817.

5-(Zimtamyloxy)-2-methylpent-3-in-2-ol (54a)



Alkin **118a** (500 mg, 3.15 mmol, 1.00 Äq.), *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.40 mL, 3.47 mmol, 1.10 Äq.) und Aceton (730, mg, 0.93 mL, 12.6 mmol, 4.00 Äq.) in THF (40 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 608 mg, 84%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 6:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.52 (s, 6 H), 1.97 (s, 1 H), 4.20 (dd, *J* = 1.3, 6.3 Hz, 2 H), 4.20 (s, 2 H), 6.26 (dt, *J* = 6.3, 16.0 Hz, 1 H), 6.62 (dt, *J* = 1.3, 16.0 Hz, 1 H), 7.19–7.40 (m, 5 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 31.4, 57.4, 65.2, 70.3, 78.0, 91.2, 125.2, 126.5, 127.8, 128.6, 133.3, 136.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3383, 2980, 2932, 1717, 1449, 1360, 1165, 1100, 1074. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 291 nm (3.16), 282 (3.29), 252 (4.07). **HRMS-ESI**: C₁₅H₁₈O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 253.1199, gefunden: 253.1202.

Darstellung von Enin (Z)-54a



(Z)-(3-(Prop-2-in-1-yloxy)prop-1-en-1-yl)benzol ((Z)-118a)



Alkohol (*Z*)-117a (495 mg, 3.68 mmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 162 mg, 4.09 mmol, 1.10 Äq.), Propargylbromid (80% in Toluol, 0.48 mL, 4.42 mmol, 1.20 Äq.) und TBAI (407 mg, 1.10 mmol, 30 mol%) in DMF (24 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 544 mg, 86%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 15:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.41 (t, *J* = 2.3 Hz, 1 H), 4.17 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H), 4.34 (dd, *J* = 1.6, 6.5 Hz, 2 H), 5.84 (dt, *J* = 6.5, 11.7 Hz, 1 H), 6.63 (dt, *J* = 1.6, 11.7 Hz, 1 H), 7.20–7.29 (m, 3 H), 7.31–7.37 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 57.5, 66.5, 74.5, 79.6, 127.3, 127.9, 128.2, 128.8, 132.4, 136.4 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3290, 3026, 2850, 1494, 1446, 1351, 1076. UV (CH₃CN): λ_{max} (Ig ε) = 243 nm (4.05). HRMS-ESI: C₁₂H₁₂O *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 195.0780, gefunden: 195.0783.

(Z)-2-Methyl-5-((3-phenylallyl)oxy)pent-3-in-2-ol ((Z)-54a)



Alkin (*Z*)-118a (438 mg, 2.55 mmol, 1.00 Äq.), *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.10 mL, 2.80 mmol, 1.10 Äq.) und Aceton (592, mg, 0.75 mL, 10.2 mmol, 4.00 Äq.) in THF (20 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. Ausbeute: 475 mg, 81%. Säule: Pentan:EtOAc = 8:1. Habitus: Gelbes Öl. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.44 (s, 6 H), 1.87 (s, 1 H), 4.16 (s, 2 H), 4.31 (dd, *J* = 1.6, 6.5 Hz, 2 H), 6.57 (dt, *J* = 6.5, 11.8 Hz, 1 H), 6.64 (dt, *J* = 1.6, 11.8 Hz, 1 H), 7.18–7.28 (m, 3 H), 7.30–7.37 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 31.3, 57.5, 65.1, 66.1, 77.8, 91.2, 127.3, 128.1, 128.2, 128.8, 132.5, 136.5 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3379, 2980, 1363, 1232, 1165, 1081. UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 243 nm (4.03). HRMS-ESI: C₁₅H₁₈O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 253.1199, gefunden: 253.1201.



Darstellung der Verbindungen (Z)-63 und (E)-63

2-Phenyl-2-(((3-phenylprop-2-in-1-yl)oxy)methyl)-1,3-dioxolan (119-B)



Alkohol **119-A**²²⁸ (2.04 g, 11.3 mmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 496 mg, 12.4 mmol, 1.10 Äq.) und Propargyliodid **120** (1.0 M in DMF, 3.00 g, 12.4 mmol, 1.10 Äq.) in DMF (50 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 2.26 g, 68%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1→6:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.81 (s, 2 H), 3.84–3.93 (m, 2 H), 4.08–4.16 (m, 2 H), 4.46 (s, 2 H), 7.25–7.42 (m, 8 H), 7.51–7.55 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 59.8, 65.2, 73.4, 84.9, 86.4, 108.9, 122.7, 126.1, 128.1, 128.2, 128.4, 128.4, 131.8, 140.1 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2889, 1720, 1489, 1447, 1173, 1103, 1027. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 240 nm (4.08). **HRMS-ESI**: C₁₉H₁₈O₃ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 317.1148, gefunden: 317.1146.

1-Phenyl-2-((3-phenylprop-2-in-1-yl)oxy)ethanon (119-C)



Eine Lösung aus **119-B** (1.78 g, 6.05 mmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH (1.15 g, 3.00 mmol, 0.50 Äq.) in Aceton (30 mL) und Wasser (5.0 mL) wurde für 18 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit DCM extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 1.39 g, 92%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 12:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H**-**NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.59 (s, 2 H), 4.93 (s, 2 H), 7.24–7.33 (m, 3 H), 7.39–7.49 (m, 4 H), 7.57 (dt, *J* = 2.0, 7.4 Hz, 1 H), 7.94 (dt, *J* = 1.5, 7.1 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C**-**NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 59.2, 71.7, 84.1, 87.3, 122.3, 127.9, 128.3, 128.6, 128.7, 131.8, 133.6, 134.8, 195.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3063, 2851, 1694, 1489, 1382, 1224, 1124. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 241 nm (4.40), 198 (4.67). **HRMS-ESI**: C₁₇H₁₄O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 273.0886, gefunden: 273.0888.

(3-((3,3-Dibrom-2-phenylallyl)oxy)prop-1-in-1-yl)benzol (119-D)



Zu einer Lösung aus Keton **119-C** (1.00 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) und CBr₄ (2.65 g, 8.00, 2.00 Äq.) in DCM (60 mL) wurde PPh₃ (3.33 g, 3.64 mL, 16.0 mmol, 4.00 Äq.) bei 0 °C hinzugegeben und für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit DCM extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 1.38 g. 85%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 30:1. **Habitus**: Orangenes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.35 (s, 2 H), 4.56 (s, 2 H), 7.24–7.43 (m, 10 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 58.4, 72.6, 84.6, 86.8, 93.8, 122.5, 128.1, 128.1, 128.3, 128.4, 128.5, 131.8, 139.3, 143.4 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3078, 2845, 2237, 1598, 1489, 1442, 1350, 1255, 1078. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 343 nm (2.78), 328 (2.76), 241 (4.36). **HRMS-ESI**: C₁₈H₁₄Br₂O *m/z* berechnet [M+NH₄]⁺: 423.9730, gefunden: 423.9722.

Verbindungen (Z)-63 und (E)-63

Zu einer Lösung von Dibromid **119-D** (422 mg, 1.04 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10 mL) wurde *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.46 mL, 1.14 mmol, 1.10 Äq.) bei -78 °C zugetropft und für weitere 10 min gerührt. Danach wurde Aceton (302 mg, 0.48 mL, 5.20 mmol, 5.00 Äq.) bei -78 °C hinzugegeben und die resultierende Lösung wurde für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Säule**: Pentan:EtOAc = $25:1 \rightarrow 12:1 \rightarrow 6:1$.

Verbindung (Z)-63



Ausbeute: 56.9 mg, 14%. Habitus: Gelber Feststoff. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.39 (s, 6 H), 1.71 (s, 1 H), 4.30 (s, 2 H), 4.56 (s, 2 H), 7.17–7.22 (m, 2 H), 7.34–7.41 (m, 8 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 30.8, 58.5, 76.4, 76.6, 85.1, 86.4, 122.7, 127.6, 128.2, 128.2, 128.3, 128.4, 131.7, 135.6, 137.5, 140.0 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3071, 2865, 2237, 1598, 1442, 1322, 1244, 1068. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 339 nm (2.78), 326 (2.75). **HRMS-ESI**: C₂₁H₂₁O₂Br *m/z* berechnet [M+NH₄]⁺: 402.1063, gefunden: 402.1060.

Verbindung (E)-63



Ausbeute: 106 mg, 26%. Habitus: Orangener Feststoff. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.65 (s, 6 H), 4.10 (s, 1 H), 4.42 (s, 2 H), 4.63 (s, 2 H), 7.19–7.23 (m, 2 H), 7.23–7.32 (m, 5 H), 7.33–7.39 (m, 3 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 30.8, 58.4, 70.9, 77.2, 84.1, 87.3, 122.3, 127.0, 127.9, 128.3, 128.4, 128.6, 131.7, 131.7, 136.5, 138.1, 145.4 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3431, 2931, 1597, 1489, 1354, 1176, 1070. UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 240 nm (4.35). HRMS-ESI: C₂₁H₂₁BrO₂ *m/z* berechnet [M+NH₄]⁺: 402.1063, gefunden: 402.1057. *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 407.0617, gefunden: 407.0603.





Alkin **121** (255 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), *n*-BuLi (2.5 м in Hexan, 0.63 mL, 1.58 mmol, 1.05 Äq.) und Keton **122**²²⁹ (411 mg, 1.80 mmol, 1.20 Äq.) in THF (15 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Säule**: Pentan:EtOAc = 25:1→15:1.



Ausbeute: 366 mg, 61%. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = -0.04 (s, 3 H), 0.85 (s, 9 H), 1.62–1.74 (m, 6 H), 1.91 (s, 1 H), 1.96 (tt, *J* = 8.6, 4.7 Hz, 2 H), 3.79 (s, 1 H), 4.32 (s, 2 H), 4.43 (s, 2 H), 7.26–7.32 (m, 3 H), 7.40–7.43 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = -4.8, 18.1, 25.8, 31.2, 35.0, 56.9, 57.3, 66.3, 68.2, 78.8, 84.2, 86.8, 90.3, 122.4, 128.3, 128.6, 131.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3399, 2951, 2930, 2855, 1719, 1357, 1251. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 248 nm (4.14), 240 (4.22), 197 (4.50). **HRMS-ESI**: C₂₄H₃₄O₃Si *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 421.2169, gefunden: 421.2173.



Ausbeute: 82.0 mg, 14%. Habitus: Gelbes Öl. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = -0.05 (s, 3 H), 0.84 (s, 9 H), 1.53–1.60 (m, 4 H), 1.73–1.80 (m, 2 H), 1.89 (s, 1 H), 1.95–2.01 (m, 2 H), 3.66 (s, 1 H), 4.32 (s, 2 H), 4.42 (s, 2 H), 7.25–7.29 (m, 3 H), 7.39–7.42 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = -4.7, 18.2, 25.9, 31.5, 36.5, 57.0, 57.4, 67.9, 68.9, 79.4, 84.2, 86.8, 90.4, 122.4, 128.3, 128.5, 131.8 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3403, 2931, 2856, 1721, 1443, 1354, 1252, 1087. UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 270 nm (3.16), 248 (4.11), 240 (4.20), 198 (4.41). HRMS-ESI: C₂₄H₃₄O₃Si *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 421.2169, gefunden: 421.2173.

syn-Diol 123



Zu Diin *syn*-64 (203 mg, 508 μmol, 1.00 Äq.) in THF (5.0 mL) gelöst wurde TBAF (240 mg, 762 μmol, 1.50 Äq.) bei 0 °C hinzugefügt und für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 129 mg, 90%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 3:1→2:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.39 (s, 1 H), 1.70–1.85 (m, 6 H), 1.96–2.02 (m, 3 H), 3.81 (s, 1 H), 4.35 (s, 2 H), 4.46 (s, 2 H), 7.31–7.34 (m, 3 H), 7.44–7.46 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 30.4, 35.6, 56.9, 57.4, 67.0, 78.8, 84.1, 86.8, 90.3, 122.4, 128.3, 128.6, 131.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3314, 3201, 2942, 2851, 1489, 1440, 1343, 1167, 1061. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 271 nm (2.78), 248 (4.16), 240 (4.25), 201 (4.45). **HRMS-ESI**: $C_{18}H_{20}O_3 m/z$ berechnet [M+Na]⁺: 421.1305, gefunden: 307.1306.

Darstellung von 65 und 66



(E)-(3-((4-Methoxy-4-methylpent-2-in-1-yl)oxy)prop-1-en-1-yl)benzol (65)

Alkohol **54a** (305 mg, 1.35 mmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 58.0 mg, 1.46 mmol, 1.10 Äq.) und Methyliodid (229 mg, 100 μl, 1.62 mmol, 1.20 Äq.) in DMF (10 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 103 mg, 31%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1. **Habitus**: Gelbliches Öl. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.47 (s, 6 H), 3.37 (s, 3 H), 4.23 (dd, *J* = 6.2, 1.4 Hz, 2 H), 4.25 (s, 2 Hz), 6.29 (dt, *J* = 16.0, 6.2 Hz, 1 H), 6.64 (dt, *J* = 16.0 1.4 Hz, 1 H), 7.25 (tt, *J* = 7.4, 2.0 Hz, 1 H), 7.31–7.34 (m, 2 H), 7.38–7.40 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 28.3, 51.7, 57.3, 70.2, 70.5, 80.0, 88.3, 125.2, 126.5, 127.8, 128.6, 133.3, 136.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2985, 1722, 1453, 1361, 1248, 1071. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 280 nm (3.28), 253 (3.61). **HRMS-ESI**: C₁₆H₂₀O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 267.1356, gefunden: 267.1358.





Alkohol **124** (186 mg, 1.39 mmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 61.2 mg, 1.53 mmol, 1.10 Äq.) und Tosylat **125** (400 mg, 1.80 mmol, 1.30 Äq.) in DMF (10 mL) wurden analog *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 267 mg, 84%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 150:1. **Habitus**: Gelbliches Öl. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (s, 9 H), 4.18 (s, 2 H), 4.21 (dd, *J* = 6.2, 1.4 Hz, 2 H), 6.30 (dt, *J* = 15.9, 6.2 Hz, 1 H), 6.63 (dt, *J* = 15.9, 1.4 Hz, 1 H), 7.24 (tt, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 1 H), 7.30–7.33 (m, 2 H), 7.38–7.40 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 27.5, 31.0, 57.7, 69.9, 74.2, 95.5, 125.5, 126.5, 127.7, 128.5, 133.0, 136.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2969, 1715, 1454, 1264, 1203, 1100. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 251 nm (3.46). **HRMS-EI**: C₁₆H₂₀O *m/z* berechnet [M]⁺: 228.1509, gefunden: 228.1512.

6.3.1.4. Experimente zur mechanistischen Studie

Domino-Produkt 55a (Schema 3-3)



Eine Lösung aus Diin **54a** (23.0 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (28.6 mg, 15.7 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) in DMA (2.0 mL) wurde für 20 min mit Argon entgast. NEt₃ (101 mg, 70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), Wasser (1 μL, 56 μmol, 0.55 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (1.5 mg, 5.0 μmol, 5.0 mol%) und PPh₃ (2.6 mg, 10 μmol, 10 mol%) wurden hinzugefügt und für 30 min bei Raumtemperatur vorgerührt. Anschließend wurde die Reaktion für 16 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 20.8 mg, 68%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 12:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.44 (s, 6 H), 1.61 (s, 1 H), 4.20 (s, 2 H), 4.53 (s, 2 H), 7.17–7.38 (m, 11 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 32.6, 66.1 72.4, 74.5, 76.8, 126.9, 127.3, 128.2, 128.2, 128.3, 128.4, 128.5, 129.2, 131.8, 137.1, 137.2, 138.1, 140.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3449, 2972, 1670, 1487, 1442, 1264, 1120. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 276 nm (4.30). **HRMS-ESI**: C₂₁H₂₂O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 329.1512, gefunden: 329.1515.

Domino-Produkt (E)-55a (Schema 3-3)



Eine Lösung aus Diin **(Z)-54a** (23.0 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (28.6 mg, 15.7 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) in DMA (2.0 mL) wurde für 20 min mit Argon entgast. NEt₃ (101 mg, 70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), Wasser (1 μL, 56 μmol, 0.55 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (1.5 mg, 5.0 μmol, 5.0 mol%) und PPh₃ (2.6 mg, 10 μmol, 10 mol%) wurden hinzugefügt und für 30 min bei Raumtemperatur vorgerührt. Anschließend wurde die Reaktion für 16 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 17.6 mg, 58%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 12:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (s, 6 H) 1.65 (s, 1 H), 4.22 (s, 2 H), 4.29 (s, 2 H), 6.61 (s, 1 H), 7.24–7.46 (m, 10 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 31.9, 70.7, 72.2, 73.4, 127.4, 127.9, 128.3, 128.7, 128.8, 128.9, 129.0, 134.5, 138.4, 140.0, 140.1, 142.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3419, 2971, 1725, 1490, 1443, 1361, 1174, 1119. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 260 nm (4.02). **HRMS-ESI**: C₂₁H₂₂O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 329.1512, gefunden: 329.1510.

Domino-Produkt 53v (Schema 3-4)



Eine Lösung aus Diin (*Z*)-63 (38.5 mg, 100 µmol, 1.00 Äq.) in DMA (2.0 mL) wurde für 20 min mit Argon entgast. NEt₃ (50.5 mg, 70.0 µL, 500 µmol, 5.00 Äq.), Wasser (1 µL, 56 µmol, 0.55 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 µmol, 10 mol%) und PPh₃ (5.2 mg, 20 µmol, 20 mol%) wurden hinzugefügt und für 30 min bei Raumtemperatur vorgerührt. Anschließend wurde die Reaktion für 2 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 23.2 mg, 76%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Orangener Feststoff.

Domino-Produkt 53v (Schema 3-4)



Eine Lösung aus Diin (*E*)-63 (20.0 mg, 50 µmol, 1.00 Äq.) in DMA (1.0 mL) wurde für 20 min mit Argon entgast. NEt₃ (25.3 mg, 35.0 µL, 250 µmol, 5.00 Äq.), Wasser (0.5 µL, 28 µmol, 0.55 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (1.9 mg, 5.0 µmol, 10 mol%) und PPh₃ (2.6 mg, 10 µmol, 20 mol%) wurden hinzugefügt und für 30 min bei Raumtemperatur vorgerührt. Anschließend wurde die Reaktion für 16 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 8.2 mg, 54%. **Säule**: Pentan:NEt₃ = 10:1. **Habitus**: Orangener Feststoff.

Domino-Produkt syn-73 (Schema 3-6)



Eine Lösung aus Diin *syn*-64 (79.7 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (1a) (57.1 mg, 31.3 µL, 280 µmol, 1.40 Äq.) in DMA (8.0 mL) wurde für 20 min mit Argon entgast. NEt₃ (101 mg, 0.14 mL, 1.00 mmol, 5.00 Äq.), Wasser (2 µL, 111 µmol, 0.55 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (7.7 mg, 20 µmol, 10 mol%) und PPh₃ (11 g, 40 µmol, 20 mol%) wurden hinzugefügt und für 30 min bei Raumtemperatur vorgerührt. Anschließend wurde die Reaktion für 5 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 42.7 mg, 45%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 20:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.01 (s, 3 H), 0.87 (s, 9 H), 1.34–1.46 (m, 2 H), 1.60–1.71 (m, 2 H), 1.72–1.92 (m, 4 H), 3.20–3.35 (m, 1 H), 4.26 (s, 2 H),

4.84 (s, 2 H), 7.20–7.25 (m, 2 H), 7.31–7.45 (m, 6 H), 7.50–7.52 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = -4.5, 18.2, 25.9, 31.8, 34.7, 63.2, 70.1, 70.5, 85.9, 107.2, 123.0, 126.5, 127.3, 127.9, 128.4, 128.5, 129.7, 131.3, 137.6, 141.8, 149.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2931, 2886, 2855, 1445, 1251, 1088. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 332 nm (4.07), 222 (4.10). **HRMS-ESI**: C₃₀H₃₈O₃Si *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 497.2482, gefunden: 497.2481.

Domino-Produkt anti-73 (Schema 3-6)



Eine Lösung aus Diin *anti*-64 (40.0 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (1a) (28.6 mg, 15.7 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) in DMA (4.0 mL) wurde für 20 min mit Argon entgast. NEt₃ (50 mg, 70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), Wasser (1 μL, 55.0 μmol, 0.55 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und PPh₃ (5.2 mg, 20 μmol, 20 mol%) wurden hinzugefügt und für 30 min bei Raumtemperatur vorgerührt. Anschließend wurde die Reaktion für 5 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 13.3 mg, 28%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 20:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = -0.11 (s, 3 H), 0.70 (s, 9 H), 1.47 (d, *J* = 12.0 Hz, 2 H), 1.60 (d, *J* = 12.0 Hz, 2 H), 1.83–1.96 (m, 4 H), 3.94 (s, 1 H), 4.26 (s, 2 H), 4.82 (s, 2 H), 7.21–7.27 (m, 3 H), 7.29–7.34 (m, 3 H), 7.38–7.42 (m, 2 H), 7.45–7.47 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = -5.1, 17.9, 25.8, 29.6, 30.0, 63.2, 65.2, 70.3, 87.6, 107.3, 123.2, 126.4, 127.3, 128.0, 128.3, 128.4, 129.6, 131.6, 137.5, 142.3, 149.4 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2972, 2853, 1660, 1443, 1252, 1045, 1009. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 332 nm (3.93), 250 (3.85). **HRMS-ESI**: C₃₀H₃₈O₃Si *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 497.2482, gefunden: 497.2481.

Domino-Produkte 74a und 74b (Schema 3-7)

Eine Lösung aus Enin **65** (24.4 mg, 100 μ mol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (28.6 mg, 15.6 μ L, 140 μ mol, 1.40 Äq.) in DMA (4.0 mL) wurde für 20 min mit Argon entgast. NEt₃ (50 mg, 70.0 μ L, 500 μ mol, 5.00 Äq.), Wasser (1 μ L, 55.0 μ mol, 0.55 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (1.9 mg, 5.0 μ mol, 5.0 mol%) und PPh₃ (2.6 mg, 10 μ mol, 10 mol%) wurden hinzugefügt und für 30 min bei Raumtemperatur vorgerührt. Anschließend wurde die Reaktion für 16 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Säule: Pentan:EtOAc = 100:1.

Domino-Produkt 74a



Ausbeute: 14.5 mg, 45%. Habitus: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (s, 6 H), 3.18 (s, 3 H), 4.23 (s, 2 H), 4.54 (s, 2 H), 7.16–7.37 (m, 10 H), 7.68 (s, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 30.0, 50.6, 66.3, 73.0, 79.6, 126.6, 127.2, 128.1, 128.1, 128.6, 128.7, 129.3, 130.8, 134.3, 137.9, 140.2, 140.7 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2981, 2933, 1725, 1448, 1167, 1069. UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 280 nm (3.84), 250 (3.98). HRMS-EI: C₂₂H₂₄O₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 320.1776, gefunden 320.1779.

Domino-Produkt 74b



Ausbeute: 5.0 mg, 16%. Habitus: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (s, 6 H), 3.30 (s, 3 H), 4.61 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H), 4.81 (s, 2 H), 5.30 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H), 6.75 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.12 (tt, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 1 H), 7.19–7.23 (m, 2 H), 7.35 (tt, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1 H), 7.41–7.44 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 26.5, 50.5, 71.1, 71.5, 79.3, 125.5, 126.7, 127.1, 128.2, 128.5, 128.5, 129.0, 134.6, 137.7, 138.3, 138.4, 141.1 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2981, 2933, 1725, 1448, 1167, 1069. UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 283 nm (3.73), 241 (3.58). HRMS-EI: C₂₂H₂₄O₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 320.1776, gefunden 320.1778.

Domino-Produkte 75a und 75b (Schema 3-7)



Eine Lösung aus Enin **66** (24.4 mg, 100 µmol, 1.00 Äq.) und 4-Methoxyiodbenzol (**1b**) (28.6 mg, 15.6 µL, 140 µmol, 1.40 Äq.) in DMA (4.0 mL) wurde für 20 min mit Argon entgast. NEt₃ (50 mg, 70.0 µL, 500 µmol, 5.00 Äq.), Wasser (1 µL, 55.0 µmol, 0.55 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (1.9 mg, 5.0 µmol, 5.0 mol%) und PPh₃ (2.6 mg, 10 µmol, 10 mol%) wurden hinzugefügt und das Gemisch für 30 min bei Raumtemperatur vorgerührt. Anschließend wurde die Reaktion für 16 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt, wobei ein säulenchromatograpisch untrennbares Gemisch bestehend aus **75a** und **74b** erhalten wurde. **Ausbeute**: 25.1 mg, 75%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 150:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. **Verhältnis**: 4.2:1. <u>Daten</u> **74a**: ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.16 (s, 9 H), 3.82 (s, 3 H), 4.05 (s, 2 H), 4.52 (d, *J* = 1.5 Hz, 2 H), 6.85–7.40 (m, 10 H) ppm. **HRMS-El**: C₂₃H₂₆O₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 334.1927, gefunden 334.1931. <u>Daten</u>
75b: ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 (s, 9 H), 3.82 (s, 3 H), 4.58 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H), 4.77 (s, 2 H), 5.27 (t, *J* = 2.3 Hz, 1 H), 6.74–6.79 (m, 2 H), 6.84–7.40 (m, 7 H) ppm. **HRMS-EI**: C₂₃H₂₆O₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 334.1927, gefunden 334.1930.

6.3.2. Intermolekulare anti-Carbopalladierung an Eninen

6.3.2.1. Domino-Vorläufer

Darstellung von 54b bis 54i

Die Herstellung der Domino-Vorläufer erfolgte analog zu Verbindungen 54a und (Z)-54a.

(E)-1-Methoxy-4-(3-(prop-2-in-1-yloxy)prop-1-en-1-yl)benzol (118b)



Alkohol **117b**²³⁰ (130 mg, 792 μmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 33.4 mg, 870 μmol, 1.10 Äq.) und Propargylbromid (80% in Toluol, 0.12 mL, 1.23 mmol, 1.40 Äq.) in DMF (5.0 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 120 mg, 75%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 80:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.45 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H), 3.81 (s, 3 H), 4.19 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H), 4.22 (dd, *J* = 6.4, 1.4 Hz, 2 H), 6.14 (dt, *J* = 15.9, 6.4 Hz, 1 H), 6.59 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 6.84–6.87 (m, 2 H), 7.31–7.35 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 55.3, 56.9, 70.4, 74.4, 79.8, 114.0, 122.7, 127.7, 129.2, 133.2, 159.4 ppm. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3288, 2838, 1606, 1510, 1245, 1101. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 263 nm (4.29). **HRMS-EI**: C₁₃H₁₄O₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 202.0988, gefunden: 202.0963.

(E)-1-Fluor-4-(3-(prop-2-in-1-yloxy)prop-1-en-1-yl)benzol (118c)



Alkohol **117c**²³⁰ (200 mg, 1.32 mmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 63 mg, 1.58 mmol, 1.10 Äq.) und Propargylbromid (80% in Toluol, 0.20 mL, 1.84 mmol, 1.40 Äq.) in DMF (10 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 157 mg, 63%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Gelbliches Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.46 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H), 4.20 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H), 4.23 (dd, *J* = 6.2, 1.4 Hz, 2 H), 6.20 (ddt, *J* = 15.9, 6.2, 0.5 Hz, 1 H), 6.61 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 6.98–7.03 (m, 2 H), 7.33 –7.38 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 57.1, 70.1, 74.6, 79.6, 115.49 (d, *J* = 21.6 Hz), 124.76 (d, *J* = 2.2 Hz), 128.04 (d, *J* = 8.0 Hz), 132.2, 132.66 (d, *J* = 3.3 Hz), 162.42 (d, *J* = 247.1 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -114.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3297, 2857, 1723, 1601, 1509, 1225. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (Ig ε) = 269 nm (3.21), 240 (3.35). **HRMS-EI**: C₁₂H₁₁FO *m/z* berechnet [M-H]⁺: 189.0710, gefunden: 189.0697.

(E)-5-((3-(4-Methoxyphenyl)allyl)oxy)-2-methylpent-3-in-2-ol (54b)



Alkin **118b** (76.7 mg, 380 μmol, 1.00 Äq.), LDA (1.0 м in THF, 0.46 mL, 456 μmol, 1.20 Äq.) und Aceton (43 μL, 570 μmol, 1.50 Äq.) in THF (3.0 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 81.1 mg, 82%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 8:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.54 (s, 6 H), 1.90 (s, 1 H), 4.19 (dd, *J* = 6.4, 1.4 Hz, 2 H), 4.21 (s, 2 H), 6.15 (dt, *J* = 15.9, 6.4 Hz, 1 H), 6.58 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 6.84–6.87 (m, 2 H), 7.31–7.35 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 31.4, 55.3, 57.2, 65.2, 70.5, 78.1, 91.0, 114.0, 122.8, 127.7, 129.2, 133.1, 159.4 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3411, 2981, 2839, 1607, 1512, 1248. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 265 nm (3.90), 220 (3.95). **HRMS-ESI**: C₁₆H₂₀O₃ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 283.1305, gefunden: 283.1304.

(E)-5-((3-(4-Fluorphenyl)allyl)oxy)-2-methylpent-3-in-2-ol (54c)



Alkin **118c** (72.0 mg, 379 μmol, 1.00 Äq.), LDA (1.0 м in THF, 0.45 mL, 454 μmol, 1.20 Äq.) und Aceton (43 μL, 567 μmol, 1.50 Äq.) in THF (3.0 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 70.1 mg, 75%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.54 (s, 6 H), 4.20 (dd, *J* = 6.2, 1.4 Hz, 2 H), 4.22 (s, 2 H), 6.20 (dt, *J* = 15.9, 6.2 Hz, 1 H), 6.59 (dd, *J* = 15.9, 6.9 Hz, 1 H), 6.99–7.03 (m, 2 H), 7.32–7.39 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 31.4, 57.4, 65.2, 70.2, 77.9, 91.2, 115.50 (d, *J* = 21.6 Hz), 124.92 (d, *J* = 2.2 Hz), 128.02 (d, *J* = 8.0 Hz), 132.1, 132.66 (d, *J* = 3.3 Hz), 162.41 (d, *J* = 247.1 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -114.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3392, 2982, 2858, 1601, 1509, 1359, 1226. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 277 (3.36), 249 (3.63). **HRMS-ESI**: C₁₅H₁₇FO₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 271.1105, gefunden: 271.1105.

5-(Zimtamyloxy)-1,1,1-trifluor-2-methylpent-3-in-2-ol (54d)



Alkin **118a** (300 mg, 1.74 mmol, 1.00 Äq.), *n*-BuLi (2.5 м in THF, 0.77 mL, 1.92 mmol, 1.10 Äq.) und Trifluoraceton (0.46 μL, 5.22 mmol, 3.00 Äq.) in THF (10 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht.

Ausbeute: 408 mg, 83%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 15:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.64 (s, 3 H), 2.82 (s, 1 H), 4.21–4.26 (m, 4H), 6.26 (dt, *J* = 15.9, 6.3 Hz, 1 H), 6.64 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 7.24–7.28 (m, 1 H), 7.32 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.37–7.41 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 22.9, 56.8, 68.55 (q, *J* = 32.9 Hz), 68.6, 68.7, 68.8, 68.9, 70.5, 82.51 (q, *J* = 18.8 Hz), 123.93 (d, *J* = 284.4 Hz), 124.6, 126.5, 128.0, 128.6, 133.8, 136.3 ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -83.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3377, 2859, 1451, 1168, 1119, 1089. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 251 nm (4.20). **HRMS-ESI**: C₁₅H₁₅F₃O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 307.0916, gefunden: 307.0918.

5-(Zimtamyloxy)-2-phenylpent-3-in-2-ol (54e)



Alkin **118a** (300 mg, 1.74 mmol, 1.00 Äq.), *n*-BuLi (2.5 M in THF, 0.77 mL, 1.92 mmol, 1.10 Äq.) und Acetophenon (0.46 μL, 5.22 mmol, 3.00 Äq.) in THF (10 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 358 mg, 71%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 15:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.79$ (s, 3 H), 2.44 (s, 1 H), 4.25 (dd, *J* = 6.2, 1.4 Hz, 2 H), 4.30 (s, 2 H), 6.28 (dt, *J* = 15.9, 6.2 Hz, 1 H), 6.63 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 7.23–7.41 (m, 8 H), 7.64–7.69 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 33.2$, 57.4, 69.9, 70.4, 80.8, 89.9, 124.9, 125.1, 126.5, 126.6, 127.7, 127.8, 128.3, 128.6, 133.4, 136.4, 145.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3396, 2853, 1493, 1447, 1355, 1097. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 291 nm (3.13), 282 (3.28), 251 (4.19), 204 (4.47). **HRMS-ESI**: C₂₀H₂₀O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 315.1356, gefunden: 315.1357.

(E)-1-(3-(Zimtamyloxy)prop-1-in-1-yl)cyclopentanol (54f)



Alkin **118a** (300 mg, 1.74 mmol, 1.00 Äq.), *n*-BuLi (2.5 м in THF, 0.77 mL, 1.92 mmol, 1.10 Äq.) und Cyclopenanon (0.46 μL, 5.22 mmol, 3.00 Äq.) in THF (10 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 325 mg, 73%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 15:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.63$ (s, 1 H), 1.69–1.89 (m, 4 H), 1.91–2.02 (m, 4 H), 4.21–4.24 (m, 4 H), 6.29 (dt, *J* = 15.9, 6.2 Hz, 1 H), 6.64 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 7.23–7.28 (m, 1 H), 7.32 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.38–7.42 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 23.4$, 42.4, 57.5, 70.3, 74.4, 78.9, 90.2, 125.2, 126.5, 127.8, 128.6, 133.3, 136.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3384, 2963, 2872, 1718, 1450, 1356, 1070. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 291 nm (3.20), 281 (3.33), 252 (4.04), 204 (4.22). **HRMS-ESI**: C₁₇H₂₀O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 279.1356, gefunden: 279.1356. 5-(Allyloxy)-2-methylpent-3-in-2-ol (54g)



4-Methylpent-2-in-1,4-diol **126**²³¹ (416 mg, 3.64 mmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 160 mg, 4.00 mmol, 1.10 Äq.) und Allylbromid (0.38 mL, 4.38 mmol, 1.20 Äq.) in DMF (10 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 269 mg, 48%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 12:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.53 (s, 6 H), 1.96 (s, 1 H), 4.03–4.08 (m, 2 H), 4.17 (s, 2 H), 5.23 (ddt, *J* = 10.4, 1.7, 1.2 Hz, 1 H), 5.31 (dq, *J* = 17.2, 1.6 Hz, 1 H), 5.91 (ddt, *J* = 17.2, 10.4, 5.8 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 31.3, 57.4, 65.2, 70.6, 77.9, 91.0, 117.9, 133.9 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3363, 1413, 1364, 1233, 1113. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 0. **HRMS-ESI**: C₉H₁₄O₂ m/z calcd for [M+Na]⁺: 177.0886, found: 177.0888.

N-Zimtamyl-N-(4-hydroxy-4-methylpent-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid (54h)



Alkin **118d** ²³² (245 mg, 755 μmol, 1.00 Äq.), *n*-BuLi (2.5 м in Hexan, 0.33 mL, 831 μmol, 1.10 Äq.) und Aceton (84 μL, 1.13 mmol, 1.50 Äq.) in THF (8.0 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 215 mg, 74%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 6:1. **Habitus**: Gelblicher Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (s, 6 H), 1.49 (s, 1 H), 2.44 (s, 3 H), 3.97–4.01 (m, 2 H), 4.14 (s, 2 H), 6.11 (dt, *J* = 15.8, 6.8 Hz, 1 H), 6.57 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H), 7.23–7.29 (m, 1 H), 7.30–7.36 (m, 6 H), 7.77–7.79 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 21.5, 31.0, 36.2, 48.8, 64.8, 74.8, 90.5, 123.0, 126.5, 127.9, 128.1, 128.6, 129.5, 134.8, 136.1, 136.3, 143.6 ppm. **Smp.**: 101 °C. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3508, 2983, 1322, 1322, 1156, 1062. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 291 nm (2.99), 282 (3.20), 248 (4.39). **HRMS-ESI**: C₂₂H₂₅NO₃S *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 406.1447, gefunden: 406.1449.

2-Zimtamyl-2-(4-hydroxy-4-methylpent-2-in-1-yl)dimethylmalonat (54i)



Alkin **118e**²³³ (261 mg, 912 mmol, 1.00 Äq.), LDA (1.0 м in THF, 1.00 mL, 1.00 mmol, 1.10 Äq.) und Aceton (100 μL, 1.37 mmol, 1.50 Äq.) in THF (9.0 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 175 mg, 56%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 8:1. **Habitus**: Gelbliches Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.49 (s, 6 H),

2.37 (s, 1 H), 2.83 (s, 2 H), 2.93 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 2 H), 3.74 (s, 6 H), 6.00 (dt, *J* = 15.5, 7.6 Hz, 1 H), 6.50 (d, *J* = 15.7 Hz, 1 H), 7.18–7.35 (m, 5 H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 23.1, 31.5, 36.0, 52.7, 57.4, 65.0, 76.7, 88.7, 123.1, 126.2, 127.5, 128.4, 134.5, 136.9, 170.3 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3489, 2981, 1730, 1436, 1201, 1178. UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 292 nm (2.98), 283 (3.16), 251 (4.26). HRMS-ESI: C₂₀H₂₄O₅ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 367.1516, gefunden: 367.1516.

6.3.2.2. Domino-Reaktion



Domino-Produkt 55a



Enin **55a** (46.0 mg, 200 μ mol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (61.2 mg, 150 μ mol, 1.50 Äq.) wurden gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 52.7 mg, 86%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1 \rightarrow 5:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. Die erhaltenen analytischen Daten waren in Übereinstimmung mit Verbindung **55a** aus Abschnitt 6.3.1.4.

Domino-Produkt 55b



Enin **54a** (46.0 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und 4-lodtoluol (**1h**) (65.4 mg, 150 µmol, 1.50 Äq.) wurden gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 52.3 mg, 82%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1 \rightarrow 5:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.47 (s, 6 H), 1.72 (s, 1 H), 2.36 (s, 2 H), 4.20 (d, *J* = 0.5 Hz, 2 H), 4.54 (d, *J* = 1.1 Hz, 2 H), 7.09–7.11 (m, 2 H), 7.16–7.19 (m, 3 H), 7.19–7.22 (m, 2 H), 7.24–7.28 (m, 1 H), 7.34–7.38 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 21.2, 32.6, 66.1, 72.4, 74.5, 126.9, 128.1, 128.2, 128.2, 129.2, 129.2, 131.9, 137.1, 137.2, 137.2, 137.5, 138.1 ppm. **Smp.**: 122 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3436, 2966, 2822, 1597, 1118. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 278 nm (4.36). **HRMS-ESI**: C₂₂H₂₄O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 343.1669, gefunden: 343.1670.

Domino-Produkt 55c



Enin **54a** (46.0 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) und 4-Methoxyiodbenzol (**1b**) (70.2 mg, 150 μmol, 1.50 Äq.) wurden gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 51.7 mg, 77%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1 \rightarrow 5:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.46 (s, 6 H), 1.78 (s, 1 H), 3.82 (s, 3 H), 4.20 (d, *J* = 0.5 Hz, 2 H), 4.54 (d, J = 1.1 Hz, 2 H), 6.89–6.92 (m, 2 H), 7.11–7.14 (m, 2 H), 7.18–7.22 (m, 3 H), 7.24–7.28 (m, 1 H), 7.33–7.39 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 32.7$, 55.3, 66.1, 72.4, 74.5, 114.0, 126.9, 128.2, 128.2, 129.2, 129.4, 132.0, 132.4, 136.9, 137.1, 138.3, 158.9 ppm. **Smp.**: 119 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3485, 2824, 1596, 1506, 1244, 1123, 1025. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 279 nm (4.40). **HRMS-ESI**: C₂₂H₂₄O₃ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 359.1618, gefunden: 359.1619.

Domino-Produkt 55d



Enin **54a** (46.0 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) und 1-lod-4-(trifluormethyl)benzol (**1i**) (81.6 mg, 150 μmol, 1.50 Äq.) wurden gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 60.1 mg, 80%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 15:1→10:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (s, 1 H), 1.49 (s, 6 H), 4.19 (s, 2 H), 4.55 (d, *J* = 1.0 Hz, 2 H), 7.19–7.22 (m, 3 H), 7.25–7.30 (m, 2 H), 7.31–7.34 (m, 2 H), 7.36–7.39 (m, 2 H), 7.60–7.63 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 32.7, 66.1, 72.2, 74.5, 124.0 (d, *J* = 272.1 Hz), 125.3 (q, *J* = 3.7 Hz), 127.1, 128.3, 128.4, 129.0, 129.2, 129.3 (d, *J* = 32.5 Hz) 131.3, 135.7, 136.8, 138.8, 145.2 ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -62.9 ppm. **Smp.**: 128 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3444, 2978, 2815, 1322, 1120, 1067. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 277 nm (4.36), 212 (4.24). **HRMS-ESI**: C₂₂H₂₁F₃O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 397.1386, gefunden: 397.1387.

Domino-Produkt 55e



Enin **54a** (46.0 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) und 1-Fluor-4-iodbenzol (**1d**) (66.6 mg, 150 μmol, 1.50 Äq.) wurden gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 48.4 mg, 75%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 15:1→10:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.45 (s, 6 H), 1.58 (s, 1 H), 4.18 (d, *J* = 0.6 Hz, 2 H), 4.54 (d, *J* = 1.1 Hz, 2 H), 7.04–7.08 (m, 2 H), 7.15–7.19 (m, 2 H), 7.19–7.23 (m, 3 H), 7.24–7.30 (m, 1H), 7.35–7.38 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 32.7, 66.1, 72.4, 72.4, 74.5, 115.46 (d, *J* = 21.4 Hz), 127.0, 128.2, 128.8, 129.2, 129.9 (d, *J* = 7.9 Hz), 131.6, 136.1, 136.5 (d, *J* = 3.6 Hz), 137.0, 138.6, 162.0 (d, *J* = 247.0 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -115.1 ppm. **Smp.**: 131 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3444, 2973, 2821, 1594, 1493, 1247, 1119. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 276 nm (4.37). **HRMS-ESI**: C₂₁H₂₁FO₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 347.1418, gefunden: 347.1419.

Domino-Produkt 55f



Enin **54a** (46.0 mg, 200 µmol, 1.00 Åq.) und 4-lodacetophenon (**1c**) (73.8 mg, 150 µmol, 1.50 Åq.) wurden gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 52.3 mg, 75%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 15:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.41 (s, 1 H), 1.49 (s, 6 H), 2.61 (s, 3 H), 4.20 (s, 2 H), 4.55 (d, *J* = 1.0 Hz, 2 H), 7.18–7.22 (m, 3 H), 7.26–7.30 (m, 1 H), 7.30–7.32 (m, 2 H), 7.36–7.39 (m, 2 H), 7.94–7.97 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 26.6, 32.6, 66.1, 72.1, 74.5, 127.1, 128.3, 128.3, 128.4, 128.9, 129.2, 131.4, 135.7, 136.1, 136.8, 138.6, 146.6, 197.5 ppm. **Smp.**: 128 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) =3484, 3005, 2802, 1682, 1268, 1123. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 274 nm (4.44). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₄O₃ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 371.1618, gefunden: 371.1619.

Domino-Produkt 55g



Enin **54a** (46.0 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) und 4-lodbenzoesäuremethylester (**1**j) (78.6 mg, 150 μmol, 1.50 Äq.) wurden gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 49.5 mg, 68%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1→5:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.47 (s, 6 H), 1.57 (s, 1 H), 3.93 (s, 3 H), 4.19–4.20 (m, 2 H), 4.55 (d, *J* = 1.0 Hz, 2 H), 7.20–7.22 (m, 3 H), 7.27–7.30 (m, 3 H), 7.35–7.39 (m, 2 H), 8.02–8.04 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 32.6, 52.2, 66.1, 72.1, 74.4, 127.1, 128.2, 128.2, 128.9, 128.9, 129.2, 129.6, 131.4, 136.2, 136.9, 138.5, 146.2, 166.7 ppm. **Smp.**: 115 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3432, 2973, 2818, 1722, 1494, 1278, 1111. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 276 nm (4.42). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₄O₄ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 387.1567, gefunden: 387.1568.

Domino-Produkt 55h



Enin **54a** (46.0 mg, 200 μ mol, 1.00 Äq.) und 2-Iodnaphthalin (**1e**) (76.2 mg, 150 μ mol, 1.50 Äq.) wurden gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 53.4 mg, 75%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 15:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.49 (s, 6 H), 1.66 (s, 1 H), 4.29 (s, 2 H), 4.59 (d, *J* = 1.1 Hz, 2 H), 7.22–7.25 (m, 3 H), 7.26–7.29 (m, 1 H), 7.35–7.40 (m, 3 H), 7.47–7.53 (m, 2 H)., 7.64–7.65 (m, 1 H), 7.80–7.83 (m, 1 H), 7.83–7.86 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 32.7, 66.2, 72.4, 74.6, 126.2, 126.5, 126.5, 126.5, 126.8, 127.0, 127.8, 128.2, 128.2, 128.5, 129.2, 131.8, 132.3, 133.0, 137.1, 137.2, 138.3, 138.5

ppm. **Smp.**: 129 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3443, 2995, 2814, 1598, 1495, 1116. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 277 nm (4.14), 224 (4.46). **HRMS-ESI**: C₂₅H₂₄O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 379.1669, gefunden: 379.1670.

Domino-Produkt 55j



Enin **54b** (52.0 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (61.2 mg, 150 µmol, 1.50 Äq.) wurden gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 57.0 mg, 85%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.45 (s, 6 H), 1.71 (s, 1 H), 3.83 (s, 3 H), 4.21 (s, 2 H), 4.55 (d, *J* = 1.1 Hz, 2 H), 6.89–6.91 (m, 2 H), 7.13–7.16 (m, 3 H), 7.19–7.22 (m, 2 H), 7.27–7.31 (m, 1 H), 7.32–7.39 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 32.6, 55.3, 66.1, 72.4, 74.5, 113.6, 127.3, 128.0, 128.3, 128.4, 129.5, 130.5, 130.6, 136.7, 138.1, 140.8, 158.6 ppm. **Smp.**: 91 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3446, 2979, 2809, 1605, 1485, 1260, 1120. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 287 nm (4.39). **HRMS-ESI**: C₂₂H₂₄O₃ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 359.1618, gefunden: 359.1620.

Domino-Produkt 55k



Enin **54c** (49.7 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (61.2 mg, 150 μmol, 1.50 Äq.) wurden gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 54.4 mg, 84%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.44 (s, 6 H), 1.62 (s, 1 H), 4.22 (s, 2 H), 4.50 (d, *J* = 1.0 Hz, 2 H), 7.03–7.08 (m, 2 H), 7.15–7.22 (m, 5 H), 7.28–7.32 (m, 1 H), 7.35–7.38 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 32.6, 66.0, 72.4, 74.5, 115.2 (d, *J* = 21.4 Hz), 127.4 (d, *J* = 12.0 Hz), 128.2, 128.4, 130.8 (d, *J* = 7.9 Hz), 131.8, 131.8, 133.1, 137.2, 137.8, 140.5, 161.7 (d, *J* = 246.9 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = -115.5 ppm. **Smp.**: 120 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3431, 3051, 2817, 1597, 1508, 1205, 1121. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 275 nm (4.33). **HRMS-ESI**: C₂₁H₂₁FO₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 347.1418, gefunden: 347.1420.

Domino-Produkt 55l



Enin **54d** (65.8 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (61.2 mg, 150 μmol, 1.50 Äq.) wurden gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 51.3 mg, 71%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 20:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.47 (s, 6 H), 2.62 (s, 1 H), 4.21 (s, 2 H), 4.46 (dd, *J* = 11.8, 0.8 Hz, 1 H), 4.53 (dd, *J* = 11.8, 0.7 Hz, 1 H), 7.16 (s, 1 H), 7.18–7.21 (m, 2 H), 7.23–7.31 (m, 3 H), 7.32–7.41 (m, 5 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 25.3, 65.6, 72.8, 76.9 (q, *J* = 28.9 Hz), 125.5 (q, *J* = 287.0 Hz), 127.3, 128.0, 128.3, 128.5, 128.6, 129.2, 130.3, 130.7, 130.9 (q, *J* = 3.8 Hz), 136.6, 138.1, 143.4 ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -78.4 ppm. **Smp.**: 106 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3525, 3335, 2828, 1726, 1444, 1281, 1147. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 267 nm (4.05). **HRMS-ESI**: C₂₁H₁₉F₃O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 383.1229, gefunden: 383.1232.

Domino-Produkt 55m



Enin **54e** (68.5 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1e**) (61.2 mg, 150 μmol, 1.50 Äq.) wurden gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 58.6 mg, 80%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 25:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.54 (s, 3 H), 2.20 (s, 1 H), 4.35 (d, *J* = 1.3 Hz, 2 H), 4.54 (dd, *J* = 2.3, 1.1 Hz, 2 H), 6.36 (s, 1 H), 6.83–6.89 (m, 2 H), 7.13–7.40 (m, 10 H), 7.54–7.61 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 32.5, 65.8, 72.8, 78.1, 125.2, 126.8, 127.0, 127.2, 128.0, 128.1, 128.3, 128.5, 128.9, 130.0, 131.2, 135.4, 136.7, 138.8, 140.3, 148.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3425, 2819, 1732, 1489, 1444, 1120, 1101. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 277 nm (3.90). **HRMS-ESI**: C₂₆H₂₄O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 391.1669, gefunden: 391.1671.

Domino-Produkt 55n



Enin **54f** (51.3 mg, 200 μ mol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (**1a**) (61.2 mg, 150 μ mol, 1.50 Äq.) wurden gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 42.7 mg, 64%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 15:1 \rightarrow 10:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.42–1.62 (m, 3 H), 1.67–1.82 (m, 6 H), 4.22 (s, 2 H), 4.60 (d, *J* = 1.3 Hz, 2 H), 7.19–7.25 (m, 5 H), 7.23–7.32 (m, 1 H), 7.30–7.34 (m, 3 H), 7.35–7.37 (m, 2 H), 7.34–7.42 (m,

1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 23.7, 42.2, 66.2, 72.0, 84.8, 126.8, 127.5, 127.6, 128.2, 128.4, 128.5, 129.2, 133.1, 136.4, 137.1, 138.6, 140.7 ppm. **Smp.**: 94 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3464, 2954, 1487, 1442, 1198, 1075. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 279 nm (4.34). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₄O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 355.1669, gefunden: 355.1670.

Domino-Produkt (E)-54a



Eine Lösung aus Diin (*Z*)-55a (46.0 mg, 200 μ mol, 1.00 Äq.) und Iodbenzol (1a) (61.2 mg, 150 μ mol, 1.50 Äq.) wurde gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 44.7 mg, 73%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 15:1 \rightarrow 10:1. **Habitus**: Farbloses Öl. Die erhaltenen analytischen Daten waren in Übereinstimmung mit Verbindung (*E*)-54a aus Abschnitt 6.3.1.4.

Domino-Produkt 55o



Enin **54a** (46.0 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.), (*E*)-(2-lodvinyl)benzol (**116**) (69.0 mg, 150 μmol, 1.50 Äq.) wurden gemäß *AVV-2* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 33.2 mg, 50%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 15:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.76 (s, 6 H), 1.95 (s, 1 H), 4.34 (s, 2 H), 4.59 (d, *J* = 1.8 Hz, 2 H), 6.49 (d, *J* = 16.7 Hz, 1 H), 6.72 (s, 1 H), 7.18 (d, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 7.21–7.29 (m, 2 H), 7.31–7.39 (m, 4 H), 7.44–7.46 (m, 2 H), 7.88 (d, *J* = 16.7 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 32.2, 65.5, 66.7, 74.4, 126.1, 126.4, 126.6, 127.0, 127.7, 128.0, 128.3, 128.7, 129.1, 134.0, 135.1, 136.5, 137.5, 141.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3415, 2971, 2846, 1444, 1071. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 335 nm (4.57), 273 (3.83), 227 (4.11). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₄O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 355.1669, gefunden: 355.1670.

6.3.2.3. Inden-Synthese



Inden 78a



Domino-Produkt **55a** (30.6 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH (1.9 mg, 10 μmol, 10 mol%) in MeCN (3.0 mL) wurden gemäß *AVV-3* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 24.7 mg, 86%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.52 (s, 6 H), 4.70 (d, *J* = 1.5 Hz, 2 H), 4.77 (s, 2 H), 6.70 (s, 1 H), 7.17–7.21 (m, 1 H), 7.21–7.29 (m, 5 H), 7.35–7.41 (m, 3 H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 25.4, 49.1, 64.3, 66.0, 118.8, 121.2, 123.6, 126.2, 126.7, 126.8, 128.3, 129.2, 131.1, 136.2, 136.8, 138.9, 144.3, 155.5 ppm. **Smp.**: 115 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964, 2870, 1611, 1492, 1335, 1107. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 328 nm (4.50), 243 (4.03). **HRMS-EI**: C₂₁H₂₀O *m/z* berechnet [M]⁺: 288.1509, gefunden: 288.1507.

Inden 78b



Domino-Produkt **55b** (32.0 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH (1.9 mg, 10 μmol, 10 mol%) in MeCN (3.0 mL) wurden gemäß *AVV-3* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 22.3 mg, 74%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 (s, 6 H), 2.43 (s, 3 H), 4.69 (d, *J* = 1.5 Hz, 2 H), 4.75 (s, 2 H), 6.67 (s, 1 H), 7.08 (d, *J* = 0.8 Hz, 2 H), 7.20–7.25 (m, 3 H), 7.35–7.39 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 21.8, 25.5, 48.9, 64.4, 66.0, 118.5, 122.2, 123.1, 126.7, 127.4, 128.3, 129.2, 131.2, 136.1, 136.2, 136.3, 136.9, 143.5, 155.8 ppm. **Smp.**: 119 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3387, 2962, 2925, 1726, 1689, 1602, 1446. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 329 nm (4.13), 237 (3.97). **HRMS-EI**: C₂₂H₂₂O *m/z* berechnet [M]⁺: 302.1665, gefunden: 302.1681.

Inden 77c



Domino-Produkt **55c** (32.0 mg, 100 μ mol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH (1.9 mg, 10 μ mol, 10 mol%) in MeCN (3.0 mL) wurden gemäß *AVV-3* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 13.7 mg, 43%. **Säule**:

Pentan:EtOAc = 100:1 \rightarrow 50:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 (s, 6 H), 3.86 (s, 3 H), 4.68 (d, *J* = 1.5 Hz, 2 H), 4.73 (s, 2 H), 6.64 (s, 1 H), 6.81 (dd, *J* = 8.2, 2.4 Hz, 1 H), 6.97 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.09 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 7.19–7.27 (m, 3 H), 7.34–7.38 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 25.6, 49.1, 55.6, 64.4, 65.9, 108.2, 111.6, 119.3, 122.5, 126.6, 128.2, 129.2, 131.2, 132.0, 135.9, 136.9, 142.5, 157.6, 159.1 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963, 2834, 1724, 1598, 1283. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 337 nm (4.31), 239 (3.97). **HRMS-EI**: C₂₂H₂₂O₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 318.1614, gefunden: 318.1622.

Inden 77e



Domino-Produkt **55e** (19.4 mg, 60 μmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH (1.2 mg, 6.0 μmol, 10 mol%) in MeCN (2.0 mL) wurden gemäß *AVV-3* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 11.6 mg, 63%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 200:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 (s, 6 H), 4.68 (d, *J* = 1.5 Hz, 2 H), 4.73 (s, 2 H), 6.67 (s, 1 H), 6.96 (ddd, *J* = 9.3, 8.2, 2.4 Hz, 1 H), 7.08–7.12 (m, 2 H), 7.20–7.23 (m, 2 H), 7.23–7.29 (m, 1 H), 7.35–7.40 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 25.4, 49.3 (d, *J* = 2.2 Hz), 64.2, 65.9, 109.3 (d, *J* = 23.2 Hz), 113.5 (d, *J* = 23.0 Hz), 119.5 (d, *J* = 8.6 Hz), 123.5, 126.9, 128.3, 129.2, 130.9, 134.8 (d, *J* = 2.3 Hz), 135.4 (d, *J* = 1.3 Hz), 136.7, 144.2 (d, *J* = 4.1 Hz), 157.9 (d, *J* = 7.5 Hz), 162.3 (d, *J* = 245.2 Hz).ppm. **Smp.**: 115 °C. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -115.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963, 2827, 1726, 1596, 1490, 1226, 1104. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 324 nm (4.45), 237 (3.99). **HRMS-EI**: C₂₁H₁₉FO *m/z* berechnet [M]⁺: 306.1414, gefunden: 306.1421.

Inden 78f



Domino-Produkt **55f** (17.2 mg, 50 μmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH (1.0 mg, 5.0 μmol, 10 mol%) in MeCN (1.5 mL) wurden gemäß *AVV-3* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 12.4 mg, 75%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.56 (s, 6 H), 2.65 (s, 3 H), 4.71 (d, *J* = 1.5 Hz, 2 H), 4.78 (s, 2 H), 6.79 (s, 1 H), 7.22–7.25 (m, 3 H), 7.27–7.30 (m, 1 H), 7.37–7.41 (m, 2 H), 7.91 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1 H), 8.00 (dd, *J* = 1.6, 0.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 25.2, 26.8, 49.4, 64.1, 65.9, 118.5, 120.7, 125.6, 127.2, 128.3, 128.4, 129.3, 130.8, 134.9, 135.5, 136.4, 143.7, 148.3, 155.6, 198.0 ppm. **Smp.**: 131 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963, 2831, 1666, 1604, 1424, 1143. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 354 nm (4.49), 258 (4.06). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₂O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 353.1512, gefunden: 353.1514.

Inden 75g



Domino-Produkt **55g** (10.9 mg, 30 μmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH (1.0 mg, 5.0 μmol, 17 mol%) in MeCN (1.5 mL) wurden gemäß *AVV-3* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 6.6 mg, 64%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.55 (s, 6 H), 3.94 (s, 3 H), 4.71 (d, *J* = 1.5 Hz, 2 H), 4.77 (s, 2 H), 6.77 (s, 1 H), 7.20–7.25 (m, 3 H), 7.25–7.31 (m, 1 H), 7.35–7.41 (m, 2 H), 8.00 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1 H), 8.05 (dd, *J* = 1.5, 0.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 25.2, 49.3, 52.1, 64.2, 65.9, 118.4, 122.3, 125.3, 127.2, 127.5, 128.3, 129.0, 129.3, 130.8, 135.5, 136.4, 143.5, 147.8, 155.3, 167.5 ppm. **Smp.**: 140 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955, 2927, 2838, 1710, 1611, 1491, 1279, 1228. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 437 nm (2.20), 347 (4.40), 253 (3.97). **HRMS-EI**: C₂₃H₂₂O₃ *m/z* berechnet [M]⁺: 346.1563, gefunden: 346.1572.

Inden 78j



Domino-Produkt **55j** (18.1 mg, 53.9 μmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH (1.0 mg, 5.0 μmol, 10 mol%) in MeCN (1.8 mL) wurden gemäß *AVV-3* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 13.6 mg, 79%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 80:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H**-**NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 (s, 6 H), 3.84 (s, 2 H), 4.69 (d, *J* = 1.5 Hz, 2 H), 4.76 (s, 2 H), 6.64 (s, 1 H), 6.89–6.93 (m, 2 H), 7.13–7.20 (m, 3 H), 7.24–7.29 (m, 2 H), 7.36–7.40 (m, 1 H) ppm. ¹³**C**-**NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 25.5, 49.1, 55.3, 64.3, 66.0, 113.7, 118.6, 121.2, 123.3, 126.0, 126.6, 129.4, 129.7, 130.5, 135.4, 139.1, 144.5, 155.4, 158.5 ppm. **Smp.**: 115 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963, 2820, 1604, 1510, 1250, 1034. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 330 nm (4.46), 258 (3.85), 234 (3.97). **HRMS-EI**: C₂₂H₂₂O₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 318.1614, gefunden: 318.1616.

Inden 78k



Domino-Produkt **55k** (18.0 mg, 55.5 μmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH (1.0 mg, 5.0 μmol, 10 mol%) in MeCN (1.8 mL) wurden gemäß *AVV-3* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 15.1 mg, 89%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 (s, 6 H), 4.65 (d, *J* = 1.5 Hz, 2 H), 4.76 (s, 2 H), 6.64 (s, 1 H), 7.04–7.09 (m, 2 H), 7.16–7.21 (m, 3 H), 7.26–7.30 (m, 2 H), 7.37–7.41 (m, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 25.4, 49.1, 64.4, 65.8, 115.25 (d, *J* = 21.5 Hz), 118.8, 121.2, 122.4, 126.2, 126.7, 130.78 (d, *J* = 7.9 Hz), 131.0 (d, *J* = 1.3 Hz), 132.8 (d, *J* = 3.4 Hz), 136.2, 138.9,

144.1, 155.5, 161.6 (d, *J* = 247.2 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -115.3 ppm. **Smp.**: 114 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2965, 2819, 1600, 1503, 1228. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 325 nm (4.49), 243 (4.02), 205 (4.27). **HRMS-EI**: C₂₁H₁₉FO *m/z* berechnet [M]⁺: 306.1414, gefunden: 306.1417.

Inden (E)-78a



Domino-Produkt (*E*)-55a (65.8 mg, 215 μmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH (4.1 mg, 22 μmol, 10 mol%) in MeCN (6.0 mL) wurden gemäß *AVV-3* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 45.6 mg, 74%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (s, 6 H), 4.29 (d, *J* = 0.9 Hz, 2 H), 4.43 (d, *J* = 1.1 Hz, 2 H), 6.20–6.24 (m, 1 H), 7.03–7.05 (m, 1 H), 7.07–7.16 (m, 1 H), 7.23–7.26 (m, 3 H), 7.27–7.34 (m, 1 H), 7.33–7.36 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 31.5, 40.2, 69.6, 74.0, 121.3, 124.8, 126.0, 126.8, 127.1, 127.3, 127.9, 129.4, 129.6, 131.1, 135.3, 136.1, 140.2, 145.5 ppm. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2970, 2814, 1726, 1445, 1234. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 310 nm (3.90), 301 (3.91), 299 (4.02). **HRMS-ESI**: *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 288.1509, gefunden: 288.1508.

Inden 78m



Domino-Produkt **55m** (22.1 mg, 60 μmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH (1.2 mg, 6.0 μmol, 10 mol%) in MeCN (2.0 mL) wurden gemäß *AVV-3* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 13.5 mg, 63%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.85 (s, 3 H), 4.65 (dd, *J* = 13.5, 1.7 Hz, 1 H), 4.80 (dd, *J* = 13.5, 1.3 Hz, 1 H), 4.84 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H), 4.91 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H), 6.04 (s, 1 H), 6.93–6.98 (m, 2 H), 7.10 (dt, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1 H), 7.12–7.29 (m, 11 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 23.3, 55.8, 64.3, 65.8, 119.0, 122.6, 125.1, 125.9, 126.5, 126.6, 126.7, 126.8, 128.1, 128.6, 129.0, 129.5, 136.6, 137.6, 139.1, 142.7, 145.2, 155.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3057, 2823, 1734, 1493, 1240. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (Ig ϵ) = 328 nm (4.29), 235 (4.03). **HRMS-EI**: C₂₆H₂₂O *m/z* berechnet [M]⁺: 350.1665, gefunden: 350.1671.

Eliminierungsprodukt 78d



Domino-Produkt **55d** (31.4 mg, 84.0 μmol, 1.00 Äq.) und *p*-TsOH (1.6 mg, 8.4 μmol, 10 mol%) in MeCN (3.0 mL) wurden gemäß *AVV-3* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 20.4 mg, 68%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 200:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.75 (dd, *J* = 1.5, 1.0 Hz, 3 H), 4.45 (d, *J* = 0.6 Hz, 2 H), 4.70 (d, *J* = 1.4 Hz, 2 H), 4.85 (dq, *J* = 1.8, 0.8 Hz, 1 H), 5.14 (dq, *J* = 3.1, 1.5 Hz, 1 H), 6.68 (s, 1 H), 7.15–7.19 (m, 2 H), 7.23–7.29 (m, 1 H), 7.34–7.40 (m, 4 H), 7.56–7.59 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 23.9, 65.5, 69.5, 119.0, 125.0 (q, *J* = 3.7 Hz), 126.2 (d, *J* = 293.0 Hz), 127.0, 127.0, 128.3, 128.7, 129.1, 129.3 (q, *J* = 32.5 Hz), 131.9, 133.3, 136.8, 137.9, 140.3, 142.5 ppm. **Smp.**: 136 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2830, 1614, 1323, 1114, 1069, 1012. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 295 nm (4.40). **HRMS-ESI**: C₂₂H₁₉F₃O *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 356.1383, gefunden: 356.1380.

Kreuzkupplungsprodukt 79 (Schema 3-12)



Ein Gemisch aus Domino-Produkt 55a (30.6 mg, 100 µmol, 1.00 Äq.), lodbenzol (1a) (30.8 mg, 150 µmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 5.0 mol%), Ligand 80 (13 mg, 20 μmol, 20 mol%) und Cs₂CO₃ (78.0 mg, 240 µmol, 2.40 Äq.) in Toluol (4.0 mL) wurde für 24 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur Lösungsmittel wurde das im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Ausbeute: 14.7 mg, 45%. Säule: Pentan:EtOAc = 200:1. Habitus: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 4.63 (d, J = 0.7 Hz, 1 H), 4.80 (d, J = 1.4 Hz, 1 H), 6.24 (s, 1 H), 7.01–7.03 (m, 2 H), 7.06–7.14 (m, 7 H), 7.14–7.23 (m, 5 H), 7.29–7.33 (m, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 65.7, 70.0, 126.7, 126.8, 126.9, 127.8, 127.8, 128.0, 128.1, 129.0, 129.1, 131.2, 134.9, 135.2, 136.9, 137.0, 137.8, 138.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3029, 1724, 1448, 1261, 1153. **UV** (CH₃CN): λ_{max} $(\lg \varepsilon) = 280 \text{ nm} (3.77), 250 (4.00).$ **HRMS-ESI**: $C_{24}H_{20}O m/z$ berechnet $[M+Na]^+$: 324.1509, gefunden: 324.1511.

6.3.3. Intramolekulare anti-Carbopalladierung

6.3.3.1. Domino-Vorläufer

Domino-Vorläufer basierend auf Aldehyd 127

Darstellung von 56a, 56d, 56e, 56h, 56i, 56j, 56k, 56l, 56u und 56w

5-(2-Bromphenyl)pent-1-in-3-ol (128)



Zu einer Lösung aus TMS-Acetylen (1.14 g, 11.6 mmol, 1.20 Äq.) in THF (50 mL) wurde LDA (1 m in THF, 12.1 mL, 12.1 mmol, 1.25 Äq.) bei -78 °C zugetropft und für weitere 20 min gerührt. Daraufhin wurde Aldehyd 127²³⁴ (2.06 g, 9.67 mmol, 1.00 Äq.) in THF (9.0 mL) zugegeben und für weitere 30 min bei -78 °C und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. MeOH (10 mL) wurde zugegeben und die Lösung wurde im Vakuum eingeengt. MeOH (50 mL) und K_2CO_3 (4.01 g, 29.1 mmol, 3.00 Äq.) wurden zugegeben und das Gemisch wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben und mit DCM extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 1.73 g, 75%. Säule: Pentan:EtOAc = 12:1. Habitus: Gelbes Öl. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.91 (s, 1 H), 2.08–2.01 (m, 2 H), 2.53 (d, J = 2.0 Hz, 1 H), 2.91–2.96 (m, 2 H), 4.41 (dt, J = 6.6, 2.0 Hz, 1 H), 7.07 (ddd, J = 9.1, 7.0, 2.1 Hz, 1 H), 7.24 (ddd, J = 14.6, 7.5, 1.2 Hz, 1 H), 7.25–7.27 (m, 1 H), 7.54 (dd, J = 8.0, 1.2 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 31.7, 37.4, 61.6, 73.4, 84.4, 124.4, 127.5, 127.9, 130.5, 132.9, 140.4 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ $(cm^{-1}) = 3293, 2930, 1470, 1439, 1048, 1020.$ **UV** $(CH_3CN): \lambda_{max}$ (lg ε) = 266 nm (2.41). **HRMS-ESI**: C₁₁H₁₁BrO m/z berechnet [M+Na]⁺: 260.9885, gefunden: 260.9889.





Alkohol **128** (1.73 g, 7.24 mmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 348 mg, 8.69 mmol, 1.20 Äq.), TBAI (807 mg, 2.18 mmol, 0.30 Äq.) und Bromid **130a** (1.0 M in DMF, 1.71 g, 8.69 mmol, 1.20 Äq.) in DMF (60 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 2.20 g, 86%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.04–2.16 (m, 2 H), 2.51 (d,

J = 2.2 Hz, 1 H), 2.95 (dd, J = 7.0, 2.8 Hz, 2 H), 4.13–4.16 (m, 1 H), 4.16 (ddd, J = 12.5, 6.8, 1.4, 1 H), 4.45 (ddd, J = 12.5, 6.6, 2.6 Hz, 1 H), 6.31 (ddd, J = 16.0, 6.7, 5.6 Hz, 1 H), 6.65, (d, J = 16.0 Hz, 1 H), 7.05 (dd, J = 7.4, 1.8 Hz, 1 H), 7.20 (dt, J = 7.5, 1.3 Hz, 1 H), 7.23–7.26 (m, 2 H), 7.32 (t, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.38–7.41 (m, 2 H), 7.52 (dd, J = 8.0, 1.2 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 31.8, 35.4, 67.7, 69.3, 74.2, 82.5, 124.5, 125.5, 126.5, 127.4, 127.7, 127.8, 128.5, 130.6, 132.9, 132.9, 136.6, 140.6 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3292, 2931, 2860, 1470, 1450, 1331. UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 281 nm (3.31), 251 (3.86). HRMS-ESI: C₂₀H₁₉BrO *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 377.0511, gefunden: 377.0516.

Domino-Vorläufer 56a



Alkin **129** (700 mg, 1.97 mmol, 1.00 Äq.), LDA (1 M in THF, 2.46 mL, 2.46 mmol, 1.30 Äq.) und Aceton (0.45 mL, 5.91 mmol, 3.00 Äq.) in THF (20 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 663 mg, 81%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.55 (s, 6 H), 1.88 (s, 1 H), 1.99–2.14 (m, 2 H), 2.87–2.98 (m, 2 H), 4.14 (ddd, *J* = 12.5, 6.6, 1.4 Hz, 1 H), 4.18 (t, *J* = 6.4 Hz, 1 H), 4.41 (ddd, *J* = 12.5, 5.7, 1.5 Hz, 1 H), 6.32 (ddd, *J* = 15.9, 6.6, 5.7 Hz, 1 H), 6.65 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 7.05 (ddd, *J* = 7.9, 7.3, 1.9 Hz, 1 H), 7.21 (dt, *J* = 7.3, 1.3 Hz, 1 H), 7.23–7.27 (m, 2 H), 7.30–7.35 (m, 2 H), 7.40 (ddd, *J* = 8.0, 2.1, 1.1 Hz, 2 H), 7.53 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 31.5, 31.5, 32.0, 35.5, 65.2, 67.9, 69.3, 80.7, 91.0, 124.5, 125.7, 126.5, 127.4, 127.7, 127.7, 128.6, 130.6, 132.7, 132.9, 136.7, 140.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3388, 2980, 1495, 1449, 1363, 1332, 1230. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 281 nm (3.40), 251 (3.86). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₅BrO₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 435.0930, gefunden: 435.0937.

Domino-Vorläufer 56e



Alkin **129** (150 mg, 422 μ mol, 1.00 Äq.), LDA (1 M in THF, 2.46 mL, 2.46 mmol, 1.30 Äq.) und Cyclopentanon (53.0 mg, 56.0 μ L, 635 μ mol, 1.50 Äq.) in THF (5.0 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 134 mg, 72%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.71-1.79$ (m, 3H), 1.80–1.87 (m, 2 H), 2.92–2.02 (m, 4 H), 2.03–2.13 (m, 2 H), 2.88–2.99 (m, 2 H), 4.15 (ddd, *J* = 12.5, 6.5, 1.4 Hz, 1 H), 4.19 (t, *J* = 6.5 Hz, 1 H), 4.41 (ddd, *J* = 12.5, 5.7, 1.5 Hz, 1 H), 6.32 (ddd, *J* = 15.9, 6.6, 5.7 Hz, 1 H), 6.64 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 7.05 (ddd, *J* = 7.9, 7.2, 1.9 Hz, 1 H), 7.20 (td, *J* = 7.4, 1) 1.3 Hz, 1 H), 7.23–7.26 (m, 2 H), 7.32 (ddd, J = 8.0, 2.5, 0.9 Hz, 2 H), 7.40 (qd, J = 2.1, 1.1 Hz, 2 H), 7.52 (dd, J = 8.0, 1.1 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 23.5, 23.5, 32.0, 35.6, 42.5, 42.6, 68.0, 69.3, 74.5, 81.7, 90.1, 124.5, 125.7, 126.5, 127.4, 127.7, 127.7, 128.6, 130.6, 132.7, 132.9, 136.7, 140.7 ppm. IR (ATR): <math>\tilde{v}$ (cm⁻¹) = 3402, 2962, 2867, 1447, 1335, 1075. UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 291 nm (3.03), 282 (3.22), 252 (4.28). HRMS-ESI: C₂₅H₂₇BrO₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 461.1087, gefunden: 461.1098.

Domino-Vorläufer 56l



Zu einer Lösung von Alkin **129** (322 mg, 907 μmol, 1.00 Äq.) in THF (6.0 mL) wurde LDA (1 M in THF, 1.09 mL, 1.09 mmol, 1.20 Äq.) bei -78 °C zugegeben und für 1 h gerührt. Daraufhin wurde TMSCI (117 mg, 0.14 mL, 1.09 mmol, 1.20 Äq.) bei -78 °C zugegeben und für 1 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 314 mg, 81%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 250:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.20 (s, 9 H), 2.01–2.13 (m, 2 H), 2.89–2.98 (m, 2 H), 4.14 (t, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 4.15 (ddd, *J* = 12.6, 6.7, 1.3 Hz, 1 H), 4.43 (ddd, *J* = 12.6, 5.6, 1.5 Hz, 1 H), 6.32 (ddd, *J* = 16.0, 6.7, 5.6 Hz, 1 H), 6.65 (d, *J* = 16.0 Hz, 1 H), 7.05 (dt, *J* = 7.6, 1.8 Hz, 1 Hz), 7.20 (dt, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1 H), 7.23–7.26 (m, 2 H), 7.32 (t, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.40 (d, *J* = 8.0, 2 H), 7.52 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 0.0, 31.9, 35.5, 68.4, 69.3, 91.1, 104.3, 124.5, 125.7, 126.5, 127.4, 127.7, 127.7, 128.5, 130.6, 132.8, 132.9, 136.7, 140.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2959, 2169, 1706, 1470, 1250, 1021. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 281 nm (3.37), 249 (3.75). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₇BrOSi *m/z* berechnet [M+Na]*: 449.0907, gefunden: 449.0914.

Domino-Vorläufer 56u



Alkin **129** (150 mg, 422 μmol, 1.00 Äq.), lodbenzol (**1a**) (129 mg, 633 μmol, 1.50 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (15 mg, 21.1 μmol, 5.0 mol%), CuI (8.0 mg, 42.2 μmol, 10 mol%) und NEt₃ (427 mg, 4.22 mmol, 10.0 Äq.) in THF (6.0 mL) wurden gemäß *AVV-11* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 178 mg, 98%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.12–2.24 (m, 2 H), 2.97–3.06 (m, 2 H), 4.23 (ddd, *J* = 12.5, 6.6, 1.3 Hz, 1 H), 4.38 (t, *J* = 6.5 Hz, 1 H), 4.51 (ddd, *J* = 12.5, 5.6, 1.5 Hz, 1 H),

6.36 (ddd, *J* = 15.9, 6.6, 5.7 Hz, 1 H), 6.68 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 7.06 (td, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1 H), 7.21 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1 H), 7.21–7.28 (m, 1 H), 7.28 (dd, *J* = 7.6, 1.7 Hz, 1 H), 7.32 (ddd, *J* = 7.6, 5.2, 2.1 Hz, 5 H), 7.39–7.42 (m, 2 H), 7.46–7.48 (m, 2 H), 7.53 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 32.0, 35.6, 68.5, 69.4, 86.3, 87.9, 122.7, 124.5, 125.7, 126.5, 127.4, 127.7, 127.7, 128.3, 128.4, 128.5, 130.6, 131.8, 132.8, 132.9, 136.7, 140.8 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2929, 2851, 1597, 1490, 1442, 1334, 1023, 965. UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 291 nm (3.12), 252 (4.50), 242 (4.49). HRMS-ESI: C₂₆H₂₃BrO *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 453.0824, gefunden: 453.0832.

Domino-Vorläufer 56w



Zu einer Lösung aus Alkin **129** (140 mg, 394 μmol, 1.00 Äq.) in THF (4.0 mL) wurde LDA (1 M in THF, 0.52 mL, 513 μmol, 1.30 Äq.) bei -78 °C zugegeben und für 1 h gerührt. Danach wurde Chlorameisen-säuremethylester (**131**) (48.5 mg, 40.0 μL, 513 μmol, 1.30 Äq.) bei -78 °C zugegeben und für 1 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 83.1 mg, 50%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 20:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.08–2.21 (m, 2 H), 2.89–3.00 (m, 2 H), 3.80 (s, 3 H), 4.16 (ddd, *J* = 12.4, 6.8, 1.3 Hz, 1 H), 4.25 (dd, *J* = 7.2, 5.9 Hz, 1 H), 4.44 (ddd, *J* = 12.4, 5.6, 1.5 Hz, 1 H), 6.29 (ddd, *J* = 15.9, 6.8, 5.6 Hz, 1 H), 6.65 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 7.06 (ddd, *J* = 8.0, 7.2, 1.9 Hz, 1 H), 7.18–7.28 (m, 3 H), 7.33 (td, *J* = 7.0, 1.7 Hz, 2 H), 7.38–7.41 (m, 2 H), 7.53 (dd, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 31.7, 34.7, 52.8, 67.4, 69.9, 77.5, 86.2, 124.4, 124.9, 126.6, 127.5, 127.9, 127.9, 128.6, 130.6, 132.9, 133.4, 136.4, 140.1, 153.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2951, 2865, 2233, 1716, 1435, 1251. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (Ig ε) = 281 nm (3.49), 250 (3.81), 215 (4.35). **HRMS-ESI**: C₂₂H₂₁BrO₃ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 435.0566, gefunden: 435.0573.





Alkohol **128** (239 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 52 mg, 1.30 mmol, 1.30 Äq.) und Bromid **130b** (258 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) in DMF (6.0 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur

Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 324 mg, 87%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.04–2.16 (m, 2 H), 2.51 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 2.89–3.00 (m, 2 H), 4.12–4.16 (m, 2 H), 4.43 (ddd, *J* = 12.4, 5.6, 1.5 Hz, 1 H), 6.22 (dt, *J* = 15.9, 6.1 Hz, 1 H), 6.61 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 6.99–7.03 (m, 2 H), 7.06 (dt, *J* = 7.5, 1.8 Hz, 1 H), 7.21 (dt, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1 H), 7.24 (dd, *J* = 7.6, 1.8 Hz, 1 H), 7.35 (ddd, *J* = 8.2, 5.2, 2.6 Hz, 2 H), 7.53 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 31.8, 35.4, 67.8, 69.2, 74.2, 82.5, 115.5 (d, *J* = 21.6 Hz), 124.5, 125.2 (d, *J* = 2.2 Hz), 127.4, 127.8, 128.0 (d, *J* = 8.0 Hz), 130.5, 131.7, 132.8 (d, *J* = 3.3 Hz), 132.9, 140.6, 162.4 (d, *J* = 246.9 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -114.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3296, 2863, 1601, 1509, 1226, 1091. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 282 nm (3.33), 249 (4.03). **HRMS-ESI**: C₂₀H₁₈BrFO *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 395.0417, gefunden: 395.0421.

Domino-Vorläufer 56d



Alkin **132** (215 mg, 576 μmol, 1.00 Äq.), LDA (1 M in THF, 0.70 mL, 700 μmol, 1.20 Äq.) und Aceton (63 μL, 864 μmol, 1.50 Äq.) in THF (5.0 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 175 mg, 71%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.55 (s, 6 H), 1.89 (s, 1 h), 2.00–2.14 (m, 2 H), 2.93 (dt, *J* = 9.1, 6.5 Hz, 2 H), 4.12 (ddd, *J* = 12.5, 6.5, 1.4 Hz, 1 H), 4.17 (t, *J* = 6.5 Hz, 1 H), 4.39 (ddd, *J* = 12.5, 5.7, 1.5 Hz, 1 H), 6.23 (dt, *J* = 15.9, 6.1 Hz, 1 H), 6.61 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 6.98–7.04 (m, 2 H), 7.06 (ddd, *J* = 7.9, 7.1, 2.0 Hz, 1 H), 7.22 (ddt, *J* = 8.8, 7.6, 1.6 Hz, 2 H), 7.33–7.33 (m, 2 H), 7.53 (dd, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 31.5, 31.5, 31.9, 35.5, 65.2, 68.0, 69.2, 80.6, 91.0, 115.46 (d, *J* = 21.6 Hz), 124.5, 125.4, 125.4, 127.4, 127.7, 128.00 (d, *J* = 8.0 Hz), 130.5, 131.5, 132.82 (d, *J* = 3.3 Hz), 132.9, 140.7, 162.36 (d, *J* = 246.9 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -114.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3394, 2981, 1714, 1600, 1509, 1227. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 285 nm (3.31), 249 (4.06). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₄BrFO₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 453.0836, gefunden: 453.0836.





Zu einer Lösung aus Alkohol **128** (193 mg, 808 μ mol, 1.00 Äq.), Amid **133**²³⁵ (278 mg, 969 μ mol, 1.20 Äq.) und PPh₃ (275 mg, 1.05 mmol, 1.30 Äq.) in THF (6.0 mL) wurde bei 0 °C DIAD (212 mg, 1.05 mmol, 1.30 Äq.) über 30 min zugegeben und daraufhin für 16 h auf 40 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im

Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 182 mg, 48%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 60:1→30:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.02–2.10 (m, 2 H), 2.23 (d, *J* = 2.4 Hz, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 2.86–2.91 (m, 1 H), 3.94 (ddd, *J* = 16.0, 8.1, 1.0 Hz, 1 H), 4.12 (ddd, *J* = 16.0, 5.2, 1.7 Hz, 1 H), 4.83 (dt, *J* = 7.7, 2.3 Hz, 1 H), 6.29 (ddd, *J* = 15.9, 8.1, 5.2 Hz, 1 H), 6.53 (dt, *J* = 15.9, 1.2 Hz, 1 H), 6.99–7.04 (m, 1 H), 7.09 (dt, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 1 H), 7.13 (dd, *J* = 7.6, 1.7 Hz, 1 H), 7.23–7.29 (m, 3H), 7.30–7.32 (m, 4H), 7.47 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 1 H), 7.72–7.76 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 21.5, 32.8, 35.3, 47.4, 50.5, 74.4, 80.3, 124.3, 126.5, 126.6, 127.5, 127.7, 127.8, 127.8, 128.5, 129.5, 130.6, 132.8, 132.8, 136.3, 136.4, 140.0, 143.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3290, 2929, 1470, 1337, 1157. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 247 nm (4.30). **HRMS-ESI**: C₂₇H₂₆BrNO₂S *m*/*z* berechnet [M+Na]⁺: 530.0760, gefunden: 530.0764.

Domino-Vorläufer 56h



Alkin **134** (160 mg, 315 μmol, 1.00 Äq.), LDA (1 м in THF, 0.38 mL, 380 μmol, 1.20 Äq.) und Aceton (35 μL, 472 μmol, 1.50 Äq.) in THF (3.0 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 126 mg, 71%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 5:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.28 (s, 3 H), 1.29 (s, 3 H), 1.47 (s, 1 H), 2.01 (ddt, *J* = 11.3, 6.5, 3.7 Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 2.87 (t, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 3.90 (dd, *J* = 16.0, 8.0 Hz, 1 H), 4.08–4.15 (m, 1 H), 4.81 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.30 (ddd, *J* = 15.9, 7.9, 5.3 Hz, 1 H), 6.54 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 7.00–7.05 (m, 1 H), 7.08–7.16 (m, 2 H), 7.22–7.27 (m, 2 H), 7.29–7.34 (m, 5 H), 7.47–7.49 (m, 1 H), 7.75–7.79 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 21.5, 31.1, 31.1, 32.9, 35.2, 47.4, 50.5, 64.8, 78.5, 90.8, 124.3, 126.5, 126.6, 127.5, 127.8, 127.9, 127.9, 128.6, 129.5, 130.7, 132.7, 132.8, 136.4, 136.4, 140.1, 143.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3510, 2979, 1598, 1335, 1156, 1022. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 292 nm (3.10), 248 (4.30). **HRMS-ESI**: C₃₀H₃₂BrNO₃S *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 588.1178, gefunden: 588.1182.





Alkohol **128** (239 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 44 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.), TBAI (185 mg, 500 μmol, 0.50 Äq.) und Allylbromid (156 mg, 1.30 mmol, 1.30 Äq.) in DMF (10 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 262 mg, 94%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1.

Habitus: Farbloses Öl. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.01–2.13 (m, 2 H), 2.48 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 2.88–2.98 (m, 2 H), 3.98 (ddt, *J* = 12.5, 6.2, 1.3 Hz, 1 H), 4.09 (dt, *J* = 6.8, 2.0 Hz, 1 H), 4.29 (ddt, *J* = 12.5, 5.1, 1.5 Hz, 1 H), 5.19–5.23 (m, 1 H), 5.33 (dq, *J* = 17.2, 1.7 Hz, 1 H), 5.94 (dddd, *J* = 17.2, 10.4, 6.2, 5.2 Hz, 1 H), 7.06 (ddd, *J* = 8.0, 6.5, 2.6 Hz, 1 H), 7.21–7.25 (m, 2 H), 7.52–7.54 (m, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ =31.8, 35.4, 67.8, 69.6, 74.1, 82.5, 117.4, 124.5, 127.4, 127.7, 130.5, 132.9, 134.2, 140.6 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3295, 2934, 2863, 1730, 1470, 1331. UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 212 nm (4.01). HRMS-ESI: C₁₄H₁₅BrO *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 301.0198, gefunden: 301.0202.

Domino-Vorläufer 56i



Alkin **135** (157 mg, 563 μmol, 1.00 Äq.), LDA (1 M in THF, 0.70 mL, 676 μmol, 1.20 Äq.) und Aceton (63 μL, 845 μmol, 1.50 Äq.) in THF (5.0 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 164 mg, 86%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.54 (s, 6 H), 1.94–2.14 (m, 3 H), 2.83–2.99 (m, 2 H), 3.95 (ddt, *J* = 12.6, 6.1, 1.3 Hz, 1 H), 4.12 (t, *J* = 6.4 Hz, 1 H), 4.26 (ddt, *J* = 12.6, 5.1, 1.5 Hz, 1 H), 5.20 (ddd, *J* = 10.4, 3.0, 1.3 Hz, 1 H), 5.32 (dq, *J* = 17.2, 1.7 Hz, 1 H), 5.94 (dddd, *J* = 17.2, 10.4, 6.1, 5.2 Hz, 1 H), 7.01–7.11 (m, 1 H), 7.18–7.25 (m, 2 H), 7.53 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 31.5, 31.5, 31.9, 35.5, 65.2, 68.0, 69.6, 80.6, 90.9, 117.3, 124.5, 127.4, 127.7, 130.5, 132.8, 134.4, 140.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3386, 2980, 2862, 1470, 1333, 1166. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 0. **HRMS-ESI**: C₁₇H₂₁BrO₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 359.0617, gefunden: 359.0620.

1-Brom-2-(3-((3-phenylprop-2-in-1-yl)oxy)pent-4-in-1-yl)benzol (136)



Alkohol **128** (239 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 52.0 mg, 1.30 mmol, 1.30 Äq.) und Propargyliodid **120** (254 mg, 1.30 mmol, 1.30 Äq.) in DMF (6.0 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 314 mg, 89%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.01–2.22 (m, 2 H), 2.52 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 2.86–3.05 (m, 2 H), 4.39 (dt, *J* = 6.5, 2.0 Hz, 1 H), 4.51 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H), 4.61 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H), 7.03 (dt, *J* = 7.6, 1.8 Hz, 1 H), 7.16 (dt, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 1 H), 7.25–7.28 (m, 1 H), 7.28–7.35 (m, 4 H), 7.44 (ddt, *J* = 4.7, 3.3, 2.3 Hz, 2 H), 7.52 (dd, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 1H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 31.7, 35.2, 56.6, 67.1, 74.6, 81.8, 84.7, 86.4, 122.5, 124.5, 127.4, 127.7, 128.3, 128.5, 130.7, 131.8, 132.8, 140.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3291, 1489, 1470, 1333, 1065. **UV**

(CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 249 nm (4.36), 241 (4.43). **HRMS-ESI**: C₂₀H₁₇BrO *m*/*z* berechnet [M+Na]⁺: 375.0355, gefunden: 375.0358.



Alkin **136** (383 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), LDA (1 M in THF, 1.20 mL, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) und Aceton (110 μL, 1.50 mmol, 1.50 Äq.) in THF (8.0 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 363 mg, 88%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 15:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.55 (s, 6 H), 1.90 (s, 1 H), 2.02–2.15 (m, 2 H), 2.88–3.01 (m, 2 H), 4.41 (t, *J* = 6.4 Hz, 1 H), 4.47 (d, *J* = 15.7 Hz, 1 H), 4.58 (d, *J* = 15.7 Hz, 1 H), 7.04 (td, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1 H), 7.16 (td, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1 H), 7.25–7.29 (m, 1 H), 7.29–7.36 (m, 3 H), 7.43–7.48 (m, 2 H), 7.52 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 31.2, 31.3, 31.6, 35.2, 56.4, 65.0, 67.1, 79.7, 84.7, 86.1, 91.2, 122.3, 124.3, 127.2, 127.5, 128.1, 128.3, 130.4, 131.6, 132.6, 140.4 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3387, 2932, 1441, 1333, 1165, 1067. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 240 nm (4.25). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₃BrO₂ berechnet [M+Na]⁺: 433.0774, gefunden: 433.0778.





3,3-Dimethylbut-1-in (112 mg, 170 μL, 1.36 mmol, 1.00 Äq.), LDA (1 m in THF, 1.63 mL, 1.20 Äq.), Aldehyd **127**^[234] (0.4 M in THF, 320 mg, 1.50 mmol, 1.10 Äq.) in THF (10 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 401 mg, 90%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 20:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (s, 9 H), 1.72 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H), 1.91–2.04 (m, 2 H), 2.86–2.96 (m, 2 H), 4.40 (q, *J* = 6.3 Hz, 1 H), 7.06 (ddd, *J* = 7.9, 7.0, 2.1 Hz, 1 H), 7.21–7.26 (m, 2 H), 7.53 (dd, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 27.3, 31.0, 31.9, 38.0, 62.0, 79.2, 94.4, 124.5, 127.4, 127.7, 130.5, 132.8, 140.9 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3338, 2967, 2866, 1471, 1262, 1020. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 212 nm (4.03). **HRMS-ESI**: C₁₅H₁₉BrO *m/z* berechnet für [M+Na]⁺: 317.0511, gefunden: 317.0514.





Alkohol **137** (377 mg, 1.28 mmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 67.0 mg, 1.53 mmol, 1.20 Äq.), TBAI (236 mg, 640 μmol, 0.50 Äq.) und Bromid **130a** (1.0 M in DMF, 197 mg, 302 mmol, 1.20 Äq.) in DMF (8.0 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 495 mg, 94%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 250:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.3 (s, 9 H), 1.95–2.12 (m, 2 H), 2.90–2.96 (m, 2 H), 4.10–4.18 (m, 2 H), 4.41 (ddd, *J* = 12.6, 5.6, 1.5 Hz, 1 H), 6.32 (ddd, *J* = 15.9, 6.6, 5.6 Hz, 1 H), 6.64 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 7.01–7.06 (m, 1 H), 7.17–7.26 (m, 4 H), 7.29–7.34 (m, 2 H), 7.38–7.41 (m, 2 H), 7.52 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 27.5, 31.4, 31.1, 32.0, 36.0, 68.3, 68.9, 95.4, 124.5, 126.1, 126.5, 127.4, 127.6, 128.5, 130.5, 132.5, 132.8, 136.8, 141.1 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2967, 1706, 1495, 1471, 1262. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 281 nm (3.32), 252 (4.10). **HRMS-ESI**: C₂₄H₂₇BrO *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 433.1137, gefunden: 433.1140.

Darstellung von Domino-Vorläufer 56b



3-(2-Brom-5-methylphenyl)propanal (138-B)



Eine Lösung aus 1-Brom-2-iod-4-methylbenzol (**138-A**) (1.00 g, 3.37 mmol, 1.00 Äq.), Allylalkohol (430 mg, 7.40 mmol, 2.20 Äq.), NaHCO₃ (623 mg, 7.41 mmol 2.20 Äq.), BnEt₃NBr (1.00 g, 3.70 mmol, 1.10 Äq.) und $Pd(OAc)_2$ (38.0 mg, 168 µmol, 5.0 mol%) in DMF (20 mL) wurde für 16 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase

mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 511 mg, 67%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 80:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.28 (s, 4 H), 2.74–2.82 (m, 2 H), 3.02 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 6.86–6.92 (m, 2 H), 7.04–7.06 (m, 1 H), 7.39 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 9.82 (t, *J* = 1.3 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 20.8, 28.6, 43.7, 120.8, 128.9, 131.2, 132.6, 137.5, 139.2, 201.1 ppm. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2821, 2722, 1722, 1472, 1023. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 278 nm (3.17), 217 (4.01). **HRMS-ESI**: C₁₀H₁₁BrO *m/z* berechnet [M]⁺: 225.9988, gefunden: 226.0006.

5-(2-Brom-5-methylphenyl)pent-1-in-3-ol (138-C)



Zu einer Lösung aus TMS-Acetylen (118 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) in THF (8.0 mL) wurde LDA (1 M in THF, 1.30 mL, 1.30 mmol, 1.30 Äq.) bei -78 °C zugetropft und für weitere 20 min gerührt. Daraufhin wurde Aldehyd **138-B** (227 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (2.0 mL) zugegeben und für weitere 30 min bei -78 °C und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. MeOH (4.0 mL) wurde zugegeben und die Lösung wurde im Vakuum eingeengt. MeOH (15 mL) und K₂CO₃ (690 mg, 5.00 mmol, 5.00 Äq.) wurden zugegeben und das Gemisch wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben und mit DCM extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 213 g, 84%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1. **Habitus**: Gelbes Öl. **1H-NMR** (600 MHz, CDCl3): δ = 1.88 (d, *J* = 5.7 Hz, 1 H), 1.98–2.09 (m, 2 H), 2.28 (s, 3 H), 2.52 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 2.83–2.94 (m, 2 H), 4.41 (qd, *J* = 6.5, 2.1 Hz, 1 H), 6.86–6.90 (m, 1 H), 7.06–7.07 (m, 1 H), 7.40 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 20.8, 31.6, 37.5, 61.6, 73.4, 84.5, 121.0, 128.7, 131.3, 132.6, 137.4, 140.0 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3323, 3283, 1474, 1163, 1055. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 271 nm (2.78), 215 (3.98). **HRMS-ESI**: C₁₂H₁₃BrO *m/z* berechnet [M+Na]*: 275.0042, gefunden: 275.0044.

(E)-1-Brom-2-(3-(zimtamyloxy)pent-4-in-1-yl)-4-methylbenzol (138-D)



Alkohol **138-C** (204 mg, 806 µmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 39.0 mg, 968 µmol, 1.20 Äq.), TBAI (149 mg, 400 µmol, 0.50 Äq.) und Bromid **130a** (191 mg, 970 µmol, 1.20 Äq.) in DMF (6.0 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 274 g, 92%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.03–2.15 (m, 2 H), 2.25 (s, 3 H), 2.51 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 2.90 (ddd, *J* = 8.9, 6.7, 3.5 Hz, 2 H), 4.12–4.19 (m, 2 H), 4.45 (ddd, *J* = 12.5, 5.6, 1.6 Hz, 1 H), 6.31 (ddd, *J* = 15.9, 6.7, 5.6 Hz, 1 H), 6.66 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 6.86 (dd, *J* = 8.1, 1.7 Hz, 1 H), 7.05 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H),

7.23–7.26 (m, 1 H), 7.32 (dt, J = 7.0, 1.7 Hz, 2 H), 7.38–7.41 (m, 3 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 20.8, 31.7, 35.5, 67.8, 69.3, 74.1, 82.6, 121.0, 125.5, 126.5, 127.7, 128.5, 128.6, 131.3, 132.5, 132.9, 136.6, 137.2, 140.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3292, 2925, 2860, 1472, 1331, 1092. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 291 nm (3.08), 252 (4.31), 230 (4.12). **HRMS-EI**: C₂₁H₂₁BrO *m/z* berechnet [M]⁺: 366.0614, gefunden: 366.0632.

Domino Vorläufer 56b



Alkin **138-D** (255 mg, 692 μmol, 1.00 Äq.), LDA (1 м in THF, 0.83 mL, 830 μmol, 1.20 Äq.) und Aceton (76 μL, 1.04 mmol, 1.50 Äq.) in THF (7.0 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 219 mg, 74%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.55 (s, 3 H), 1.55 (s, 3 H), 1.91 (s, 1 H), 1.98–2.11 (m, 2 H), 2.25 (s, 3 H), 2.82–2.92 (m, 2 H), 4.11–4.21 (m, 2 H), 4.41 (ddd, *J* = 12.5, 5.6, 0.8 Hz, 1 H), 6.32 (dt, *J* = 15.9, 6.1 Hz, 1 H), 6.65 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 6.87 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1 H), 7.05 (s, 1 H), 7.25 (dd, *J* = 11.6, 3.9 Hz, 1 H), 7.32 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.39 (dd, *J* = 7.6, 5.2 Hz, 3 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 20.8, 31.5, 31.5, 31.8, 35.6, 65.2, 68.0, 69.29, 80.7, 91.0, 121.1, 125.7, 126.5, 127.7, 128.5, 128.6, 131.3, 132.5, 132.7, 136.7, 137.3, 140.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3393, 2980, 2863, 1494, 1333, 1165. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 291 nm (3.10), 252 (4.18). **HRMS-ESI**: C₂₄H₂₇BrO₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 449.1087, gefunden: 449.1093.

Darstellung von Domino-Vorläufer 56c



3-(2-Brom-5-fluorphenyl)propanal (139-B)



Eine Lösung aus 1-Brom-4-Fluor-Iodbenzol (**139-A**) (1.01 g, 3.37 mmol, 1.00 Äq.), Allylalkohol (430 mg, 7.40 mmol, 2.20 Äq.), NaHCO₃ (623 mg, 7.41 mmol 2.20 Äq.), BnEt₃NBr (1.00 g, 3.70 mmol, 1.10 Äq.) und Pd(OAc)₂ (38.0 mg, 168 µmol, 5.0 mol%) in DMF (20 mL) wurde für 16 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 577 mg, 74%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 80:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.78–2.84 (m, 2 H), 3.04 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 6.78–6.87 (m, 1 H), 6.96–7.01 (m, 1 H), 7.48 (dd, *J* = 8.8, 5.4 Hz, 1 H), 9.83 (t, *J* = 1.1 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 28.6, 28.7, 43.3, 115.23 (d, *J* = 22.4 Hz), 117.4 (d, *J* = 22.7 Hz), 118.2 (d, *J* = 3.2 Hz), 134.0 (d, *J* = 8.1 Hz), 141.8 (d, *J* = 7.5 Hz), 161.9 (d, *J* = 247.1 Hz), 200.4 ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -115.1 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2825, 2726, 1722, 1579, 1467. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 276 nm (3.26), 270 (3.26), 208 (3.97). **HRMS-EI**: C₉H₈BrFO *m/z* berechnet [M]⁺: 229.9737, gefunden: 229.9744.

5-(2-Brom-5-fluorphenyl)pent-1-in-3-ol (139-C)



Zu einer Lösung aus TMS-Acetylen (118 mg, 1.20 mmol, 1.20 Åq.) in THF (8.0 mL) wurde LDA (1 m in THF, 1.30 mL, 1.30 mmol, 1.30 Åq.) bei -78 °C zugetropft und für weitere 20 min gerührt. Daraufhin wurde Aldehyd **139-B** (231 mg, 1.00 mmol, 1.0 Åq.) in THF (2.0 mL) zugegeben und für weitere 30 min bei -78 °C und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. MeOH (4.0 mL) wurde zugegeben und die Lösung wurde im Vakuum eingeengt. MeOH (15 mL) und K₂CO₃ (690 mg, 5.00 mmol, 5.00 Åq.) wurden zugegeben und das Gemisch wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben und mit DCM extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 193 mg, 75%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.87 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H), 2.00–2.07 (m, 2 H), 2.53 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 2.91 (td, *J* = 7.3, 2.4 Hz, 2 H), 4.42 (dq, *J* = 6.4, 2.1 Hz, 1 H), 6.78–6.85 (m, 1 H), 6.99 (dd, *J* = 9.3, 3.0 Hz, 1 H), 7.48 (dd, *J* = 8.8, 5.4 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 31.8, 37.0, 61.4, 73.6, 84.2, 115.0 (d, *J* = 22.4 Hz), 117.3 (d, *J* = 22.5 Hz), 118.4 (d, *J* = 3.2 Hz), 134.0 (d, *J* = 8.1 Hz), 142.6 (d, *J* = 7.4 Hz), 162.0 (d, *J* = 246.8 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -115.5 (ddd, *J* = 9.3, 7.9, 5.4 Hz) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3312, 3279, 2930, 1578, 1470, 1232. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 277 nm (2.99), 269 (3.02), 210 (3.99). **HRMS-EI**: C₁₁H₁₀BrFO *m/z* berechnet [M]⁺: 255.9894, gefunden: 255.9890.

(E)-1-Brom-2-(3-(zimtamyloxy)pent-4-in-1-yl)-4-fluorbenzol (139-D)



Alkohol **139-C** (155 mg, 600 μmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 29.0 mg, 720 μmol, 1.20 Äq.), TBAI (111 mg, 300 μmol, 0.50 Äq.) und Bromid **130a** (258 mg, 720 μmol, 1.20 Äq.) in DMF (5.0 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 200 mg, 89%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.01-2.16$ (m, 2 H), 2.51 (d, J = 2.1 Hz, 1 H), 2.88–2.97 (m, 2 H), 4.11–4.19 (m, 2 H), 4.45 (ddd, J = 12.4, 5.6, 1.5 Hz, 1 H), 6.30 (ddd, J = 15.9, 6.7, 5.6 Hz, 1 H), 6.65 (d, J = 15.9 Hz, 1 H), 6.76–6.83 (m, 1 H), 6.99 (dd, J = 9.4, 3.1 Hz, 1 H), 7.21–7.27 (m, 1 H), 7.29–7.35 (m, 2 H), 7.37–7.42 (m, 2 H), 7.47 (dd, J = 8.8, 5.4 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 31.9$, 35.1, 67.6, 69.3, 74.4, 82.3, 114.9 (d, J = 22.4 Hz), 117.3 (d, J = 22.5 Hz), 118.5 (d, J = 3.1 Hz), 125.4, 126.5, 127.7, 128.5, 133.0, 133.9 (d, J = 8.1 Hz), 136.6, 142.8 (d, J = 7.4 Hz), 161.9 (d, J = 246.6 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): $\delta = -115.6$ (ddd, J = 9.3, 7.9, 5.4 Hz) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3297, 2932, 2857, 1469, 1233, 1093. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (Ig ε) = 291 nm (3.08), 252 (4.27). **HRMS-EI**: C₂₀H₁₈BrFO *m/z* berechnet [M]⁺: 370.0363, gefunden: 370.0384.

Domino-Vorläufer 56c



Alkin **139-D** (183 mg, 489 μmol, 1.00 Äq.), LDA (1 M in THF, 0.59 mL, 590 μmol, 1.20 Äq.) und Aceton (54 μL, 734 μmol, 1.50 Äq.) in THF (5.0 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 190 mg, 90%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.55 (s, 6 H), 1.91 (s, 1 H), 1.99–2.12 (m, 2 H), 2.84–2.97 (m, 2 H), 4.11–4.11 (m, 1 H), 4.18 (t, *J* = 6.5 Hz, 1 H), 4.41 (ddd, *J* = 12.5, 5.6, 1.5 Hz, 1 H), 6.31 (ddd, *J* = 15.9, 6.5, 5.7 Hz, 1 H), 6.65 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 6.77–6.82 (m, 1 H), 6.98 (dd, *J* = 9.4, 3.0 Hz, 1 H), 7.23–7.27 (m, 1 H), 7.33 (dd, *J* = 10.5, 4.8 Hz, 2 H), 7.38–7.38 (m, 2 H), 7.47 (dd, *J* = 8.8, 5.4 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 31.5, 31.5, 32.0, 35.2, 65.2, 67.8, 69.4, 80.4, 91.2, 114.9 (d, *J* = 7.4 Hz), 117.3 (d, *J* = 22.4 Hz), 118.5 (d, *J* = 3.1 Hz), 125.6, 126.5, 127.8, 128.6, 132.8, 133.9 (d, *J* = 8.1 Hz), 136.6, 142.9 (*J* = 7.4 Hz), 161.9 (d, *J* = 246.6 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -115.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3400, 3027, 1579, 1494, 1233, 1097. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (Ig ε) = 291 nm (3.02), 252 (4.27). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₄BrFO₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 453.0836, gefunden: 453.0839.

Darstellung von Domino-Vorläufer 56f



1-(2-Bromphenoxy)-4-(trimethylsilyl)but-3-in-2-ol (140-B)



Eine Lösung aus Acetal 140-A²³⁶ (8.12 g, 28.1 mmol, 1.00 Äq.) wurde in einem Gemisch aus THF (20 mL) und HCl (10%, 20 mL) bei 40 °C für 16 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ges. NaHCO₃-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rohaldehyd (6.23 g) wurde ohne weitere Aufreinigung weiter verwendet. Zu einer Lösung aus TMS-Acetylen (2.50 g, 26.0 mmol, 0.90 Äq.) in THF (60 mL) wurde LDA (1 M in THF, 28.0 mL, 28 mmol, 1.00 Äq.) bei -78 °C zugegeben und für 30 min gerührt. Danach wurde der Rohaldehyd (6.23 g) in THF (15 mL) bei -78 °C zugetropft und für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Ausbeute: 4.19 g, 48%. Säule: Pentan:EtOAc = 20:1. Habitus: Gelbes Öl. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.18 (s, 9 H), 2.67 (s, 1 H), 4.09 (dd, J = 9.5, 7.7 Hz, 1 H), 4.21 (dd, J = 9.5, 3.3 Hz, 1 H), 4.80 (dd, J = 7.7, 3.3 Hz, 1 H), 6.89 (dt, J = 7.6, 1.4 Hz, 1 H), 6.95 (dd, J = 8.2, 1.4 Hz, 1 H), 7.27 (ddd, J = 8.2, 7.6, 1.6 Hz, 1 H), 7.55 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = -0.3, 61.7, 73.0, 91.6, 101.6, 112.7, 114.5, 122.9, 128.5, 133.4, 154.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ $(\text{cm}^{-1}) = 2959, 1586, 1478, 1248, 1083, 1029, 1007.$ **UV** $(\text{CH}_3\text{CN}): \lambda_{\text{max}}$ (lg ε) = 284 nm (3.31), 277 (3.35), 228 (3.94), 203 (4.43). **HRMS-ESI**: C₁₃H₁₇BrO₂Si *m/z* berechnet $[M+Na]^+$: 335.0073, gefunden: 335.0072.

1-(2-Bromphenoxy)but-3-in-2-ol (140-C)



Zu Alkin **140-B** (470 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) in MeOH (20 mL) wurde K₂CO₃ (1.04 g, 7.50 mmol, 5.00 Äq.) gegeben und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben und mit DCM extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 341 mg, 94%. **Säule**: Toluol:Aceton = 12:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.54 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 2.74 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 4.13 (dd, *J* = 9.5, 7.3 Hz, 1 H), 4.22 (dd, *J* = 9.5, 3.4 Hz, 1 H), 4.82 (dddd, *J* = 7.3, 5.3, 3.4, 2.2 Hz, 1 H), 6.90 (ddd, *J* = 7.9, 7.4, 1.4 Hz, 1 H), 6.94 (dd, *J* = 8.2, 1.4 Hz, 1 H), 7.27 (ddd, *J* = 8.2, 1.6, 0.8 Hz, 1 H), 7.55 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 61.1, 72.9, 74.5, 80.5, 112.7, 114.3, 123.0, 128.6, 133.4, 154.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3290, 1586, 1478, 1442, 1246, 1028. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 281 nm (3.26), 274 (3.31). **HRMS-EI**: C₁₀H₉BrO₂ brechnet [M]⁺: 239.9780, gefunden: 239.9772.

(E)-1-Brom-2-((2-(zimtamyloxy)but-3-in-1-yl)oxy)benol (140-D)



Zu Alkohol **140-C** (241 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (8.0 mL) wurde NaH (60% Disperion auf Mineralöl, 44.0 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) bei 0 °C gegeben und 5 min gerührt. Danach wurden TBAI (185 mg, 500 μmol, 0.50 Äq.) und Bromid **130a** (256 mg, 1.30 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben und die Reaktion wurde für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 318 mg, 89%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 80:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.53–2.57 (m, 1 H), 4.21 (dd, J = 10.0, 4.2 Hz, 1 H), 4.24–4.28 (m, 1 H), 4.35 (ddd, J = 12.6, 6.7, 1.4 Hz, 1 H), 4.53 (ddd, J = 12.6, 5.7, 1.5 Hz, 1 H), 4.64 (ddd, J = 7.5, 4.1, 2.2 Hz, 1 H), 6.33 (ddd, J = 15.9, 6.6, 5.7 Hz, 1 H), 6.68 (d, J = 15.9 Hz, 1 H), 6.73 (ddd, J = 7.4, 1.4 Hz, 1 H), 6.86 (dd, J = 8.2, 1.3 Hz, 1 H), 7.23–7.26 (m, 1 H), 7.28 (ddd, J = 8.2, 7.4, 1.6 Hz, 1 H), 7.30–7.33 (m, 2 H), 7.38–7.41 (m, 2 H), 7.77 (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 67.3, 70.2, 71.7, 75.3, 79.7, 86.8, 112.9, 123.1, 125.2, 126.6, 127.8, 128.5, 129.4, 133.3, 136.6, 139.5, 157.2 ppm. IR (ATR): <math>\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3287, 2862, 1580, 1472, 1276, 1017. UV (CH₃CN): λ_{max} (Ig ε) = 283 nm (3.63), 252 (4.24), 234 (4.20), 234 (4.20), 204 (4.67). HRMS-ESI: C₁₉H₁₇BrO₂ *m/z* berechnet [M+Na]^{*}: 379.0304, gefunden: 379.0308.

Domino-Vorläufer 56f



Alkin **140-D** (283 mg, 791 μmol, 1.00 Äq.), LDA (1 M in THF, 0.95 mL, 950 μmol, 1.20 Äq.) und Aceton (87 μL, 1.19 mmol, 1.50 Äq.) in THF (8.0 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 277 mg, 84%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 40:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.54 (s, 6 H), 1.96 (s, 1 H), 4.17 (dd, *J* = 10.0, 4.4 Hz, 1 H), 4.24 (dd, *J* = 10.0, 7.3 Hz, 1 H), 4.32 (ddd, *J* = 12.7, 6.5, 1.4 Hz, 1 H), 4.49 (ddd, *J* = 12.7, 5.7, 1.5 Hz, 1 H), 4.65 (dd, *J* = 7.3, 4.4 Hz, 1 H), 6.33 (ddd, *J* = 15.9, 6.5, 5.7 Hz, 1 H), 6.67 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 6.73 (ddd, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 1 H), 6.86 (dd, *J* = 8.3, 1.3 Hz, 1 H), 7.21–7.26 (m, 1 H), 7.27–7.33 (m, 3 H), 7.38–7.41 (m, 2 H), 7.77 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 31.4, 31.4, 65.2, 67.5, 70.1, 71.7, 77.9, 86.8, 91.9, 112.9, 123.0, 125.4, 126.5, 127.7, 128.5, 129.4, 133.1, 136.6, 139.5, 157.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3382, 2980, 1581, 1472, 1277, 1164. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 283 nm (3.51), 252 (4.24), 234 (4.20), 204 (4.68). **HRMS-ESI**: C₂₂H₂₃BrO₃ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 437.0723, gefunden: 437.0729.

Darstellung von Domino-Vorläufer 56g



(2-Bromophenyl)(2,2-diethoxyethyl)sulfan (141-B)



Zu einer Lösung aus 2-Bromthiophen (**141-A**) (2.00 g, 10.6 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (4.39 g, 31.7 mmol, 3.00 Äq.) in DMF (50 mL) wurde Acetal **142** (2.40 g, 12.2 mmol, 1.20 Äq.) gegeben und für 4 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum

entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 3.12 g, 97%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 40:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.21 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 3.15 (d, *J* = 5.6 Hz, 2 H), 3.53–3.60 (m, 2 H), 3.70 (dq, *J* = 9.3, 7.0 Hz, 2 H), 4.71 (t, *J* = 5.6 Hz, 1 H), 7.03 (dt, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1 H), 7.23–7.29 (m, 1 H), 7.37 (dd, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 1 H), 7.54 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 15.2, 36.8, 62.3, 101.5, 123.8, 126.8, 127.7, 128.8, 132.9, 137.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2975, 2880, 1448, 1108, 1054, 1016. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 254 nm (3.87), 212 (4.25). **HRMS-EI**: C₁₂H₁₇BrO₂S *m/z* berechnet für [M]⁺: 304.01271, gefunden: 304.0111.

(E)-(2-Bromphenyl)(2-(zimtamyloxy)but-3-in-1-yl)sulfan (141-C)



Eine Lösung aus Acetal 141-B (915 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in einem Gemisch aus THF (10 mL) und HCl (10%, 10 mL) bei 45 °C für 8 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ges. NaHCO₃-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rohaldehyd (680 mg) wurde ohne weitere Aufreinigung weiter verwendet. Zu einer Lösung aus TMS-Acetylen (294 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (15 mL) wurde LDA (1 м in THF, 3.30 mL, 3.30 mmol, 1.10 Äq.) bei -78 °C zugegeben und für 30 min gerührt. Danach wurde der Rohaldehyd (680 mg) in THF (5.0 mL) bei -78 °C zugetropft und für weitere 2 h bei -78 °C gerührt. Danach wurden TBAI (553 mg, 1.50 mmol, 0.50 Äq.) und Bromid 130a (650 mg, 3.30 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben und die Reaktion wurde für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. MeOH (5.0 mL) wurde zugegeben und die Lösung wurde im Vakuum eingeengt. MeOH (10 mL) und K₂CO₃ (2.07 g, 15.0 mmol, 5.00 Äq.) wurden zugegeben und das Gemisch wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben und mit DCM extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Ausbeute: 462 mg, 41%. Säule: Pentan:EtOAc = 150:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.54 (d, J = 2.1 Hz, 1 H), 3.22–3.37 (m, 2 H), 4.18 (ddd, J = 12.5, 6.8, 1.4 Hz, 1 H), 4.33 (ddd, J = 7.2, 5.8, 2.1 Hz, 1 H), 4.44 (ddd, J = 12.5, 5.5, 1.4 Hz, 1 H), 6.25 (ddd, J = 15.9, 6.8, 5.5 Hz, 1 H), 6.61 (d, J = 15.9 Hz, 1 H), 7.02 (ddd, J = 8.0, 7.4, 1.6 Hz, 1 H), 7.18–7.27 (m, 2 H), 7.28–7.33 (m, 2 H), 7.34–7.39 (m, 3 H), 7.52–7.55 (m, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 38.7, 67.4, 69.7, 75.0, 81.2, 124.6, 124.9, 126.5, 127.3, 127.7, 127.8, 128.5, 129.7, 133.1, 133.4, 136.5, 137.0 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3287, 2856, 1448, 1075, 1019. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 291 nm (3.34), 252 (4.41), 204 (4.62). **HRMS-ESI**: C₁₉H₁₇BrOS *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 395.0076, gefunden: 395.0081.

Domino-Vorläufer 56g



Alkin **141-C** (441 mg, 1.18 mmol, 1.00 Äq.), LDA (1 M in THF, 1.42 mL, 1.42 mmol, 1.20 Äq.) und Aceton (130 μL, 1.77 mmol, 1.50 Äq.) in THF (12 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 440 mg, 87%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 15:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 (s, 6 H), 1.88 (s, 1 H), 3.24 (dd, *J* = 13.5, 5.9 Hz, 1 H), 3.31 (dd, *J* = 13.5, 7.1 Hz, 1 H), 4.16 (ddd, *J* = 12.6, 6.7, 1.3 Hz, 1 H), 4.34–4.44 (m, 2 H), 6.26 (ddd, *J* = 15.9, 6.7, 5.6 Hz, 1 H), 6.61 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H), 7.02 (ddd, *J* = 8.0, 7.4, 1.6 Hz, 1 H), 7.19–7.25 (m, 2 H), 7.28–7.34 (m, 2 H), 7.35–7.41 (m, 3 H), 7.54 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 31.3, 31.3, 38.7, 65.2, 67.8, 69.7, 79.4, 91.8, 124.6, 125.2, 126.5, 127.2, 127.7, 127.8, 128.5, 129.6, 133.1, 133.2, 136.5, 137.3 ppm. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3363, 2980, 1448, 1330, 1229. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 291 nm (3.87), 283 (3.90), 253 (4.41), 202 (4.28). **HRMS-ESI**: C₂₂H₂₃BrO₂S *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 453.0494, gefunden: 453.0502.

Domino-Vorläufer basierend auf 4-Penten-1-al (143)

Darstellung von 56m, 56p, 56r, 56s, 56t und 56v





Zu 3,3-Dimethylbut-1-in (575 mg, 7.00 mmol, 1.20 Äq.) in THF (25 mL) wurde *n*-BuLi (2.5 m in Hexan, 2.82 mL, 7.00 mmol, 1.20 Äq.) bei -78 °C gegeben und für 30 min gerührt. 4-Penten-1-al (**143**) (3.0 M in THF, 500 mg, 5.87 mmol, 1.00 Äq.) wurde bei -78 °C zugetropft und die Lösung für weitere 3 h bei -78 °C gerührt. MeOH (4.0 mL) und Kieselgel wurden hinzugefügt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 814 mg, 84%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (s, 9 H), 1.71 (s, 1 H), 1.71–1.82 (m, 2 H), 2.19–2.25 (m, 2 H), 4.38 (t, *J* = 5.8 Hz, 1 H), 4.97–5.00 (m, 1 H), 5.05–5.09 (m, 1 H), 5.85 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 27.3, 29.5, 31.0, 37.2, 62.2, 79.3, 94.2, 115.1, 138.0 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3344, 2970, 2238, 1263, 1049. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 223 nm (2.51). **HRMS-EI**: C₁₁H₁₈O *m/z* berechnet [M-H]⁺: 165.1274, gefunden:165.1255.

Domino-Vorläufer 56m



Alkohol **144** (100 mg, 600 μmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 31.0 mg, 783 μmol, 1.30 Äq.) und 1-Brom-2-(iodmethyl)benzol (**145**) (7.0 M in DMF, 232 mg, 783 μmol, 1.30 Äq.) in DMF (6.0 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 200 mg, 99%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 250:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (s, 9 H), 1.74–1.94 (m, 2 H), 2.22–2.29 (m, 2 H), 4.17 (t, *J* = 6.5 Hz, 1 H), 4.47 (d, *J* = 12.7 Hz, 1 H), 4.75 (d, *J* = 12.7 Hz, 1 H), 4.96 (ddt, *J* = 10.2, 2.1, 1.2 Hz, 1 H), 5.04 (ddd, *J* = 17.0, 3.6, 1.6 Hz, 1 H), 5.83 (ddt, *J* = 17.0, 10.2, 6.6 Hz, 1 H), 6.97 (ddd, *J* = 7.9, 7.4, 1.8 Hz, 1 H), 7.33 (dt, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1 H), 7.45 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1 H), 7.81 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 27.4, 29.7, 31.1, 35.2, 69.0, 74.1, 95.6, 98.0, 114.9, 128.1, 129.0, 129.1, 138.0, 139.1, 140.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2968, 2865, 1641, 1437, 1084. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 252 nm (3.05), 227 (3.95), 198 (4.39). Zersetzung sowohl bei EI als auch ESI.

Domino-Vorläufer 56p



Alkohol **144** (100 mg, 600 μmol, 1.00 Äq.), 2-lodbenzoesäure (**146**) (179 mg, 722 μmol, 1.20 Äq.), DMAP (7.30 mg, 60.0 μmol, 10 mol%) und DCC (149 mg, 722 μmol, 1.20 Äq.) in DCM (6.0 mL) wurden gemäß *AVV-13* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 217 mg, 91%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (s, 9 H), 1.89–2.05 (m, 2 H), 2.25–2.33 (m, 2 H), 5.01 (dd, *J* = 10.3, 1.4 Hz, 1 H), 5.08 (dq, *J* = 17.0, 1.5 Hz, 1 H), 5.64 (t, *J* = 6.5 Hz, 1 H), 5.85 (dd, *J* = 17.0, 10.3 Hz, 1 H), 7.11–7.19 (m, 1 H), 7.37–7.44 (m, 1 H), 7.79 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1 H), 7.98 (dd, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 27.4, 29.4, 30.8, 34.3, 65.5, 75.4, 76.7, 77.0, 77.3, 94.0, 95.3, 115.5, 127.9, 130.9, 132.5, 135.4, 137.2, 141.2, 165.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2969, 1729, 1641, 1460, 1243. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 285 nm (3.17), 204 (4.32). **HRMS-ESI**: C₁₈H₂₁IO₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 419.0478, gefunden: 419.0480.
Domino-Vorläufer 56s



Alkohol **144** (166 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 48 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) und 2,3-Dibromprop-1-en (**147**) (280 mg, 1.40 mmol, 1.40 Äq.) in DMF (10 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 221 mg, 76%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (s, 9 H), 1.68–1.91 (m, 2 H), 2.18–2.29 (m, 2 H), 4.08–4.32 (m, 3 H), 4.92–5.13 (m, 2 H), 5.58–5.67 (m, 1 H), 5.73–6.01 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 27.4, 29.5, 31.0, 35.1, 68.5, 72.2, 74.0, 95.7, 115.0, 117.9, 129.5, 137.9 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2969, 1640, 1454, 1454, 1264, 1075. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 0. **HRMS-ESI**: C₁₄H₂₁BrO *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 307.0668, gefunden: 307.0668.

Domino-Vorläufer 56t



Alkohol **144** (85.0 mg, 521 μmol, 1.00 Äq.), Carbonsäure **148**²³⁷ (95.0 mg, 573 μmol, 1.10 Äq.), DMAP (6.40 mg, 52.1 μmol, 10 mol%) und DCC (129 mg, 625 μmol, 1.20 Äq.) in DCM (5.0 mL) wurden gemäß *AVV-13* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 118 mg, 72%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.21 (s, 9 H), 1.82–1.95 (m, 2 H), 1.96 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H), 2.19–2.25 (m, 2 H), 4.97–5.10 (m, 2 H), 5.47 (t, *J* = 6.5 Hz, 1 Hz), 5.82 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.5 Hz, 1 H), 7.40 (q, *J* = 6.8 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 27.4, 29.3, 30.8, 34.3, 34.9, 66.0, 75.3, 95.2, 115.4, 117.7, 137.1, 141.7, 161.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2970, 2930, 2119, 1727, 1239. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 232 nm (3.79). **HRMS-ESI**: C₁₅H₂₁BrO₂ *m/z* berechnet [2M+Na]⁺: 647.1342, gefunden: 647.1345.

Domino-Vorläufer 56r



Alkohol **149**²³⁸ (91.0 mg, 500 μmol, 1.00 Äq.), 2-lodbenzoesäure (**146**) (149 mg, 600 μmol, 1.20 Äq.), DMAP (6.10 mg, 50.0 μmol, 10 mol%) und DCC (123 mg, 600 μmol, 1.20 Äq.) in DCM (5.0 mL) wurden gemäß *AVV-13* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 194 mg, 98%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.18 (s, 9 H), 1.92–2.10 (m, 2 H), 2.30 (qt, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 2 H), 4.99–5.05 (m, 1 H), 5.09 (dq, *J* = 17.1, 1.6 Hz, 1 H), 5.65 (t, *J* = 6.6 Hz, 1 H), 5.58 (dd, *J* = 17.1, 10.3 Hz, 1 H), 7.16 (ddd, *J* = 7.8, 7.4, 1.7 Hz, 1 H), 7.39–7.43 (m, 1 H), 7.81 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1 H), 7.99 (dd, *J* = 8.0, 0.9 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = -0.2, 29.3, 33.9, 65.3, 91.4, 94.1, 101.9, 115.7, 127.9, 131.1, 132.7, 134.9, 136.9, 141.3, 165.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2958, 1731, 1583, 1245, 1093. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 286 nm (3.15), 206 (4.29). **HRMS-ESI**: C₁₇H₂₁IO₂Si *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 435.0248, gefunden: 435.0251.

1-Phenylhept-6-en-1-in-3-ol (150)



4-Penten-1-al (**143**) (128 mg, 130 μL, 1.20 mmol, 1.00 Äq.), *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.48 mL, 1.20 mmol, 1.20 Äq.), Phenylacetylen (**91**) (84.1 mg, 100 μL, 1.00 mmol, 1.20 Äq.) in THF (10 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 161 mg, 86%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 25:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.86–1.96 (m, 2 H), 1.98 (d, *J* = 5.6 Hz, 1 H), 2.25–2.37 (m, 2 H), 4.63 (q, *J* = 6.6 Hz, 1 H), 5.02 (ddt, *J* = 10.2, 1.9, 1.4 Hz, 1 H), 5.10 (dq, *J* = 17.0, 1.4 Hz, 1 H), 5.87 (ddt, *J* = 17.0, 10.2, 6.6 Hz, 1 H), 7.28–7.34 (m, 3 H), 7.41–7.46 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 29.5, 36.9, 62.4, 85.1, 89.8, 115.3, 122.5, 128.3, 128.4, 131.6, 137.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3325, 2927, 1641, 1490, 1415, 1014. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 278 nm (2.57), 271 (2.73), 250 (4.21), 240 (4.28), 202 (4.44). **HRMS-ESI**: C₁₃H₁₄O *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 209.0937, gefunden: 209.0937.

Domino-Vorläufer 56v



Alkohol **150** (93 mg, 500 µmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 26.0 mg, 650 µmol, 1.30 Äq.) und 1-Brom-2-(iodmethyl)benzol (**145**) (7.0 M in DMF, 162 mg, 650 µmol, 1.30 Äq.) in DMF (5.0 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 161 mg, 91%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 150:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.90–2.07 (m, 2 H), 2.31–2.36 (m, 2 H), 4.41 (t, *J* = 6.5 Hz, 1 H), 4.66 (d, *J* = 12.7 Hz, 1 H), 4.91 (d, *J* = 12.7 Hz, 1 H), 4.99 (dt, *J* = 10.2, 1.6 Hz, 1 H), 5.07 (dt, *J* = 17.1, 1.7 Hz, 1 H), 5.81–5.92 (m, 1 H), 7.14–7.17 (m, 1 H), 7.32 (dd, *J* = 4.1, 1.5 Hz, 4 H), 7.43–7.48 (m, 2 H), 7.52–7.57 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 29.6, 35.0, 69.3, 70.2, 86.3, 87.8, 115.2, 122.7, 123.0, 127.3, 128.3, 128.3, 129.0, 129.5, 131.7, 132.5, 137.5, 137.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2968, 2866, 1471, 1440, 1264, 1096.

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 265 nm (2.85), 208 (4.03). **HRMS-ESI**: C₂₀H₁₉BrO *m*/*z* berechnet [M+Na]⁺: 377.0511, gefunden: 377.0514.

Domino-Vorläufer basierend auf Hex-5-en-2-on (151) Darstellung von 56n und 56q

5,8,8-Trimethylnon-1-en-6-in-5-ol (152)



3,3-Dimethylbut-1-in (493 mg, 0.73 mL, 5.00 mmol, 1.20 Äq.), *n*-BuLi (2.5 m in Hexan, 2.40 mL, 6.00 mmol, 1.20 Äq.), Hex-5-en-2-on **151** (490 mg, 500 mmol, 1.00 Äq.) in THF (24 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 401 mg, 90%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 20:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.21 (s, 9 H), 1.63–1.80 (m, 2 H), 1.92 (s, 1 H), 2.19–2.37 (m, 2 H), 4.95–5.00 (m, 1 H), 5.07 (dq, *J* = 17.1, 1.8 Hz, 1 H), 5.89 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 27.2, 29.4, 30.3, 31.1, 43.0, 68.1, 82.0, 92.5, 114.6, 138.7 ppm. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3367, 2971, 2867, 1642, 1363, 1269. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 0. **HRMS-ESI**: C₁₂H₂₀O *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 203.1406, gefunden: 203.1407.

Domino-Vorläufer 56n



Alkohol **152** (180 mg, 1.00 μmol, 1.00 Äq.), NaH (60% Dispersion auf Mineralöl, 52.0 mg, 1.30 mmol, 1.30 Äq.) und 1-Brom-2-(iodmethyl)benzol (**145**) (7.0 M in DMF, 324 mg, 1.30 mmol, 1.30 Äq.) in DMF (10 mL) wurden gemäß *AVV-12* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 317 mg, 91%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (s, 9 H), 1.48 (s, 3 H), 1.78 (ddd, *J* = 13.3, 11.7, 5.1 Hz, 1 H), 1.87 (ddd, *J* = 13.2, 11.5, 5.2 Hz, 1 H), 2.22–2.37 (m, 2 H), 4.64 (d, *J* = 13.0 Hz, 1 H), 4.70 (d, *J* = 13.2 Hz, 1 H), 4.96 (ddt, *J* = 10.2, 2.2, 1.2 Hz, 1 H), 5.05 (ddd, *J* = 17.0, 3.4, 1.6 Hz, 1 H), 5.89 (ddt, *J* = 17.0, 10.2, 6.6 Hz, 1 H), 7.11 (ddd, *J* = 8.0, 1.7, 0.8 Hz, 1 H), 7.30 (dt, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1 H), 7.49–7.55 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 26.8, 27.4, 29.0, 31.0, 41.3, 65.4, 73.7, 79.1, 95.1, 114.2, 122.2, 127.2, 128.3, 129.1, 132.2, 138.8, 139.0 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2971, 1641, 1441, 1364, 1080. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 263 nm (2.46), 210 (4.04). **HRMS-ESI**: C₁₉H₂₅BrO *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 371.0981, gefunden: 371.0985.

Domino-Vorläufer 56q



Alkohol **152** (180 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), 2-lodbenzoesäure (**146**) (298 mg, 1.20 μmol, 1.20 Äq.), DMAP (12.2 mg, 100 μmol, 10 mol%) und DCC (247 mg, 1.20 μmol, 1.20 Äq.) in DCM (6.0 mL) wurden gemäß *AVV-13* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 275 mg, 67%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (s, 9 H), 1.80 (s, 3 H), 1.97 (ddd, *J* = 13.4, 11.2, 5.4 Hz, 1 H), 2.15–2.22 (m, 1 H), 2.27–2.40 (m, 2 H), 4.98 (ddt, *J* = 10.2, 1.9, 1.3 Hz, 1 H), 5.07 (dq, *J* = 17.0, 1.6 Hz, 1 H), 5.88 (ddt, *J* = 17.0, 10.2, 6.5 Hz, 1 H), 7.12 (ddd, *J* = 8.0, 7.4, 1.7 Hz, 1 H), 7.36–7.41 (m, 1 H), 7.68 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1 H), 7.95 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 26.9, 27.4, 29.0, 30.9, 41.0, 77.5, 78.2, 93.5, 94.9, 114.7, 127.8, 130.4, 132.0, 136.9, 138.1, 140.9, 165.0 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2969, 1734, 1460, 1288, 1249, 1095. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 284 nm (3.09), 205 (4.29). **HRMS-ESI**: C₁₉H₂₃IO₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 433.0635, gefunden: 433.0673.

Darstellung von Domino-Vorläufer 560



1-(2-Bromphenyl)-1-((tert-butyldimethylsilyl)oxy)hept-6-en-3-on (155)



Zu einer Lösung Hex-5-en-2-on (**153**) (294 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) wurde LDA (1 M in THF, 3.30 mL, 3.30 mmol, 1.10 Äq.) bei -78 °C zugetropft und für 30 min gerührt. Danach wurde 2-Brombenzaldehyd (**154**) (638 mg, 3.45 mmol, 1.20 Äq.) in THF (4.0 mL) bei -78 °C zugetropft und für weitere 2 h bei -78 °C gerührt. Im Anschluss wurde TBSCI (675 mg, 4.50 mmol, 1.50 Äq.) zugegeben und die Reaktion für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 842 mg, 71%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = -0.16 (s, 3 H), 0.04 (s, 3 H), 0.85 (s, 9 H), 2.31–2.38 (m, 2 H), 2.54–2.61 (m, 3 H), 2.74 (dd, *J* = 15.1, 9.5 Hz, 1 H), 4.96–5.00 (m, 1 H), 5.03 (dq, *J* = 17.1, 1.6 Hz, 1 H), 5.55 (dd, *J* = 9.5, 2.5 Hz, 1 H), 5.82 (ddt, *J* = 16.8, 10.2, 6.5 Hz, 1 H), 7.11 (dt,

J = 7.7, 1.7 Hz, 1 H), 7.32 (dt, J = 7.3, 0.8 Hz, 1 H), 7.48 (dd, J = 8.0, 1.0 Hz, 1 H), 7.57 (dd, J = 7.8, 1.7 Hz, 1 H)ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = -5.5, -5.1, 17.8, 25.5, 27.3, 43.2, 51.3, 70.4, 115.0, 120.6, 127.3, 127.8, 128.5, 132.2, 136.9, 143.2, 207.1 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2954, 2857, 1718, 1467, 1254, 1122. UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 0. HRMS-ESI: C₁₉H₂₉BrO₂Si *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 419.1012, gefunden: 419.1017.

Domino-Vorläufer 560



3,3-Dimethylbut-1-in (90.0 mg, 130 μL, 1.10 mmol, 1.30 Äq.), LDA (1 m in THF, 1.40 mL, 1.40 mmol, 1.40 Äq.), Keton **155** (1 m in THF, 335 mg, 844 μmol, 1.10 Äq.) in THF (6.0 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 222 mg, 55%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 20:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = -0.28 (s, 3 H), 0.21 (s, 3 H), 0.92 (s, 9 H), 1.29 (s, 9 H), 1.56–1.87 (m, 4 H), 2.25–2.38 (m, 2 H), 4.88–4.96 (m, 2 H), 5.01 (dq, *J* = 3.6, 1.6 Hz, 1 H), 5.77–5.93 (m, 2 H), 7.12 (ddd, *J* = 8.0, 7.3, 1.8 Hz, 1 H), 7.33 (ddd, *J* = 7.8, 7.3, 1.0 Hz, 1 H), 7.49 (dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1 H), 7.54 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = -4.7, -4.3, 17.8, 25.8, 27.4, 28.6, 31.2, 43.0, 48.8, 70.7, 74.0, 80.3, 93.6, 114.2, 120.8, 127.6, 128.6, 129.0, 132.4, 138.8, 143.6 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3501, 2955, 2930, 1469, 1257, 1081. UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 259 nm (2.73). **HRMS-ESI**: C₂₅H₃₉BrO₂Si *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 501.1795, gefunden: 501.1796.

6.3.3.2. Domino-Produkte



Domino-Produkt 57a



Enin **56a** (41.3 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), Wasser (2 μL, 111 μmol, 1.10 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-4* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 27.7 mg, 83%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 35:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.61 (s, 3 H), 1.70 (s, 3 H), 1.76 (dddd, *J* = 13.7, 11.5, 6.8, 4.7 Hz, 1 H), 1.99–2.08 (m, 2 H), 2.64 (dt, *J* = 14.5, 4.2 Hz, 1 H), 2.80 (ddd, *J* = 16.2, 11.8, 4.9 Hz, 1 H), 4.05 (dd, *J* = 6.7, 2.9 Hz, 1 H), 4.56 (dd, *J* = 13.4, 1.6 Hz, 1 H), 4.63 (dd, *J* = 13.4, 2.1 Hz, 1 H), 6.92 (s, 1 H), 7.15–7.17 (m, 1 H), 7.19–7.29 (m, 5 H), 7.37 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.42 (dd, *J* = 7.3, 1.5 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 27.5, 30.1, 32.2, 32.9, 65.6, 73.9, 74.5, 125.3, 125.4, 127.0, 127.1, 128.1, 128.2, 129.2, 129.5, 135.9, 136.0, 136.6, 139.4, 139.9, 140.9 ppm. **Smp.**: 65 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3440, 2932, 1447, 1356, 1134, 1095. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (Ig ε) = 298 nm (4.33). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₄O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 355.1669, gefunden: 355.1670.

Domino-Produkt 57b



Enin **56b** (42.7 mg, 100 µmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 µL, 500 µmol, 5.00 Äq.), Wasser (2 µL, 111 µmol, 1.10 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 µmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 µmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-4* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 29.5 mg, 83%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 35:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.60 (s, 3 H), 1.71 (s, 3 H), 1.75 (dddd, *J* = 13.7, 11.4, 6.7, 4.7 Hz, 1 H), 2.03 (ddt, *J* = 13.7, 5.0, 3.8 Hz, 1 H), 2.09 (s, 1 H), 2.34 (s, 3 H), 2.59 (dt, *J* = 14.5, 4.3 Hz, 1 H), 2.77 (ddd, *J* = 15.9, 11.5, 5.0 Hz, 1 H), 4.03 (dd, *J* = 6.7, 3.1 Hz, 1 H), 4.55 (dd, *J* = 13.5, 1.7 Hz, 1 H), 4.62 (dd, *J* = 13.5, 2.1 Hz, 1 H), 6.90 (s, 1 H), 6.98 (s, 1 H), 7.01–7.04 (m, 1 H), 7.21 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 7.24–7.28 (m, 1 H), 7.31 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.34–7.38 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 21.2, 27.4, 30.1, 32.2, 32.9, 65.6, 74.0, 74.5, 125.1, 126.2, 126.9, 127.9, 128.2, 129.2, 129.4, 132.8, 136.1, 136.6,

138.1, 139.3, 139.3, 140.7 ppm. **Smp.**: 67 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3448, 2927, 2852, 1599, 1109. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 301 nm (4.18). **HRMS-ESI**: C₂₄H₂₆O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 369.1825, gefunden: 369.1823.

Domino-Produkt 57c



Enin **56c** (43.1 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), Wasser (2 μL, 111 μmol, 1.10 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-4* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 28.2 mg, 81%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 35:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.60 (s, 3 H), 1.68–1.77 (m, 4 H), 1.81 (s, 1 H), 2.01–2.09 (m, 1 H), 2.62 (dt, *J* = 14.6, 4.1 Hz, 1 H), 2.78 (ddd, *J* = 16.0, 11.8, 4.9 Hz, 1 H), 4.01 (dd, *J* = 6.6, 2.9 Hz, 1 H), 4.56 (dd, *J* = 13.5, 1.7 Hz, 1 H), 4.60 (dd, *J* = 13.5, 2.1 Hz, 1 H), 6.84–6.94 (m, 3 H), 7.21 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.25–7.29 (m, 1 H), 7.36–7.43 (m, 3 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 27.6, 29.9, 32.5, 32.5, 65.5, 73.6, 74.5, 112.2 (d, *J* = 21.5 Hz), 113.7 (d, *J* = 21.3 Hz), 125.5, 127.0, 128.2, 129.2, 131.5 (d, *J* = 3.2 Hz), 131.8 (d, *J* = 8.2 Hz), 135.9, 136.4, 138.4, 139.9, 143.1 (d, *J* = 7.8 Hz), 162.4 (d, *J* = 248.3 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -114.3 ppm. **Smp.**: 77 °C. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3456, 2924, 2867, 1737, 1483, 1366, 1043. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 295 nm (4.07). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₃FO₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 373.1574, gefunden: 373.1579.

Domino-Produkt 57d



Enin **56d** (43.7 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), Wasser (2 μL, 111 μmol, 1.10 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-4* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 27.5 mg, 79%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 35:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H**-**NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.60 (s, 3 H), 1.68 (s, 3 H), 1.78 (dddd, *J* = 13.7, 11.6, 6.8, 4.8 Hz, 1 H), 1.98 (s, 1 H), 2.02–2.07 (m, 1 H), 2.65 (dt, *J* = 14.6, 4.2 Hz, 1 H), 2.80 (ddd, *J* = 16.3, 11.7, 5.1 Hz, 1 H), 4.06 (dd, *J* = 6.8, 3.0 Hz, 1 H), 4.50 (dd, *J* = 13.4, 1.7 Hz, 1 H), 4.59 (dd, *J* = 13.4, 2.0 Hz, 1 H), 6.89 (s, 1 H), 7.04–7.08 (m, 2 H), 7.15–7.26 (m, 5 H), 7.40 (dd, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C**-**NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 27.5, 30.1, 32.1, 32.9, 65.5, 74.1, 74.5, 115.19 (d, *J* = 21.4 Hz), 124.3, 125.4, 127.1, 128.2, 129.5, 130.75 (d, *J* = 7.9 Hz), 132.64 (d, *J* = 3.4 Hz), 135.9, 135.9, 139.5, 139.6, 140.9, 161.69 (d, *J* = 247.2 Hz) ppm. ¹³**F**-**NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -115.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3449, 2964, 2838, 1597, 1502, 1226. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (Ig ϵ) = 297 nm (4.35). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₃FO₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 373.1574, gefunden: 373.1576.

Domino-Produkt 57e



Enin **56e** (44.0 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), Wasser (2 μL, 111 μmol, 1.10 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-4* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 27.1 mg, 76%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 30:1→15:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.50–1.63 (m, 4 H), 1.67–1.79 (m, 4 H), 1.95–2.05 (m, 2 H), 2.05–2.12 (m, 1 H), 2.24–2.30 (m, 1 H), 2.64 (dt, *J* = 14.4, 4.0 Hz, 1 H), 2.74 (dt, *J* = 13.4, 12.3, 4.4 Hz, 1 H), 4.01 (dd, *J* = 6.6, 2.2 Hz, 1 H), 4.62 (dd, *J* = 14.1, 1.8 Hz, 1 H), 4.71 (dd, *J* = 14.1, 2.3 Hz, 1 H), 6.97 (s, 1 H), 7.14–7.27 (m, 5 H), 7.37 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.61 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 23.4, 24.5, 27.5, 30.3, 42.0, 43.9, 65.9, 73.4, 84.6, 124.3, 125.3, 126.7, 126.7, 128.2, 182.2, 129.1, 130.7, 135.7, 136.7, 136.9, 137.4, 140.9, 141.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3462, 2948, 2849, 1450, 1186. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (Ig ε) = 303 nm (4.32). **HRMS-ESI**: C₂₅H₂₆O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 381.1825, gefunden: 381.1827.

Domino-Produkt 57f



Enin **56f** (41.5 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), Wasser (2 μL, 111 μmol, 1.10 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-4* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 25.5 mg, 75%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 25:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.73 (s, 3 H), 1.82 (s, 3 H), 1.87 (s, 1 H), 4.04 (dd, *J* = 10.8, 7.8 Hz, 1 H), 4.28 (dd, *J* = 10.8, 5.1 Hz, 1 H), 4.35 (dd, *J* = 7.8, 5.1 Hz, 1 H), 4.48 (dd, *J* = 13.4, 1.8 Hz, 1 H), 4.72 (dd, *J* = 13.4, 1.5 Hz, 1 H), 6.85 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 1 H), 6.91–6.94 (m, 1 H), 7.00 (s, 1 H), 7.17–7.21 (m, 3 H), 7.25–7.29 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.35–7.39 (m, 2 H), 7.40 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 31.9, 32.8, 66.0, 69.6, 72.4, 74.4, 116.5, 120.1, 121.8, 126.7, 127.1, 128.3, 129.2, 129.9, 132.0, 133.7, 134.8, 136.6, 138.2, 155.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2959, 1707, 1250, 1021, 840. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 281 nm (3.20), 251 (3.76). **HRMS-EI**: C₂₂H₂₂O₃ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 357.1461, gefunden: 357.1463.

Domino-Produkt 57g



Enin **56g** (43.1 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), Wasser (2 μL, 111 μmol, 1.10 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-4* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 16.8 mg, 48%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 25:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H**-**NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.58 (s, 3 H), 1.59 (s, 3 H), 1.72 (s, 1 H), 2.91 (dd, *J* = 13.1, 5.2 Hz, 1 H), 3.02 (dd, *J* = 13.1, 3.5 Hz, 1 H), 4.36 (dd, *J* = 5.0, 3.8 Hz, 1 H), 4.59 (dd, *J* = 13.3, 1.3 Hz, 1 H), 4.67 (dd, *J* = 13.3, 2.0 Hz, 1 H), 7.04 (s, 1 H), 7.17 (td, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1 H), 7.20–7.23 (m, 3 H), 7.26–7.30 (m, 1 H), 7.35–7.40 (m, 4 H) ppm. ¹³**C**-**NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 29.1, 32.4, 32.6, 35.1, 65.2, 74.5, 75.9, 125.2, 126.6, 127.2, 128.2, 128.3, 129.0, 129.2, 131.1, 134.9, 136.3, 137.4, 138.2, 141.3 ppm. **Smp.**: 76 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3434, 2926, 1733, 1458, 1363, 1260, 1112. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 294 nm (4.21), 270 (4.14). **HRMS-ESI**: C₂₂H₂₂O₂S *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 373.1233, gefunden: 373.1234.

Domino-Produkt 57h



Enin **56h** (28.3 mg, 50 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (35.0 μL, 250 μmol, 5.00 Äq.), Wasser (1 μL, 55 μmol, 1.10 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (1.9 mg, 5.0 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (2.9 mg, 10 μmol, 20 mol%) in DMF (2.0 mL) wurden gemäß *AVV-4* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 11.5 mg, 47%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 35:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.39 (s, 3 H), 1.40 (s, 3 H), 1.90 (s, 1 H), 1.92–2.02 (m, 1 H), 2.28 (dd, *J* = 12.8, 8.7 Hz, 1 H), 2.44 (s, 3 H), 2.78–2.90 (m, 2 H), 3.83 (dd, *J* = 14.9, 1.0 Hz, 1 H), 4.26 (t, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 4.97 (d, *J* = 14.9 Hz, 1 H), 6.55 (s, 1 H), 7.09 (dd, *J* = 7.3, 1.3 Hz, 1 H), 7.14–7.20 (m, 5 H), 7.20–7.26 (m, 2H), 7.32 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.34–7.36 (m, 2 H), 7.40 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 21.5, 26.9, 27.6, 32.2, 33.7, 41.0, 56.1, 74.1, 125.8, 126.2, 127.4, 127.6, 128.0, 128.0, 128.2, 128.5, 128.9, 129.1, 130.3, 134.0, 136.2, 136.7, 137.2, 138.3, 141.1, 143.1 ppm. **Smp.**: 127 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3523, 2933, 1598, 1454, 1339, 1154. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 291 nm (4.34). **HRMS-ESI**: C₃₀H₃₁NO₃S *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 508.1917, gefunden: 508.1917.

Domino-Produkt 57i



Enin **56i** (33.7 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), Wasser (2 μL, 111 μmol, 1.10 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-4* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 12.8 mg, 50%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 30:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.58 (s, 3 H), 1.59 (s, 3 H), 1.85 (s, 1 H), 1.97 (ddt, *J* = 13.5, 6.8, 4.8 Hz, 1 H), 2.04 (dddd, *J* = 13.5, 9.5, 7.5, 6.0 Hz, 1 H), 2.70 (dt, *J* = 15.1, 5.3 Hz, 1 H), 2.80–2.88 (m, 1 H), 4.21 (dd, *J* = 7.3, 5.3 Hz, 1 H), 4.24 (dt, *J* = 12.9, 1.5 Hz, 1 H), 4.32 (d, *J* = 12.9 Hz, 1 H), 5.08 (s, 1 H), 5.35 (s, 1 H), 7.14 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.15–7.19 (m, 1 H), 7.22 (dt, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 1 H), 7.2–7.28 (m, 1 H) pm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 27.5, 29.9, 32.1, 32.3, 70.6, 74.3, 75.8, 110.7, 125.3, 127.2, 128.3, 129.3, 136.5, 138.1, 138.5, 139.9, 139.9 ppm. **Smp.**: 65 °C (Zersetzung). **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3430, 2932, 2850, 1660, 1454, 1120. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 277 nm (4.03). **HRMS-ESI**: C₁₇H₂₀O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 279.1356, gefunden: 279.1358.

Domino-Produkt 82



Enin **56j** (41.1 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), Wasser (2 μL, 111 μmol, 1.10 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-4* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 22.2 mg, 83%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Orangener Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (s, 3 H), 1.85 (s, 3 H), 1.87–1.94 (m, 1 H), 2.07–2.12 (m, 1 H), 2.59–2.72 (m, 2 H), 4.50 (dd, *J* = 7.2, 3.0 Hz, 1 H), 4.69 (d, *J* = 13.3 Hz, 1 H), 4.90 (d, *J* = 13.3 Hz, 1 H), 7.11–7.14 (m, 1 H), 7.16–7.19 (m, 2 H), 7.31–7.35 (m, 1 H), 7.39 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.44 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 2 H), 7.47 (dd, *J* = 6.1, 2.8 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 25.2, 28.1, 31.0, 31.2, 62.8, 74.0, 86.9, 108.8, 122.9, 125.4, 126.6, 126.8, 126.9, 127.5, 128.4, 128.6, 131.0, 134.5, 141.1, 143.7, 150.9 ppm. **Smp.**: 72 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2932, 2823, 1739, 1599, 1449, 1275. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 353 nm (4.00). **HRMS-ESI**: C₂₃H₂₂O₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 353.1512, gefunden: 353.1516.

Domino-Produkt 57k



Enin **56k** (41.1 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-5* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 28.8 mg, 87%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (s, 9 H), 1.49 (dddd, *J* = 13.9, 13.3, 6.3, 3.6 Hz, 1 H), 2.09 (ddt, *J* = 13.9, 3.5, 1.3 Hz, 1 H), 2.55 (dt, *J* = 13.9, 3.3 Hz, 1 H), 2.69 (dt, *J* = 13.3, 3.5 Hz, 1 H), 3.89 (d, *J* = 6.1 Hz, 1 H), 4.45 (dd, *J* = 13.3, 2.7 Hz, 1 H), 4.66–4.71 (m, 1 H), 6.74 (s, 1 H), 7.13–7.15 (m, 1 H), 7.18 (ddt, *J* = 7.4, 1.7, 0.7 Hz, 1 H), 7.18–7.24 (m, 3 H), 7.23–7.29 (m, 1 H), 7.35–7.39 (m, 2 H), 7.42 (dd, *J* = 7.3, 1.5 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 27.6, 30.8, 32.8, 37.3, 65.3, 72.8, 123.6, 124.8, 126.2, 126.7, 127.4, 128.2, 129.1, 130.6, 136.5, 136.5, 139.1, 141.6, 141.7, 142.4 ppm. **Smp.**: 87 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2956, 2850, 1599, 1477, 1071. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 292 nm (4.25). **HRMS-EI**: C₂₄H₂₆O *m/z* berechnet [M]⁺: 330.1978, gefunden: 330.1980.

Domino-Produkt 57m



Enin **56m** (33.5 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-5* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 19.2 mg, 76%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 150:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (s, 9 H), 1.97–2.06 (m, 2 H), 2.23 (dt, *J* = 12.4, 5.9 Hz, 1 H), 2.33–2.40 (m, 1 H), 3.88 (t, *J* = 5.4 Hz, 1 H), 4.65 (d, *J* = 13.6 Hz, 1 H), 4.74 (d, *J* = 13.6 Hz, 1 H), 4.98–5.02 (m, 2 H), 7.07–7.10 (m, 1 H), 7.19–7.25 (m, 2 H), 7.37–7.40 (m, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 29.5, 30.1, 32.8, 36.8, 66.4, 73.0, 109.9, 124.4, 125.6, 127.0, 129.8, 133.4, 136.3, 138.3, 145.0, 147.0 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2958, 1697, 1478, 1201, 1078. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 256 nm (3.78). **HRMS-EI**: C₁₈H₂₂O *m/z* berechnet [M]⁺: 254.1666, gefunden: 254.1665.

Domino-Produkt 57n



Enin **56n** (34.9 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-5* zur

Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 21.6 mg, 81%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 150:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (s, 3 H), 1.08 (s, 9 H), 1.70 (ddd, *J* = 12.7, 7.1, 4.8 Hz, 1 H), 1.91–2.03 (m, 1 H), 2.26–2.33 (m, 2 H), 4.27 (d, *J* = 12.6 Hz, 1 H), 4.38 (d, *J* = 12.6 Hz, 1 H), 4.88 (q, *J* = 1.5 Hz, 1 H), 4.94–4.98 (m, 1 H), 7.04–7.09 (m, 1 H), 7.15–7.19 (m, 2 H), 7.29–7.33 (m, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 25.2, 28.3, 32.7, 33.1, 37.4, 64.5, 77.0, 110.1, 124.3, 126.5, 127.5, 131.0, 136.4, 138.3, 139.6, 144.7, 146.2 ppm. **Smp.**: 69 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955, 2842, 1620, 1455, 1030. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 265 nm (4.07). **HRMS-EI**: C₁₉H₂₄O *m/z* berechnet [M]⁺: 268.1822, gefunden: 268.1842.

Domino-Produkt 57o



Enin **560** (95.8 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (140.0 μL, 1.00 mmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (7.6 mg, 20 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (11.6 mg, 40.0 μmol, 20 mol%) in DMF (8.0 mL) wurden gemäß *AVV-5* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 71.7 mg, 90%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = -0.04 (s, 3 H), 0.13 (s, 3 H), 0.85 (s, 9 H), 1.18 (s, 9 H), 1.90–2.10 (m, 3 H), 2.20–2.32 (m, 2 H), 2.40–2.56 (m, 2 H), 4.81 (dd, *J* = 4.6, 2.6 Hz, 1 H), 5.05–5.09 (m, 2 H), 7.12–7.16 (m, 1 H), 7.19–7.29 (m, 2 H), 7.35 (dd, *J* = 5.8, 3.1 Hz, 1 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = -4.8, -4.4, 18.1, 25.8, 32.5, 32.6, 36.9, 40.6, 48.6, 69.3, 74.4, 109.9, 126.5, 126.7, 127.4, 132.0, 138.2, 138.3, 139.5, 144.6, 147.7. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3353, 2929, 2857, 1470, 1253, 1076. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 263 nm (4.00). **HRMS-ESI**: C₂₅H₃₈O₂Si *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 421.2533, gefunden: 421.2536.

Domino-Produkt 57p



Enin **56p** (39.6 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-5* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 26.5 mg, 99%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 80:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (s, 9 H), 2.09 (ddt, *J* = 14.0, 5.5, 4.2 Hz, 1 H), 2.24 (dt, *J* = 12.1, 3.5 Hz, 1 H), 2.35 (ddt, *J* = 14.0, 4.0, 3.5, 1.6 Hz, 1 H), 2.49–2.61 (m, 1 H), 4.68 (dd, *J* = 5.5, 1.6 Hz, 1 H), 5.08 (d, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 5.17 (d, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.41 (ddd, *J* = 7.6, 5.8, 2.9 Hz, 1 H), 7.49–7.52 (m, 2 H), 7.94–7.98 (m, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 31.6, 31.8, 33.1, 37.0, 79.1, 111.9, 125.6, 127.4, 128.1, 128.8, 129.2, 131.6, 142.5, 146.3, 151.1, 166.5 ppm. **Smp.**: 98 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2961, 1714, 1474, 1252, 1112. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 303 nm (3.70), 262 (4.04), 232 (4.20). **HRMS-EI**: C₁₈H₂₀O₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 268.1458, gefunden: 268.1476.

Domino-Produkt 57q



Enin **56q** (41.0 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-5* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 26.6 mg, 94%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 80:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (s, 3 H), 1.18 (s, 9 H), 1.88–2.02 (m, 1 H), 2.24 (dt, *J* = 13.0, 4.5 Hz, 1 H), 2.40–2.55 (m, 2 H), 5.05 (d, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 5.09–5.10 (m, 1 H), 7.39–7.57 (m, 3 H), 7.94 (ddd, *J* = 7.6, 1.4, 0.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 27.1, 32.0, 33.2, 37.1, 40.0, 84.2, 110.9, 126.3, 128.2, 128.6, 130.3, 131.1, 131.8, 140.1, 146.6, 149.4, 165.6 ppm. **Smp.**: 127 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2934, 1714, 1599, 1452, 1281, 1111. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 298 nm (3.64), 258 (3.97), 230 (4.22). **HRMS-EI**: C₁₉H₂₂O₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 282.1620, gefunden: 282.1623.

Domino-Produkt 57l



Enin **56I** (42.7 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (101 mg, 70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.83 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-5* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 27.2 mg, 79%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): δ = 0.09 (s, 9 H), 1.84-2.04 (m, 2 H), 2.69–2.76 (m, 2 H), 4.10 (dd, *J* = 4.6, 6.5 Hz, 1 H), 4.52 (dd, *J* = 14.8, 3.2 Hz, 1 H), 4.73 (dd, *J* = 14.8, 2.1 Hz, 1 H), 6.51 (t, 2.2 Hz, 1 H), 7.16–7.41 (m, 9 H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN): δ = 2.6, 27.8, 30.9, 66.7, 74.6, 125.6, 126.6, 127.6, 127.9, 129.4, 129.8, 130.0, 130.4, 134.7, 137.7, 138.0, 141.2, 141.3, 155.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2949, 1738, 1678, 1248, 836. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 313 nm (4.18). **HRMS-EI**: C₂₃H₂₆OSi *m/z* berechnet [M⁺] 346.1753, gefunden: 346.1747.

Entschütztes Domino-Produkt 83I



Zu einer Lösung aus Domino Product **57I** (20.0 mg, 57.7 μ mol, 1.00 Äq.) in THF (2.0 mL) wurde TBAF (36.2 mg, 115 μ mol, 2.00 Äq.) bei 0 °C hinzugegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 12.7 mg, 80%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.74–1.89 (m, 1 H), 2.26–2.35 (m, 1 H), 2.85–3.05 (m, 2 H), 4.42 (dd, *J* = 12.1, 4.6 Hz, 1 H), 4.53 (dd, *J* = 14.1, 2.1 Hz, 1 H), 4.99 (d, *J* = 14.1 Hz, 1 H), 6.47 (s, 1 H), 6.87 (d, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.10–7.27 (m, 6 H), 7.31–7.38 (m, 2 H), 7.69–7.73 (m, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 28.2, 29.9, 65.6, 74.0, 120.6, 123.5, 126.4, 126.7, 126.8, 127.8, 128.3, 128.9, 129.1, 131.9, 134.9, 136.5, 136.8, 137.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3056, 2936, 2826, 1599, 1359, 1092. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 331 nm (4.59), 238 (4.00). **HRMS-EI**: C₂₀H₁₈O *m/z* berechnet [M]⁺: 274.1358, gefunden: 274.1352 [M]⁺.

Domino-Produkt 57r



Enin **56r** (82.4 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (140.0 μL, 1.00 mmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (7.6 mg, 20 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (11.6 mg, 40.0 μmol, 20 mol%) in DMF (8.0 mL) wurden gemäß *AVV-5* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 50.8 mg, 89%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 200:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (3400 MHz, CDCl₃): δ = 0.09 (s, 9 H), 2.08–2.49 (m, 4 H), 4.76–4.80 (m, 1 H), 5.01 (s, 1 H), 5.15 (s, 1 H), 7.37 (ddd, *J* = 7.5, 1.4, 0.5 Hz, 1 H), 7.46 (dt, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1 H), 7.54 (dt, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1 H), 8.02 (ddd, *J* = 7.5, 1.5, 0.5 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 2.4, 28.8, 29.5, 76.3, 114.3, 125.4, 127.6, 129.1, 129.6, 132.3, 140.1, 140.8, 144.1, 146.6, 165.9 ppm. **Smp.**: 81 °C (Zersetzung). **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2945, 1716, 1601, 1456, 1248, 1041. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 282 nm (2.98). **HRMS-EI**: C₁₇H₂₀O₂Si *m/z* berechnet [M]⁺: 284.1227, gefunden: 284.1206.

Entschütztes Domino-Produkt 83r



Zu einer Lösung aus Domino Product **57**r (28.4 mg, 100 µmol, 1.00 Äq.) in THF (2.0 mL) wurde TBAF (62.6 mg, 200 µmol, 2.00 Äq.) bei 0 °C hinzugegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 14.0 mg, 66%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.96–2.11 (m, 1 H), 2.36–2.51 (m, 2 H), 2.62 (dt, *J* = 15.0, 3.8 Hz, 1 H), 5.12 (s, 1 H), 5.18 (s, 1 H), 5.23–5.32 (m, 1 H), 6.81 (s, 1 H), 7.41–7.47 (m, 1 H), 7.59–7.62 (m, 2 H), 8.14 (dt, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 27.5, 29.3, 75.5, 116.3, 122.9, 123.3, 127.9, 128.8, 129.8, 130.4, 133.9, 136.5, 141.3, 164.6 ppm. **Smp.**:

110 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2946, 1715, 1251, 1093, 1041. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 262 nm (3.46), 223 (3.74). **HRMS-EI**: C₁₄H₁₂O₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 212.0832, gefunden: 212.0842.

$\begin{array}{c} \text{Domino-Produkt 83r} \\ \hline \\ \text{I} \rightarrow \text{$

Eine Lösung aus Enin (**56r**) (41.2 mg, 100 µmol, 1.00 Äq.) in DMF (4.0 mL) wurde für 20 min mit Argon entgast. NEt₃ (70.0 µL, 500 µmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 µmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 µmol, 20 mol%) wurden hinzugefügt und für 30 min bei Raumtemperatur vorgerührt. Anschließend wurde die Reaktion für 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde TBAF (1 M in THF, 200 µL, 200 µmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben und für 2 h gerührt. Anschließend wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 15.3 mg, 72%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 150:1. **Habitus**: Weißer Feststoff.

Domino-Produkt 84s

Enin **56s** (57.0 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (140.0 μL, 1.00 mmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (7.6 mg, 20 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (11.6 mg, 40.0 μmol, 20 mol%) in DMF (8.0 mL) wurden gemäß *AVV-5* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 30.6 mg, 75%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 150:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.32–1.34 (m, 10 H), 2.09–2.30 (m, 3 H), 4.02–4.10 (m, 1 H), 4.42 (dt, *J* = 11.8, 2.0 Hz, 1 H), 4.52 (dt, *J* = 11.8, 2.1 Hz, 1 H), 4.77–4.79 (m, 1 H), 4.93–4.96 (m, 1 H), 5.24–5.32 (m, 1 H), 5.39 (t, *J* = 2.1 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 27.8, 30.0, 30.9, 34.7, 73.5, 80.8, 110.4, 111.3, 136.8, 143.4, 144.5, 144.6 ppm. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3339, 2956, 2868, 1738, 1462, 1082. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 230 nm (3.53). **HRMS-EI**: C₁₄H₂₀ *m/z* berechnet [M]⁺: 204.1509, gefunden: 204.1518.

Domino-Produkt 84t



Enin **56t** (31.3 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-5* zur

Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 9.1 mg, 39%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 80:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.30 (s, 10 H), 1.30–1.39 (m, 1 H), 2.27–2.41 (m, 3 H), 2.37 (d, *J* = 7.6 Hz, 3 H), 4.45 (dd, *J* = 11.4, 4.6 Hz, 1 H), 4.81–4.86 (m, 1 H), 5.00 (dt, *J* = 2.5, 1.2 Hz, 1 H), 6.70 (q, *J* = 7.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 15.1, 27.3, 27.5, 30.1, 35.0, 77.6, 111.4, 125.3, 134.3, 143.2, 143.7, 144.4, 169.9 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2957, 1753, 1638, 1321, 1195, 1124. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 299 nm (3.68). **HRMS-EI**: C₁₅H₂₀O₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 232.1458, gefunden: 232.1469.

6.3.4. anti-Carbopalladierung zur Darstellung von Heterocyclen

6.3.4.1. Domino-Vorläufer

Darstellung von 85a bis 85d

Domino-Vorläufer 85a



Alkohol **144** (332 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), 2-Bromphenol (**156**) (450 mg, 173 mg, 2.60 mmol, 1.30 Äq.), PPh₃ (786 mg, 300 mmol, 1.50 Äq.) und DIAD (606 mg, 3.00 mmol, 1.50 Äq.) in THF (20 mL) wurden gemäß *AVV-14* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 566 mg, 88%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 300:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (s, 9 H), 1.93–2.17 (m, 2 H), 2.32–2.42 (m, 1 H), 4.71 (dd, *J* = 6.7, 6.0 Hz, 1 H), 4.96–5.02 (m, 1 H), 5.03–5.11 (m, 1 H), 5.87 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 1 H), 6.84 (ddd, *J* = 7.9, 7.2, 1.7 Hz, 1 H), 7.15–7.27 (m, 2 H), 7.52 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 27.4, 29.4, 30.8, 35.3, 69.4, 76.3, 96.4, 113.2, 115.3, 116.4, 122.4, 128.0, 133.1, 137.6, 154.5 ppm. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2968, 2235, 1701, 1453, 1263, 1116, 1043. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 251 nm (3.08), 226 (4.34). **HRMS-EI**: *m/z* berechnet [M]⁺: 320.0770, gefunden: 320.0773.

Domino-Vorläufer 85b



Alkohol **149**²³⁸ (500 mg, 2.74 mmol, 1.00 Äq.), 2-Bromphenol (**156**) (571 mg, 3.30 mmol, 1.20 Äq.), PPh₃ (864 mg, 3.30 mmol, 1.20 Äq.) und DIAD (667 mg, 3.30 mmol, 1.20 Äq.) in THF (30 mL) wurden gemäß *AVV- 14* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 833 mg, 90%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.14$ (s, 9 H), 2.03 (ddt, *J* = 13.6, 7.7, 5.8 Hz, 1 H), 2.10–2.18 (m, 1 H), 2.33–2.42 (m, 2 H), 4.71 (dd, *J* = 7.2, 5.8 Hz, 1 H), 5.00 (ddt, *J* = 10.2, 2.0, 1.2 Hz, 1 H), 5.07 (dq, *J* = 17.1, 1.6 Hz, 1 H), 5.86 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 1 H), 6.87 (ddd, *J* = 7.9, 7.4, 1.5 Hz, 1 H), 7.17 (dd, *J* = 8.3, 1.5 Hz, 1 H), 7.25 (ddd, *J* = 8.2, 7.3, 1.6 Hz, 1 H), 7.53 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.3$, 29.3, 34.9, 69.4, 92.5, 103.0, 113.1, 115.5, 116.3, 122.6, 128.1, 133.2, 137.3, 154.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2959, 1475, 1277, 1241, 1030. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 281 nm (3.22), 274 (3.27). **HRMS-ESI**: C₁₆H₂₁BrOSi *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 359.0437, gefunden: 359.0442.

Domino-Vorläufer 85c



Eine Lösung aus Alkohol **144** (100 mg, 600 μmol, 1.00 Äq.), 3-Brom-2-fluorpyridin (**157**) (137 mg, 780 μmol, 1.30 Äq.) und Cs₂CO₃ (585 mg, 1.80 mmol, 3.00 Äq.) in DMF (6.0 mL) wurde für 16 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ges. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben, mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 150 mg, 78%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 25:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (s, 9 H), 1.93–2.09 (m, 2 H), 2.32 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 4.96–5.01 (m, 1 H), 5.05 (dt, *J* = 17.0, 1.6 Hz, 1 H), 5.67 (t, *J* = 6.6 Hz, 1 H), 5.88 (ddt, *J* = 17.0, 10.2, 6.6 Hz, 1 H), 6.77 (dd, *J* = 7.6, 4.8 Hz, 1 H), 7.80 (dd, *J* = 7.6, 1.7 Hz, 1 H), 8.10 (dd, *J* = 4.8, 1.7 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 27.3, 29.4, 30.9, 34.6, 66.2, 76.6, 94.3, 107.4, 115.0, 117.8, 137.8, 141.6, 145.3, 158.9 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2969, 1581, 1428, 1307, 1251, 1028. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 279 nm (3.71), 219 (3.90). **HRMS-ESI**: C₁₆H₂₀NOBr *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 344.0620, gefunden: 344.0625.

Domino-Vorläufer 85d



Alkohol **144** (332 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), Amid (**158**)²³⁹ (652 mg, 173 mg, 2.60 mmol, 1.30 Äq.), PPh₃ (786 mg, 300 mmol, 1.50 Äq.) und DIAD (606 mg, 3.00 mmol, 1.50 Äq.) in THF (20 mL) wurden gemäß *AVV-14* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 310 mg, 33%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.99 (s, 9 H), 1.26–1.35 (m, 1 H), 2.06–2.19 (m, 3 H), 2.44 (s, 3 H), 4.97–5.06 (m, 3 H), 5.75–5.81 (m, 1 H), 6.95–6.99 (m, 1 H), 7.17–7.30 (m, 4 H), 7.66–7.69 (m, 2 H), 7.72 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 21.5, 27.2, 30.4, 31.0, 33.5, 52.5, 75.8, 95.5, 115.5, 126.9, 128.6, 129.2, 129.2, 130.1, 132.0, 133.9, 136.0, 136.6, 137.2, 143.4 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3246, 2931, 2866, 1338, 1223. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 222 nm (4.20). **HRMS-ESI**: C₂₄H₂₈BrNO₂S *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 496.0916, gefunden: 496.0918.

4,4-Dimethyl-1-(2-vinylphenyl)pent-2-in-1-ol (160)



3,3-Dimethylbut-1-in (197 mg, 0.30 mL, 2.40 mmol, 1.20 Äq.), *n*-BuLi (2.5 m in Hexan, 0.96 mL, 2.40 mmol, 1.20 Äq.), Aldehyd **159**²⁴⁰ (264 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (15 mL) wurden gemäß *AVV-10* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 392 mg, 92%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 30:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (s, 9 H), 2.04 (d, *J* = 5.8 Hz, 1 H), 5.37 (dd, *J* = 11.0, 1.4 Hz, 1 H), 5.65–5.71 (m, 2 H), 7.22 (dd, *J* = 17.4, 11.0 Hz, 1 H), 7.28–7.33 (m, 2 H), 7.48–7.53 (m, 1 H), 7.64–7.70 (m, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 27.3, 30.6, 62.3, 77.8, 96.0, 116.6, 126.2, 126.7, 127.6, 128.3, 133.9, 136.4, 137.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3369, 2968, 2235, 1478, 1262, 988. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 244 nm (4.03), 205 (4.36). Zersetzung sowohl bei EI als auch ESI.

Domino-Vorläufer 85e



Alkohol **160** (128 mg, 600 μmol, 1.00 Äq.), 2-Bromphenol (**156**) (125 mg, 720 μmol, 1.20 Äq.), PPh₃ (189 mg, 720 μmol, 1.20 Äq.) und DIAD (145 mg, 720 μmol, 1.20 Äq.) in THF (6.0 mL) wurden gemäß *AVV-14* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 155 mg, 70%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 150:1→80:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (s, 9 H), 5.34 (dd, *J* = 11.0, 1.4 Hz, 1 H), 5.66 (dd, *J* = 17.3, 1.4 Hz, 1 H), 5.99 (s, 1 H), 6.88 (ddd, *J* = 7.9, 7.2, 1.7 Hz, 1 H), 7.15 (dd, *J* = 17.4, 11.0 Hz, 1 H), 7.21–7.28 (m, 2 H), 7.33–7.36 (m, 2 H), 7.51–7.56 (m, 2 H), 7.77–7.81 (m, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 27.6, 30.6, 69.7, 75.3, 98.6, 113.7, 116.8, 116.9, 122.8, 126.4, 127.8, 128.0, 128.7, 133.3, 134.2, 134.9, 136.9, 154.0 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2928, 2239, 1474, 1442, 1273, 1232. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 243 nm (4.03). **HRMS-ESI**: C₂₁H₂₁BrO *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 391.0668, gefunden: 391.0665.

6.3.4.2. Domino-Reaktion



Domino-Produkt 86a



Enin **85a** (32.1 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (101 mg, 70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-5* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 81.3 mg, 81%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (s, 9 H), 1.41–1.49 (m, 1 H), 2.14–2.25 (m, 1 H), 2.39–2.45 (m, 1 H), 4.71 (dd, *J* = 11.3, 6.0 Hz, 1 H), 4.80 (t, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 4.99 (s, 1 H), 6.85 (dd, *J* = 8.0, 0.6 Hz, 1 H), 6.92 (td, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 1 H), 7.19–7.14 (m, 1H), 7.65 (dt, *J* = 13.6, 6.8 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 25.7, 26.5, 30.2, 34.1, 84.1, 110.2, 111.2, 120.1, 123.5, 127.6, 129.1, 136.2, 139.3, 144.0, 164.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2952, 1601, 1458, 1221, 1051. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 337 nm (4.13), 325 (4.13), 271 (4.01), 234 (4.08), 203 (4.18). **HRMS-EI**: C₁₇H₂₀O *m/z* berechnet [M]⁺: 240.1509, gefunden: 240.1513.

Domino-Produkt 86b



Enin **85b** (245 mg, 727 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (500 μL, 3.64 mmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (27.8 mg, 72.7 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (42.0 mg, 145 μmol, 20 mol%) in DMF (29 mL) wurden gemäß *AVV*-5 zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 105 mg, 57%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.32 (s, 9 H), 1.50–1.55 (m, 1 H), 2.30–2.37 (m, 1 H), 2.38–2.48 (m, 2 H), 4.80 (dd, *J* = 11.5, 5.7 Hz, 1 H), 4.86 (s, 1 H), 4.95 (s, 1 H), 6.86–6.92 (m, 2 H), 7.21 (dt, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1 H), 7.49 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 0.9, 24.9, 27.3, 84.4, 110.5, 112.0, 120.1, 124.7, 125.4, 129.9, 130.3, 145.0, 151.8, 164.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2987, 1458, 1409, 1218, 1152. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 342 nm (3.97), 336 (3.98), 277 (3.95), 229 (4.14). **HRMS-ESI**: C₁₆H₂₀OSi *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 256.1278, gefunden: 256.1279.

Domino-Produkt 86c



Enin **85c** (32.2 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (70.0 μL, 500 μmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (3.8 mg, 10 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (5.8 mg, 20 μmol, 20 mol%) in DMF (4.0 mL) wurden gemäß *AVV-5* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 16.5 mg, 68%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 30:1. **Habitus**: Brauner Feststoff. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 9 H), 1.49 (dt, *J* = 11.3, 8.1 Hz, 1 H), 2.11–2.33 (m, 2 H), 2.49 (dddd, *J* = 11.7, 8.8, 6.0, 2.7 Hz, 1 H), 4.73 (dd, *J* = 11.3, 6.0 Hz, 1 H), 4.84 (t, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 5.03–5.06 (m, 1 H), 6.88 (dd, *J* = 7.6, 5.1 Hz, 1 H), 7.85 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1 H), 8.02 (d, *J* = 4.1 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 25.7, 26.5, 29.8, 34.3, 81.9, 112.1, 116.5, 116.9, 133.8, 135.3, 142.9, 143.1, 147.1, 170.9 ppm. **Smp.**: 83 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955, 2870, 1582, 1413, 1228, 1055. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 329 nm (3.90), 274 (3.76), 261 (3.76), 214 (3.99). **HRMS-EI**: C₁₆H₁₉NO *m/z* berechnet [M]⁺: 241.1461, gefunden: 241.1461.

Domino-Produkt 86d



Enin **85d** (23.7 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (35 μL, 350 μmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (1.9 mg, 5.0 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (2.9 mg, 10 μmol, 20 mol%) in DMF (2.0 mL) wurden gemäß *AVV-5* zur Reaktion gerbacht, wobei eine Reaktionstemperatur von 100 °C verwendet wurde. **Ausbeute**: 10.2 mg, 52%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 20:1. **Habitus**: Brauner Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.33 (s, 9 H), 1.38–1.51 (m, 1 H), 2.03–2.15 (m, 1 H), 2.22–2.37 (m, 4 H), 2.73–2.85 (m, 1 H), 4.06 (dd, *J* = 11.3, 5.2 Hz, 1 H), 4.72 (t, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 5.00 (t, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.02 (ddd, *J* = 8.0, 7.4, 1.2 Hz, 1 H), 7.15–7.23 (m, 3 H), 7.60–7.68 (m, 3 H), 7.74–7.80 (m, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 21.5, 26.3, 28.8, 30.4, 34.1, 65.3, 110.8, 114.8, 122.9, 126.5, 127.5, 127.9, 128.3, 129.6, 133.8, 134.2, 141.6, 144.0, 144.7, 145.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2923, 1594, 1456, 1358, 1167. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 323 nm (3.95), 275 (4.12), 226 (4.26). **HRMS-ESI**: C₂₄H₂₇NO₂S *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 416.1655, gefunden: 416.1658.

Domino-Produkt 87e



Enin **85e** (87.0 mg, 235 μmol, 1.00 Äq.), NEt₃ (163 μL, 1.18 mmol, 5.00 Äq.), PdCl₂(PhCN)₂ (9.0 mg, 23.5 μmol, 10 mol%) und [*t*-Bu₃PH][BF₄] (13.6 mg, 45.0 μmol, 20 mol%) in DMF (9.4 mL) wurden gemäß *AVV-5* zur

Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 7.7 mg, 11%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.85 (s, 9 H), 2.92 (s, 3 H), 7.37 (ddd, *J* = 8.3, 7.2, 1.2 Hz, 1 H), 7.43 (ddd, *J* = 8.2, 7.2, 1.3 Hz, 1 H), 7.56–7.61 (m, 2 H), 7.70 (ddd, *J* = 8.2, 1.2, 0.5 Hz, 1 H), 8.14–8.17 (m, 1 H), 8.21–8.24 (m, 1 H), 8.43–8.47 (m, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 18.9, 33.0, 38.7, 111.7, 118.5, 120.2, 121.2, 121.9, 124.7, 125.1, 125.3, 125.3, 125.6, 126.5, 126.5, 134.1, 141.8, 151.7, 155.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2918, 1452, 1250, 1216, 1100, 1053. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 347 nm (3.40), 332 (3.43), 289 (4.20), 266 (4.69), 207 (4.35). **HRMS-EI**: C₂₁H₂₀O *m/z* berechnet [M]⁺: 288.1509, gefunden: 288.1509.

6.3.4.3. Oxidationen und Umlagerung

1-(tert-Butyl)-2-methyldibenzo[b,d]furan (87a)



Zu einer Lösung bestehend aus Domino-Produkt **86a** (24.0 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), Pd(OAc)₂ (2.3 mg, 10 μmol, 10 mol%) und Benzochinon (21.6 mg, 200 μmol, 2.00 Äq.) in DCM (2.0 mL) wurde *p*-TsOH (9.5 mg, 50.0 μmol, 50 mol%) gegeben und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 22.3 mg, 94%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H**-**NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.78 (s, 9 H), 2.72 (s, 3 H), 7.19 (dd, *J* = 8.4, 0.6 Hz, 1 H), 7.31–7.34 (m, 2 H), 7.40–7.43 (m, 1 H), 7.56 (ddd, *J* = 8.2, 1.2, 0.6 HZ, 1 H), 8.19 (dd, *J* = 8.2, 0.8 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C**-**NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 25.3, 32.6, 38.4, 109.4, 111.5, 121,6, 123.1, 124.4, 126.0, 127.5, 128.9, 133.4, 144.3, 155.8, 156.1 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3013, 2927, 1576, 1452, 1244, 1167. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 312 nm (3.56), 286 (4.26), 256 (4.03), 248 (3.9), 226 (4.54), 211 (4.51). **HRMS-ESI**: *m/z* berechnet [M]⁺:238.1360, gefunden: 238.1352.

2-Methyldibenzo[b,d]furan (87b)



Zu einer Lösung bestehend aus Domino-Produkt **85b** (25.6 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), Pd(OAc)₂ (2.3 mg, 10 μmol, 10 mol%) und Benzochinon (21.6 mg, 200 μmol, 2.00 Äq.) in DCM (2.0 mL) wurde *p*-TsOH (9.5 mg, 50.0 μmol, 50 mol%) gegeben und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 7.5 mg, 41%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.52 (s, 3 H), 7.24–7.29 (m, 1 H), 7.32 (ddd, *J* = 7.3, 1.0 Hz, 1 H), 7.42–7.46 (m, 2 H), 7.53–7.56 (m, 1 H), 7.74–7.76 (m, 1 H), 7.92 (ddd, *J* = 7.7, 1.3, 0.7 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 21.4, 111.1, 111.6, 120.5, 120.6, 122.5, 124.2, 124.2, 126.9, 128.2, 132.2, 154.5, 156.4 ppm.

4-(tert-Butyl)-3-methyl-9-tosyl-9H-carbazol (87d)



Zu einer Lösung bestehend aus Domino-Produkt **86d** (14.8 mg, 37.6 μmol, 1.00 Äq.), Pd(OAc)₂ (0.8 mg, 3.8 μmol, 10 mol%) und Benzochinon (8.1 mg, 75.2 μmol, 2.00 Äq.) in DCM (2.0 mL) wurde *p*-TsOH (3.6 mg, 18.8 μmol, 50 mol%) gegeben und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 7.6 mg, 52%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 25:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.71$ (s,) H), 2.26 (s, 3 H), 2.68 (s, 3 H), 7.07–7.09 (m, 2 H), 7.18–7.20 (m, 1 H), 7.32 (ddd, *J* = 8.4, 7.2, 1.2 Hz, 1 H), 7.61–7.65 (m, 2 H), 8.16–8.20 (m, 2 H), 8.45 (ddd, *J* = 8.4, 1.2, 0.5 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.5$, 25.6, 33.1, 38.1, 112.7, 114.8, 122.5, 125.6, 125.9, 126.5, 126.7, 127.8, 129.5, 130.8, 133.3, 135.0, 138.6, 138.7, 144.3, 144.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2923, 1598, 1307, 1126, 1090. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 321 nm (3.53), 309 (6.59), 287 (4.11), 266 (4.15), 230 (4.60). **HRMS-ESI**: C₂₄H₂₅NO₂S *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 414.1498, gefunden: 414.1501.

Benzofuran 88



Zu einer Lösung aus Domino-Produkt **86a** (24.0 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) in DCM (2.0 mL) wurde *p*-TsOH (9.5 mg, 50.0 μmol, 50 mol%) gegeben und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 22.0 mg, 82%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (d, *J* = 6.9 Hz, 3 H), 1.31 (s, 3 H), 1.55 (s, 3 H), 1.73–1.84 (m, 1 H), 1.88 (ddt, *J* = 13.4, 6.0, 3.1 Hz, 1 H), 2.04 (dtt, *J* = 13.9, 6.9, 3.1 Hz, 1 H), 2.70–2.86 (m, 2 H), 5.08–5.09 (m, 1 H), 5.09–5.15 (m, 1 H), 7.10 (dt, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1 H), 7.15 (dt, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1 H), 7.37 (ddd, *J* = 8.1, 1.1, 0.7 Hz, 1 H), 7.45–7.48 (m, 1 H). ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 14.9, 19.0, 19.9, 23.5, 27.1, 34.7, 43.6, 110.7, 112.7, 119.2, 119.5, 122.0, 122.7, 127.8, 149.1, 153.4, 154.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2932, 1638, 1451, 1374, 1181. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (Ig ε) = 284 nm (3.54), 277 (3.60), 253 (4.03), 204 (4.37). **HRMS-ESI**: C₁₇H₂₀O *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 240.1509, gefunden: 240.1512.

6.3.5. 1,2-Thiocyanierung von Arinen

6.3.5.1.1,2-Thiocyanierung



2-(Phenylthio)benzonitril (58a)



44a (13.5 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46a** (34.0 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-6* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 17.5 mg, 78%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1→60:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. Die erhaltenen analytischen Daten waren in Übereinstimmung mit der Literatur.²⁴¹

2-(o-Tolylthio)benzonitril (58b)



44b (14.9 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46a** (34.0 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-6* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 17.5 mg, 78%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 60:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): 2.39 (s, 3 H), 6.83–6.88 (m, 1 H), 7.18–7.28 (m, 2 H), 7.32–7.38 (m, 3 H), 7.46 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.63 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 20.7, 111.6, 116.9, 125.7, 127.3, 128.0, 129.8, 130.0, 131.2, 132.9, 133.6, 135.5, 142.0, 142.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2919, 2221, 1583, 1462, 1430, 1271. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 312 nm (3.54), 255 (3.92), 220 (3.35). **HRMS-EI**: C₁₄H₁₁NS *m/z* berechnet [M]⁺: 225.0602, gefunden: 225.0602.

2-(m-Tolylthio)benzonitril (58c)



44c (14.9 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46a** (34.0 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-6* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 16.4 mg, 73%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 60:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): 2.36 (s, 3 H), 7.11 (ddd, *J* = 8.1, 1.1, 0.5 Hz, 1 H), 7.19–7.21 (m, 1 H), 7.24 (dt, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1 H), 7.28–7.29 (m, 2 H), 7.30–7.32 (m, 1 H), 7.40 (ddd, *J* = 8.1, 7.5, 1.5 Hz, 1 H), 7.63 (ddd, *J* = 7.8, 1.5, 0.5 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): 21.3, 112.5, 117.0, 126.2, 129.6, 129.6, 129.8, 130.8, 131.3, 132.9, 133.6, 134.3, 139.8, 142.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2918, 2223, 1588, 1462, 1430, 1374. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 311 nm (2.48), 254 (2.88), 196 (3.66). **HRMS-EI**: C₁₄H₁₁NS *m/z* berechnet [M]⁺: 225.0602, gefunden: 225.0616.

2-(p-Tolylthio)benzonitril (58d)



44d (14.9 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46a** (34.0 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-6* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 15.7 mg, 71%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 60:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): 2.39 (s, 3 H), 7.03 (dd, *J* = 8.1, 0.5 Hz, 1 H), 7.18–7.25 (m, 3 H), 7.34–7.42 (m, 3 H), 7.61 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): 21.3, 111.9, 117.0, 125.9, 127.6, 128.9, 130.6, 132.8, 133.5, 134.3, 139.5, 143.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2916, 2219, 1584, 1461, 1428, 1281. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 312 nm (3.50), 254 (3.92), 218 (4.36). **HRMS-EI**: C₁₄H₁₁NS *m/z* berechnet [M]⁺: 225.0602, gefunden: 225.0583.

2-((4-Methoxyphenyl)thio)benzonitril (58e)



44e (16.5 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46a** (34.0 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-6* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 12.3 mg, 51%; **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1; **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 3.85 (s, 3 H), 6.90–6.98 (m, 3 H), 7.17 (td, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1 H), 7.35 (ddd, *J* = 8.2, 7.6, 1.5 Hz, 1 H), 7.45–7.51 (m, 2 H), 7.57–7.61 (m, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 55.4, 110.9, 115.5, 117.0, 120.9, 125.5, 127.8, 132.8, 133.4, 136.8, 144.6, 160.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2939, 2215, 1589, 1492, 1290, 1252. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 311 nm (3.51), 252 (3.99), 221 (4.33), 198 (4.63). **HRMS-EI**: C₁₄H₁₁NOS *m/z* berechnet [M]⁺: 241.0551, gefunden: 241.0542.

2-((4-(Trifluormethyl)phenyl)thio)benzonitril (58f)



44f (20.3 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46a** (34.0 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß AVV-6 zur Reaktion gebracht. Reaktionstemperatur 40 °C: Ausbeute: 4.6 mg, 16%. Säule Pentan: EtOAc = $120:1 \rightarrow 60:1$. Habitus: Weißer Feststoff. Reaktionstemperatur 25 °C: Ausbeute: 7.1 mg, 25%. Säule: Pentan:EtOAc = $120:1 \rightarrow 60:1$; Habitus: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.40–7.46 (m, 4 H), 7.52–7.56 (m, 1 H), 7.56–7.61 (m, 2 H), 7.73 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 115.9, 116.7, 123.8 (J = 272.7 Hz), 126.4 (J = 3.9 Hz), 128.3, 129.9 (J = 32.4) 130.9, 133.1, 133.4, 134.2, 138.5, 138.8 (q, J = 1.8 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): -63.1 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3074, 2225, 1607, 1462, 1322, 1099, 1062. UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 295 nm (3.61), 257 (4.04). HRMS-EI: C₁₄H₈F₃NS *m/z* berechnet [M]⁺: 279.0319, gefunden: 279.0324.

2-((4-Fluorphenyl)thio)benzonitril (58g)



44g (15.3 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46a** (34.0 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß *AVV-6* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 11.6 mg, 51%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 120:1 → 60:1; **Habit**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): 7.06–7.14 (m, 3 H), 7.26 (td, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 2 H), 7.41 (ddd, *J* = 8.1, 7.6, 1.5 Hz, 1 H), 7.47–7.53 (m, 2 H), 7.63 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): 112.4, 116.8, 117.1 (*J* = 22.3 Hz), 126.4, 126.7 (*J* = 3.6 Hz), 129.3, 133.0, 133.7, 136.3 (*J* = 8.6 Hz), 142.6 (*J* = 1.1 Hz), 163.3 (*J* = 250.5 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): -111.6 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060, 2219, 1586, 1488, 1196, 1063. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 309 nm (3.48), 252 (3.87), 196 (4.59). **HRMS-EI**: C₁₃H₈FNS *m/z* berechnet [M]⁺: 229.0351, gefunden: 229.0378.

2-(p-Chlorphenylthio)benzonitril (58h)



44h (16.9 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46a** (34.0 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) gemäß *AVV-6* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 14.9 mg, 61%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 60:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): 7.23 (ddd, *J* = 8.0, 1.1, 0.4 Hz, 1 H), 7.34 (td, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1 H), 7.38-7.46 (m, 4 H), 7.49 (ddd, *J* = 8.0 Hz, 7.6 Hz, 1.5 Hz, 1 H), 7.70 (ddd, *J* = 7.6, 1.5, 0.4 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): 113.6, 116.8, 127.0, 130.0, 130.6, 130.8, 133.1, 133.8, 134.5, 135.1, 141.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3090, 2224, 1584, 1465, 1431, 1089, 1013. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 305 nm (3.52), 255 (4.00), 219 (4.33). **HRMS-EI**: C₁₃H₈CINS *m/z* berechnet [M]⁺: 245.0055, gefunden: 245.0075.

2-((4-Bromphenyl)thio)benzonitril (58i)



44i (21.4 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46a** (34 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß AVV-6 zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 15.9 mg, 55%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 60:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.21 (ddd, *J* = 8.1, 1.1, 0.5 Hz, 1 H), 7.28–7.33 (m, 3 H), 7.45 (ddd, *J* = 8.0, 7.6, 1.5 Hz, 1 H), 7.49–7.53 (m, 2 H), 7.66 (ddd, *J* = 7.6, 1.5, 0.5 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 113.8, 116.8, 123.1, 127.1, 130.7, 131.6, 132.9, 133.1, 133.8, 134.5, 141.0 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2916, 2224, 1700, 1466, 1386. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 307 nm (3.50), 256 (4.02), 220 (4.31), 197 (4.70). **HRMS-EI**: C₁₃H₈BrNS *m/z* berechnet [M(⁷⁹Br)]⁺: 288.9550, gefunden: 288.9542.

2-((2-Bromphenyl)thio)benzonitril (58j)



44j (21.4 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46a** (34.0 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß AVV-6 zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 14.4 mg, 50%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 60:1→20:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.18-7.24 (m, 2 H), 7.27-7.31(m, 2 H), 7.35 (dt, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.48 (dd, *J* = 8.0, 7.7, 1.6 Hz, 1 H), 7.67 (m, 1 H), 7.70 (ddd, *J* = 7.7, 1.5, 0.5 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 114.5, 116.7, 127.0, 127.4, 128.3, 129.7, 131.5, 133.2, 133.7, 133.8, 134.0, 134.3, 139.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3059, 2228, 1580, 1465, 1446, 1428. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (Ig ε) = 306 nm (3.47), 255 (3.88). **HRMS-EI**: C₁₃H₈BrNS *m/z* berechnet [M(⁷⁹Br)]⁺: 288.9550, gefunden: 288.9572.

2-(Naphthalin-2-ylthio)benzonitril (58k)



44k (21.4 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46a** (34.0 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß AVV-6 zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 16.0 mg, 61%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 60:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): 7.12–7.16 (m, 1 H), 7.26 (dt, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1 H), 7.39 (ddd, *J* = 8.1, 7.6, 1.5 Hz, 1 H), 7.47 (dd, *J* = 8.6, 1.8 Hz, 1 H), 7.51–7.57 (m, 2 H), 7.66 (ddd, *J* = 7.7, 1.5, 0.5 Hz, 1 H), 7.80–7.88 (m, 3 H), 8.03–8.05 (m, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): 112.8, 117.0, 126.4, 126.9, 127.1, 127.8, 127.8, 128.9, 129.6, 129.9, 130.1, 133.0, 133.0, 133.4, 133.7, 133.8, 142.5 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3047, 2222, 1584, 1464, 1429, 1194. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 315 nm (3.73), 280 (3.96), 249 (4.31), 222 nm (4.75), 203 (4.53). **HRMS-EI**: C₁₇H₁₁NS *m/z* berechnet [M]⁺: 261.0602, gefunden: 261.0594.

2-((1-Methyl-1H-indol-3-yl)thio)benzonitril (58l)



44I (18.8 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46a** (34.0 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß AVV-6 zur Reaktion gebracht, wobei zweimal jeweils nach 18 h nochmals **46a** (34.0 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) hinzugegeben wurde. **Ausbeute**: 13.8 mg, 52%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 80:1→50:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): 3.88 (s, 3 H), 6.86–6.88 (m, 1 H), 7.10 (dt, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1 H), 7.18–7.24 (m, 2 H), 7.31–7.35 (m, 1 H), 7.40–7.43 (m, 2 H), 7.56–7.59 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): 33.3, 97.9, 109.5, 110.0, 117.1, 119.4, 120.9, 122.9, 124.7, 126.5, 129.4, 132.6, 133.2, 135.7, 137.6, 145.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2920, 2222, 1731, 1568, 1459, 1240. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 284 nm (3.88), 218 (4.60). **HRMS-EI**: C₁₆H₁₂N₂S *m/z* berechnet [M]⁺: 264.0711, gefunden: 264.0698.

6-(Phenylthio)-2,3-dihydro-1H-inden-5-carbonitril (58p)



44a (13.5 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46d** (47.4 mg, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß AVV-6 zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 19.6 mg, 78%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1→50:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): 2.09 (dd, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 2 H), 2.86 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 2.90 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.14 (s, 1 H), 7.29–7.37 (m, 3 H), 7.38–7.42 (m, 2 H), 7.49 (s, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): 25.0, 32.0 32.9, 111.9, 117.5, 127.7, 127.8, 129.1, 129.3, 131.9, 133.5, 138.1, 143.9, 150.7 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963, 2224, 1594, 1472, 1082. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 309 nm (3.37), 275 (3.70), 234 (4.27), 212 (4.57). **HRMS-EI**: C₁₆H₁₃NS *m/z* berechnet [M]⁺: 251.0758, gefunden: 251.0786.

4,5-Dimethoxy-2-(phenylthio)benzonitril (58q)



44a (13.5 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46j** (50.1 mg, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß AVV-6 zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 11.4 mg, 42%. **Säule**: Toluol:Aceton = 100:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): 3.80 (s, 3 H), 3.90 (s, 3 H), 6.86 (s, 1 H), 7.10 (s, 1 H), 7.26–7.30 (m, 1 H), 7.31–7.35 (m, 4 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): 56.2, 56.3, 107.8, 115.0, 115.7, 117.4, 127.6, 129.4, 130.8, 132.6, 134.7, 148.8, 152.8 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2936, 2845, 2222, 1586, 1501, 1264, 1216. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 310 nm (3.52), 260 (4.15), 225 (4.53), 203 (4.40). **HRMS-EI**: C₁₅H₁₃NO₂S *m/z* berechnet [M]⁺: 271.0657, gefunden: 271.0651.

3-(Phenylthio)-2-naphthonitril (58r)



44a (13.5 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46e** (48.7 mg, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß AVV-6 zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 16.5 mg, 63%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 60:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): 7.32–7.39 (m, 3 H), 7.44–7.47 (m, 2 H), 7.56 (ddd, *J* = 8.1, 6.9, 1.3 Hz, 1 H). 7.61 (ddd, *J* = 8.2, 6.9, 1.3 Hz, 1 H), 7.71 (dd, *J* = 8.2, 0.7 Hz, 1 H), 7.76 (s, 1H), 7.85 (dd, *J* = 8.1, 0.8 Hz, 1 H), 8.25 (s, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): 112.3, 117.2, 127.5, 127.7, 128.2, 128.2, 129.6, 131.0, 131.2, 132.2, 133.3, 134.1, 134.9, 136.1 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3004, 2225, 1577, 1474, 1438, 1207. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 338 nm (3.059), 258 (4.37), 238 (4.75). **HRMS-EI**: C₁₇H₁₁NS *m/z* berechnet [M]⁺: 261.0602, gefunden: 261.0608.

5-Methyl-2-(phenylthio)benzonitril (58t) und 4-Methyl-2-(phenylthio)benzonitril (58t')



44a (13.5 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46b** (43.7 mg, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß AVV-6 zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 17.7 mg, 79%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 60:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): 2.29 (s, 3 H), 2.34 (s, 3 H), 6.99 (s, 1 H), 7.06–7.09 (m, 1 H), 7.16 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.24–7.28 (m, 1 H), 7.30–7.42 (m, 8 H), 7.44–7.48 (m, 3 H), 7.53 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): 20.7, 21.8, 110.5, 114.2, 117.1, 117.2, 127.7, 128.2, 128.6, 129.5, 129.6, 131.1, 131.5, 132.4, 133.1, 133.3, 133.5, 134.1, 137.5, 137.7, 141.4, 144.1 ppm. **HRMS-EI**: C₁₄H₁₁NS *m/z* berechnet [M]⁺: 255.0602, gefunden: 225.0601.

2-Methyl-6-(phenylthio)benzonitril (58u) und 3-Methyl-2-(phenylthio)benzonitril (58u')



44a (13.5 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46c** (43.7 mg, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß AVV-6 zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 15.1 mg, 67%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 60:1. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): 2.44 (s, 3 H), 2.55 (3, H), 6.95 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.08–7.13 (m, 2 H), 7.17 (tt, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 1 H), 7.22–7.30 (m, 3 H), 7.35–7.42 (m, 5 H), 7.45–7.48 (m, 2 H), 7.52 (ddd, *J* = 7.7, 1.4, 0.7 Hz, 1 H), 7.62 (ddd, *J* = 7.7, 1.4, 0.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): 20.8, 21.3, 113.3, 116.0, 117.7, 120.3, 126.4, 127.3, 127.7, 128.0, 128.7, 129.2, 129.5, 129.7, 132.0, 132.2, 132.4, 133.4, 135.0, 135.5, 135.5, 142.3, 143.5, 144.8 ppm. **HRMS-EI**: C₁₄H₁₁NS *m/z* berechnet [M]⁺: 255.0602, gefunden: 225.0585. *m/z* berechnet [M]⁺: 255.0602, gefunden: 225.0590.

2-(Phenylthio)-1-naphthonitril (58v)



44a (13.5 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46f** (48.7 mg, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß AVV-6 zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 11.8 mg, 45%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): 7.15 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H), 7.40-7.44 (m, 3 H), 7.51-7.58 (m, 3 H), 7.68 (ddd, *J* = 8.3, 7.0, 1.3 Hz, 1 H), 7.83 (dd, *J* = 8.5, 4.2 Hz, 2 H), 8.20 (ddd, *J* = 8.4, 1.8, 0.8 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): 108.9, 116.0, 124.8, 126.1, 127.1, 128.5, 129.0, 129.2, 129.8, 131.0, 131.9, 132.9, 133.3, 133.8, 143.4 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3056, 2923, 2214, 1581, 1084. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 350 nm (3.70), 343 (3.69), 314 (3.79), 301 (3.86), 268 (4.22), 241 (4.40), 227 (4.58). **HRMS-EI**: C₁₇H₁₁NS *m/z* berechnet [M]⁺: 261.0602, gefunden: 261.0604.

6.3.5.2. Experimente zum Mechanismus

Abfangexperiment A



Phenylacetylen (**91**) (22.0 μL, 200 μmol, 2.00 Äq.), **44a** (13.5 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46a** (34.0 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß AVV-6 zur Reaktion gebracht. Verbindungen **92a** bzw. **92b** konnte via GC-MS nicht detektiert werden. Stattdessen wurde **58a** (17.1 mg, 81.0 μmol 75%) isoliert.

Abfangexperiment B



Styrol (**93**) (23.0 μL, 200 μmol, 2.00 Äq.), **44a** (13.5 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und **46a** (34.0 μL, 140 μmol, 1.40 Äq.) wurden gemäß AVV-6 zur Reaktion gebracht. Verbindungen **94a** bis **95b** konnte via GC-MS nicht detektiert werden. Stattdessen wurde **58a** (17.1 mg, 81.0 μmol 73%) isoliert.

6.3.6. Dithioloimin zum Aufbau von Heterocyclen

6.3.6.1. Darstellung der Dithioloimine



Benzo[d][1,3]dithiol-2-imin (60a)

S NH

Zu einer Lösung aus **89a**¹⁸² (600 mg, 3.13 mmol, 1.00 Äq.) und CsF (710 mg, 4.70 mmol, 1.50 Äq.) in MeCN (30 mL) wurde PPh₃ (900 mg, 3.44 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt bis vollständiger Umsatz erzielt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 481 mg, 92%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1 \rightarrow 5:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H**-**NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.16–7.34 (m, 4 H), 8.83 (s, 1 H) ppm. ¹³**C**-**NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 121.6, 122.0, 126.0, 126.2, 134.4, 134.7, 172.5 ppm. **Smp.**: 122 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3176, 1700, 1550, 1431, 1236. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 333 nm (2.31), 292 (3.40), 259 (3.85), 223 (4.60). **HRMS-ESI**: C₇H₅NS₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 189.9756, gefunden: 189.9756.

5-Methyl-benzo[d][1,3]dithiol-2-imin (60b)



Zu einer Lösung aus **89b**¹⁸² (300 mg, 1.46 mmol, 1.00 Äq.) und CsF (331 mg, 2.19 mmol, 1.50 Äq.) in MeCN (15 mL) wurde PPh₃ (420 mg, 1.60 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt, bis vollständiger Umsatz erzielt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 240 mg, 91%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1→5:1. **Habitus**: Orangener Feststoff. ¹**H**-**NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.32 (d, *J* = 0.3 Hz, 3 H), 2.43 (s, 3 H), 6.99 (ddd, *J* = 8.1, 1.7, 0.7 Hz, 1 H), 7.07–7.16 (m, 2 H), 7.25 (ddd, *J* = 8.1, 1.7, 0.7 Hz, 1 H), 7.38–7.39 (m, 1 H), 7.44 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 8.79 (s, 1 H) ppm. ¹³**C**-**NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 21.0, 21.2, 113.8, 121.7, 121.7, 122.4, 122.4, 123.0, 123.5, 127.3, 127.1, 129.1, 131.3, 134.6, 136.5, 173.2 ppm. **Smp.**: 94 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3194, 2913, 2186, 1558, 1490, 1234. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 323 nm (3.41), 303 (3.50), 261 (3.80), 248 (3.80), 223 (4.59). **HRMS-ESI**: C₈H₇NS₂ *m/z* berechnet [M+H]⁺: 182.0093, gefunden: 182.0094.

6,7-Diphenyl-[1,3]dithiolo[4,5-g]chinoxalin-2-imin (60c)



Zu einer Lösung aus von **89c**²⁴² (269 mg, 654 µmol, 1.00 Äq.) und CsF (150 mg, 981 µmol, 1.50 Äq.) in MeCN (20 mL) wurde PPh₃ (188 mg, 719 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt, bis vollständiger Umsatz erzielt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 131 mg, 54%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 5:1 \rightarrow 2:1. **Habitus**: Orangener Feststoff. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.32-7.41 (m, 6 H), 7.43-7.47 (m, 4 H), 8.31 (S, 2 H), 11.00 (s, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 120.9, 128.1, 128.9, 128.9, 129.7, 138.5, 139.5, 152.8, 166.3 ppm. **Smp.**: 220 °C (Zersetzung). **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3167, 3063, 1577, 1344, 1225, 1100. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (Ig ε) = 478 nm (2.68), 388 (4.33), 274 (4.64), 244 (4.47), 232 (4.47). **HRMS-ESI**: C₂₁H₁₄N₃S₂ *m/z* berechnet [M+H]⁺: 372.0624, gefunden: 372.0623.

[1,3]Dithiolo[4',5':4,5]benzo[1,2-c][1,2,5]thiadiazol-6-imin (60d)



Zu einer Lösung aus von **89d**²⁴³ (250 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und CsF (228 mg, 1.50 µmol, 1.50 Äq.) in MeCN (40 mL) wurde PPh₃ (288 mg, 1.50 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt, bis vollständiger Umsatz erzielt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 97.4 mg, 43%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 3:1 \rightarrow 1:1. **Habitus**: Brauner Feststoff. ¹**H-NMR**, ¹³**C-NMR**: Zersetzung in DMSO und in anderen Lösungsmitteln unlöslich. **Smp.**: 90-100 °C (Zersetzung). **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3208, 3063, 1574, 1431, 1213, 1078. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 483 nm (2.46), 368 (4.09), 358 (4.10), 226 (4.48). **HRMS-ESI**: C₇H₄N₃S₃ *m/z* berechnet [M+H]⁺: 225.9562, gefunden: 225.9563.

2-Ethyl-5-thiocyanatopyrrol (96b)



Zu einer Lösung aus 2-Ethylpyrrol (**170**) (200 mg, 2.10 mmol, 1.00 Äq.) und KSCN (613 mg, 6.32 mmol, 3.00 Äq.) in MeCN (10 mL) wurde Bis(acetoxy)iodbenzol (744 mg, 2.31 mmol, 1.10 Äq.) bei 0 °C zugegebn. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 285 mg, 89%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 30:1. **Habitus**: Farbloser Feststoff. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (t, *J* = 7.6 Hz, 3 H),

2.63 (q, J = 7.6 Hz, 2 H), 5.98 (ddt, J = 3.5, 2.7, 0.8 Hz, 1 H), 6.54 (dd, J = 3.6, 2.7 Hz, 1 H), 8.41 (s, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.1$, 21.1, 100.2, 107.9, 111.0, 120.8, 141.3 ppm. **Smp.**: 52 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3337, 3138, 2976, 2150, 1564, 1137. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 242 nm (3.91). **HRMS-EI**: C₇H₈N₂S m/zberechnet [M+Na]⁺: 175.0300, gefunden: 175.0302.

6.3.6.2. Thianthren-Synthese



Thianthren (61a)



Dithioloimin **60a** (8.3 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46a** (22.3 mg, 75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 10.3 mg, 95%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. Die analytischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.²⁴⁴

2-Methylthianthren (61b)



Dithioloimin **60a** (8.3 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46b** (23.4 mg, 75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 8.9 mg, 77%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.32 (s, 3 H), 7.04 (ddd, *J* = 7.9, 1.8, 0.7 Hz, 1 H), 7.20–7.24 (m, 2 H), 7.31 (dd, *J* = 1.2, 0.5 Hz, 1 H), 7.36 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.45–7.49 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 20.9, 127.5, 127.6, 128.5, 128.6, 128.7, 128.7, 129.3, 132.0, 135.4, 135.7, 135.9, 137.9 ppm. **Smp.**: 76 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3051, 2918, 1440, 1425, 1256. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 256 nm (4.54), 243 (4.24). **HRMS-EI**: C₁₃H₁₀S₂*m/z* berechnet [M]⁺: 230.0224, gefunden: 230.0236.

1-Methylthianthren (61c)



Dithioloimin **60a** (8.3 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46c** (23.4 mg, 75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 9.1 mg, 79%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.50 (s, 3 H), 7.11–7.15 (m, 2 H), 7.21–7.26 (m, 2 H), 7.33–7.36 (m, 1 H), 7.46–7.50 (m, 1 H), 7.50–7.53 (m, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 21.0, 126.6, 127.1, 127.5, 127.8, 128.5, 128.9, 129.0, 135.0, 135.4, 135.4, 136.0, 137.4 ppm. **Smp.**: 72 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3055, 1442, 1426, 1248, 1109. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 278 nm (3.38), 257 (4.52), 241 (4.16). **HRMS-EI**: C₁₃H₁₀S₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 230.0224, gefunden: 230.0219.

2,3-Dihydro-1H-cyclopenta[b]thianthren (61d)



Dithioloimin **60a** (8.3 mg, 50.0 µmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46d** (26.1 mg, 75.0 µmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 µmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 µmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 7.4 mg, 58%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.07 (q, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 2.86 (t, *J* = 7.4 Hz, 4 H), 7.19–7.23 (m, 2 H), 7.35 (s, 2 H), 7.46–7.49 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 25.7, 32.4, 124.6, 127.5, 128.7, 133.0, 136.3, 144.7 ppm. **Smp.**: 94 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2954, 2916, 2842, 1440, 1426, 1096. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 286 nm (3.25), 258 (4.52), 242 (4.22), 196 (4.64). **HRMS-EI**: C₁₅H₁₂S₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 256.0380, gefunden: 256.0388.

Benzo[b]thianthren (61e)



Dithioloimin **60a** (8.3 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46e** (26.1 mg, 75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 9.7 mg, 73%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.24–7.27 (m, 2 H), 7.43–7.47 (m, 2 H), 7.51–7-54 (m, 2 H), 7.72–7.76 (m, 2 H), 7.97 (s, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 126.6, 127.1, 127.2, 127.7, 128.9, 132.7, 133.2, 135.6 ppm. **Smp.**: 166 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3051, 2924, 1577, 1445, 1423, 1099. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 326 nm (2.98), 274 (4.43), 259 (4.43), 230 (4.64), 214 (4.61). **HRMS-EI**: C₁₆H₁₀S₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 266.0224, gefunden: 266.0244.

Benzo[a]thianthren (61f)



Dithioloimin **60a** (8.3 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46f** (26.1 mg, 75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 11.6 mg, 87%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.24–7.29 (m, 2 H), 7.48–7.51 (m, 1 H), 7.52–7.55 (m, 2 H), 7.57-7.62 (m, 2 H), 7.72 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.82 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 8.46 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 124.3, 126.3, 126.3, 127.1, 127.7, 127.7, 127.9, 128.4, 128.5, 129.1, 132.1, 132.5, 132.8, 133.7, 135.2, 136.9 ppm. **Smp.**: 85 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3050, 2924, 1906, 1550, 1445, 1108. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 315 nm (3.38), 266 (4.53), 224 (4.66). **HRMS-EI**: C₁₆H₁₀S₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 266.0224, gefunden: 266.0225.

2-Chlorthianthren (61g)

Dithioloimin **60a** (8.3 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46g** (24.9 mg, 75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 8.6 mg, 69%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 (ddd, *J* = 8.3, 2.2, 0.4 Hz, 1 H), 7.24–7.27 (m, 2 H), 7.38 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 7.46–7.49 (m, 3 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 127.8, 127.9, 128.0, 128.4, 128.8, 128.8, 129.4, 133.6, 134.1, 134.8, 135.3, 137.5 ppm. **Smp.**: 90 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3070, 2925, 1545, 1439, 1426, 1091. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 258 nm (4.60), 243 (4.24), 196 (4.66). **HRMS-EI**: C₁₂H₇ClS₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 249.9678, gefunden: 249.9696.

2,3-Difluorthianthren (61h)



Dithioloimin **60a** (8.3 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46h** (25.1 mg, 75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 9.3 mg, 74%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.26–7.29 (m, 2 H), 7.31 (t, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.47–7.50 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 117.4 (dd, *J* = 14.3, 6.0 Hz), 128.1, 128.9, 131.9 (dd, *J* = 4.9 Hz), 134.9, 149.8 (dd, *J* = 253.3 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): -138.4 ppm. **Smp.**: 109 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3052, 2923, 1594, 1565, 1475, 1275. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 286 nm (3.13), 254 (4.44), 241 (4.18). **HRMS-EI**: C₁₂H₆F₂S₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 251.9879, gefunden: 251.9876.

1,3-Dibromthianthren (61i)



Dithioloimin **60a** (8.3 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46i** (103 mg, 2.25 μmol, 4.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 8.3 mg, 44%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.27-7.29$ (m, 2 H), 7.46-7.48 (m, 1 H), 7.53-7.55 (m, 1 H), 7.57 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.66 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 120.9$, 123.2, 128.2, 128.4, 128.5, 129.1, 130.3, 133.8, 134.6, 134.7, 136.5, 138.2 ppm. **Smp.**: 108 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3082, 3057, 2922, 1530, 1378, 1248. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 264 nm (4.30), 244 (4.13), 205 (4.56). **HRMS-EI**: C₁₂H₆Br₂S₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 371.8278, gefunden: 371.8284.
1-Methoxythianthren (61j)



Dithioloimin **60a** (8.3 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46j** (24.6 mg, 75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 11.8 mg, 96%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 3.92 (s, 3 H), 6.81 (dd, *J* = 8.2, 1.0 Hz, 1 H), 7.09 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 1 H) 7.19 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H) 7.20–7.25 (m, 2 H), 7.43–7.46 (m, 1 H), 7.52–7.55 (m, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 56.2, 109.4, 121.2, 123.9, 127.6, 127.7, 128.1, 128.5, 129.0, 135.0, 135.5, 136.2, 156.8 ppm. **Smp.**: 83 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3059, 3007, 2833, 1570, 1557, 1453, 1425, 1260. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 292 nm (3.67), 257 (4.41), 242 (4.20). **HRMS-EI**: C₁₃H₁₀OS₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 246.0173, gefunden: 246.0177.

2,3-Dimethoxythianthren (61k)



Dithioloimin **60a** (8.3 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46k** (26.9 mg, 75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 8.8 mg, 64%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 40:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 3.87 (s, 6 H), 7.00 (s, 2 H), 7.22–7.25 (m, 2 H), 7.47–7.51 (m, 2 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 56.2, 111.8, 126.8, 127.6, 128.7, 136.3, 148.9 ppm. **Smp.**: 113 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3003, 2932, 2840, 1584, 1427, 1251. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 300 nm (3.44), 259 (4.37), 240 (4.36), 226 (4.32), 201 (4.56). **HRMS-EI**: C₁₄H₁₂O₂S₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 276.0279, gefunden: 276.0294.

Benzo[5,6][1,4]dithiino[2,3-c]pyridin (61l)



Dithioloimin **60a** (8.3 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46I** (37.3 mg, 125 μmol, 2.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 8.1 mg, 75%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 25:1. **Habitus**: Lila Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.27–7.31 (m, 2 H), 7.37 (dd, *J* = 5.1, 0.6 Hz, 1 H), 7.45–7.48 (m, 1 H), 7.48–7.52 (m, 1 H), 8.40 (d, *J* = 5.1 Hz, 1 H), 8.60 (s, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 122.8, 128.2, 128.4, 128.9, 129.2, 131.8, 133.3, 133.9, 146.5, 147.9, 148.0 ppm. **Smp.**: 78 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3051, 2921, 2851, 1545, 1443, 1389, 1266, 1107. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 276 nm (3.41), 257 (4.17), 239 (4.00). **HRMS-EI**: C₁₁H₇N₁S₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 217.0020, gefunden: 217.0037.

2-Methylthianthren (61q) = (61b)



Dithioloimin **60b** (9.1 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46a** (22.4 mg, 75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 8.2 mg, 71%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. Die analytischen Daten waren mit Verbindung **61b** identisch.

2-Methylbenzo[b]thianthren (61r)



Dithioloimin **60b** (9.1 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46f** (26.1 mg, 75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 7.7 mg, 55%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.33 (s, 3 H), 7.06 (ddd, *J* = 7.9, 1.8, 0.7 Hz, 1 H), 7.35 (dd, *J* = 1.1, 0.3 Hz, 1 H), 7.40 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.43–7.50 (m, 2 H), 7.72-7.75 (m, 2 H), 7.96 (s, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 20.9, 126.5, 126.6, 127.0 127.0, 127.2, 127.2, 128.6, 128.6, 129.5, 132.0, 132.6, 132.6, 133.4, 133.6, 135.4, 137.9 ppm. **Smp.**: 145 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3034, 2915, 1567, 1487, 1463, 1104. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 344 nm (2.91), 276 (4.41), 258 (4.49), 232 (4.63), 215 (4.62), 196 (4.43). **HRMS-EI**: C₁₇H₁₂S₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 280.0380, gefunden: 280.0394.

2,3-Difluor-7-methylthianthren (61s)



Dithioloimin **60b** (9.1 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46h** (25.1 mg, 75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 8.2 mg, 62%. **Säule**: Pentan. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.33 (s, 3 H), 7.08 (ddd, *J* = 7.9, 1.8, 0.7 Hz, 1 H), 7.28–7.32 (m, 3 H), 7.35 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 20.9, 117.3–117.3 (m), 117.3–117.5 (m), 128.6, 129.0, 129.4, 131.4, 132.1 (dd, *J* = 5.8, 3.8 Hz), 132.3 (dd, *J* = 5.8, 4.0 Hz), 134.8, 138.4, 148.9 (dd, *J* = 15.3, 1.7 Hz), 150.5 (dd, *J* = 15.2, 1.3 Hz) ppm. ¹⁹**F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -138.6, -138.6 ppm. **Smp.**: 82 °C. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3036, 2926, 1593, 1478, 1277. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 255 nm (4.41), 242 (4.19). **HRMS-EI**: C₁₃H₈F₂S₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 266.0030, gefunden: 266.0037.

2,3-Dimethoxy-7-methylthianthren (61t)



Dithioloimin **60b** (9.1 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46k** (26.9 mg, 75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 10.2 mg, 70%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 40:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.32 (s, 3 H), 3.87 (s, 6 H), 7.00 (s, 2 H), 7.03–7.06 (m, 1 H), 7.31–7.33 (m, 1 H), 7.36 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 20.7, 55.9, 111.5, 111.5, 126.7, 127.0, 128.2, 128.2, 129.0, 132.5, 135.9, 137.5, 148.6, 148.6 ppm. **Smp.**: 87 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3048, 2918, 1443, 1121, 1035. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 258 nm (4.61), 242 (4.27). **HRMS-EI**: C₁₅H₁₄O₂S₂*m/z* berechnet [M]⁺: 290.0430, gefunden: 290.0439.

2,3-Diphenylbenzo[5,6][1,4]dithiino[2,3-g]chinoxalin (61u)



Dithioloimin **60c** (18.6 mg, 50.0 μmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46a** (22.4 mg, 75.0 μmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 μmol, 3.00 Äq.) in MeCN (2.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 14.4 mg, 69%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 10:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.28–7.38 (m, 8 H), 7.47–7.52 (m, 4 H), 7.55 (dd, *J* = 5.8, 3.3 Hz, 2 H), 8.25 (s, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 127.4, 128.1, 128.3, 128.9, 129.0, 129.8, 134.4, 138.1, 138.7, 140.6, 153.8 ppm. **Smp.**: 144 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3055, 2922, 1431, 1338, 1075. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 386 nm (4.11), 287 (4.57), 256 (4.50), 207 (4.61). **HRMS-ESI**: C₂₆H₁₆N₂S₂ *m/z* berechnet [M+H]⁺: 421.0828, gefunden: 421.0828.

1,7-Dimethylthianthren (61w) und 1,8-Dimethylthianthren (61w')



Dithioloimin **60a** (9.1 mg, 50.0 µmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46b** (23.4 mg, 75.0 µmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 µmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 µmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 7.8 mg, 64% (Verhältnis 1:1). **Säule**: Pentan. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹**H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.32 (s, 6 H), 2.49 (s, 6 H), 7.01–7.07 (m, 2 H), 7.10–7.14 (m, 4 H), 7.29–7.41 (m, 6 H) ppm. ¹³**C-NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ = 20.9, 21.0, 21.0, 126.6, 126.6, 127.0, 127.0, 128.2, 128.4, 128.6, 128.9, 129.1, 129.5, 131.9, 132.5, 135.2, 135.3, 135.5, 135.6, 135.8, 135.9, 137.3, 137.4, 137.7, 137.9 ppm. **HRMS-EI**: C₁₄H₁₂S₂*m/z* berechnet [M]⁺: 244.0375, gefunden: 244.0381.

1-Methoxy-7-methylthianthren (61x) und 1-Methoxy-8-methylthianthren (61x')



Dithioloimin **60b** (9.1 mg, 50.0 µmol, 1.00 Äq.), Arin-Vorläufer **46j** (24.6 mg, 75.0 µmol, 1.50 Äq.), KF (8.7 mg, 150 µmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (39.6 mg, 150 µmol, 3.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) wurden gemäß *AVV-7* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 10.3 mg, 79% (Verhältnis 2:1). **Säule**: Pentan. **Habitus**: Farbloses Öl. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.30 (s, 3 H), 2.31 (s, 3 H), 3.91 (s, 3 H), 3.91 (s, 3 H), 6.79–6.81 (m, 2 H), 7.01–7.05 (m, 2 H), 7.07–7.10 (m, 2 H), 7.16-7.20 (m, 2 H), 7.27–7.28 (m, 1 H), 7.32 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.36–7.37 (m, 1 H), 7.41 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 20.9, 20.9, 56.2, 56.2, 109.3, 109.3, 121.2, 121.2, 124.0, 124.3, 128.0, 128.0, 128.3, 128.5, 128.6, 128.7, 129.1, 129.6, 131.4, 132.0, 134.9, 135.4, 136.3, 136.7, 137.7, 137.9, 156.7, 156.8 ppm. **HRMS-EI**: C₁₄H₁₂OS₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 260.0330, gefunden: 260.0346.

6.3.6.3. Darstellung von Benzo[b][1,4]dithiinen



Dimethyl-benzo[b][1,4]dithiine-2,3-dicarboxylat (62a)



Dithioloimin **60a** (33.2 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.), KF (34.8 mg, 600 μmol, 3.00 Äq.), 18-K-6 (158 mg, 600 μmol, 3.00 Äq.) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (**59a**) (42.6 mg, 300 μmol, 1.50 Äq.) in MeCN (2.0 mL) wurden gemäß *AVV-8* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 46.2 mg, 75%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1. **Habitus**: Gelbes Feststoff. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.85 (s, 6 H), 7.25–7.32 (m, 2 H), 7.37–7.44 (m, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 53.7, 129.0, 129.1, 133.4, 135.8, 163.4 ppm. **Smp.**: 62 °C. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 2951, 1718, 1579, 1451, 1235. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 355 nm (2.97), 270 (3.96), 234 (4.15). **HRMS-ESI**: C₁₂H₁₀O₄S₂*m/z* berechnet [M+Na]⁺: 304.9913, gefunden: 304.9915.

Ethyl-benzo[b][1,4]dithiine-2-carboxylat (62b)



Dithioloimin **60a** (83.5 mg, 500 µmol, 1.00 Äq.), KF (87.2 mg, 1.50 mmol, 3.00 Äq.), 18-K-6 (396 mg, 1.50 mmol, 3.00 Äq.) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (**59b**) (106 mg, 750 µmol, 1.50 Äq.) in MeCN (5.0 mL) wurden gemäß *AVV-8* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 67.4 mg, 57%. **Säule**: Pentan:EtOAc:Toluol = 250:1:0.1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.33 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 4.28 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.18–7.23 (m, 3 H), 7.26–7.38 (m, 1 H), 7.59 (s, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.2, 62.0, 127.6, 128.1, 128.1, 128.4, 128.7, 131.5, 132.2, 135.4, 161.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2980, 1705, 1575, 1451, 1220. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 356 nm (2.96), 256 (4.17). **HRMS-EI**: C₁₁H₁₀O₂S₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 238.0117, gefunden: 238.0130.

1-(Benzo[b][1,4]dithiin-2-yl)ethanon (62c)



Dithioloimin **60a** (33.2 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.), Cs₂CO₃ (90.6 mg, 600 µmol, 3.00 Äq.) und But-3-in-2-on (**59c**) (20.4 mg, 300 µmol, 1.50 Äq.) in MeCN (2.0 mL) wurden gemäß *AVV-9* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 29.7 mg, 72%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 100:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.43$ (s, 3 H), 7.19–7.24 (m, 3 H), 7.28–7.32 (m, 1 H), 7.51 (s, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 26.3$, 127.5, 128.1, 128.6, 128.9, 131.3, 132.1, 135.9, 137.6, 190.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3038, 1666, 1542, 1452, 1358, 1222. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 374 nm (3.03), 269 (4.13), 232 (4.10). **HRMS-EI**: C₁₀H₈OS₂ *m/z* berechnet [M]⁺: 230.9909, gefunden: 230.9910.

1-(3-Phenylbenzo[b][1,4]dithiin-2-yl)ethanon (62d)



Dithioloimin **60a** (33.2 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.), Cs₂CO₃ (90.6 mg, 600 μmol, 3.00 Äq.) und 4-Phenyl-3-butin-2-on (**59d**) (43.2 mg, 300 μmol, 1.50 Äq.) in MeCN (2.0 mL) wurden gemäß *AVV-9* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 43.9 mg, 77%. **Säule**: Pentane:EtOAc = 80:1→30:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.84 (s, 3 H), 7.25–7.32 (m, 2 H), 7.37–7.49 (m, 7 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 29.7, 127.5, 127.9, 128.4, 128.6, 128.8, 129.8, 130.2, 131.2, 135.1, 135.4, 136.6, 149.5, 196.9 ppm. **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 359 nm (3.22), 264 (4.14), 242 nm (4.29). **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 3055, 1667, 1570, 1426, 1239, 1196. **HRMS-ESI**: C₁₆H₁₂OS₂ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 307.0222, gefunden: 307.0225.

Dimethyl-6-methylbenzo[b][1,4]dithiin-2,3-dicarboxylat (62f)



Dithioloimin **60b** (90.5 mg, 500 µmol, 1.00 Äq.), KF (87.2 mg, 1.50 mmol, 3.00 Äq.), 18-K-6 (396 mg, 1.50 mmol, 3.00 Äq.) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (**59a**) (106 mg, 750 µmol, 1.50 Äq.) in MeCN (5.0 mL) wurden gemäß *AVV-8* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 106 mg, 72%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.31 (s, 3 H), 3.84 (s, 6 H), 7.08 (ddd, *J* = 8.0, 1.7, 0.7 Hz, 1 H), 7.20–7.22 (m, 1 H), 7.25–7.27 (m, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 20.7, 53.2, 128.2, 129.1, 129.4, 129.5, 132.9, 135.3, 135.7, 139.0, 163.0 ppm. **Smp.**: 65 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2952, 1720, 1575, 1432, 1240, 1012. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 354 nm (2.94), 271 (3.93), 235 (4.21). **HRMS-ESI**: C₁₃H₁₂O₄S₂*m/z* berechnet [M+Na]⁺: 319.0069, gefunden: 319.0071.

Dimethyl-7,8-diphenyl-[1,4]dithiino[2,3-g]chinoxaline-2,3-dicarboxylat (62g)



Dithioloimin **60c** (26.0 mg, 70 μmol, 1.00 Äq.), KF (12.2 mg, 210 μmol, 3.00 Äq.) und 18-K-6 (55.4 mg, 210 μmol, 3.00 Äq.) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (**59a**) (14.9 mg, 105 μmol, 1.50 Äq.) in MeCN (1.4 mL) wurden gemäß *AVV-8* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 25.6 mg, 75%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 20:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.89 (s, 6 H), 7.30–7.40 (m, 6 H), 7.47–7.50 (m, 4 H), 8.12 (s, 2 H) ppm. ¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 53.5, 127.6, 128.3, 129.2, 129.8, 134.3, 134.8, 138.4, 140.9, 154.4, 162.8 ppm. **Smp.**: 151 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2954, 1719, 1577, 1434, 1248. **UV** (CH₃CN): λ_{max}

(lg ε) = 384 nm (4.12), 288 (4.46), 238 (4.57). **HRMS-ESI**: $C_{26}H_{18}N_2O_4S_2 m/z$ berechnet $[M+Na]^+$: 509.0600, gefunden: 509.0600.

Dimethyl-[1,4]dithiino[2',3':4,5]benzo[1,2-c][1,2,5]thiadiazol-6,7-dicarboxylat (62h)



Dithioloimin **60d** (22.4 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.), KF (17.5 mg, 300 μmol, 3.00 Äq.), 18-K-6 (79 mg, 300 μmol, 3.00 Äq.) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (**59a**) (21.3 mg, 150 μmol, 1.50 Äq.) in MeCN (2.0 mL) wurden gemäß *AVV-8* zur Reaktion gebracht. **Ausbeute**: 22.5 mg, 66%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 20:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹**H**-**NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.89 (s, 6 H), 8.02 (s, 2 H) ppm. ¹³**C**-**NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 53.5, 119.3, 134.4, 135.7, 154.3, 162.7 ppm. **Smp.**: 92 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2958, 1709, 1569, 1427, 1224, 1075. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 366 nm (3.95), 294 (3.84), 281 (3.90), 231 (4.42). **HRMS-ESI**: C₁₂H₈N₂O₄S₃ *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 362.9538, gefunden: 362.9541.

6.3.6.4. Darstellung von Benzo[d]pyrrolo[2,1-b]thiazol (97)



Zu einer Lösung von 2-Thiocyanatopyrrol (**96a**)²⁴⁵ (12.4 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) und Arin-Vorläufer **46a** (44.7 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.) in THF (4.0 mL) wurde bei 50 °C TBAF (1 м in THF, 600 μL, 600 μmol, 6.00 Äq.) schnell zugegeben und für weitere 10 min gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an basischem Aluminiumoxid gereinigt. **Ausbeute**: 7.8 mg, 45%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 200:1. **Habitus**: Weißer Feststoff. Die analytischen Daten waren in Übereinstimmung mit der Literatur.²⁴⁶

6.3.6.5. Darstellung von Pyrrolo[2,1-b]thiazolen



1-(3-Phenylpyrrolo[2,1-b]thiazol-2-yl)ethanon (98a)



Zu einer Lösung aus 4-Phenyl-3-butin-2-on (**59d**) (576 mg, 4.00 mmol, 20.0 Äq.) und Cs₂CO₃ (98.0 mg, 300 μmol, 1.50 Äq.) in MeCN (2.0 mL) wurde tropfenweise 2-Thiocyanatopyrrol (**96a**) (24.8 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) über 10 min bei Raumtemperatur zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographish an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 24.3 mg, 50%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1→30:1. **Habitus**: Braunes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.02 (s, 3 H), 6.23 (dd, *J* = 3.6, 1.2 Hz, 1 H), 6.59 (dd, *J* = 3.6, 3.0 Hz, 1 H), 6.72 (dd, *J* = 3.0, 1.2 Hz, 1 H), 7.47–7.59 (m, 2 H) 7.58–7.62 (m, 3 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 28.8, 98.5, 111.2, 117.1, 128.7, 129.0, 129.4, 129.6, 129.7, 130.7, 137.9, 191.3 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3058, 1646, 1563, 1449, 1330, 1195. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 369 nm (3.46), 294 (4.04), 227 (4.17). **HRMS-ESI**: C₁₄H₁₁NOS *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 264.0454, gefunden: 264.0455.

Dimethyl-5-ethylpyrrolo[2,1-b]thiazol-2,3-dicarboxylat (98)



Zu einer Lösung aus Acetylendicarbonsäuredimethylester (**59a**) (568 mg, 4.00 mmol, 20.0 Äq.) und Cs_2CO_3 (98.0 mg, 300 μ mol, 1.50 Äq.) in MeCN (2.0 mL) wurde tropfenweise 2-Ethylthiocyanatopyrrol (**96b**)

(33.5 mg, 200 μmol, 1.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) über 10 min bei Raumtemperatur zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographish an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 33.9 mg, 63%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 50:1. **Habitus**: Gelber Feststoff. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 2.64 (qd, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 2 H), 3.87 (s, 3 H), 4.04 (s, 3 H), 6.16 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.37 (dt, *J* = 3.7, 1.0 Hz, 1 H) ppm. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 12.3, 19.4, 52.7, 53.6, 97.7, 114.0, 117.5, 128.5, 130.4, 161.5, 161.8 ppm. **Smp.**: 78 °C. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2950, 1735, 1708, 1581, 1316, 1236. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 369 nm (3.24), 285 (3.99), 228 (4.13). **HRMS-ESI**: C₁₂H₁₃NO₄S *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 290.0457, gefunden: 290.0460.

Ethyl-5-ethylpyrrolo[2,1-b]thiazol-2-carboxylat (98c)



Zu einer Lösung aus Acetylencarbonsäureethylester (**59b**) (392 mg, 4.00 mmol, 20.0 Äq.) und Cs₂CO₃ (98.0 mg, 300 µmol, 1.50 Äq.) in MeCN (2.0 mL) wurde tropfenweise 2-Ethylthiocyanatopyrrol (**96b**) (33.5 mg, 200 µmol, 1.00 Äq.) in MeCN (1.0 mL) über 10 min bei Raumtemperatur zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographish an Kieselgel gereinigt. **Ausbeute**: 27.1 mg, 61%. **Säule**: Pentan:EtOAc = 70:1. **Habitus**: Gelbes Öl. ¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H), 1.38 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 2.78 (qd, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 2 H), 4.36 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.10 (dd, *J* = 3.6, 0.7 Hz, 1 H), 6.33 (dt, *J* = 3.6, 1.0 Hz, 1 H), 7.98 (d, *J* = 0.7 Hz, 1 H) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 12.6, 14.3, 19.9, 61.5, 97.2, 112.8, 120.0, 124.6, 127.3, 128.8, 162.2 ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3112, 2938, 1706, 1582, 1225. **UV** (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 354 nm (3.30), 282 (4.02), 229 (4.08). **HRMS-ESI**: C₁₁H₁₃NO₂S *m/z* berechnet [M+Na]⁺: 246.0559, gefunden: 246.0561.

6.4. Kristallstrukturen

6.4.1. Domino-Produkt 53b



 Tabelle 6-1: Kristalldaten und Verfeinerungsparameter von Verbindung 53b.

CCDC-Nummer	941402	
Summenformel	$C_{23}H_{24}O_2$	
Molare Masse	332.42	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C 2/c	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9.888(2) Å	α= 90°.
	<i>b</i> = 16.130(3) Å	β=91.46(2)°.
	<i>c</i> = 21.940(3) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	3498.2(11) Å ³	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.262 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.079 mm ⁻¹	
F(000)	1424	
Kristallgröße	0.15 x 0.15 x 0.05 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	1.857 to 25.678°.	
Indexgrenzen	-11<=h<=12, -19<=k<=19, -26<=l<=26	
Anzahl gemessener Reflexe	26410	
Unabhängige Reflexe	3315 [R(int) = 0.0283]	
Vollständigkeit zu Theta = 25.242°	99.8 %	
Korrektur der Absorption	semi-empirische	
Max. und Min. Transmission	0.7453 und 0.7030	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3315 / 0 / 230	
S(Gof)	1.074	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0866	
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0905	
Absoluter Strukturparameter	0.00082(18)	
Max. und minimale Restelektronendichte	0.273 und -0.180 eÅ ⁻³	

6.4.2. Domino-Produkt syn-73



 Tabelle 6-2:
 Kristalldaten und Verfeinerungsparameter von Verbindung syn-73.

CCDC-Nummer	987879	
Summenformel	C ₃₀ H ₃₈ O ₃ Si	
Molare Masse	474.69	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	PĪ	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 8.932(2) Å	α= 89.31(3)°.
	<i>b</i> = 11.361(2) Å	β= 75.59(2)° .
	<i>c</i> = 13.959(3) Å	γ = 83.92(2)°.
Zellvolumen	1364.1(5) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.156 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.968 mm ⁻¹	
F(000)	512	
Kristallgröße	0.25 x 0.03 x 0.03 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	3.269 to 68.005°.	
Indexgrenzen	-9<=h<=10, -13<=k<=13, -16<=l<=16	
Anzahl gemessener Reflexe	29197	
Unabhängige Reflexe	4730 [R(int) = 0.0513]	
Vollständigkeit zu Theta = 25.242°	95.3 %	
Korrektur der Absorption	semi-empirisch	
Max. und Min. Transmission	0.7530 und 0.5669	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	4730 / 0 / 312	
S(Gof)	1.103	
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1406	
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	R1 = 0.0689, wR2 = 0.1503	
Absoluter Strukturparameter	n/a	
Max. und minimale Restelektronendichte	0.443 und -0.351 eÅ ⁻³	

6.4.3. Entschützter Domino-Vorläufer 123



Tabelle 6-3: Kristalldaten und Verfeinerungsparameter von Verbind	ung 123 .
---	------------------

CCDC-Nummer	988427		
Summenformel	$C_{72}H_{84}O_{14}$		
Molare Masse	1173.39		
Temperatur	100(2) K		
Wellenlänge	1.54178 Å		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁		
Zelldimensionen	<i>a</i> = 7.525(2) Å	α= 90°.	
	<i>b</i> = 39.958(3) Å	β= 90.13(2)°.	
	<i>c</i> = 10.540(2) Å	γ = 90°.	
Zellvolumen	3169.2(11) Å ³		
Z	2		
Berechnete Dichte	1.230 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	0.681 mm ⁻¹		
F(000)	1256		
Kristallgröße	0.30 x 0.05 x 0.02 mm ³		
Gemessener Theta-Bereich	3.318 to 71.246°.		
Indexgrenzen	-9<=h<=9, -49<=k<=48, -12<=l<=12		
Anzahl gemessener Reflexe	33212		
Unabhängige Reflexe	10572 [R(int) = 0.0294]		
Vollständigkeit zu Theta = 25.242°	99.6 %		
Korrektur der Absorption	semi-empirisch		
Max. und Min. Transmission	0.7535 und 0.7038		
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²		
Daten / Restraints / Parameter	10572 / 36 / 820		
S(Gof)	1.064		
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0473, wR2 = 0.1318		
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	R1 = 0.0480, wR2 = 0.1323		
Absoluter Strukturparameter	0.60(5)		
Max. und minimale Restelektronendichte	0.253 und -0.208 eÅ ⁻³		

6.4.4. Inden 78a





CCDC-Nummer	1408115	
Summenformel	C ₂₁ H ₂₀ O	
Molare Masse	288.37	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P(-1)	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 8.7372(4) Å	α= 83.969(4)°
	<i>b</i> = 9.1896(5) Å	β= 77.122(4)°
	<i>c</i> = 10.0809(5) Å	γ = 79.023(4)°
Zellvolumen	772.95(7) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.239 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.571 mm ⁻¹	
F(000)	308	
Kristallgröße	0.15 x 0.08 x 0.04 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	4.51 to 76.24°	
Indexgrenzen	-10<=h<=10, -11<=k<=10, -12<=l<=12	
Anzahl gemessener Reflexe	38283	
Unabhängige Reflexe	3209 [R(int) = 0.0413]	
Vollständigkeit zu Theta = 25.242°	99.8 %	
Korrektur der Absorption	semi-empirisch	
Max. und Min. Transmission	1.00000 und 0.86154	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3209 / 0 / 202	
S(Gof)	1.039	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0877	
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0900	
Absoluter Strukturparameter	0.0050(7)	
Max. und minimale Restelektronendichte	0.262 und -0.176 eÅ ⁻³	

6.4.5. Domino-Produkt 57p



Tabelle 6-5: Kristalldaten und	Verfeinerungsparameter von	Verbindung 57p.
	venenierungspurunieter von	

CCDC-Nummer	1406880		
Summenformel	C ₁₈ H ₂₀ O ₂		
Molare Masse	268.34		
Temperatur	100(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /n		
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10.5551(4) Å	α= 90°	
	<i>b</i> = 9.5220(3) Å	β= 100.422(3)°	
	<i>c</i> = 14.6170(4) Å	$\gamma = 90^{\circ}$	
Zellvolumen	1444.86(8) Å ³		
Z	4		
Berechnete Dichte	1.234 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	0.079 mm ⁻¹		
F(000)	576		
Kristallgröße	0.4 x 0.2 x 0.2 mm ³		
Gemessener Theta-Bereich	2.20 to 30.03°		
Indexgrenzen	-14<=h<=14, -13<=k<=13, -20<=l<=20		
Anzahl gemessener Reflexe	52546		
Unabhängige Reflexe	4220 [R(int) = 0.0400]		
Vollständigkeit zu Theta = 25.242°	99.7 %		
Korrektur der Absorption	keine		
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²		
Daten / Restraints / Parameter	4220 / 0 / 184		
S(Gof)	1.018		
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0423, wR2 = 0.1061		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1112		
Max. und minimale Restelektronendichte	0.381 und -0.211 eÅ ⁻³		

7. Anhang

7.1. Abkürzungsverzeichnis

18-K-6	18-Krone-6
a, b, c	Gitterkonstanten [Å]
Ac	Acetyl
Ar	Aryl
Äq.	Äquivalente
BQ	Benzochinon
Bu	Butyl
CAM	Cer(IV)ammoniummolybdat-Lösung
Су	Cyclohexyl
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DFT	density functional theory
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DMA	N,N-Dimethylacetamid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
	Ph ₂ P PPh ₂

dppf

1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen

EI	electron impact
ESI	elecron spray ionization
Et	Ethyl
EWG	electron withdrawing group
F(000)	Anzahl der Elektronen pro Elementarzelle
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung
h	Stunde

HRMS	high resolution mass spectrometry
Hz	Hertz
i-	Isopropyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
kat.	katalytisch
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Lsg.	Lösung
Lsm.	Lösungsmittel
Μ	Multiplett
Μ	Molar
Me	Methyl
min	Minuten
NMR	nuclear magnetic resonance
m/z	Masse/Teilchenzahl
nm	Nanometer
Nu	Nukleophil
Pg	Schutzgruppe
Ph	Phenyl
pin	Pinacol
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
ppm	parts per million [Hz/MHz]
q	Quartett bzw. Quintett
QPhos	1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1'-(di-tert-butylphosphino)ferrocen



Gewogener R-Wert (mit F_0^2 -Daten berechnet)
Singulett
Gütefaktor (goodness of fit)
Triplett
Tetrabutylammoniumiodid
Tetrabutylammoniumfluorid
tert-Butyldimethylsilyl
tertiär
tertiär

- THF Tetrahydrofuran
- TMS Trimethylsilyl
- UV Ultraviolett
- V Zellvolumen [Å]

Xantphos 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen



XPhos 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl



- Z Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
- α, β, γ Winkel der Elementarzelle [°]
- $\lambda_{\text{max}} \qquad \qquad \text{Absorptionsmaximum [nm]}$
- ε Extinktionskoeffizient
- \widetilde{v} Wellenzahl

7.2.	Literaturverzeichnis
1	S. G. Hentges, K. B. Sharpless, J. Am. Chem. Soc. 1980 , 102, 4263.
2	L. F. Tietze (Ed.) Domino Reactions: Concepts for Efficient Organic Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
3	H. Pellissier, Chem. Rev. 2013 , 113, 442.
4	L. F. Tietze, G. Brasche, K. Gericke, Domino Reaktions in Organic Synthesis Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
5	L. F. Tietze, <i>Chem. Rev.</i> 1996 , <i>96</i> , 115.
6	K. M. Gericke, D. I. Chai, N. Bieler, M. Lautens, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 1447.
7	H. Liu, M. El-Salfiti, D. I. Chai, M. Lautens, Org. Lett. 2012, 14, 3648.
8	H. Liu, M. El-Salfiti, M. Lautens, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 9846.
9	L. F. Tietze, A. Düfert, F. Lotz, L. Sölter, K. Oum, T. Lenzer, T. Beck, R. Herbst-Irmer, J. Am. Chem. Soc. 2009, 62,
	163.
10	J. Petrignet, A. Boudhar, G. Blond, J. Suffert, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 3285.
11	B. Salem, J. Suffert, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2826.
12	J. Suffert, B. Salem, P. Klotz, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2001 , <i>123</i> , 12107.
13	E. Shirakawa, T. Yamagami, T. Kimura, S. Yamaguchi, T. Hayashi, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 17164.
14	A. G. Fallis, P. Forgione, Tetrahedron 2001, 57, 5899.
15	K. Murakami, H. Yorimitsu, Beilstein J. Org. Chem. 2013, 9, 278.
16	T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971, 44, 581.
17	R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr., J. Org. Chem. 1972, 34, 2320.
18	D. Mc Cartney, P. J. Guiry, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 5122.
19	A. B. Dounay, L. E. Overman, Chem. Rev. 2003, 103, 2945.
20	I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, Chem. Rev. 2000, 100, 3009.
21	A. de Meijere, F. E. Meyer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 2379.
22	M. Oestreich (Ed.) The Mizoroki-Heck Reaction, Wiley, 2009.
23	S. Warratz, C. Kornhaaß, A. Cajaraville, B. Niepötter, D. Stalke, L. Ackermann, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54,
	5513.
24	M. Simaan, PO. Delaye, M. Shi, I. Marek, Angew. Chem. Int. Ed. Doi: 10.1002/anie.201412440.
25	E. Negishi, G. Wang, G. Zhu, Top. Organomet. Chem. 2006, 19, 1.
26	T. Sugihara, C. Copéret, Z. Owczarczyk, L. S. Harring, E. Negishi, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7923.
27	B. Milde, M. Leibeling, M. Pawliczek, J. Grunenberg, P. G. Jones, D. B. Werz, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54,
	1331.
28	M. M. Abelman, L. E. Overman, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 2328.
29	B. Singh, A. Chandra, S. Singh, R. M. Singh, Tetrahedron 2011, 67, 505.
30	D. Fischer, H. Tomeba, N. K. Pahadi, N. T. Patil, Z. Huo, Y. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 15720.
31	Y. Yamamoto, I. D. Gridnev, N. T. Patil, T. Jin, Chem. Commun. 2009, 5075.

- ³² T. J. Harrison, J. A. Kozak, M. Corbella-Panè, G. R. Dake, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4525.
- ³³ D. Fujino, H. Yorimitsu, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6255.
- ³⁴ L. Huang, Q. Wang, X. Liu, H. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *124*, 5794.
- ³⁵ Y. Chen, M. Chen, Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6181.

- ³⁶ Y. Chen, M. Chen, Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6493.
- ³⁷ D.-H. Zhang, L.-F. Yao, Y. Wie, M. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2583.
- ³⁸ D. Bruyère, D. Bouyssi, G. Balme, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4007.
- ³⁹ Z. Wang, X. Lu, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2254.
- ⁴⁰ M. R. Luzung, J. P. Markham, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10858.
- ⁴¹ A. Fürstner, H. Szillat, B. Gabor, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8305.
- ⁴² A. Fürstner, P. W. Davies, J. Am. Chem. Soc, **2005**, 127, 15024.
- ⁴³ S. Flügge, A. Anoop, R. Goddard, W. Thiel, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8558.
- ⁴⁴ A. Fürstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *83*, 3208.
- ⁴⁵ A. Homs, M. E. Muratore, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 461.
- ⁴⁶ M. Gaydou, R. E. Miller, N. Delpont, J. Ceccon, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6396.
- ⁴⁷ A. Fürstner, E. Heilmann, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 4760.
- ⁴⁸ C. Feng. T. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17710.
- ⁴⁹ J. A. Tunge, L. N. Foresee, *Organometallics* **2005**, *24*, 6440.
- ⁵⁰ J. Huang, L. Zhou, H. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1945.
- ⁵¹ B. Gabriele, G. Salerno, *Chem. Commun.* **1997**, 1083.
- ⁵² Z. Wang, X. Lu, *Tetrahedron Lett*. **1997**, *38*, 5213.
- ⁵³ L. Zhao, X. Lu, W. Xu, J. Org. Chem. **2005**, 70, 4059.
- ⁵⁴ H. Imase, T. Suda, Y. Shibata, K. Noguchi, M. Hirano, K. Tanaka, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1805.
- ⁵⁵ Y. Xiao, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1903.
- ⁵⁶ L. Zhao, X. Lu, W. Xu, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4059.
- ⁵⁷ D. Fujino, H. Yorimitsu, A. Osuka, *Org. Lett.* **2012**, *14*. 2914.
- ⁵⁸ J. S. Nakhla, J. W. Kampf, J. P. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2893.
- ⁵⁹ M. B. Hay, J. P. Wolfe, J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 16468.
- ⁶⁰ J. P. Wolfe, M. A. Rossi, J. Am. Chem. Soc. **2004**, *126*, 1620.
- ⁶¹ D. Fujino, H. Yorimitsu, K. Oshima, J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 9682.
- ⁶² M. V. Pham, N. Cramer, *Angew. Chem Int. Ed.* **2014**, *53*, 14575.
- ⁶³ M. Daini, A. Yamamoto, M. Suginome, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 968.
- ⁶⁴ A. Yamamoto, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc*, **2005**, *127*, 15706.
- ⁶⁵ H. Ymashita, M. Tanaka, M. Goto, *Organometallics* **1993**, *12*, 988.
- ⁶⁶ R. D. Adams, L. Chen, W. Wu, *Organometallics* **1993**, *12*, 1257.
- ⁶⁷ P. de Vaal, A. Dedieu, J. Organomet. Chem. **1994**, 478, 121.
- ⁶⁸ A. Nakamura, S. Otsuka, *J. Mol. Cat.* **1976**, 285.
- ⁶⁹ J. M. Huggins, R. G. Bergmann, J. Am. Chem. Soc. **1981**, 103, 3002.
- ⁷⁰ K. A. Brady, T. A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *206*, 299.
- ⁷¹ M. Murakami, T. Yoshida, S. Kawanami, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6408.
- ⁷² I. Ojima, N. Clos, R. J. Donovan, P. Ingallina, *Organometallics*, **1990**, *9*, 3127.
- ⁷³ B. M. Trost, Z. T. Ball, T. Jöge, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7922.
- ⁷⁴ B. M. Trost, Z. T. Ball, J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 17644.
- ⁷⁵ L. W. Chung, Y.-D. Wu, B. M. Trost, Z. T. Ball, J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 11578.

76	K. A. Brady, T. A. Niles, J. Organomet. Chem. 1981, 206, 299.
77	R. S. Tanke, R. H. Crabtree, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 7984.
78	K. Radkowski, B. Sundararaju, A. Fürstner, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 355.
79	B. Sundararaju, A. Fürstner, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 14050.
80	S. M. Rummelt, A. Fürstner, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 3626.
81	N. Chernyak, S. I. Gorelsky, V. Gevorgyan, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 2342.
82	C. M. Le, P. J. Menzies, D. A. Petrone, M. Lautens, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 254.
83	G. Dyker, A. Kellner, Tetrahedron Lett. 1994 , 35, 7633.
84	S. Cacchi, G. Fabrizi, F. Marinelli, L. Moro, P. Pace, Tetrahedron 1996, 52, 10225.
85	C. Amatore, S. Bensalem, S. Ghalem, A. Jutand, J. Organomet. Chem. 2004, 689, 4642.
86	A. Krasovskiy, B. H. Lipshutz, Org. Lett. 2011 , <i>13</i> , 3818.
87	GP. Lu, K. R. Voigtritter, C. Cai, B. H. Lipshutz, Chem. Commun. 2012, 48, 8661.
88	GP. Lu, K. R. Voigtritter, C. Cai, B. H. Lipshutz, J. Org. Chem. 2012, 77, 3700.
89	E. R. Fruchey, B. M. Monks, A. M. Patterson, S. P. Cook, Org. Lett. 2013, 15, 4362.
90	C. Amatore, S. Bensalem, S. Ghalem, A. Jutand, J. Organomet. Chem. 2004, 689, 4642.
91	W. Yu, Z. Jin, J. Am. Chem. Soc, 2000 , 122, 9840.
92	M. Daini, A. Yamamoto, M. Suginome, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 2918.
93	D. Zargaria, H. Alper, Organometallics 1991, 10, 2914.
94	S. M. Abdur Rahman, M. Sonoda, K. Itahashi, Y. Tobe, Org. Lett. 2003, 5, 3411.
95	L. F. Tietze, K. Kahle, T. Raschke, Chem. Eur. J. 2002 , 8, 401.
96	L. F. Tietze, K. Heitmann, T. Raschke, Synlett 1997, 35.
97	L. F. Tietze, C. Eichhorst, T. Hungerland, M. Steinert, Chem. Eur. J. 2014, 20, 12553.
98	K. Albert, P. Gisdakis, N. Rösch, Organometallics, 1998 , 17, 1608.
99	R. J. Deeth, A. Smith, K. K. Hii, J. M. Brown, <i>Tetrahedron</i> 1998 , <i>39</i> , 3229.

- ¹⁰⁰ *IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed.*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- ¹⁰¹ J. I. Seeman, J. Chem. Educ. **1986**, 63, 42.
- ¹⁰² A. Arcadi, S. Sacchi, F. Marinelli, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5121.
- ¹⁰³ L. Zhou, Y. Liu, Y. Zhang, J. Wang, Chem. Commun. **2011**, *47*, 3622.
- ¹⁰⁴ A. Arcardi, S. Cacchi, G. Fabrizi, F. Marinelli, L. M. Parisi, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 562.
- ¹⁰⁵ Q. Zhang, W. Xu, X. Lu, J. Org. Chem. **2005**, 70, 1505.
- ¹⁰⁶ G. Zhu, X. Lu, *Organometallics* **1995**, *14*, 4899.
- ¹⁰⁷ Z. Zhang, X. Lu, Z. Xu, Q. Zhang, X. Han, *Organometallics* **2001**, *20*, 3724.
- ¹⁰⁸ H. Zhao, A. Ariafard, Z. Lin, *Organometallics* **2006**, *25*, 812.
- ¹⁰⁹ L.-M. Wei, L.-L. Wei, W.-B. Pan, M.-J. Wu, *Synlett* **2005**, *14*, 2219.
- ¹¹⁰ M. Yoshida, T. Gotou, M. Ihara, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5573.
- L. F. Tietze, S.-C. Duefert, J. Clerc, M. Bischoff, C. Maaß, D. Stalke, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 3191.
- ¹¹² Y. Miyazaki, N. Ohta, K. Semba, Y. Nakao, J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 3732.
- ¹¹³ Z. Pan, S. M. Pound, N. R. Rondla, C. J. Douglas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5170.
- ¹¹⁴ D. C. Koester, M. Kobayashi, D. B. Werz, Y. Nakao J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 6544.
- ¹¹⁵ T. Ozaki, A. Nomoto, I. Kamiya, J.-I. Kawakami, A. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, 84, 155.

- ¹¹⁶ W. Zheng, A. Ariafard, Z. Lin, *Organometallics* **2008**, *27*, 246.
- ¹¹⁷ Y. Tak, S. Y. Choi, Y. K. Chung, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5673.
- ¹¹⁸ I. Kamiya J.-I. Kawakami, S. Yano, A. Nomoto, A. Ogawa, *Organometallics* **2006**, *25*, 3562.
- ¹¹⁹ J. M. Baskin, J. A. Prescher, S. T. Laughlin, N. J. Agard, P. V. Chang, I. A. Miller, A. Lo, J. A. Codelli, C. R. Bertozzi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2007**, *104*, 16793.
- ¹²⁰ G. Wittig, *Naturwissenschaften* **1942**, *30*, 696.
- ¹²¹ H. Heaney, *Chem. Rev.* **1962**, 62, 81.
- ¹²² J. D. Roberts, H. E. Simmons Jr., L. A. Carlsmith, C. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3290.
- ¹²³ R. Husgen, R. Knorr, *Naturwissenschaften* **1962**, *48*, 716.
- ¹²⁴ V. Diemer, M. Begaut, F. R. Leroux, F. Colobert, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 341.
- ¹²⁵ M. E. Blake, K. L. Bartlett, M. Jr Jones, J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 6485.
- ¹²⁶ Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, *8*, 1211.
- ¹²⁷ D. Rodriguez-Lojo, A. Cobas, D. Pena, D. Pérez, E. Guitián, *Org. Lett*, **2012**, *14*, 1363.
- ¹²⁸ T. C. McMahon, S. M. Medina, Y.-F. Yang, B. J. Simmons, K. N. Houk, N. K. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4082.
- ¹²⁹ J. M. Medina, T. C. McMahon, G. Jiménez-Osés, K. N. Houk, N. K. Garg, J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136, 14706.
- ¹³⁰ A. E. Goetz, T. K. Shah, N. K. Garg, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 34.
- ¹³¹ A. E. Goetz, A. L. Silberstein, M. A. Corsello, N. K. Garg, J. Am. Soc. Chem. **2014**, 136, 3036.
- ¹³² A. E. Goetz, N. K. Garg, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 846.
- ¹³³ G.-Y. J. Im, S. M. Bronner, A. E. Goetz, R. S. Paton, P. H.-Y. Cheong, K. N. Houk, N. K. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17933.
- ¹³⁴ C. M. Gampe, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2962.
- ¹³⁵ C. M. Gampe, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *18*, 15761.
- ¹³⁶ J.-A. Gracía-López, M. F. Greaney, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2338.
- ¹³⁷ Y. Sato, T. Tamura, M. Mori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2436.
- ¹³⁸ W. Lin, I. Sapountzis, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4258.
- ¹³⁹ M. A. Birkett, D. W. Knight, P. B. Little, M. B. Mitchell, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1013.
- ¹⁴⁰ R. Hoffmann, A. Imamura, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1499.
- ¹⁴¹ R. Warmuth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1347.
- ¹⁴² Rao, B.; Zeng, X. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 314.
- ¹⁴³ J. Wallbaum, P. G. Jones, D. B. Werz, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3730.
- ¹⁴⁴ H. Yoshida, K. Okada, S. Kawashima, K. Tanino, J. Ohshita, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1763.
- ¹⁴⁵ D. G. Pintori, M. F. Greaney, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 168.
- ¹⁴⁶ K. Biswas, M. F. Greaney, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4946.
- ¹⁴⁷ A. D. Dubrovskiy, R. C. Larock, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3117.
- ¹⁴⁸ H. Yoshida, K. Okada, S. Kawashima, K. Tanino, J. Ohshita, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1763.
- ¹⁴⁹ M. Alajarin, C. Lopez-Leonardo, R. Raja, R.-A. Orenes, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5668.
- ¹⁵⁰ T. R. Hoye, B. Baire, D. Niu, P. H. Willoughby, B. P. Woods, *Nature* **2012**, *490*, 208.
- ¹⁵¹ C. Shen, G. Yang, W. Zhang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5722.
- ¹⁵² S. Chakrabarty, I. L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2968.

- ¹⁵³ R. Li, X. Wang, Z. Wei, C. Wu, F. Shi, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4366.
- ¹⁵⁴ L. K. B. Garve, D. B. Werz, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 596.
- ¹⁵⁵ A. Bhunia, T. Roy, P. Pachfule, P. R. Rajamohanan, A. T. Biju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10224.
- ¹⁵⁶ A. E. Goetz, N. K. Garg, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 54.
- ¹⁵⁷ C. Shen, G. Yang, W. Zhang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5722.
- ¹⁵⁸ Z. Liu, X. Zhang, R. C. Larock, J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 15716.
- ¹⁵⁹ J. L. Henderson, A. S. Edwards, M. F. Greaney, J. Am. Chem. Soc. **2006**, 128, 7426.
- ¹⁶⁰ T. Gerfaud, L. Neuville, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 572.
- ¹⁶¹ Z. Qiu, Z. Xie, Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, 48, 5729.
- ¹⁶² X. Peng, W. Wang, C. Jiang, D. Sun, Z. Xu, C.-H. Tung, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5354.
- ¹⁶³ Y. Dong, B. Liu, P. Chen, Q. Liu, M. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3442.
- ¹⁶⁴ M. Leibeling, D. C. Koester, M. Pawliczek, S. C. Schild, D. B. Werz, *Nat. Chem. Biol.* **2010**, *6*, 199.
- ¹⁶⁵ M. Leibeling, B. Milde, D. Kratzert, D. Stalke, D. B. Werz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9888.
- ¹⁶⁶ M. Leibeling, M. Pawliczek, D. Kratzert, D. Stalke, D. B. Werz, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 346.
- ¹⁶⁷ M. Leibeling, D. B. Werz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6138.
- ¹⁶⁸ J. Wallbaum, R. Neufeld, D. Stalke, D. B. Werz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13243.
- ¹⁶⁹ M. Pawliczek, T. F. Schneider, C. Maaß, D. Stalke, D. B. Werz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4119.
- ¹⁷⁰ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- ¹⁷¹ Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- ¹⁷² D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. **1993**, *98*, 1358.
- ¹⁷³ R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- ¹⁷⁴ T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **1989**, *90*, 1007.
- ¹⁷⁵ K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113.
- ¹⁷⁶ K. A. Peterson, C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 283.
- ¹⁷⁷ J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- ¹⁷⁸ D. S. Frohnapfel, J. L. Templeton, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-7*, 199.
- ¹⁷⁹ V. P. Ananikov, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **2005**, *24*, 715.
- ¹⁸⁰ M. Iwasaki, S. Iino, Y. Nishihara, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5326.
- ¹⁸¹ L. C. Craig, T. Shedlovsky, R. G. Gould, W. A. Jacobs, *J. Biol. Chem.* **1938**, *125*, 289.
- ¹⁸² M. Pawliczek, L. K. B. Garve, D. B. Werz, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1716.
- ¹⁸³ N. Sun, H. Zhang, W. Mo, B. Hu, Z Shen, X. Hu, X, *Synlett* **2013**, *24*, 1443.
- ¹⁸⁴ N. N. Karade, G. B. Tiwari, S. G. Shirodkar, B. M. Dhoot, *Synth. Comm.*, **2005**, *35*, 1197.

- ¹⁸⁵ M. A. Fernandez-Rodriguez, A. Manuel, Q. Shen, J. F. Hartwig, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7782.
- ¹⁸⁶ H.-J. Xu, X.-Y. Zhao, J. Deng, Y. Fu, Y.-S. Feng, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 434.
- ¹⁸⁷ S. Fukuzawa, D. Tanihara, S. Kikuchi, *Synlett* **2006**, 2145.
- ¹⁸⁸ D. F. Toste, I. W. J. Still, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4361.
- ¹⁸⁹ L. Melzig, C. B. Rauhut, N. Naredi-Rainer, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5362.
- ¹⁹⁰ D. B. Werz, R. Gleiter, F. Rominger, J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 10638.
- ¹⁹¹ D. B. Werz, R. Gleiter, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9400.
- ¹⁹² K. Luo, L. Meng, Y. Zhang, X. Zhang, L. Wang, *Adv. Synth Catal.* **2013**, *355*, 765.
- ¹⁹³ X. Liu, X. Wang, Q. Li, M. P. Kozar, V. Melendez, M. T. O'Neil, A. J. Lin, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 4523.
- ¹⁹⁴ B. Devan, K. Rajagopalan, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1691.
- ¹⁹⁵ K. Muñiz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *50*, 9412.
- ¹⁹⁶ L.-M. Xu, B.-L. Li, Z. Yang, Z.-J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*. 712.
- ¹⁹⁷ M. Pawliczek, L. K. B. Garve, D. B. Werz, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9165.
- ¹⁹⁸ P. Stanetty, G. Hattinger, M. D. Mihovilovic, K. J. Mereiter, *J. Heterocyclic Chem.* **2000**, *37*, 955.
- ¹⁹⁹ J. Nakayama, A. Sakai, S. Tokita, M. Hoshino, *Heterocycles* **1984**, *22*, 27.
- ²⁰⁰ D. Kundu, T. Chatterjee, B. C. Ranu, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2285.
- ²⁰¹ K. Radhakrishnan, C.-H. Lin, *Synlett* **2005**, 2179.
- P. Preedasuriyachai, P. Charoonniyomporn, O. Karoonnirun, T. Thongpanchang, Y. Thebtaranonth, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1343.
- ²⁰³ C. Shao, Q. Zhang, G. Cheng, C. Cheng, X. Wang, Y. Hu, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 6443.
- ²⁰⁴ K. Yoshimura, T. Oishi, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3827.
- ²⁰⁵ E. B. Castillo-Contreras, G. R. Dake, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1642.
- ²⁰⁶ M. Yoshida, K. Saito, Y. Fujino, T. Doi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11796.
- ²⁰⁷ G. L. Morgans, E. L. Ngidi, L. G. Madeley, S. D. Khanye, J. P. Michael, C. B. de Koning, W. A. L. van Otterlo, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10650.
- ²⁰⁸ E. M. Engler, V. V. Patel, R. R. Schumaker, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2035.
- P. Blatcher, S. Warren, S. Ncube, A. Pelter, K. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *26*, 2349.
- ²¹⁰ P. Zhao, H. Yin, H. Gao, C. Xi, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5001.
- ²¹¹ M. Kucukdisli, T. Opatz, *J. Org. Chem.* **2012**, *24*, 4555.
- ²¹² D. C. Rogness, N. A. Markina, J. P. Waldo, R. C. Larock, J. Org. Chem. **2012**, 77, 2743.
- ²¹³ K. C. Majumdar, S. Nath, *Synthesis* **2011**, 1413.
- ²¹⁴ Y. S. Song, K.-J. Lee, *Synthesis* **2007**, 3037.
- ²¹⁵ P. S. Baran, J. M. Richer, J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 15394.
- ²¹⁶ Bruker, SAINt V7.68A, Bruker AXS Inc., Madison (WI, USA), **2005**.
- ²¹⁷ T. Kottke, D. Stalke, J. Appl. Cryst. **1993**, 26, 615.
- ²¹⁸ G. M. Sheldrick, SADABS 2012/1, Göttingen, **2012**.
- ²¹⁹ C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrick, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281.
- ²²⁰ G. M. Sheldrick, Acta Cryst. **2008**, *64*, 122.
- ²²¹ A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, J. Huck, W. Frey, J. W. Bats, M. Hamzic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5848.
- C. M. Mukai, F. Inagaki, T. Yoshida, K. Yoshitani, Y. Hara, S. Kitagaki, J. Org. Chem. 2005, 70, 7159.

- ²²³ U. Kiehne, A. Luetzen, *J. Org. Chem.* **2007**, 5703.
- ²²⁴ M. Shao, G. Chen, Y. Zhao, *Synlett* **2008**, 371.
- ²²⁵ B. M. Trost, M. T. Rudd, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4763.
- ²²⁶ F. E. McDonald, Z. Y. H. Zhu, C. R. Holmquist, J. Am. Chem. Soc. **1995**, *117*, 6605.
- ²²⁷ J. J. Mousseau, J. A. James, A. B. Charette, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1115.
- ²²⁸ Z. Dai, X. Peng, X. Dong, C. Shi, Y, Rong, *Asian J. Chem.* **2012**, *24*, 4979.
- ²²⁹ Z. L. Song, B. M. Wang, Y. Q. Tu, C. A. Fan, S. Y. Zhang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2319.
- ²³⁰ B. M. Trost, E. J. Donckele, D. A. Thaisrivongs, M. Osipov, J. T. Masters, J. Am. Chem. Soc. **2015**, 137, 2776.
- ²³¹ D. C. Billington, W. J. Kerr, P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *238*, 223.
- ²³² L. S. Kocsis, E. Benedetti, K. M. Brummond, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4430.
- ²³³ C. Nieto-Oberhuber, M. P. Munoz, S. Lopez, E. Jimenez-Nunez, C. Nevado, E. Herrero-Gomez, M. Raducan, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* 2006, *12*, 1677.
- ²³⁴ L. F. Tietze, K. Kahle, T. Raschke, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 401.
- ²³⁵ K.-B. Wang, R.-Q. Ran, S.-D. Xiu, C.-Y. Li, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2374.
- L. F. Tietze, T. Hungerland, A. Düfert, I. Objartel, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3286.
- ²³⁷ M. Prostenik, N. P. Salzman, H. E. Carter, J. Am. Chem. Soc. **1955**, 77, 1856.
- ²³⁸ M. Turlington, Y. Yue, X.-Q. Yu, L. Pu, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6941.
- ²³⁹ T. Lowosz, S. R. Chemler, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12771.
- ²⁴⁰ I. D. G. Watson, S. Ritter, F. D. Toste, J. Am. Chem. Soc. **2009**, 131, 2056.
- ²⁴¹ F. Li, Q. Meng, H. Chen, Z. Li, Q. Wang, F. Tao, *Synthesis* **2005**, 1305.
- ²⁴² G. Durgaprasad, R. Bolligarla, S. K. Das, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706-707*, 37.
- ²⁴³ J. L. Brusso, O. P. Clements, R. C. Haddon, M. E. Itkis, A. A. Leitch, R. T. Oakley, R. W. Reed, J. F. Richardson, J. Am. Chem. Soc. **2004**, *126*, 8256.
- ²⁴⁴ C. Tao, A. Lv, N. Zhao, S. Yang, X. Liu, J. Zhou, W. Liu, J. Zhao, *Synlett* **2011**, 134.
- ²⁴⁵ D. S. Bhalerao, K. G. Akamanchi, *Synlett* **2007**, 2952.
- J. I. G. Cadogan, B. A. J. Clark, D. Ford, R. J. MacDonald, A. D. MacPherson, H. McNab, I. S. Nicolson, D. Reed, C.
 C. Sommerville, *Org. Biomol. Chem.* 2009, *7*, 5173.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. *h.c.* L. F. Tietze danke ich für die Übernahme des Korreferats und für die stetige Unterstützung unserer Gruppe.

Ein weiterer großer Dank geht an meine vier Laborkollegen Markus Leibeling, Dennis Köster, Jan Wallbaum und Lennart Garve, mit denen ich viele unterhaltsame Diskussionen führen durfte. Weiterhin danke ich Tobias Schneider und Bastian Milde für die Unterstützung meiner praktischen Arbeiten. Ebenfalls danke ich den bisher genannten (Ex-)Mitgliedern des Arbeitskreises als auch Johannes Kaschel, Christian Brand, Annika Ries, Lukas Patalag, Katharina Kettelhoit und Andie Stangen für die nette Atmosphäre.

Ich danke den Analytik-Abteilungen der Uni Göttingen und der TU Braunschweig für das Messen von NMR, Masse, IR und UV, als auch den Arbeitskreisen von Prof. Dr. D. Stalke und Prof. Dr. P. G. Jones für das Vermessen und Lösen der Kristallstrukturen.

Ella Kriemen danke ich für die Zusammenarbeit während des Studiums und wünsche ihr viel Erfolg für die Promotion.

Ein ganz großer Dank geht an Alexander Hölz. Seine begeisternde und mitreißende Art zu unterrichten hat mich umgestimmt, das bis dahin verhasste Fach Chemie zu lieben und es nach dem Abitur zu studieren. Ohne Dein Mitwirken hätte ich diese Möglichkeit niemals in Betracht gezogen. Ein großer Dank dafür!

Ebenfalls danke ich Michelle Reul, die während meines Studiums und der Doktorarbeit stets für mich da war, mich in jeder Hinsicht unterstützt und immer wieder aufgemuntert hat.

Abschließend möchte ich meinen Eltern danken, dass ich mich stets auf sie verlassen konnte, sie mich in jeder Hinsicht unterstützt haben und mir somit die Möglichkeit gegeben haben zu studieren.

Meine akademischen Lehrer waren u.a. die folgenden Professoren und Dozenten:

L. Ackermann, P. Botschwina, G. Clever, U. Diederichsen, C. Ducho, A. Janshoff, J. Magull, F. Meyer, B. Sarkar, S. Schmatz, C. Schulzke, D. Schwarzer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, C. Steinem, M. Suhm, L. F. Tietze, O. Wenger, D. B. Werz.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Martin Pawliczek
Geburtsdatum:	15.02.1987
Geburtsort:	Loslau, Polen
Nationalität:	deutsch

Ausbildung

08.09.2015	Disputation
05/2013-04/2015	Fortsetzung der praktischen chemischen Arbeiten an der TU Braunschweig
11/2011-07/2015	Promotion an der Georg-August-Universität Göttingen unter Anleitung von Prof. Dr. Daniel B. Werz "Domino-Reaktionen mit <i>anti</i> -Carbopalladierungen an Alkinen als Schlüsselschritt und Transformationen von Arylthiocyanaten mit Arinen"
10/2009-09/2011	M.Sc. in Chemie (1.2) "mit Auszeichnung"
10/2006-07/2009	B.Sc. in Chemie (1.7)
10/2006-09/2011	Studium der Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen
06/2006	Abitur an der Herder-Schule-Kassel

Stipendien

2012-2014 Stipendium des "Fonds der Chemischen Industrie", Doktoranden-Stipendium.

Wissenschaftliche Tagungen

2012	Chemiedozententagung, Freiburg
2012	OrChem, Weimar (Posterpräsentation)
2013	Hochschule trifft Industrie, Schloss Beuggen (Posterpräsentation)
2014	248th ACS National Meeting, San Francisco (Posterpräsentation)
2015	Jungchemiker Tagung, Braunschweig (Posterpräsentation)
2015	Tag der Chemie, Braunschweig (Vortrag)

Publikationsliste

- 1 M. Leibeling, D. C. Koester, M. Pawliczek, S. C. Schild, D. B. Werz, *Nature Chem. Biol.* 2010, *6*, 199. "Domino Access to Highly Substituted Chromans and Isochromans from Carbohydrates"
- 2 M. Leibeling, D. C. Koester, M. Pawliczek, D. Kratzert, B. Dittrich, D. B. Werz, *Bioorg. Med. Chem.* 2010, 18, 3656. "Hybrids of Sugars and Aromatics: A Pd-Catalyzed Modular Approach to Chromans and Isochromans"
- 3 M. Leibeling, M. Pawliczek, D. Kratzert, D. Stalke, D. B. Werz, Org. Lett. 2012, 14, 346. "A Ridge Walk Between Reaction Modes: An Unprecedented Pd-Catalyzed Domino Sequence of Diynyl-Substituted Bromoarenes"
- 4 S. Freye, R. Michel, D. Stalke, **M. Pawliczek**, H. Frauendorf, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8476. *"Template Control over Dimerization and Guest Selectivity of Interpenetrated Coordination Cages"*
- 5 **M. Pawliczek**, J. Wallbaum, D. B. Werz, Synlett **2014**, *25*, 1435. "Synthesis of Enantiomerically Pure α -Hydroxylated Nervonic Acid A Chiral Pool Approach to α -Hydroxylated Unsaturated Fatty Acids"
- B. Milde, M. Leibeling, M. Pawliczek, J. Grunenberg, P. G. Jones, D. B. Werz, Angew. Chem. Int. Ed.
 2015, 54, 1331. "π-Helicenes Truncated to a Minimum: Access Through a Domino Approach Involving Multiple Carbopalladations and a Stille Coupling"
- 7 **M. Pawliczek**, T. F. Schneider, C. Maaß, D. Stalke, D. B. Werz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4119. "Formal anti-Carbopalladation Reactions of Non-Activated Alkynes: Requirements, Mechanistic Insights and Applications"
- 8 **M. Pawliczek**, L. K. B. Garve, D. B. Werz, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1716. *"Activation of Aryl Thiocyanates Followed by Aryne Insertion: Access to 1,2-Thiobenzonitriles"*
- 9 **M. Pawliczek**, L. K. B. Garve, D. B. Werz, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9165. *"Exploiting Ambiphilicity: Facile Metal Free Access to Thianthrenes and Related Sulphur Heterocycles"*
- 10 M. Pawliczek, B. Milde, P. G. Jones, D. B. Werz, (*Chem. Eur. J.* 2015, zur Veröffentlichung angenommen). "Intramolecular Formal anti-Carbopalladation/Heck Reaction: Facile Domino Access to Carbo- and Heterooligocyclic Dienes"
- 11 **M. Pawliczek**, P. G. Jones, D. B. Werz, (**2015**, zur Veröffentlichung eingereicht). *"Access to Indene Derivatives by a Sequence of Intermolecular anti-Carbopalladation, Heck Reaction and Electrophilic Attack"*

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die hier vorliegende Arbeit "Domino-Reaktionen mit *anti-*Carbopalladierungen an Alkinen als Schlüsselschritt und Transformationen von Arylthiocyanaten mit Arinen" selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe.

Ich habe mich zudem an keiner anderen Universität um einen Doktorgrad beworben.