

Universität Potsdam
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Institut für Chemie
Organische Synthesechemie

Übergangsmetallkatalysierte Funktionalisierungsreaktionen an Vinylsulfonylverbindungen

Dissertation
Zum Erlangen des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium – Dr. rer. Nat.
in der Wissenschaftsdisziplin „Organische Chemie“

vorgelegt von:
Patrick Sand

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Schmidt

Zweitgutachter: Prof. Dr. Pablo Wessig

Drittgutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Peter Langer

Potsdam, den 24.11.2021

Soweit nicht anders gekennzeichnet, ist dieses Werk unter einem Creative-Commons-Lizenzvertrag Namensnennung 4.0 lizenziert.
Dies gilt nicht für Zitate und Werke, die aufgrund einer anderen Erlaubnis genutzt werden.
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
<https://doi.org/10.25932/publishup-53687>
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-536879>

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Ich versichere, dass alle wörtlichen und sinngemäßen Übernahmen aus anderen Werken und Literaturzitate als solche gekennzeichnet sind. Die Arbeit wurde noch nicht veröffentlicht oder einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Potsdam, den _____

(Patrick Sand)

Publikationsliste

[1] Sand, P.; Schmidt, B.* Pd-Catalyzed Oxidative Sulfoalkenylation of Acetanilides and Traceless Removal of the Catalyst Directing Group. *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 3563-3567, [DOI: 10.1002/slct.202101009](https://doi.org/10.1002/slct.202101009)

[2] Sand, P.; Schmidt, B.* Ruthenium-Catalyzed Sulfoalkenylation of Acetanilides and Dual-Use of the Catalyst Directing Group. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 5497–5506, [DOI: 10.1002/ejoc.202101216](https://doi.org/10.1002/ejoc.202101216)

Für meine Mutter und meine Geschwister Nico und Kimberly

Danksagung

Allen voran möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Bernd Schmidt für die Bereitstellung des interessanten Themas, die Möglichkeit der Bearbeitung innerhalb seiner Arbeitsgruppe und Unterstützung in Form von Ratschlägen und Ideen bei der Bearbeitung des Themas herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. Pablo Wessig und Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Peter Langer danke ich für die Begutachtung dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich Mandy Krüger und Andreas Foß für die Synthese und Charakterisierung zahlreicher Verbindungen. Der Arbeitsgruppe Analytische Chemie danke ich für die Messung meiner synthetisierten Verbindungen.

Meinen herzlichen Dank gilt den ehemaligen Arbeitsgruppenmitgliedern: Nastja Riemer, Fabian Otte und Christiane Schulze für die Unterstützung und Ermutigung während der Masterarbeit und den Beginn meiner Promotion.

Danken möchte ich auch den aktuellen Arbeitsgruppenmitgliedern: Stephan Greiff, George Kwesiga, Andreas Krause und Stefan Foß für die vielen spannenden Gespräche von wissenschaftlichen Problemen bis hin zu privaten Dingen. Ihr habt die Zeit im Labor angenehm und amüsant gemacht, auch wenn die synthetischen Trennungsprobleme teilweise frustrierend wirkten.

Ich danke meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung, aufbauenden Worte, Ablenkungen und vieles mehr während des Chemiestudiums. Ihr seid immer da gewesen, wenn ich euch brauchte, und das hat mir die Kraft gegeben stetig an mir zu arbeiten und meinen Weg zu gehen.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Zielstellung.....	3
Ergebnisse und Diskussion	5
3 Übergangsmetallkatalysierte Funktionalisierung von Vinylsulfonyl-Verbindungen.....	6
3.1 Theoretischer Hintergrund der FUJIWARA-MORITANI Reaktion.....	6
3.2 Acetanilide als aromatischer Reaktant in der FUJIWARA-MORITANI Reaktion	7
3.3 Vinylsulfonyl-Verbindungen.....	9
3.4 Palladium-katalysierte FUJIWARA-MORITANI Reaktion.....	11
3.4.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen.....	11
3.4.2 Pd-katalysierte DHR zur Sulfalkenylierung von Acetaniliden.....	17
3.5 Ruthenium-katalysierte FUJIWARA-MORITANI Reaktion	25
3.5.1 Theoretischer Hintergrund.....	25
3.5.2 Ru-katalysierte DHR zur Sulfalkenylierung von Acetaniliden	26
3.6 Anwendung sulfalkenylierter Acetanilide.....	31
3.6.1 Deacetylierung-Diazotierung-Kupplungs-Reaktion	31
3.6.2 Sulfalkenylierte Acetanilide in der Heterozyklensynthese.....	34
3.7 MATSUDA-HECK Reaktion mit Phenylvinylsulfon (8d).....	36
3.7.1 Theoretischer Hintergrund.....	36
3.7.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen.....	38
3.7.3 Anwendung in der MATSUDA-HECK Reaktion	41
3.8 Untersuchung von Vinylsulfonyl-Verbindungen in der Metathese.....	42
4 Anwendung diolefinischer Sulfonyl-Verbindungen in der C-H-Aktivierung	46
4.1 Darstellung diolefinischer Sulfonamide.....	46
4.2 MATSUDA-HECK Reaktion	51
4.2.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen.....	51
4.2.2 Anwendung des Diolefins (35) in der MATSUDA-HECK Reaktion	54

4.3 FUJIWARA-MORITANI Reaktion	55
4.4 Doppelte Funktionalisierung des Diolefins (35)	57
4.5 Ringschlussmetathese	59
4.5.1 Optimierung der Ringschlussmetathese	59
4.5.2 Anwendung des Zyklopenta-Sultams (44)	63
4.5.3 Anwendung der Zyklohexa-Sultame (46 und 47).....	68
5 Heterozyklische Sulfone in der C-H-Aktivierung.....	70
5.1 Darstellung heterozyklischer Sulfone	71
5.2 Anwendung der Sulfone in der C-H-Aktivierung	74
6 Exkurs: Enantiomerenreine Vinylsulfonsäureester	78
6.1 Levoglucosenyl-basierte Olefine	78
6.2 Anwendung der Olefine in der Metathese	82
7 Zusammenfassung und Ausblick.....	84
8 Experimentalteil	90
8.1 Verwendete Reagenzien und Geräte.....	90
8.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften	92
8.3 Synthetisierte Verbindungen	96
8.3.1 Darstellung von Acetaniliden (1#).....	96
8.3.2 Darstellung einfacher ungesättigter Sulfonyl-Verbindungen (8#).....	100
8.3.3 Darstellung sulfalkenylierte Acetanilide via DHR	104
8.3.4 Anwendung sulfalkenylierter Acetanilide.....	119
8.3.5 Darstellung von Styrenylsulfonen via MATSUDA-HECK Reaktion	126
8.3.6 Darstellung komplexer Sulfonyl-Verbindungen.....	132
8.3.7 Anwendung komplexer Olefine in der MATSUDA-HECK Reaktion	140
8.3.8 Anwendung komplexer Olefine in der DHR.....	144
8.3.9 Anwendung komplexer sulfalkenylierter Aromaten.....	150
8.3.10 Levoglucosenon-basierte Olefine	152
Literaturverzeichnis	157

Abkürzungsverzeichnis

AcOH	Essigsäure
AAV	Allgemeine Arbeitsanweisung
Äquiv.	Äquivalent
BQ	1,4-Benzoquinone (1,4-Benzochinon)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DD	Deacetylierung-Diazotierung
DDC	Deacetylation-Diazotation-Coupling (Deacetylierung-Diazotierung-Kupplung)
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoß Ionisation
EtOH	Ethanol
ESI	Elektrospray Ionisation
FT	Fouriertransformation
HRMS	high resolution mass spectrometry (hochauflösende Massenspektrometrie)
IR	Infrarot
MeOH	Methanol
MS	mass spectrometry (Massenspektrometrie)
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)
OM	Oxidationsmittel
PE	Petrolether
<i>p</i> -TSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
RT	Raumtemperatur
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispiele für Sulfa Drugs. ^{1,5,15,16,20}	1
Abbildung 2: Konzept der Bioisosterie am Beispiel des AT ₁ Antagonisten. ³¹	2
Abbildung 3: Schematische Darstellung von Methoden zur Synthese von Sulfonamiden.	3
Abbildung 4: Sulfalkenylierung von Acetaniliden via FUJIWARA-MORITANI Reaktion.	4
Abbildung 5: HECK Reaktion und Kreuzmetathese zur Einführung von Vinylsulfonyl-Gruppen.	4
Abbildung 6: Konzept zur Darstellung neuer Sulfonyl-Verbindungen.....	4
Abbildung 7: Mechanismus der FUJIWARA-MORITANI Reaktion.	7
Abbildung 8: ortho-dirigierende Wirkung der Acetamid-Gruppe.	8
Abbildung 9: Überblick synthetisierter Acetanilide.....	8
Abbildung 10: Synthese heteroaromatischer Acetanilide.....	9
Abbildung 11: Synthese verschiedener Vinylsulfonyl-Verbindungen ausgehend von 7	10
Abbildung 12: Reaktionsbedingungen der FUJIWARA-MORITANI Reaktion. ⁷⁴	11
Abbildung 13: Untersuchung verschiedener Methoden zur DHR mit 8a	11
Abbildung 14: Optimierte Reaktionsbedingungen zur Funktionalisierung von Acetanilid (1a) mit Vinylsulfonsäureethylester (8a) via DHR.	17
Abbildung 15: Heterozyklische Acetanilide (1v, w) in der DHR mit 8a	19
Abbildung 16: Fenuron (2) in der DHR als aromatischer Reaktant.	20
Abbildung 17: Kreuzkupplungsprodukte des Vinylsulfonsäureethylesters (8a).	20
Abbildung 18: FUJIWARA-MORITANI Reaktion von 1a mit 8d	21
Abbildung 19: DHR von 1a mit Phenylvinylsulfoxid (8e).....	24
Abbildung 20: Einsatz von Acrylamid (12) in der DHR mit verschiedenen Acetaniliden (1a, g, m).....	24
Abbildung 21: Pd-katalysierte FUJIWARA-MORITANI Reaktion mit 8c	25
Abbildung 22: Ru-katalysierte DHR von 14 mit dem Phenylvinylsulfon (8d). ¹¹¹	26
Abbildung 23: Vinylsulfonsäureethylester (8a) in der Ru-katalysierten DHR.....	26
Abbildung 24: Untersuchung verschiedener Acetanilide (1#) in der DHR mit Phenylvinylsulfon (8d).	27
Abbildung 25: Heterozyklische Acetanilide (1v, w) in der DHR mit Phenylvinylsulfon (8d).	28
Abbildung 26: Untersuchung verschiedener Acetanilide (1#) in der DHR mit Vinylsulfonamid (8c).....	29

Abbildung 27: Heterozyklische Acetanilide (1v , w) in der DHR mit dem Vinylsulfonamid (8c).....	30
Abbildung 28: Sekundäre Vinylsulfonamide (8b , 8f) in der DHR.....	30
Abbildung 29: Schematische Darstellung der DDC für Acetanild.	31
Abbildung 30: Diazotierung sulfalkenylierter Amine (20ad , gd).....	32
Abbildung 31: DDC Sequenz zur Darstellung dialkenylierte Aromaten (22).....	34
Abbildung 32: Zykokondensationsreaktion zur Darstellung von Quinolinen aus 9ad	34
Abbildung 33: Zykokondensation zur Darstellung von Quinolinen.	36
Abbildung 34: Mechanismus der MATSUDA-HECK Reaktion.....	37
Abbildung 35: Schematische Darstellung einer olefinischen Reduktion des Pd(II)-Katalysators.....	38
Abbildung 36: Schematische Darstellung der Olefinmetathese.....	43
Abbildung 37: Ru-basierte Metathesekatalysatoren.....	44
Abbildung 38: Darstellung sekundärer Sulfonamide.	47
Abbildung 39: Darstellung eines diolefinischen Sulfonamides (35).....	47
Abbildung 40: Darstellung von N-Allylanilin (36a) ausgehend von Anilin (11).....	48
Abbildung 41: Darstellung des N-Allylanilins (36a) aus Acetanilid (1a). ¹⁹⁶	48
Abbildung 42: Darstellung von N-Allyl-N-phenylethensulfonamid (35).	49
Abbildung 43: MITSUNOBU Reaktion zur Alkylierung von 34	50
Abbildung 44: MITSUNOBU Reaktion zur Alkylierung von 8f	50
Abbildung 45: MITSUNOBU Reaktion zur Darstellung von 39	51
Abbildung 46: MATSUDA-HECK Reaktion mit den Diolefinen 38 und 39	53
Abbildung 47: Untersuchung des Diolefin (35) in der MATSUDA-HECK Reaktion.	54
Abbildung 48: MICHAEL-Addition zur Funktionalisierung der Vinyl-Gruppe von 40g	55
Abbildung 49: Ru-Cu-Ag katalysierte DHR mit 35	56
Abbildung 50: Untersuchung von 35 in der DHR mit Acetaniliden (1#).....	56
Abbildung 51: Untersuchung von 40g in der DHR.....	57
Abbildung 52: Ringschlussmetathese von 35 nach der Methode von Mondal. ¹⁸⁷	59
Abbildung 53: Ringschlussmetathese von 39 zur Synthese von 47	62
Abbildung 54: MATSUDA-HECK Reaktion mit 44	63
Abbildung 55: MIZOROKI-HECK Reaktion mit 44	63
Abbildung 56: Verwendung von 44 in der DHR.	64
Abbildung 57: Einführung einer exozyklischen Doppelbindung.....	65
Abbildung 58: Untersuchung von 44 in der [4+2]-Zykloaddition.	65

Abbildung 59: Untersuchung von 44 in Epoxidierungsreaktionen.	66
Abbildung 60: Untersuchung von 44 in der polaren Additionsreaktion mit C-Nucleophilen. .	66
Abbildung 61: Untersuchungen zur Darstellung von 56	67
Abbildung 62: Synthese eines neuen Diolefins (57) und Einsatz in der RCM.	67
Abbildung 63: Anwendung der Sultame 46 und 47 in der Pd-katalysierten C-H-Aktivierung.	68
Abbildung 64: Untersuchung der Sultame 46 und 47 in der [4+2] Zykladdition.	69
Abbildung 65: Einsatz von Tosmic in der Funktionalisierung von 46 und 47	69
Abbildung 66: Verschiedene Sulfone für die JULIA Olefinierung und Zielmoleküle 64 , 65	70
Abbildung 67: Nucleophile Substitution zur Einführung einer Ethyl-Gruppe.	71
Abbildung 68: Synthese von 64 durch Oxidation und Eliminierung von 67	71
Abbildung 69: Synthese von 64 ausgehend von 66	72
Abbildung 70: Oxidation von 70 zur Synthese von 71	73
Abbildung 71: Eliminierung von 71 zur Darstellung von 65	73
Abbildung 72: Untersuchungen zur DHR mit 64	75
Abbildung 73: Untersuchungen zur Hydroborylierung von Verbindung 64	76
Abbildung 74: Untersuchungen von 65 in der MATSUDA-HECK Reaktion.	76
Abbildung 75: Untersuchung von 65 in HECK Reaktionen.	76
Abbildung 76: Untersuchungen zur Hydroborylierung von Verbindung 65	77
Abbildung 77: Darstellung des Allyl-levoglucosenylether (80) ausgehend von Levoglucosenol (78).	78
Abbildung 78: Untersuchungen zur Inversion des Stereozenters von 79a	80
Abbildung 79: Untersuchungen zur Darstellung eines Acrylesters ausgehend von 79a	80
Abbildung 80: Darstellung verschiedener Grignard-Reagenzien.	81
Abbildung 81: Grignard-Reaktion mit Levoglucosenon (78) zur Darstellung enantiomerenreiner Olefine.	81
Abbildung 82: Synthese verschiedener Sulfonsäureester des Levoglucosenols.	82
Abbildung 83: Synthetisierte olefinische Sulfonyl-Verbindungen.	84
Abbildung 84: Produkte der Pd-katalysierten FUJIWARA-MORITANI Reaktion.	85
Abbildung 85: Vinylsulfonamid (8c) in der DHR mit Acetaniliden (1#).	85
Abbildung 86: Anwendung der DDC-Sequenz zur Darstellung von 1,2-Dialkenylbenzolen. .	86
Abbildung 87: Anwendung der Vinylsulfonyl- und Acetamid-Gruppe in der Heterozyklensynthese.	86
Abbildung 88: Anwendung von 8d in der MATSUDA-HECK Reaktion.	87

Abbildung 89: MATSUDA-HECK Reaktion mit Diolefin 35	87
Abbildung 90: FUJIWARA-MORITANI Reaktion mit Diolefin 35	88
Abbildung 91: Erfolgreiche Funktionalisierung an 44 und dem Sulfon 65	88
Abbildung 92: Olefine basierend auf Levoglucosenon (78).....	89

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Untersuchung der Reaktionszeit und Reaktionstemperatur.	12
Tabelle 2: Optimierung der Katalysatorbeladung.	13
Tabelle 3: Optimierung des Oxidationsmittels.	13
Tabelle 4: Optimierung des Lösungsmittels und Variation der Additive.	14
Tabelle 5: Optimierung der Katalysatorbeladung im DCM-TFA-Lösungsmittelsystem.	16
Tabelle 6: Optimierung des Oxidationsmittels im DCM-TFA Lösungsmittelsystem.	16
Tabelle 7: Temperatureinfluss auf die Ausbeute.	17
Tabelle 8: Substituenteneinfluss verschiedener Acetanilide (1#) auf die Kupplung mit 8a	18
Tabelle 9: Substituenteneinfluss verschiedener Acetanilide (1#) auf die Kupplung mit Phenylvinylsulfon (8d).	22
Tabelle 10: Optimierung des Lösungsmittels in der DHR mit 8d	22
Tabelle 11: Optimierung des Oxidationsmittels in der DHR mit 8d	23
Tabelle 12: Deacetylierung sulfalkenylierter Acetanilide (9##).	32
Tabelle 13: Untersuchungen zur DDC Reaktion sulfalkenylierter Acetanilide (9##).	33
Tabelle 14: Nucleophile Addition von Tosmic zur Darstellung von Pyrrolen (24##).	35
Tabelle 15: Optimierung der Reaktionsbedingungen.	39
Tabelle 16: Optimierung des Diazoniumsalz-Olefin-Verhältnisses.	40
Tabelle 17: Optimierung des Pd-Katalysators.	40
Tabelle 18: Untersuchung der Kupplung verschiedener Diazoniumsalze mit dem Phenylvinylsulfon.	41
Tabelle 19: Kreuzmetathese verschiedener Sulfonyl-Verbindungen (8a-c, 64) mit Styrol (28).	44
Tabelle 20: Kreuzmetathese verschiedener Sulfonyl-Verbindungen (8b, c, f) mit 30	45
Tabelle 21: Untersuchung verschiedener Chlorierungsreagenzien zur Darstellung von 33	46
Tabelle 22: Untersuchung verschiedener Reaktionsbedingungen für die Synthese von 38	49
Tabelle 23: Optimierung der MATSUDA-HECK Reaktion mit 35	52
Tabelle 24: Katalysatoroptimierung für die MATSUDA-HECK Reaktion mit 35	53
Tabelle 25: Untersuchungen zur MATSUDA-HECK Reaktion an Verbindung 42a	58
Tabelle 26: Untersuchungen zur Optimierung der RCM mit 35	60
Tabelle 27: Untersuchung von 35 in der Kreuzmetathese mit Methylacrylat (30).	61
Tabelle 28: Optimierung der Reaktionsbedingungen zur RCM von 38	62
Tabelle 29: Nucleophile Substitution zur Einführung einer Ethyl-Gruppe.	72

Tabelle 30: Untersuchungen von 64 in der MATSUDA-HECK Reaktion.	74
Tabelle 31: Untersuchung von 64 mittels HECK Reaktionen.....	75
Tabelle 32:Synthesen zur Darstellung des 3-Butenyl-levoglucosenylether (81).....	79
Tabelle 33: Untersuchungen des Allyl-levoglucosenylethers (79a) in der Metathese.....	83

1 Einleitung

„Sulfa Drugs“ (schwefelenthaltende Medikamente) oder auch „Sulfonamide“ sind eine in der Literatur verwendete Bezeichnung für Wirkstoffe und Wirkstoffkandidaten mit einer Sulfonyl- oder Sulfonamid-Funktion. Prontosil, ein rotfärbender Farbstoff aus der Textilindustrie, ist der Vorläufer der „Sulfa Drug“-Entwicklung.¹ Der deutsche Bakteriologe Gerhard Domagk entdeckte die antibakterielle Wirkung von Prontosil gegen Streptokokken und wurde dafür im Jahr 1939 mit dem Nobelpreis für Medizin geehrt.^{1,2} Die Sulfone und Sulfonamide sind bis heute von essenzieller Bedeutung für die Medizinalchemie und Pharmakologie. Wirkstoffkandidaten mit diesen funktionellen Gruppen werden nach wie vor synthetisiert³⁻⁶ und in biologischen Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit und Aktivitäten gegen verschiedene Bakterienstämme getestet.^{3,7} Gründe dafür sind ihre hervorragenden Wechselwirkungsraten mit verschiedenen Enzymen, wie Cysteinprotease,^{8,9} Serinproteasen,^{10,11} α -Carbonanhydrasen,^{12,13} RBM39.¹⁴ Aufgrund dieser Eigenschaften ist der Anwendungsbereich der Sulfa Drugs seit dem Einsatz von Prontosil gegen bakterielle Infektionen, Blutinfektionen und Kindbettfieber¹ stetig gewachsen. Heutzutage werden Sulfonamide zur Behandlung verschiedenster Krankheiten wie Diabetes,¹⁵ Epilepsie,¹⁶ Parkinsonkrankheit,¹⁷ Krebs^{14,18-20} oder Hepatitis C^{21,22} verwendet. Einige Beispiele für Sulfonamide sind in Abbildung 1 gezeigt.

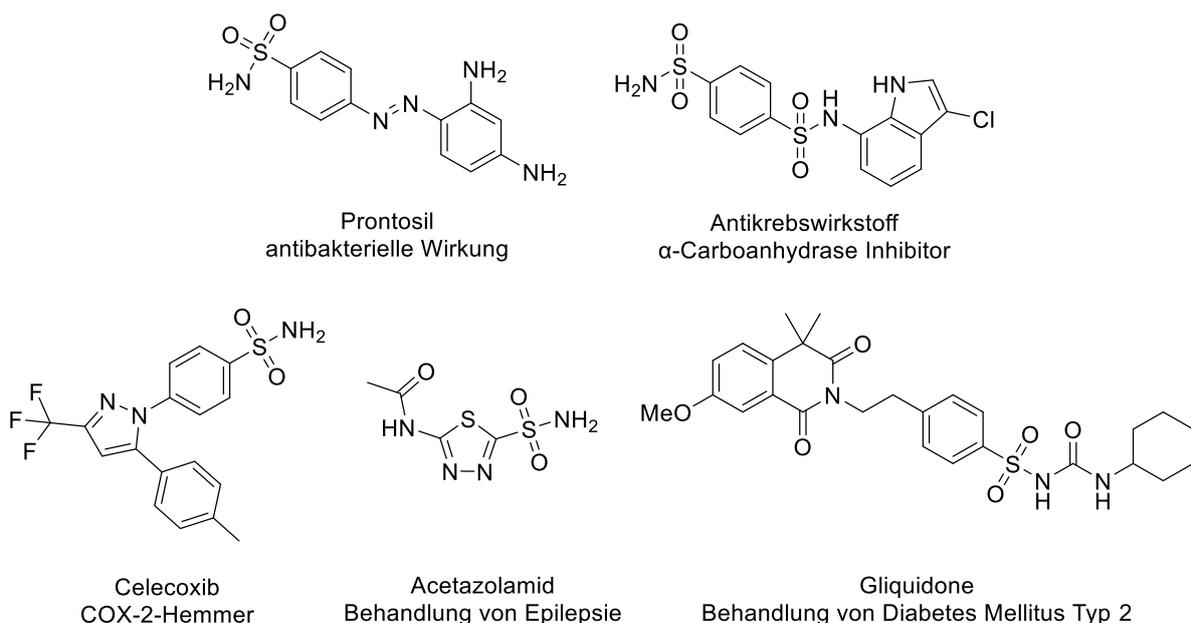


Abbildung 1: Beispiele für Sulfa Drugs.^{1,5,15,16,20}

Eine weitere Besonderheit der Sulfonyl-Gruppe ist ihre chemische Ähnlichkeit zur Carbonsäure-Funktion,^{23,24} welches die Möglichkeit eines Austausches ermöglicht. Das Konzept des Austausches einfacher chemischer Gruppen wurde erstmalig 1909 von *Moir* beschrieben und aufgrund experimenteller Beobachtungen von *Langmuir* gefestigt.²⁵⁻²⁷ Die Studien von *Erlenmeyer* führten zur Entstehung der Bioisosterie. In seiner Forschung entdeckte er, dass in einem biologischen System strukturell unterscheidbare Verbindungen ähnlich erkannt werden. *Erlenmeyer* zeigte, dass Antikörper nicht zwischen Phenyl- und Thienyl-Ringen oder O, NH und CH₂ unterscheiden können.^{25,26,28,29} „Bioisosterie“ ist ein von *Friedmann* geprägter Begriff aus der Medizinalchemie, der zur Beschreibung von Isosteren verwendet wird, die vergleichbare, biologische Effekte hervorrufen. Dabei müssen isostere Gruppen die zu ersetzende Gruppe nicht exakt im Sinne von Größe und physikochemischen Eigenschaften imitieren.³⁰ Beispielsweise konnte der Austausch eines Tetrazol-Rings durch eine Acylsulfonamid-Gruppe die blutdrucksenkende Wirkung eines AT₁ Antagonisten für Ratten verlängern, siehe Abbildung 2. Der tetrazolbasierte Wirkstoff konnte, aufgrund einer Glucuronidierung, keine sechsstündige Blutdrucksenkung erreichen.³¹ Nachfolgende Tests bestätigten diese blutdrucksenkende Wirkung auch für Hunde und Rhesusaffen.

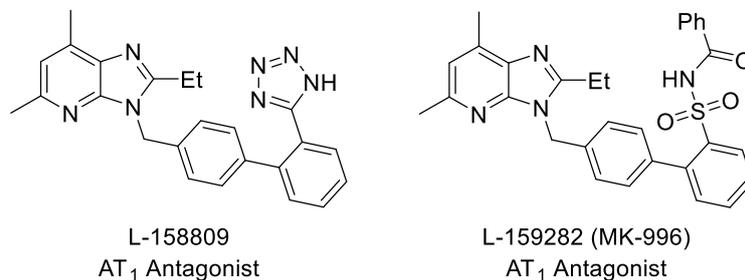


Abbildung 2: Konzept der Bioisosterie am Beispiel des AT₁ Antagonisten.³¹

Trotz der enormen Entwicklung verschiedenster Medikamente und Modifikation vorhandener Wirkstoffe im Sinne der Bioisosterie^{24,31} zeigt die Forschung, dass Bakterien gegen etablierte Wirkstoffe Resistenzen entwickeln und somit die Nutzung und Entwicklung neuer Wirkstoffe notwendig macht.³² Die Resistenz des Bakteriums kann auf verschiedene Mechanismen zurückgeführt werden: Zersetzung des Antibiotikums, Modifizierung des Ziels des Antibiotikums oder Modifizierung der Permeabilität des Antibiotikums.³³ Außerhalb der Humanmedizin werden Sulfa Drugs als Antibiotika in der Viehzucht³⁴ und zur kostengünstigen Behandlung von Abwässern³⁵ eingesetzt. Diese Einsatzgebiete und die missbräuchliche Verwendung von Antibiotika sind ebenfalls Verursacher für die steigende Resistenzentwicklung von Bakterien.

2 Zielstellung

Die Bedeutsamkeit von „Sulfa Drugs“ in der Medizinalchemie, Agrikultur als auch Pharmakologie haben zur Folge, dass diverse Methoden zur Einführung der Sulfon/-amid-Gruppe weiterhin untersucht werden. Ziel ist es, einen effizienten, kostengünstigen und atomökonomischeren Zugang zu erhalten.^{5,6} Aktuell erfolgt die Einführung der Sulfonamid-Gruppe vorwiegend über nucleophile Substitution aktivierter Sulfonyl-Verbindungen,³⁶ Oxidations-^{36,37} oder übergangmetallkatalysierten Reaktionen.^{6,38–40} Abbildung 3 zeigt schematisch die beschriebenen Methoden zur Synthese von Sulfonamiden.

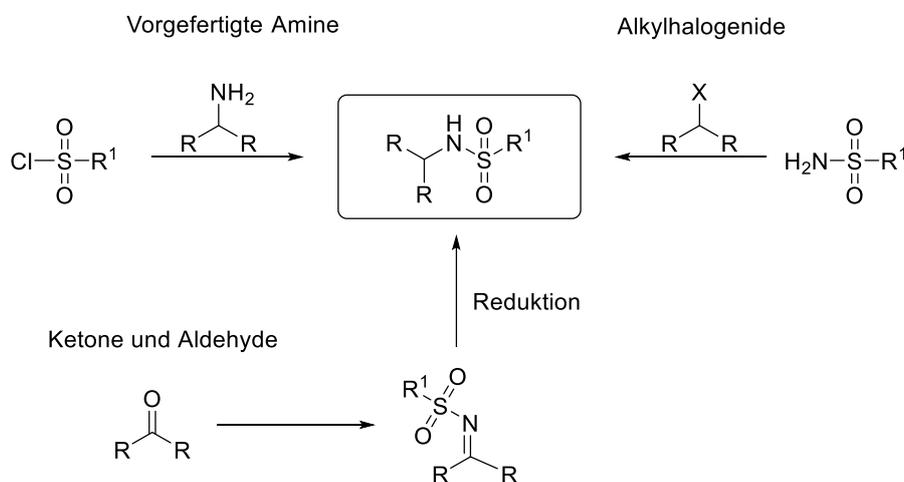


Abbildung 3: Schematische Darstellung von Methoden zur Synthese von Sulfonamiden.

Neben diesen Verfahren gibt es weitere Methoden, die die Einführung von Vinylsulfon/-amid-Gruppen erlauben. Wenige systematische Untersuchungen zur Funktionalisierung von aromatischen Systemen mit Vinylsulfonyl-Verbindungen wurden bisher unternommen. Die Darstellung dieser Strukturelemente erfolgt überwiegend durch Olefinierungsreaktionen, speziell die HORNER-WADSWORTH-EMMONS (HWE) Reaktion⁴¹ oder übergangmetallkatalysierte Reaktionen.^{42,43} Innerhalb dieser Arbeit wird eine weitere übergangmetallkatalysierte Reaktion, die FUJIWARA-MORITANI Reaktion, zur Funktionalisierung aromatischer Systeme mit Vinylsulfonyl-Verbindungen untersucht. Ziel ist es, neue Zugänge zur Einführung von Vinylsulfonyl-Verbindungen zu gewinnen und damit eine atomeffizientere Herstellung von „Sulfa Drugs“ zu ermöglichen. Ausgangspunkt dieser Untersuchungen ist die Funktionalisierung von verschiedenen Acetaniliden mit unterschiedlichen Vinylsulfonyl-Verbindungen, siehe Abbildung 4.

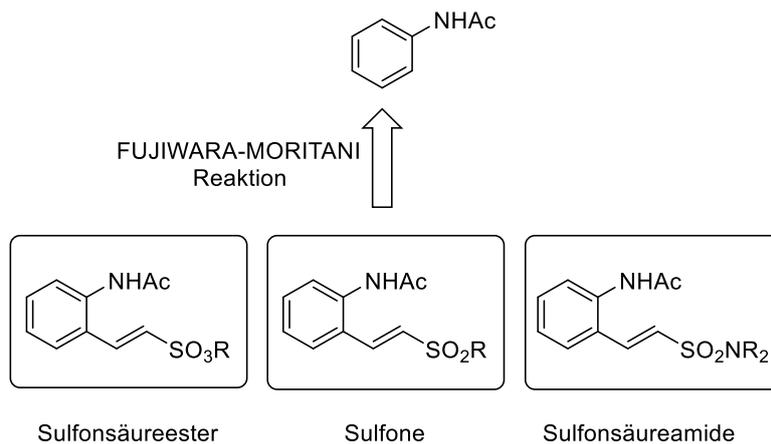


Abbildung 4: Sulfoalkenylierung von Acetaniliden via FUJIWARA-MORITANI Reaktion.

Neben der FUJIWARA-MORITANI Reaktion sollen weitere übergangsmetallkatalysierte Reaktionen, MATSUDA-HECK und Kreuzmetathese, zur Funktionalisierung mit Vinylsulfonyl-Verbindungen untersucht werden, siehe Abbildung 5. Ein Vergleich der Methoden ermöglicht Aussagen über die Vorteile und Nachteile der jeweiligen Methode.

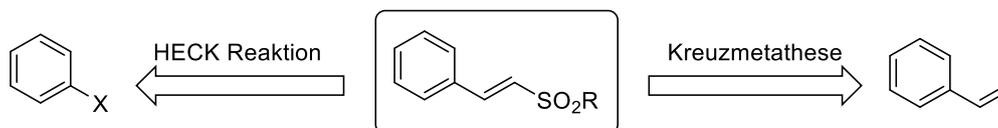


Abbildung 5: HECK Reaktion und Kreuzmetathese zur Einführung von Vinylsulfonyl-Gruppen.

Abschließend sollen neue literaturunbekannte olefinische Sulfonyl-Verbindungen ausgehend von Sulfonylchloriden synthetisiert und ihr Einsatz in verschiedenen übergangsmetallkatalysierten Reaktionen untersucht werden. Hierbei werden sowohl offenkettige, als auch cyclische Systeme in Betracht gezogen, siehe Abbildung 6.

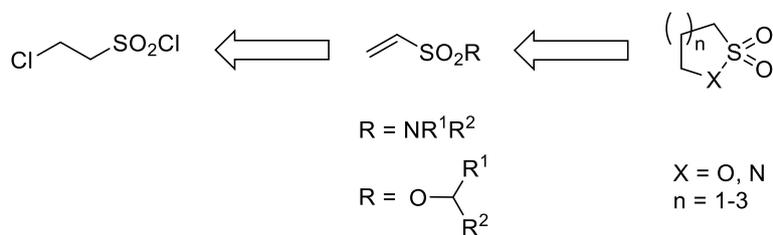


Abbildung 6: Konzept zur Darstellung neuer Sulfonyl-Verbindungen.

Ergebnisse und Diskussion

3 Übergangsmetallkatalysierte Funktionalisierung von Vinylsulfonyl-Verbindungen

3.1 Theoretischer Hintergrund der FUJIWARA-MORITANI Reaktion

Die erste Beschreibung einer dehydrierenden Kupplung zwischen einem Aromaten und einem Alken erfolgte durch *Fujiwara* und *Moritani* im Jahre 1967.⁴⁴ Diese Reaktion ist heute als FUJIWARA-MORITANI Reaktion, dehydrierende HECK Reaktion (DHR) oder seltener als oxidative HECK-Typ Reaktion bekannt. *Fujiwara* und *Moritani* beschreiben in ihrer Publikation von 1967 die Kreuzkupplung verschiedener Aromaten mit einem Styrylpalladiumdichlorid-Komplex zur Darstellung von Stilbenen.⁴⁴ In den folgenden Untersuchungen zur DHR wurden verschiedene Palladiumkatalysatoren in stöchiometrischen Mengen untersucht und sie erkannten die Notwendigkeit von Essigsäure (AcOH) für einen optimalen Umsatz der Reaktanden.^{45,46} Zudem publizierten *Fujiwara* und *Moritani* 1969 erstmalig eine katalysierte Variante ihrer Reaktion.⁴⁶ Der Einsatz eines Oxidationsmittels ermöglichte die Reoxidation der katalytisch-inaktiven Pd(0)- zur katalytisch-aktiven Pd(II)-Spezies. Als Oxidationsmittel dienten stöchiometrische Mengen AgOAc oder Cu(OAc)₂ unter einer Sauerstoffatmosphäre und im Zuge dessen postulierten sie einen Mechanismus anhand ihrer experimentellen Beobachtungen.⁴⁶ Abbildung 7 zeigt den Mechanismus der FUJIWARA-MORITANI Reaktion.⁴⁷ Zunächst erfolgt die Aktivierung des Präkatalysators durch eine Säure unter Bildung einer elektrophilen [Pd(OAc)]⁺-Spezies (**A**). Dieser insertiert in die C-H-Bindung des Aromaten unter Ausbildung einer σ -C-Pd-H-Bindung (**B**). Anschließend wechselwirkt dieser Pd-Komplex mit dem π -Orbital des Olefins und es kommt zur Bildung eines π -Komplexes (**C**). Das Olefin insertiert in die Ar-Pd-H-Bindung unter Ausbildung der C-C-Bindung (**D**). Eine *cis-trans*-Isomerisierung und anschließende β -Hydrideliminierung sorgt für die Freisetzung des Zielmoleküls und einer Palladiumhydrid-Spezies (**E**). Diese zerfällt innerhalb einer reduktiven Eliminierung (**F**) in AcOH und einer Pd(0)-Spezies. Das zugesetzte Oxidationsmittel (OM) sorgt für die Reoxidation zur katalytisch aktiven Pd(II)-Spezies (**G**). Trotz der Fortschritte, die innerhalb weniger Jahre von dem Team um *Fujiwara* und *Moritani* gemacht wurden, fand ihre Reaktion erst in den letzten Jahrzehnten eine angemessene Beachtung.⁴⁷⁻⁴⁹

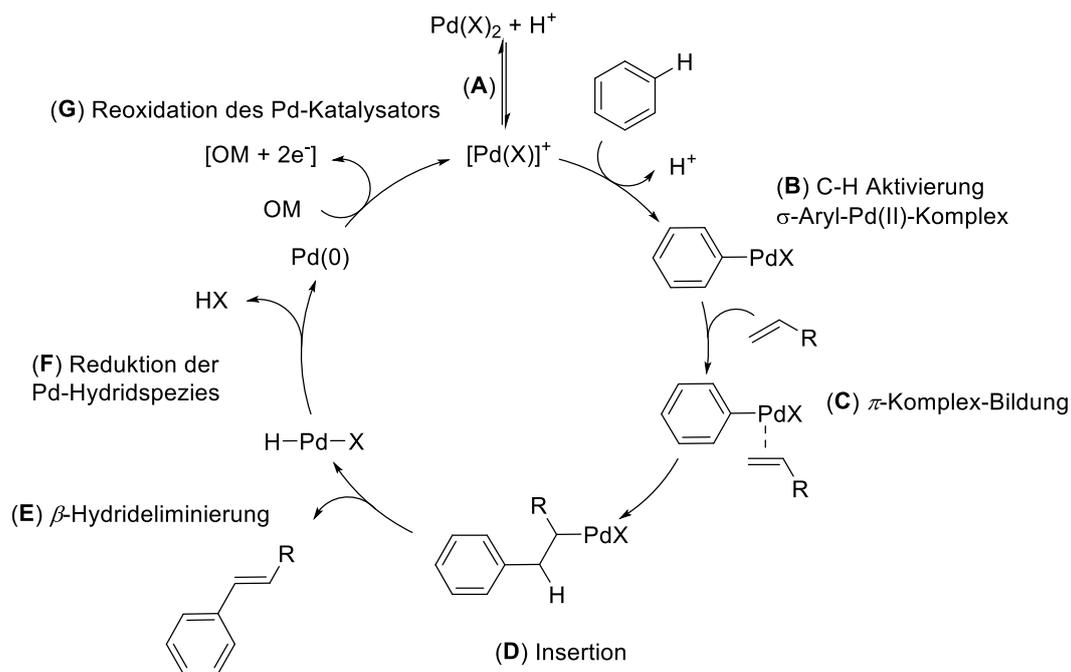


Abbildung 7: Mechanismus der FUJIWARA-MORITANI Reaktion.

Grund dafür war eine fehlende bzw. unzureichende Kontrolle der Regioselektivität der synthetisierten Produkte, da die Position der Alkenylierung von bereits vorhandenen Substituenten und deren elektronischen Effekten auf das aromatische System abhängig ist. Des Weiteren wurden überwiegend harsche Reaktionsbedingungen benötigt und die Produkte wurden in moderaten Ausbeuten erhalten.⁴⁷ Im Vergleich zur MIZOROKI-HECK Reaktion⁵⁰ konnte die DHR ihre Dominanz im Bezug auf eine favorisierte Atomökonomie und Nachhaltigkeit⁵¹⁻⁵⁶ erst durch den Einsatz von katalysator-dirigierenden Gruppen (CDG) entfalten.^{48,57} Murai *et. al.*⁵⁸ beschrieben erstmalig eine *ortho*-selektive Alkenylierung eines Aromaten durch DHR. Folglich kam es zur Entwicklung verschiedenster CDG, die eine *ortho*-, *meta*- bzw. *para*-selektive Funktionalisierung erlauben und verschiedene Katalysatoren, wie *Pd*, *Rh*, *Fe*, *Co*, *Mn* usw. tolerieren.⁵⁷

3.2 Acetanilide als aromatischer Reaktant in der FUJIWARA-MORITANI Reaktion

Für die Untersuchung der FUJIWARA-MORITANI Reaktion wurden Acetanilide als aromatischer Reaktant gewählt, um eine stereoselektive Reaktionsführung zu gewährleisten. Die Acetamid-Gruppe koordiniert durch die freien Elektronenpaare am Carbonylsauerstoff den Katalysator und dirigiert in die *ortho*-Position,⁵⁹⁻⁶¹ siehe Abbildung 8.

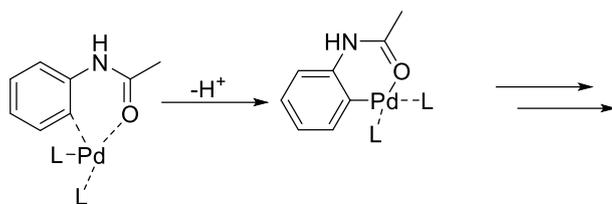


Abbildung 8: *ortho*-dirigierende Wirkung der Acetamid-Gruppe.

Somit konnte eine *ortho*-selektive C-C-Funktionalisierung von Acetaniliden mit Alkylhalogeniden,⁶⁰ halogenierten Olefinen,⁶² Aromaten,^{63–66} Olefinen,^{61,67–70} eine *ortho*-selektive C-N⁷¹ und C-O-Funktionalisierung⁵⁹ beschrieben werden. *Van Leuwen et. al.*⁶⁷ beschrieben erstmalig den Einsatz von Acetaniliden in der palladium-katalysierten FUJIWARA-MORITANI Reaktion mit Acrylaten. Später veröffentlichten *Youn et. al.*⁶⁹ und *Schmidt et. al.*⁷² weitere Methoden zur DHR von Acetaniliden mit Acrylaten. Des Weiteren kann die Acetamid-Gruppe für weiterführende Reaktionen genutzt werden. Dies wird näher in Kapitel 3.6 beschrieben. Die Synthese einfacher Acetanilide erfolgte über literaturbekannte Methoden.^{73–75} Die entsprechenden Acetanilide konnten in moderaten bis ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden, siehe Abbildung 9. Fenuron (**2**) ist eine weitere aromatische Verbindung, die eine Harnstoff-basierte CDG hat. **2** wurde in einer befriedigenden Ausbeute von 55 % hergestellt⁷⁶ und ebenfalls in der FUJIWARA-MORITANI Reaktion mit Vinylsulfonyl-Verbindungen eingesetzt, um einen Vergleich zu den Acetaniliden zu bekommen.

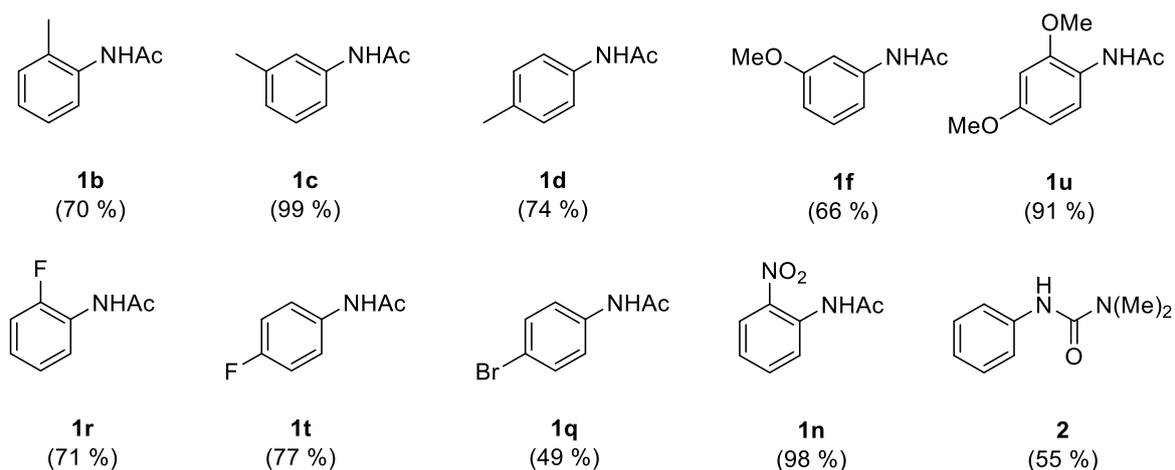


Abbildung 9: Überblick synthetisierter Acetanilide.

Anschließend erfolgten Acetylierungsreaktionen an pharmakologisch, interessanten Naturstoffen, Indol⁷⁷ und Cumarin,⁷⁵ um diese Moleküle nachfolgend via DHR zu funktionalisieren, siehe Abbildung 10. 6-Nitrocumarin (**3**) wurde über zwei Stufen, in einer

Ausbeute von 79 %, in *N*-(2-Oxo-2*H*-chromen-6-yl)acetamid (**1v**) überführt. Hierbei wurde die Nitro-Gruppe mittels SnCl₂ in Ethanol reduziert.⁷⁸ Anschließend erfolgte die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid (Ac₂O) in Essigsäure. Beim Indol führte dieselbe Methode ebenfalls zur Produktbildung. Allerdings konnte **1w**, aufgrund zahlreicher Nebenprodukte, nicht erfolgreich gereinigt werden.

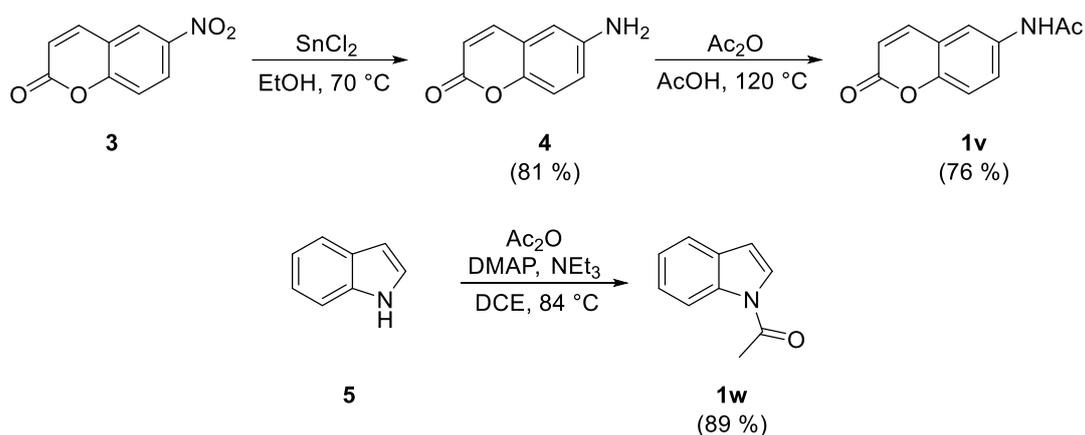


Abbildung 10: Synthese heteroaromatischer Acetanilide.

Dementsprechend wurde die Acetylierung von Indol unter basischen Reaktionsbedingungen, nach einer literaturbekannten Methode,⁷⁷ durchgeführt. **1w** konnte in einer sehr guten Ausbeute erhalten werden. Alle weiteren Acetanilide, die in diesem Kapiteln 3.2 nicht aufgeführt sind, wurden käuflich erworben.

3.3 Vinylsulfonyl-Verbindungen

Obwohl Vinylsulfonyl-Verbindungen eine enorme Bedeutung für die Medizinalchemie und Pharmakologie haben, siehe Kapitel 1-2, können nur vereinzelte systematische Untersuchungen im Rahmen der doppelten C-H-Aktivierung gefunden werden. Die Gruppe von *Qin et. al.*⁷⁹ und *Wang et. al.*⁸⁰ führten Untersuchungen zur Sulfalkenylierung mit Vinylsulfonsäurefluoriden durch. Eine aktuelle Arbeit von *Baidya et. al.*⁸¹ nutzt die DHR zur Funktionalisierung aromatischer Systeme mit Allylsulfonen. Weitere Arbeiten zur FUJIWARA-MORITANI Reaktion verwendeten Vinylsulfonyl-Verbindungen zur Erweiterung des Umfangs olefinischer Kupplungspartner.⁸²⁻⁸⁶ Verschiedene Vinylsulfonyl-Verbindungen wurden ausgehend von Natriumisethioinat (**6**) dargestellt. Über eine Chlorierungsreaktion^{87,88} wurde dieses zunächst in das 2-Chlorethan-1-sulfonylchlorid (**7**) in einer Ausbeute von 86 % überführt. Dieses aktivierte Sulfonsäurechlorid diente als Edukt für die Synthese diverser

Vinylsulfonyl-Verbindungen,⁴³ siehe Abbildung 11. Alle Vinylsulfonyl-Verbindungen wurden nach der SCHOTTEN-BAUMANN Methode synthetisiert.⁸⁹ Als Base wird NEt_3 anstelle eines Hydroxids verwendet,⁹⁰ um die entstehende Säure in das entsprechende Ammoniumsalz zu überführen. Zusätzlich tritt eine Eliminierung des Chlorids auf, wodurch ein Olefin erhalten wird.

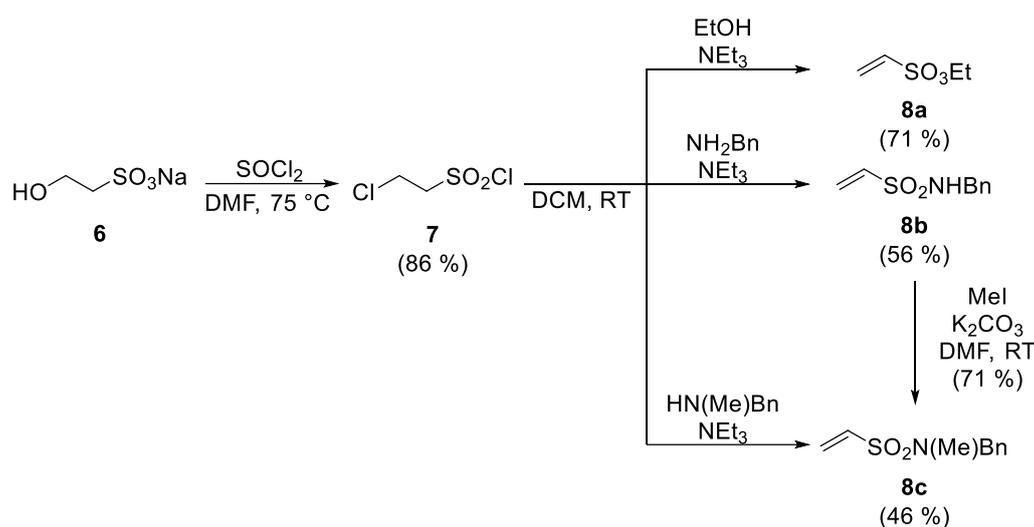


Abbildung 11: Synthese verschiedener Vinylsulfonyl-Verbindungen ausgehend von **7**.

Der Vinylsulfonsäureethylester (**8a**) wurde innerhalb von 60 min in einer guten Ausbeute von 71 % hergestellt. Die Reaktionszeit für die Darstellung der Sulfonsäureamide (**8b-c**) musste auf 20 h erhöht werden, um moderate Ausbeuten zwischen 46 – 56 % zu erhalten. Dabei zeigte das sekundäre Amin eine geringfügig schlechtere Reaktivität als das primäre. Die Ausbeute des *N*-Benzyl-*N*-methylvinylsulfonsäureamids (**8c**) über zwei Stufen betrug 40 %, sodass eine zweistufige Reaktionsführung eine geringere Gesamtausbeute für die Darstellung von **8c** zur Folge hatte. Eine Optimierung durch hinzufügen katalytischer Mengen einer stärkeren Base, wie beispielsweise DMAP oder Pyridin, wurde innerhalb dieser Arbeit nicht untersucht. Phenylvinylsulfon (**8d**) wurde käuflich über TCI erworben.

3.4 Palladium-katalysierte FUJIWARA-MORITANI Reaktion

3.4.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Im Zuge vorheriger Arbeiten⁷⁴ erfolgten bereits Untersuchungen zur oxidativen HECK-Typ Reaktion mit verschiedenen Acetaniliden (**1#**) und dem Vinylsulfonsäureethylester (**8a**). Hierfür wurde auf die optimierten Reaktionsbedingungen von *Dr. Nelli Elizarov* zurückgegriffen.⁷² Eine Erhöhung der Reaktionszeit und Temperatur ermöglichten die Funktionalisierung verschiedener Acetanilide (**1#**) mit **8a**, siehe Abbildung 12. Die erfolgreiche Kreuzkupplung, mittels DHR, weckte das Interesse weitergehender Untersuchungen zur Sulfalkenylierung von Acetaniliden.

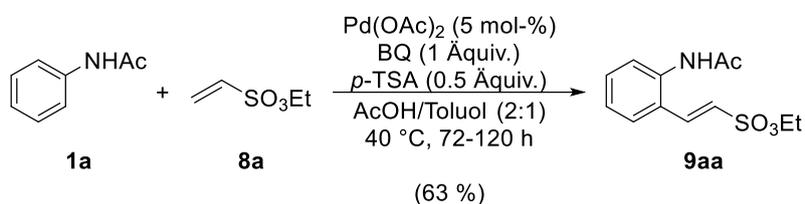


Abbildung 12: Reaktionsbedingungen der FUJIWARA-MORITANI Reaktion.⁷⁴

Begonnen wurden die Untersuchungen mit der Anwendung verschiedener Methoden die anhand diverser Publikationen^{56,84,91-96} zur DHR als angemessen für das Acetanilid-Vinylsulfonsäureethylester-System betrachtet wurden. Einige der untersuchten Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 13 dargestellt.

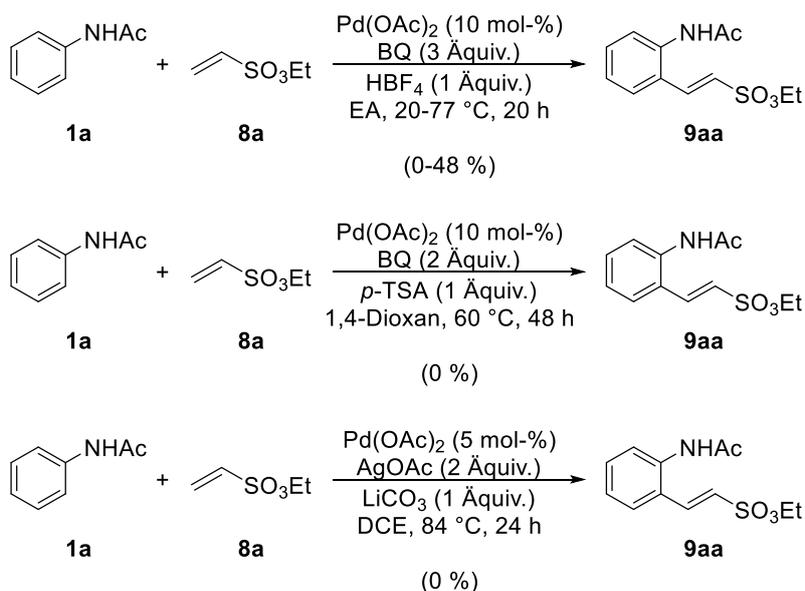


Abbildung 13: Untersuchung verschiedener Methoden zur DHR mit **8a**.

Eine signifikante Steigerung der Ausbeute konnte nicht erzielt werden. Die moderate Ausbeute von 48 % konnte unter Verwendung von HBF₄ als Additiv in EA bei 40 °C erreicht werden. Für eine systematische Untersuchung wurden die Reaktionsbedingungen einer früheren Arbeit⁷⁴ als Ausgangspunkt verwendet, siehe Abbildung 12. Zunächst wurde der Einfluss der Reaktionszeit und Reaktionstemperatur untersucht, siehe Tabelle 1.

Tabelle 1: Untersuchung der Reaktionszeit und Reaktionstemperatur.

Eintrag	<i>t</i> (h)	θ (°C)	Ausbeute (%)
1	72	RT ^b	27
2	120	RT ^b	63
3	120	42	44
4	48	90	15
5	48	110	--- ^a

^a kein Produkt vorhanden. ^b 20-25 °C.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Ausbeute stark von der Reaktionsdauer (Eintrag 1-2) abhängig ist. Des Weiteren zeigen die folgenden Einträge 3-5, dass eine Erhöhung der Temperatur die Ausbeute verringert. Es wird vermutet, dass eine hydrolytische Spaltung des Esters auftritt und eine Isolierung des entstehenden Zielmoleküls nicht weiter möglich ist. Im Zuge der Temperaturerhöhung erfolgte eine Verringerung der Reaktionsdauer, da bei theoretischer Betrachtung eine höhere Temperatur zu einer besseren Bereitstellung der Aktivierungsenergie führt und somit zur Verkürzung der Reaktionszeit führen sollte. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden folgende Einschränkungen für weitere Optimierungen festgesetzt: a) Reaktion bei Umgebungstemperatur (20-29 °C), b) maximale Reaktionsdauer von 72 h. Damit sollte gewährleistet werden, dass die Reaktion unter moderaten Reaktionsbedingungen abläuft. Für die Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde zuerst die effektive Katalysatorbeladung bestimmt, siehe Tabelle 2. Es konnte festgestellt werden, dass die Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 10 mol-% (Eintrag 2) zu einer leichten Erhöhung der Ausbeute auf 36 % führt. Eine weitere Erhöhung auf 15-20 mol-% (Eintrag 3-4) verbessert die Ausbeute nicht signifikant, sodass für weitere Optimierungen eine Katalysatorbeladung von 10 mol-% verwendet wurde.

Tabelle 2: Optimierung der Katalysatorbeladung.

Eintrag	Katalysatorbeladung (mol-%)	Ausbeute (%)
1	5	27
2	10	36
3	15	24
4	20	38

Eine weitere Optimierungsmöglichkeit ist die Wahl des OM, da dieses einen signifikanten Einfluss auf die Reaktion nimmt.^{56,72} Daher wurden verschiedene Oxidationsmittel untersucht, siehe Tabelle 3.

Tabelle 3: Optimierung des Oxidationsmittels.

Eintrag	Oxidationsmittel (OM)	Äquivalente an OM	Ausbeute (%)
1	BQ	1.0	36
2	K ₂ S ₂ O ₈	1.0	25
3	Na ₂ S ₂ O ₈	2.0	<5 ^a
4	AgOAc	2.0	<5 ^a
5	BQ	1.5	25
6	BQ	2.0	38
7	BQ	3.0	29
8	K ₂ S ₂ O ₈	2.0	<5 ^a

^a Produktbildung konnte via DC ermittelt werden.

Aus Tabelle 3 kann entnommen werden, dass BQ optimal für die Reoxidation des Palladiumkatalysators ist (Eintrag 1-4). Bei dessen Verwendung konnte das Produkt in einer moderaten Ausbeute von 36 % erhalten werden. Kaliumperoxodisulfat ermöglichte die Produktbildung ebenfalls und führte zu einer isolierten Ausbeute von 25 % (Eintrag 2). Die Reoxidation der Pd(0)-Spezies durch Natriumperoxodisulfat oder AgOAc konnte nicht beobachtet werden, sodass die Reaktion zum Erliegen kam. Das Ergebnis für Natriumperoxodisulfat (Eintrag 3) deckt sich mit den Ergebnissen aus der Literatur und ist auf

eine schnelle Zersetzung des Salzes zurückzuführen.⁷² Kaliumperoxodisulfat zersetzt sich langsamer, sodass hier die Produktbildung vollzogen werden kann. Die Ineffektivität des AgOAc für die Reoxidation der Pd(0)-Spezies kann nicht erklärt werden, da dieses einst von *Fujiwara* und *Moritani* bei ihrer erstmaligen Beschreibung einer katalytischen Reaktionsführung verwendet wurde.⁴⁶ Weitere Chinon basierte Oxidationsmittel (DDQ, Chloranil) wurden im Verlauf früherer Arbeiten untersucht und konnten den Katalysator nicht effektiv reoxidieren.⁹⁷ Anschließend wurden die eingesetzten Mengen für BQ und Kaliumperoxodisulfat variiert (Eintrag 5-8), um dessen Einfluss auf die Reaktion zu bestimmen. Eine Erhöhung der verwendeten Äquivalente an BQ (Eintrag 5-7) führt weder zu einer signifikanten Erhöhung, noch zur Verringerung der Ausbeute. Für Kaliumperoxodisulfat (Eintrag 8) konnte das Produkt nicht isoliert werden. Weitere Untersuchungen erfolgten mit dem BQ als Oxidationsmittel. In Anlehnung an die Literatur^{56,67} wurden für weitere Optimierungen zwei Äquivalente des Oxidationsmittels verwendet. Da die bisherigen Optimierungen keine praktikablen Ausbeuten hervorbrachten, wurde der Einfluss des Lösungsmittels und der verwendeten Additive untersucht, siehe Tabelle 4.

Tabelle 4: Optimierung des Lösungsmittels und Variation der Additive.

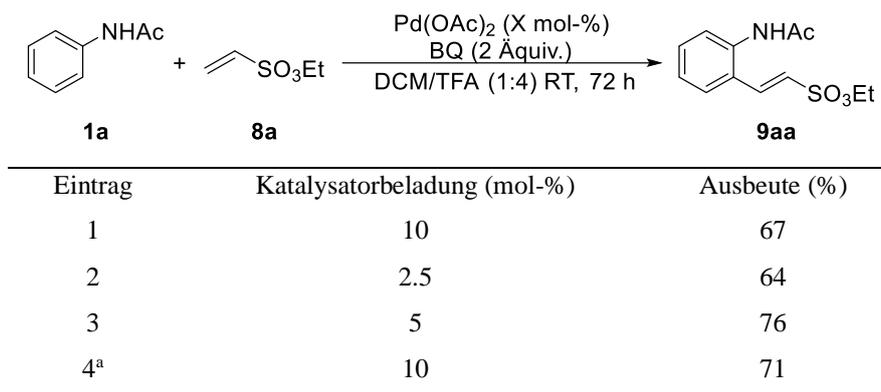
CC(=O)Nc1ccccc1 (1a) + CCSO3C=CC=C (8a) $\xrightarrow[\text{Lösungsmittel, RT, 72 h}]{\text{Pd(OAc)}_2 \text{ (10 mol-\%)} \\ \text{BQ (2 Äquiv.)} \\ \text{Additiv (X Äquiv.)}}$ CC(=O)Nc1ccc(cc1)/C=C/SO3CC (9aa)

Eintrag	Lösungsmittel (v/v)	Additive	Äquivalente	Ausbeute (%)
1	AcOH/Toluol (2:1)	<i>p</i> -TSA	0.5	36
2	DCE	<i>p</i> -TSA	0.5	20
3	HFIP	<i>p</i> -TSA	0.5	27
4	EA	<i>p</i> -TSA	1.0	18
5	EA	HBF ₄	1.0	55
6	EA	TFA	1.0	--- ^a
7	EA	Pyridin	1.0	--- ^a
8	DCM	HBF ₄	1.0	20
9	ACN	HBF ₄	1.0	--- ^a
10	AcOH	<i>p</i> -TSA	0.5	50
11	DCM/TFA (1:4)	---	---	67
12	DCM	TFA	1.0	9
13	DCM/TFA (1:4)	<i>p</i> -TSA	1.0	56
14	DCM/TFA (1:4)	HBF ₄	1.0	13
15	DCM/TFA (1:4)	Pyridine	1.0	50

^a Keine Produktbildung via DC nachgewiesen.

Zunächst wurden nicht acidische Lösungsmittel (Eintrag 2-9) untersucht, um eine erleichterte Aufarbeitung zu erreichen. In nahezu allen Fällen konnte eine Produktbildung nachgewiesen werden. Allerdings führte die geringere Acidität (Eintrag 2-4) zur Verringerung der Ausbeute (18-27 %). HBF_4 als Additiv (Eintrag 5) steigerte die Ausbeute auf 55 % und führte erstmalig zu einer praktikablen Ausbeute. Ein Austausch von HBF_4 durch TFA (Eintrag 6) führte zu einem unerwartetem Erliegen der Reaktion. Additive Mengen von Pyridin (Eintrag 7), für eine basische Reaktionsführung, ergaben keine Umsetzung der Edukte. Anschließend wurde EA durch DCM (Eintrag 8) und ACN (Eintrag 9) ersetzt. Diese weniger polaren Lösungsmittel führten zu einer Verringerung der Ausbeute. Anhand dieser Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass die acidischen Reaktionsbedingungen eine kritische Rolle bei der Durchführung der FUJIWARA-MORITANI Reaktion spielen.^{45,46} Die Konzentration der Säure ist abhängig vom untersuchten System.^{67,69,72} Diese Vermutung wurde durch die Reaktion in AcOH (Eintrag 10) bestätigt, da das Kreuzkupplungsprodukt in einer Ausbeute von 50 % isoliert werden konnte. Daraufhin wurde ein DCM/TFA-Lösungsmittelgemisch verwendet (Eintrag 11), welches erstmalig für die Kreuzkupplung zwischen Acetamiden und Acrylaten von *Youn et. al.*⁶⁹ beschrieben wurde. *Dr. Nelli Elizarov*⁷² nutzte diese Methode, um zahlreiche Acetanilide mit Acrylsäuremethylestern zu kuppeln. Dieses Lösungsmittelgemisch ermöglichte die Isolierung des Produktes in einer guten Ausbeute von 67 %. Bei einem additiven Zusatz von TFA (Eintrag 12) kommt es beinahe zum Erliegen der Reaktion. Dies lässt vermuten, dass die Konzentration von TFA eine entscheidende Rolle für die Reaktion spielt. Der Zusatz von Additiven (Eintrag 13-15) zum DCM-TFA-Lösungsmittelgemisch beeinflusst das Reaktionssystem enorm, da eine drastische Abnahme der Ausbeute bei Zusatz von HBF_4 (Eintrag 14) beobachtet werden konnte. Mit dem neuen Lösungsmittelsystem wurde nochmal die effektive Katalysatorbeladung überprüft, da der Einsatz von TFA zu einer elektrophileren Pd(II)-Spezies führen sollte, siehe Tabelle 5. Die erneute Erfassung der Katalysatorbeladung zeigt, dass bereits ab 2.5 mol-% (Eintrag 2) eine vergleichbare Ausbeute von 64 % erreicht wird. Eine Erhöhung auf 5 mol-% (Eintrag 3) steigert die Ausbeute auf 76 %. Abschließend wurde anstelle des $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ der $\text{Pd}(\text{TFA})_2$ Katalysator verwendet (Eintrag 4). Es wurde vermutet, dass die (OAc)-Liganden durch (OCCF_3 (TFA)) ausgetauscht werden. Mit 10 mol-% des $\text{Pd}(\text{TFA})_2$ Katalysators wurde eine Ausbeute von 71 % erreicht. Dies stellt keine signifikante Abweichung zur Ausbeute von 67 %, bei Verwendung entsprechender Mengen $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, dar. Somit konnte bestätigt werden, dass ein Austausch der Acetat-Ionen durch Trifluoracetat-Ionen stattfindet.

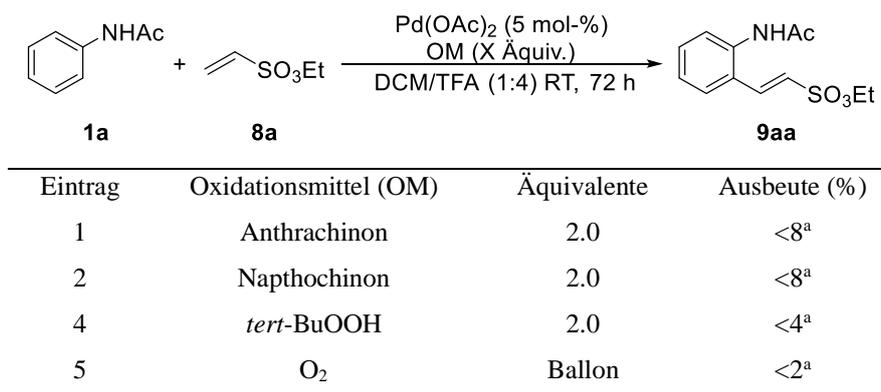
Tabelle 5: Optimierung der Katalysatorbeladung im DCM-TFA-Lösungsmittelsystem.



^a Pd(TFA)₂.

Zudem wurden verschiedene Oxidationsmittel für das neue Lösungsmittelsystem analysiert, siehe Tabelle 6.

Tabelle 6: Optimierung des Oxidationsmittels im DCM-TFA Lösungsmittelsystem.



^aProdukt geringfügig verunreinigt.

Untersucht wurden zwei Chinon-basierte Oxidationsmittel (Eintrag 1-2), *tert*-Butylhydroperoxid (Eintrag 3) und die Reaktionsführung in einer Sauerstoffatmosphäre (Eintrag 4). Keines dieser Oxidationsmittel konnte den katalytisch, deaktivierten Pd(0)-Katalysator in die aktive Pd(II)-Spezies überführen. Abschließend wurde überprüft, ob eine leichte Temperaturerhöhung weiterhin zu einem Abfall der Ausbeute führt oder eine geringfügige Steigerung ermöglicht, siehe Tabelle 7. Eine Temperaturerhöhung auf 40 °C (Eintrag 2) führt zur leichten Abnahme der Ausbeute. Ein signifikanter Unterschied der Ausbeuten in einem Temperaturbereich von 25-40 °C wurde nicht beobachtet, sodass weitere Reaktionen bei entsprechender Umgebungstemperatur durchgeführt wurden. Bei 90 °C (Eintrag 3) konnte kein Produkt isoliert werden.

Tabelle 7: Temperatureinfluss auf die Ausbeute.

Eintrag	θ (°C)	Ausbeute (%)
1	30	79
2	40	71
3	90	---

Da dieser Verlauf bei verschiedenen Lösungsmitteln in Kombination mit unterschiedlichen Additiven beobachtet wurde, scheint eine hydrolytische Spaltung des Esters die Ursache hierfür zu sein. Die optimierten Bedingungen für die Kreuzkupplung von Acetanilid (**1a**) mit dem Vinylsulfonsäureethylester (**8a**) mittels FUJIWARA-MORITANI Reaktion konnten anhand verschiedener Optimierungsreaktionen ermittelt werden,⁹⁷ siehe Abbildung 14. Im Folgenden sollen diese Bedingungen angewendet werden, um den Einfluss unterschiedlicher Substituenten am Acetanilid zu bestimmen.

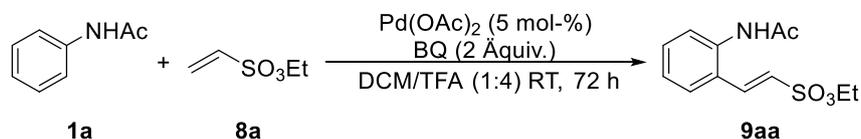


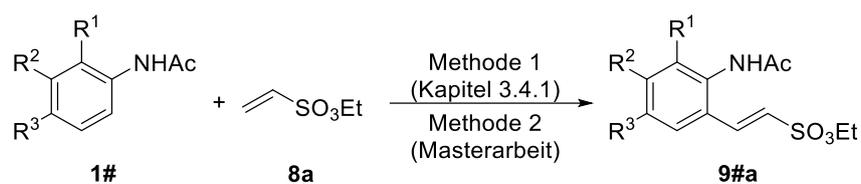
Abbildung 14: Optimierte Reaktionsbedingungen zur Funktionalisierung von Acetanilid (**1a**) mit Vinylsulfonsäureethylester (**8a**) via DHR.

3.4.2 Pd-katalysierte DHR zur Sulfalkenylierung von Acetaniliden

Vinylsulfonsäureethylester (**8a**)

Die Bestimmung des Einflusses unterschiedlich substituierter Acetanilide (**1#**) auf die Kreuzkupplung mit **8a** ermöglicht es, Aussagen zur Übertragbarkeit der entwickelten Methode auf weitere Vinylsulfonyl-Systeme zu geben. Des Weiteren können Substituenten wertvoll für weiterführende Reaktionen bzw. ein wichtiger Bestandteil des Zielmoleküls sein. Die Ergebnisse des Substituenteneinflusses sind in Tabelle 8 dargestellt. Die erhaltenen Ausbeuten aus meiner Masterarbeit⁷⁴ wurden ebenfalls mit aufgeführt, um die zwei verwendeten Methoden zu vergleichen.⁹⁷

Tabelle 8: Substituenteneinfluss verschiedener Acetanilide (**1#**) auf die Kupplung mit **8a**.



Eintrag	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute ^a (%)	Ausbeute ^b (%)
1	H	H	H	70	63
2	Me	H	H	93	--- ^d
3	H	Me	H	51	--- ^d
4	H	H	Me	72	--- ^d
5	OMe	H	H	15	33
6	H	OMe	H	--- ^c	--- ^d
7	H	H	OMe	48	59
8	OMe	H	OMe	--- ^c	6
9	OH	H	H	<5 ^c	--- ^d
10	H	OH	H	<5 ^c	--- ^d
11	H	H	OH	39	48
12	F	H	H	--- ^c	--- ^d
13	H	F	H	--- ^c	--- ^d
14	Cl	H	H	--- ^c	--- ^d
15	H	Cl	H	--- ^c	--- ^d
16	H	H	Cl	32	7
17	H	H	NO ₂	--- ^e	--- ^e

^a Methode 1: DCM-TFA (1:4 (v/v)), θ (Umgebungstemperatur), t (72 h), kein Additiv. ^b Methode 2: Toluol-AcOH (1:2 (v/v)), θ (40 °C), t (120 h), *p*-TSA (0.5 äquiv.). ^c Produktbildung via DC detektiert, keine Isolierung, da zu geringer Umsatz. ^d Reaktion nicht untersucht ^e Edukt reisoliert.

Zur Bestimmung des Substituenteneinflusses wurden 17 verschieden substituierte Acetanilide (**1#**) in der FUJIWARA-MORITANI Reaktion eingesetzt. Methyl-substituierte Acetanilide (**1b-d**) (Eintrag 2-4), die einen +I-Effekt auf das aromatische System ausüben, konnten in moderaten bis exzellenten Ausbeuten funktionalisiert werden. Im Falle der Methoxy-Substituenten (**1e-g**) (Eintrag 5-8) führten die neuen Reaktionsbedingungen zu einer Verringerung der Ausbeute. 2'-Methoxyacetanilid (**1e**) und 4'-Methoxyacetanilid (**1g**) (Eintrag 5, 7) konnten mit den gegebenen Reaktionsbedingungen funktionalisiert werden. Allerdings zeigt der Vergleich mit den Ergebnissen der Masterarbeit einen Abfall der Ausbeute. Für 2',4'-Dimethoxyacetanilid (**1u**) und 3'-Methoxyacetanilid (**1f**) blieb die Produktbildung aus (Eintrag 6, 8). Analoge Beobachtungen wurden für das 4'-Hydroxyacetanilid (**1j**) (Eintrag 11) gemacht. In diesem Fall konnte das Produkt **9ja** in einer

Ausbeute von 39 % isoliert werden, was einer Verminderung um 11 % entspricht. Die Untersuchungen von deaktivierenden Gruppen, halogenierte Acetanilide (**1k-m**, **r-t**), zeigten einen geringfügigen Umsatz zum Zielmolekül, (Eintrag 12-16). Eine Isolierung der Zielverbindung war lediglich im Falle des 4'-Chloracetanilides (**1m**) möglich. Des Weiteren bildet **1m** eine Ausnahme, da die neuen Reaktionsbedingungen zu einer Steigerung der Ausbeute um 25 % führten. Für 4'-Nitroacetanilid (**1p**) (Eintrag 17) konnte keine Umsetzung der Edukte via DC detektiert werden. Es wird vermutet, dass die starke Deaktivierung des Aromaten die elektrophile Insertion der Pd(II)-Spezies nicht ermöglicht. Die Ergebnisse aus Tabelle 8 zeigen, dass die erhöhte Acidität des neuen Lösungsmittelsystems die Funktionalisierung von verschiedenen Acetaniliden (**1#**) mit Vinylsulfonsäureethylester (**8a**) ermöglicht. Mit der Ausnahme von **9aa** und **9ma** führt die Nutzung von TFA als Lösungsmittel zu einer Verringerung der Ausbeute. Es wird vermutet, dass im Falle der stark polaren Produkte (**9ea**, **9ga**, **9ja**) die allgemeine Aufarbeitung der Reaktion nicht ausreichend war, um die Produkte vollständig in die organische Phase zu überführen. Dies würde die geringere Ausbeute von **9ea**, **9ga** und **9ja** erklären. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Aktivierung des Katalysators nicht ausreichte, um eine Kupplung mit deaktivierten Acetaniliden (**1h**, **l**, **n-p**, **r-t**) zu erreichen. Die heterozyklischen Acetamide (**1v**, **w**) wurden abschließend in der Kreuzkupplung untersucht, führten jedoch zu keinem Umsatz, siehe Abbildung 15.

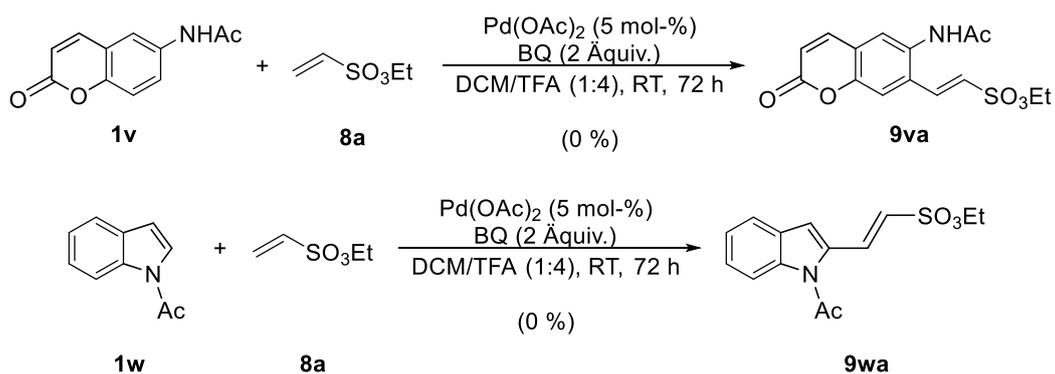


Abbildung 15: Heterozyklische Acetanilide (**1v**, **w**) in der DHR mit **8a**.

Somit blieb die Bildung der sulfalkenylierten Produkte (**9va**, **9wa**) aus. Abschließend wurde Fenuron (**2**) in der oxidativen HECK-Typ Reaktion untersucht. Hierfür wurde eine literaturbekannte Methode⁹¹ verwendet, die bereits gute Umsetzungen für **2** mit unterschiedlichen Olefinen zeigte, siehe Abbildung 16.

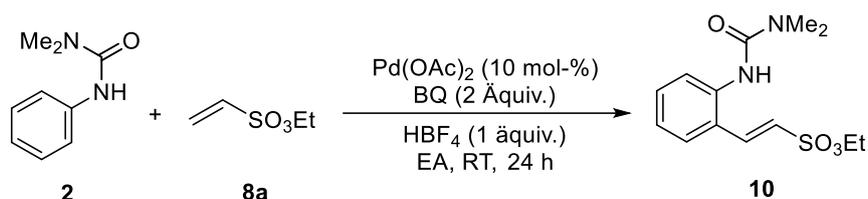


Abbildung 16: Fenuron (**2**) in der DHR als aromatischer Reaktant.

Entsprechend der Reaktionskontrolle mittels DC kam es zur Umsetzung der Edukte. Eine saubere Isolierung des Produktes (**10**) war nicht möglich. Weitere Untersuchungen zu dieser CDG wurden nicht unternommen, da die weiterführenden Reaktionen das Vorhandensein einer Acetamid-Gruppe benötigen, siehe Kapitel 3.6.

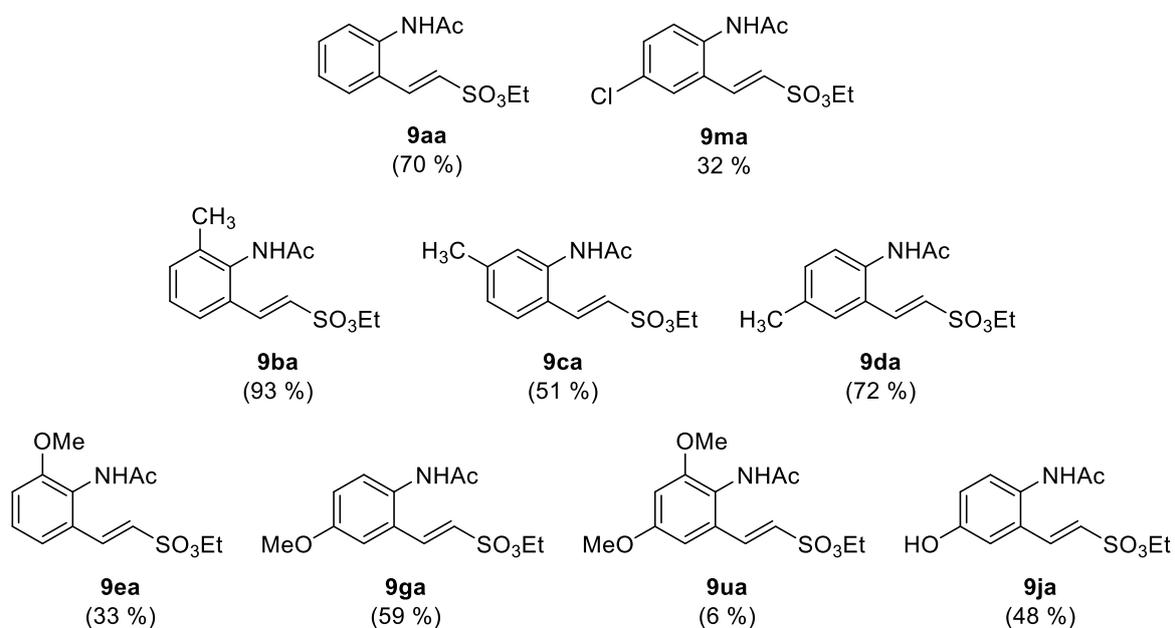


Abbildung 17: Kreuzkuppelungsprodukte des Vinylsulfonsäureethylesters (**8a**).

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass neun verschieden substituierte Acetanilide in moderaten bis exzellenten Ausbeuten (6-93 %) mit **8a** gekuppelt wurden, siehe Abbildung 17. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen führte zur Funktionalisierung drei neuer Acetanilide (**9b-d**) und zeigte das Limit der Pd-katalysierten oxidativen HECK-Typ Reaktion mit Vinylsulfonsäureethylester (**8a**), da eine Kreuzkupplung mit deaktivierten Acetaniliden nicht möglich war. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde von **8a** nicht toleriert, sodass keine Möglichkeit bestand, eine Funktionalisierung der deaktivierten Acetanilide (**1h**, **1**, **n-p**, **r-t**) zu realisieren.

Phenylvinylsulfon (8d)

Zahlreiche Publikationen zur FUJIWARA-MORITANI Reaktion fokussieren sich auf die Funktionalisierung eines aromatischen Systems mit verschiedenen Olefinen. Nachdem das aromatische System auf das entsprechende Acrylat optimiert wurde, erfolgen Untersuchungen zu weiteren Acrylaten, Vinylphosphaten und Vinylsulfonen.⁸²⁻⁸⁶ Phenylvinylsulfon (**8d**) wird in diesem Zusammenhang oftmals eingesetzt, um den Umfang der eingesetzten Olefine durch ein schwefelhaltiges Olefin zu erweitern. Die Funktionalisierung mittels oxidativer HECK-Typ Reaktion findet nicht selten unter harschen Reaktionsbedingungen, Temperaturen zwischen 80-120 °C, statt. Der Einsatz von **8d** bei diesen harschen Bedingungen legt nahe, dass dieses Sulfon eine bessere Stabilität als der zuvor verwendete Vinylsulfonsäureester (**8a**) hat. Dementsprechend wurden weitere Untersuchungen zur Pd-katalysierten DHR mit dem Phenylvinylsulfon (**8d**) vollzogen. Ausgehend von den in Kapitel 3.4.1 ermittelten Reaktionsbedingungen erfolgte die Funktionalisierung von Acetanilid (**1a**) mit **8d**, siehe Abbildung 18.

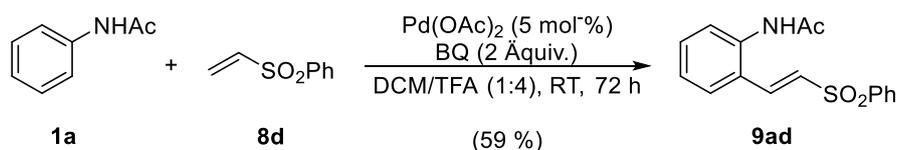


Abbildung 18: FUJIWARA-MORITANI Reaktion von **1a** mit **8d**.

Das sulfalkenylierte Produkt **9ad** wurde in einer guten Ausbeute von 59 % erhalten. Anschließend wurde die Umsetzung der im Kapitel 3.4.2 (Vinylsulfonsäureethylester) erfolgreich funktionalisierten Acetanilide (**1a-e**, **g**, **j**, **m**, **u**) mit dem Phenylvinylsulfon (**8d**) untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 9 gezeigt. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen war es möglich sieben verschieden substituierte Acetanilide mit **8d** zu funktionalisieren. Im Gegensatz zum Sulfonsäureester (**8a**) blieb die Bildung des Zielmoleküls im Falle des 2'-Methylacetanilides (**1b**) (Eintrag 2) aus unerklärlichen Gründen aus. Theoretisch könnten sterische Aspekte die Produktbildung behindert haben, allerdings kam es beim 2'-Methoxyacetanilid (**1e**) (Eintrag 5) zur Bildung von **9ed** in einer guten Ausbeute von 71 %. Des Weiteren konnte Verbindung **9ud** nicht erhalten werden (Eintrag 7). In diesem Fall könnte die erschwerte Aufarbeitung, siehe Kapitel 3.4.2 (Vinylsulfonsäureethylester), die Ursache sein.

Tabelle 9: Substituenteneinfluss verschiedener Acetanilide (**1#**) auf die Kupplung mit Phenylvinylsulfon (**8d**).

Eintrag	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute(%)
1	H	H	H	59
2	Me	H	H	<5
3	H	Me	H	61
4	H	H	Me	71
5	OMe	H	H	71
6	H	H	OMe	60
7	OMe	H	OMe	<5
8	H	H	OH	51
9	H	H	Cl	32

Ein Ausbeutevergleich der sulfalkenylierten Acetanilide (**9#d**) mit den Sulfonaten **9#a** zeigt ein ähnliches Reaktionsverhalten der entsprechenden Acetanilide auf. Aufgrund der problematischen Aufarbeitung durch TFA wurden verschiedene Lösungsmittel untersucht, um diese zu ersetzen, siehe Tabelle 10. Hierfür erfolgte die Durchführung der Reaktion bei entsprechender Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels, um die nötige Aktivierungsenergie bereitzustellen. Des Weiteren wurde auf acidische Additive verzichtet.

Tabelle 10: Optimierung des Lösungsmittels in der DHR mit **8d**.

Eintrag	Lösungsmittel	θ (°C)	Ausbeute (%) ^{a,b}
1	DCE	84	>95
2	EA	77	>77
3	Aceton	56	>73
4	Toluol	111	>73
5	DCM/TFA (1:4 (v/v))	72	--- ^c
6	1,4-Dioxan	101	>70
7	THF	66	>77
8	ACN	82	>95

^a Ausbeutebestimmung über ¹H-NMR mit CH₂Br₂ (0.125 mmol) als internem Standard. ^b Bestimmung der verbliebenen Eduktmenge. ^c Keine Ausbeutebestimmung möglich aufgrund starker Verunreinigungen.

Die Bestimmung der Ausbeute erfolgte über $^1\text{H-NMR}$ Spektren mit Dibrommethan als internem Standard. Die starken Überlagerungen im aromatischen Bereich führten dazu, dass das Dublett von Dublett des Phenylvinylsulfon (**8d**) als Referenz genutzt wurde, um zu bestimmen, wie viel Edukt unverbraucht war. Anhand der Tabelle 10 wird ersichtlich, dass die Lösungsmittel und die entsprechende Reaktionstemperatur wenig Einfluss auf die Reaktion nehmen. Es wird vermutet, dass auch hier der Zusatz einer Säure zur Aktivierung des Katalysators und die Reoxidation des verbrauchten Katalysators das Ergebnis der Reaktion in einem entscheidenden Maß beeinflussen. Daher wurden verschiedene Oxidationsmittel zur Reoxidation der deaktivierten Pd(0)-Spezies untersucht, siehe Tabelle 11.

Tabelle 11: Optimierung des Oxidationsmittels in der DHR mit **8d**.

Pd(OAc)_2 (5 mol-%)
 OM (X Äquiv.)
 1,4-Dioxan, 101 °C, 72 h

Eintrag	Oxidationsmittel (OM)	Äquivalente	Ausbeute (%) ^{a,b}
1	BQ	2.0	>70
2	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	2.0	>75
3	$\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.0	>66
4	$\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.1	>56
5	$\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.3	>78

^a Ausbeutebestimmung über $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 (0.125 mmol) als internem Standard. ^b Bestimmung der verbliebenen Eduktmenge.

Die Bestimmung der Ausbeute erfolgte über $^1\text{H-NMR}$ anhand des Dubletts von Dublett von **8d** mit Dibrommethan als internem Standard. Anhand der Tabelle 11 kann gezeigt werden, dass $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Eintrag 3-4) ein geeignetes Oxidationsmittel für die DHR sein kann. Eine Umsetzung von mehr als 50 % des Eduktes **8d** konnte nicht beobachtet werden. Weitere Untersuchungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden nicht vorgenommen, da die Reaktion von vielen Parametern bestimmt wird und die acidische Aktivierung des Palladium-Katalysators unabdingbar ist. Anstelle des Phenylvinylsulfons (**8d**) wurde das Phenylvinylsulfoxid (**8e**) in der oxidativen HECK-Typ Reaktion eingesetzt, siehe Abbildung 19. Eine Umsetzung der Edukte wurde nicht beobachtet und dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen einer Literaturrecherche zur DHR mit Phenylvinylsulfoxiden (**8e**).

Die Darstellung von 2-(Phenylsulfinyl)vinyl)-aromaten verläuft über MIZOROKI-HECK Reaktionen,⁹⁸ Olefinierungsreaktionen^{99,100} bzw. Oxidation¹⁰¹ entsprechender Thio-Ether. Die einzige Beschreibung einer FUJIWARA-MORITANI Reaktion erfolgte durch die Gruppe von *Aleman*.¹⁰²

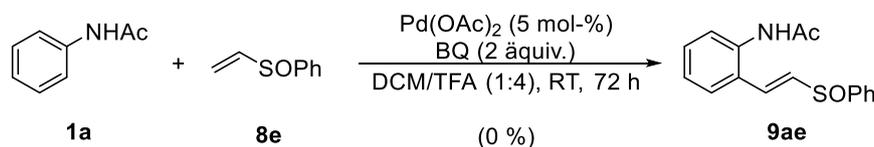


Abbildung 19: DHR von **1a** mit Phenylvinylsulfoxid (**8e**).

Sulfons\u00e4ureamide (**8b-c**)

Abschlie\u00dfend erfolgten Untersuchungen zur oxidativen HECK-Typ Reaktion mit Amiden. Hierf\u00fcr wurde zun\u00e4chst das Acrylamid (**12**) dargestellt¹⁰³ und anschlie\u00dfend in der DHR eingesetzt, siehe Abbildung 20.

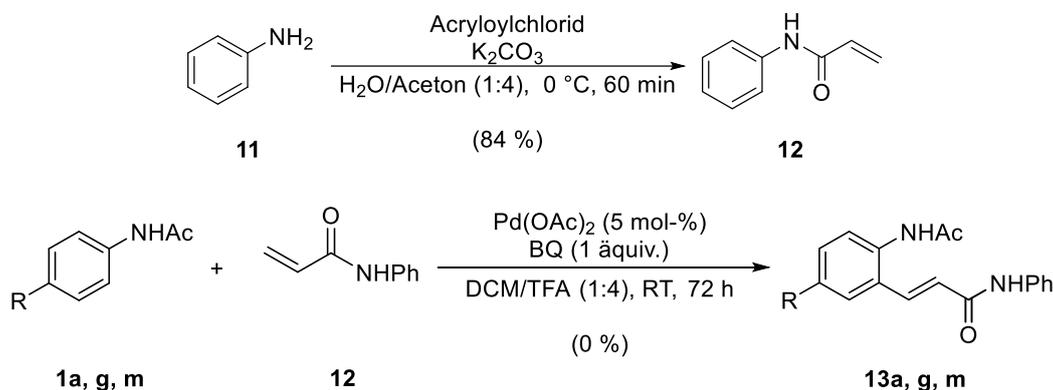


Abbildung 20: Einsatz von Acrylamid (**12**) in der DHR mit verschiedenen Acetaniliden (**1a, g, m**).

Das Acrylamid (**12**) konnte in einer sehr guten Ausbeute dargestellt werden. Die nachfolgende DHR zeigte anhand einer DC eine Umsetzung der Edukte. Eine saubere Isolierung der Produkte war nicht m\u00f6glich, da die Umsetzung in zu geringem Ma\u00dfe verlief. Nachfolgend wurden die zuvor synthetisierten Sulfonamide (**8b-c**) untersucht. Im Falle des freien sekund\u00e4ren Sulfonamides (**8b**) kam es vermutlich zu einer Komplexierung des Katalysators. Dieses Ph\u00e4nomen wurde bereits im Rahmen fr\u00fcherer Untersuchungen von *Schmidt et. al.*⁴³ zur MATSUDA-HECK Reaktion des entsprechenden Amids (**8b**) beobachtet. Beim terti\u00e4ren Sulfonamid (**8c**) versagte die Zielmolek\u00fclsynthese ebenfalls.

Die Verwendung von Methode 2⁷⁴ ermöglichte die Darstellung von **9ac** in einer moderaten Ausbeute von 13 %, siehe Abbildung 21.

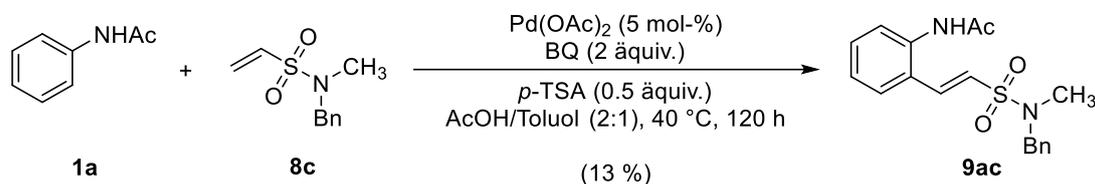


Abbildung 21: Pd-katalysierte FUJIWARA-MORITANI Reaktion mit **8c**.

Die Pd-katalysierte FUJIWARA-MORITANI Reaktion stößt bei der Anwendung auf ungesättigte Sulfonyl-Verbindungen (**8#**) an ihre Grenzen. Trotz der Gewinnung neuartiger sulfalkenylierter Acetanilide (**9#a**, **9ac**, **9#d**)⁹⁷ liegen die Ausbeuten in einem moderaten Bereich und sind zumeist synthetisch unpraktikabel. Des Weiteren ergaben sich Schwierigkeiten in der Aufarbeitung stark polarer Acetanilide (**1e-j**, **u**), was zu einer geringeren Ausbeute führte. Sulfonamide (**8b-c**) und Acrylamid (**12**) konnten nicht mit dem Acetanilid (**1a**) gekuppelt werden.

3.5 Ruthenium-katalysierte FUJIWARA-MORITANI Reaktion

3.5.1 Theoretischer Hintergrund

Die vorherigen Kapitel zeigten mehrere Limitierungen der Pd-katalysierten DHR auf. Eine erfolgreiche Funktionalisierung deaktivierter Acetanilide (**1h-p**, **r-t**) war nicht bzw. nur im geringen Maße möglich. Die Verwendung aktiverer Katalysatoren könnte dieses Problem lösen. Neben Palladium- stellen Ruthenium-basierte Katalysatoren eine sehr gute Alternative für die C-H-Aktivierung dar.^{58,104} Die Gruppen von *Jeganmohan*^{105–107} und *Ackermann*^{108–112} entwickelten effektive Methoden für die Ru-katalysierte C-H-Aktivierung. Eine Ru-katalysierte DHR von Acetaniliden (**1#**) wurde bisher nur einmal von *Ackermann et. al.*¹¹³ im Jahr 2012 beschrieben und beschränkte sich auf die Kreuzkupplung mit Acrylaten. Anhand der verschiedenen Publikationen von *Jeganmohan* und *Ackermann* wird ersichtlich das $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ eine dominierende Rolle als Präkatalysator zukommt. Mechanistisch verläuft die Ru-katalysierte oxidative HECK-Typ Reaktion analog zur Pd-katalysierten,¹¹⁴ siehe Kapitel 3.1. Während des Katalysezyklus kommt es ebenfalls zu einer β -Hydrideliminierung, die zu einer Ru(0)-Spezies führt. Eine anschließende Oxidation zur

katalytisch aktiven Ru(II)-Spezies kann durch verschiedene Oxidationsmittel^{107,112,114,115} erreicht werden. Katalytische Mengen $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Kombination mit Luft oder O_2 -Atmosphäre bzw. stöchiometrische Mengen des Cu-Salzes stellten sich als dominierendes Oxidationsmittel heraus.^{107,112} Des Weiteren wird AgSbF_6 in Zusammenhang mit einer Ru-katalysierten C-H-Aktivierung verwendet. Dieses Additiv sorgt für die Aktivierung des Präkatalysators. Es wird vermutet, dass das Ag-Salz die Chlorid-Liganden entfernt und zu einem elektrophileren Ru-Katalysator führt. Die Gruppe von *Gramage-Doria et. al.*¹¹⁶ postulierten einen Mechanismus für AgSbF_6 unterstützte DHR von Isoindolinonen, die strukturelle Ähnlichkeiten zur Acetamid-Gruppe aufweisen. Eine tiefgründige Studie zum Einfluss von Ag-Salzen in der Ru-katalysierten C-H-Aktivierung existiert aktuell nicht. Allerdings veröffentlichten *Maiti et. al.*¹¹⁷ kürzlich einen Review über den Einfluss von Ag-Salzen in der Pd-katalysierten C-H-Aktivierung. Die zahlreichen Publikationen^{105–112,115,118–122} zu einer Ru-Cu-Ag-katalysierten C-H-Aktivierung führten zum Beschluss die Methode von *Ackermann et. al.*¹¹¹, siehe Abbildung 22, im Rahmen dieser Arbeit auf Vinylsulfonyl-Verbindungen (**8#**) anzuwenden.

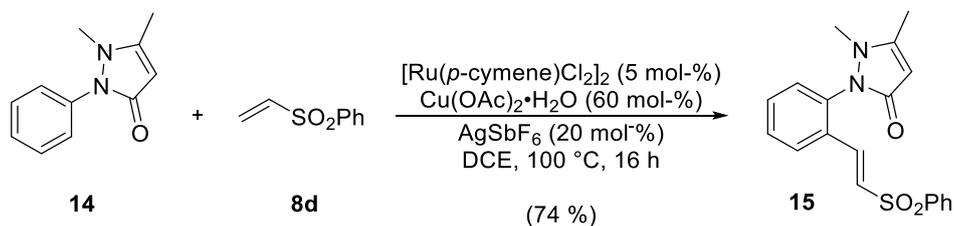


Abbildung 22: Ru-katalysierte DHR von **14** mit dem Phenylvinylsulfon (**8d**).¹¹¹

3.5.2 Ru-katalysierte DHR zur Sulfoalkenylierung von Acetaniliden

Vinylsulfonsäureethylester (**8a**)

Die Ru-Cu-Ag-katalysierte C-H-Aktivierung wurde auf den Vinylsulfonsäureethylester (**8a**) angewendet und unerwarteterweise blieb die Produktbildung aus, siehe Abbildung 23.

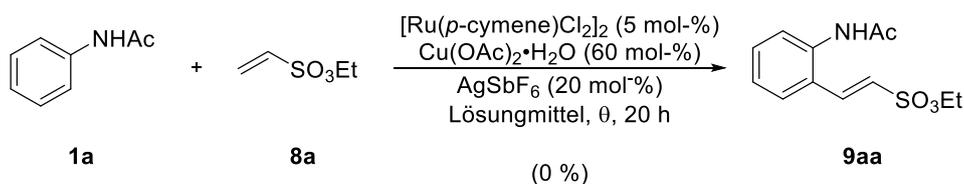


Abbildung 23: Vinylsulfonsäureethylester (**8a**) in der Ru-katalysierten DHR.

Bei den Optimierungsreaktionen, in Kapitel 3.4.1 wurde bereits festgestellt, dass eine Temperaturerhöhung mit einer Verringerung der Ausbeute verbunden ist. Daher wird angenommen, dass die Reaktionstemperatur von 84 °C zu einer Zersetzung des labilen **8a** oder des gebildeten Produktes (**9aa**) führt. Im Folgenden wurde DCE durch THF ersetzt, was die Reaktionstemperatur auf 50 °C reduzierte. Die Bildung des Zielmoleküls (**9aa**) blieb unter den neuen Reaktionsbedingungen ebenfalls aus.

Phenylvinylsulfon (**8d**)

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass sieben verschiedene Acetanilide (**1a**, **c**, **e**, **g**, **j**, **m**) unter Einsatz der Pd-Katalyse mit dem Phenylvinylsulfon (**8d**) gekuppelt werden konnten. Mit der Ru-katalysierten DHR konnten dieses Spektrum erfolgreich durch verschiedene *ortho*-, *meta*- und *para*-substituierte Acetanilide (**1#**) erweitert werden, siehe Abbildung 24. Der Wechsel des Lösungsmittels zum höhersiedenden 1,4-Dioxan führte zur Bildung von **9ad** in einer Ausbeute von 32 %, im Vergleich zu 63 % in DCE.

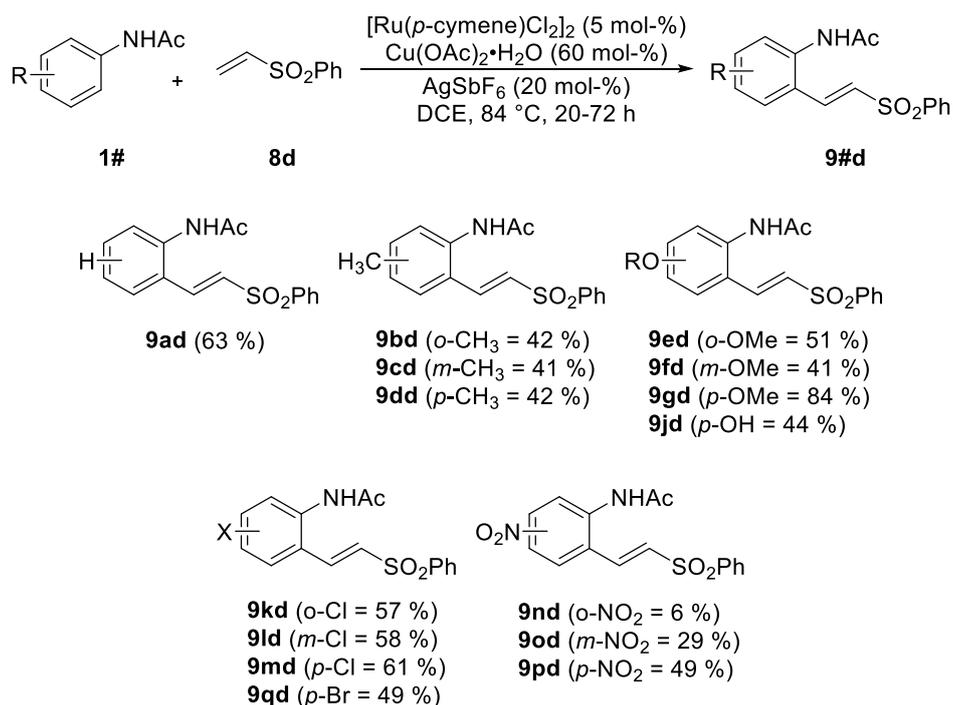


Abbildung 24: Untersuchung verschiedener Acetanilide (**1#**) in der DHR mit Phenylvinylsulfon (**8d**).

Die erhaltenen Ausbeuten liegen in einem moderaten bis sehr guten Bereich (29-84 %). Hierbei wurde für das 4'-Methoxyacetanilid (**9gd**) die höchste Ausbeute und für das 3'-Nitroacetanilid (**9od**) die geringste Ausbeute erreicht. Für halogenierte Acetanilide (**1k**, **m**, **q**) konnten synthetisch attraktive Ausbeuten von 49-61 % erhalten werden. Im Falle des

4'-Chloracetanilides (**1m**) führte die Ru-katalysierte Methode zu einer 30 %igen Steigerung der Ausbeute von **9md**. Die im Vergleich zur Pd-katalysierten DHR geringere Ausbeute der methyl-substituierten Acetanilide (**1b-d**) kann nicht erklärt werden. Für **1b** konnte das Zielmolekül (**9bd**) in einer Ausbeute von 42 % erhalten werden, was unter entsprechender Pd-Katalyse nicht möglich war. Sogar Acetanilide (**1n-p**) mit stark elektronenziehenden Nitro-Gruppen konnten erfolgreich sulfalkenyliert werden. Lediglich das Produkt **9nd** zeigt eine größere Abweichung mit einer erhaltenen Ausbeute von 6 %, was vermutlich durch den -M und -I-Effekt der *ortho*-ständigen Nitro-Gruppe verursacht wird. Die weitestgehend ähnlichen Ausbeuten der sulfalkenylierten Acetanilide (**9ad, cd-ed, gd, jd**) wurden in einer kürzeren Reaktionszeit erhalten. Dies demonstriert zusätzlich die Stärke der Ru-Katalyse in der C-H-Aktivierung. Im Vergleich zu anderen Publikationen^{82,123} wurde die Bildung dialkenylierter Produkte nicht beobachtet. Des Weiteren verliefen die Reaktionen in hoher Regioselektivität. Die *meta*-substituierten Acetanilide (**1c, f, i; o**) wurden nur in *para*-Position zum vorhandenen Substituenten alkenyliert. Anschließend wurden die heterozyklischen Acetanilide (**1v, w**) in der oxidativen HECK-Typ Reaktion untersucht, siehe Abbildung 25.

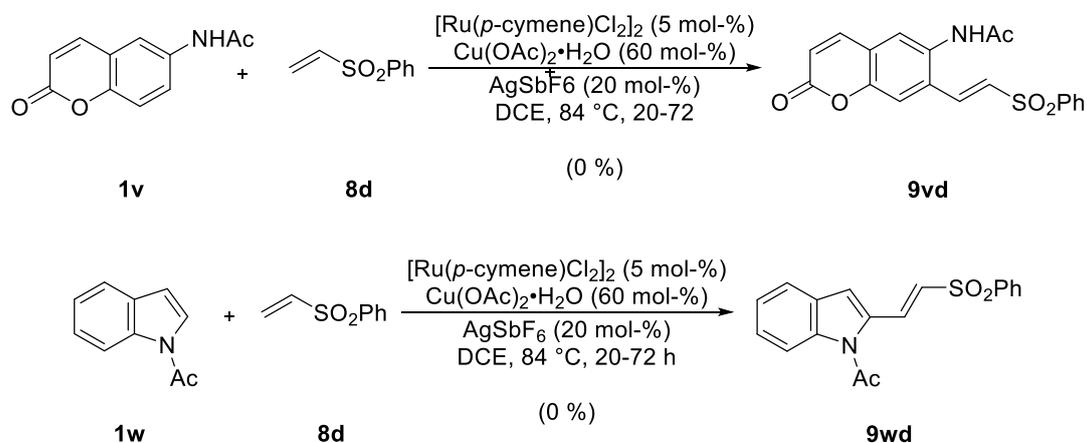


Abbildung 25: Heterozyklische Acetanilide (**1v, w**) in der DHR mit Phenylvinylsulfon (**8d**).

Anhand entsprechender Reaktions-DCs konnte eine Umsetzung der Edukte beobachtet werden. Eine saubere Isolierung der Zielmoleküle (**9vd, wd**) war aufgrund einer nahezu identischen Polarität nicht möglich, sodass lediglich Edukte-Produkt-Gemische isoliert werden konnten. Die Produktbildung wurde durch die Beobachtung zweier Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von ca. 16 Hz im ¹H-NMR-Spektrum bestätigt.

Vinylsulfonsäureamid (**8b-c**)

Die erfolgreichen Funktionalisierungen führten zur wiederholten Untersuchung des Vinylsulfonamides (**8c**) unter Verwendung der neuen Methode, siehe Abbildung 26. Das Vinylsulfonamid (**8c**) konnte erfolgreich und in vergleichbaren Ausbeuten mit verschiedenen substituierten Acetaniliden (**1#**) gekuppelt werden.

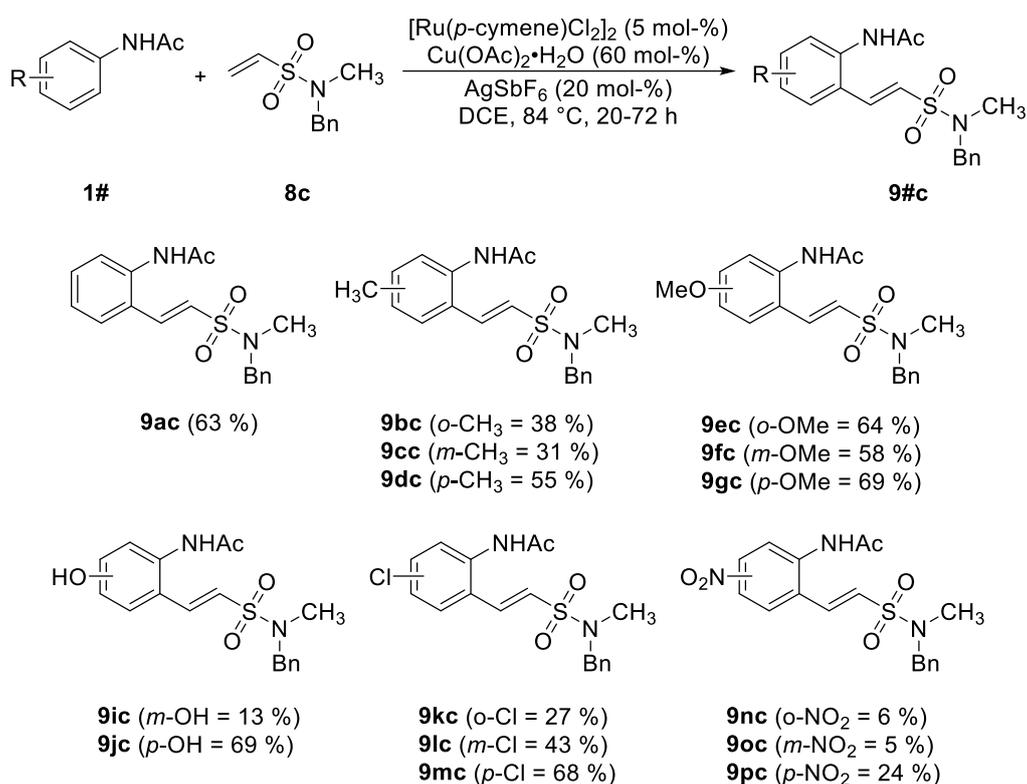


Abbildung 26: Untersuchung verschiedener Acetanilide (**1#**) in der DHR mit Vinylsulfonamid (**8c**).

Den allgemeinen Erwartungen entsprechend konnten die Produkte der elektronenschiebenden Methoxyacetanilide (**1e-f**) in höheren Ausbeuten, als die der elektronenarmen, nitrosubstituierten Acetanilide (**1n-p**), erhalten werden. Die Bildung zweifach *ortho*-funktionalisierter Acetanilide wurde auch bei der Verwendung von **8c** nicht beobachtet. Die geringe Ausbeute für 3'-Hydroxyacetanilid (**1i**) ist vermutlich auf die Bildung mehrfach alkenylierter Produkte zurückzuführen. Im Gegensatz zur Synthese von **9#d** wurde für die Sulfalkenylierung mit **8c** eine längere Reaktionszeit von bis zu 72 Stunden benötigt. Dies bestätigt, dass das tertiäre Vinylsulfonamid (**8c**) eine vergleichsweise geringere Reaktivität als **8a** und **8d** aufweist. Wie für das Phenylvinylsulfon (**8d**) erfolgte die Alkenylierung *meta*-substituierter Acetanilide (**1c, f, i, l, o**) lediglich in der *para*-Position zum Substituenten. Anschließend wurden die heterozyklischen Acetanilide (**1v, w**) in der oxidativen HECK-Typ Reaktion untersucht, siehe Abbildung 27.

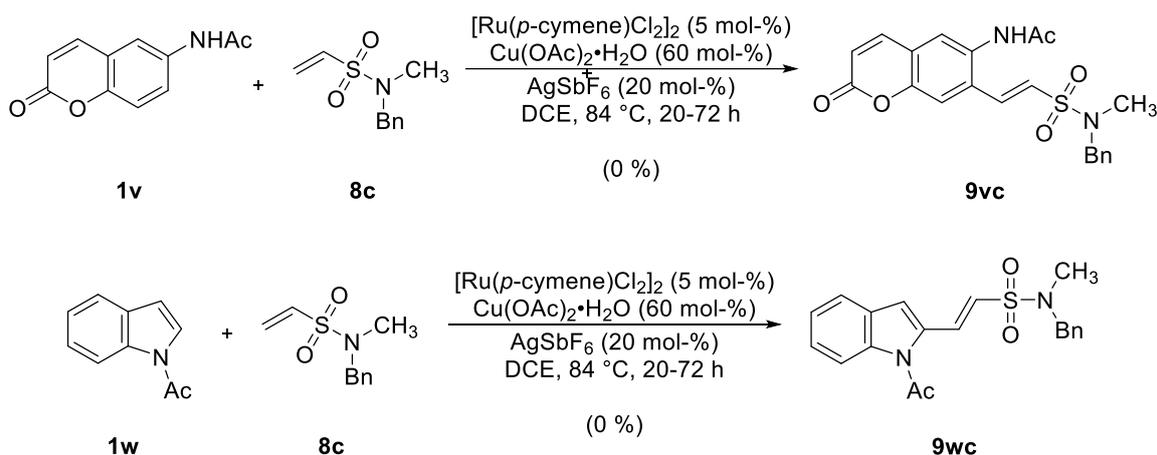


Abbildung 27: Heterozyklische Acetanilide (**1v**, **w**) in der DHR mit dem Vinylsulfonamid (**8c**).

In Analogie zu den Ergebnissen mit dem Phenylvinylsulfon (**8d**) kann die Umsetzung der Edukte mittels Reaktions-DCs beobachtet werden. Eine saubere Isolierung der Zielmoleküle (**9vc**, **wc**) blieb aufgrund einer nahezu identischen Polarität ebenfalls aus. Die Produktbildung wurde durch die Beobachtung zweier ca. 16 Hz starker Dubletts, des Singuletts der N-CH₃-Gruppe bei 2.7 ppm und des Singuletts der N-CH₂-S-Gruppe bei 4.3 ppm im ¹H-NMR-Spektrum bestätigt. Anschließend erfolgte die Untersuchung sekundärer Sulfonsäureamide (**8b**, **8f**) in der Ru-katalysierten FUJIWARA-MORITANI Reaktion, siehe Abbildung 28.

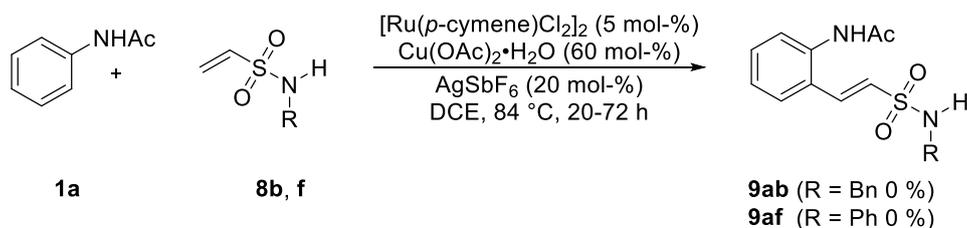


Abbildung 28: Sekundäre Vinylsulfonamide (**8b**, **8f**) in der DHR.

Im Gegensatz zur Pd-katalysierten Reaktionsführung konnte ein Umsatz der verwendeten Edukte beobachtet werden. Die saubere Isolierung des Zielmoleküls war nicht möglich aufgrund der Überlagerung mit dem Acetanilid (**1a**). Die entsprechenden ca. 16 Hz starken Kopplungskonstanten für die neu gebildeten Dubletts konnten im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die Ru-Cu-Ag-katalysierte FUJIWARA-MORITANI Reaktion eine gute Alternative zur Pd-katalysierten Variante ist.¹⁰⁴ Der Einsatz von [Ru(*p*-cymene)Cl₂]₂ ermöglichte es erstmalig die unreaktiveren Vinylsulfonamide (**8b-c**) mit verschiedenen Acetaniliden (**1#**) zu koppeln.

Damit wurde eine weitere Methode zur regioselektiven Einführung von Vinylsulfonamid-Funktionen gefunden.

3.6 Anwendung sulfalkenylierter Acetanilide

3.6.1 Deacetylierung-Diazotierung-Kupplungs-Reaktion

Katalysator-dirigierende Gruppen (CDGs) ermöglichen eine regioselektive Funktionalisierung.⁵⁷ Einige Nachteile der CDG-Nutzung sind das Einführen und Abspalten dieser Gruppe, da nicht immer die DG im Zielmolekül erwünscht ist.^{56,124} Die Nutzung transienter CDG ist ein relativ neues Thema in der Forschung.^{124,125} Eine zweifache Nutzung der DG ermöglicht es, einen sinnvollen Nutzen aus der Einführung der DG zu ziehen. Dazu kann die DG ein fester Bestandteil im Zielmolekül sein, bzw. durch Überführung in eine Abgangsgruppe für weiterführende Schritte verwendet werden.¹²⁶ In dieser Arbeit wurde die Acetamid-Gruppe als CDG ausgewählt, da diese einfach in eine Abgangsgruppe überführt werden kann. Hierfür wurde eine von *Schmidt et. al.*¹²⁷ entwickelte Methode, die aus einer Deacetylierungs-Diazotierungs-Kupplungssequenz (DDC) besteht, verwendet, siehe Abbildung 29.

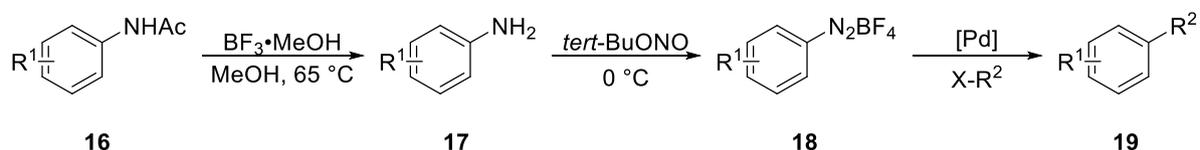
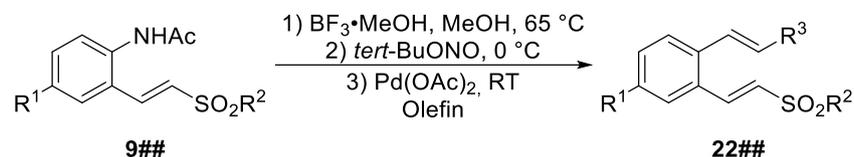


Abbildung 29: Schematische Darstellung der DDC für Acetanilid.

Mit dieser wird die Acetamid-Gruppe (**16**) in ein Diazoniumsalz (**18**) überführt und anschließend als Abgangsgruppe in Kupplungsreaktionen genutzt.^{127–130} *Schmidt et. al.*^{72,97,129} nutzten diese Methode um *ortho*-alkenylierte Acetanilide ein weiteres Mal via MATSUDA-HECK Reaktion^{131–133} funktionalisieren zu können. Zunächst wurden die entsprechenden Acetanilide (**9ac**, **ad**, **gd**, **qd**) direkt nach der Deacetylierung aufgearbeitet, um die erhaltenen Amine nachzuweisen, siehe Tabelle 12. Die Isolierung der Amine war problematisch, da die entsprechende Analyse der DC auf eine teilweise unvollständige Deacetylierung hinweist. Des Weiteren wurden via DC mehrere Spots im Bereich der Produktfraktion detektiert.

Kupplung des *in situ* gebildeten Diazoniumsalzes erfolgte mittels MATSUDA-HECK Reaktion. Für die Kupplung wurden mehrere Olefine untersucht. Die Ergebnisse der DDC sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Untersuchungen zur DDC Reaktion sulfalkenylierter Acetanilide (**9##**).



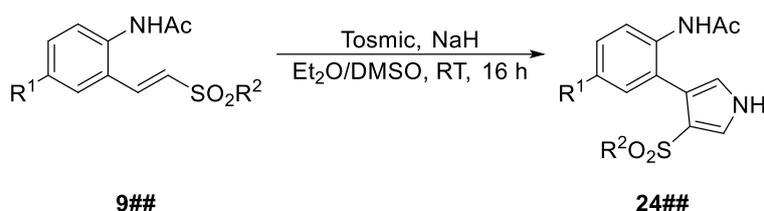
Eintrag	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute (%)
1	H	OEt	CO ₂ Me	--- ^b
2	H	Ph	CO ₂ Me	73
3	OMe	Ph	CO ₂ Me	30 (46 brsm ^c)
4	OH	Ph	CO ₂ Me	22 (27 brsm ^c)
5	H	Ph	Ph	--- ^d
6	H	Ph	COMe	--- ^d
7	H	Ph	SO ₃ Et	--- ^d
8 ^a	H	Ph	Ph	--- ^d
9	H	N(CH ₃)Bn	CO ₂ Me	25 (49 brsm)

^a SUZUKI-MIYAURA Reaktion mit PhB(OH)₂. ^b Hydrolyse der SO₃Et-Gruppe. ^c brsm: based on recovered starting material. ^d Zielmoleküle nicht isoliert.

Die DDC-Sequenz konnte erfolgreich für einige Beispiele durchgeführt werden (Eintrag 2-4, 9). Es wird vermutet, dass das Sulfonat (**9aa**) (Eintrag 1) einer Lewis-sauren Hydrolyse^{74,97} unterliegt. Dabei kommt es zur Bildung eines wasserlöslichen Produktes, vermutlich die entsprechende Sulfonsäure, und die Bildung des Zielmoleküls bleibt aus. Im Gegensatz dazu konnte die DDC für die entsprechenden Sulfone (**9#d**) erfolgreich durchgeführt werden und die 1,2-dialkenylierten Produkte (**22#d**) wurden in moderater bis guter Ausbeute erhalten (Eintrag 2-4). Die moderate Ausbeute für **22gd** und **22jd** ist auf eine unvollständige Deacetylierung zurückzuführen, da die Isolierung der entsprechenden Edukte (**9gd**, **jd**) möglich war. Neben dem Methylacrylat wurden weitere Olefine (Eintrag 5-7) untersucht. Die entsprechenden Zielmoleküle konnten, aufgrund der geringen Umsätze, nicht isoliert werden. Phenylboronsäure (Eintrag 8) wurde eingesetzt, um eine weitere Kreuzkupplung zu untersuchen. Die Bildung des Zielmoleküls konnte nicht beobachtet werden. Es wird vermutet, dass die verwendeten Bedingungen nicht optimal für die Kupplung mit Boronsäuren sind. Abschließend erfolgte die DDC Reaktion mit dem Sulfonsäureamid

Funktion durch ein geeignetes Nucleophil anzugreifen. Als Nucleophil sollte deprotoniertes Tosmic dienen, um heterozyklische Produkte zu erhalten. Die ursprünglich von *van Leusen et. al.*¹³⁵ entwickelte Methode zur Umsetzung von deprotonierten Tosmic wurde für die Synthese verschiedener Pyrrole und Heterozyklen genutzt.^{136,137} *Padmavathi et. al.* nutzten Tosmic zur Synthese von Pyrrol-3-sulfonen¹³⁸ und Pyrrol-3-sulfonamiden.¹³⁹ Zur Darstellung der entsprechenden Pyrrole (**24##**) wurden verschiedene literaturbekannte Methoden untersucht.^{135,138,140} Es konnte festgestellt werden, dass die Deprotonierung von Tosmic am effektivsten mit Natriumhydrid verläuft. Des Weiteren musste der trockene Diethylether durch DMSO ersetzt werden, da das entsprechende sulfalkenylierte Acetanilid (**9##**) unlöslich in Ether ist. Mit den optimierten Bedingungen erfolgte die Synthese verschiedener Pyrrole (**24##**), siehe Tabelle 14.

Tabelle 14: Nucleophile Addition von Tosmic zur Darstellung von Pyrrolen (**24##**).



Eintrag	Produkt	R ¹	R ²	Ausbeute (%)
1 ^a	24aa	H	OEt	--- ^b
2	24ad	H	Ph	59
3	24gd	OMe	Ph	70
4	24qd	Br	Ph	50
5	24ac	H	N(CH ₃)Bn	33

^a Reaktion in trockenem THF. ^b Zielmolekül konnte nicht isoliert werden.

Ausgehend vom Sulfonat (**9aa**) konnte das entsprechende Pyrrol (**24aa**) nicht erhalten werden. Es wird vermutet, dass die Ester-Gruppe den harschen Reaktionsbedingungen erlag. Die entsprechenden Sulfone (**9#d**) konnten in guten Ausbeuten in das entsprechende Pyrrol (**24#d**) überführt werden. Abschließend wurde das Pyrrol (**24ac**) ausgehend von **9ac** in einer moderaten Ausbeute von 33 % erhalten. Im Anschluss wurden die synthetisierten Pyrrole (**24ad**, **gd**, **qd**, **ac**) in einer POCl₃ induzierten Zykl kondensation untersucht, um einen weiteren Nutzen aus der Acetamid-Gruppe ziehen zu können, siehe Abbildung 33. Eine ähnliche Synthese wurde erstmalig von *Morgan* und *Walls* bei der Darstellung von Phenanthridinen aus *o*-Phenylacetaniliden beschrieben.¹⁴¹ Später wurde diese Methode, bzw.

Varianten dieser, zur Synthese von Pyrrolo[2,3-c]quinolin-Grundgerüsten, verwendet, um Naturstoffe wie Marinoquinolin oder Aplidiopsamin zu erhalten.^{140,142–144}

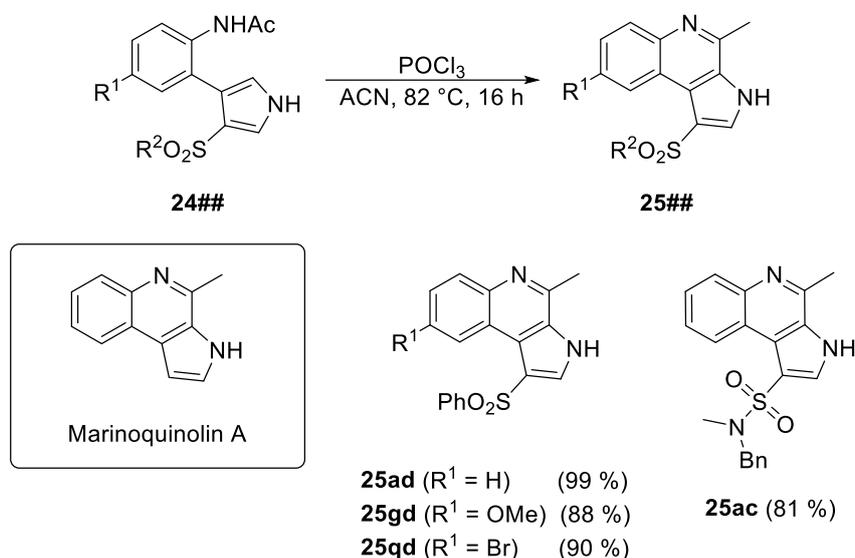


Abbildung 33: Zyklisierung zur Darstellung von Quinolinen.

Die synthetisierten Quinolone (**25##**) wurden in exzellenten Ausbeuten von 81-99 % erhalten. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die FUJIWARA-MORITANI Kupplungsprodukte (**9##**) zur Synthese von verschiedenen Heterozyklen verwendet werden können. Des Weiteren war es möglich die Acetamid-Gruppe in die Synthese der Quinolone-Strukturen (**25**) einzubinden, wodurch diese einen doppelten Nutzen hatte. Diese resultierenden Verbindungen (**25##**) können als sulfonlierte Analoga des Naturstoffes Marinoquinolin A betrachtet werden, der aus Kulturen des Bakteriums *Ohtaekwangia kribbensis* isoliert werden konnte und Aktivitäten gegen *Plasmodium falciparum* K1 Stämme zeigt.¹⁴⁵

3.7 MATSUDA-HECK Reaktion mit Phenylvinylsulfon (**8d**)

3.7.1 Theoretischer Hintergrund

Eine weitere Methode zur Einführung von Vinylsulfonyl-Gruppen kann über die HECK Reaktion realisiert werden. Der Ursprung dieser Reaktion ist auf die Forschung von *Mizoroki*¹⁴⁶ und *Heck*¹⁴⁷ zurückzuführen, die unabhängig voneinander, eine Pd-katalysierte Arylierung von Olefinen entdeckten. Im Gegensatz zur FUJIWARA-MORITANI Reaktion erfolgte die Arylierung ausgehend von Aryliodiden. Die MIZOROKI-HECK Reaktion, meist nur als HECK Reaktion bezeichnet, revolutionierte die organische Synthesechemie und ist heute nicht ausschließlich auf den Einsatz von Pd-Katalysatoren oder Aryliodiden begrenzt.^{50,148–152}

Heck wurde für diese Reaktion, neben *Negishi* und *Suzuki*, mit dem Nobelpreis für Chemie im Jahr 2010 geehrt. Bei der HECK Reaktion werden Aryl(pseudo)halogenide unter Übergangsmetallkatalyse mit Olefinen umgesetzt, um eine neue C-C-Bindung aufzubauen. Um eine erfolgreiche Synthese zu erreichen wird der Zusatz von Phosphinliganden und einer Base sowie erhöhte Reaktionstemperaturen benötigt.^{50,148} Eine mildere Variante der MIZOROKI-HECK Reaktion wurde 1977 von *Matsuda* und *Kikukawa* publiziert.¹³¹ Sie ersetzten Aryl(pseudo)halogenide durch Aryldiazoniumsalze. Im Gegensatz zu den instabilen aliphatischen Diazoniumsalzen können aromatische Diazoniumsalze durch geeignete Wahl des Gegenions isoliert und unter Kühlung gelagert werden.^{153–155} Diazoniumsalze werden in zahlreichen Reaktionen verwendet, da sie sehr gute Elektrophile sind.^{130,156} Für die HECK Reaktion ermöglicht dies den Verzicht der Phosphinliganden, die zu einer schnelleren Zersetzung des Aryldiazoniumsalzes führen.¹⁵⁷ Des Weiteren können niedrig siedende Lösungsmittel, wie beispielsweise MeOH, ACN, THF oder Aceton verwendet werden. Zudem kann der *in situ* freigesetzte molekulare Stickstoff als Schutzgasatmosphäre dienen. In der Literatur wird diese Reaktion heute als MATSUDA-HECK Reaktion gefunden.^{132,133} Im Gegensatz zum Pd(II)-katalysierten Mechanismus der FUJIWARA-MORITANI Reaktion verläuft die MATSUDA-HECK Reaktion über eine Pd(0)-Katalyse,^{131,158–160} siehe Abbildung 34.

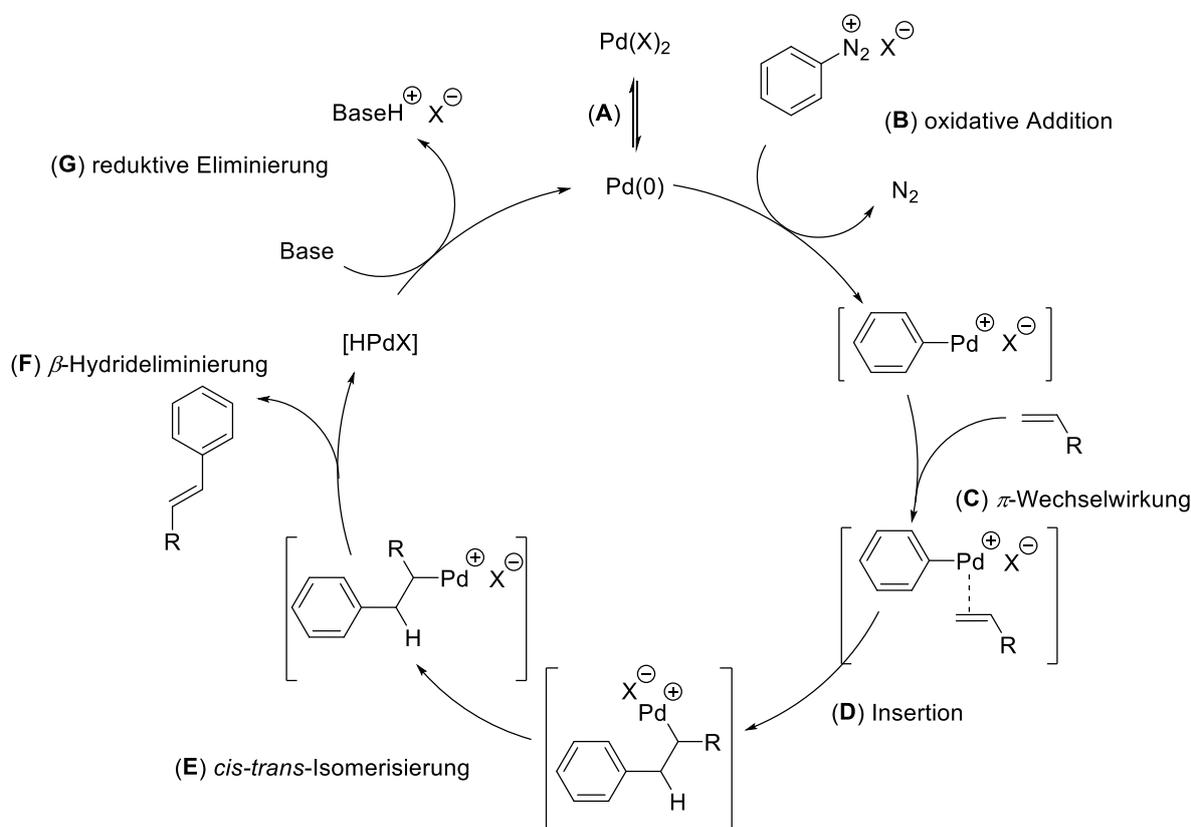


Abbildung 34: Mechanismus der MATSUDA-HECK Reaktion.

Falls ein Pd(II)-Katalysator, wie beispielsweise Pd(OAc)₂ verwendet wird, erfolgt zunächst eine Reduktion zur katalytisch aktiven Pd(0)-Spezies (**A**). Dies kann über das Olefin, zugesetzte Liganden oder einer Base erfolgen. Bei der olefinischen Reduktion erfolgt zunächst eine π -Wechselwirkung des Olefins mit dem Katalysator (**H**). Im Anschluss findet der Angriff eines Anions (X^-) statt, sodass es zur 1,2-*syn*-Insertion kommt (**I**). Durch eine anschließende *cis-trans*-Isomerisierung und einer β -Hydrideliminierung entsteht eine Palladiumhydridspezies (**J**). Die Freisetzung der katalytisch aktiven Pd(0)-Spezies erfolgt über die reduktive Eliminierung (**K**), siehe Abbildung 35.^{161,162}

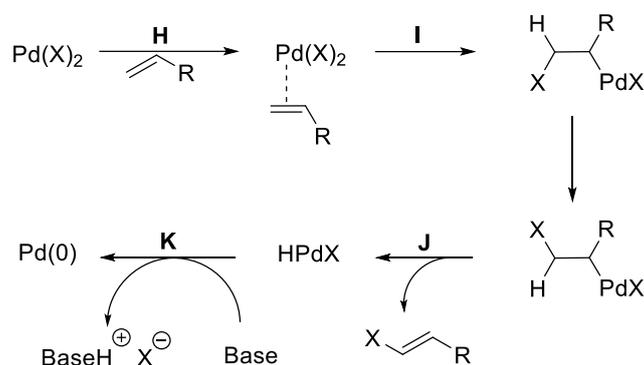


Abbildung 35: Schematische Darstellung einer olefinischen Reduktion des Pd(II)-Katalysators.

Im ersten Schritt des Katalysezyklus der MATSUDA-HECK Reaktion erfolgt eine oxidative Addition des Aryldiazoniumsalzes (**B**) unter Freisetzung von molekularem Stickstoff. Der kationische σ -Aryl-Pd-Komplex koordiniert über π -Wechselwirkung mit dem zugesetzten Olefin (**C**). Anschließend kommt es zur Insertion des Olefins unter Ausbildung einer neuen C-C-Bindung (**D**). Danach muss eine *cis-trans*-Isomerisierung (**E**) stattfinden damit die Palladium-Spezies *syn* zum zu abstrahierenden Wasserstoff-Atom steht und eine β -Hydrideliminierung (**F**) zur Freisetzung des Zielmoleküls stattfinden kann. Abschließend findet eine reduktive Eliminierung (**G**) statt, die zur Bildung der katalytisch aktiven Pd(0)-Spezies führt.

3.7.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Eine der ersten Verwendungen von Vinylsulfonyl-Verbindungen in der MATSUDA-HECK Reaktion geht auf eine Publikation der Gruppe von *Sengupta* zurück, die Phenylvinylsulfon (**8d**) einsetzten.¹⁶³ Abgesehen von dieser Arbeit können lediglich zwei weitere Publikationen aus dem Jahr 2016 zu diesem Thema gefunden werden. *Sharpless et. al.*¹⁶⁴ publizierten die

Synthese von β -Arylethensulfonylfluoriden über die MATSUDA-HECK Reaktion und *Schmidt et. al.*⁴³ funktionalisierten **8a** und **8c** mit verschiedenen substituierten Aryldiazoniumsalzen. Obwohl die Synthese von 2-Phenyl-1-phenylethensulfon (**27ad**) bereits bekannt ist,¹⁶³ wurden in dieser Arbeit mildere Reaktionsbedingungen zur Darstellung dieser Moleküle untersucht. Hierfür wurde das Phenylvinylsulfon (**8d**) mit dem 4-Methoxydiazoniumsalz (**26g**) mittels gruppeninterner Standardmethoden umgesetzt,⁴³ siehe Tabelle 15. Diese beinhalten die Verwendung eines protischen und aprotischen Lösungsmittels, hier MeOH und ACN. Des Weiteren wird die Reaktion sowohl unter neutralen als auch basischen Bedingungen, durch Zusatz von NaOAc, durchgeführt.

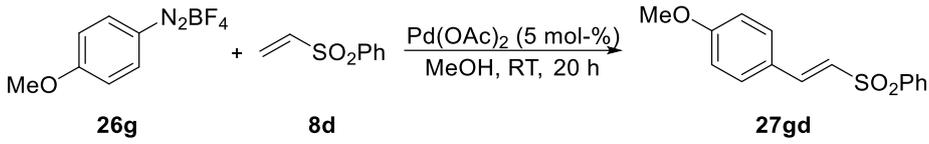
Tabelle 15: Optimierung der Reaktionsbedingungen.

Methode	Lösungsmittel	Base (Äquiv.)	Ausbeute (%)
A	MeOH	---	71 (64 ^a)
B	MeOH	NaOAc (3)	--- ^b
C	ACN	---	--- ^b
D	ACN	NaOAc (3)	--- ^b

^a Isolierte Ausbeute. ^b Produkt konnte im ¹H-NMR nicht nachgewiesen werden.

Die Bestimmung der Ausbeute erfolgte über ¹H-NMR mit CH₂Br₂ als internem Standard. Methode A führte zur erfolgreichen Umsetzung der Edukte mit einer NMR-Ausbeute von 71 %. Die isolierte Ausbeute von **26gd** lag bei 64 %. Im Gegensatz zur Arbeit von *Sengupta*¹⁶³ erfolgte die MATSUDA-HECK Reaktion bei RT. Anschließend wurden die verwendeten Äquivalente an Diazoniumsalz und Olefin variiert, um festzustellen, ob die Ausbeute dadurch gesteigert wird, siehe Tabelle 16. Die Bestimmung der Ausbeute wurde erneut über ¹H-NMR Spektren mit CH₂Br₂ als internen Standard vollzogen. Es konnte festgestellt werden, dass eine geringfügige Steigerung der Äquivalente von **8d** (Eintrag 1-3) die NMR-Ausbeute auf 79 % steigert. Unerwarteterweise konnte ein ähnliches Ergebnis beim leichten Überschuss von **26g** (Eintrag 6) beobachtet werden. Des Weiteren weichen die erhaltenen NMR-Ausbeuten nicht signifikant von der ursprünglichen NMR-Ausbeute von 71 % für eine 1:1 Umsetzung ab. Diese geringfügigen Abweichungen können auf präparativen Fehlern beruhen. Für weitere Untersuchungen wurde ein 1:1 Verhältnis der verwendeten Edukte genutzt.

Tabelle 16: Optimierung des Diazoniumsalz-Olefin-Verhältnisses.

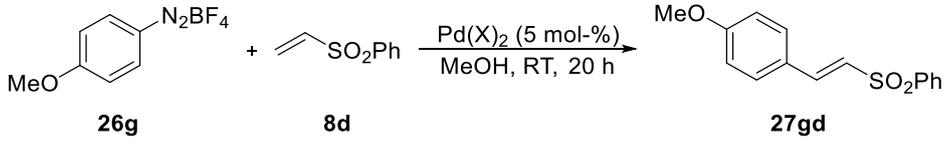


Eintrag	Äquiv. (26g)	Äquiv. (8d)	Ausbeute ^a (%)
1	1.0	1.5	66
2	1.0	2.0	55
3	1.0	1.2	79
4	1.5	1.0	44
5	2.0	1.0	44
6	1.2	1.0	75

^a Ausbeute via ¹H-NMR bestimmt mit CH₂Br₂ als internen Standard.

Abschließend wurden verschiedene Pd-Katalysatoren in der MATSUDA-HECK Reaktion eingesetzt, siehe Tabelle 17. Damit sollte ermittelt werden, ob die Pd(OAc)₂-Katalyse dominierend ist oder ein anderer Pd-Katalysator besser geeignet sein könnte.

Tabelle 17: Optimierung des Pd-Katalysators.



Eintrag	Katalysator	Ausbeute ^a (%)
1	PdCl ₂	33
2	Pd(ACN)Cl ₂	25
3	Pd(acac) ₂	45
4	Pd(TFA) ₂	14
5	Pd(dba) ₂	62

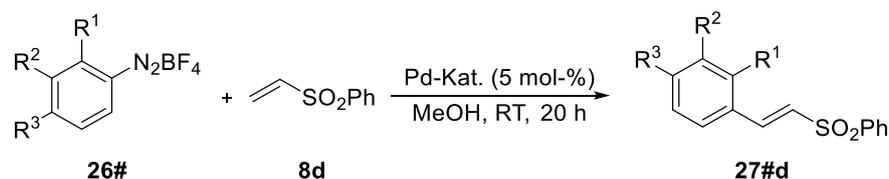
^a Ausbeute via ¹H-NMR-Verhältnis **8d**:**27gd** und isolierter Masse des Gemisches bestimmt.

Anhand eines ¹H-NMR-Spektrums wurde das Verhältnis zwischen Edukt (**8d**) und Produkt (**27gd**) bestimmt und dieses genutzt, um darüber die Ausbeute an **27gd** aus der Masse des Gemisches zu bestimmen. Die untersuchten Pd(II)-Katalysatoren führten zu moderaten Ausbeuten (Eintrag 1-4). Lediglich der Pd(dba)₂-Katalysator führte zur Bildung von **27gd** in vergleichbaren Ausbeuten von ca. 62 % (Eintrag 5).

3.7.3 Anwendung in der MATSUDA-HECK Reaktion

Die optimierten Reaktionsbedingungen wurden genutzt, um verschiedene Diazoniumsalze (**26#**) mit dem Phenylvinylsulfon (**8d**) zu funktionalisieren. Die dargestellten Produkte (**27#d**) können der Tabelle 18 entnommen werden. Die Synthesen wurden sowohl unter Pd(OAc)₂ als auch Pd(dba)₂-Katalyse durchgeführt, um zu überprüfen, ob der Pd(OAc)₂-Komplex für alle Diazoniumsalze (**26#**) am besten geeignet ist.

Tabelle 18: Untersuchung der Kupplung verschiedener Diazoniumsalze mit dem Phenylvinylsulfon.



Eintrag	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute ^a (%)	Ausbeute ^b (%)
1	H	H	H	--- ^c	--- ^d
2	Me	H	H	37	36
3	H	Me	H	34	46
4	H	H	Me	15	58
5	OMe	H	H	36	--- ^d
6	H	OMe	H	73	24
7	H	H	OMe	64	62
8	H	H	OH	1	--- ^c
9	F	H	H	68	31
10	H	F	H	89	56
11	H	H	F	74	48
12	Cl	H	H	73	38
13	H	Cl	H	20	49
14	H	H	Cl	50	53
15	NO ₂	H	H	67	53
16	H	H	NO ₂	29	40

Katalysator: ^a Pd(OAc)₂. ^b Pd(dba)₂. ^c Reaktion nicht untersucht. ^d Gemisch mit Edukt.

Die verschiedenen Styrenylsulfone (**27#d**) konnten erfolgreich in moderaten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt werden. Lediglich die Reaktion mit dem Phenoldiazoniumsalz (**26p**) (Eintrag 8) weicht mit einer Ausbeute von 1 % stark von den generellen Befunden ab. Methyl Diazoniumsalze (**26b-d**) (Eintrag 2-4) zeigten die geringste Reaktivität für die Pd(OAc)₂-katalysierte MATSUDA-HECK Reaktion. Es wurden Ausbeuten zwischen 15-37 %

erhalten. Diese konnten durch Verwendung des Pd(dba)₂-Komplexes erhöht werden, sodass synthetisch praktikable Ausbeuten erzielt wurden. Für Methoxydiazoniumsalze (**26e-g**) (Eintrag 5-7) konnte eine entgegengesetzte Tendenz erkannt werden. Diese zeigten unter Pd(OAc)₂-Katalyse eine höhere Reaktivität und führten zur Produktbildung in Ausbeuten von 64-73 %. Halogenierte Diazoniumsalze (**26h-j, m-o**) (Eintrag 9-14) zeigten ein unterschiedliches Reaktionsverhalten. Im Falle der fluorierten Diazoniumsalze (**26m-o**) (Eintrag 9-11) dominiert der Pd(II)-Komplex, jedoch zeigen beide Katalysatoren, dass die Reaktion mit dem 3-Fluordiazoniumsalz (**26n**) am besten verläuft, gefolgt vom 4-Fluordiazoniumsalz (**26o**). Das 2-Chlordiazoniumsalz (**26h**) favorisiert die Pd(OAc)₂-Katalyse und führt zu einer Produktbildung in Höhe von 73 % (Eintrag 12). Jedoch kann dieses Ergebnis nicht für das *meta*- und *para*-chlorierte Diazoniumsalz (**26i, j**) erreicht werden. Diese wiederum ließen sich besser unter Pd(0)-Katalyse funktionalisieren. Eine analoge Beobachtung konnte für die nitrosubstituierten Diazoniumsalze (**26k, l**) gezeigt werden (Eintrag 15-16). Anhand der Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass der optimale Katalysator abhängig vom untersuchten Substrat ist. Die höchsten Ausbeute konnten unter der Katalyse mit Pd(OAc)₂ erzielt werden. Der Pd(0)-Komplex erhöhte die Ausbeuten für Methyl-, 3-Chlor- und 4-Nitrodiazoniumsalze. Die Anwendung der im Kapitel 3.3 dargestellten Sulfonsäureester (**8a**) und Sulfonsäureamide (**8c**) in der MATSUDA-HECK Reaktion erfolgte bereits durch *Dr. Felix Wolf* im Zuge seiner Dissertation.⁸⁸ Zusammenfassend wurden Optimierungsreaktionen für die MATSUDA-HECK Reaktion mit **8d** durchgeführt und anschließend der Einfluss verschiedener Diazoniumsalze (**26#**) auf die Reaktion mit **8d** untersucht. Des Weiteren wurde ermittelt, welchen Einfluss die Variation des Katalysators innerhalb der Untersuchung verschiedener Substituenten hat. Es zeigte sich, dass halogenierte Styrenylsulfone (**27#d**) in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden können und eine substratspezifische Katalysatorwahl notwendig ist, um eine effiziente Umsetzung zu erreichen.

3.8 Untersuchung von Vinylsulfonyl-Verbindungen in der Metathese

Außerdem wurden Vinylsulfonyl-Verbindungen (**8#**) in der Olefinmetathese untersucht. Diese Variante der Metathesereaktion beinhaltet das Brechen und anschließende Neuformen einer Doppelbindung. Der allgemein anerkannte Mechanismus für die Olefinmetathese geht auf eine Publikation von *Chauvin* und *Hérisson* aus dem Jahr 1971 zurück,¹⁶⁵ siehe

Abbildung 36. Der Mechanismus der Olefinmetathese kann als Abfolge von [2+2]-Zykloaddition und nachfolgender [2+2]-Zykloreversion betrachtet werden.

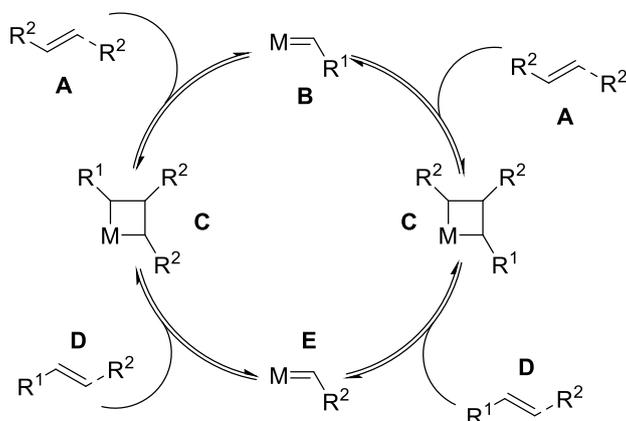


Abbildung 36: Schematische Darstellung der Olefinmetathese.

Zunächst reagiert ein Alken (**A**) mit einem Metallalkyliden (**B**) in einer [2+2]-Zykloaddition. Hierbei kommt es zur Bildung eines Metallacyklobutans (**C**). Dieses setzt im zweiten Schritt durch eine [2+2]-Zykloreversion ein Alken (**D**) frei und es kommt zur Bildung einer neuen Metallalkyliden-Spezies (**E**). Die Triebkraft für die Olefinmetathese ist abhängig von der Art der Metathese. Bei der Kreuzmetathese (CM) wird meist ein flüchtiges Beiprodukt gebildet. Die Freisetzung von Ethylen oder Propylen und ein Abführen dieser Gase verschiebt das Gleichgewicht zugunsten des Zielmoleküls. Bei der Ringschlussmetathese (RCM) kommt es idealerweise ebenfalls zur Bildung gasförmiger Beiprodukte wie Ethylen oder Propylen. Des Weiteren wird dort ein entropischer Energiegewinn erhalten, da aus einem diolefinischen Molekül zwei Moleküle gebildet werden.¹⁶⁶ Eine weitere Form der Olefinmetathese ist die Ringöffnungsmetathese (ROM), bei der die Triebkraft auf den Abbau einer Ringspannung zurückzuführen ist.¹⁶⁷ Neben diesen drei Varianten existieren noch zahlreiche weitere bzw. Verknüpfungen verschiedener Formen.^{168–170} Der Durchbruch der Olefinmetathese ist auf die Metallalkyliden-Komplexe von *Schrock*^{171–174} und *Grubbs*¹⁷⁵ zurückzuführen. Jahrzehnte später existieren zahlreiche Variationen dieser Katalysatoren für die Anwendung in der Petrochemie, Medizinalchemie und Naturstoffsynthese.^{176–181} Innerhalb dieser Arbeit wurden die Ruthenium-basierten Metathesekatalysatoren von *Grubbs* eingesetzt, um Vinylsulfonyl-Verbindungen via CM zu funktionalisieren, siehe Abbildung 37. *Grela* und *Samojlowicz* diskutierten bereits im Jahr 2011 den Einsatz verschiedener α - β -ungesättigter Schwefelverbindungen in der Kreuzmetathese.¹⁸²

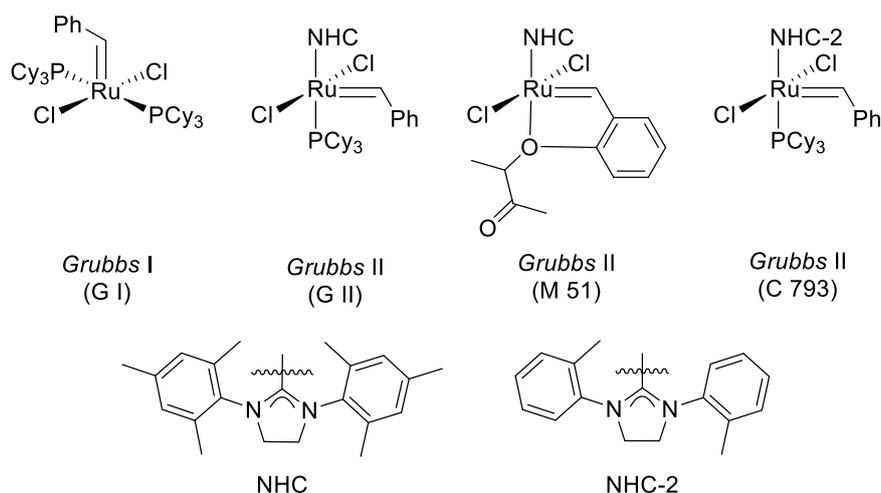
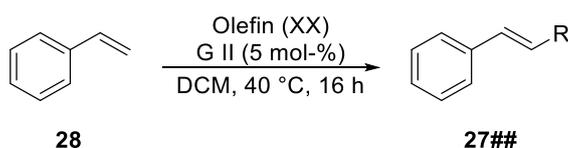


Abbildung 37: Ru-basierte Metathesekatalysatoren.

Das Ergebnis ihrer Untersuchungen war, dass Vinylsulfone zu den Alkenen der Kategorie III gehören.^{182,183} Einen erfolgreichen Einsatz des Phenylvinylsulfons (**8d**) in der CM beschrieben *Grela et.al* unter Verwendung des G II Katalysators.^{184,185} Trotz der Anwendungen und Untersuchung verschiedener Vinyl- und Allyl-sulfonylverbindungen in der CM und RCM¹⁸² können lediglich drei Beispiele für den Einsatz von Vinylsulfonamiden^{186–188} und eine Publikation zur CM mit einem Allylsulfonamid¹⁸⁹ gefunden werden. Um dieses Spektrum zu erweitern erfolgten Untersuchungen von Vinylsulfonyl-Verbindungen (**8a-c**, **64**) in der CM mit Styrol (**27**), siehe Tabelle 19.

Tabelle 19: Kreuzmetathese verschiedener Sulfonyl-Verbindungen (**8a-c**, **64**) mit Styrol (**28**).



Eintrag	Olefin	R	Ausbeute (%)
1	8a	SO ₃ Et	--- ^a
2	8b	SO ₂ NHBn	--- ^a
3	8c	SO ₂ N(CH ₃)Bn	17
4	64	SO ₂ (C ₇ H ₅ N ₄)	--- ^a

^a Homokupplung von Styrol R = Ph (**29**).

Zuerst wurde der Vinylsulfonsäureethylester (**8a**) eingesetzt (Eintrag 1). Dieser zeigte keine Reaktivität, da lediglich das Homokupplungsprodukt des Styrols isoliert wurde. Daraufhin wurde das sekundäre Sulfonamid (**8b**) verwendet (Eintrag 2), welches ebenfalls keine Reaktivität zeigte. Das tertiäre Amid (**8c**) konnte erfolgreich mit Styrol umgesetzt werden und

fürte zur Darstellung von **27ac** in einer moderaten Ausbeute von 17 %. Abschließend erfolgte der Einsatz von **64**, dessen Synthese in Kapitel 5.1 beschrieben wird. Dieses zeigte keine Aktivität, sodass 1,2-Diphenylethen (**29**) isoliert wurde. Die Bildung von **29** ließ vermuten, dass die Reaktivität des Styrols zu hoch ist, um eine Kupplung mit den unreaktiveren Sulfonyl-Verbindungen (**8a-c**) zu realisieren. Daraufhin wurde Styrol durch das unreaktivere Olefin, Acrylsäuremethylester (**30**), ersetzt, siehe Tabelle 20.

Tabelle 20: Kreuzmetathese verschiedener Sulfonyl-Verbindungen (**8b, c, f**) mit **30**.

$$\text{MeO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{Toluol, } 80\text{ }^\circ\text{C, } 16\text{ h}]{\text{Olefin (XX), M 51 (5 mol-\%)} } \text{MeO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$$

30 **31#**

Eintrag	Olefin	R	Ausbeute (%)
1 ^a	8f	SO ₂ NHPh	--- ^b
2	8f	SO ₂ NHPh	--- ^b
3	8b	SO ₂ NHBn	--- ^b
4	8c	SO ₂ N(CH ₃)Bn	--- ^b

^a Reaktionsbedingungen: G I, DCM, 40 °C. ^b Edukt reisoliert.

Für diese Untersuchungen erfolgte der Einsatz verschiedener, sekundärer Sulfonamide (**8b, f**) und des tertiären Sulfonamids (**8c**) (Eintrag 1-4). Als Katalysator wurde der M 51 verwendet. Des Weiteren wurde eine Reaktionstemperatur von 80 °C gewählt, um eine ausreichende Aktivierung der Reaktanden zu gewährleisten. In allen Synthesen konnte das Edukt (**8#**) vollständig reisoliert werden. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass Vinylsulfonylamide eine geringe Aktivität in der Kreuzmetathese besitzen. Es wird vermutet, dass diese Verbindungen ebenfalls zu den Kategorie III Olefinen gehören. Daher müsste eine umfangreichere Optimierung der Reaktionsbedingungen vollzogen werden, um eine erfolgreiche Funktionalisierung von **8b-c** und **8f** in der Kreuzmetathese zu ermöglichen. Des Weiteren wird vermutet, dass als zweiter Reaktant ein Olefin der Kategorie I benötigt wird. Weiterführende Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt

4 Anwendung diolefinischer Sulfonyl-Verbindungen in der C-H-Aktivierung

4.1 Darstellung diolefinischer Sulfonamide

Die im Kapitel 3 beschriebenen und untersuchten Sulfonyl-Verbindungen (**8a-d**) können auf die Arbeiten von *Dr. Felix Wolf* zurückgeführt werden. Dieser nutzte das Sulfonamid (**8c**) zur Darstellung von Naratriptan.⁴³ In dieser Arbeit sollten weitere olefinische Sulfonyl-Verbindungen dargestellt und ihr Einsatz in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen untersucht werden. Aufgrund der Instabilität der Sulfonsäureester-Gruppe, siehe Kapitel 3.4.2, wurden nur Sulfonsäureamide und Sulfone dargestellt. Zunächst wurde ein weiteres Sulfonylchlorid, ausgehend von Natriumallylsulfonat (**32**) dargestellt. Die Synthese von Allylsulfonylchlorid (**33**) erfolgte über eine Chlorierungsreaktion, bei der verschiedene Chlorierungsreagenzien, Phosphoroxychlorid (POCl₃), Thionylchlorid und Oxalylchlorid, untersucht wurden, siehe Tabelle 21.

Tabelle 21: Untersuchung verschiedener Chlorierungsreagenzien zur Darstellung von **33**.

Reaction scheme: C=CC(S(=O)(=O)O[Na]) >> C=CC(S(=O)(=O)Cl)
32 $\xrightarrow[\text{t (h), } \theta \text{ (}^\circ\text{C)}]{\text{Chlorierungsreagenz, Additiv}}$ 33

Eintrag	Chlorierungsreagenz	t (h)	θ (°C)	Ausbeute (%)
1	POCl ₃	4	82	35
2	POCl ₃	20	82	41
3	Thionylchlorid	6	76	--- ^b
4 ^a	Thionylchlorid	20	76	15
5 ^a	Oxalylchlorid	20	82	28
6 ^a	POCl ₃	20	120	78

^a DMF (1 mL) auf 100 mmol Ansatz. ^b **33** nicht erhalten.

Zunächst erfolgte die Chlorierung mittels POCl₃ nach einer Methode von *Johary* und *Owen* (Eintrag 1).¹⁹⁰ Es wurde eine moderate Ausbeute erhalten und eine Verlängerung der Reaktionszeit (Eintrag 2) verbesserte die Ausbeute nur geringfügig. Danach wurde Thionylchlorid verwendet und das Zielmolekül (**33**) konnte nicht erhalten werden. In Anlehnung an die Chlorierung von Natriumisethionat (**6**), siehe Kapitel 3.2, wurde eine katalytische Menge DMF hinzugefügt. Dadurch konnte eine Umsetzung mit Thionylchlorid

(Eintrag 4) erreicht werden und **33** wurde in einer moderaten Ausbeute erhalten. Abschließend wurde POCl₃ unter Zugabe einer katalytischen Menge DMF untersucht und dies führte zur Bildung von **33** in einer guten Ausbeute (Eintrag 6). Anschließend wurden die Sulfonylchloride (**7**, **33**) mit Anilin (**11**) in einer SCHOTTEN-BAUMANN Reaktion umgesetzt, siehe Abbildung 38.¹⁸⁸

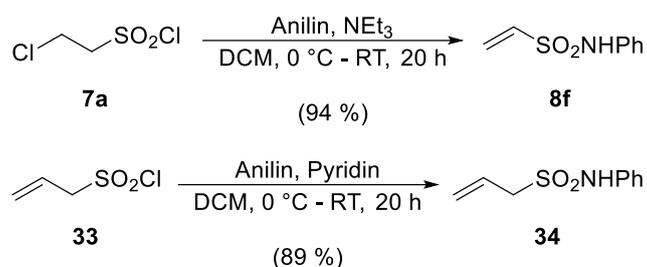


Abbildung 38: Darstellung sekundärer Sulfonamide.

Die entsprechenden sekundären Sulfonamide (**8f**, **34**) konnten in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Für Verbindung **34** wurde unter Verwendung von NEt₃ eine Ausbeute von 68 % erhalten. Ein Wechsel auf Pyridin ermöglichte eine Steigerung der Ausbeute auf 89 %. Abgesehen von einer aktuellen Publikation die **8f** in der Kreuzmetathese¹⁸⁸ verwendet, erfolgte die Anwendung von **8f** zur Synthese von biologisch aktiven Molekülen.¹⁹¹⁻¹⁹³ Verbindung **34** wurde zur Darstellung von Amidyl-Radikalen genutzt.¹⁹⁴ Die vorherigen Untersuchungen mit sekundären Sulfonamiden in der FUJIWARA-MORITANI Reaktion, siehe Kapitel 3.5.1, und MATSUDA-HECK Reaktion⁴³ zeigten, dass eine übergangsmetallkatalysierte Kupplung schwierig zu realisieren ist. Dr. Felix Wolf löste dieses Problem, indem das sekundäre Sulfonamid (**8b**) durch Methylierung in ein tertiäres Sulfonamid (**8c**) überführt wurde.⁴³ Inspiriert von Mondal *et. al.*,¹⁸⁷ die die Synthese verschiedener Sultame ausgehend von *N*-Allyl-*N*-arylethensulfonamiden veröffentlichten, sollte eine Alkenyl-Funktion anstelle einer Methylgruppe eingeführt werden. Daher erfolgte zunächst die Darstellung des *N*-Allyl-*N*-phenylethensulfonamids (**35**), nach einer Methode von Zhou *et. al.*,¹⁹⁵ siehe Abbildung 39.

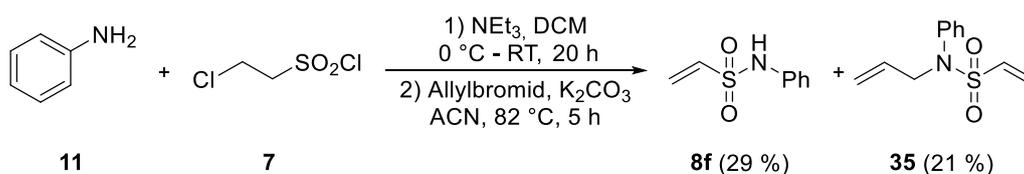


Abbildung 39: Darstellung eines diolefinischen Sulfonamides (**35**).

Hierfür wurde das Sulfonamid (**8f**) synthetisiert und ohne weitere Aufarbeitung die Allylierung zum Diolefin (**35**) vollzogen. Das Zielmolekül wurde in einer moderaten Ausbeute von 21 % erhalten. Des Weiteren wurde **8f** in einer Ausbeute von 29 % isoliert. Dieses Ergebnis ließ vermuten, dass die Allylierung erschwert wird durch die elektronenziehende, sterisch anspruchsvolle Sulfon-Gruppe. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von **35** erfolgt über *N*-Allylanilin (**36a**).¹⁸⁷ Dafür wurde Anilin (**11**) unter basischen Reaktionsbedingungen mit Allylbromid umgesetzt, siehe Abbildung 40.

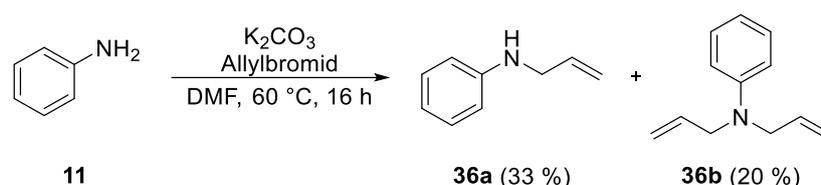


Abbildung 40: Darstellung von *N*-Allylanilin (**36a**) ausgehend von Anilin (**11**).

Unter den gegebenen Bedingungen erfolgte eine zweite Allylierung von **36a**, sodass Verbindungen **36a** und **36b** in moderaten Ausbeuten erhalten wurden. Zur Vermeidung einer doppelten Funktionalisierung, wurde Acetanilid (**1a**) als Ausgangsverbindung gewählt, da die Acetamid-Gruppe als Schutzgruppe fungiert und eine doppelte Allylierung verhindert. Die Darstellung des *N*-Allylanilins (**36a**) erfolgte nach den Methoden von Fones,¹⁹⁶ siehe Abbildung 41.

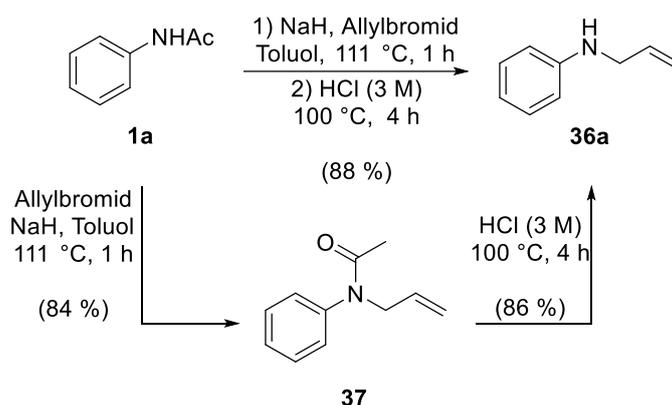


Abbildung 41: Darstellung des *N*-Allylanilins (**36a**) aus Acetanilid (**1a**).¹⁹⁶

Dafür wurde **1a** unter stark basischen Reaktionsbedingungen in einer Ausbeute von 84 % in *N*-Allylacetanilid (**37**) überführt. Danach erfolgte die Deacetylierung mit dem $\text{BF}_3 \cdot \text{MeOH}$ -Komplex^{128,134} und führte zur Bildung von **36a** in einer moderaten Ausbeute von 40 %. Des Weiteren konnte das entsprechende Edukt (**37**) isoliert werden, weshalb angenommen wurde, dass die Deacetylierung unvollständig verläuft. Fones beschrieb in seiner Publikation die

Deacetylierung von **37** mit dreimolarer Salzsäure.¹⁹⁶ Durch Verwendung dieser Methode wurde **36a** in einer guten Ausbeute von 86 % zu erhalten. Ausgehend von Acetanilid (**1a**) konnte *N*-Allylanilin (**36a**) über zwei Stufen in einer Ausbeute von 72 % erhalten werden. Aufgrund der guten Ausbeuten in den jeweiligen Schritten, erfolgte die Synthese von **36a** ohne Reinigung der Zwischenstufe und führte zu einer Steigerung der Gesamtausbeute auf 88 %. Anschließend erfolgte die Synthese von *N*-Allyl-*N*-Phenylethensulfonamid (**35**) ausgehend von *N*-Allylanilin (**36a**), siehe Abbildung 42.

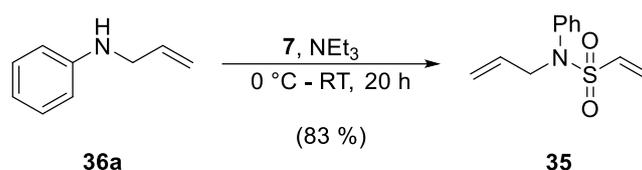


Abbildung 42: Darstellung von *N*-Allyl-*N*-phenylethensulfonamid (**35**).

Das Zielmolekül (**35**) konnte in einer sehr guten Ausbeute erhalten werden. Ausgehend von Acetanilid (**1a**) konnte **35** in drei Stufen in einer Ausbeute von 73 % erzielt werden, welches eine 52 %-ige Steigerung zur Synthese ausgehend von Anilin (**11**) über die Methode von Zhou *et. al.*¹⁹⁵ darstellt, vgl. Abbildung 39. Nachdem ein Syntheseweg für die erfolgreiche Darstellung von diolefinischen Sulfonamiden erschlossen wurde, sollten weitere dargestellt werden. Hierfür wurde **36a** mit Allylsulfonylchlorid (**33**) umgesetzt, um *N*-Allyl-*N*-phenylprop-2-en-1-yl-sulfonamid (**38**) zu synthetisieren, siehe Tabelle 22.

Tabelle 22: Untersuchung verschiedener Reaktionsbedingungen für die Synthese von **38**.

C=CCNc1ccccc1 **36a** $\xrightarrow[0\text{ }^\circ\text{C} - \text{RT}, 20\text{ h}]{\text{33, Base (X Äquiv.)}, \text{Lösungsmittel}}$ C=CCN(C=CC)S(=O)(=O)c1ccccc1 **38**

Eintrag	Lösungsmittel	Base	Äquiv.	Ausbeute (%)
1	DCM	NEt ₃	2.0	--- ^a
2	DCM	Pyridin	5.4	--- ^a
3	DCM	NaH (60 %-ig)	2.0	--- ^a
4	THF	NaH (60 %-ig)	2.0	--- ^a
5 ^b	THF	NaH (60 %-ig)	2.0	46
6 ^b	DCM	NEt ₃	3.0	--- ^a

^a Kein Produkt isoliert bzw. beobachtet via DC. ^b Umsetzung von **34** mit Allylbromid.

Die zuvor ermittelte Methode führte nicht zur Bildung des Zielmolekül (**38**) (Eintrag 1). Daraufhin wurden stärkere Basen (Eintrag 2-3) untersucht, die ebenfalls nicht zur Bildung von **38** führten. Da Natriumhydrid in der Lage ist DCM zu deprotonieren, wurde dieses durch THF ersetzt mit demselben Ergebnis (Eintrag 4). Als Variante der Methode von Zhou¹⁹⁵ erfolgte die Umsetzung vom Sulfonamid (**34**) mit Allylbromid (Eintrag 5). Verbindung **38** konnte in einer Ausbeute von 46 % erhalten werden. Ein Wechsel zu milderen Reaktionsbedingungen (Eintrag 6) führte zum Erliegen der Reaktion, sodass kein Produkt erhalten wurde. Diese Ergebnisse führten zur Überlegung die Alkenyl-Gruppe über eine MITSUNOBU Reaktion einzuführen. Diese Reaktion kann für den Austausch einer Hydroxygruppe durch eine Amino-Gruppe oder zur Alkenylierung von Aminen eingesetzt werden.¹⁹⁷ Des Weiteren können acide Sulfonamide mittels MITSUNOBU Reaktion alkyliert werden.^{198,199} Es wird vermutet, dass die Acidität der sekundären Sulfonamid-Gruppe (**34**) durch den starken elektronenziehenden Effekt des Sulfons ausreicht, um die Einführung einer Alkenyl-Gruppe zu ermöglichen. Ausgehend von **34** erfolgte die MITSUNOBU Reaktion mit Allylalkohol, siehe Abbildung 43. Anstelle von Azodicarbonsäurediethylester (DEAD) wurde der reaktivere Azodicarbonsäurediisopropylester (DIAD) verwendet.

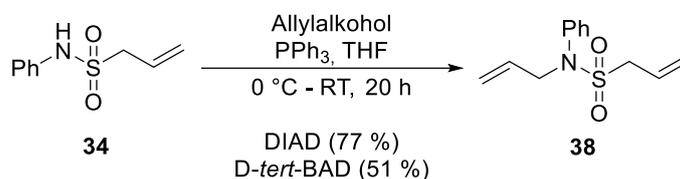


Abbildung 43: MITSUNOBU Reaktion zur Alkylierung von **34**.

Es konnte **38** in einer guten Ausbeute von 77 % erhalten werden. Danach wurde DIAD durch Azodicarbonsäuredi-*tert*-butylester (D-*tert*-BAD) ersetzt. Dieses führte zu einer Verringerung der Ausbeute um 26 %. Durch Verwendung der MITSUNOBU Reaktion wurde die Ausbeute von **38** um 33 % gesteigert und eine synthetisch praktikable Ausbeute erreicht. Aufgrund dieses Erfolges wurde diese Methode für die Umsetzung von **8f** mit Allylalkohol zur Darstellung von **35** verwendet, siehe Abbildung 44.

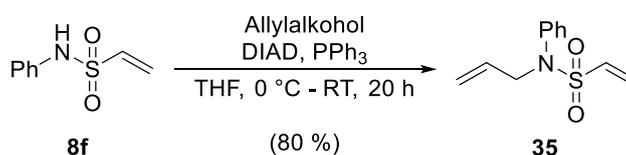


Abbildung 44: MITSUNOBU Reaktion zur Alkylierung von **8f**.

Das Zielmolekül (**35**) konnte in einer guten Ausbeute erhalten werden und über zwei Stufen, ausgehend von Anilin, ergab sich eine Ausbeute von 75 %. Der Vergleich der Ausbeuten zur Darstellung von **35**, über **36a** (73 % über drei Stufen) und **8f** (75 % über zwei Stufen), wies keinen signifikanten Unterschied auf, sodass aus atomökonomischer Sicht die Synthese über *N*-Allylanilin (**36a**) sinnvoller ist. Im Anschluss wurde die MITSUNOBU Reaktion für die Umsetzung von **8f** mit 3-Buten-1-ol zur Darstellung des *N*-(but-3-en-1-yl)-*N*-phenylethensulfonamids (**39**) verwendet, siehe Abbildung 45.

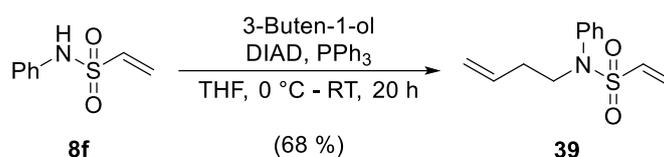


Abbildung 45: MITSUNOBU Reaktion zur Darstellung von **39**.

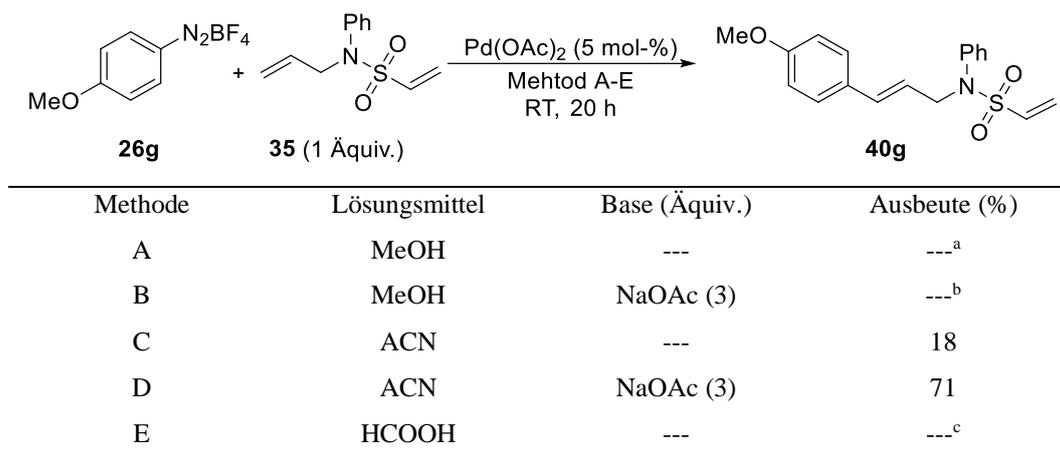
Eine Funktionalisierung mit 3-Buten-1-ol war in einer guten Ausbeute von 68 % möglich. Zusammenfassend konnte die Synthese verschiedener Diolefine (**35**, **38**, **39**), ausgehend von Anilin (**11**), in guten bis sehr guten Ausbeuten erschlossen werden. Die Verbindungen **38** und **39** sind aktuell literaturunbekannt, sodass keine Anwendung dieser beschrieben ist. Für **35** erfolgten lediglich Untersuchungen zur RCM.¹⁸⁷

4.2 MATSUDA-HECK Reaktion

4.2.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen

In dieser Arbeit sollten die Sulfonamide (**35**, **38**, **39**) in verschiedenen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen untersucht werden. Damit wurde ermittelt, ob die unterscheidbaren Doppelbindungen unterschiedliche Präferenzen in der Katalyse besitzen. Begonnen wurden die Untersuchungen mit der MATSUDA-HECK Reaktion, da dort, im Vergleich zur DHR, milde Reaktionsbedingungen verwendet werden. Zunächst wurden die optimalen Reaktionsbedingungen für die Kreuzkupplung mit dem Diolefin (**35**) bestimmt. Dafür wurde **35** mit dem 4-Methoxyphenyldiazoniumsalz (**26g**) umgesetzt, siehe Tabelle 23. Anhand einer ersten Überprüfung mittels DC konnte festgestellt werden, dass Methode B zu einem Gemisch führte. Die entstandenen Produkte konnten nicht voneinander getrennt werden. Im Gegensatz dazu war die Isolierung eines Produktes für Methode A möglich.

Tabelle 23: Optimierung der MATSUDA-HECK Reaktion mit **35**.



^a **40g** nicht erhalten. ^b Nicht separierbares Gemisch. ^c Deallylierung, **8f** (23 %) isoliert.

Das isolierte Molekül enthält laut ¹H-NMR-Spektrum ein Dublett von Dublett und zwei einfache Dubletts, mit Kopplungskonstanten von ³J = 10 Hz und 16 Hz. Dies führte zur Erkenntnis, dass die Vinyl-Gruppe an der Kreuzkupplung nicht beteiligt war. Allerdings konnte keine weitere Doppelbindung identifiziert werden. Es wurde vermutet, dass es nach der C-C-Kupplung an der Allyl-Gruppe zu einer weiteren Wechselwirkung des Allyl-Systems mit dem Pd-Katalysator kommt. Dies würde die Elektrophilie dieser Position steigern und einen nucleophilen Angriff durch MeOH ermöglichen.²⁰⁰ Eine saubere Isolierung der Verbindung war nicht möglich, sodass diese Vermutung nicht verifiziert werden kann. Methode C und D führten ebenfalls zur Bildung eines Produktes. Analog zur Methode A konnte festgestellt werden, dass die Vinyl-Gruppe nicht an der MATSUDA-HECK Reaktion beteiligt ist. Das isolierte Produkt (**40g**) verfügt über zwei Doppelbindungen. Durch den Einsatz von ACN kann eine nucleophile Additionsreaktion als Folgereaktion ausgeschlossen werden, sodass die Annahme einer Nebenreaktion mit MeOH realistisch erscheint. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass ein basisches Additiv, hier NaOAc, die Ausbeute um 53 % steigert (Methode D). Aufgrund der Vermutung eines nucleophilen Angriffs in protischen Lösungsmitteln wurde die Reaktion in Ameisensäure (Methode E) durchgeführt. Das Zielmolekül (**40g**) wurde nicht erhalten. Stattdessen kam es zu einer Pd-katalysierten Deallylierung von **35**.^{200,201} Das *in situ* gebildete **8f** konnte nicht via MATSUDA-HECK Reaktion funktionalisiert werden. Anschließend wurden verschiedene Pd-Katalysatoren in der MATSUDA-HECK Reaktion mit **35** untersucht, siehe Tabelle 24. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend über Kieselgel filtriert und die Produktbildung via ¹H-NMR verifiziert. Anhand der NMR-Spektren und Rohproduktmasse erfolgte die Bestimmung einer NMR-Ausbeute.

Tabelle 24: Katalysatoroptimierung für die MATSUDA-HECK Reaktion mit **35**.

Eintrag	Katalysator	Ausbeute ^a (%)
1	PdCl ₂	34
2	Pd(ACN) ₂ Cl ₂	16
3	Pd(TFA) ₂	51
4	Pd(acac) ₂	38
5	Pd(dba) ₂	--- ^b

^a Bestimmung über ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes. ^b Gemisch mehrerer Verbindungen.

Die erfolgreiche Darstellung von **40g** konnte für alle Pd(II)-Katalysatoren nachgewiesen werden (Eintrag 1-4). Lediglich der Pd(dba)₂-Katalysator führte zur Bildung eines Gemisches verschiedener Produkte, sodass keine NMR-Ausbeute bestimmt werden konnte. Die erhaltenen NMR-Ausbeuten für die Pd(II)-Katalysatoren waren geringer als die isolierte Ausbeute von 71 % bei Verwendung des Pd(OAc)₂-Katalysators, sodass für die nachfolgenden Untersuchungen Pd(OAc)₂ verwendet wurde. Abschließend wurden die beiden Diolefine (**38**, **39**) in der MATSUDA-HECK Reaktion eingesetzt, siehe Abbildung 46. Zur Bestimmung der optimalen Reaktionsbedingungen wurden die Methoden A-D angewendet, siehe Kapitel 3.7.

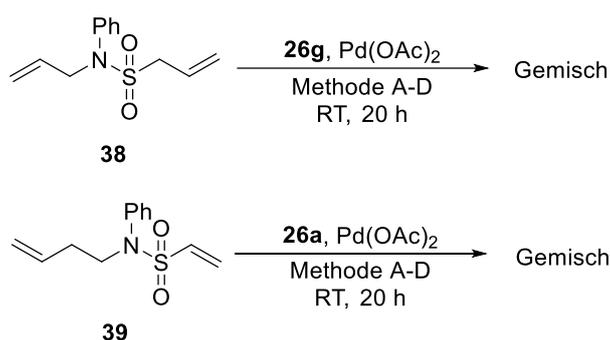


Abbildung 46: MATSUDA-HECK Reaktion mit den Diolefinen **38** und **39**.

Im Gegensatz zum Sulfonamid (**35**) kommt es bei **38** und **39** zu Bildung mehrerer Produkte, die via eines Reaktions-DCs beobachtet wurden. Des Weiteren wird anhand der DC vermutet, dass die verschiedenen Produkte in einem ähnlichen Verhältnis gebildet wurden. Neben einer einfachen Arylierung kann es auch zu einer doppelten Arylierung an einer Alkenyl-Gruppe

kommen. Eine säulenchromatografische Trennung der verschiedenen Produkte war aufgrund ähnlicher Polaritäten nicht möglich. Weitere Untersuchungen dieser Diolefine (**38**, **39**) in der MATSUDA-HECK Reaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht vollzogen.

4.2.2 Anwendung des Diolefins (**35**) in der MATSUDA-HECK Reaktion

Die optimierten Bedingungen wurden verwendet um verschiedene Aryldiazoniumsalze (**26#**) mit dem Diolefin (**35**) zu funktionalisieren, siehe Abbildung 47.

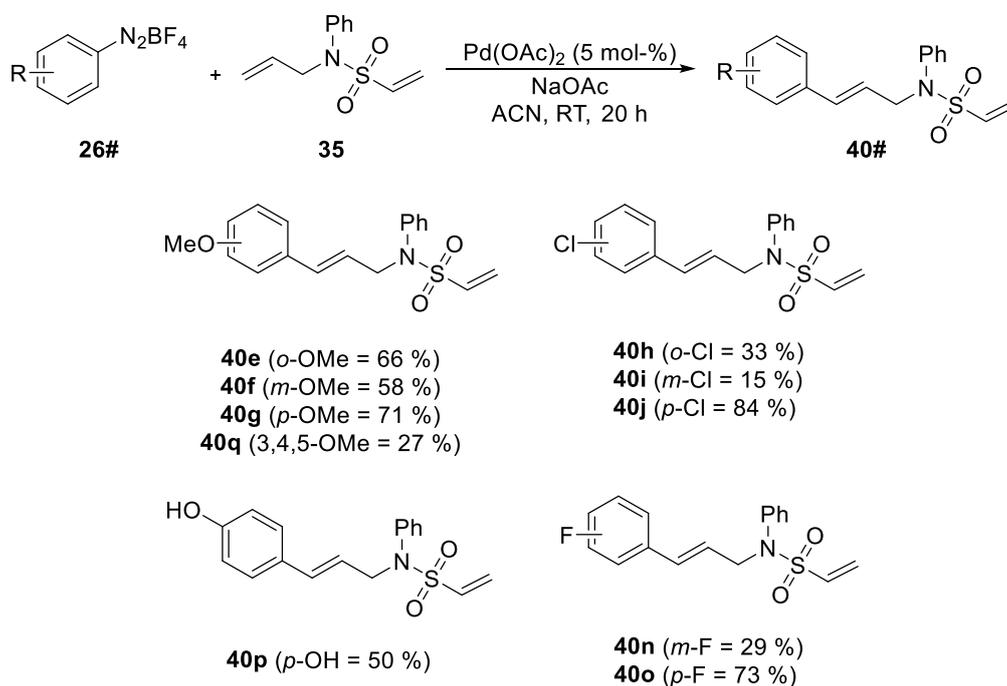


Abbildung 47: Untersuchung des Diolefin (**35**) in der MATSUDA-HECK Reaktion.

Es konnten elf verschiedene Aryldiazoniumsalze (**26#**) in moderaten bis sehr guten Ausbeuten funktionalisiert werden. Für die Methoxyphenyldiazoniumsalze (**26e-g**) wurden Ausbeuten im Bereich von 58-71 % erhalten, wobei für das 3-Methoxyphenyldiazoniumsalz (**26f**) die geringste Ausbeute erhalten wurde. Dies kann auf die Stellung der Methoxy-Gruppe zurückgeführt werden, da aus dieser Position keine Aktivierung der *ipso*-Position erfolgt. Für halogenierte Aryldiazoniumsalze (**26h-j**, **m-o**) werden stark variierende Ausbeuten erhalten. Allgemein ergaben die *para*-substituierten Diazoniumsalze (**26j**, **o**) die besten Ausbeuten. Für die *meta*-substituierten Diazoniumsalze (**26i**, **n**) wurden moderate Ausbeuten zwischen 15-29 % erhalten. Es wird vermutet, dass der deaktivierende Charakter des Substituenten die Stabilität des Diazoniumsalzes beeinflusste und zu einer schnelleren Zersetzung führte. Für

das 2-Chloraryldiazoniumsalz (**26h**) wurde eine moderate Ausbeute von 33 % erhalten. Das phenolische Diazoniumsalz (**26p**) führte zur Bildung von **40p** in einer guten Ausbeute von 50 %. Abschließend wurden nitro-substituierte Diazoniumsalze (**26k-l**) untersucht. Für diese konnte keine Funktionalisierung mit dem Sulfonamid (**35**) erhalten werden. Die Kupplung aller Diazoniumsalze (**26#**) fand ausschließlich an der Allyl-Gruppe statt. Die bevorzugte Funktionalisierung dieser Position ist auf die leichtere Zugänglichkeit und die erhöhte Elektronendichte zurückzuführen. Die elektronenarme Vinyl-Funktion kann daher für weitere Funktionalisierung, z.B. in Form einer MICHAEL-Addition, genutzt werden. Daher erfolgte die Umsetzung von **40g** mit Malonsäurediethylester, siehe Abbildung 48.

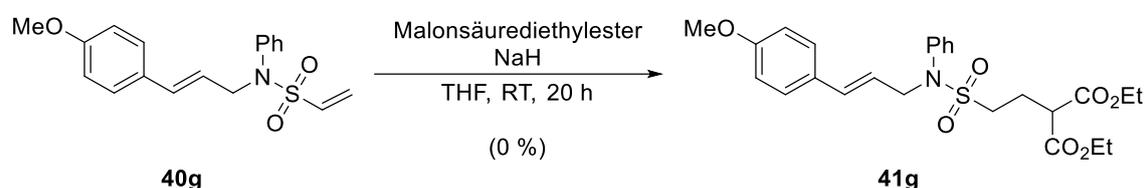


Abbildung 48: MICHAEL-Addition zur Funktionalisierung der Vinyl-Gruppe von **40g**.

Entsprechend der Reaktions-DC kam es zur vollständigen Umsetzung von **40g**. Eine saubere Isolierung des Zielmoleküls (**41g**) war trotz wiederholter chromatografischer Reinigung nicht möglich. Eine wiederholte Durchführung und Reinigung führten zum selben Ergebnis. Zusammenfassend konnten elf verschieden substituierte Aryldiazoniumsalze (**26#**) mit **35** funktionalisiert werden. Die Kreuzkupplung fand ausschließlich an der Allyl-Gruppe statt.

4.3 FUJIWARA-MORITANI Reaktion

Die erhaltenen Ergebnisse weckten die Neugier, **35** in der FUJIWARA-MORITANI Reaktion einzusetzen und zu untersuchen, welche Doppelbindung präferiert wird. Hierfür wurde die Ru-Cu-Ag katalysierte Methode gewählt, da diese bereits zur erfolgreichen Funktionalisierung von Acetaniliden (**1#**) mit Sulfonsäureamiden (**8c**) führte, siehe Abbildung 49. Im ¹H-NMR Spektrum des erhaltenen Produktes konnte das Dublett von Dublett nicht beobachtet werden. Daher muss die Kreuzkupplung an der Vinyl-Gruppe stattgefunden haben. Des Weiteren wurde ein Dublett von Dublett von Triplet (ddt) gefunden. Dies bestätigt eine unsubstituierte Allyl-Funktion und zeigt, dass keine Mehrfachfunktionalisierung auftritt.

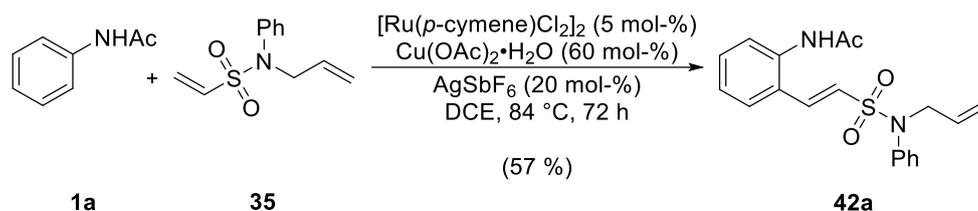


Abbildung 49: Ru-Cu-Ag katalysierte DHR mit **35**.

Anhand dieses Ergebnisses kann geschlussfolgert werden, dass die Alken-Gruppen unterscheidbar sind, und in Abhängigkeit der Übergangsmetall-katalysierten Methode funktionalisiert werden können. Des Weiteren kann vermutet werden, dass die DHR bevorzugt an elektronenarmen Doppelbindungen verläuft. Die weiteren Diolefine **38** und **39** wurden nicht untersucht, da bereits die MATSUDA-HECK Reaktion zur Bildung von Produktgemischen führte. Im Anschluss wurde der Einfluss verschieden substituierter Acetanilide (**1#**) bestimmt, siehe Abbildung 50.

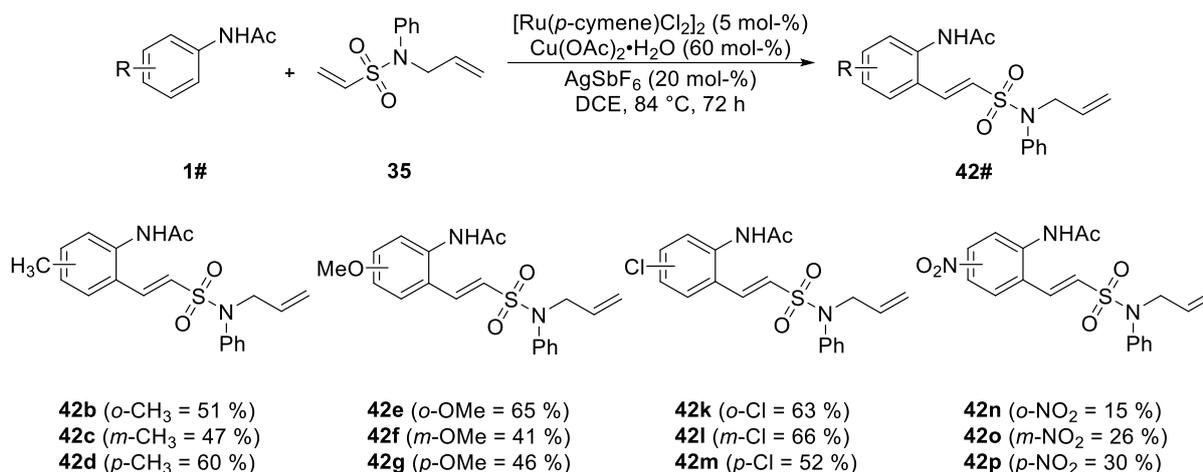


Abbildung 50: Untersuchung von **35** in der DHR mit Acetaniliden (**1#**).

Die erhaltenen sulfalkenylierten Acetanilide (**42#**) konnten in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden. Für Acetanilide mit stark deaktivierendem Nitrosubstituenten (**1n-p**) wurden die geringsten Ausbeuten erhalten. Des Weiteren konnten **42n** und **42o** nur als Mischfraktion mit dem entsprechenden Edukt (**1n-o**) isoliert werden. Die Ausbeuten wurden anhand des Verhältnisses zwischen Edukt und Produkt aus dem ¹H-NMR-Spektrum ermittelt. Dabei bestand der überwiegende Teil aus Produkt, da dieses nur geringfügig mit dem Edukt verunreinigt war. Methyl-Gruppen wirkten sich positiv auf die Reaktion aus, was auf ihren elektronenschiebenden Charakter zurückzuführen ist. Hier konnten die Produkte (**42b-d**) in synthetisch praktikablen Ausbeuten erhalten werden. Die stark aktivierenden Methoxy-

Gruppen dominierten innerhalb dieser Untersuchungen nicht die Ausbeute der entsprechenden Zielmoleküle (**42#**). Es wird vermutet, dass der geringe Polaritätsunterschied zwischen dem entsprechenden Edukt (**1e-g**) und **42e-g** eine vollständige Trennung nicht ermöglichte. Dementsprechend wurden für die sulfalkenylierten Acetanilide (**42e-g**) Ausbeuten zwischen 41-65 % erhalten. Die besten Ergebnisse wurden für die halogenierten Acetanilide (**1k-m**) erhalten. Im Gegensatz zu den methoxy- und methylsubstituierten Acetaniliden (**1b-g**) wurde ein größerer Polaritätsunterschied zwischen **1k-m** und **42k-m** via DC beobachtet. Somit ließen sich diese einfacher separieren und die Zielmoleküle könnten in Ausbeuten zwischen 52-66 % isoliert werden. Der leicht deaktivierende Charakter des Chlorids spiegelte sich anhand der Ausbeuten wider, da die höchste Ausbeute für das 3'-Chloracetanilid (**1l**) erhalten wurde. Dieses hat den geringsten Einfluss auf die *ortho*-Position in der die Sulfalkenylierung stattfindet. Des Weiteren wurde für alle *meta*-substituierten Acetanilide (**1c, f, l, o**) nur das *para*-ständige Produkt erhalten. Dieses Ergebnis wurde bereits bei der Sulfalkenylierung mit **8d** und **8c** in Kapitel 3.5.2 beobachtet. Zusammenfassend konnte die erfolgreiche Funktionalisierung von 15 verschiedenen substituierten Acetanilide (**1#**) mit **35** gezeigt werden. Die Kreuzkupplung fand ausschließlich an der Vinyl-Gruppe statt. Zusätzliche Alkenylierungen an der Allyl-Gruppe wurden nicht nachgewiesen.

4.4 Doppelte Funktionalisierung des Diolefins (**35**)

In den vorherigen Kapiteln konnte eine methodenspezifische Funktionalisierung des Diolefins (**33**) gezeigt werden. Dabei stellte sich die Frage, ob eine zweite Funktionalisierung mit der jeweils anderen Methode möglich ist. Daher wurde Verbindung **40g** mit Acetanilid (**1a**) in einer Ru-Cu-Ag katalysierten FUJIWARA-MORITANI Reaktion umgesetzt, siehe Abbildung 51.

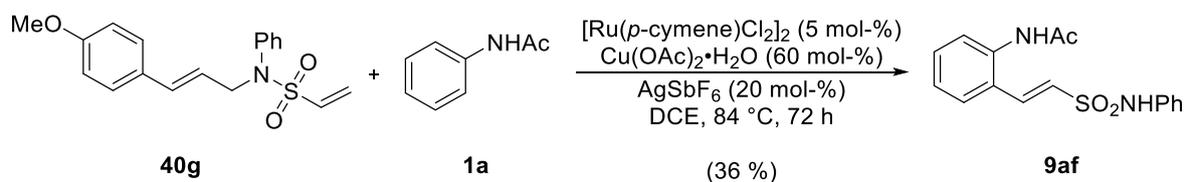
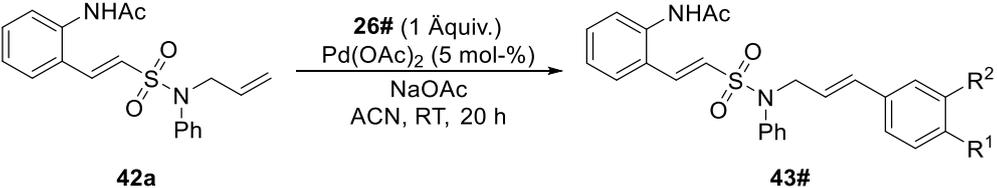


Abbildung 51: Untersuchung von **40g** in der DHR.

Erhalten wurde ein Molekül, dass auf eine erfolgreiche FUJIWARA-MORITANI Reaktion zurückgeführt werden kann. Anhand von zwei 16 Hz Kopplungskonstanten und eines

Singulett bei 2.14 ppm, sowie entsprechender Signale der Acetamid-Gruppe im ^{13}C -NMR Spektrum, konnte nachgewiesen werden, dass **1a** funktionalisiert wurde. Allerdings konnte das Dublett von Triplett, der Allylgruppe sowie das Singulett der Methoxy-Gruppe bei 3.78 ppm, im ^1H -NMR nicht mehr beobachtet werden. Dies führte zur Vermutung, dass die verwendeten Reaktionsbedingungen zu einer Ru-katalysierten Deallylierung führten. Die Verwendung einer Allyl-Funktion als Schutzgruppe ist literaturbekannt.²⁰² Eine Methode zur Entschützung dieser Funktion kann durch die Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren^{200,201,203,204} erreicht werden, weshalb eine Ru-katalysierte Deallylierung nicht unwahrscheinlich ist. Ob die Deallylierung vor der DHR oder nachträglich auftritt konnte nicht beobachtet werden. Dennoch konnte festgestellt werden, dass eine oxidative HECK-Typ Reaktion ungeeignet ist, um die Verbindungen **40g** weiter zu funktionalisieren. Aufgrund dessen wurde nachfolgend die Verbindung **42a** in der MATSUDA-HECK Reaktion untersucht, siehe Tabelle 25. Verwendet wurden die zuvor ermittelten Reaktionsbedingungen aus Kapitel 4.2.1.

Tabelle 25: Untersuchungen zur MATSUDA-HECK Reaktion an Verbindung **42a**.



Eintrag	Produkt	R ¹	R ²	Ausbeute (%)
1	43g	OMe	H	84
2	43d	Me	H	--- ^a
3	43j	Cl	H	29 ^b
4	43k	H	NO ₂	6 ^c

^a Reisolierung von **42a** in 86 %. ^b brsm: 41 %. ^c brsm: 23 %.

Im Gegensatz zur DHR konnten die erwarteten Zielmoleküle mit der MATSUDA-HECK Reaktion synthetisiert werden. Die Produkte (**43g, j, k**) konnten in moderaten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Eintrag 1-4). Für das elektronenreiche 4-Methoxyaryl-diazoniumsalz (**26g**) wurde eine Ausbeute von 84 % erreicht (Eintrag 1). Die folgenden Diazoniumsalze (**26d, j, k**) erbrachten unpraktikable Ausbeuten. Es wird vermutet, dass diese Chargen von Diazoniumsalzen teilweise Zersetzungsprodukte enthielten. Daher stand nur ein geringer, aktiver Anteil für die Kupplung zu Verfügung. Dies würde erklären, weshalb eine Reisolierung von **42a** in 30-86 % vollzogen wurde. Für die Umsetzung mit **26d** konnten 86 %

(Eintrag 2) und für **26k** 73 % (Eintrag 4) des Eduktes (**42a**) reisoliert werden. Eine Überprüfung dieser Vermutungen fand nicht statt. Eine weitere Funktionalisierung an der Vinyl-Gruppe wurde nicht beobachtet. Zusammenfassend konnte in den Kapiteln 4.2-4.4 gezeigt werden, dass Verbindung **35** methodenspezifisch funktionalisiert werden kann und weiterführende Synthesen an der unsubstituierten Alkenyl-Gruppe möglich sind. Grund dafür sind die unterschiedlichen Elektronendichten der Alkenyl-Gruppen. In diesem Molekül liegt eine elektronenreiche und eine elektronenarme Alken-Funktion vor. Die Alkenyl-Gruppen der Diolefine **38** und **39** scheinen ähnliche elektronische Verhältnisse zu besitzen. In diesen Fällen erfolgte keine ausreichende Unterscheidung und es kam zur Bildung von Gemischen.

4.5 Ringschlussmetathese

In Kapitel 3.8 wurde festgestellt, dass die verwendeten Sulfonyl-Verbindungen (**8a-c**) wahrscheinlich zu den Olefinen der Kategorie III gehören.¹⁸³ Somit war eine Funktionalisierung mittels CM im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da keine idealen Reaktionsbedingungen ermittelt werden konnten. Die im Kapitel 4.1 dargestellten Diolefine (**35**, **38**, **39**), sollten durch Ringschlussmetathese (RCM) in die entsprechenden Sultame überführt werden, da eine Funktionalisierung mittels C-H-Aktivierung nur für **35** möglich war. Anschließend soll die Anwendbarkeit der Sultame in der organischen Synthese untersucht werden.

4.5.1 Optimierung der Ringschlussmetathese

*Mondal et. al.*¹⁸⁷ beschrieben in ihrer Publikation von 2014 die Synthese verschiedener Sultame über RCM. In Anlehnung an ihre Arbeiten, wurde zunächst Diolefin (**35**) in der RCM untersucht. Für die RCM wurde zunächst die Methode von *Mondal* verwendet, siehe Abbildung 52.

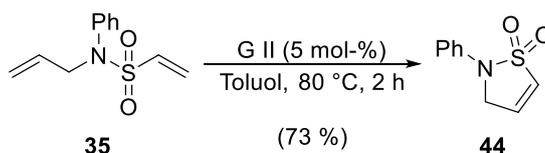
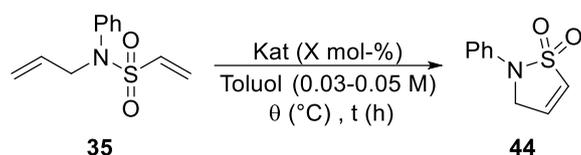


Abbildung 52: Ringschlussmetathese von **35** nach der Methode von *Mondal*.¹⁸⁷

Das Zielmolekül (**44**) wurde in einer Ausbeute von 73 % erhalten. Trotz des guten Ergebnisses erfolgten Optimierungsreaktionen, um ggf. die Katalysatorbeladung zu verringern, mildere Reaktionsbedingungen zu erschließen bzw. die Ausbeute zu steigern, siehe Tabelle 26.

Tabelle 26: Untersuchungen zur Optimierung der RCM mit **35**.



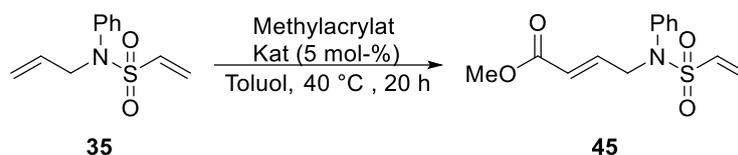
Eintrag	Katalysator	Mol-%	$\theta(^{\circ}\text{C})$	t (h)	Ausbeute (%)
1	G II	5	80	2	73
2	G II	3	80	2	65
3	G II	9	40	16	77
4	G I	5	111	3	61
5	M 51	5	RT	16	--- ^a
6	M 51	3	RT	16	61
7	M 51	5	80	2	94
9	M 51	5	80	4	89
10 ^b	G II	5	80-110	2-4	59

^a Gemisch verschiedener Produkte. ^b Zugabe von NaBH₄ zur Isomerisierung der Doppelbindung.

Als Erstes wurde verschiedene Katalysatorbeladungen untersucht (Eintrag 2-3). Eine Verringerung auf 3 mol-% führte zu einer leichten Verringerung der Ausbeute auf 65 %. Danach wurde die Katalysatorbeladung auf 9 mol-% erhöht und die Reaktionstemperatur auf 40 °C verringert für eine mildere Reaktionsführung (Eintrag 3). Nach 2 h wurde via DC der Umsatz überprüft und festgestellt, dass ein Großteil des Eduktes (**35**) noch vorhanden war. Nach 16 h war **35** vollständig umgesetzt und **44** wurde in einer guten Ausbeute von 77 % erhalten. Als nächstes wurde der G II Katalysator durch G I ersetzt (Eintrag 4). Der Umsatz wurde nach 60 min überprüft und festgestellt, dass das Edukt kaum umgesetzt wurde. Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur auf 111 °C erhöht und nach weiteren 2 h war **35** vollständig umgesetzt. Eine Isolierung von **44** war in einer guten Ausbeute möglich. Bei der ersten Anwendung des M 51 (Eintrag 5) erfolgte die Zugabe der Katalysatorlösung zu schnell und resultierte in einem Gemisch von Produkten. Neben **44** konnte das Produkt einer Homokupplung an der Allyl-Gruppe isoliert werden. Bei einer wiederholten Durchführung (Eintrag 6) konnte bei RT und Verwendung von 3 mol-% des Katalysators M 51 eine gute Ausbeute erreicht werden. Die Durchführung der Reaktion bei 80 °C mit dem M 51

Katalysator führte zu einer exzellenten Ausbeute von 94 % innerhalb von 2 h (Eintrag 7). Eine Verlängerung der Reaktionszeit erhöhte die Ausbeute nicht. Abschließend wurde untersucht, ob die Doppelbindung durch Zugabe von NaBH₄ *in situ* isomerisiert werden kann (Eintrag 10). Dafür wurde nach 2 h NaBH₄ hinzugefügt und das Reaktionsgemisch weitere 2 h bei 110 °C gerührt. Erhalten wurde **44** in einer Ausbeute von 59 %. Die Beobachtung einer Homokupplung führten zur Untersuchung von **35** in einer CM mit Methylacrylat (**30**), siehe Tabelle 27.

Tabelle 27: Untersuchung von **35** in der Kreuzmetathese mit Methylacrylat (**30**).

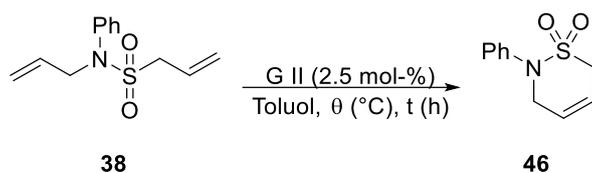


Eintrag	Katalysator	Äquiv. (Acrylat)	Ausbeute (%)
1	G I	4.0	--- ^{a,b}
2	G II	4.0	--- ^b
3	M 51	4.0	--- ^c

^a Edukt (**35**) reisoliert. ^b RCM-Produkt (**44**) isoliert. ^c Gemisch verschiedener Produkte.

Für die Kreuzmetathese wurden verschiedene Katalysatoren untersucht. Dabei kam es für G I und G II (Eintrag 1-2) zur Bildung des RCM-Produktes (**44**). Via DC wurde im Falle der M 51 Katalyse ebenfalls die Bildung des RCM-Produktes beobachtet. Neben diesen wurden weitere Moleküle gebildet, sodass ein komplexes Gemisch beobachtet wurde. Nach erfolgreicher Synthese von **44** und Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden die weiteren Diolefine **38** und **39** in der RCM untersucht. Begonnen wurden die Untersuchungen zur RCM mit **38**, siehe Tabelle 28. Als Erstes wurden die Reaktionsbedingungen von *Mondal* verwendet.¹⁸⁷ Nach 2 h und 4 h erfolgte jeweils eine Überprüfung des Umsatzes via DC. Da kein vollständiger Umsatz beobachtet werden konnte, wurde die Reaktion über Nacht bei 80 °C gerührt (Eintrag 1). Trotz einer Reaktionsdauer von 16 h konnte das Zielmolekül (**46**) nur in einer moderaten Ausbeute von 33 % erhalten werden. Daher wurde die Reaktionstemperatur auf 111 °C erhöht und gleichzeitig die Katalysatorbeladung reduziert, um das Auftreten möglicher Homokupplungen zu reduzieren. Mit diesen Reaktionsbedingungen konnte **46** in einer synthetisch praktikablen Ausbeute von 61 % innerhalb von 4 h erhalten werden (Eintrag 2). Der Wechsel zum M 51-Katalysator führte zu analogen Ergebnissen (Eintrag 3). Ein Durchbruch konnte bei einer Verringerung der Temperatur auf 90 °C erreicht werden (Eintrag 4).

Tabelle 28: Optimierung der Reaktionsbedingungen zur RCM von **38**.



Eintrag	θ (°C)	t (h)	Ausbeute (%)
1 ^a	80	16	33
2	111	4	61
3 ^b	111	4	58
4	90	4	98

^a Katalysatorbeladung von 5 mol-%. ^b M 51.

Somit ließ sich **46** in einer exzellenten Ausbeute darstellen. Abschließend erfolgte die Untersuchung von **39** in der RCM, siehe Abbildung 53.

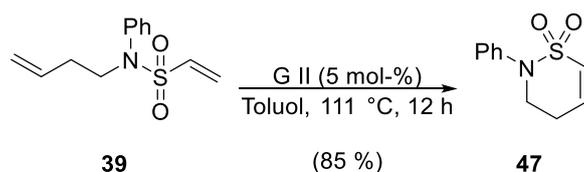


Abbildung 53: Ringschlussmetathese von **39** zur Synthese von **47**.

In Analogie zur Darstellung von **46** wurden zunächst die Reaktionsbedingungen von *Mondal* genutzt und jeweils nach 2 h und 4 h eine Umsatzkontrolle via DC durchgeführt. Da kein vollständiger Umsatz beobachtet werden konnte, wurde die Reaktion weitere 12 h bei 80 °C gerührt. Das Zielmolekül (**47**) wurde in einer Ausbeute von 76 % erhalten. Anschließend wurden die optimalen Reaktionsbedingungen für die Bildung von **46** angewendet. Überraschenderweise führten diese Bedingungen zu einer moderaten Ausbeute von 16 %. Abschließend wurde **39** für 12 h mit 5 mol-% G II refluxiert. Dadurch konnte das Zielmolekül **47** in einer sehr guten Ausbeute von 85 % erhalten werden. Weitere Optimierungsreaktionen zur Darstellung von **47** wurden nicht unternommen. Zusammenfassend konnten die Synthese drei verschiedener Sultame (**44**, **46**, **47**) in guten bis exzellenten Ausbeuten über RCM erreicht werden. Die Sultame **46** und **47** sind aktuell literaturunbekannt. Die synthetisierten Sultame sollen nachfolgend in verschiedenen Synthesen untersucht werden, da aktuell keine Anwendung dieser in der Literatur beschrieben ist.

4.5.2 Anwendung des Zyklopenta-Sultams (44)

Seit der erstmaligen Beschreibung von **44** erfolgten keine Untersuchungen zur praktikablen Anwendung des Moleküls. Folgend wurde eine Reihe verschiedener Synthesen mit **44** durchgeführt, um Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindung zu erschließen. Als Erstes erfolgten Untersuchungen zur MATSUDA-HECK Reaktion, siehe Abbildung 54.

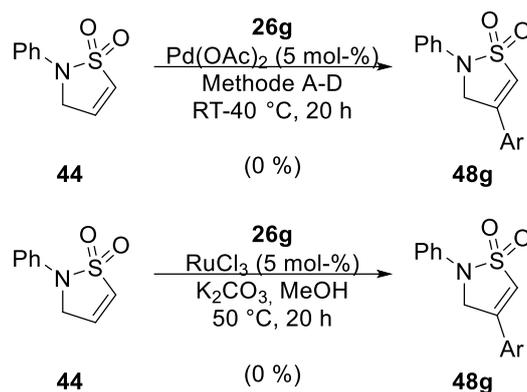


Abbildung 54: MATSUDA-HECK Reaktion mit **44**.

Keine der vier Standardmethoden führte zur Umsetzung von **44**. Daraufhin wurde in einem zweiten Versuch die Reaktionstemperatur auf 40 °C erhöht. Das Edukt zeigte weiterhin keine Reaktivität in der Pd-katalysierten C-H-Aktivierung. Abschließend wurde eine Ru-katalysierte Methode verwendet, da Ruthenium in der FUJIWARA-MORITANI Reaktion eine gute Alternative zu Pd darstellt.¹⁰⁴ Auch diese Methode war erfolglos. Diese Ergebnisse ließen vermuten, dass **44** nur unter harscheren Bedingungen funktionalisiert werden kann, da eine zweifach-substituierte sehr elektronenarme Doppelbindung vorliegt. Dementsprechend wurde **44** in der MIZOROKI-HECK Reaktion eingesetzt, siehe Abbildung 55.

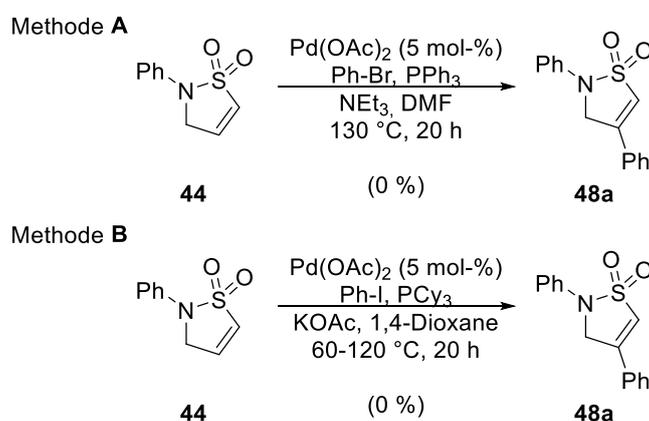


Abbildung 55: MIZOROKI-HECK Reaktion mit **44**.

Die Methode (A) wurde in einer Publikation von *Harada et. al.* zur Arylierung eines primären Vinylsulfonsäureamids genutzt.²⁰⁵ In der Annahme, dass eine ähnliche Schwierigkeit der Funktionalisierung vorliegt, wurden diese Bedingungen genutzt. Das Zielmolekül konnte nicht erhalten werden. Da Sultam (**44**) strukturelle Analogie zu Maleimiden besitzt, wurde in einem zweiten Versuch eine Methode (B) gewählt, die zur erfolgreichen Kreuzkupplung von Maleimiden mittels MIZOROKI-HECK Reaktion genutzt wurde.²⁰⁶ Diese Methode scheiterte ebenfalls in der Umsetzung von **44**, sodass für beide Methoden das Sultam nahezu vollständig reisoliert wurde. Anschließend wurde **44** in der FUJIWARA-MORITANI Reaktion eingesetzt. Hierfür wurde es sowohl als Olefin als auch aromatischer Reaktant eingesetzt, siehe Abbildung 56.

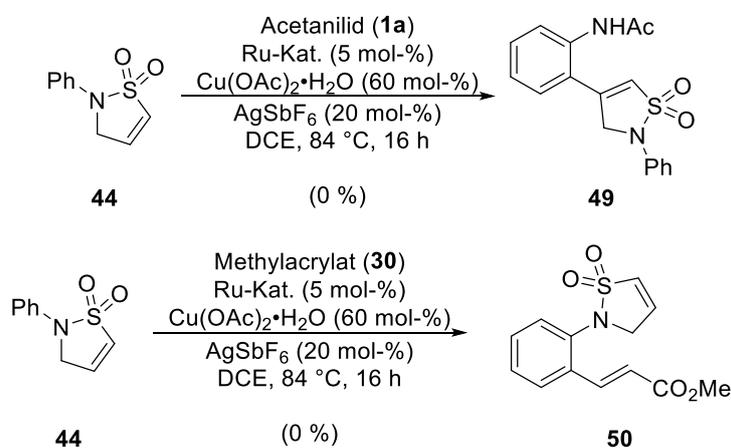


Abbildung 56: Verwendung von **44** in der DHR.

Eine Umsetzung von **44** konnte weder als olefinischer- noch als aromatischer Reaktant realisiert werden. Eine direkte Funktionalisierung von **44** über eine C-H-Aktivierung war nicht möglich. Anhand dieser Ergebnisse konnte erschlossen werden, dass die Sultam-Gruppe unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht als CDG nutzbar ist. Da die endozyklische Doppelbindung via C-H-Aktivierung nicht funktionalisiert werden konnte, erfolgten Untersuchungen zur Überführung dieser Doppelbindung in eine exozyklische Methylen-Funktion, siehe Abbildung 57. Zunächst wurde eine Methode aus der Dissertation von *Dr. Felix Wolf* verwendet (A).⁸⁸ Dies führte zur Bildung zahlreicher Produkte, die via säulenchromatografischer Reinigung an Kieselgel nicht voneinander zu trennen waren. Eine weitere Methode (B) zur Einführung einer exozyklischen Doppelbindung ist auf die Publikation von *Tan et. al* zurückzuführen.²⁰⁷ In dieser nutzten sie eine WITTIG Reaktion mit Paraformaldehyd, um die endozyklische Doppelbindung des Maleimids in eine exozyklische Methylen-Funktion zu überführen.

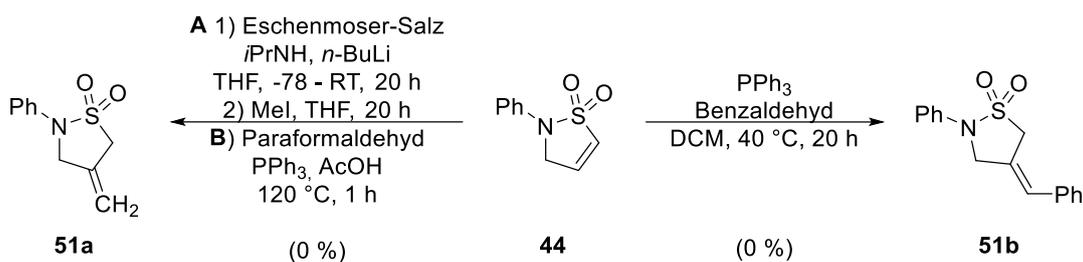


Abbildung 57: Einführung einer exozyklischen Doppelbindung.

Im Gegensatz zur Methode **A** erfolgte keine Umsetzung der Edukte, sodass **44** vollständig zurückgewonnen wurde. Abschließend wurde Paraformaldehyd durch Benzaldehyd ersetzt, mit der Intention direkt eine Benzyl-Gruppe einzuführen. Diese Reaktion führte nicht zur Umsetzung der Reaktanden, sodass **44** vollständig reisoliert wurde. Eine nachfolgende Überlegung war die elektronenarme Doppelbindung mit einer elektronenreichen in Form einer [4+2]-Zykloaddition zu verknüpfen, siehe Abbildung 58.

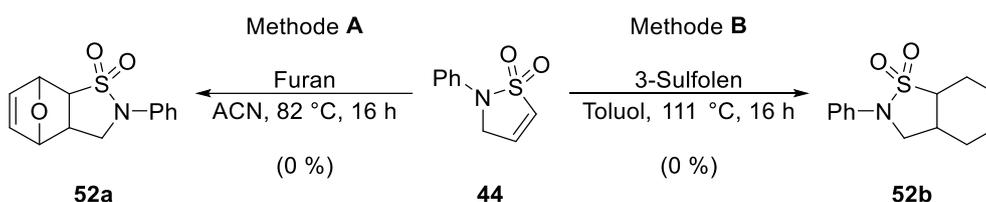


Abbildung 58: Untersuchung von **44** in der [4+2]-Zykloaddition.

Als Erstes wurde **44** mit Furan nach einem Syntheseprotokoll von *Trant et.al.* umgesetzt (**A**).²⁰⁸ Diese nutzen die [4+2]-Zykloaddition zur Verknüpfung von Furan mit Maleimid, um Forschung im Bereich selbstheilender Materialien und „self-immolative polymers“ zu betreiben. Das Sultam konnte vollständig reisoliert werden. In einem weiteren Versuch wurde 3-Sulfolen eingesetzt (**B**). Bei hohen Temperaturen zerfällt dieses in 1,3-Butadien und SO₂ und führt somit zur *in situ* Bildung des Enophils in Kombination mit einem entropischen Energiegewinn. Auch unter diesen Bedingungen erfolgte keine Umsetzung und **44** wurde reisoliert. Da die Untersuchungen zum Aufbau einer C-C-Bindung mit **44** scheiterten, wurde die Umsetzung mit O-Nucleophilen, in Form einer Epoxidierung, untersucht, siehe Abbildung 59. Eine anschließende Ringöffnung des Epoxides könnte weiterführende Synthesen ermöglichen. Als Erstes wurde *m*-CPBA als Epoxidierungsreagenz untersucht (**A**). Dieses wurde mit **44** in DCM für 8 h bei RT gerührt. Eine anschließende

Überprüfung mittels DC zeigte keine Umsetzung, woraufhin die Reaktion für weitere 12 h bei 40 °C gerührt wurde. **44** wurde vollständig reisoliert.

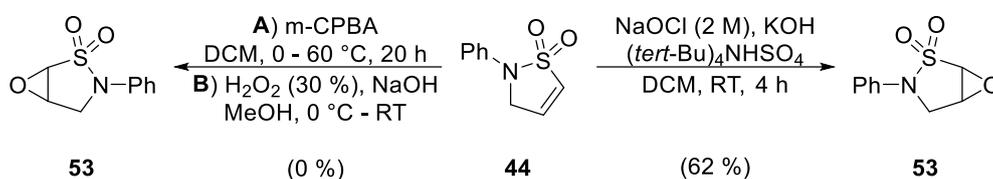


Abbildung 59: Untersuchung von **44** in Epoxidierungsreaktionen.

Anschließend wurde H_2O_2 als Epoxidierungsreagenz untersucht und es konnte eine Umsetzung des Eduktes (**44**) beobachtet werden (**B**). Eine Isolierung des Zielmoleküls war nicht möglich, da es vermutlich während der Aufarbeitung zur Zersetzung des Produktes kam. Daher erfolgte zusätzlich die Zugabe einer Natriumhydroxid-Lösung, um das gebildete Epoxid zu öffnen und in die entsprechende Hydroxid-Gruppe zu überführen. Erhalten wurde ein Gemisch verschiedener Produkte ähnlicher Polarität. Abschließend wurde eine Epoxidierungsmethode nach dem Patent von *Bello* und *Vogel* verwendet, die das Verfahren unter anderem zur Epoxidierung von Sultamen nutzen.²⁰⁹ Diese Methode ermöglichte die Isolierung des Zielmoleküls (**53**) in einer Ausbeute von 62 %. Die Öffnung des Epoxids wurde innerhalb dieser Arbeit nicht untersucht. Eine weitere Methode zur Funktionalisierung elektronenarmer Doppelbindungen kann über polare Additionsreaktionen erreicht werden.²¹⁰ Hierfür wurden Nitromethan und Malonsäuremethylester unter basischen Reaktionsbedingungen als C-Nucleophil verwendet, Abbildung 60.

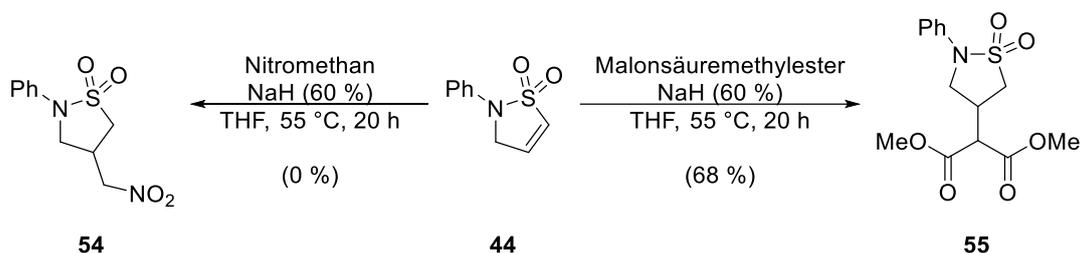


Abbildung 60: Untersuchung von **44** in der polaren Additionsreaktion mit C-Nucleophilen.

Die Reaktion mit Nitromethan ermöglichte keine Umsetzung des Eduktes (**44**). Im Gegensatz dazu führte der Einsatz von Malonsäuremethylester zur Bildung von **55** in einer guten Ausbeute von 68 %. Dies zeigte, dass eine Funktionalisierung der elektronenarmen Doppelbindung mittels nucleophiler Additionsreaktion möglich ist. Die Betrachtung von **44**

als Sulfon-Analogen des Maleimid, das über zahlreiche Methoden^{211,212} erfolgreich funktionalisiert werden kann, ist nicht absolut korrekt. Eine korrekte Analogie wäre gegeben, wenn das Sulfam eine weitere Sulfon- bzw. Carbonyl-Gruppe enthalten würde. Daher wurde untersucht, ob **44** über eine Oxidationsreaktion, wie beispielsweise der RILEY-Oxidation, in das Sulfon-Analoga des Maleimid (**56**) überführt werden kann, siehe Abbildung 61.

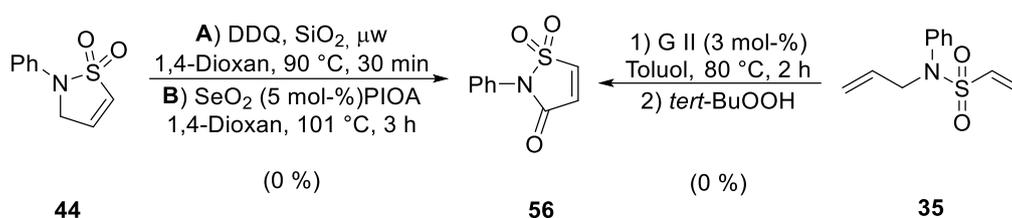


Abbildung 61: Untersuchungen zur Darstellung von **56**.

Für eine direkte Oxidation wurden verschiedene Methoden untersucht.^{213–216} Keine der untersuchten Methoden führte zur erfolgreichen Umsetzung bzw. zur Bildung des Produktes (**56**). Da eine direkte Oxidation nicht möglich war, wurde versucht diese *in situ*, durch Zugabe von *tert*-BuOOH während der RCM, zu realisieren.²¹⁷ Dies führte zur Bildung von **44** in einer Ausbeute von 32 %. Um Verbindung **56** zu erhalten, wurde abschließend versucht, den entsprechenden diolefinischen Vorläufer (**57**) zu synthetisieren und im Anschluss über die RCM das 2-Phenylisothiazol-3(2*H*)-on-1,1-dioxid (**56**) zu erhalten, siehe Abbildung 62.

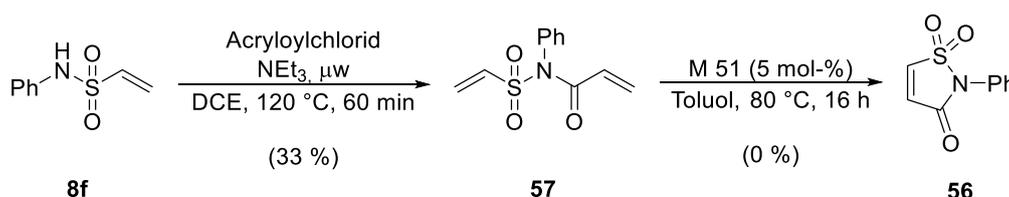


Abbildung 62: Synthese eines neuen Diolefins (**57**) und Einsatz in der RCM.

Die Umsetzung von **8f** mit Acryloylchlorid unter Verwendung standardisierter Verfahren hatte keinen Erfolg, sodass **8f** nahezu vollständig reisoliert wurde. Aufgrund der sehr geringen Umsetzung der Edukte wurde die MITSUNOBU-Variante, siehe Kapitel 4.1, untersucht, welche ergebnislos verlief. Abschließend erfolgte die Synthese in der Mikrowelle, wodurch eine höhere Reaktionstemperatur möglich ist und daher forcierendere Reaktionsbedingungen herrschen. Unter diesen Bedingungen konnte das Zielmolekül (**57**) in einer moderaten Ausbeute erhalten werden. Die anschließende RCM wurde mit dem M 51-Katalysator durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 16 h wurde das Edukt (**57**) vollständig

zurückgewonnen. Weitere Untersuchungen wurden nicht unternommen. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die Funktionalisierung von **44** schwierig zu realisieren ist. Alle C-H-Aktivierungsreaktionen scheiterten bereits an der Umsetzung der Reaktanden. Lediglich nucleophile Additionsreaktionen ermöglichten die Umsetzung des Eduktes (**44**). Die Oxidationsreaktionen zur Synthese des Maleimid-Analogas scheiterten ebenfalls.

4.5.3 Anwendung der Zykhlohexa-Sultame (**46** und **47**)

Nachdem verschiedenste Methoden zur Funktionalisierung von **44** erprobt wurden, erfolgten Untersuchungen zur Funktionalisierung der 6-gliedrigen Sultame (**46**, **47**). Zunächst wurden diese in der MATSUDA-HECK Reaktion eingesetzt unter Verwendung der Methoden A-D, siehe Abbildung 63. Keine Methode führte zu einer erfolgreichen Umsetzung, sodass beide Sultame im Anschluss vollständig reisoliert werden konnten. Des Weiteren kann eine Zersetzung bzw. Inaktivität des Diazoniumsalzes ausgeschlossen werden, da Kupplungsprodukte des Diazoniumsalzes mit Methanol bzw. dem Acetat-Ion isoliert und nachgewiesen werden konnten. Um eine Reaktion durch harschere Reaktionsbedingungen zu forcieren, wurden **46** und **47** in der MIZOROKI-HECK Reaktion nach der Methode von *Harada et. al.* untersucht,²⁰⁵ siehe Abbildung 63.

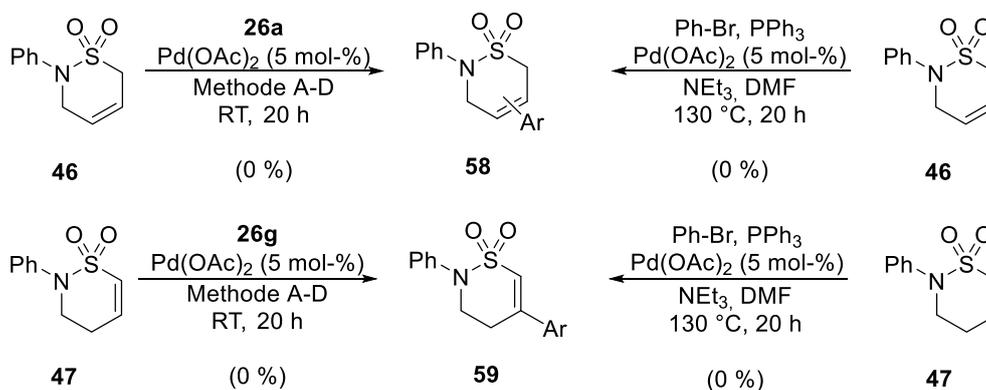


Abbildung 63: Anwendung der Sultame **46** und **47** in der Pd-katalysierten C-H-Aktivierung.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der MATSUDA-HECK Reaktion führten die harscheren Reaktionsbedingungen zur Umsetzung der Edukte (**46**, **47**). Bedauerlicherweise wurde ein komplexes Gemisch verschiedener Produkte erhalten, die via säulenchromatischer Reinigung an Kieselgel nicht getrennt werden konnten. Anschließend wurde untersucht, ob eine

Funktionalisierung mittels DIELS-ALDER Reaktion möglich ist. Dafür wurde das entsprechende Sultam mit 3-Sulfolen in Toluol umgesetzt, siehe Abbildung 64.

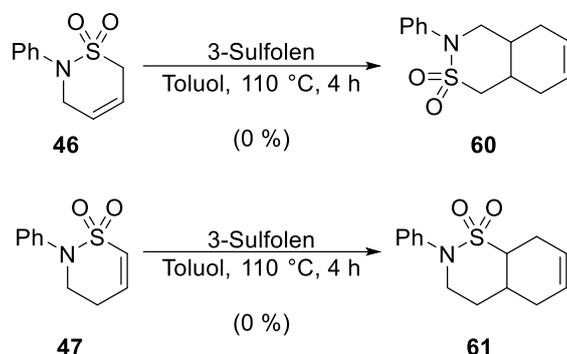


Abbildung 64: Untersuchung der Sultame **46** und **47** in der [4+2] Zykladdition.

Erhalten wurden die unverbrauchten Edukte (**46**, **47**). Eine weitere Zykladdition wurde mit Tosmic vollzogen, da dieses bereits vorher eine gute Aktivität bei der Funktionalisierung elektronenarmer Doppelbindungen zeigte.¹⁰⁴ Für die Untersuchungen wurden die optimierten Reaktionsbedingungen aus Kapitel 3.6.2 verwendet, siehe Abbildung 65.

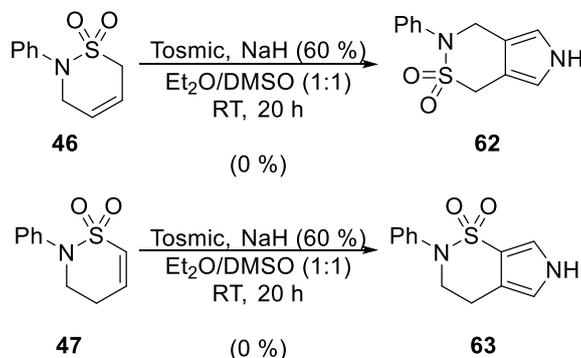


Abbildung 65: Einsatz von Tosmic in der Funktionalisierung von **46** und **47**.

Für beide Reaktionssysteme konnte die vollständige Umsetzung der Edukte mittels DC beobachtet werden. Eine saubere Isolierung der erwarteten Zielverbindungen (**62**, **63**) war nicht möglich. Grund dafür waren Überlagerungen mit einer zweiten Substanz und die Ansatzgröße von 0.25 mmol machte ein mehrmaliges Reinigen via Chromatografie unpraktikabel. Zusammenfassend wurden ähnliche Schwierigkeiten bei der Funktionalisierung der 6-gliedrigen Sultame beobachtet. Da diese Verbindungen literaturunbekannt sind, erfolgten die Auswahl der Reaktionsbedingungen in Anlehnung an die Untersuchungen von **44**.

5 Heterozyklische Sulfone in der C-H-Aktivierung

Phenylvinylsulfon (**8d**), das bereits in einer Vielzahl verschiedenster Reaktionen^{218–221} eingesetzt wurde, zeigte auch innerhalb dieser Arbeit eine gute Funktionalisierbarkeit via C-H-Aktivierungsreaktionen.^{97,104} Neben der Erweiterung des Umfangs neuer synthetischer Methoden, wird **8d** überwiegend als MICHAEL-Akzeptor verwendet.^{218,221} Um die Aktivität als MICHAEL-Akzeptors zu steigern, ersetzten *Cid et. al.* die Phenyl-Gruppe durch einen 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-Gruppe (**PT**) und bestimmten das Potenzial des Sulfons in verschiedenen Reaktionen.²²² Die Inspiration des Austausches der aromatischen-Gruppe kann auf die JULIA Olefinierung zurückgeführt werden. In ihrer Originalversion von 1973 wurden Alkyl-SO₂Ph Verbindungen unter basischen Bedingungen mit Carbonylverbindungen zur Darstellung von Olefinen umgesetzt.²²³ In den folgenden Jahrzehnten erwies sich der Austausch der Phenyl-Gruppe durch heterozyklische Aromaten als effiziente Methode, um die Aktivität des Sulfons und die Selektivität der Olefinierung zu verbessern.^{224–227} In Anlehnung an die heterozyklischen Sulfone (**PT** und **BT** (Benzo[*d*]thiazol-Gruppe)), die in der JULIA bzw. JULIA-KOCIENSKI Olefinierungsreaktion eingesetzt werden, sollten innerhalb dieser Arbeit die entsprechenden vinylichen Sulfone (**64**, **65**) dargestellt werden, siehe Abbildung 66.

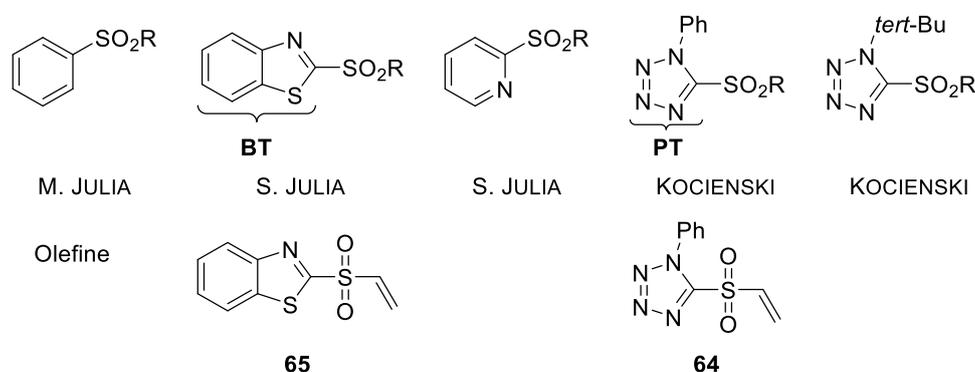


Abbildung 66: Verschiedene Sulfone für die JULIA Olefinierung und Zielmoleküle **64**, **65**.

Mukherjee und *Simlandy* nutzten die Sulfone **64** und **65** zur Darstellung asymmetrischer formal γ -allylierter dekonjugierter Butenolide.²²⁸ Eine weitere Anwendung als elektrophiler Reaktant in der MICHAEL-Addition erfolgte durch die Gruppen von *Krishna*,²²⁹ *Cid*,²³⁰ und *Namboothiri*.²³¹ *Baran et. al.* setzten die Sulfone zum Aufbau neuer C-C-Bindungen über eine Fe-katalysierte Radikalreaktion ein.²³² Neben dieser existieren weitere Publikationen in denen die entsprechenden Sulfone in Radikalreaktionen genutzt werden.²³³ Eine Untersuchung der

Sulfone **64** und **65** in C-H-Aktivierungsreaktionen, wie der FUJIWARA-MORITANI oder der HECK Reaktion ist bisher unbekannt. Daher sollten diese Verbindungen synthetisiert und danach in Übergangsmetallkatalysierten Arylierungsreaktionen verwendet werden.

5.1 Darstellung heterozyklischer Sulfone

Ausgehend von 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol (**66**) erfolgte die Synthese von 1-Phenyl-5-(vinylsulfonyl)-1*H*-tetrazol (**64**) nach den Methoden von *Cid et al.*²³⁴ Hierfür wurde **66** in einer nucleophilen Substitution mit DCE umgesetzt, siehe Abbildung 67.

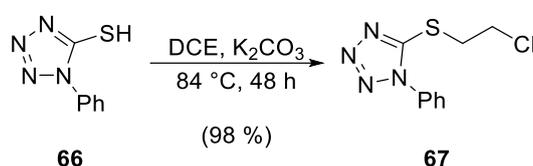


Abbildung 67: Nucleophile Substitution zur Einführung einer Ethyl-Gruppe.

Eine vollständige Umsetzung des Eduktes konnte nach 48 h beobachtet werden und das Produkt in einer exzellenten Ausbeute isoliert werden. Anschließend erfolgte die Oxidation des Thioethers mittels *m*-CPBA und danach die Eliminierung zur Darstellung des Zielmoleküls (**64**) in Analogie zur beschriebenen Synthese von *Cid*, siehe Abbildung 68.

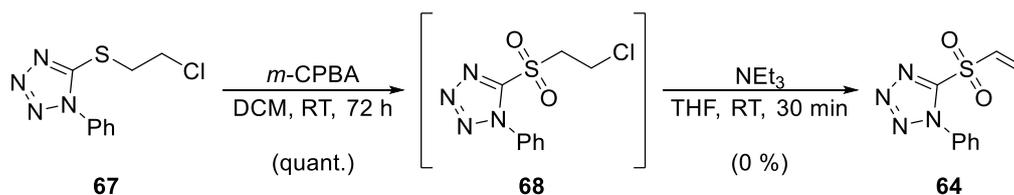


Abbildung 68: Synthese von **64** durch Oxidation und Eliminierung von **67**.

Durch Reaktionsverfolgung mittels DC konnte eine vollständige Umsetzung von **67** nach 72 h festgestellt werden. Nach der Aufarbeitung wurde das Rohprodukt (**68**) direkt mit NEt_3 umgesetzt. Hieraufhin kam es zur Bildung mehrerer Produkte. Die Isolierung der Zielverbindung (**64**) war nicht möglich, da keine der isolierten Verbindungen dem Zielmolekül entsprach. Eine wiederholte Durchführung lieferte dieselben Ergebnisse. Anhand dieses Ergebnisses wurde vermutet, dass es zur Bildung von Nebenprodukten im Oxidationsprozess kam. Diese sollten vor der Eliminierungsreaktion entfernt werden, um eine

erfolgreiche Darstellung **64** zu ermöglichen. Anstelle von **68** wurde nach säulenchromatografischer Reinigung, die Zielverbindung **64** in einer Ausbeute von 87 % isoliert, siehe Abbildung 69.

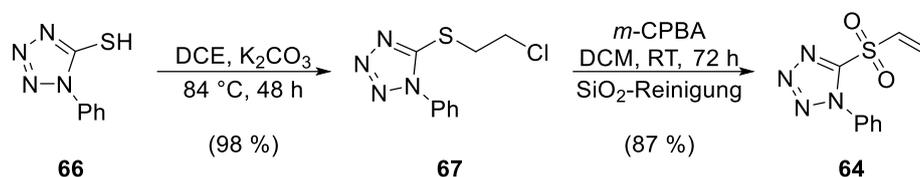


Abbildung 69: Synthese von **64** ausgehend von **66**.

Die Kontrolle des Rohproduktes (**68**) vor der Reinigung über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie zeigte, dass **68** erfolgreich synthetisiert wurde. Es wird vermutet, dass aufgrund einer Wechselwirkung mit SiO_2 dieses während der Reinigung an Kieselgel zum Zielmolekül (**64**) zerfällt. Mit Verbindung **64** als Referenz wurde nachfolgend ermittelt, dass die Eliminierungsreaktion mit NEt_3 teilweise die Bildung von **64** ermöglicht. Jedoch wurde ein Großteil von **68** zu einem anderen Produkt umgesetzt, das via NMR-Spektroskopie nicht identifiziert werden konnte. Es wird vermutet, dass es sich um ein Zersetzungsprodukt handelt. Zusammenfassend konnte die Darstellung von **64** über 2 Stufen in einer Ausbeute von 85 % realisiert werden. Anschließend erfolgte die Synthese von **65** ausgehend von Benzo[*d*]thiazol-2-thiol (**69**). Die Synthese erfolgte in Anlehnung zur Synthese von **64** startend mit einer nucleophilen Substitution von **69** mit DCE. Im Gegensatz zu **67** konnte keine vollständige Umsetzung des Eduktes (**69**) nach 48 stündiger Reaktionszeit beobachtet werden und das resultierende Produkt **70** konnte in einer moderaten Ausbeute von 30 % isoliert werden (Eintrag 1), siehe Tabelle 29.

Tabelle 29: Nucleophile Substitution zur Einführung einer Ethyl-Gruppe.

Eintrag	Lösungsmittel	θ (°C)	t (h)	Ausbeute (%)
1	DCE	84	48	30
2	Aceton	56	20	66

Es wurde vermutet, dass die geringe Umsetzung aufgrund von Löslichkeitsproblemen von **69** in DCE auftritt. Daher erfolgte die Durchführung der nucleophilen Substitution von **69** in

Aceton nach dem Syntheseprotokoll von *Krishna*.²²⁹ Dies führte zur Darstellung von **70** in einer Ausbeute von 66 % (Eintrag 2). Im Anschluss erfolgte die Oxidation von **70** mittels *m*-CPBA (**A**), siehe Abbildung 70.

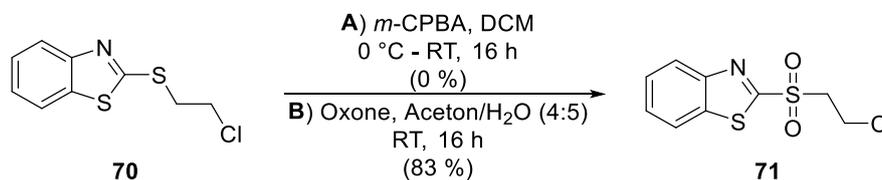


Abbildung 70: Oxidation von **70** zur Synthese von **71**.

Eine geringfügige Umsetzung des Eduktes (**70**) konnte nach 72 h beobachtet werden. Erhalten wurde ein komplexes Gemisch verschiedener Produkte. Im Anschluss erfolgte die Anwendung der Oxidationsmethode von *Krishna*.²²⁹ Diese beschrieben die Oxidation von **70** in einer methanolisch-wässrigen Lösung mit Triplesalz (KHSO₅). Neben MeOH wurde zusätzlich Aceton untersucht, um eine bessere Aufarbeitung zu ermöglichen. Die Oxidation über Triplesalz ermöglichte eine vollständige Umsetzung von **70** innerhalb von 20 h. Anhand eines ¹H-NMR-Spektrums des Rohproduktes wurde die erfolgreiche Synthese von Verbindung **71** nachgewiesen. Da **71** nur geringfügige Verunreinigungen aufwies, wurde dieses ohne weitere Aufarbeitung mit NEt₃ umgesetzt, um das Zielmolekül (**65**) zu synthetisieren, siehe Abbildung 71.

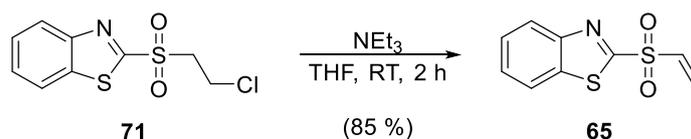


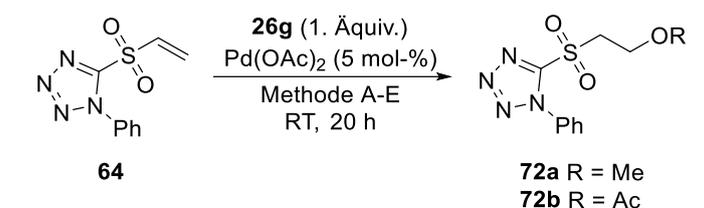
Abbildung 71: Eliminierung von **71** zur Darstellung von **65**.

Nach der Eliminierung mit NEt₃ konnte das Zielmolekül in einer guten Ausbeute von 85 % erhalten werden. Zusammenfassend konnte **65** über drei Stufen in einer Ausbeute von 47 % dargestellt werden. Im Anschluss wurden die synthetisierten Sulfone **64** und **65** in verschiedenen C-H-Aktivierungsreaktionen untersucht.

5.2 Anwendung der Sulfone in der C-H-Aktivierung

Zunächst erfolgten Untersuchungen zur Anwendung von **64** in der MATSUDA-HECK Reaktion unter Anwendung der Standardmethoden A-D, siehe Tabelle 30.

Tabelle 30: Untersuchungen von **64** in der MATSUDA-HECK Reaktion.

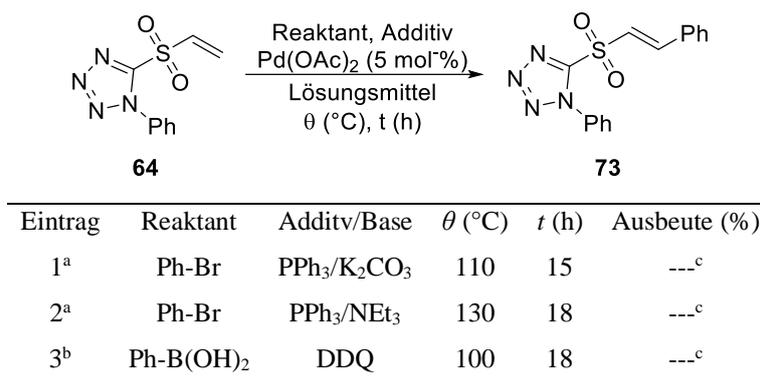


Methode	Lösungsmittel	Base (Äquiv.)	Ausbeute (%)
A	MeOH	---	--- ^b
B	MeOH	NaOAc (3)	--- ^b
C	ACN	---	--- ^b
D	ACN	NaOAc (3)	--- ^b
E ^a	Aceton	---	--- ^b

^a Reaktion bei 50 °C, 5 h. ^b Zielmolekül nicht erhalten.

Eine Überprüfung mittels DC zeigte eine Umsetzung des Eduktes (**64**). Allerdings konnte das arylierte Zielmolekül nicht erhalten werden. Stattdessen kam es während der Reaktion zu einer Addition durch MeOH (**72a**) bzw. dem Acetat-Ion (**72b**). Es wird vermutet, dass die Arylierung, im Gegensatz zur Addition, nicht favorisiert wurde, da die Alkenyl-Gruppe sehr elektronenarm ist. Die starke Tendenz zur Addition von Nucleophilen wurde bereits von *Cid et. al.* diskutiert.²²² Die Durchführung der Reaktion in Aceton ohne Zusatz einer Base (Eintrag E) führte zur vollständigen Reisolierung des Eduktes (**64**). Da eine Arylierung durch die MATSUDA-HECK Reaktion nicht möglich war, erfolgte der Einsatz des Sulfons in der HECK Reaktion. Untersucht wurden verschiedene Methoden,^{205,206,235} siehe Tabelle 31. Zunächst erfolgte der Einsatz von **64** in der MIZOROKI-HECK Reaktion (Eintrag 1-2). Die entsprechende Überprüfung der Reaktion via DC verriet eine vollständige Umsetzung des Eduktes unter Bildung eines komplexen Gemisches verschiedener Produkte. Es wird vermutet, dass die harschen Reaktionsbedingungen zu Zersetzungsprodukten führten. Die nachfolgende oxidative SUZUKI-MIYAURA Reaktion (Eintrag 3) führte ebenfalls zur Bildung eines komplexen Gemisches verschiedener Produkte.

Tabelle 31: Untersuchung von **64** mittels HECK Reaktionen.



^{a,b} Lösungsmittel: ^a DMF, ^b AcOH. ^c Komplexes Gemisch.

Abschließend erfolgte der Einsatz des Sulfons (**64**) in der FUJIWARA-MORITANI Reaktion, da diese bereits im Vorfeld als gute Methode zur Arylierung des Sulfons **8d** genutzt wurde¹⁰⁴, siehe Abbildung 72.

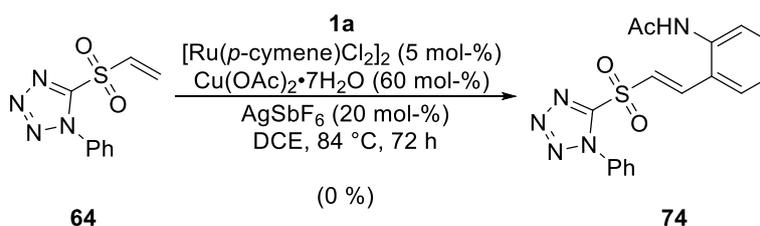


Abbildung 72: Untersuchungen zur DHR mit **64**.

Eine erfolgreiche Umsetzung von **64** konnte via DC beobachtet werden. Die nachfolgende Isolierung des Produktes (**74**) war aufgrund ähnlicher Polarität zum Acetanilid (**1a**) nicht möglich. Das NMR-Spektrum des isolierten Gemisches lässt eine erfolgreiche Synthese vermuten. Allerdings wurde ein Großteil des Acetanilides (**1a**) reisoliert, was auf eine geringfügige Umsetzung schließen lässt. Folglich ist es innerhalb dieser Reaktion zu Nebenreaktionen gekommen. In Analogie zu den vorherigen Untersuchungen wird vermutet, dass es zur Bildung von Zersetzungsprodukten kommt. Dies macht die Synthese aus einer atomökonomischen Betrachtung unpraktikabel. Die gute Elektrophilie der Alkenyl-Gruppe führte zur Überlegung das Sulfon in einer Hydroborierungsreaktion zu untersuchen, siehe Abbildung 73. Zunächst erfolgte eine Reaktion mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) (**A**). Diese war erfolglos und führte zu einer vollständigen Reisolierung des unverbrauchten Sulfons.

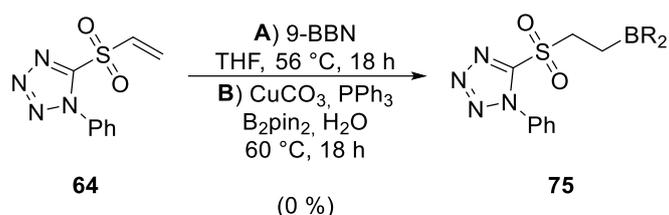


Abbildung 73: Untersuchungen zur Hydroborylierung von Verbindung **64**.

Časar und Stavber publizierten im Jahr 2013 eine Cu-katalysierte Borierungsmethode, die zur Borierung verschiedener MICHAEL-Akzeptoren diente.²³⁶ Unter anderem stellten sie die erfolgreiche Hydroborierung von Phenylvinylsulfon (**8d**) vor. Auch unter Verwendung dieser Methode (**B**) konnte das Zielmolekül (**75**) nicht erhalten werden. Im Anschluss erfolgte die Untersuchung von **65** in der MATSUDA-HECK Reaktion, siehe Abbildung 74.

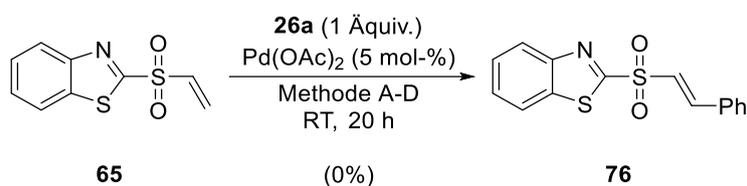


Abbildung 74: Untersuchungen von **65** in der MATSUDA-HECK Reaktion.

Für alle vier Standardmethoden konnte keine Umsetzung des Eduktes (**65**) beobachtet werden, sodass eine vollständige Reisolierung möglich war. Anschließend wurden, in Analogie zu **64**, die Anwendung von **65** in HECK Reaktionen untersucht, siehe Abbildung 75.

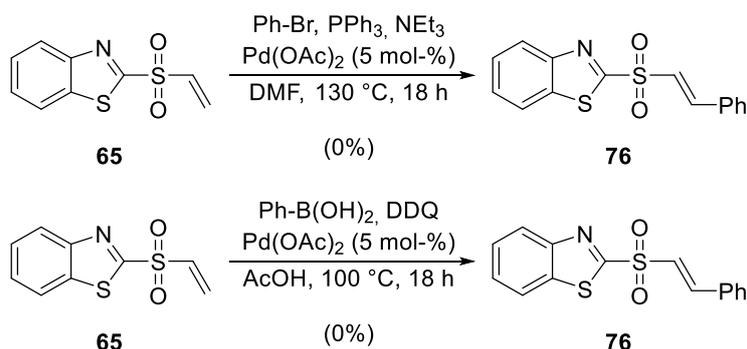


Abbildung 75: Untersuchung von **65** in HECK Reaktionen.

Diese Reaktionen führten zur Bildung zahlreicher Produkte, die nicht sauber isoliert werden konnten. Anhand der NMR-Spektren der Gemische konnten keine dem Zielmolekül ähnlichen Strukturelemente identifiziert werden. Daher wird vermutet, dass es zur Bildung von

Zersetzungsprodukten gekommen ist. Abschließend wurde ebenfalls die Anwendung in der Cu-katalysierten Borierungsreaktion untersucht, siehe Abbildung 76

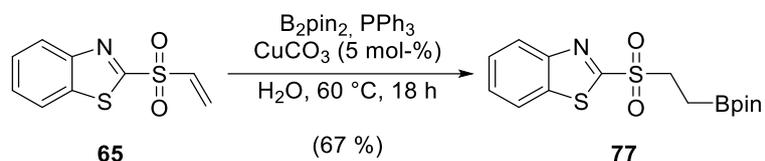


Abbildung 76: Untersuchungen zur Hydroborylierung von Verbindung **65**.

Innerhalb dieser Reaktion kam es zur vollständigen Umsetzung des Eduktes (**65**). Das Zielmolekül (**77**) konnte in einer guten Ausbeute von 67 % erhalten werden. Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel die Synthese von zwei heterozyklischen Sulfonen (**64**, **65**) gezeigt werden. Der Einsatz dieser Sulfone in der C-H-Aktivierung stellte eine Herausforderung dar, da diese bei milder Reaktionsführung keine Reaktivität zeigten und bei harschen Reaktionsbedingungen zur Zersetzung neigten. Ihre Tendenz als elektrophiler Reaktant eingesetzt zu werden, spiegelte sich in der Addition von MeOH und Acetat-Ionen innerhalb der Untersuchungen zur MATSUDA-HECK Reaktion wider.

6 Exkurs: Enantiomerenreine Vinylsulfonsäureester

Ein einzigartiges Molekül für die regio- und stereoselektive Synthese ist das Levoglucosenon (**78**). Ausgehend von einer cellulosehaltigen Substanz, kann **78** über eine säurekatalysierte Pyrolyse gewonnen werden. Formal handelt es sich bei **78** um einen Acetal-geschützten Zucker mit einem 6,8-Dioxabicyclo[3.2.1]-Grundgerüst. Die 1,6-Anhydro-Brücke blockiert das Acetal-Zentrum und sorgt für eine geschützte Sterik.^{237,238} Diese Merkmale machen **78** attraktiv für die Anwendung als Ausgangsmaterial für die Synthese neuer, sterisch definierter und enantiomerenreiner Moleküle.^{239–241} Ausgehend von Levoglucosenon konnten verschiedene Naturstoffe,^{242,243} biologisch aktive Substanzen^{244–247} und Polymere^{248,249} dargestellt werden. Des Weiteren kann anhand neuerer Arbeiten festgestellt werden, dass Derivate des Levoglucosenons als Lösungsmittel eingesetzt werden können. Damit ist es möglich toxische Lösungsmittel durch dieses erneuerbare Lösungsmittel zu ersetzen.^{250,251} In dieser Arbeit sollte ausgehend von **78** verschiedene Olefine dargestellt werden und anschließend in C-H-Aktivierungsreaktionen untersucht werden. Durch den Einsatz dieses Zuckers können sterisch definierte Olefine und Heterozyklen dargestellt werden und somit ein Zugang zur Synthese sterisch definierter Zielmoleküle geschaffen werden.

6.1 Levoglucosenyl-basierte Olefine

Zunächst erfolgte die Reduktion des Levoglucosenons (**78**) zum entsprechenden Alkohol **79a** unter Verwendung einer Methode von *Mangione* und *Spanevello*.²⁵² Diese Reaktion verlief in sehr guten Ausbeuten und das entstandene Levoglucosenol (**79a**) wurde danach mit Allylbromid umgesetzt, um den entsprechenden Allylether **80** zu synthetisieren, siehe Abbildung 77.

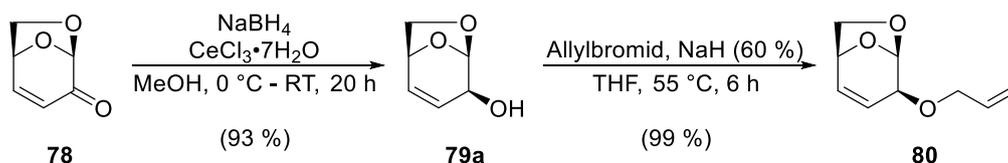
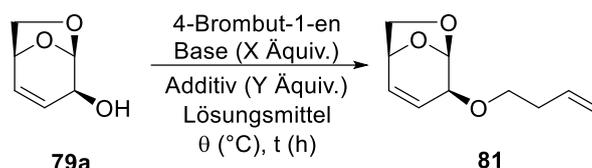


Abbildung 77: Darstellung des Allyl-levoglucosenylether (**80**) ausgehend von Levoglucosenon (**78**).

Für die Darstellung des Ethers **80** wurde die Synthese in Aceton unter Verwendung von K₂CO₃ als Base durchgeführt. Nach 20 h wurde keine Umsetzung des Eduktes beobachtet,

sodass die Zugabe von Natriumhydrid erfolgte. Durch die Verwendung einer stärkeren Base konnte das Produkt (**80**) in einer niedrigen Ausbeute von 12 % erhalten werden. Weitere Optimierungen dieser Reaktionen führten zum Einsatz von THF als Lösungsmittel und einer Reaktionszeit von 6 h bei 55 °C. Unter diesen Bedingungen konnte der entsprechende Ether (**80**) in einer exzellenten Ausbeute erhalten werden. Nachfolgend erfolgte der Einsatz von 4-Brom-but-1-en zur Synthese eines weiteren Ethers (**81**), siehe Tabelle 32.

Tabelle 32: Synthesen zur Darstellung des 3-Butenyl-levoglucosenylether (**81**).



Eintrag	Lösungsmittel	Base (Äquiv.)	Additiv (Äquiv.)	θ (°C)	t (h)	Ausbeute (%)
1	THF	NaH (2.0)	---	RT	20-48	--- ^a
2	THF	NaH (2.5)	---	55	8	--- ^a
3	THF	NaH (2.5)	KI (0.2)	55	8	--- ^a
4	THF	NaH (2.0)	TBAI (0.2)	RT	20	--- ^a
5	THF	NaH (4.0)	TBAI (0.2)	30	120	--- ^a
6	THF	NaH (6.0)	TBAI (0.2)	RT	96	--- ^a
7	DMF	NaH (2.5)	---	153	4	--- ^a
8	DCM	NEt ₃ (3.0)	---	RT	72	--- ^a

^a Produkt nicht erhalten.

Im Gegensatz zu den vorherigen Untersuchungen konnte das Zielmolekül nicht erhalten werden. Zunächst erfolgte der Einsatz der Reaktionsbedingungen, die zur erfolgreichen Synthese von **80** führten (Eintrag 1-2). Die Zugabe von KI, um *in situ* das entsprechende 4-Iodbut-1-en darzustellen, führte ebenfalls nicht zur Gewinnung des Zielmoleküls **81** (Eintrag 3). Infolgedessen wurde *N,N,N*-Tributylbutan-1-aminiumiodid (TBAI) als Additiv eingesetzt und sowohl die Reaktionsdauer, als auch die Menge der zugesetzten Base variiert (Eintrag 4-6). Dies führte ebenfalls nicht zur Bildung des Zielmoleküls. Obwohl Verbindung **81** nicht erhalten wurde, führte jede dieser Synthesen zu einer Umsetzung des Eduktes. Dies wurde anhand einer Umsatzüberprüfung mittels DC festgestellt. Die erhaltene Verbindung zeigte eine leicht höhere Polarität als das Edukt **79a**. Allerdings waren die erhaltenen NMR-Spektren der Verbindungen identisch mit denen des Levoglucosenols (**79a**). Es wird vermutet, dass die Veretherung zunächst erfolgreich verläuft. Allerdings scheint der entsprechende Ether **81** instabiler als **80** zu sein, sodass die wässrige Aufarbeitung des Reaktionsgemisches

zu einer nucleophilen Substitution führt. Unter Abspaltung des 3-Buten-1-ols würde der entsprechende Alkohol (**79a**) gebildet werden. Abschließend wurde die Synthese unter härteren Reaktionsbedingungen (Eintrag 5) und mit der wasserfreien Methode (Eintrag 6), die zur Veresterung der Sulfonylchloride verwendet wurde, durchgeführt. Beide Reaktionsbedingungen führten zum selben Ergebnis. Der Erhalt des Levoglucosenols (**79a**) nach Umsetzung mit 4-Brombuten führte zur Frage, ob die Stereoinformation der Alkoholgruppe invertiert werden kann. Um dies zu überprüfen wurde eine MITSUNOBU-Inversion anhand einer Publikation von *Spanevello et. al.*²⁵³ durchgeführt, siehe Abbildung 78.

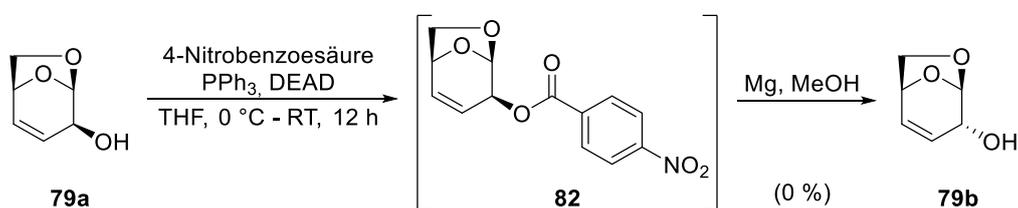


Abbildung 78: Untersuchungen zur Inversion des Stereozenters von **79a**.

Diese beschrieben die Umsetzung von **79a** mit 4-Nitrobenzoic acid zu **79b**. Der entsprechende Ester **77** wurde ohne weitere Aufarbeitung mit *in situ* dargestellten Magnesiummethanolat gespalten. Die Synthese führte zur Bildung eines komplexen Gemisches verschiedener Produkte. Aufgrund der Instabilität des Ethers **81** erfolgten Untersuchungen zur Darstellung eines Esters **83**, siehe Abbildung 79.

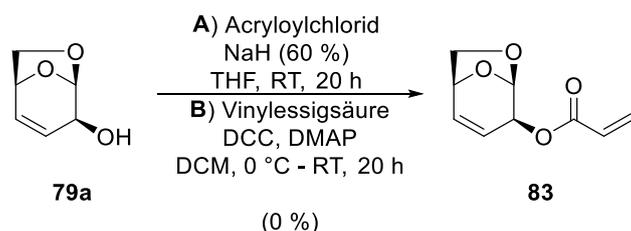


Abbildung 79: Untersuchungen zur Darstellung eines Acrylesters ausgehend von **79a**.

Zunächst erfolgte die Umsetzung des Levoglucosenols (**79a**) mit Acryloylchlorid unter basischer Reaktionsführung (**A**). Das Edukt **79a** konnte unter diesen Reaktionsbedingungen nicht umgesetzt werden, sodass eine Veresterungsmethode nach STEGLICH angewendet wurde (**B**). Hierbei kam es zur Bildung mehrerer Produkte, die aufgrund ähnlicher Polaritäten nicht getrennt werden konnten. Es stellte sich heraus, dass die Funktionalisierung von **79a** mit

erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Dementsprechend wäre eine Olefinsynthese ausgehend vom Levoglucosenon (**78**) sinnvoll, die durch eine Umsetzung mit einem Grignard-Reagenz erreicht werden könnte. Daher erfolgte die Synthese verschiedener Grignard-Reagenzien, siehe Abbildung 80.

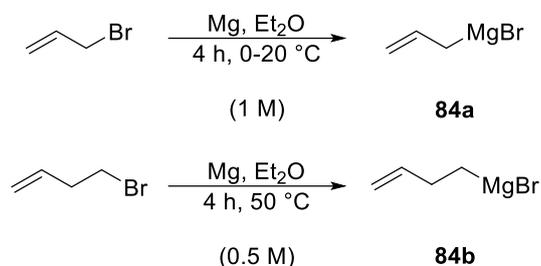


Abbildung 80: Darstellung verschiedener Grignard-Reagenzien.

Die entsprechenden Grignard-Reagenzien (**84#**) wurden in einer sehr guten Ausbeute erhalten, was anhand des nahezu vollständig verbrauchten Magnesiums und eines Testumsatzes ausgemacht werden konnte. Anschließend wurden diese mit **78** umgesetzt, siehe Abbildung 81.

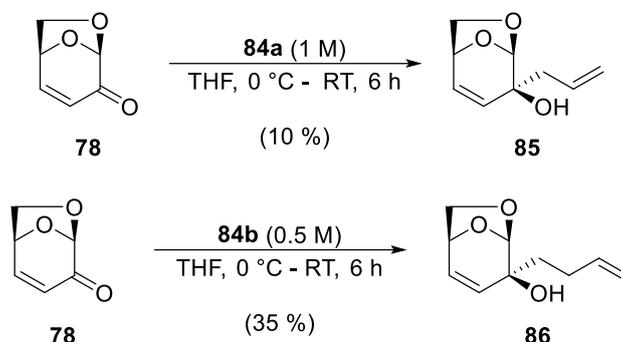


Abbildung 81: Grignard-Reaktion mit Levoglucosenon (**78**) zur Darstellung enantiomerenreiner Olefine.

Levoglucosenon (**78**) konnte erfolgreich mit den Grignard-Reagenzien (**84#**) umgesetzt werden. Die entsprechenden Alkohole (**85**, **86**) wurden in moderaten Ausbeuten erhalten. Die geringe Ausbeute ist vermutlich bedingt durch suboptimale Reaktionsbedingungen. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen war im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen, da zunächst der Umfang leicht zugänglicher Olefine ermittelt wurde. Abschließend erfolgte die Synthese mit den Sulfonylchloriden (**7**, **33**) zur Darstellung von Sulfonsäureestern (**87**, **88**), siehe Abbildung 82.

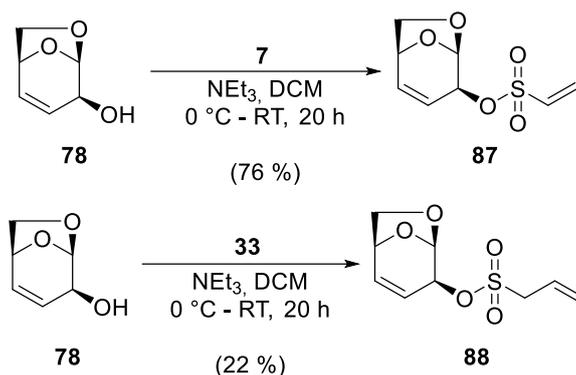


Abbildung 82: Synthese verschiedener Sulfonsäureester des Levoglucosenols.

Verwendet wurden die Reaktionsbedingungen aus Kapitel 3.2, die zu einer erfolgreichen Veresterung mit EtOH führten. Die Reaktionsdauer musste auf 20 h erweitert werden, da nach 60 min kein vollständiger Umsatz beobachtet werden konnte. Die entsprechenden Sulfonsäureester (**87**, **88**) konnten in einer moderaten bis guten Ausbeute erhalten werden. Gründe für die moderate Ausbeute von **88** könnte der Einsatz von nicht frisch destillierten **33** sein.

6.2 Anwendung der Olefine in der Metathese

Folgend sollten die dargestellten Olefine in der Metathese eingesetzt werden. Es wird vermutet, dass durch eine intramolekulare Metathese Dihydrofurane erhalten werden könnten. Dafür müsste es zu einer Domino-Reaktion bestehend aus ROM-RCM kommen. Zur Untersuchung dieser Hypothese erfolgten Untersuchungen zur intramolekularen Metathese mit **79a**, siehe Tabelle 33. Zunächst erfolgte der Einsatz von G II (Eintrag 1) bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C. Diese harschen Reaktionsbedingungen führten zur Bildung eines komplexen Gemisches verschiedener Produkte. Es wird vermutet, dass die Reaktionsbedingungen zu harsch waren, und daher erfolgte eine Wiederholung unter milderen Reaktionsbedingungen (Eintrag 2). Diese führten zur Bildung eines Produktes, das in einer moderaten Ausbeute erhalten wurde. Bei der synthetisierten Verbindung handelte es sich um das Homokupplungsprodukt **89**.

Tabelle 33: Untersuchungen des Allyl-levoglucosenylethers (**79a**) in der Metathese.

$\text{79a} \xrightarrow[\text{Lösungsmittel, } \theta \text{ (}^\circ\text{C), } t \text{ (h)}]{\text{Kat. (5 mol-\%)}} \left[\text{89} \right]_2 + \text{90}$

Eintrag	Katalysator	Lösungsmittel	θ ($^\circ\text{C}$)	t (h)	Ausbeute
1	G II	Toluol	90	3	--- ^a
2	G II	DCM	RT	16	21 ^b
3	G I	DCM	RT	28	--- ^c
4	G I	DCM	40	3	3 ^b
5	M 51	DCM	RT	16	5 ^b
6 ^d	C 793	Toluol	RT	20	23
7 ^e	C 793	DCM	RT	20	20

^a Gemisch verschiedener Produkte. ^b Homokupplung. ^c Edukt. ^d 3 mol-% Kat. ^e 2 mol-% Kat.

Daraufhin wurden G I und M 51 als Katalysatoren in der Metathese eingesetzt (Eintrag 3-5). G I ermöglichte keine Umsetzung des Eduktes **79a** bei Umgebungstemperatur, sodass eine Reaktionsführung bei 40 °C notwendig war. Für beide Katalysatoren wurde ebenfalls das Homokupplungsprodukt **89** erhalten. Des Weiteren kam es zur Bildung von Nebenprodukten, die nicht isoliert werden konnten. Abschließend wurde ein modifizierter G II Katalysator (C 793), siehe Kapitel 5, eingesetzt. Dieser trägt 2-Tolyl-Substituenten anstelle von Mesityl-Substituenten am NHC-Liganden. Dies ermöglicht einen verbesserten Zugang zu sterisch anspruchsvollen Molekülen und führte zur erfolgreichen Polymerisation von Levoglucosenon-Derivaten.^{248,249} Der Einsatz des C 793 Katalysators ermöglichte es, das entsprechende Dihydrofuran (**90**) in einer moderaten Ausbeute von 23 % zu erhalten (Eintrag 6). Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Allyllevoglucosenylethers (**79a**) wurde Toluol durch DCM ersetzt (Eintrag 7). Dies führte zu analogen Ergebnissen. Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel die Synthese verschiedener Olefine auf Levoglucosenon-Basis demonstriert werden. Die erhaltenen Ausbeuten lagen in einem moderaten bis exzellenten Bereich. Abschließend konnte der Allyllevoglucosenylether (**79a**) durch eine Dominoreaktion bestehend aus ROM-RCM zur Darstellung von sterisch definierten Dihydrofuran (**90**) verwendet werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von Vinylsulfonyl-Verbindungen in unterschiedlichen Übergangsmetallkatalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen. Dafür wurden verschiedene Vinylsulfonyl-Verbindungen, Sulfonsäureester, -amide und Sulfone dargestellt und in etablierten C-H-Aktivierungsreaktionen eingesetzt. Zu diesem Zweck wurden 13 ungesättigte Sulfonyl-Verbindungen synthetisiert, siehe Abbildung 83.

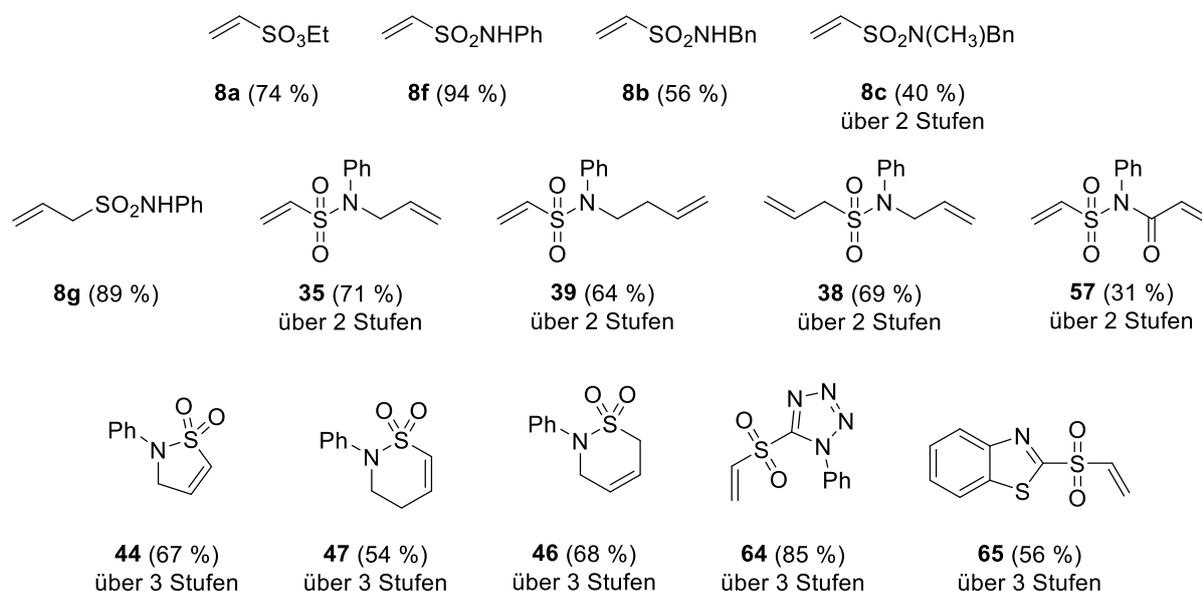


Abbildung 83: Synthetisierte olefinische Sulfonyl-Verbindungen.

Die entsprechenden Olefine konnten in einer moderaten bis exzellenten Ausbeute erhalten werden. Der Einsatz dieser erfolgte vorrangig in der FUJIWARA-MORITANI Reaktion, um eine neue Methode zur Synthese arylierter Vinylsulfonyl-Verbindungen, neben den bereits etablierten Methoden wie beispielsweise der MATSUDA-HECK Reaktion,⁴³ zu erschließen. Die Pd-katalysierte DHR wurde umfangreich für das System Acetanilid-Vinylsulfonsäureethylester optimiert und im Anschluss daran erfolgte eine systematische Untersuchung verschiedener Acetanilide.⁹⁷ Dies führte zu einer erfolgreichen Funktionalisierung von neun Acetaniliden (**1#**) mit dem Vinylsulfonylester (**8a**) und konnte für die Kupplung weiterer sieben Acetanilide mit dem Phenylvinylsulfon (**8d**) eingesetzt werden, siehe Abbildung 84. Die entsprechenden Acetanilide (**9#a, 9#d**) konnten in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden. Eine erfolgreiche Anwendung auf Sulfonsäureamide (**8b, 8c**) blieb aus.

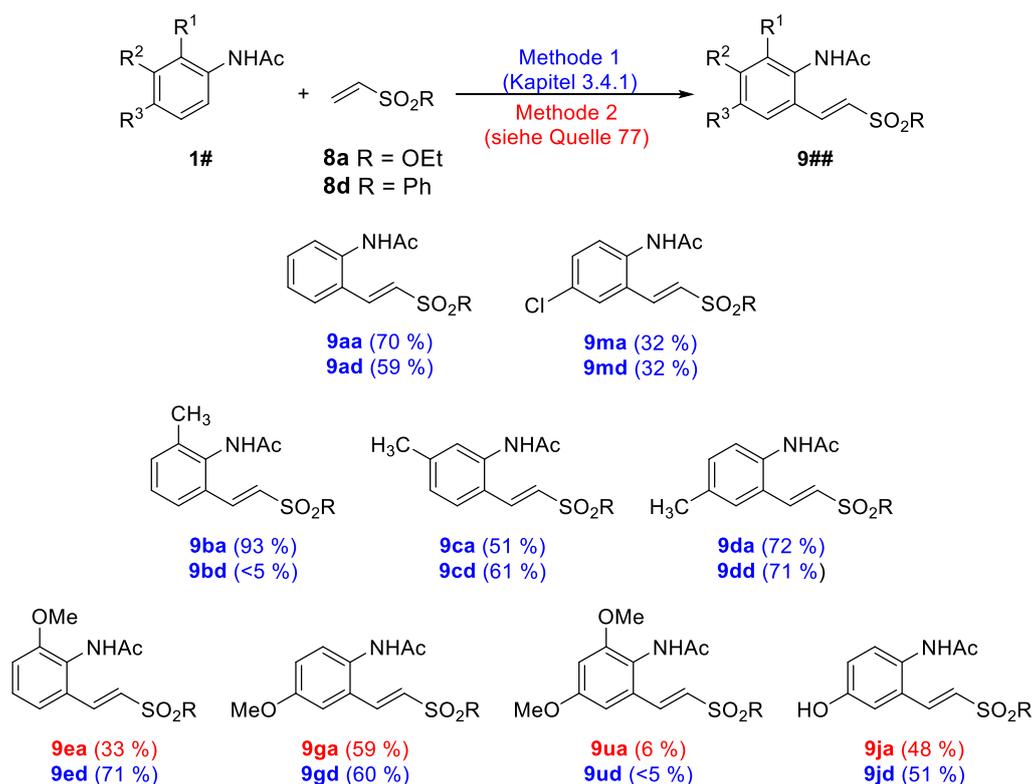


Abbildung 84: Produkte der Pd-katalysierten FUJIWARA-MORITANI Reaktion.

Daraufhin wurde eine Ru-katalysierte DHR untersucht. Diese stellte eine gute Alternative zur Pd-Katalyse dar und erweiterte das Spektrum zur Funktionalisierung von Acetaniliden (**1#**) mit Vinylsulfonyl-Verbindungen (**8#**). Des Weiteren konnten, im Gegensatz zur Pd-Katalyse, deaktivierte Acetanilide (**1h-p**) und Vinylsulfonyl-Verbindungen (**8c**) über die FUJIWARA-MORITANI Reaktion gekuppelt werden, siehe Abbildung 85.

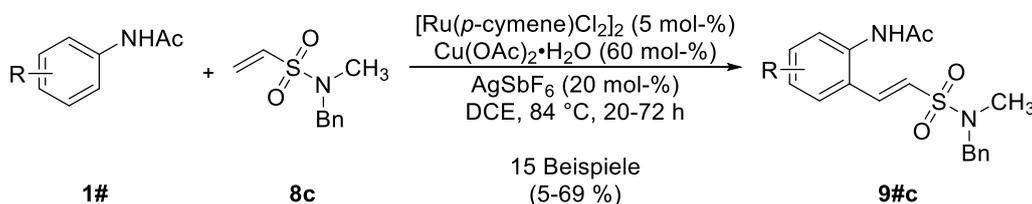


Abbildung 85: Vinylsulfonyl-Verbindung (**8c**) in der DHR mit Acetaniliden (**1#**).

Die Ru-katalysierte Methode führte zur Darstellung weiterer 22 sulfalkenylierter Acetanilide (**9#**) in moderaten bis guten Ausbeuten.¹⁰⁴ Die Kreuzkupplung von **8a** war aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen nicht möglich. Eine weiterführende Verwendung sulfalkenylierter Acetanilide (**9##**) konnte anhand verschiedener Methoden demonstriert

werden. Zunächst erfolgte die Überführung der Acetamid-Gruppe in eine Abgangsgruppe gefolgt von einer MATSUDA-HECK Reaktion (DDC-Sequenz) zur Darstellung dialkenylierter Aromaten (**22##**), siehe Abbildung 86.

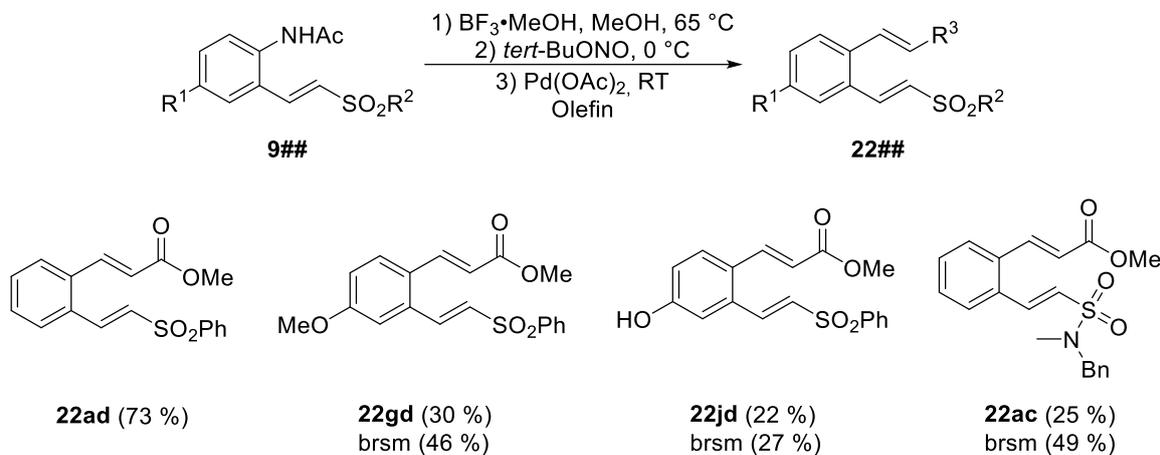


Abbildung 86: Anwendung der DDC-Sequenz zur Darstellung von 1,2-Dialkenylbenzolen.

Die entsprechenden Produkte konnten in einer moderaten bis guten Ausbeute erhalten werden. Die verwendeten Reaktionsbedingungen schienen suboptimal für sulalkenylierte Acetanilide zu sein, da es zur Reisolierung von Edukt kam. Eine weitere Anwendung ergab sich durch die elektronenarme Vinylsulfonyl-Gruppe. Diese konnte durch deprotoniertes Tosmic in ein Pyrrol **24##** überführt werden, was in moderaten bis guten Ausbeuten verlief. Eine anschließende Zykl kondensationsreaktion mit der Acetamid-Gruppe ermöglichte die Darstellung von Quinolinen **25##** in exzellenten Ausbeuten, siehe Abbildung 87.

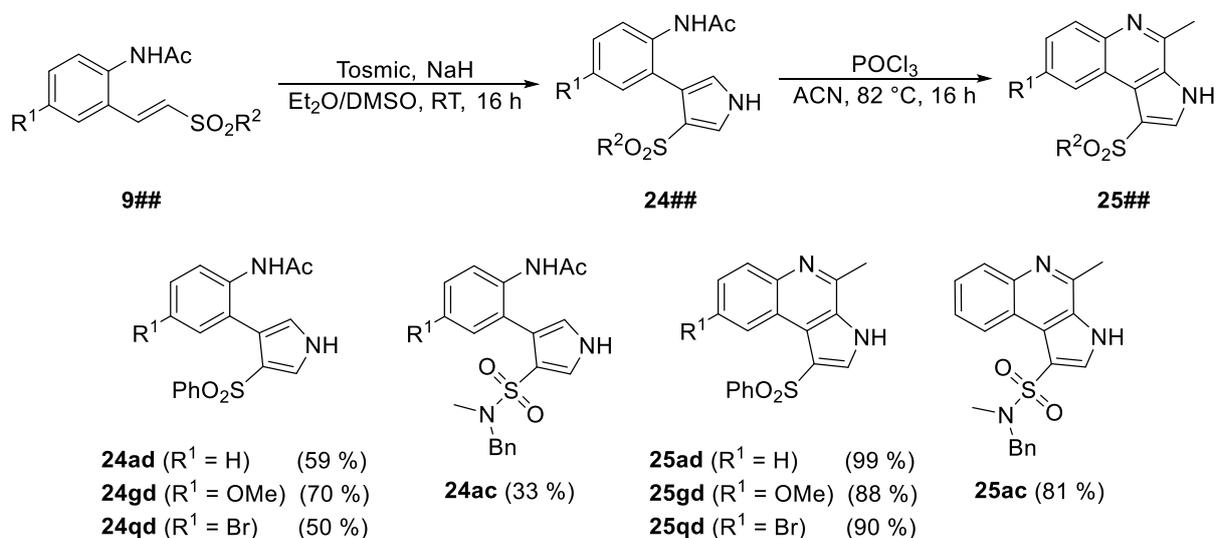


Abbildung 87: Anwendung der Vinylsulfonyl- und Acetamid-Gruppe in der Heterozyklensynthese.

Durch die Zykl kondensation konnte ein weiterer Nutzen aus der Acetamid-Gruppe gezogen werden. Die Quinoline (**25##**) können als Schwefelanaloga des Naturstoffes Marinoquin A betrachtet werden. Eine weitere C-H-Aktivierung zur Untersuchung von Sulfonyl-Verbindungen ist die MATSUDA-HECK Reaktion.⁴³ Lediglich Phenylvinylsulfon (**8d**) wurde in der MATSUDA-HECK Reaktion verwendet, da keine systematischen Untersuchungen dazu existieren, siehe Abbildung 88.

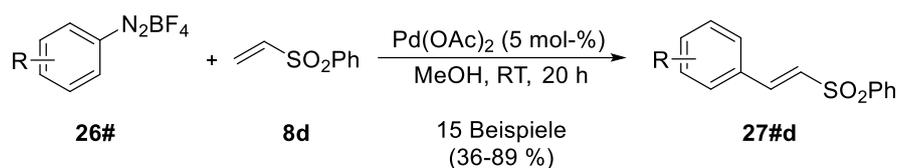


Abbildung 88: Anwendung von **8d** in der MATSUDA-HECK Reaktion.

Die entsprechenden Styrenylsulfone (**27#d**) wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Im Gegensatz zur DHR und HECK Reaktion konnten keine Funktionalisierung durch Kreuzmetathese erreicht werden. Dies führte zur Vermutung, dass die entsprechenden Sulfonyl-Verbindungen **8#** zu den Olefinen der Kategorie III gehören.¹⁸³ Nachfolgende Untersuchungen erfolgten mit den komplexeren Olefinen: Sulfonamide (**35**, **38**, **39**), Sultame (**44**, **46**, **47**) und Sulfone (**64**, **65**). Lediglich das synthetisierte Diolefin (**35**) konnte erfolgreich mittels MATSUDA-HECK Reaktion funktionalisiert werden, siehe Abbildung 89.

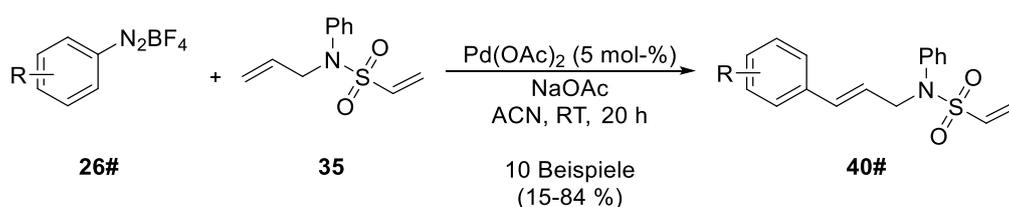


Abbildung 89: MATSUDA-HECK Reaktion mit Diolefin **35**.

Grund hierfür ist eine gute Unterscheidung der Alkenyl-Gruppen, da eine elektronenreiche und eine elektronenarme Doppelbindung vorhanden ist. Die unterschiedliche Kettenlänge der anderen Diolefine (**38**, **39**) führt vermutlich zu einer Angleichung der Elektronendichten, wodurch Gemische gebildet werden. Die entsprechenden Sultame und Sulfone zeigten keinerlei Reaktivität in der Pd-katalysierten C-H-Aktivierung. Ein analoges Ergebnis wurde bei der Anwendung von **35** in der DHR erhalten, siehe Abbildung 90.

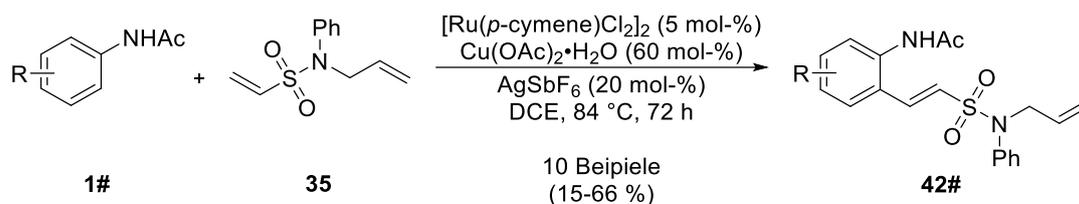


Abbildung 90: FUJIWARA-MORITANI Reaktion mit Diolefin **35**.

Es konnten zehn sulfalkenylierte Produkte **42#** in einer moderaten bis guten Ausbeute erhalten werden. Die Diolefine **38** und **39** wurden nicht untersucht. Des Weiteren erfolgte lediglich die Anwendung des Sultams **44** und des Sulfons **64** in der oxidativen HECK-Typ Reaktion. Eine erfolgreiche Funktionalisierung war für diese Sulfonyl-Verbindungen nicht möglich. Weitere Methoden zur Funktionalisierung der Sultame (**44**, **46**, **47**) und Sulfone (**64**, **65**), wie der MICHAEL-Addition, WITTIG-Reaktion, Oxidation, Zykloaddition oder Hydroborierung, führten zur Darstellung vereinzelter Produkte, siehe Abbildung 91.

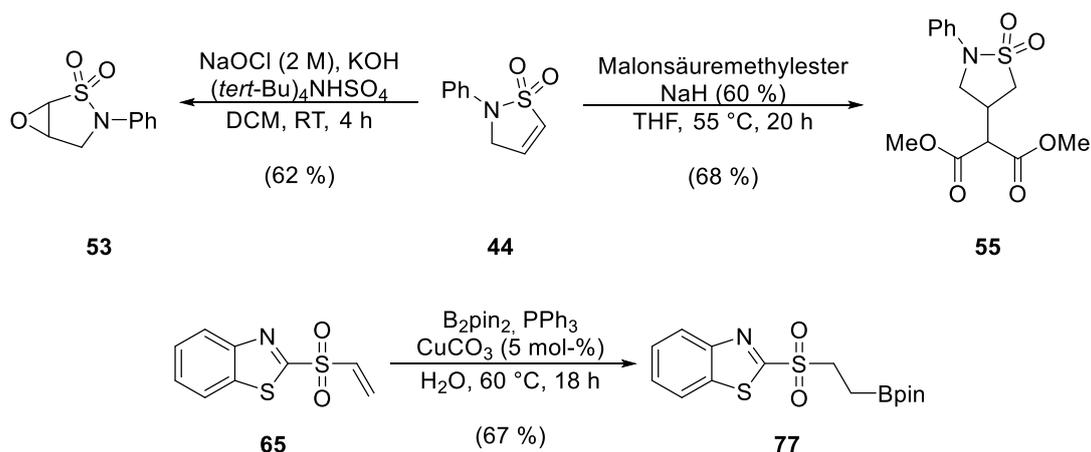


Abbildung 91: Erfolgreiche Funktionalisierung an **44** und dem Sulfon **65**.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass weitere Untersuchungen notwendig sind um eine erfolgreiche Anwendung für die synthetisierten Sultame und Sulfone zu erschließen. Die Nutzung der Sultame in der C-H-Aktivierung ist schwierig realisierbar, da die vorhandene Doppelbindung elektronenarm ist und diese formal doppelt substituiert vorliegt. Für die synthetisierten Sulfone werden vermutlich mildere Reaktionsbedingungen benötigt, um eine erfolgreiche Anwendung in der C-H-Aktivierung zu ermöglichen. Der Grund dafür ist eine gewisse Instabilität dieser Moleküle. Innerhalb der JULIA-KOCIENSKI Olefinierungsreaktion dienen die Aryl-Sulfonyl-Gruppen als Abgangsgruppe, um die entsprechenden Olefine zu

synthetisieren.^{223,225} Abschließend erfolgte die Synthese sterisch definierter Olefine ausgehend von Levoglucosenon, siehe Abbildung 92.

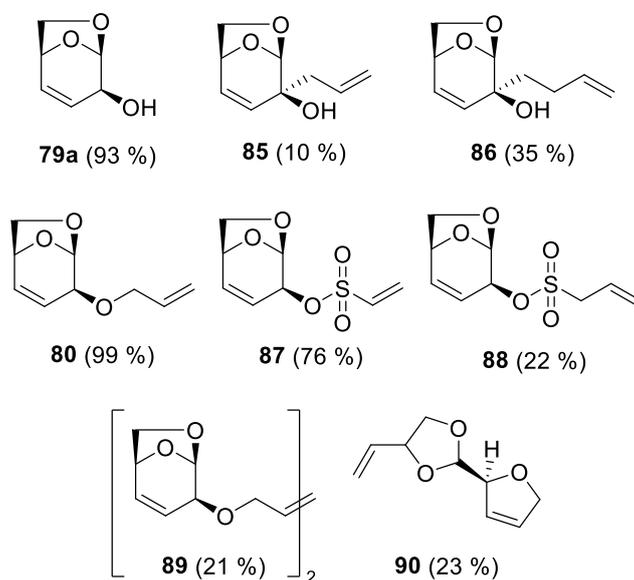


Abbildung 92: Olefine basierend auf Levoglucosenon (**78**).

Die entsprechenden Levoglucosenyl-basierten Olefine wurden in moderaten bis exzellenten Ausbeuten erhalten. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht, da der Fokus in der Erschließung dieser Olefine lag. Des Weiteren erfolgte die Untersuchung des Allyl-levoglucosenylethers **79a** in der Metathese, wobei eine Dominoreaktion bestehend aus ROM-RCM untersucht wurde. Diese ermöglichte den Zugang zu einem sterisch definierten Dihydrofuran **90**. Allgemein sollten anschließende Untersuchungen bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Synthese der entsprechenden Olefine beginnen. Des Weiteren wurde innerhalb dieser Arbeit die Rhodium-katalysierte C-H-Aktivierung nicht untersucht. Rhodium zeigt neben Pd und Ru eine sehr gute Aktivität in verschiedensten C-H-Aktivierungsreaktionen.²⁵⁴⁻²⁵⁶ Weitere Untersuchungen sollten eine Variation der CDG für die FUJIWARA-MORITANI Reaktion beinhalten, da das Potenzial anderer CDGs nicht bekannt ist. Der Einsatz von CDGs mit N-O, N-C, N-N oder O-C würde den Verzicht des Oxidationsmittels ermöglichen und somit die atomökonomische DHR zusätzlich, im Sinne der „Green Chemistry“, verbessern.²⁵⁶

8 Experimentalteil

8.1 Verwendete Reagenzien und Geräte

Apparaturen

Wasser- und luftempfindliche Reagenzien und Reaktionen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Verwendung der Standard-Schlenktechnik unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre verwendet.

Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von den folgenden Firmen erworben und, falls nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet: ABCR, ACROS, ALFA, AESAR, MERCK (ehemals SIGMA ALDRICH), TCI und VWR.

Lösungsmittel

Folgende Lösungsmittel wurden vor der Verwendung destilliert: DCM, MeOH, EtOH, PE, MTBE, EA. Für wasserempfindliche Reagenzien wurden MeOH, ACN, DCM und Toluol mithilfe der Reinigungs- und Trocknungsanlage MB-SPS 800 der Firma MBRAUN absolutiert. Alle weiteren Lösungsmittel wurden als absolute Lösungsmittel (Septenflaschen mit Molsieb) erworben bzw. ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Analytik

Nuclear Magnetic Resonanz-Spektren

¹H-NMR Spektren wurden mit dem ARX 300, Avance Neo 400, ARX 500 bzw. Avance Neo 500 der Firma BRUKER bei 300 – 500 MHz aufgenommen. Zum Lösen der Chemikalien wurden folgende deuterierte Lösungsmittel verwendet: Aceton (Aceton-*d*₆), Chloroform (CDCl₃), Dimethylsulfoxid (DMSO-*d*₆), Dichlormethan (DCM-*d*₂), Methanol (Methanol-*d*₄). Die chemischen Verschiebungen (δ in ppm) wurden relativ zum verwendeten Lösungsmittel Aceton-*d*₆ (2.05), CDCl₃ (7.26), DMSO-*d*₆ (2.50) und Methanol-*d*₄ (4.87) angegeben. Multiplizitäten werden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quin (Quintett), sex (Sextett) und m (Multipllett) abgekürzt. Die Angabe der Kopplungskonstante *J* erfolgt in Hertz (Hz).

¹³C-NMR Spektren wurden mit dem ARX 300, Avance Neo 400, ARX 500 bzw. Avance Neo 500 der Firma BRUKER bei 75 – 125 MHz aufgenommen. Zum Lösen der Chemikalien wurden folgende deuterierte Lösungsmittel verwendet: Aceton (Aceton-*d*₆), Chloroform (CDCl₃), Dimethylsulfoxid (DMSO-*d*₆), Dichlormethan (DCM-*d*₂), Methanol (Methanol-*d*₄). Die chemischen Verschiebungen (δ in ppm) wurden relativ zum verwendeten Lösungsmittel Aceton-*d*₆ (206.26), CDCl₃ (77.16), DMSO-*d*₆ (39.52) und Methanol-*d*₄ (49.00) angegeben. Multiplizitäten werden mit d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett) abgekürzt. Die Angabe der Kopplungskonstante *J* erfolgt in Hertz (Hz). Alle ¹³C-NMR Spektren sind ¹H entkoppelt aufgenommen worden.

Massenspektren

Die Aufnahme der hochaufgelösten Massenspektren erfolgte mit dem Q-TOF-Micro-Massenspektrometer der Firma MICROMASS MANCHESTER WATERS INC. Als Ionisierungsmethode wurde die Elektronensprayionisation (ESI) oder die Elektronenstoßionisation (EI) verwendet.

Infrarot-Spektren

Die Infrarotspektren wurden als ATR-FTIR Spektren aufgenommen mit einem PERKIN ELMER UATR Two. Die Wellenlängen sind in cm⁻¹ angegeben und die Signalintensitäten wurden als stark (s), mittel (m), schwach (w) und breit (b) charakterisiert.

8.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Darstellung der Acetanilide (1#)

Allgemeine Arbeitsanweisung **AAV-1**.²⁵⁷

Das entsprechende Anilin (5.0 mmol) wurde in Pyridin (12.5 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Essigsäureanhydrid (601 µL, 613 mg, 6.0 mmol) wurde langsam über eine Spritze hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und 20 h gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in H₂O (20 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit EA (3•10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck konzentriert. Das Rohprodukt wurde mit einer kalten Lösung aus PE/EA (2 : 1, 2 mL/mmol) gewaschen. Das Produkt wurde nach dem Filtrieren und Waschen als Feststoff erhalten.

Allgemeine Arbeitsanweisung **AAV-2a**.⁷³

Das entsprechende Anilin (5.0 mmol) wurde in DCM (15 mL) gelöst. Anschließend wurde Essigsäureanhydrid (601 µL, 613 mg, 6.0 mmol) langsam über eine Spritze hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Na₂CO₃ (aq.) neutralisiert. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck konzentriert. Die erhaltenen Acetanilide lagen in ausreichender Reinheit vor. Bei Bedarf wurde das Rohprodukt mit EA (15 mL) gelöst und mit dest. Wasser (5 mL) gewaschen, um vorhandene Verunreinigungen zu entfernen.

Allgemeine Arbeitsanweisung **AAV-2b**.⁷³

Das entsprechende Anilin (5.0 mmol) wurde in AcOH (5 mL) gelöst. Anschließend wurde Essigsäureanhydrid (601 µL, 613 mg, 6.0 mmol) langsam über eine Spritze hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit NaHCO₃ (aq.) neutralisiert und die wässrige Phase mit CHCl₃ (3•10 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck konzentriert. Die erhaltenen Acetanilide lagen in ausreichender Reinheit vor. Bei Bedarf wurde das Rohprodukt mit EA (15 mL) gelöst und mit dest. Wasser (5 mL) gewaschen, um vorhandene Verunreinigungen zu entfernen.

Palladium-katalysierte FUJIWARA-MORITANI Reaktion

Allgemeine Arbeitsanweisung **AAV-3**.⁷⁴

Das entsprechende Acetanilid (0.50 mmol), Pd(OAc)₂ (5.6 mg, 5 mol-%), Benzochinon (108 mg, 1.00 mmol), *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (48 mg, 0.25 mmol) und Vinylsulfonsäureethylester (136 mg, 1.00 mmol) oder Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) wurden in einer AcOH-Toluol-Lösung (2:1 (v/v), 3.0 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 120 h bei 40 °C gerührt und auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Danach erfolgte die Neutralisierung des Reaktionsgemisches mit NaHCO₃ (aq.) und die entstandenen Phasen wurden separiert. Die wässrige Phase wurde mit EA (3•10 mL) extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatografie an Kieselgel mit einem Elutionsmittel bestehend aus PE-EA steigender Polarität gereinigt.

Allgemeine Arbeitsanweisung **AAV-4**.⁹⁷

Das entsprechende Acetanilid (0.50 mmol), Pd(OAc)₂ (5.6 mg, 5 mol-%), Benzochinon (108 mg, 1.00 mmol) und Vinylsulfonsäureethylester (136 mg, 1.00 mmol) oder Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) wurden in einer DCM-TFA-Lösung (1:4 (v/v), 2.5 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 72 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Danach erfolgte die Neutralisierung des Reaktionsgemisches mit NaHCO₃ (aq.) und die entstandenen Phasen wurden separiert. Dann wurde die wässrige Phase mit EA (3•10 mL) extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatografie an Kieselgel mit einem Elutionsmittel bestehend aus PE-EA steigender Polarität gereinigt.

Ruthenium-katalysierte FUJIWARA-MORITANI Reaktion

Allgemeine Arbeitsanweisung **AAV-5**.^{104,111}

Das entsprechende Acetanilid (1.00 mmol), [RuCl₂(*p*-cymene)]₂ (30 mg, 5 mol%), AgSbF₆ (70 mg, 20 mol%) und Cu(OAc)₂•H₂O (120 mg, 60 mol%) wurden in DCE (8 mL) in einer N₂-Atmosphäre suspendiert. Nach fünf Minuten wurde Phenylvinylsulfon (336 mg, 2.00 mmol) oder *N*-benzyl-*N*-methyl vinylsulfonsäureamid (422 mg, 2.00 mmol) hinzugefügt und die N₂-Atmosphäre entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde 24-72 h bei 110 °C gerührt und anschließend auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Danach erfolgte die Zugabe einer NH₄Cl/NH₃-Lösung (1 : 1, (v/v), 40 mL) und die Phasen wurden separiert. Die wässrige Phase wurde mit EA (3•60 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und unter verminderten

Druck konzentriert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatografie auf Kieselgel mit einem Elutionsmittel bestehend aus PE-EA steigender Polarität gereinigt.

Deacetylierung-Diazotierung-Kupplung Sequenz (DDC)

Allgemeine Arbeitsanweisung AAV-6:⁷²

Das entsprechende Acetanilid (0.25 mmol) wurde in Methanol (3.0 mL) gelöst und $\text{BF}_3 \cdot \text{MeOH}$ (48 wt-%, 130 μL , 156 mg, 0.75 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wurde 4 h bei 70 °C gerührt und dann auf 0 °C abgekühlt. *Tert*-Butylnitrit (90 wt-%, 33 μL , 26 mg, 0.25 mmol) wurde zugegeben und 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (2.6 mg, 5 mol-%) zugegeben, für fünf Minuten gerührt, und Acrylsäuremethylester (46 μL , 43 mg, 0.50 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wurde 16 h bei 25 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch mittels Säulenchromatografie an Kieselgel mit einem Elutionsmittel aus PE-EA steigender Polarität gereinigt.

Synthese von Pyrrolen über Tosmic (24##)

Allgemeine Arbeitsanweisung AAV-7: Modifizierte Variante einer Vorschrift von *Padmavathi et. al.*¹³⁸

Natriumhydrid (42 mg, 1.10 mmol) wurde in Et_2O (5.0 mL) vorgelegt. Das entsprechende Acetanilid (0.50 mmol) und TOSMic (100 mg, 0.50 mmol) wurden in DMSO (5.0 mL) gelöst und mit einer Spritze langsam der Natriumhydrid-Suspension hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde über 20 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Danach wurde mit EA (100 mL) verdünnt und die organische Phase mit dest. Wasser (20 mL) und NaCl (aq.) (20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatografie an Kieselgel mit einem Elutionsmittel bestehend aus PE-EA steigender Polarität gereinigt.

Synthese von Quinolinen über Zyklorkondensation (25##)

Allgemeine Arbeitsanweisung AAV-8:¹⁴⁰

Das entsprechende Pyrrol (0.20 mmol) wurde in trockenem, entgastem Acetonitril (5 mL) vorgelegt und Phosphoroxchlorid (183 μL , 307 mg, 2.00 mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 90 °C gerührt und anschließend auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Dest. Wasser (8 mL) wurde zugegeben und mit NaOH (aq., 10 %) versetzt bis ein pH-Wert von 8 erreicht wurde. Die wässrige Phase wurde mit EA (3•20 mL) extrahiert, mit

MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatografie an Kieselgel mit einem Elutionsmittel bestehend aus PE-EA steigender Polarität gereinigt.

MATSUDA-HECK Reaktion

Allgemeine Arbeitsanweisung AAV-9:⁸⁸

Das entsprechende Phenyl diazoniumtetrafluorborat (0.50 mmol), Pd(OAc)₂ (5.6 mg, 5 mol-%) wurden in Methanol (5 - 10 mL) vorgelegt und bei Umgebungstemperatur gerührt. Nach 5 min erfolgte die Zugabe des entsprechenden Olefins (0.50-1.00 mmol) und das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur für 16 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch mittels Säulenchromatografie an Kieselgel mit einem Elutionsmittel aus PE-EA steigender Polarität gereinigt.

Allgemeine Arbeitsanweisung AAV-10:⁸⁸

Das entsprechende Phenyl diazoniumtetrafluorborat (0.50 mmol), Pd(OAc)₂ (5.6 mg, 5 mol-%), Natriumacetat (62 mg, 1.50 mmol) wurden in Acetonitril (5-10 mL) vorgelegt und bei Umgebungstemperatur gerührt. Nach fünf Minuten erfolgte die Zugabe des entsprechenden Olefins (0.50-1.00 mmol) und das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur für 16 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch mittels Säulenchromatografie an Kieselgel mit einem Elutionsmittel aus PE-EA steigender Polarität gereinigt.

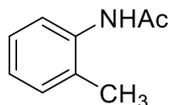
Ringschlussmetathese

Allgemeine Arbeitsanweisung AAV-11: Das entsprechende Olefin (0.50 mmol) wurde in trockenem, entgastem Toluol (5.0 mL) vorgelegt. Der entsprechende Metathesekatalysator (5 mol-%) wurde in trockenem, entgastem Toluol (5.0 mL) vorgelegt und langsam zur Reaktionslösung getropft. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bei 80 °C gerührt und dann auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Die abgekühlte Lösung wurde über Celite filtriert und unter vermindertem Druck konzentriert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatografie an Kieselgel mit einem Elutionsmittel bestehend aus PE-EA steigender Polarität gereinigt.

8.3 Synthetisierte Verbindungen

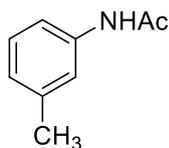
8.3.1 Darstellung von Acetaniliden (1#)

2'-Methylacetanilid (1b)



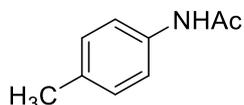
Entsprechend **AAV-1** wurde 2-Toluidin (536 mg, 0.54 mL, 5.00 mmol) in **1b** (525 mg, 3.50 mmol, 70 %) überführt. farbloser Feststoff. mp 110 – 111 °C. ^1H NMR (300 MHz, Aceton- d_6) δ 8.50 (s, 1H), 7.65 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.15 (m, 2H), 7.03 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.10 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, Aceton- d_6) δ 138.0, 131.2, 126.9, 125.6, 125.0, 23.9, 18.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3289 (s), 2920 (w), 1645 (s), 1529 (s), 1459 (s), 1369 (s), 1272 (s), 755 (m), 699 (m). HRMS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 150.0919, gefunden 150.0930.

3'-Methylacetanilid (1c)



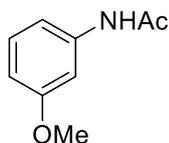
Entsprechend **AAV-1** wurde 3-Toluidin (536 mg, 0.54 mL, 5.00 mmol) in **1c** (364 mg, 2.40 mmol, 49 %) überführt. farbloser Feststoff. mp 64 – 65 °C. ^1H NMR (300 MHz, Aceton- d_6) δ 9.05 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.43 (dm, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.14 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.85 (dm, $J = 7.6$ Hz, 1H), 2.27 (s, 1H), 2.06 (s, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, Aceton- d_6) δ 168.9, 140.6, 139.1, 129.4, 124.8, 120.6, 117.2, 24.4, 21.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3300 (bm), 2923 (w), 1664 (s), 1614 (s), 1552 (s), 1489 (s), 1370 (s), 1264 (m), 782 (s), 692 (s). HRMS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 150.0919, gefunden 150.0928.

4'-Methylacetanilid (1d)



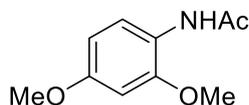
Entsprechend **AAV-1** wurde 4-Toluidin (536 mg, 0.54 mL, 5.00 mmol) in **1d** (551 mg, 3.70 mmol, 74 %) überführt. farbloser Feststoff. mp 148 – 149 °C. ^1H NMR (300 MHz, Aceton- d_6) δ 8.98 (s, 1H), 7.45 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 2.20 (s, 3H), 1.99 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, Aceton- d_6) δ 168.7, 138.2, 133.3, 130.0, 120.1, 24.3, 20.9. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3291 (m), 2921 (w), 1663 (s), 1604 (s), 1551 (s), 1511 (s), 1322 (s), 1265 (m), 821 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 150.0919, gefunden 150.0918.

3'-Methoxyacetanilid (1f)



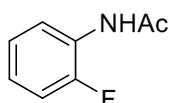
Entsprechend **AAV-1** wurde 3-Anisidin (615 mg, 5.00 mmol) in **1f** (549 mg, 3.30 mmol, 66 %) überführt. hellrosa Feststoff. mp 82 – 84 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.65 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.19 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.65 (dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 2.16 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 168.9, 160.3, 139.2, 129.8, 112.3, 110.2, 106.0, 55.4, 24.6. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3303 (bw), 1641 (s), 1593 (m), 1523 (m), 1486 (w), 1374 (m), 1249 (w), 761 (m), 697 (w). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ [M^+] 165.0790, gefunden 165.0787.

2,4-Dimethoxy-N-acetanilid (1u)



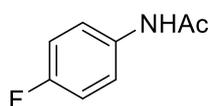
Entsprechend **AAV-1** wurde 2,4-Methoxyanilin (3.00 g, 19.6 mmol) in **1u** (3.47 g, 17.8 mmol, 91 %) überführt. schwarzer Feststoff. mp 115 – 118 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.21 – 8.15 (m, 1H), 7.54 (s, 1H), 6.51 – 6.35 (m, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 2.16 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 168.0, 156.5, 149.3, 121.4, 121.0, 104.0, 98.7, 55.8, 55.6, 24.8. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3300 (bw), 2941 (w), 2838 (w), 1664 (m), 1615 (m), 1529 (s), 1282 (m), 1208 (s), 1033 (m). HRMS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_3$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 196.0974, gefunden 196.0964.

2'-Fluoracetanilid (1r)



Entsprechend **AAV-1** wurde 2-Fluoranilin (555 mg, 5.00 mmol) in **1r** (542 mg, 3.54 mmol, 71 %) überführt. farbloser Feststoff. mp 78 – 79 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.27 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.17 – 6.98 (m, 3H), 2.21 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 168.7, 152.7 (d, $J = 243.2$ Hz), 126.4 (d, $J = 10.3$ Hz), 124.9 – 124.0 (m), 122.3, 114.9 (d, $J = 19.3$ Hz), 24.5. Im beschriebenen Multipllett sind zwei C-Atome enthalten. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3246 (bw), 3068 (w), 1660 (s), 1544 (s), 1445 (s), 1248 (m), 751 (s). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{NOF}$ [M^+] 153.0590, gefunden 153.0592.

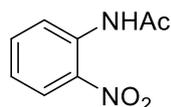
4'-Fluoracetanilid (1t)



Entsprechend **AAV-2a** wurde 4-Fluoranilin (555 mg, 5.00 mmol) in **1t** (587 mg, 3.83 mmol, 77 %) überführt. farbloser Feststoff. mp 155 – 157 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.27 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.47 (s,

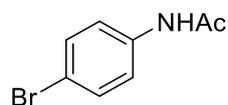
1H), 7.17 – 6.98 (m, 3H), 2.21 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 168.7, 152.7 (d, $J = 243.4$ Hz), 126.4 (d, $J = 10.4$ Hz), 124.5 (d, $J = 3.6$ Hz), 124.4, 122.3, 114.9 (d, $J = 19.4$ Hz), 99.7, 24.5. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3246 (bw), 3068 (w), 1660 (s), 1544 (s), 1445 (s), 1248 (m), 751 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{NOF}$ $[\text{M}]^+$ 153.0590, gefunden 153.0592.

2'-Nitroacetanilid (1n)



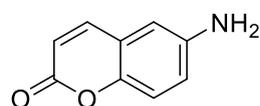
Entsprechend **AAV-1** wurde 2-Nitroanilin (691 mg, 5.00 mmol) in **1n** (450 mg, 2.50 mmol, 50 %) überführt. gelber Feststoff. mp 91 – 93 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.30 (s, 1H), 8.74 (dd, $J = 8.5, 1.3$ Hz, 1H), 8.18 (dd, $J = 8.5, 1.6$ Hz, 1H), 7.62 (ddd, $J = 8.8, 7.3, 1.6$ Hz, 1H), 7.16 (ddd, $J = 8.5, 7.1, 1.3$ Hz, 1H), 2.28 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 169.1, 136.5, 136.0, 135.0, 125.8, 123.3, 122.3, 25.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3370 (s), 3090 (w), 1698 (s), 1583 (s), 1499 (m), 1341 (s), 1273 (m), 1040 (m), 858 (m), 749 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M}^+]$ 180.0529, gefunden 180.0530.

4'-Bromoacetanilid (1q)



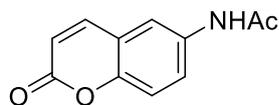
Entsprechend **AAV-2a** wurde 4-Bromanilin (1.72 g, 10.0 mmol) in **1q** (1.03 g, 4.8 mmol, 48 %) überführt. farbloser Feststoff. mp 168 – 170 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.46 – 7.36 (m, 4H), 7.34 (s, 1H), 2.16 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 168.5, 137.1, 132.1, 121.5, 117.0, 24.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3291 (s), 2923 (m), 1667 (s), 1528 (s), 1484 (m), 1254 (m), 737 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{NOBr}$ $[\text{M}^+]$ 212.9784, gefunden 212.9774.

6-Aminocumarin (4)



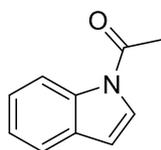
6-Nitrocumarin (**3**) (1.92 g, 10 mmol) wurde in Ethanol (20 mL) gelöst. Anschließend wurde SnCl_2 (9.5 g, 50 mmol) hinzugefügt und die Suspension 1 h bei 70 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt dann auf Eiswasser (20 mL) gegossen und mit NaHCO_3 (aq.) versetzt bis pH 8 erreicht wurde. Die wässrige Phase wurde mit EA (3•20 mL) extrahiert. Anschließend wurde die organische Phase mit dest. Wasser (20 mL) und NaCl (aq.) (20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter verminderten Druck konzentriert. Erhalten wurde **4** (1.31 g, 8.1 mmol, 76 %). Die Verbindung wurde ohne weitere Aufarbeitung für nachfolgende Synthesen verwendet. mp 170 °C (Lit. 175 °C).⁷⁸

N-(2-Oxo-2H-chromen-6-yl)-acetamid (**1v**)



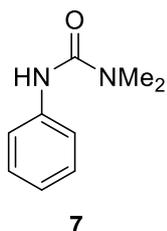
Entsprechend **AAV-2b** wurde 6-Aminocumarin (**4**) (322 mg, 2.00 mmol) in **1v** (309 mg, 1.52 mmol, 76 %) überführt. beiger Feststoff. mp 218 – 220 °C. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.60 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.11 (dd, *J* = 8.9, 2.5 Hz, 1H), 6.80 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 5.93 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 1.55 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ 158.8, 150.4, 139.6, 134.6, 126.1, 113.5, 109.0, 108.3, 106.9, 106.8, 14.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3304 (bw), 2919 (s), 2851 (m), 1716 (s), 1578 (m), 1443 (m), 1376 (m), 1258 (m), 726 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₁H₁₀NO₃ [M+H]⁺ 204.0661, gefunden 204.0676.

1-(1H-Indol-1-yl)-ethan-1-on (**1w**)



Indol (**5**) (234 mg, 2.00 mmol), DMAP (49 mg, 0.40 mmol) und NEt₃ (0.42 mL, 3.00 mmol) wurden in DCE (0.8 mL) vorgelegt. Anschließend wurde Ac₂O (0.38 mL, 3.00 mmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 20 h bei 80 °C gerührt. Danach wurde die Lösung auf Umgebungstemperatur abgekühlt, mit dest. Wasser (5 mL) verdünnt und die wässrige Phase mit EA (3•5 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und unter verminderten Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemisch 10 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **1w** (285 mg, 1.70 mmol, 89 %). gelbe Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.44 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.60 – 7.54 (m, 1H), 7.42 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.36 (ddd, *J* = 8.4, 7.2, 1.4 Hz, 1H), 7.32 – 7.24 (m, 1H), 6.65 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 2.64 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168.8, 135.7, 130.6, 125.4, 125.3, 123.8, 121.0, 116.7, 109.3, 24.1. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 2919 (s), 2851 (m), 1708 (s), 1452 (m), 1327 (s), 1209 (m), 934 (w), 750 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₀H₁₀NO [M+H]⁺ 160.0762, gefunden 160.0773.

Fenuron (**2**)⁹¹



Anilin (**11**) (931 mg, 0.91 mL, 10.0 mmol), NEt₃ (2.02 g, 2.77 mL, 20 mmol) wurden in DCM (10 mL) vorgelegt und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Dimethylcarbamoylchlorid (2.15 g, 1.84 mL, 20 mmol) wurde langsam hinzugegeben, auf Umgebungstemperatur erwärmt und 48 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser (10 mL) gegeben und mit Essigsäureethylester (EA) (40 mL) extrahiert. Abschließend wurde die organische Phase mit HCl (aq., 1 M, 10 mL), NaCl (aq., 10 mL) gewaschen, über MgSO₄

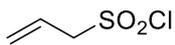
getrocknet und unter verminderten Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemisch 1 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **2** (897 mg, 5.5 mmol, 55 %). hellgelber Feststoff. mp 131 – 134 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.38 (dd, $J = 8.6, 1.1$ Hz, 3H), 7.29 – 7.22 (m, 2H), 7.01 (tt, $J = 7.3, 1.2$ Hz, 1H), 6.56 (s, 1H), 2.98 (s, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 156.0, 139.5, 128.8, 123.0, 120.2, 36.5. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3303 (bw), 1641 (s), 1593 (m), 1523 (m), 1486 (w), 1374 (m), 1249 (w), 761 (m), 697 (w). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ [M^+] 164.0950, gefunden 164.0951.

8.3.2 Darstellung einfacher ungesättigter Sulfonyl-Verbindungen (8#)

2-Chlorethan-1-sulfonylchlorid (7)

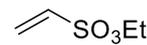
Vor der Synthese erfolgte die Destillation von Thionylchlorid. Natriumisethionat (60.0 g, 405 mmol) wurde in Thionylchlorid (200 mL, 1.2 mol) suspendiert. Der Suspension wurde DMF (1 mL) hinzugefügt und über 20 h bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Umgebungstemperatur wurde das überschüssige Thionylchlorid unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand in Eis (50 g) gegeben. DCM (100 mL) und Wasser (50 mL) wurden hinzugefügt. Nach Separation der Phasen wurde die wässrige Phase mit DCM (3•100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Das Rohprodukt wurde durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum gereinigt (12 mbar, 84 - 92 °C). Erhalten wurde **7** (56.4 g, 346 mmol, 85 %). stark säuerlich riechende, hellgelbe Flüssigkeit. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 4.10 - 4.04 (2H), 4.02 - 3.96 (2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 65.7, 35.5. IR und Masse wurden aufgrund des übelriechenden Geruchs nicht vermessen.

2-Propen-1-sulfonylchlorid (33)

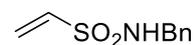
In Anlehnung an die Durchführung von *Studer et al.*²⁵⁸ Natriumallylsulfonat  (**32**) (29.8 g, 207 mmol) wurde in POCl_3 (100 mL, 821 mmol) suspendiert. DMF (1 mL) wurde hinzugefügt und die Suspension für 20 h bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Umgebungstemperatur wurde das überschüssige POCl_3 unter Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Eis (50 g) gegossen und mit DCM (3•100 mL) extrahiert, mit MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch eine fraktionierte Vakuumdestillation (76 °C, 15 mbar). Erhalten wurde **33** (22.6 g, 161 mmol, 78 %). farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz,

CDCl₃) δ 5.96 (ddtd, $J = 17.3, 10.2, 7.3, 1.0$ Hz, 1H), 5.72 – 5.56 (m, 2H), 4.32 (dt, $J = 7.3, 1.0$ Hz, 2H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 127.9, 123.1, 68.7. IR und Masse wurden aufgrund des übelriechenden Geruchs nicht vermessen.

Vinylsulfonsäureethylester (**8a**)⁴³

 2-Chlorethan-1-sulfonylchlorid (**7**) (5.0 g, 31 mmol) wurde in DCM (60 mL) gelöst und mit einer NaCl-Eis-Kältemischung (1 : 3) auf -15 °C gekühlt. Eine Lösung aus EtOH (3.6 mL, 61 mmol) in DCM (20 mL) wurde langsam hinzugegeben. Anschließend erfolgte bei -15 °C langsam die Zugabe einer Lösung aus NEt₃ (12.8 mL, 92 mmol) in DCM (20 mL). Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf Umgebungstemperatur erwärmt und für weitere 60 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit DCM (60 mL) verdünnt und mit NaHCO₃ (aq.) (2•50 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden entfernt und der Rückstand in Et₂O (100 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit HCl (aq.) (1 M, 2•50 mL) und mit NaCl (aq.) (50 mL) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 10 : 1 bis 6 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **8a** (3.1 g, 23 mmol, 74 %). farblose Flüssigkeit. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 6.50 (dd, $J = 16.5, 9.8$ Hz, 1H), 6.33 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H), 6.09 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H), 4.14 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.33 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 132.6, 130.0, 67.2, 14.8. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3068 (w), 2989 (w), 1351 (s), 1168 (s), 999 (s), 910 (s), 782 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für C₄H₈O₃NaS⁺ [M+Na]⁺ 159.0092, gefunden 159.0095.

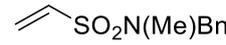
N-Benzylethensulfonamid (**8b**)⁴³

 Benzylamin (4.0 mL, 37 mmol), NEt₃ (7.5 mL, 54 mmol) wurden in DCM (55 mL) vorgelegt. Mit einem Eisbad wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt. Es erfolgte die Zugabe einer 2-Chlorethan-1-sulfonylchlorid-DCM-Lösung (**7**) (5.0 g, 31 mmol, 15 mL). Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Umgebungstemperatur erwärmt und 20 h gerührt. Mit HCl (aq., 10 %) wurde hydrolysiert und die wässrige Phase mit DCM (3•35 mL) extrahiert. Anschließend wurde die vereinigte organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 10 : 1 bis 4 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **8b** (3.4 g, 17 mmol, 56 %). hellbraune Flüssigkeit. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.42 – 7.11 (5H), 6.42 (dd, $J = 16.5, 9.9$ Hz, 1H), 6.15 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H), 5.83 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 5.24 (s, 1H), 4.07 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz,

CDCl₃) δ 136.7, 135.9, 128.6, 127.9, 127.8, 126.5, 46.8. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3285 (bm), 3062 (w), 3032 (w), 1322 (s), 1142 (s), 697 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für C₉H₁₂NO₂S⁺ [M+H]⁺ 198.0589, gefunden 198.0584.

***N*-Benzyl-*N*-methylethensulfonamid (**8c**)⁴³**

Variante A

 *N*-Benzylethensulfonamid (**8b**) (3.4 g, 17 mmol), K₂CO₃ (4.7 g, 34 mmol) und MeI (3.3 mL, 51 mmol) wurden in DMF (80 mL) suspendiert und 20 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand in einem EA-Wasser-Gemisch (90 mL, 1 : 1) aufgenommen. Nach Separation der Phasen wurde die wässrige Phase mit EA (3•45 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurden mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 10 : 1 bis 6 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **8c** (2.6 g, 12 mmol, 71 %). hellbraune Flüssigkeit.

Variante B

2-Chlorethan-1-sulfonylchlorid (**7**) (5.0 g, 31 mmol) wurde in DCM (75 mL) vorgelegt und mit einem NaCl-Eis-Gemisch (1:3) auf -20 °C gekühlt. NEt₃ (12.8 mL, 92 mmol) und *N*-Methyl-*N*-Benzylamin (5.0 mL, 37 mmol) wurden in DCM (25 mL) gelöst und langsam hinzu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von dest. Wasser (30 mL) und es wurde mit HCl (aq., 1 M) hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde mit DCM (3•30 mL) extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 10 : 1 bis 6 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **8c** (1.79 g, 8.5 mmol, 28 %). hellbraune Flüssigkeit. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.42 – 7.27 (5H), 6.45 (dd, J = 16.6, 9.8 Hz, 1H), 6.26 (d, J = 16.6 Hz, 1H), 6.00 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 4.25 (s, 2H), 2.69 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 135.8, 133.5, 128.8, 128.5, 128.1, 127.7, 53.9, 34.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3285 (bm), 3062 (w), 3032 (w), 1442 (s), 1058 (m), 968 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für C₁₀H₁₃NO₂S [M⁺] 211.0667, gefunden 211.0659.

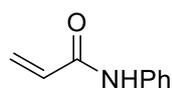
***N*-Phenyl-ethensulfonamid (8f)**

Anilin (**11**) (0.93 g, 0.91 mL, 10 mmol) und NEt₃ (3.0 g, 4.2 mL, 30 mmol) wurden in trockenem, entgastem DCM (15 mL) vorgelegt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt. 2-Chlorethan-1-sulfonylchlorid (**7a**) (3.26 g, 2.10 mL, 20 mmol) wurde in trockenem, entgastem DCM (15 mL) gelöst und langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und 20 h gerührt. Mit HCl (aq., 4 M) wurde die Lösung neutralisiert, mit dest. Wasser (10 mL) verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit DCM (3•10 mL) extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 10 : 1 bis 4 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **8f** (1.72 g, 9.4 mmol, 94 %). farbloser Feststoff. mp 120 – 122 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.36 – 7.28 (m, 2H), 7.22 – 7.14 (m, 3H), 6.71 (s, 1H), 6.57 (dd, *J* = 16.6, 9.9 Hz, 1H), 6.29 (d, *J* = 16.6 Hz, 1H), 5.96 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 136.3, 135.2, 129.6, 128.6, 125.5, 121.1. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3264 (bm), 3058 (w), 1599 (m), 1496 (m), 1339 (m), 1148 (s), 923 (m), 754 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₈H₁₀NO₂S [M+H]⁺ 184.0432, gefunden 184.0422.

***N*-Phenylprop-2-en-1-sulfonamid (34)**

Anilin (**11**) (2.33 g, 2.3 mL, 25 mmol) und Pyridin (2.37 g, 2.4 mL, 30 mmol) wurden in trockenem, entgastem DCM (50 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. 2-Propen-1-sulfonylchlorid (**33**) (3.5 g, 28 mmol) wurde langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und für 72 h gerührt. Mit HCl (aq., 1 M) wurde die Lösung neutralisiert und die wässrige Phase mit DCM (3•30 mL) extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 10 : 1 bis 4 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **34** (4.38 g, 22 mmol, 89 %). farbloser Feststoff. mp 66 – 64 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.40 – 7.33 (m, 2H), 7.29 – 7.24 (m, 2H), 7.22 – 7.16 (m, 1H), 5.92 (ddt, *J* = 17.1, 10.2, 7.3 Hz, 1H), 5.46 (dd, *J* = 10.2, 1.0 Hz, 1H), 5.32 (dd, *J* = 17.1, 1.3 Hz, 1H), 3.84 (dt, *J* = 7.3, 1.1 Hz, 2H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 136.8, 129.8, 125.4, 125.2, 124.9, 120.9, 55.6. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3257 (bm), 3087 (w), 1599 (m), 1494 (m), 1334 (s), 1141 (s), 922 (s), 750 (s). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₉H₁₁NO₂S [M⁺] 197.0511, gefunden 197.0507.

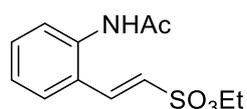
***N*-Phenylacrylamid (**12**)¹⁰³**



K_2CO_3 (2.76 g, 20.0 mmol) wurde in einer Wasser-Aceton-Lösung (25 mL, 1 : 4) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Acryloylchlorid (1.81 g, 1.6 mL, 20.0 mmol) wurde hinzugefügt. Danach wurde Anilin (**11**) (0.93 g, 0.9 mL, 10.0 mmol) langsam hinzugegeben und die Lösung 1 h bei 0 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Aceton (10 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck (400 mbar) entfernt. Der Rückstand wurde mit DCM (3•20 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemisch 5 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **12** (1.23 g, 8.4 mmol, 84 %). farbloser Feststoff. mp 99 – 101 °C. 1H NMR (300 MHz, Aceton- d_6) δ 9.31 (s, 1H), 7.76 – 7.64 (m, 2H), 7.29 (dd, $J = 8.6, 7.3$ Hz, 2H), 7.11 – 6.96 (m, 1H), 6.51 – 6.26 (m, 2H), 5.69 (dd, $J = 9.5, 2.6$ Hz, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, Aceton- d_6) δ 164.1, 140.1, 132.8, 129.5, 127.0, 124.4, 120.3. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3270 (bm), 3096 (w), 1665 (s), 1549 (s), 1443 (s), 1332 (s), 954 (m), 751 (s). HRMS (EI) m/z berechnet für $C_9H_{10}NO$ $[M+H]^+$ 148.0762, gefunden 148.0755.

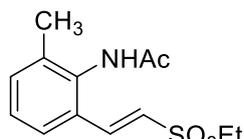
8.3.3 Darstellung sulfalkenylierte Acetanilide via DHR

Ethyl-(*E*)-2-(2-acetamidophenyl)ethen-1-sulfonat (9aa**)**



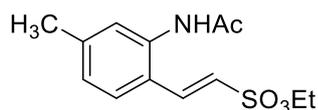
Entsprechend **AAV-4** wurde Acetanilid (**1a**) (68 mg, 0.50 mmol) in **9aa** (95 mg, 0.35 mmol, 70 %) überführt. Entsprechend **AAV-3** wurde Acetanilid (**1a**) (68 mg, 0.50 mmol) in **9aa** (85 mg, 0.31 mmol, 63 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 117 – 118 °C. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.66 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.56 – 7.47 (m, 2H), 7.42 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.23 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.68 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 4.24 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.21 (s, 3H), 1.39 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 169.5, 140.3, 140.3, 136.5, 132.0, 127.4, 126.7, 126.4, 122.8, 67.4, 24.0, 15.0. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3254 (bw), 1668 (m), 1525 (m), 1351 (s), 1167 (s), 918 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{12}H_{16}NO_4S$ $[M+H]^+$ 270.0800, gefunden 270.0802.

Ethyl (*E*)-2-(2-acetamido-3-methylphenyl)ethen-1-sulfonat (**9ba**)



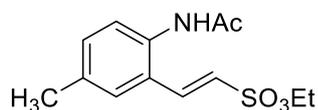
Entsprechend **AAV-4** wurde 2'-Methylacetanilid (**1b**) (75 mg, 0.50 mmol) in **9ba** (131 mg, 0.46 mmol, 93 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 123 – 125 °C. ¹H NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆) δ 8.91 (s, 1H), 7.68 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 7.66 (dm, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.37 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.25 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.01 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H), 4.21 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.26 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.33 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆) δ 169.5, 142.1, 137.4, 137.3, 133.9, 131.2, 128.0, 125.7, 123.5, 67.8, 23.0, 18.4, 15.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3240 (bw), 2986 (w), 1662 (m), 1590 (m), 1351 (s), 1165 (s), 917 (s). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₁₃H₁₇NO₄S [M⁺] 283.0878, gefunden 283.0881.

Ethyl (*E*)-2-(2-acetamido-4-methylphenyl)ethen-1-sulfonat (**9ca**)



Entsprechend **AAV-4** wurde 3'-Methylacetanilid (**1c**) (75 mg, 0.50 mmol) in **9ca** (72 mg, 0.25 mmol, 51 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 112 – 114 °C. ¹H NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 9.20 (s, 1H), 7.68 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.67 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.08 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.98 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 4.22 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 1.33 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆) δ 169.6, 142.8, 141.0, 138.4, 128.0, 127.5, 127.4, 125.0, 122.2, 67.6, 23.6, 21.4, 15.1. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3252 (bw), 2987 (w), 1668 (m), 1614 (m), 1533 (m), 1351 (m), 1164 (s), 917 (s). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₁₃H₁₇NO₄S [M⁺] 283.0878, gefunden 283.0868.

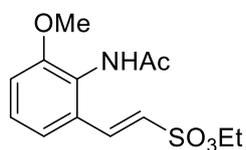
Ethyl (*E*)-2-(2-acetamido-5-methylphenyl)ethen-1-sulfonat (**9da**)



Entsprechend **AAV-4** wurde 4'-Methylacetanilid (**1d**) (75 mg, 0.50 mmol) in **9da** (102 mg, 0.36 mmol, 72 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 95 – 96 °C. ¹H NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆) δ 9.18 (s, 1H), 7.67 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.38 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.25 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 4.23 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 1.33 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆) δ 169.7, 141.1, 136.4, 135.9, 132.8, 128.2, 127.7, 127.0, 122.9, 67.7, 23.4, 20.7, 15.1. IR

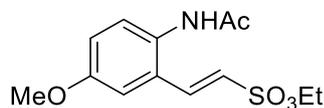
(ATR) $\tilde{\nu}$ 3244 (bw), 2987 (w), 1665 (m), 1521 (m), 1351 (s), 1167 (s), 917 (s). HRMS (EI) m/z berechnet für $C_{13}H_{17}NO_4S$ [M^+] 283.0878, gefunden 283.0873.

Ethyl (*E*)-2-(2-acetamido-3-methoxyphenyl)ethen-1-sulfonat (**9ea**)



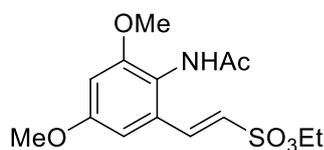
Entsprechend **AAV-3** wurde 2'-Methoxyacetanilid (**1e**) (165 mg, 1.00 mmol) in **9ea** (98 mg, 0.33 mmol, 33 %) überführt. Entsprechend **AAV-4** wurde 2'-Methoxyacetanilid (**1e**) (165 mg, 1.00 mmol) in **9ea** (45 mg, 0.15 mmol, 15 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 113 – 115 °C. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 7.53 (d, J = 15.7 Hz, 1H), 7.29 – 7.19 (m, 2H), 7.16 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.98 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.65 (d, J = 15.7 Hz, 1H), 4.25 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 1.38 (t, J = 7.1 Hz, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 169.6, 153.3, 142.1, 129.7, 127.4, 125.7, 121.6, 119.0, 112.9, 67.5, 56.1, 23.8, 15.0. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3246 (bw), 2985 (w), 1668 (m), 1582 (m), 1472 (m), 1351, 1165 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{13}H_{18}NO_5S$ [$M+H$] $^+$ 300.0906, gefunden 300.0895.

Ethyl (*E*)-2-(2-acetamido-5-methoxyphenyl)ethen-1-sulfonat (**9ga**)



Entsprechend **AAV-3** wurde 4'-Methoxyacetanilid (**1g**) (165 mg, 1.00 mmol) in **9ga** (177 mg, 0.59 mmol, 59 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 112 – 115 °C. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.60 (d, J = 15.4 Hz, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.29 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.99 – 6.90 (m, 2H), 6.65 (d, J = 15.4 Hz, 1H), 4.22 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.38 (t, J = 7.0 Hz, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 169.8, 158.2, 140.4, 129.5, 128.8, 128.6, 122.8, 118.0, 111.6, 67.5, 55.8, 23.7, 15.0. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3216 (bw), 3066 (w), 2972 (w), 1651 (m), 1498 (m), 1352 (s), 1166 (s), 905 (s); HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{13}H_{18}NO_5S$ [$M+H$] $^+$ 300.0906, gefunden 300.0902.

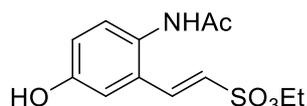
Ethyl (*E*)-2-(2-acetamido-3,5-dimethoxyphenyl)ethen-1-sulfonat (**9ua**)



Entsprechend **AAV-3** wurde 2,4'-Dimethoxyacetanilid (**1u**) (195 mg, 1.00 mmol) in **9ua** (20 mg, 0.06 mmol, 6 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 2 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 155 – 156 °C. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.55 (d, J = 15.4 Hz, 1H),

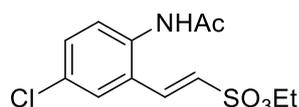
6.99 (s, 1H), 6.65 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 6.61 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 6.55 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 4.24 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.82 (s, 6H), 2.20 (s, 3H), 1.38 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 170.2, 159.4, 155.1, 142.1, 130.8, 122.4, 119.6, 102.0, 102.0, 67.8, 56.4, 56.1, 23.9, 15.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3245 (bw), 2940 (bw), 1664 (m), 1588 (m), 1352, 1205, 1158 (s), 917 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}_5\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 330.1011, gefunden 330.0999.

Ethyl (*E*)-2-(2-acetamido-5-hydroxyphenyl)ethen-1-sulfonat (**9ja**)



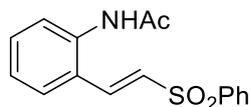
Entsprechend **AAV-3** wurde 4'-Hydroxyacetanilid (**1j**) (151 mg, 1.00 mmol) in **9ja** (137 mg, 0.48 mmol, 48 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 2 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 54 – 57 °C. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 9.63 (s, 1H), 7.49 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 6.89 (dd, $J = 8.6, 2.6$ Hz, 1H), 4.19 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.03 (s, 3H), 1.30 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 169.0, 155.4, 140.2, 129.2, 128.5, 128.4, 122.2, 118.9, 112.9, 67.1, 22.9, 14.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3252 (bw), 3062 (w), 2987 (w), 1661 (m), 1497 (m), 1349 (s), 1163 (s), 918 (s); HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}_5\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 286.0749, gefunden 286.0751.

Ethyl (*E*)-2-(2-acetamido-5-chlorophenyl)ethen-1-sulfonat (**9ma**)



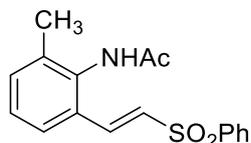
Entsprechend **AAV-3** wurde 4'-Chloracetanilid (**1m**) (85 mg, 0.50 mmol) in **9ma** (11 mg, 0.03 mmol, 7 %) überführt. Entsprechend **AAV-4** wurde 4'-Chloracetanilid (**1m**) (85 mg, 0.50 mmol) in **9ma** (48 mg, 0.16 mmol, 33 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). bräunliches Öl. ^1H NMR (400 MHz, $\text{Aceton}-d_6$) δ 9.31 (s(br.), 1H), 7.86 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.69 – 7.63 (m, 2H), 7.47 (dd, $J = 8.7, 2.4$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 4.26 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.16 (s, 3H), 1.35 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, $\text{Aceton}-d_6$) δ 139.5, 137.3, 131.8, 129.1, 128.2, 127.8, 125.0, 68.3, 23.6, 15.4 (zwei Signale konnten aufgrund der geringen Konzentration, und Linienverbreiterung nicht detektiert werden). IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3252 (bw), 2990 (w), 1669 (m), 1517 (m), 1353 (m), 1167 (s), 916 (s); HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClNO}_4\text{S}$ $[\text{M}^+]$ 303.0332, gefunden 303.0346.

(E)-N-(2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (**9ad**)



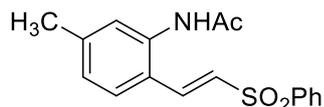
Entsprechend **AAV-4** wurde Acetanilid (**1a**) (68 mg, 0.50 mmol) in **9ad** (89 mg, 0.30 mmol, 59 %) überführt. Entsprechend **AAV-5** wurde Acetanilid (**1a**) (136 mg, 1.00 mmol) in **9ad** (189 mg, 0.63 mmol, 63 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 158 – 162 °C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.96 (s, 1H), 7.93 (dd, *J* = 7.5, 1.8 Hz, 2H), 7.80 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 7.76 – 7.70 (m, 1H), 7.69 – 7.62 (m, 3H), 7.53 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 7.46 – 7.41 (m, 1H), 7.36 (dd, *J* = 8.1, 1.4 Hz, 1H), 7.23 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 2.10 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 168.9, 140.6, 137.9, 137.5, 133.6, 131.4, 129.6, 127.9, 127.4, 127.2, 127.0, 126.7, 125.9, 23.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3044 (bw), 1664 (m), 1529 (m), 1302 (m), 1145 (s), 983 (m), 753 (s). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₆H₁₅NO₃S [M⁺] 301.0767, gefunden 301.0773.

(E)-N-(6-methyl-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (**9bd**)



Entsprechend **AAV-5** wurde 2'-Methylacetanilid (**1b**) (150 mg, 1.00 mmol) in **9bd** (132 mg, 0.42 mmol, 42 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 230 °C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.63 (s, 1H), 7.94 – 7.86 (m, 2H), 7.76 – 7.64 (m, 4H), 7.59 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 7.53 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 7.36 (dt, *J* = 7.3, 1.2 Hz, 1H), 7.22 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 2.17 (s, 3H), 2.10 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 168.7, 140.5, 138.4, 136.4, 136.2, 133.6, 133.0, 129.7, 129.6, 128.5, 127.2, 126.9, 125.0, 22.5, 17.9. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3357 (m), 3060 (w), 1682 (s), 1449 (m), 1281 (w), 1139 (s), 969 (m), 750 (s). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₇H₁₈NO₃S [M+H]⁺ 316.1007, gefunden 316.1021.

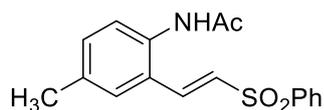
(E)-N-(5-methyl-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (**9cd**)



Entsprechend **AAV-4** wurde 3'-Methylacetanilid (**1c**) (75 mg, 0.50 mmol) in **9cd** (96 mg, 0.30 mmol, 61 %) überführt. Entsprechend **AAV-5** wurde 3'-Methylacetanilid (**1c**) (150 mg, 1.00 mmol) in **9cd** (129 mg, 0.41 mmol, 41 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 200 °C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.89 (s, 1H), 7.96 – 7.87 (m, 2H), 7.77 – 7.59 (m, 5H), 7.47 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 7.19 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.06

(dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.09 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 168.8, 141.6, 140.8, 137.8, 137.5, 133.5, 129.5, 127.3, 127.2, 127.0, 126.8, 126.7, 124.2, 23.2, 20.9. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3214 (bw), 3056 (w), 1604 (m), 1447 (m), 1279 (s), 1144 (s), 976 (m), 750 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 316.1007, gefunden 316.1018.

(E)-N-(4-methyl-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9dd)

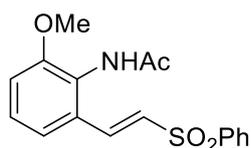


Entsprechend **AAV-4** wurde 4'-Methylacetanilid (**1d**) (75 mg, 0.50 mmol) in **9dd** (112 mg, 0.36 mmol, 71 %) überführt.

Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Methylacetanilid (**1d**) (150 mg, 1.00 mmol) in **9dd** (136 mg, 0.42 mmol, 42 %) überführt. Die

Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 235 °C. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 9.85 (s, 1H), 7.94 – 7.88 (m, 2H), 7.77 – 7.58 (m, 6H), 7.49 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.07 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 168.9, 140.6, 137.9, 135.3, 135.1, 133.6, 132.1, 129.6, 127.7, 127.5, 127.2, 126.8, 126.7, 23.1, 20.4. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3214 (bw), 3018 (bw), 1648 (m), 1538 (m), 1304 (s), 1143 (s), 970 (m), 764 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 316.1007, gefunden 316.1000.

(E)-N-(6-methoxy-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9ed)



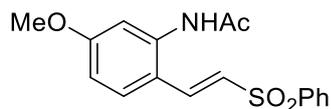
Entsprechend **AAV-4** wurde 2'-Methoxyacetanilid (**1e**) (83 mg, 0.50 mmol) in **9ed** (117 mg, 0.35 mmol, 71 %) überführt. Entsprechend

AAV-5 wurde 2'-Methoxyacetanilid (**1e**) (166 mg, 1.00 mmol) in **9ed** (170 mg, 0.51 mmol, 51 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch

Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)).

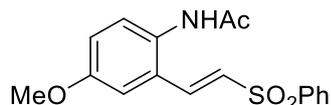
farbloser Feststoff. mp 151 °C. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 9.47 (s, 1H), 7.94 – 7.86 (m, 2H), 7.76 – 7.63 (m, 3H), 7.53 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 7.40 (dd, $J = 8.0, 1.3$ Hz, 1H), 7.28 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.15 (dd, $J = 8.3, 1.3$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.07 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 169.0, 154.7, 140.4, 138.3, 133.6, 130.4, 129.6, 128.4, 127.4, 127.2, 126.5, 118.7, 113.8, 55.8, 22.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3062 (bw), 2936 (bw), 1651 (m), 1521 (m), 1266 (m), 1142 (s), 974 (m), 773 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 332.0957, gefunden 332.0968.

(E)-N-(5-methoxy-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9fd)



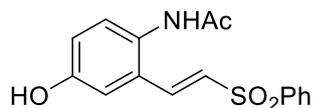
Entsprechend **AAV-5** wurde 3'-Methoxyacetanilid (**1f**) (166 mg, 1.00 mmol) in **9fd** (138 mg, 0.41 mmol, 41 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 147 – 152 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.95 (s, 1H), 7.94 – 7.87 (m, 2H), 7.77 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.74 – 7.58 (m, 4H), 7.37 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 6.98 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 6.83 (dd, *J* = 8.9, 2.7 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 2.10 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 168.9, 161.6, 141.1, 139.3, 137.7, 133.4, 129.5, 128.9, 127.1, 125.1, 119.3, 112.3, 111.2, 55.5, 23.3. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3213 (bw), 2923 (bw), 1654 (m), 1606 (s), 1489 (s), 1259 (s), 1144 (s), 1084 (s), 979 (m), 762 (s). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₇H₁₈NO₄S [M+H]⁺ 332.0957, gefunden 332.0939.

(E)-N-(4-methoxy-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9gd)



Entsprechend **AAV-4** wurde 4'-Methoxyacetanilid (**1g**) (83 mg, 0.50 mmol) in **9gd** (99 mg, 0.30 mmol, 60 %) überführt. Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Methoxyacetanilid (**1g**) (166 mg, 1.00 mmol) in **9gd** (277 mg, 0.84 mmol, 84 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 157 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.01 (s, 1H), 7.97 – 7.91 (m, 2H), 7.73 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 7.66 – 7.60 (m, 1H), 7.55 (dd, *J* = 8.3, 6.7 Hz, 3H), 7.30 – 7.23 (m, 1H), 6.90 – 6.83 (m, 2H), 6.78 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 3.74 (s, 3H), 2.16 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 170.1, 157.8, 140.2, 138.2, 133.6, 129.7, 129.5, 128.6, 128.5, 128.4, 127.8, 117.8, 111.4, 55.6, 23.6. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3211 (bw), 3002 (bw), 1641 (m), 1526 (m), 1496 (s), 1302 (s), 1142 (s), 1086 (m), 808 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₇H₁₈NO₄S [M+H]⁺ 332.0957, gefunden 332.0961.

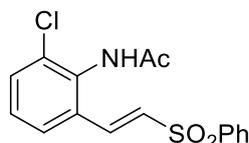
(E)-N-(4-hydroxy-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9jd)



Entsprechend **AAV-4** wurde 4'-Hydroxyacetanilid (**1j**) (76 mg, 0.50 mmol) in **9jd** (81 mg, 0.25 mmol, 51 %) überführt. Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Hydroxyacetanilid (**1j**) (76 mg, 0.50 mmol) in **9jd** (79 mg, 0.22 mmol, 44 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). grauer Feststoff. mp 200 °C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.65 (s, 1H), 9.62 (s,

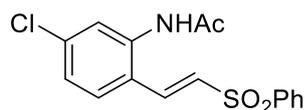
1H), 7.93 – 7.89 (m, 2H), 7.76 – 7.70 (m, 1H), 7.69 – 7.63 (m, 2H), 7.55 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.43 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.11 – 7.08 (m, 2H), 6.86 (dd, $J = 8.6, 2.7$ Hz, 1H), 2.04 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 169.0, 155.4, 140.6, 138.1, 133.6, 129.6, 129.3, 128.7, 128.6, 128.0, 127.2, 118.9, 112.8, 22.9. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3348 (bw), 1653 (m), 1448 (m), 1303 (m), 1143 (s), 972 (m), 754 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 318.0800, gefunden 318.0807.

(E)-N-(6-chloro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9kd)



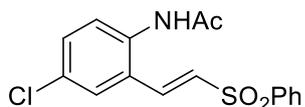
Entsprechend **AAV-5** wurde 2'-Chloracetanilid (**1k**) (85 mg, 0.50 mmol) in **9kd** (97 mg, 0.29 mmol, 57 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 207 °C. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 9.91 (s, 1H), 7.90 (dm, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.82 (dd, $J = 7.9, 1.3$ Hz, 1H), 7.78 – 7.72 (m, 1H), 7.70 – 7.61 (m, 4H), 7.50 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 7.36 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 2.11 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 168.9, 140.1, 137.2, 134.9, 133.8, 132.5, 132.2, 131.8, 130.2, 129.7, 128.3, 127.3, 126.3, 22.5. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3332 (m), 3062 (bw), 1683 (s), 1495 (m), 1449 (s), 1281 (s), 1142 (s), 835 (s), 754 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{SCl}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 336.0461, gefunden 336.0461.

(E)-N-(5-chloro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9ld)



Entsprechend **AAV-5** wurde 3'-Chloracetanilid (**1l**) (85 mg, 0.50 mmol) in **9ld** (98 mg, 0.29 mmol, 58 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 170 °C. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 10.09 (s, 1H), 7.93 (dm, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.77 – 7.71 (m, 1H), 7.69 – 7.63 (m, 3H), 7.59 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.30 (dd, $J = 8.6, 2.2$ Hz, 1H), 2.12 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 169.1, 140.4, 138.7, 136.5, 135.3, 133.7, 129.6, 129.1, 128.7, 127.3, 125.8, 125.6, 125.3, 23.3. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3283 (bw), 3064 (w), 1660 (s), 1519 (s), 1409 (s), 1315 (s), 1144 (s), 857 (s), 790 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{SCl}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 336.0461, gefunden 336.0461.

(E)-N-(4-chloro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9md)

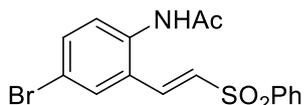


Entsprechend **AAV-4** wurde 4'-Chloracetanilid (**1m**) (85 mg, 0.50 mmol) in **9md** (54 mg, 0.16 mmol, 32 %) überführt.

Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Chloracetanilid (**1m**) (85 mg, 0.50 mmol) in **9md** (103 mg, 0.30 mmol, 61 %) überführt. Die

Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 200 °C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.02 (s, 1H), 7.95 – 7.89 (m, 3H), 7.78 – 7.63 (m, 4H), 7.58 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 7.48 (dd, *J* = 8.7, 2.4 Hz, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 2.10 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 169.0, 140.3, 136.3, 136.2, 133.7, 131.0, 130.1, 129.6, 129.5, 128.6, 128.3, 127.3, 126.9, 23.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3210 (bw), 3022 (bw), 1650 (m), 1528 (m), 1312 (s), 1145 (s), 811 (s), 761 (s). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₆H₁₅NO₃SCl [M+H]⁺ 336.0461, gefunden 336.0472.

(E)-N-(4-bromo-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9qd)

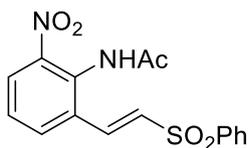


Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Bromacetanilid (**1q**) (213 mg, 1.00 mmol) in **9qd** (186 mg, 0.49 mmol, 49 %) überführt. Die

Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 185 –

190 °C. ¹H NMR (400 MHz, Methanol-*d*₄) δ 8.00 – 7.93 (m, 2H), 7.87 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.74 – 7.60 (m, 5H), 7.57 (dd, *J* = 8.6, 2.3 Hz, 1H), 7.30 (d, *J* = 15.1 Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 2.20 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Methanol-*d*₄) δ 172.5, 141.7, 138.0, 137.3, 135.2, 134.8, 131.4, 131.2, 131.0, 130.6, 129.7, 128.9, 121.0, 23.1. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3250 (bw), 3060 (w), 3028 (w), 1667 (s), 1513 (s), 1304 (s), 1290 (s), 1144 (s), 1084 (s), 806 (m), 754 (m). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₁₆H₁₄NO₃SBr [M⁺] 378.9878, gefunden 378.9874.

(E)-N-(6-nitro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9nd)



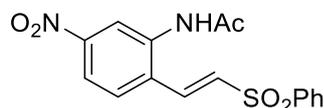
Entsprechend **AAV-5** wurde 2'-Nitroacetanilid (**1n**) (180 mg, 1.00 mmol) in **9nd** (20 mg, 0.06 mmol, 6 %) überführt. Die Reinigung

erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). hellgelbes Öl. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.34 (s,

1H), 8.15 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 8.00 (dd, *J* = 8.1, 1.4 Hz, 1H), 7.96 – 7.89 (m, 2H), 7.76 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 7.76 (tt, *J* = 7.5, 2.1 Hz, 1H), 7.73 – 7.63 (m, 3H), 7.53 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 2.08 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 169.3, 147.0, 139.9, 135.7, 134.4, 133.9, 132.1, 131.4, 131.0, 129.7, 127.4, 127.2, 126.8, 22.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$

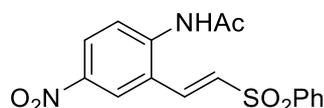
3305 (w), 3062 (w), 1670 (s), 1532 (m), 1507 (m), 1307 (m), 1139 (s), 812 (m), 741 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{16}H_{15}N_2O_5S$ $[M+H]^+$ 347.0702, gefunden 347.0716.

(*E*)-*N*-(5-nitro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (**9od**)



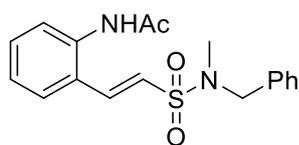
Entsprechend **AAV-5** wurde 3'-Nitroacetanilid (**1o**) (180 mg, 1.00 mmol) in **9od** (99 mg, 0.29 mmol, 29 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 172 °C. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 10.30 (s, 1H), 8.36 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 8.04 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 8.01 (dd, $J = 8.9, 1.9$ Hz, 1H), 7.99 – 7.93 (m, 2H), 7.81 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H), 7.77 – 7.65 (m, 4H), 2.16 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 169.3, 148.4, 139.9, 138.2, 135.6, 133.9, 132.2, 131.9, 129.7, 129.0, 127.5, 120.4, 119.7, 23.4. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3291 (bw), 3068 (bw), 1669 (s), 1524 (s), 1343 (s), 1307 (s), 1137 (s), 818 (s), 740 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{16}H_{15}N_2O_5S$ $[M+H]^+$ 347.0702, gefunden 347.0695.

(*E*)-*N*-(4-nitro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (**9pd**)



Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Nitroacetanilid (**1p**) (180 mg, 1.00 mmol) in **9pd** (157 mg, 0.45 mmol, 45 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 115 – 120 °C. 1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 8.05 – 7.99 (m, 2H), 7.99 – 7.94 (m, 2H), 7.73 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 7.72 (tt, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1H), 7.67 – 7.61 (m, 2H), 7.52 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.39 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 2.20 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 172.9, 148.6, 141.5, 137.5, 135.0, 133.7, 133.0, 132.8, 131.0, 130.7, 129.0, 129.0, 127.9, 22.8. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 2925 (bw), 1669 (m), 1529 (m), 1447 (m), 1289 (s), 1144 (s), 1084 (s), 743 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{16}H_{15}N_2O_5S$ $[M+H]^+$ 347.0702, gefunden 347.0700.

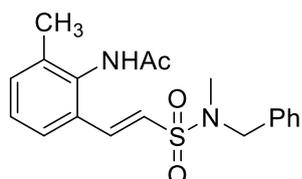
(*E*)-*N*-(2-(2-(*N*-benzyl-*N*-methylsulfamoyl)vinyl)phenyl)acetamid (**9ac**)



Entsprechend **AAV-5** wurde Acetanilid (**1a**) (68 mg, 0.50 mmol) in **9ac** (108 mg, 0.31 mmol, 63 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 127 – 128 °C. 1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 7.74 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H), 7.49 – 7.43 (m, 1H), 7.43 – 7.29 (m, 7H), 7.01 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H), 4.29 (s, 2H), 2.71 (s,

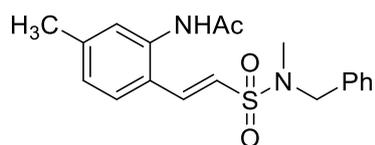
3H), 2.17 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 172.6, 139.6, 137.8, 137.7, 132.2, 130.1, 129.7, 129.5, 128.9, 128.3, 128.2, 128.1, 124.7, 54.9, 34.8, 23.0. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3253 (bw), 3031 (w), 2927 (w), 1665 (s), 1524 (m), 1454 (m), 1330 (s), 1145 (s), 976 (m), 755 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ [M^+] 344.1195, gefunden 344.1191.

(E)-N-(6-methyl-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9bc)



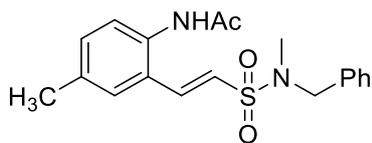
Entsprechend **AAV-5** wurde 2'-Methylacetanilid (**1b**) (75 mg, 0.50 mmol) in **9bc** (68 mg, 0.19 mmol, 38 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). graues Öl. ^1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6) δ 8.90 (s, 1H), 7.62 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H), 7.44 – 7.28 (m, 7H), 7.24 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 4.29 (s, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.16 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Aceton- d_6) δ 169.3, 139.9, 137.7, 137.4, 137.0, 133.2, 132.0, 129.5, 129.2, 128.5, 127.9, 125.5, 124.7, 54.5, 34.7, 23.0, 18.4. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3251 (bw), 3030 (w), 2923 (w), 1709 (s), 1662 (s), 1332 (s), 1146 (s), 980 (m), 771 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 359.1429, gefunden 359.1432.

(E)-N-(5-methyl-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9cc)



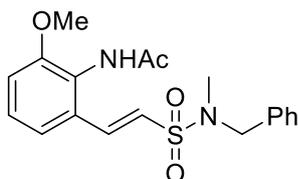
Entsprechend **AAV-5** wurde 3'-Methylacetanilid (**1c**) (75 mg, 0.50 mmol) in **9cc** (55 mg, 0.15 mmol, 31 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 107 – 108 °C. ^1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6) δ 9.18 (s, 1H), 7.64 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.58 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.46 – 7.25 (m, 6H), 7.08 – 7.05 (m, 1H), 6.97 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 4.29 (s, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.13 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Aceton- d_6) δ 169.5, 142.0, 138.7, 138.1, 137.6, 129.3, 129.1, 128.4, 127.8, 127.4, 127.4, 125.6, 123.4, 54.4, 34.7, 23.6, 21.3. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3303 (bw), 1660 (s), 1526 (m), 1337 (s), 1322 (s), 1139 (s), 913 (s), 723 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 359.1429, gefunden 359.1435.

(E)-N-(4-Methyl-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9dc)



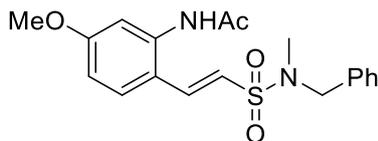
Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Methylacetanilid (**1d**) (75 mg, 0.50 mmol) in **9dc** (99 mg, 0.27 mmol, 55 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 170 – 171 °C. ¹H NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆) δ 9.15 (s, 1H), 7.58 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 7.55 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.42 – 7.29 (m, 6H), 7.22 (dd, *J* = 8.3, 1.5 Hz, 1H), 7.00 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 4.30 (s, 2H), 2.71 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.12 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Aceton-*d*₆) δ 169.5, 138.9, 137.5, 136.2, 135.7, 132.2, 129.3, 129.1, 128.4, 128.5, 128.1, 127.0, 124.2, 54.4, 34.7, 23.5, 20.8. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3255 (bw), 3030 (w), 2924 (w), 1665 (s), 1519 (m), 1495 (s), 1330 (s), 1145 (s), 977 (m), 805 (w), 724 (w). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₁₉H₂₂N₂O₃S [M⁺] 358.1351, gefunden 358.1365.

(E)-N-(6-methoxy-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9ec)



Entsprechend **AAV-5** wurde 2'-Methoxyacetanilid (**1e**) (83 mg, 0.50 mmol) in **9ec** (120 mg, 0.32 mmol, 64 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). graues Öl. ¹H NMR (400 MHz, Methanol-*d*₄) δ 7.47 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 7.40 – 7.25 (m, 7H), 7.12 (dd, *J* = 7.2, 2.2 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 4.27 (s, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.69 (s, 3H), 2.17 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Methanol-*d*₄) δ 172.9, 156.4, 140.1, 137.7, 132.7, 129.7, 129.5, 129.3, 128.9, 126.6, 124.9, 119.6, 114.3, 56.5, 54.9, 34.7, 22.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3031 (w), 2940 (w), 1661 (s), 1579 (m), 1479 (s), 1333 (s), 1273 (s), 1147 (s), 1073 (m), 852 (m), 778 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₉H₂₃N₂O₄S [M+H]⁺ 375.1379, gefunden 375.1392.

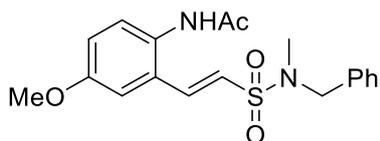
(E)-N-(5-methoxy-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9fc)



Entsprechend **AAV-5** wurde 3'-Methoxyacetanilid (**1f**) (83 mg, 0.50 mmol) in **9fc** (108 mg, 0.29 mmol, 58 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 125 – 126 °C. ¹H NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆) δ 9.23 (s, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.57 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 7.42 – 7.34 (m, 4H), 7.34 – 7.23 (m, 2H), 6.89 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 6.83 (dd, *J* = 8.7, 2.7 Hz, 1H), 4.28 (s, 2H), 3.82 (s,

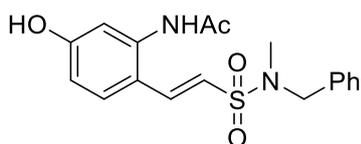
3H), 2.69 (s, 3H), 2.15 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Aceton- d_6) δ 169.5, 162.7, 139.8, 138.4, 137.7, 129.4, 129.3, 129.2, 128.5, 121.8, 120.3, 112.7, 111.4, 55.9, 54.4, 34.7, 23.8. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3299 (bw), 1662 (s), 1517 (s), 1327 (s), 1142 (s), 940 (s), 727 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 375.1379, gefunden 375.1374.

(E)-N-(4-Methoxy-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamide (9gc)



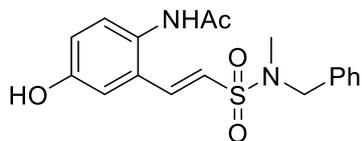
Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Methoxyacetanilid (**1g**) (83 mg, 0.50 mmol) in **9gc** (128 mg, 0.32 mmol, 64 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 130 – 132 °C. ^1H NMR (300 MHz, Aceton- d_6) δ 9.05 (s, 1H), 7.56 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.43 – 7.26 (m, 6H), 7.28 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 6.99 (dd, $J = 8.8, 2.9$ Hz, 1H), 4.30 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 2.71 (s, 3H), 2.11 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, Aceton- d_6) δ 169.6, 158.5, 138.8, 137.5, 131.3, 130.2, 129.4, 129.2, 129.0, 128.5, 124.8, 117.9, 111.7, 55.9, 54.4, 34.7, 23.4. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3300 (bw), 3030 (w), 1661 (m), 1520 (m), 1494 (s), 1332 (s), 1144 (s), 1036 (s), 975 (m), 722 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}^+]$ 374.1300, gefunden 374.1308.

(E)-N-(5-hydroxy-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9ic)



Entsprechend **AAV-5** wurde 3'-Hydroxyacetanilid (**1i**) (76 mg, 0.50 mmol) in **9ic** (24 mg, 0.06 mmol, 13 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 2 (v/v)). rötliches Öl. ^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 7.62 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.40 – 7.29 (m, 8H), 6.87 – 6.72 (m, 2H), 4.28 (s, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.18 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 172.5, 161.6, 139.7, 137.7, 136.4, 129.7, 129.5, 128.9, 125.9, 120.9, 120.7, 115.6, 114.4, 54.9, 34.8, 23.1. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3312 (bw), 3032 (w), 2929 (w), 1656 (m), 1604 (s), 1463 (s), 1304 (s), 1142 (s), 977 (m), 812 (m), 726 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 361.1222, gefunden 361.1220.

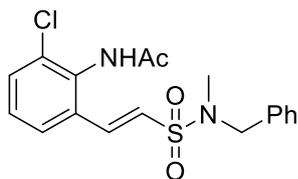
(E)-N-(4-hydroxy-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9jc)



Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Hydroxyacetanilid (**1j**) (76 mg, 0.50 mmol) in **9jc** (125 mg, 0.34 mmol, 69 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 2 (v/v)). graues Öl.

^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 7.47 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.41 – 7.26 (m, 5H), 7.11 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 6.89 (dd, $J = 8.6, 2.6$ Hz, 1H), 4.27 (s, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.14 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 173.0, 157.7, 139.7, 137.6, 131.6, 129.9, 129.7, 129.6, 129.5, 128.9, 124.6, 119.5, 113.8, 54.9, 34.7, 22.8. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3260 (bw), 3033 (w), 1660 (s), 1496 (s), 1328 (s), 1145 (s), 979 (m), 771 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ [M^+] 361.1222, gefunden 361.1237.

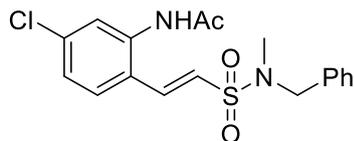
(E)-N-(6-chloro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9kc)



Entsprechend **AAV-5** wurde 2'-Chloracetanilid (**1k**) (85 mg, 0.50 mmol) in **9kc** (52 mg, 0.13 mmol, 27 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 121 – 125 °C

^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 7.69 (dm, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1H), 7.58 (dm, $J = 8.0, 3.2, 1.4$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 7.41 – 7.26 (m, 6H), 7.05 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 4.28 (s, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.21 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 172.6, 139.1, 137.6, 135.2, 134.6, 134.2, 132.6, 129.8, 129.7, 129.5, 129.0, 127.0, 126.6, 54.9, 34.8, 22.6. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3244 (bw), 3064 (w), 1668 (s), 1455 (m), 1336 (s), 1148 (s), 981 (m), 779 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{SCl}$ [$\text{M}+\text{H}]^+$ 379.0883, gefunden 379.0905.

(E)-N-(5-chloro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9lc)

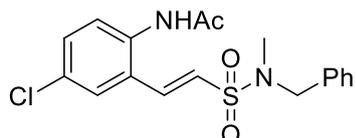


Entsprechend **AAV-5** wurde 3'-Chloracetanilid (**1l**) (85 mg, 0.50 mmol) in **9lc** (83 mg, 0.21 mmol, 43 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 148

– 151 °C. ^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 7.72 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.42 – 7.27 (m, 7H), 7.04 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 4.31 (s, 2H), 2.74 (s, 3H), 2.20 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4)

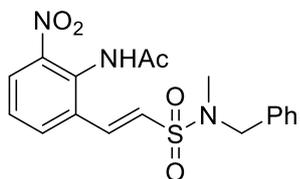
δ 172.4, 139.0, 138.2, 137.6, 137.4, 129.7, 129.7, 129.5, 128.9, 128.3, 127.8, 127.7, 125.5, 54.8, 34.7, 23.1. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3258 (bw), 3063 (w), 3032 (w), 1669 (s), 1597 (m), 1477 (m), 1334 (s), 1148 (s), 1115 (w), 808 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_3SCl$ $[M+H]^+$ 379.0878, gefunden 379.0885.

(E)-N-(4-chloro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9mc)



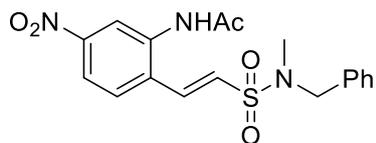
Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Chloracetanilid (**1m**) (85 mg, 0.50 mmol) in **9mc** (130 mg, 0.34 mmol, 68 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 139 – 140 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.99 (s (br), 1H), 7.50 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H), 7.39 – 7.27 (m, 7H), 6.55 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 4.29 (s, 2H), 2.74 (s, 3H), 2.18 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 169.7, 136.7, 135.6, 134.8, 131.7, 131.1, 128.9, 128.5, 128.5, 128.3, 127.6, 126.9, 125.3, 54.4, 34.7, 23.6. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3297 (bw), 3030 (w), 1661 (s), 1517 (s), 1328 (s), 1142 (s), 941 (m), 549 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_3SCl$ $[M+H]^+$ 379.0883, gefunden 379.0863.

(E)-N-(6-nitro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9nc)



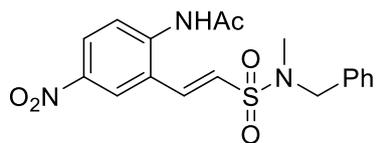
Entsprechend **AAV-5** wurde 2'-Nitroacetanilid (**1n**) (90 mg, 0.50 mmol) in **9nc** (12 mg, 0.03 mmol, 6 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 153 – 155 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.82 (s, 1H), 8.11 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.41 – 7.27 (m, 6H), 6.75 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 4.32 (s, 2H), 2.77 (s, 3H), 2.24 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 168.9, 144.3, 137.9, 135.9, 132.9, 132.7, 130.8, 128.9, 128.6, 128.1, 126.8, 126.7, 125.3, 54.0, 34.4, 24.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3255 (bw), 2970 (w), 1675 (s), 1534 (s), 1455 (m), 1339 (s), 1148 (s), 983 (w), 808 (m), 735 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{18}H_{20}N_3O_5S$ $[M+H]^+$ 390.1118, gefunden 390.1126.

(E)-N-(5-Nitro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9oc)



Entsprechend **AAV-5** wurde 3'-Nitroacetanilid (**1o**) (90 mg, 0.50 mmol) in **9oc** (10 mg, 0.03 mmol, 5 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 179 – 180 °C. ¹H NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆) δ 9.54 (s, 1H), 8.68 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.04 (dd, *J* = 8.7, 2.3 Hz, 1H), 7.99 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.66 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 7.43 – 7.32 (m, 5H), 7.28 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 4.36 (s, 2H), 2.77 (s, 3H), 2.21 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Aceton-*d*₆) δ 170.0, 149.7, 139.2, 137.6, 136.4, 129.6, 129.6, 129.3, 129.2, 128.8, 120.8, 120.3, 54.5, 34.8, 24.0, ein Signal nicht aufgelöst. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3272 (bw), 3033 (w), 1676 (m), 1528 (s), 1345 (s), 1150 (m), 981 (w), 823 (w), 741 (w). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₈H₂₀N₃O₅S [M+H]⁺ 390.1124, gefunden 390.1118.

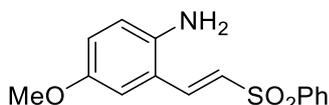
(E)-N-(4-nitro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acetamid (9pc)



Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Nitroacetanilid (**1p**) (90 mg, 0.50 mmol) in **9pc** (48 mg, 0.12 mmol, 24 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 126 – 127 °C. ¹H NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆) δ 9.63 (s, 1H), 8.52 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 8.28 (dd, *J* = 9.1, 2.7 Hz, 1H), 8.17 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 7.66 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 7.45 – 7.29 (m, 6H), 4.37 (s, 2H), 2.78 (s, 3H), 2.23 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Aceton-*d*₆) δ 172.3, 146.7, 143.4, 137.6, 137.2, 129.7, 129.7, 129.6, 129.0, 127.9, 127.6, 126.3, 123.8, 54.9, 34.8, 23.4. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 2970 (w), 1680 (m), 1508 (s), 1342 (s), 1280 (m), 1148 (s), 979 (w), 809 (w). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₈H₂₀N₃O₅S [M+H]⁺ 390.1124, gefunden 390.1136.

8.3.4 Anwendung sulfalkenylierter Acetanilide

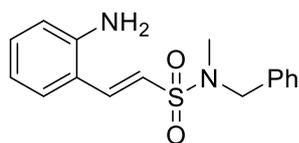
(E)-4-Methoxy-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)anilin (20gd)



Das entsprechende Acetanilid (**9gd**) (165 mg, 0.50 mmol) wurde in trockenem, entgastem Methanol (3.0 mL) gelöst und BF₃•MeOH (48 wt-%, 192 mg, 160 μL, 0.92 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wurde 4 h bei 70 °C gerührt und dann auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit NaHCO₃ (aq.)

neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit EA (4•10 mL) extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). Erhalten wurde Verbindung **20gd** (93 mg, 0.32 mmol, 64 %). gelbliches Öl. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.98 – 7.92 (m, 2H), 7.80 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 7.67 – 7.58 (m, 1H), 7.59 – 7.50 (m, 2H), 6.84 (dd, *J* = 8.7, 2.8 Hz, 1H), 6.79 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 6.79 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 6.69 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 3.73 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 153.0, 141.0, 140.4, 138.2, 133.4, 129.5, 127.8, 126.9, 120.1, 119.1, 118.6, 112.0, 55.9. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3382 (w, br), 2956 (s), 2918 (s), 2850 (s), 1736 (w), 1500 (w), 1466 (w), 1378 (w), 1263 (w), 741 (w). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₁₅H₁₅NO₃S [M⁺] 289.0773, gefunden 289.0770.

(*E*)-2-(2-Aminophenyl)-*N*-benzyl-*N*-methylethen-1-sulfonamid (**20ac**)



Das entsprechende Acetanilid (**9ac**) (131 mg, 0.38 mmol) wurde in Methanol (0.50 mL) vorgelegt und HCl (aq.) (4 M, 1.25 mL, 5.0 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wurde 3 h bei 120 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Umgebungstemperatur abgekühlt und mit NaHCO₃ (aq.) neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit EA (4•10 mL) extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 4 : 1 bis 1 : 9 (v/v)). Erhalten wurde Verbindung **20ac** (55 mg, 0.18 mmol, 48 %). gelbliche Öl, ¹H NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆) δ 7.66 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 7.46 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.41 – 7.29 (m, 5H), 7.16 (ddd, *J* = 8.5, 7.1, 1.5 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 6.83 – 6.75 (m, 1H), 6.67 (td, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 5.22 (s, br), 4.29 (s, 2H), 2.70 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆) δ 148.7, 138.9, 137.6, 132.4, 129.4, 129.2, 129.0, 128.7, 128.4, 121.6, 118.2, 118.0, 117.6, 54.4, 34.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3464 (w, br), 3381 (m), 3031 (w), 1631 (w), 1603 (m), 1491 (m), 1326 (s), 1146 (s), 979 (w), 850 (w), 753 (w). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₆H₁₉N₂O₂S [M+H]⁺ 303.1167, gefunden 303.1156.

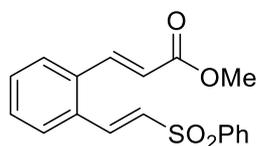
1-(2-((*E*)-2-(Phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)-2-(tetrafluoro-λ⁵-boranyl)diazen (**21ad**)



Das entsprechende Acetanilid (**9ad**) (75 mg, 0.25 mmol) wurde in Methanol (3.0 mL) gelöst und BF₃•MeOH (48 wt-%, 96 mg, 80 μL, 0.46 mmol) hinzugefügt. Dann wurde die Lösung 4 h bei 70 °C gerührt und auf 0 °C abgekühlt. *tert*-Butylnitrit (90 wt-%, 26 mg, 33 μL,

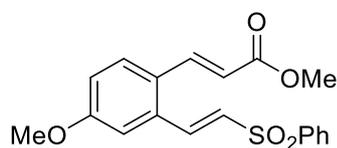
0.25 mmol) wurde zugegeben und 30 min bei 0 °C gerührt. Et₂O wurde hinzugefügt bis ein Niederschlag ausfiel. Dieser wurde filtriert und mit Et₂O gewaschen. Erhalten wurde Verbindung **21ad** (38 mg, 0.11 mmol, 42 %) und im Kühlschrank bei –32 °C gelagert. farbloser Feststoff. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.80 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.39 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.28 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.21 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 8.05 – 7.98 (m, 3H), 7.91 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 7.81 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.73 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H). ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ 140.8, 139.1, 135.9, 134.8, 134.5, 133.9, 132.9, 132.6, 129.9, 129.8, 127.8, 115.7.

Methyl (*E*)-3-(2-((*E*)-2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acrylat (**22ad**)



Nach **AAV-6** wurde das entsprechende Acetanilid (**9ad**) (75 mg, 0.25 mmol) in **22ad** (60 mg, 0.18 mmol, 73 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 95 – 96 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.01 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 7.99 – 7.96 (m, 2H), 7.96 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 7.65 (tt, *J* = 7.3, 1.3 Hz, 1H), 7.61 – 7.53 (m, 3H), 7.49 (dd, *J* = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 7.43 (td, *J* = 7.5, 1.6 Hz, 2H), 7.39 (dd, *J* = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 6.81 (d, *J* = 15.2 Hz, 1H), 6.31 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 3.84 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 166.6, 141.0, 140.5, 139.4, 135.0, 133.7, 132.1, 131.1, 130.9, 130.2, 129.6, 128.3, 128.2, 128.0, 122.8, 52.1. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3064 (bw), 2952 (bw), 1716 (s), 1635 (m), 1319 (s), 1147 (s), 1085 (m), 762 (w). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₁₈H₁₆O₄S [M⁺] 328.0764, gefunden 328.0767.

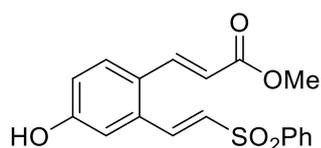
Methyl (*E*)-3-(4-methoxy-2-((*E*)-2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acrylat (**22gd**)



Nach **AAV-6** wurde das entsprechende Acetanilid (**9gd**) (82 mg, 0.25 mmol) in **22gd** (27 mg, 0.08 mmol, 30 %, (46 % brsm)) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). Unverbrauchtes Ausgangsmaterial **9gd** (28 mg, 0.08 mmol, 34 %) wurde zurückgewonnen. farbloses Öl. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.99 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 7.99 – 7.96 (m, 2H), 7.88 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 7.64 (tt, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 1H), 7.60 – 7.55 (m, 2H), 7.52 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.96 (dd, *J* = 8.5, 2.7 Hz, 1H), 6.93 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 6.80 (d, *J* = 15.2 Hz, 1H), 6.21 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.82 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 167.0, 161.0, 140.4, 140.4, 139.4, 133.7, 133.7, 131.1, 129.7,

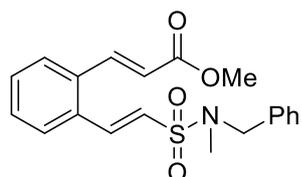
129.6, 127.9, 127.4, 120.2, 117.3, 112.6, 55.7, 52.0. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3059 (w), 2950 (w), 1710 (m), 1596 (m), 1494 (m), 1294 (s), 1144 (s), 809 (s), 730 (s). HRMS (EI) m/z berechnet für $C_{19}H_{18}O_5S$ [M^+] 358.0875, gefunden 358.0881.

Methyl (*E*)-3-(4-hydroxy-2-((*E*)-2-(phenylsulfonyl)vinyl)phenyl)acrylat (**22jd**)



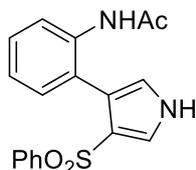
Nach **AAV-6** wurde das entsprechende Acetanilid (**9jd**) (64 mg, 0.20 mmol) in **22jd** (15 mg, 0.04 mmol, 22 %, (27 % brsm)) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). Unverbrauchtes Ausgangsmaterial **9jd** (11 mg, 0.03 mmol, 17 %) wurde zurückgewonnen. farbloser Feststoff. mp 200 °C. 1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6) δ 9.10 (s, 1H), 8.04 – 7.98 (m, 3H), 7.95 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 7.74 (tt, $J = 7.4, 1.3$ Hz, 1H), 7.71 – 7.65 (m, 3H), 7.22 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 7.00 (dd, $J = 8.6, 2.6$ Hz, 1H), 6.31 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 3.77 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, Aceton- d_6) δ 167.4, 160.3, 142.0, 141.1, 139.5, 134.9, 134.5, 132.3, 130.7, 130.5, 128.6, 127.0, 119.8, 119.5, 115.1, 51.9. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3379 (bw), 1714 (s), 1597 (s), 1447 (m), 1307 (s), 1145 (s). HRMS (EI) m/z berechnet für $C_{18}H_{16}O_5S$ [M^+] 344.0718, gefunden 344.0709.

Methyl (*E*)-3-(2-((*E*)-2-(*N*-benzyl-*N*-methylsulfamoyl)vinyl)phenyl)acrylat (**22ac**)



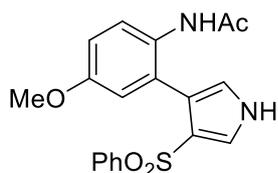
Nach **AAV-6** wurde das entsprechende Acetanilid (**9ac**) (86 mg, 0.25 mmol) in **22ac** (24 mg, 0.07 mmol, 25 %, (49 % brsm)) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). Unverbrauchtes Ausgangsmaterial **9ac** (41 mg, 0.12 mmol, 47 %) wurde zurückgewonnen. farbloser Feststoff. mp 108 – 110 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.96 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H), 7.61 – 7.56 (m, 1H), 7.49 – 7.28 (m, 8H), 6.57 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H), 6.36 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 4.34 (s, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.78 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 166.7, 141.3, 139.5, 135.8, 134.5, 132.8, 130.7, 130.3, 128.9, 128.6, 128.3, 128.2, 128.1, 126.5, 122.2, 54.1, 52.1, 34.4. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3304 (bw), 3059 (w), 2917 (s), 1732 (s), 1467 (m), 1320 (m), 1244 (s), 1151 (m), 939 (m), 738 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{20}H_{22}NO_4S$ [$M+H$] $^+$ 372.1270, gefunden 372.1283.

***N*-(2-(4-(Phenylsulfonyl)-1*H*-pyrrol-3-yl)phenyl)acetamid (24ad)**



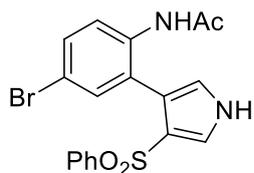
Nach **AAV-7** wurde das entsprechende Acetanilid (**9ad**) (151 mg, 0.50 mmol) in **24ad** (100 mg, 0.29 mmol, 59 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 4 : 1 bis 1 : 9 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 150 – 153 °C. ^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 7.77 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.48 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.42 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.37 – 7.28 (m, 3H), 7.00 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.80 – 6.74 (m, 2H), 1.93 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 171.7, 143.5, 137.9, 133.8, 133.3, 129.8, 129.4, 128.1, 127.8, 127.8, 125.7, 125.0, 123.8, 122.3, 120.1, 23.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3320 (s, br), 2936 (m), 1671 (s), 1582 (m), 1518 (s), 1446 (m), 1301 (s), 1144 (s), 1085 (m), 727 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 341.0960, gefunden 341.0978.

***N*-(4-Methoxy-2-(4-(phenylsulfonyl)-1*H*-pyrrol-3-yl)phenyl)acetamid (24gd)**



Nach **AAV-7** wurde das entsprechende Acetanilid (**9gd**) (165 mg, 0.50 mmol) in **24gd** (129 mg, 0.35 mmol, 70 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 4 : 1 bis 1 : 9 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 148 – 151 °C. ^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 7.62 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.53 – 7.47 (m, 2H), 7.44 (d, J = 7.8 Hz, 3H), 7.35 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 6.89 (dd, J = 8.9, 2.8 Hz, 1H), 6.78 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 6.29 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 3.63 (s, 3H), 1.94 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 172.0, 158.3, 143.5, 133.8, 130.6, 130.4, 129.8, 128.2, 127.6, 125.5, 123.6, 122.0, 120.4, 117.8, 115.2, 55.8, 23.3. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3324 (w, br), 3137 (w), 2941 (w), 1657 (s), 1496 (s), 1446 (s), 1300 (s), 1141 (s), 1036 (m), 726 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}^+]$ 370.0987, gefunden 370.0981.

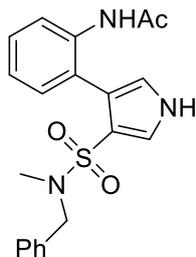
***N*-(4-Bromo-2-(4-(phenylsulfonyl)-1*H*-pyrrol-3-yl)phenyl)acetamid (24qd)**



Nach **AAV-7** wurde das entsprechende Acetanilid (**9qd**) (190 mg, 0.50 mmol) in **24qd** (105 mg, 0.25 mmol, 50 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 4 : 1 bis 1 : 9 (v/v)). bräunliches Öl. ^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 7.74 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.53 (tt, J = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 7.48 – 7.42 (m, 3H), 7.37 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 6.82 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 6.78 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 1.96 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 171.7,

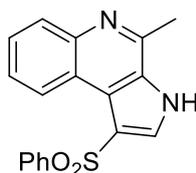
143.4, 137.3, 135.6, 134.0, 132.2, 129.9, 129.5, 128.2, 126.3, 125.8, 124.0, 122.5, 118.6, 118.0, 23.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3311 (w, br), 3135 (w), 2941 (w), 1664 (s), 1485 (s), 1391 (s), 1301 (s), 1142 (s), 1085 (m), 727 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für $C_{18}H_{15}N_2O_3SBr$ [M^+] 417.9987, gefunden 418.0001.

***N*-[2-(4-(*N*-Benzyl-*N*-methylsulfonyl)-1*H*-pyrrol-3-yl)phenyl]acetamid (**24ac**)**



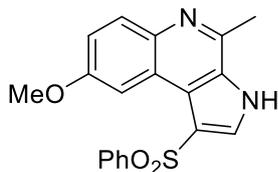
Nach **AAV-7** wurde das entsprechende Acetanilid (**9ac**) (172 mg, 0.50 mmol) in **24ac** (64 mg, 0.16 mmol, 33 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 4 : 1 bis 1 : 9 (v/v)). bräunliches Öl. 1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 7.73 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.40 – 7.32 (m, 2H), 7.28 – 7.17 (m, 4H), 7.12 – 7.07 (m, 2H), 6.88 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 3.73 (s, 2H), 2.29 (s, 3H), 2.02 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 171.9, 137.8, 137.7, 133.6, 129.5, 129.4, 129.2, 128.6, 126.4, 126.1, 126.0, 122.2, 120.5, 119.8, 54.4, 34.4, 23.6, ein Signal nicht beobachtet durch Signalüberlagerung. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3314 (bw), 3138 (w), 2928 (bw), 1660 (s), 1488 (s), 1454 (s), 1317 (s), 1145 (m), 1077 (m), 939 (m), 763 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für $C_{20}H_{21}N_3O_3S$ [M^+] 383.1304, gefunden 383.1316.

4-Methyl-1-(phenylsulfonyl)-3*H*-pyrrol[2,3-*c*]quinolin (25ad**)**



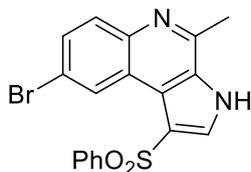
Nach **AAV-8** wurde das entsprechende Acetanilid (**24ad**) (100 mg, 0.29 mmol) in **25ad** (93 mg, 0.29 mmol, 99 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 4 : 1 bis 1 : 9 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 238 – 242 °C. 1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 8.84 (dd, J = 8.4, 1.5 Hz, 1H), 8.33 (s, 1H), 8.00 – 7.95 (m, 3H), 7.63 – 7.40 (m, 6H), 2.88 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 148.5, 144.0, 143.9, 136.1, 134.2, 131.7, 130.3, 128.6, 128.4, 127.9, 127.1, 126.7, 124.9, 122.5, 119.5, 20.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3131 (w), 3064 (w), 2853 (bw), 1705 (m), 1583 (m), 1445 (m), 1298 (m), 1142 (s), 1081 (m), 726 (s). HRMS (EI) m/z berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_2S$ [M^+] 322.0776, gefunden 322.0772.

8-Methoxy-4-methyl-1-(phenylsulfonyl)-3H-pyrrol[2,3-c]quinolin (25gd)



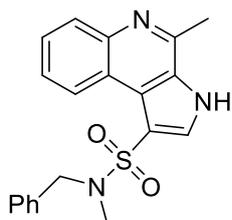
Nach **AAV-8** wurde das entsprechende Acetanilid (**24gd**) (108 mg, 0.29 mmol) in **25gd** (88 mg, 0.25 mmol, 86 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 4 : 1 bis 1 : 9 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 238 – 240 °C. ^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 8.36 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 8.18 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 7.57 (tt, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.21 (dd, $J = 9.1, 2.8$ Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 2.87 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 159.3, 145.5, 144.3, 136.7, 136.7, 134.3, 134.3, 130.5, 129.3, 127.6, 124.9, 123.5, 120.1, 118.9, 106.1, 56.3, 19.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3130 (bw), 3002 (w), 2926 (w), 1707 (w), 1621 (m), 1531 (m), 1446 (m), 1304 (m), 1239 (s), 1143 (s), 1081 (m), 726 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ [M^+] 352.0882, gefunden 352.0891.

8-Bromo-4-methyl-1-(phenylsulfonyl)-3H-pyrrol[2,3-c]quinolin (25qd)



Nach **AAV-8** wurde das entsprechende Acetanilid (**24qd**) (80 mg, 0.19 mmol) in **25qd** (69 mg, 0.17 mmol, 90 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 4 : 1 bis 1 : 9 (v/v)). bräunlicher Feststoff. mp 238 °C. ^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 8.99 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 8.38 (s, 1H), 8.00 – 7.92 (m, 2H), 7.82 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.65 (dd, $J = 8.9, 2.2$ Hz, 2H), 7.58 – 7.47 (m, 3H), 2.88 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 149.2, 143.4, 141.3, 136.9, 134.4, 131.8, 130.4, 129.6, 129.0, 128.6, 128.1, 123.9, 123.5, 121.0, 120.0, 20.9. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3123 (bw), 3066 (w), 2836 (w), 1704 (m), 1579 (m), 1445 (m), 1303 (s), 1143 (s), 1082 (m), 735 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{SBr}$ [M^+] 399.9881, gefunden 399.9877.

N-Benzyl-N,4-dimethyl-3H-pyrrol[2,3-c]quinolin-1-sulfonamid (25ac)

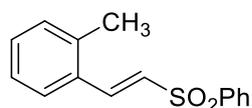


Nach **AAV-8** wurde das entsprechende Acetanilid (**24ac**) (68 mg, 0.18 mmol) in **25ac** (52 mg, 0.14 mmol, 81 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 4 : 1 bis 1 : 9 (v/v)). bräunlicher Feststoff. mp 191 – 198 °C. ^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 9.04 (dd, $J = 8.3, 1.5$ Hz, 1H), 8.18 (s, 1H), 8.07 (dd, $J = 8.3, 1.5$ Hz, 1H), 7.64 (ddd, $J = 8.3, 7.1, 1.5$ Hz, 1H), 7.57 (ddd, $J = 8.3, 7.1, 1.4$ Hz, 1H), 7.22 – 7.13 (m, 5H), 4.29 (s, 2H), 2.89 (s, 3H), 2.69 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR

(101 MHz, Methanol-*d*₄) δ 148.5, 144.2, 137.3, 135.7, 131.5, 129.5, 129.4, 128.8, 128.8, 128.3, 127.1, 127.0, 124.7, 123.0, 116.3, 54.6, 34.4, 20.3. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3564 (bw), 3133 (bw), 3066 (w), 2924 (bs), 1708 (m), 1585 (m), 1446 (s), 1317 (s), 1147 (s), 1130 (m), 729 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für C₂₀H₂₀N₃O₂S [M+H]⁺ 366.1276, gefunden 366.1276.

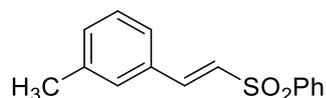
8.3.5 Darstellung von Styrenylsulfonen via MATSUDA-HECK Reaktion

(*E*)-1-Methyl-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (**27bd**)



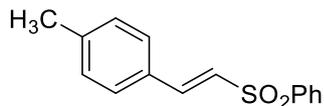
Entsprechend **AAV-9** wurde 2-Methylphenyldiazoniumtetrafluorborat (**26b**) (206 mg, 1.00 mmol) und Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) zu **27bd** (95 mg, 0.37 mmol, 37 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 75 – 77 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.97 (m, 3H), 7.59 (dq, $J = 14.8, 7.0$ Hz, 3H), 7.43 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.33 – 7.25 (m, 1H), 7.24 – 7.12 (m, 2H), 6.81 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H), 2.44 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 141.2, 140.5, 138.6, 133.8, 131.6, 131.5, 131.4, 129.8, 128.6, 128.1, 127.3, 126.9, 20.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3058 (w), 1613 (m), 1446 (m), 1305 (s), 1143 (s), 1085 (s), 972 (m), 834 (m), 747 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für C₁₅H₁₅O₂S [M+H]⁺ 259.0787, gefunden 259.0803.

(*E*)-1-Methyl-3-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (**27cd**)



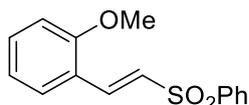
Entsprechend **AAV-9** wurde 3-Methylphenyldiazoniumtetrafluorborat (**26c**) (206 mg, 1.00 mmol) und Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) zu **27cd** (120 mg, 0.46 mmol, 46 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 74 – 77 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.95 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.65 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.60 – 7.47 (m, 3H), 7.26 (dd, $J = 5.6, 2.3$ Hz, 3H), 7.23 – 7.18 (m, 1H), 6.88 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 2.32 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 142.6, 140.8, 138.7, 133.3, 132.2, 132.0, 129.3, 129.1, 128.9, 127.5, 127.0, 125.8, 21.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3056 (w), 2922 (w), 1615 (m), 1447 (m), 1305 (s), 1145 (s), 1085 (s), 842 (m), 747 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für C₁₅H₁₅O₂S [M+H]⁺ 259.0793, gefunden 259.0776.

(E)-1-Methyl-4-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (27dd)



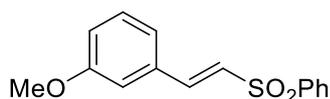
Entsprechend **AAV-9** wurde 4-Methylphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26d**) (206 mg, 1.00 mmol) und Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) zu **27dd** (151 mg, 0.57 mmol, 57 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 99 – 101 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.94 (dt, *J* = 6.9, 1.5 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 7.60 – 7.46 (m, 3H), 7.34 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.14 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.84 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 2.31 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 142.4, 141.7, 140.8, 133.2, 129.7, 129.5, 129.2, 128.5, 127.4, 126.0, 21.4. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3053 (w), 1605 (s), 1447 (m), 1307 (s), 1144 (s), 1084 (s), 975 (m), 865 (m), 752 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₅H₁₅O₂S [M+H]⁺ 259.0793, gefunden 259.0787.

(E)-1-Methoxy-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (27ed)



Entsprechend **AAV-9** wurde 2-Methoxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26e**) (222 mg, 1.00 mmol) und Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) zu **27ed** (100 mg, 0.36 mmol, 36 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 72 – 75 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.96 – 7.91 (m, 2H), 7.88 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 7.57 – 7.46 (m, 3H), 7.41 – 7.30 (m, 2H), 7.07 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 6.96 – 6.86 (m, 2H), 3.83 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 158.8, 141.2, 138.5, 133.1, 132.6, 130.7, 129.2, 127.8, 127.5, 121.1, 120.8, 111.3, 55.5. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3063 (w), 1607 (m), 1483 (m), 1307 (s), 1141 (s), 1082 (s), 977 (m), 830 (m), 751 (s). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₅H₁₅O₃S [M+H]⁺ 275.0742, gefunden 275.0736.

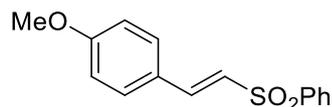
(E)-1-Methoxy-3-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (27fd)



Entsprechend **AAV-9** wurde 3-Methoxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26f**) (222 mg, 1.00 mmol) und Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) zu **27fd** (200 mg, 0.73 mmol, 73 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 110 – 113 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.95 – 7.88 (m, 2H), 7.63 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 7.59 – 7.45 (m, 3H), 7.25 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.03 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.91 (dd, *J* =

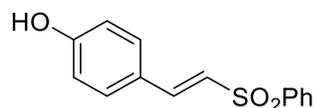
8.1, 2.5 Hz, 1H), 6.88 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 3.75 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 159.9, 142.4, 140.6, 133.6, 133.4, 130.0, 129.3, 127.5, 127.5, 121.2, 117.1, 113.3, 55.3. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3059 (w, br), 1615 (m), 1578 (s), 1446 (m), 1304 (s), 1143 (s), 1085 (s), 840 (m), 747 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 275.0742, gefunden 275.0737.

(*E*)-1-Methoxy-4-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (27gd)



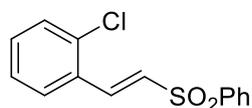
Entsprechend **AAV-9** wurde 4-Methoxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26g**) (56 mg, 0.25 mmol) und Phenylvinylsulfon (83 mg, 0.50 mmol) zu **27gd** (49 mg, 0.17 mmol, 71 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). rötliches Öl. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.97 – 7.88 (m, 2H), 7.67 – 7.51 (m, 5H), 7.42 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.89 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.71 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 3.82 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 162.1, 142.4, 141.2, 133.2, 130.5, 129.4, 129.3, 127.9, 127.5, 125.0, 124.5, 114.6, 55.5. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3056 (w), 1600 (s), 1446 (m), 1255 (s), 1141 (s), 1083 (s), 821 (m), 750 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 275.0742, gefunden 275.00747.

(*E*)-1-Hydroxy-4-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (27pd)



Entsprechend **AAV-9** wurde 4-Hydroxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26p**) (208 mg, 1.00 mmol) und Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) zu **27pd** (25 mg, 0.01 mmol, 1 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). dunkelgraues Öl. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.98 – 7.87 (m, 2H), 7.60 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H), 7.62 – 7.49 (m, 3H), 7.35 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.85 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.67 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 159.0, 142.7, 141.2, 133.4, 130.8, 129.5, 127.6, 125.0, 124.2, 116.3. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3384 (s, br), 3060 (w), 1601 (s), 1514 (s), 1446 (m), 1283 (s), 1139 (s), 1082 (s), 837 (w), 752 (w). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 261.0585, gefunden 261.0582.

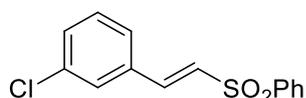
(*E*)-1-Chloro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (27hd)



Entsprechend **AAV-9** wurde 2-Chlorphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26h**) (226 mg, 1.00 mmol) und Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) zu **27hd** (203 mg, 0.73 mmol, 73 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-

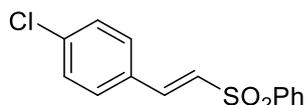
Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 57 – 65 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.05 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 7.96 – 7.91 (m, 2H), 7.65 – 7.44 (m, 4H), 7.36 (dd, $J = 7.9, 1.3$ Hz, 1H), 7.25 (dtd, $J = 20.4, 7.3, 1.5$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 140.2, 138.1, 135.1, 133.6, 132.0, 130.4, 130.2, 130.0, 129.4, 128.2, 127.7, 127.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3058 (w), 1611 (m), 1446 (m), 1306 (s), 1145 (s), 1085 (s), 822 (m), 750 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{SCl}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 279.0247, gefunden 279.0256.

(E)-1-Chloro-3-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (27id)



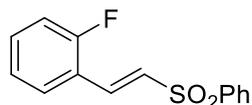
Entsprechend **AAV-9** wurde 3-Chlorphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26i**) (226 mg, 1.00 mmol) und Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) zu **27id** (137 mg, 0.49 mmol, 49 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 81 – 87 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (dd, $J = 7.0, 1.5$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 7.64 – 7.50 (m, 3H), 7.43 – 7.42 (m, 1H), 7.37 – 7.25 (m, 3H), 6.88 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 140.7, 140.4, 135.1, 134.2, 133.6, 131.1, 130.4, 129.5, 129.0, 128.2, 127.8, 126.9. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3059 (m), 1616 (m), 1565 (m), 1446 (m), 1304 (s), 1145 (s), 1085 (s), 834 (m), 753 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{SCl}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 279.0247, gefunden 279.0238.

(E)-1-Chloro-4-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (27jd)



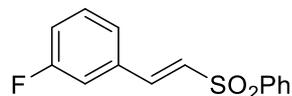
Entsprechend **AAV-9** wurde 4-Chlorphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26j**) (226 mg, 1.00 mmol) und Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) zu **27jd** (149 mg, 0.53 mmol, 53 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 101 – 104 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.97 – 7.89 (m, 2H), 7.62 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 7.64 – 7.49 (m, 3H), 7.42 – 7.29 (m, 4H), 6.86 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 141.0, 140.5, 137.2, 133.6, 130.9, 129.8, 129.4, 129.4, 128.0, 127.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3055 (w), 1613 (m), 1490 (m), 1446 (m), 1306 (s), 1145 (s), 1084 (s), 860 (m), 723 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{SCl}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 279.0247, gefunden 279.0235.

(E)-1-Fluoro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (27md)



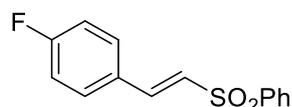
Entsprechend **AAV-9** wurde 2-Fluorphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26m**) (210 mg, 1.00 mmol) und Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) zu **27md** (179 mg, 0.68 mmol, 68 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 36 – 40 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.93 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.74 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 7.65 – 7.46 (m, 3H), 7.42 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.39 – 7.30 (m, 1H), 7.17 – 7.01 (m, 2H), 7.03 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 161.4 (d, *J* = 258.0 Hz), 140.4, 135.3 (d, *J* = 2.5 Hz), 133.5, 132.8 (d, *J* = 8.8 Hz), 130.1 (d, *J* = 2.5 Hz), 130.0 (d, *J* = 8.3 Hz), 129.3, 127.6, 124.7 (d, *J* = 3.4 Hz), 120.3 (d, *J* = 11.6 Hz), 116.3 (d, *J* = 22.0 Hz). IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3060 (w, br), 1612 (m), 1486 (m), 1447 (m), 1308 (s), 1145 (s), 1085 (s), 841 (m), 753 (s). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₄H₁₂O₂FS [M+H]⁺ 263.0542, gefunden 263.0531.

(E)-1-Fluoro-3-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (27nd)



Entsprechend **AAV-9** wurde 3-Fluorphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26n**) (210 mg, 1.00 mmol) und Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) zu **27nd** (233 mg, 0.89 mmol, 89 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 64 – 68 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.93 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.67 – 7.56 (m, 2H), 7.53 (dd, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 7.36 – 7.27 (m, 1H), 7.23 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 7.13 (dt, *J* = 9.5, 1.4 Hz, 1H), 7.09 – 6.99 (m, 1H), 6.91 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 162.8 (d, *J* = 247.6 Hz), 140.8 (d, *J* = 2.7 Hz), 140.3, 134.5 (d, *J* = 7.5 Hz), 133.5, 130.7 (d, *J* = 8.0 Hz), 129.4, 128.8, 127.6, 124.6 (d, *J* = 2.7 Hz), 118.0 (d, *J* = 21.8 Hz), 114.7 (d, *J* = 23.1 Hz). IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3054 (w, br), 1617 (m), 1583 (s), 1447 (s), 1306 (s), 1144 (s), 1086 (s), 840 (m), 750 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₄H₁₂O₂FS [M+H]⁺ 263.0542, gefunden 263.0532.

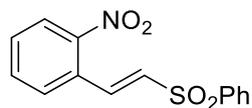
(E)-1-Fluoro-4-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (27od)



Entsprechend **AAV-9** wurde 4-Fluorphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26o**) (210 mg, 1.00 mmol) und Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) zu **27od** (195 mg, 0.74 mmol, 74 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 86 – 95 °C. ¹H NMR (300 MHz,

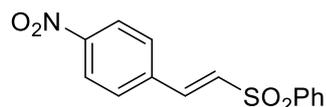
CDCl₃) δ 7.94 – 7.88 (m, 2H), 7.62 (d, J = 15.4 Hz, 1H), 7.58 – 7.40 (m, 5H), 7.02 (t, J = 8.6 Hz, 2H), 6.83 (d, J = 15.4 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 164.2 (d, J = 253.4 Hz), 141.1, 140.61, 133.4, 130.6 (d, J = 9.1 Hz), 129.3, 128.6 (d, J = 3.6 Hz), 127.5, 127.1 (d, J = 2.7 Hz), 116.2 (d, J = 21.9 Hz). IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3056 (w), 1600 (s), 1509 (s), 1446 (m), 1306 (s), 1146 (s), 1085 (s), 834 (m), 752 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für C₁₄H₁₂O₂FS [M+H]⁺ 263.0542, gefunden 263.0537.

(E)-1-Nitro-2-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (27kd)



Entsprechend **AAV-9** wurde 2-Nitrophenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26k**) (237 mg, 1.00 mmol) und Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) zu **27kd** (194 mg, 0.67 mmol, 67 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 113 – 117 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.10 (d, J = 15.3 Hz, 1H), 8.03 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.94 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.67 – 7.47 (m, 6H), 6.83 (d, J = 15.3 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 147.8, 139.7, 138.8, 134.0, 133.7, 132.0, 131.2, 129.5, 129.4, 128.6, 127.8, 125.1. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3064 (w, br), 1605 (w), 1524 (s), 1447 (m), 1345 (s), 1148 (s), 1086 (s), 809 (w), 738 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für C₁₄H₁₂NO₄S [M+H]⁺ 290.00487, gefunden 290.0484.

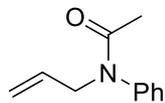
(E)-1-Nitro-4-(2-(phenylsulfonyl)vinyl)benzol (27ld)



Entsprechend **AAV-9** wurde 2-Nitrophenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26l**) (237 mg, 1.00 mmol) und Phenylvinylsulfon (168 mg, 1.00 mmol) zu **27ld** (116 mg, 0.40 mmol, 40 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 167 – 172 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.24 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.98 – 7.93 (m, 2H), 7.72 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 7.70 – 7.54 (m, 5H), 7.02 (d, J = 15.6 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 139.9, 139.4, 138.5, 134.0, 131.9, 129.7, 129.4, 128.0, 124.4. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3057 (m), 1596 (m), 1520 (s), 1447 (m), 1346 (s), 1147 (s), 1086 (m), 842 (m), 744 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für C₁₄H₁₂NO₄S [M+H]⁺ 290.0487, gefunden 290.0482.

8.3.6 Darstellung komplexer Sulfonyl-Verbindungen

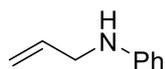
N-Allyl-*N*-phenylacetamid (**37**)¹⁹⁶



Natriumhydrid (60 %) (960 mg, 24.0 mmol) wurde in Toluol (20 mL) vorgelegt, auf 120 °C erhitzt und für 60 min gerührt. Acetanilid (**1a**) (2.78 g, 20.0 mmol) wurde in Toluol (80 mL) gelöst und langsam zur Suspension getropft. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer NaCl-Eis-Mischung (1 : 3) auf –20 °C abgekühlt. Danach wurde Allylbromid (4.8 mL, 56 mmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 1 h bei 120 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch heiß filtriert und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemisch 3 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **37** (2.93 g, 16.7 mmol, 84 %). hellgelbe Flüssigkeit. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.43 – 7.28 (m, 3H), 7.14 (dd, *J* = 8.3, 1.4 Hz, 2H), 5.85 (ddt, *J* = 16.6, 10.2, 6.3 Hz, 1H), 5.17 – 4.93 (m, 2H), 4.28 (d, *J* = 6.3 Hz, 1H), 1.85 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 170.2, 143.1, 133.3, 129.7, 128.2, 128.0, 117.9, 52.1, 22.8. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3063 (bw), 2925 (bw), 1657 (s), 1595 (s), 1495 (s), 1385 (s), 1276 (m), 922 (m), 738 (m). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₁₁H₁₃NO [M⁺] 175.0997, gefunden 175.0993.

N-Allylanilin (**36a**)

Variante A



Anilin (**11**) (0,47 g, 0,46 mL, 5,00 mmol), K₂CO₃ (1,70 g, 12,0 mmol) und Allylbromid (430 μ L, 5,00 mmol) wurden in DMF (10 mL) gelöst und 16 h bei 60 °C gerührt. Dann wurde dest. Wasser (60 mL) hinzugefügt und die Lösung mit Et₂O (3•30 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit NaCl (aq.) (30 mL) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 50 : 1 bis 5 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **36a** (223 mg, 1,65 mmol, 33 %).

Variante B¹⁹⁶

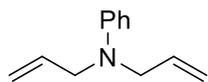
N-Allyl-*N*-phenylacetamid (**37**) (2,9 g, 16,7 mmol) wurde 4 h in HCl (aq., 3 M) (15,3 mL, 46 mmol) bei 120 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt, mit NaHCO₃ (aq.) neutralisiert, die wässrige Phase mit Et₂O (3•40 mL) extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte

durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 10 : 1 bis 2 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **36a** (1.91 g, 14.3 mmol, 86 %).

Variante C¹⁹⁶

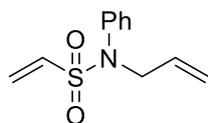
Ausgehend von Acetanilid (**1a**) (5.56 g, 40 mmol), über **37** als Zwischenstufe, wurde **36a** (4.67 g, 35 mmol, 88 %) erhalten. hellgelbe Flüssigkeit. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.19 (dd, J = 8.6, 7.3 Hz, 2H), 6.76 – 6.68 (m, 1H), 6.64 (dd, J = 8.7, 1.1 Hz, 2H), 5.97 (ddt, J = 17.2, 10.5, 5.4 Hz, 1H), 5.30 (dd, J = 17.2, 1.7 Hz, 1H), 5.18 (dd, J = 10.3, 1.6 Hz, 1H), 3.79 (d, J = 5.4 Hz, 2H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 148.2, 135.6, 129.4, 117.7, 116.4, 113.1, 46.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3060 (bw), 2924 (w), 2853 (w), 1417 (w), 1276 (w), 1198 (w), 824 (s), 737 (s), 688 (m), 546 (s). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₉H₁₁N [M⁺] 133.0887, gefunden 133.0884.

N,N-Diallylanilin (**36b**)



Anilin (0,47 g, 0.46 mL, 5.00 mmol), K₂CO₃ (1.70 g, 12.0 mmol) und Allylbromid (430 μ L, 5.00 mmol) wurden in DMF (10 mL) gelöst und 16 h bei 60 °C gerührt. Dann wurde dest. Wasser (60 mL) hinzugefügt und die Lösung mit Et₂O (3•30 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden mit NaCl (aq.) (30 mL) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 50 : 1 bis 5 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **36b** (173 mg, 1.00 mmol, 20 %). hellbraune Flüssigkeit. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.29 – 7.19 (m, 2H), 6.73 (m, 3H), 5.90 (ddt, J = 17.2, 10.0, 4.9 Hz, 2H), 5.27 – 5.16 (m, 4H), 3.96 (d, J = 4.9 Hz, 4H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 148.9, 134.2, 129.2, 116.5, 116.1, 112.6, 52.9. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 2918 (s), 1600 (m), 1507 (s), 1352 (m), 1153 (m), 747 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₂H₁₆N [M+H]⁺ 174.1283, gefunden 174.1262.

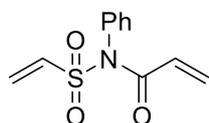
N-Allyl-*N*-phenylethensulfonamid (**35**)¹⁸⁷



N-Allylanilin (**36a**) (1.33 g, 10 mmol) und NEt₃ (4.3 mL, 30 mmol) wurden in trockenem, entgastem DCM (100 mL) vorgelegt und mit einer Eis-NaCl-Kältemischung (1 : 3) auf –15 °C gekühlt. 2-Chlorethan-1-sulfonylchlorid (**7**) (3.25 g, 20 mmol) wurde in DCM (100 mL) gelöst und langsam hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und 72 h gerührt. Danach wurde die Lösung mit HCl (aq., 1 M) hydrolysiert, die wässrige Phase

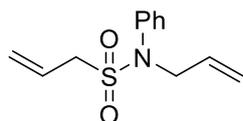
mit DCM (3•50 mL) extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemisch 5 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **35** (1.86 g, 8.3 mmol, 83 %). farblose Flüssigkeit. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.39 – 7.33 (m, 2H), 7.33 – 7.26 (m, 3H), 6.55 (dd, *J* = 16.8, 10.1 Hz, 1H), 6.17 (d, *J* = 16.8 Hz, 1H), 5.96 (d, *J* = 10.1 Hz, 1H), 5.82 (ddt, *J* = 16.8, 10.2, 6.3 Hz, 1H), 5.19 – 5.08 (m, 2H), 4.21 (dt, *J* = 6.4, 1.4 Hz, 2H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 139.2, 134.5, 133.0, 129.3, 128.9, 128.1, 127.6, 119.1, 53.9. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3051 (bw), 1595 (w), 1491 (m), 1342 (s), 1151 (s), 861 (m), 749 (m). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₁₁H₁₃NO₂S [M⁺] 223.0667, gefunden 223.0662.

N-Phenyl-*N*-(vinylsulfonyl)acrylamid (**57**)



In einem Mikrowellengefäß (G2) wurden *N*-Phenyl-vinylsulfonamid (**8f**) (549 mg, 3.0 mmol), Acryloylchlorid (0.3 mL, 3.0 mmol) und NEt₃ (0.42 mL, 3.0 mmol) in DCE (6 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 120 °C gerührt und danach auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Die Lösung wurde mit DCM (30 mL) verdünnt und die organische Phase mit dest. Wasser (20 mL) und NaCl (aq.) (20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und unter verminderten Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 10 : 1 bis 4 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **56** (235 mg, 1.49 mmol, 33 %). farbloses Öl. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.35 – 7.25 (m, 4H), 7.14 – 7.04 (m, 2H), 6.99 (dd, *J* = 16.6, 9.9 Hz, 1H), 6.31 (d, *J* = 16.7 Hz, 1H), 6.23 (d, *J* = 16.6 Hz, 1H), 5.99 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H), 5.67 (dd, *J* = 16.7, 10.4 Hz, 1H), 5.50 (d, *J* = 10.3 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 165.8, 135.9, 135.1, 132.1, 130.5, 130.3, 130.2, 130.0, 128.1. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3067 (bw), 1691 (s), 1489 (m), 1358 (s), 1151 (s), 744 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₁H₁₁NO₃S [M+Na]⁺ 260.0357, gefunden 260.0353.

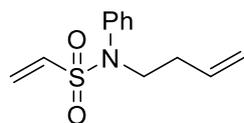
N-Allyl-*N*-phenyl-2-propen-1-sulfonamid (**38**)



N-Phenyl-2-propen-1-sulfonamid (**8f**) (2.0 g, 1.6 mL, 10.0 mmol), Allylalkohol (2.3 g, 2.7 mL, 40 mmol) und PPh₃ (2.6 g, 10.0 mmol) wurden in trockenem, entgastem THF (250 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. DIAD (2.02 g, 2.0 mL, 10.0 mmol) wurde langsam hinzugegeben. Die Lösung wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 3 : 1 (v/v)).

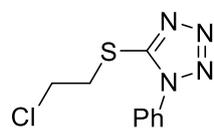
Erhalten wurde **38** (1.83 g, 7.7 mmol, 77 %). oranges Öl. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.43 – 7.22 (m, 5H), 5.94 (ddt, $J = 17.3, 10.2, 7.2$ Hz, 1H), 5.79 (ddt, $J = 16.6, 10.1, 6.3$ Hz, 1H), 5.48 – 5.37 (m, 2H), 5.16 – 5.04 (m, 2H), 4.35 – 4.21 (m, 1H), 3.77 (dt, $J = 7.3, 1.2$ Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 139.0, 133.2, 129.2, 128.8, 127.8, 125.7, 123.8, 118.7, 55.8, 54.6. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3086 (bw), 2983 (w), 1595 (w), 1492 (m), 1339 (s), 1147 (s), 1064 (m), 775 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ [M^+] 237.0824, gefunden 237.0819.

***N*-(3-Buten-1-yl)-*N*-phenylethensulfonamid (**39**)**



N-Phenyl-vinylsulfonamid (**34**) (1.8 g, 9.8 mmol), 3-Buten-1-ol (1.5 g, 1.8 mL, 20.8 mmol) und PPh_3 (2.6 g, 9.8 mmol) wurden in trockenem, entgastem THF (100 mL) vorgelegt und auf 0°C gekühlt. DIAD (1.98 g, 1.9 mL, 9.8 mmol) wurde langsam hinzugetrofft. Die Lösung wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 3 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **39** (1.58 g, 6.7 mmol, 68 %). farbloser Feststoff. mp $60 - 62^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.42 – 7.27 (m, 5H), 6.53 (dd, $J = 16.7, 9.9$ Hz, 1H), 6.15 (d, $J = 16.7$ Hz, 1H), 5.95 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 5.74 (ddt, $J = 17.0, 10.8, 6.8$ Hz, 1H), 5.10 – 4.97 (m, 2H), 3.70 – 3.51 (m, 2H), 2.24 (dtt, $J = 8.2, 6.8, 1.4$ Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 139.0, 134.5, 134.1, 129.4, 129.2, 128.3, 127.5, 117.4, 50.4, 33.1. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3061 (bw), 1595 (w), 1491 (m), 1342 (s), 1151 (s), 1063 (m), 749 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{S}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 238.0902, gefunden 238.0894.

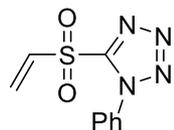
5-((2-Chloroethyl)thio)-1-phenyl-1*H*-tetrazol (67**)²⁵⁹**



1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol (**66**) (5.70 g, 32 mmol) und K_2CO_3 (11.0 g, 82 mmol) wurden in DCE (120 mL, 970 mmol) suspendiert. Die Suspension wurde 2 d bei 120°C gerührt und danach auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Es erfolgte die Zugabe von dest. Wasser (100 mL) und die wässrige Phase wurde mit DCM (3•50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser (50 mL) und NaCl (aq.) (50 mL) gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 3 (v/v)). Erhalten wurde **67** (7.37 g, 31 mmol, 98 %). gelbes Öl. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.62 – 7.53 (m, 5H), 3.96 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 3.73 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101

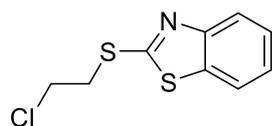
MHz, CDCl₃) δ 153.4, 133.6, 130.5, 130.1, 123.9, 42.3, 35.3. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3068 (w, br), 1597 (m), 1499 (s), 1415 (m), 1387 (m), 1244 (m), 1090 (w), 761 (m), 696 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für C₉H₉N₄SCl [M⁺] 240.0236, gefunden 240.0232.

1-Phenyl-5-(vinylsulfonyl)-1H-tetrazol (**64**)



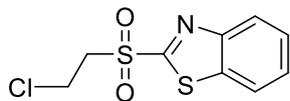
5-((2-Chloroethyl)thio)-1-phenyl-1H-tetrazol (**67**) (6.00 g, 25 mmol), *m*-CPBA (21.5 g, 125 mmol) wurden in getrocknetem, entgastem DCM (315 mL) suspendiert. Die Suspension wurde 72 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Es erfolgte die Zugabe von NaHSO₃ (aq.) (190 mL) zum Neutralisieren des überschüssigen *m*-CPBA. Die organische Phase wurde mit NaHCO₃ (aq.) (2•190 mL) und NaCl (aq.) (190 mL) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und unter verminderten Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 1 : 4 (v/v)). Erhalten wurde **64** (6.56 g, 27.8 mmol, 87 %). farbloser Feststoff. mp 69 – 71 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.56 (m, 5H), 7.13 (dd, *J* = 16.5, 10.0 Hz, 1H), 6.66 (dd, *J* = 16.5, 1.2 Hz, 1H), 6.49 (dd, *J* = 9.8, 1.2 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 154.2, 135.3, 134.7, 133.1, 131.7, 129.9, 125.3. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3068 (w), 1497 (m), 1342 (s), 1150 (s), 743 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für C₉H₈N₄O₂S [M⁺] 236.0368, gefunden 236.0364.

2-((2-Chloroethyl)thio)benzo[*d*]thiazol (**70**)²²⁹



Benzo[*d*]thiazol-2-thiol (**69**) (10.0 g, 59.8 mmol), K₂CO₃ (16.5 g, 119.7 mmol) wurden in Aceton (100 mL) vorgelegt. DCE (37 mL, 300 mmol) wurde hinzugefügt und die Suspension für 20 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Umgebungstemperatur abgekühlt und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde in EA (200 mL) aufgenommen, mit NaCl (aq.) (50 mL) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und unter verminderten Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 20 : 1 bis 5 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **70** (9.10 g, 39.6 mmol, 66 %). oranges hochviskoses Öl. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.89 (dt, *J* = 8.2, 0.9 Hz, 1H), 7.77 – 7.71 (m, 1H), 7.43 (ddd, *J* = 8.3, 7.3, 1.3 Hz, 1H), 7.30 (ddd, *J* = 8.3, 7.3, 1.2 Hz, 1H), 3.92 (dd, *J* = 8.0, 6.8 Hz, 2H), 3.69 (dd, *J* = 8.0, 6.8 Hz, 2H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 164.9, 153.0, 135.4, 126.2, 124.5, 121.7, 121.1, 42.5, 34.9. IR nicht vermessen, da literaturbekannte Verbindung. HRMS (EI) m/z berechnet für C₉H₈NCIS₂ [M⁺] 228.9787, gefunden 228.9779.

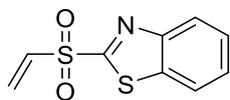
2-((2-Chloroethyl)sulfonyl)benzo[*d*]thiazol (**71**)



2-((2-Chloroethyl)thio)benzo[*d*]thiazol (**70**) (4.90 g, 21.3 mmol) und Kaliumperoxomonosulfat (21.84 g, 35.5 mmol) wurden in einer Aceton-Wasser-Lösung (150 mL, 1 : 1.3) suspendiert. Die Suspension wurde bei Umgebungstemperatur für 20 h gerührt.

Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand in dest. Wasser (50 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit CHCl₃ (3•25 mL) extrahiert, mit NaCl (aq.) (25 mL) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 10 : 1 bis 3 : 1 (v/v)). Das Produkt wurde im Gemisch mit **65** erhalten. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.27 – 8.16 (m, 1H), 8.06 – 7.98 (m, 1H), 7.71 – 7.54 (m, 2H), 3.96 (s, 4H). IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3639 (w), 3061 (w), 2932 (w), 1708 (s), 1471 (m), 1327 (s), 1147 (s), 984 (w), 726 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₉H₈NO₂S₂Cl [M⁺] 260.9685, gefunden 260.9682.

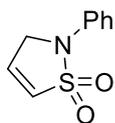
2-(Vinylsulfonyl)benzo[*d*]thiazol (**65**)



2-((2-Chloroethyl)sulfonyl)benzo[*d*]thiazol (**71**) (4.73 g, 18.1 mmol) wurde in trockenem, entgastem THF (100 mL) gelöst. NEt₃ (2.73 g, 3.76 mL, 30 mmol) wurde langsam hinzugegeben und die Lösung für 20 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Dann wurde der ausgefallene

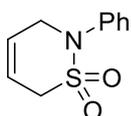
Feststoff filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 10 : 1 bis 4 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **65** (3.47 g, 15.4 mmol, 85 %). farbloser Feststoff. mp 93 – 95 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.17 – 8.09 (m, 1H), 7.99 – 7.89 (m, 1H), 7.61 – 7.46 (m, 2H), 6.95 (dd, *J* = 16.4, 9.8 Hz, 1H), 6.68 (dd, *J* = 16.4, 0.8 Hz, 1H), 6.31 (dd, *J* = 9.8, 0.8 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 165.9, 152.7, 136.8, 135.8, 132.4, 128.1, 127.7, 125.4, 122.3. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3628 (w, br), 3105 (w), 3062 (w), 2926 (w), 1470 (m), 1327 (s), 1144 (s), 1086 (m), 852 (m), 726 (s), 658 (s). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₉H₇NO₂S₂ [M⁺] 224.9918, gefunden 224.9927.

2-Phenyl-2,3-dihydroisothiazol 1,1-dioxid (44)¹⁸⁷



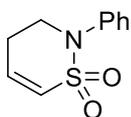
Entsprechend **AAV-11** wurde das entsprechende Sulfonamid (**35**) (448 mg, 2.0 mmol) mittels M 51 in **44** (370 mg, 1.9 mmol, 94 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). grauer Feststoff. mp 83 – 85 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.43 – 7.28 (m, 4H), 7.16 (tt, *J* = 7.2, 1.3 Hz, 1H), 6.98 (dt, *J* = 7.1, 2.5 Hz, 1H), 6.76 (dt, *J* = 7.2, 2.2 Hz, 1H), 4.45 (t, *J* = 2.3 Hz, 2H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 136.6, 133.9, 129.8, 127.8, 124.5, 118.6, 50.8. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3109 (w), 3074 (w), 2856 (w), 1598 (m), 1500 (m), 1281 (s), 1136 (s), 949 (m), 719 (s), 682 (s), 504 (s). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₉H₉NO₂S [M⁺] 195.0354, gefunden 195.0348.

2-Phenyl-3,6-dihydro-2H-1,2-thiazin-1,1-dioxid (46)



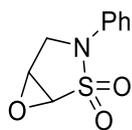
Entsprechend **AAV-11** wurde das entsprechende Sulfonamid (**38**) (712 mg, 3.00 mmol) mittels G II in **46** (612 mg, 2.93 mmol, 98 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 78 – 80 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.40 – 7.34 (m, 4H), 7.33 – 7.27 (m, 1H), 6.05 (ddd, *J* = 10.5, 5.2, 2.1 Hz, 1H), 5.85 (dtt, *J* = 10.3, 4.0, 2.0 Hz, 1H), 4.45 (qd, *J* = 2.8, 1.9 Hz, 2H), 3.70 (dq, *J* = 4.8, 2.5 Hz, 2H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 141.2, 129.4, 127.7, 126.1, 126.0, 120.2, 54.7, 46.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3061 (w), 2918 (w), 1596 (m), 1490 (m), 1349 (s), 1156 (s), 749 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₀H₁₂NO₂S [M+H]⁺ 210.0589, gefunden 210.0588.

2-Phenyl-3,4-dihydro-2H-1,2-thiazin-1,1-dioxid (47)



Entsprechend **AAV-11** wurde das entsprechende Sulfonamid (**39**) (170 mg, 0.72 mmol) mittels G II in **47** (128 mg, 0.61 mmol, 85 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 83 – 84 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.40 – 7.19 (m, 5H), 6.60 (dt, *J* = 10.8, 2.1 Hz, 1H), 6.46 (dt, *J* = 10.8, 3.8 Hz, 1H), 4.00 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H), 2.43 – 2.29 (m, 2H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 140.2, 137.5, 129.5, 129.2, 127.4, 126.9, 49.7, 23.5. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3058 (bw), 2949 (w), 1595 (s), 1492 (m), 1325 (s), 1133 (s), 697 (s). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₁₀H₁₁NO₂S [M⁺] 209.0511, gefunden 209.0512.

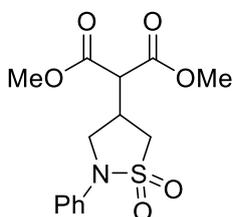
3-Phenyl-6-oxa-2-thia-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-2,2-dioxid (**53**)²⁰⁹



2-Phenyl-2,3-dihydroisothiazol-1,1-dioxid (**44**) (98 mg, 0.50 mmol) und NaOCl (aq., 2 M) (5.5 mL, 11.0 mmol) wurden in DCM (10 mL) vorgelegt. KOH (aq., 10 M, 1.2 mL) und (*tert*-Bu)₄NHSO₄ (20 mg, 0.05 mmol) wurden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei Umgebungstemperatur gerührt.

Anschließend wurde mit dest. Wasser (10 mL) verdünnt und die wässrige Phase mit CHCl₃ (20 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit dest. Wasser (10 mL) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemisch 1 : 2 (v/v)). Erhalten wurde **53** (60 mg, 0.31 mmol, 62 %). farbloses Öl. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.40 – 7.32 (m, 2H), 7.32 – 7.21 (m, 3H), 4.62 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H), 4.06 – 3.99 (m, 2H), 3.94 (dd, *J* = 12.9, 1.1 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 138.0, 129.6, 127.1, 125.1, 60.0, 51.1, 49.4. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3061 (bw), 1596 (m), 1493 (s), 1321 (s), 1143 (s), 756 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₉H₁₀NO₃S [M+H]⁺ 212.0381, gefunden 212.0385.

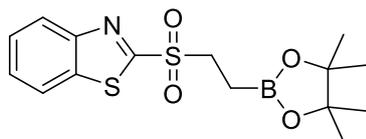
2-(1,1-Dioxido-2-phenylisothiazolidin-4-yl)malonsäuredimethylester (**55**)



2-Phenyl-2,3-dihydroisothiazol-1,1-dioxid (**44**) (98 mg, 0.50 mmol) und NaH (60 %) (40 mg, 1.00 mmol) wurden in trockenem, entgastem THF (20 mL) vorgelegt und Malonsäuremethylester (65 mg, 0.50 mmol) langsam hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 64 °C gerührt und anschließend auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Dem Reaktionsgemisch wurde dest. Wasser (20 mL) hinzugefügt. Die

wässrige Phase wurde mit DCM (3•20 mL) extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 1 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **55** (112 mg, 0.34 mmol, 68 %). farbloser Feststoff. mp 116 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.40 – 7.35 (m, 2H), 7.28 – 7.24 (m, 2H), 7.22 – 7.16 (m, 1H), 3.92 (dd, *J* = 9.4, 6.7 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.71 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 3.68 – 3.55 (m, 2H), 3.46 (h, *J* = 7.7 Hz, 1H), 3.32 (dd, *J* = 12.6, 8.3 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167.6, 167.5, 137.1, 129.5, 125.5, 120.8, 53.7, 53.3, 53.3, 51.4, 50.2, 31.3. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 2957 (w), 1731 (s), 1497 (m), 1307 (m), 1139 (s), 948 (m), 753 (s), 682 (s), 504 (s). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₄H₁₈NO₆S [M+H]⁺ 328.0855, gefunden 328.0862.

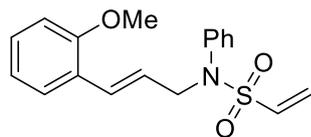
2-((2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)sulfonyl)benzo[*d*]thiazol (**77**)²³⁶



PPh₃ (6 mg, 5 mol-%) und CuCO₃ (55 mg, 5 mol-%) wurden in dest. Wasser (2 mL) vorgelegt und 15 min gerührt. B₂pin₂ (140 mg, 0.55 mmol) wurde hinzugefügt und das Reaktionsgemisch weitere 30 min gerührt. Danach wurde 2-(Vinylsulfonyl)benzo[*d*]thiazol (**65**) (97 mg, 0.50 mmol) zugegeben und 18 h bei 60 °C gerührt. Die abgekühlte Suspension wurde mit NaCl (aq.) (5 mL) neutralisiert und die wässrige Phase mit EA (3•10 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und unter verminderten Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 20 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **77** (118 mg, 0.33 mmol, 67 %). farbloses Öl. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.18 – 8.12 (m, 1H), 7.99 – 7.92 (m, 1H), 7.60 – 7.49 (m, 2H), 3.60 – 3.47 (m, 2H), 1.35 – 1.26 (m, 2H), 1.16 (s, 12H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 165.4, 152.8, 136.8, 128.0, 127.6, 125.4, 122.3, 84.0, 75.0, 50.9, 24.8, 24.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3420 (bs), 2980 (s), 1474 (m), 1327 (s), 1140 (s), 949 (w), 770 (w). HRMS konnte via EI bzw. ESI nicht ermittelt werden.

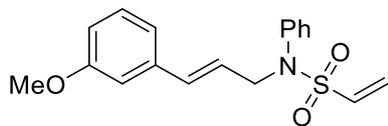
8.3.7 Anwendung komplexer Olefine in der MATSUDA-HECK Reaktion

(*E*)-*N*-(3-(2-Methoxyphenyl)allyl)-*N*-phenylethensulfonamid (**40e**)



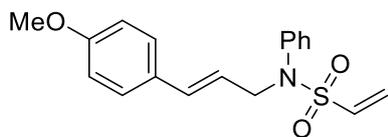
Entsprechend **AAV-10** wurde 2-Methoxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26e**) (222 mg, 1.00 mmol) und *N*-Allyl-*N*-phenylethensulfonamid (**35**) (223 mg, 1.00 mmol) zu **40e** (216 mg, 0.66 mmol, 66 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). Öl. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.41 – 7.26 (m, 6H), 7.25 – 7.18 (m, 1H), 6.94 – 6.74 (m, 3H), 6.61 (dd, *J* = 16.6, 10.0 Hz, 1H), 6.29 – 6.16 (m, 1H), 6.20 (d, *J* = 16.6 Hz, 1H), 5.95 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 4.40 (dd, *J* = 6.8, 1.1 Hz, 2H), 3.79 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 156.8, 139.3, 134.7, 129.2, 129.1, 129.0, 129.0, 128.0, 127.4, 127.0, 125.4, 124.6, 120.7, 111.0, 55.5, 54.0. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3255 (w), 2934 (w), 1597 (m), 1489 (s), 1343 (m), 1146 (s), 1023 (m), 877 (m), 749 (s). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₁₈H₁₉NO₃S [M⁺] 329.1086, gefunden 329.1073.

(E)-N-(3-(3-Methoxyphenyl)allyl)-N-phenylethensulfonamid (40f)



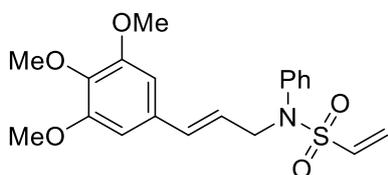
Entsprechend **AAV-10** wurde 3-Methoxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26f**) (222 mg, 1.00 mmol) und *N*-Allyl-*N*-phenylethensulfonamid (**35**) (223 mg, 1.00 mmol) zu **40f** (191 mg, 0.58 mmol, 58 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). Öl. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.40 – 7.27 (m, 5H), 7.21 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.83 (t, $J = 2.0$ Hz, 1H), 6.79 (dd, $J = 8.1, 2.5$ Hz, 1H), 6.58 (dd, $J = 16.5, 9.9$ Hz, 1H), 6.43 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.24 – 6.13 (m, 2H), 5.96 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 4.37 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.79 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 159.9, 139.2, 137.8, 134.7, 134.1, 129.7, 129.4, 129.0, 128.2, 127.5, 124.5, 119.3, 113.6, 112.0, 55.3, 53.6. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3056 (w), 2939 (w), 1596 (m), 1490 (m), 1343 (s), 1148 (s), 1042 (m), 965 (m), 865 (m), 744 (s). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$ [M^+] 329.1086, gefunden 329.1089.

(E)-N-(3-(4-Methoxyphenyl)allyl)-N-phenylethensulfonamid (40g)



Entsprechend **AAV-10** wurde 4-Methoxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26g**) (56 mg, 0.25 mmol) und *N*-Allyl-*N*-phenylethensulfonamid (**35**) (56 mg, 0.25 mmol) zu **40g** (58 mg, 0.18 mmol, 71 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). grauer Feststoff. mp 95 – 98 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.40 – 7.28 (m, 5H), 7.27 – 7.21 (m, 2H), 6.83 (d, $J = 8.7$ Hz, 3H), 6.59 (dd, $J = 16.6, 9.9$ Hz, 1H), 6.40 (d, $J = 15.8$ Hz, 2H), 6.18 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H), 6.05 (dt, $J = 15.8, 6.7$ Hz, 1H), 5.95 (d, $J = 9.9$ Hz, 2H), 4.35 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 3.78 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 159.5, 139.2, 134.7, 133.7, 129.3, 129.1, 129.0, 128.1, 127.8, 127.4, 121.7, 114.0, 55.3, 53.8. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 2917 (w), 1730 (w), 1606 (m), 1512 (s), 1492 (m), 1346 (s), 1151 (s), 1031 (m), 969 (m), 746 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{S}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 330.1164, gefunden 330.1146.

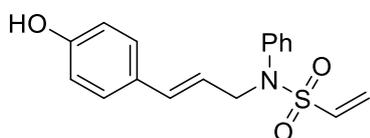
(E)-N-Phenyl-N-(3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)allyl)ethensulfonamid (40q)



Entsprechend **AAV-10** wurde 3,4,5-Trimethoxyphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26q**) (126 mg, 0.44 mmol) und *N*-Allyl-*N*-phenylethensulfonamid (**35**) (125 mg, 0.55 mmol) zu **40q** (46 mg, 0.12 mmol, 27 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel

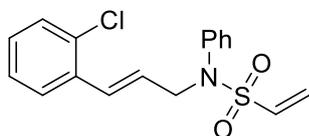
(PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). braunes Öl. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.40 – 7.26 (m, 5H), 6.57 (dd, $J = 16.5, 10.2$ Hz, 1H), 6.51 (s, 2H), 6.36 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.18 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H), 6.11 (dt, $J = 15.8, 6.7$ Hz, 1H), 5.96 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 4.34 (dd, $J = 6.7, 1.3$ Hz, 2H), 3.83 (s, 6H), 3.82 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 153.4, 139.2, 138.2, 134.5, 134.0, 132.0, 129.4, 128.9, 128.2, 127.6, 123.6, 103.7, 61.0, 56.2, 53.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 2925 (m), 1712 (s), 1583 (m), 1508 (m), 1420 (m), 1359 (s), 1154 (s), 970 (w), 748 (w). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{S}$ [M^+] 389.1297, gefunden 389.1279.

(E)-N-(3-(4-Hydroxyphenyl)allyl)-N-phenylethensulfonamid (40p)



Entsprechend **AAV-10** wurde 4-Hydroxyphenyldiazonium-tetrafluoroborat (**26p**) (104 mg, 0.50 mmol) und *N*-Allyl-*N*-phenylethensulfonamid (**35**) (112 mg, 0.50 mmol) zu **40p** (79 mg, 0.50 mmol, 50 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). dunkelgrünes Öl. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 9.52 (s, 1H), 7.42 – 7.26 (m, 5H), 7.16 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.95 (dd, $J = 16.4, 9.9$ Hz, 1H), 6.68 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.34 (d, $J = 16.1$ Hz, 1H), 6.07 (dd, $J = 16.4, 9.8$ Hz, 2H), 6.00 – 5.87 (m, 1H), 4.32 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 157.3, 139.1, 134.8, 133.0, 129.0, 128.7, 128.0, 127.7, 127.6, 127.1, 120.8, 115.4, 52.8. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3429 (bm), 2925 (m), 1609 (m), 1514 (m), 1341 (s), 1149 (s), 970 (w), 749 (w). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{S}$ [$\text{M}+\text{H}]^+$ 316.1007, gefunden 316.1020.

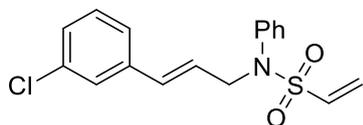
(E)-N-(3-(2-Chlorophenyl)allyl)-N-phenylethensulfonamid (40h)



Entsprechend **AAV-10** wurde 2-Chlorphenyldiazonium-tetrafluoroborat (**26h**) (226 mg, 1.00 mmol) und *N*-Allyl-*N*-phenylethensulfonamid (**35**) (223 mg, 1.00 mmol) zu **40h** (111 mg, 0.33 mmol, 33 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). Öl. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.43 – 7.28 (m, 7H), 7.22 – 7.12 (m, 2H), 6.83 (dd, $J = 15.8, 1.5$ Hz, 1H), 6.59 (dd, $J = 16.5, 9.9$ Hz, 1H), 6.20 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H), 6.17 – 6.10 (m, 1H), 5.98 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 4.41 (dd, $J = 6.6, 1.4$ Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 139.1, 134.5, 134.5, 133.1, 130.3, 129.6, 129.3, 128.9, 128.9, 128.1, 127.6, 127.1, 127.0, 126.9, 53.4. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3059 (w), 1597 (w), 1492 (m), 1341 (s), 1147 (s), 1057

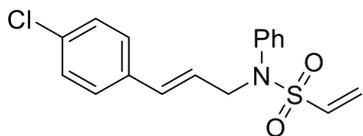
(m), 966 (s), 745 (s). HRMS (EI) m/z berechnet für $C_{17}H_{16}NO_2SCl$ [M^+] 333.0590, gefunden 333.0577.

(*E*)-*N*-(3-(3-Chlorophenyl)allyl)-*N*-phenylethensulfonamid (40i)



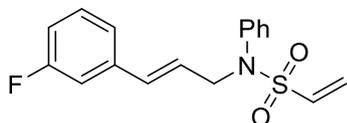
Entsprechend **AAV-10** wurde 3-Chlorphenyldiazonium-tetrafluoroborat (**26i**) (226 mg, 1.00 mmol) und *N*-Allyl-*N*-phenylethensulfonamid (**35**) (223 mg, 1.00 mmol) zu **40i** (52 mg, 0.15 mmol, 15 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). Öl. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.41 – 7.25 (m, 6H), 7.22 – 7.13 (m, 3H), 6.58 (dd, $J = 16.5, 9.9$ Hz, 1H), 6.40 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.19 (d, $J = 16.3$ Hz, 1H), 6.26 – 6.12 (m, 1H), 5.97 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 4.36 (dd, $J = 6.5, 1.0$ Hz, 2H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 139.2, 138.2, 134.6, 134.5, 132.7, 129.9, 129.4, 128.9, 128.3, 128.0, 127.7, 126.5, 125.8, 124.8, 53.4. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3060 (w), 1593 (m), 1494 (m), 1343 (s), 1149 (s), 1058 (m), 969 (s), 860 (m), 749 (s). HRMS (EI) m/z berechnet für $C_{17}H_{16}NO_2SCl$ [M^+] 333.0590, gefunden 333.0588.

(*E*)-*N*-(3-(4-Chlorophenyl)allyl)-*N*-phenylethensulfonamid (40j)



Entsprechend **AAV-10** wurde 4-Chlorphenyldiazonium-tetrafluoroborat (**26j**) (113 mg, 0.50 mmol) und *N*-Allyl-*N*-phenylethensulfonamid (**35**) (112 mg, 0.50 mmol) zu **40j** (140 mg, 0.42 mmol, 84 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). grauer Feststoff. mp 90 – 94 °C. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.38 – 7.29 (m, 5H), 7.24 – 7.18 (m, 3H), 6.58 (dd, $J = 16.5, 9.9$ Hz, 1H), 6.40 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.18 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H), 6.22 – 6.10 (m, 1H), 5.96 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 4.35 (dd, $J = 6.5, 1.3$ Hz, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 139.2, 134.8, 134.5, 133.7, 132.8, 129.4, 128.9, 128.8, 128.2, 127.8, 127.6, 124.9, 53.5. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 2924 (m), 2852 (m), 1491 (s), 1349 (s), 1153 (s), 1092 (m), 969 (m), 881 (m), 749 (s). HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{17}H_{17}NO_2SCl$ [$M+H$] $^+$ 334.0669, gefunden 334.0681.

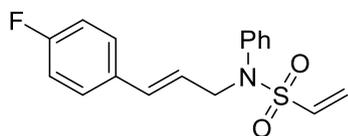
(*E*)-*N*-(3-(3-Fluorophenyl)allyl)-*N*-phenylethensulfonamid (40n)



Entsprechend **AAV-10** wurde 3-Fluorphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26n**) (210 mg, 1.00 mmol) und *N*-Allyl-*N*-phenylethensulfonamid (**35**) (223 mg, 1.00 mmol) zu **40n** (91 mg,

0.29 mmol, 29 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). braunes Öl. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.41 – 7.19 (m, 7H), 7.08 – 7.03 (m, 1H), 7.02 – 6.87 (m, 2H), 6.59 (dd, $J = 16.5, 9.9$ Hz, 1H), 6.43 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.19 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H), 6.26 – 6.12 (m, 1H), 5.97 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 4.37 (dd, $J = 6.5, 1.3$ Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 163.1 (d, $J = 245.5$ Hz), 138.7 (d, $J = 7.7$ Hz), 132.8 (d, $J = 2.5$ Hz), 130.1 (d, $J = 8.3$ Hz), 122.5 (d, $J = 2.8$ Hz), 114.8 (d, $J = 21.3$ Hz), 113.0 (d, $J = 21.8$ Hz). IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3061 (w), 1583 (m), 1489 (m), 1341 (s), 1147 (s), 970 (s), 864 (s). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{SF}$ [M^+] 317.0886, gefunden 317.0879.

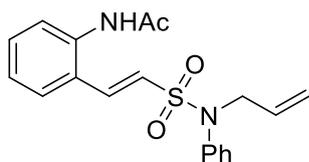
(*E*)-*N*-(3-(4-Fluorophenyl)allyl)-*N*-phenylethensulfonamid (**40o**)



Entsprechend **AAV-10** wurde 4-Fluorphenyldiazoniumtetrafluoroborat (**26o**) (105 mg, 0.50 mmol) und *N*-Allyl-*N*-phenylethensulfonamid (**35**) (112 mg, 0.50 mmol) zu **40o** (116 mg, 0.36 mmol, 73 %) umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-MTBE-Gemische 5 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). gelbes Öl. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.40 – 7.22 (m, 7H), 7.04 – 6.91 (m, 2H), 6.58 (dd, $J = 16.5, 9.9$ Hz, 1H), 6.42 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.18 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H), 6.09 (td, $J = 15.8, 6.6$ Hz, 1H), 5.96 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 4.36 (dd, $J = 6.7, 1.3$ Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 162.5 (d, $J = 247.4$ Hz), 139.2, 134.6, 132.9, 132.5 (d, $J = 3.3$ Hz), 129.4, 128.9, 128.2, 128.1, 127.6, 123.9 (d, $J = 2.3$ Hz), 115.6 (d, $J = 21.6$ Hz), 53.6. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 2925 (w), 1509 (m), 1492 (w), 1355 (s), 1154 (s), 1091 (w), 882 (w), 748 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{SF}$ [M^+] 317.0886, gefunden 317.0882.

8.3.8 Anwendung komplexer Olefine in der DHR

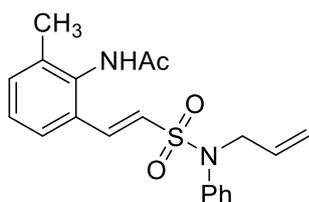
(*E*)-*N*-(2-(2-(*N*-Allyl-*N*-phenylsulfamoyl)vinyl)phenyl)acetamid (**42a**)



Entsprechend **AAV-5** wurde Acetanilid (**1a**) (136 mg, 1.00 mmol) in **42a** (203 mg, 0.57 mmol, 57 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 97 – 98 °C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6) δ 9.16 (s, 1H), 7.76 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.53 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.45 – 7.35 (m, 5H), 7.32 – 7.27 (m, 1H), 7.24 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.05 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 5.83 (ddt, $J = 16.4, 10.2, 6.1$ Hz, 1H),

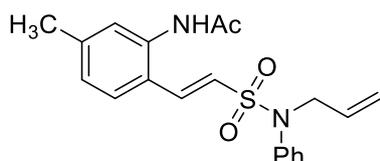
5.17 (dd, $J = 17.1, 1.6$ Hz, 1H), 5.06 (dd, $J = 10.2, 1.5$ Hz, 1H), 4.33 (dt, $J = 6.2, 1.5$ Hz, 2H), 2.11 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Aceton- d_6) δ 169.5, 140.6, 138.7, 138.1, 134.5, 131.5, 129.8, 129.7, 128.3, 128.1, 126.9, 126.5, 125.9, 118.6, 54.1, 23.6. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3061 (bw), 1708 (s), 1492 (m), 1343 (s), 1150 (s), 864 (m), 797 (w). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 357.1273, gefunden 357.1251.

(E)-N-(2-(2-(N-Allyl-N-phenylsulfamoyl)vinyl)-6-methylphenyl)acetamid (42b)



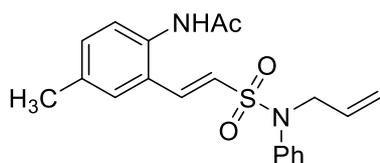
Entsprechend **AAV-5** wurde 2'-Methylacetanilid (**1b**) (150 mg, 1.00 mmol) in **42b** (188 mg, 0.51 mmol, 51 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 135 – 138 °C. ^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 7.92 (s, 1H), 7.63 – 7.59 (m, 1H), 7.46 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.42 – 7.28 (m, 8H), 7.05 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 5.85 (ddt, $J = 17.1, 10.2, 6.2$ Hz, 1H), 5.18 (dq, $J = 17.1, 1.5$ Hz, 1H), 5.11 (dq, $J = 10.2, 1.3$ Hz, 1H), 4.30 (dt, $J = 6.2, 1.4$ Hz, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.16 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 172.5, 140.7, 140.0, 138.0, 136.4, 134.6, 133.9, 132.2, 130.3, 130.2, 129.0, 128.9, 126.4, 126.1, 119.1, 54.8, 22.5, 18.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3235 (bw), 3008 (bw), 1709 (s), 1661 (m), 1490 (m), 1346 (s), 1147 (s), 865 (m), 776 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 371.1429, gefunden 370.1420.

(E)-N-(2-(2-(N-Allyl-N-phenylsulfamoyl)vinyl)-5-methylphenyl)acetamid (42c)



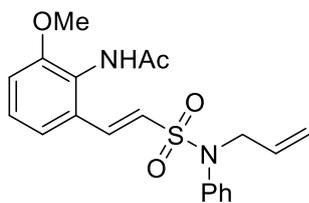
Entsprechend **AAV-5** wurde 3'-Methylacetanilid (**1c**) (150 mg, 1.00 mmol) in **42c** (174 mg, 0.47 mmol, 47 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 139 – 141 °C. ^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 7.92 (s, 1H), 7.66 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.43 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 7.41 – 7.28 (m, 5H), 7.18 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.01 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 5.85 (ddt, $J = 17.0, 10.2, 6.2$ Hz, 1H), 5.18 (dq, $J = 17.1, 1.5$ Hz, 1H), 5.10 (dq, $J = 10.2, 1.3$ Hz, 1H), 4.30 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.15 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 172.6, 143.2, 140.8, 139.4, 137.7, 134.6, 130.3, 130.1, 129.0, 128.9, 128.8, 128.3, 127.2, 124.9, 119.0, 54.8, 23.0, 21.3. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3284 (bm), 3062 (bw), 1710 (w), 1660 (s), 1490 (s), 1342 (s), 1148 (s), 863 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}^+]$ 370.1351, gefunden 370.1355.

(E)-N-(2-(2-(N-Allyl-N-phenylsulfamoyl)vinyl)-4-methylphenyl)acetamid (42d)



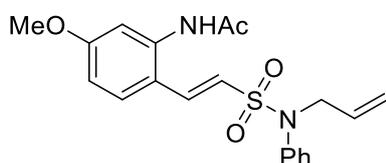
Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Methylacetanilid (**1d**) (150 mg, 1.00 mmol) in **42d** (211 mg, 0.60 mmol, 60 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 99 – 101 °C. ¹H NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆) δ 9.02 (s, 1H), 7.63 – 7.60 (m, 1H), 7.48 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 7.44 – 7.34 (m, 5H), 7.32 – 7.27 (m, 1H), 7.26 – 7.22 (m, 1H), 7.04 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.82 (ddt, *J* = 17.1, 10.2, 6.2 Hz, 1H), 5.16 (dq, *J* = 17.1, 1.6 Hz, 1H), 5.05 (dq, *J* = 10.2, 1.4 Hz, 1H), 4.31 (dt, *J* = 6.2, 1.4 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.10 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Aceton-*d*₆) δ 169.5, 140.9, 139.0, 136.4, 136.0, 134.8, 132.5, 130.0, 129.9, 128.5, 127.2, 125.9, 118.7, 54.3, 23.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3282 (bw), 3005 (w), 1709 (s), 1608 (w), 1493 (m), 1355 (s), 1150 (s), 865 (m), 697 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₂₀H₂₃N₂O₃S [M+H]⁺ 371.1429, gefunden 371.1418.

(E)-N-(2-(2-(N-Allyl-N-phenylsulfamoyl)vinyl)-6-methoxyphenyl)acetamid (42e)



Entsprechend **AAV-5** wurde 3'-Methoxyacetanilid (**1e**) (166 mg, 1.00 mmol) in **42e** (253 mg, 0.65 mmol, 65 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). rötliches Öl. ¹H NMR (400 MHz, Methanol-*d*₄) δ 7.93 (s, 1H), 7.43 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 7.45 – 7.30 (m, 7H), 7.15 (dd, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 1H), 7.05 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.87 (ddt, *J* = 16.6, 10.2, 6.2 Hz, 1H), 5.20 (dq, *J* = 17.1, 1.5 Hz, 1H), 5.12 (dq, *J* = 10.2, 1.3 Hz, 1H), 4.32 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 2.18 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Methanol-*d*₄) δ 172.9, 156.4, 140.7, 139.9, 134.5, 132.7, 130.2, 130.1, 129.4, 128.9, 126.5, 126.3, 119.8, 119.1, 114.4, 56.5, 54.8, 22.7. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3266 (bw), 3009 (w), 1708 (s), 1581 (s), 1492 (m), 1342 (s), 1149 (s), 1068 (m), 864 (m), 775 (m). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₂₀H₂₂N₂O₄S [M⁺] 386.1300, gefunden 386.1307.

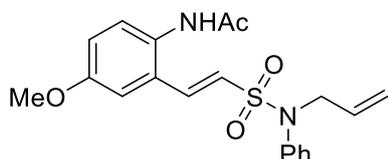
(E)-N-(2-(2-(N-Allyl-N-phenylsulfamoyl)vinyl)-5-methoxyphenyl)acetamid (42f)



Entsprechend **AAV-5** wurde 2'-Methoxyacetanilid (**1f**) (166 mg, 1.00 mmol) in **42f** (158 mg, 0.41 mmol, 41 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 124 – 125 °C. ¹H NMR (400 MHz, Methanol-

d_4) δ 7.92 (s, 1H), 7.72 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.44 – 7.30 (m, 6H), 6.97 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H), 6.93 (dd, $J = 8.7, 2.7$ Hz, 1H), 5.85 (ddt, $J = 17.1, 10.2, 6.2$ Hz, 1H), 5.18 (dq, $J = 17.1, 1.4$ Hz, 1H), 5.10 (dq, $J = 10.2, 1.3$ Hz, 1H), 4.30 (dt, $J = 6.2, 1.4$ Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.15 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 172.5, 163.5, 140.9, 139.4, 139.2, 134.7, 130.3, 130.1, 129.7, 128.9, 123.2, 122.1, 119.0, 114.4, 113.0, 56.1, 54.8, 23.1. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3228 (bw), 3061 (w), 1663 (m), 1603 (s), 1490 (s), 1339 (m), 1145 (s), 864 (m), 797 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ [M^+] 386.1300, gefunden 386.1307.

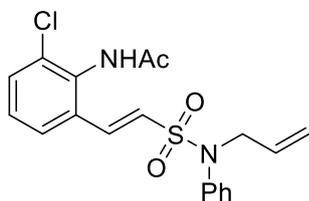
(E)-N-(2-(2-(N-Allyl-N-phenylsulfamoyl)vinyl)-4-methoxyphenyl)acetamid (42g)



Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Methoxyacetanilid (**1g**) (166 mg, 1.00 mmol) in **42g** (178 mg, 0.46 mmol, 46 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 95 – 96 °C. ^1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6) δ

8.94 (s, 1H), 7.46 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.42 – 7.34 (m, 5H), 7.30 (ddt, $J = 8.5, 5.7, 2.0$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.01 (dd, $J = 8.8, 2.7$ Hz, 1H), 5.82 (ddt, $J = 17.0, 10.2, 6.2$ Hz, 1H), 5.16 (dq, $J = 17.1, 1.6$ Hz, 1H), 5.05 (dq, $J = 10.2, 1.4$ Hz, 1H), 4.30 (dt, $J = 6.2, 1.5$ Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.08 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Aceton- d_6) δ 169.6, 158.7, 140.8, 138.9, 134.7, 131.5, 130.3, 130.0, 129.8, 129.1, 128.5, 126.4, 118.7, 118.0, 112.1, 56.0, 54.3, 23.5. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3277 (bw), 3006 (w), 1709 (s), 1493 (s), 1344 (s), 1150 (s), 1036 (w), 697 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 387.1379, gefunden 387.1382.

(E)-N-(2-(2-(N-Allyl-N-phenylsulfamoyl)vinyl)-6-chlorophenyl)acetamid (42k)

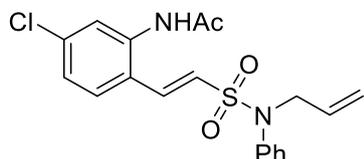


Entsprechend **AAV-5** wurde 2'-Chloracetanilid (**1k**) (169 mg, 1.00 mmol) in **42k** (247 mg, 0.63 mmol, 63 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). oranges Öl. ^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 7.92 (s, 1H), 7.73 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.60 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.47 – 7.31 (m, 7H), 7.15 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 5.87

(ddt, $J = 17.1, 10.2, 6.2$ Hz, 1H), 5.20 (dq, $J = 17.1, 1.5$ Hz, 1H), 5.13 (dq, $J = 10.2, 1.3$ Hz, 1H), 4.32 (dd, $J = 6.3, 1.4$ Hz, 2H), 2.19 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 172.6, 140.6, 138.9, 135.1, 134.5, 134.4, 134.2, 132.6, 130.2, 130.2, 129.9, 129.0, 127.9, 127.1, 119.2, 54.9, 22.5. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3261 (bw), 3005 (w), 1709 (s), 1492 (m), 1355 (s), 1152

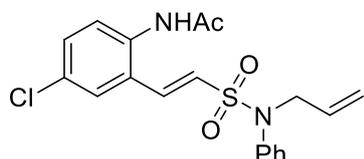
(s), 866 (m), 778 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{19}H_{20}N_2O_3SCl$ $[M+H]^+$ 391.0883, gefunden 391.0885.

(E)-N-(2-(2-(N-Allyl-N-phenylsulfamoyl)vinyl)-5-chlorophenyl)acetamid (42l)



Entsprechend **AAV-5** wurde 3'-Chloracetanilid (**1l**) (169 mg, 1.00 mmol) in **42l** (258 mg, 0.66 mmol, 66 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). Oranges Öl. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.73 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.40 – 7.27 (m, 7H), 7.16 (dd, $J = 8.5, 2.1$ Hz, 1H), 6.69 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H), 5.81 (ddt, $J = 16.6, 10.1, 6.3$ Hz, 1H), 5.20 – 5.05 (m, 2H), 4.24 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 2.13 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 169.3, 139.2, 137.2, 137.1, 136.6, 132.9, 129.4, 129.1, 128.3, 128.3, 126.4, 126.1, 125.7, 124.7, 119.3, 54.1, 24.1. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3313 (bm), 1702 (s), 1672 (s), 1593 (s), 1482 (m), 1364 (m), 1151 (m), 867 (m), 779 (w). HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{19}H_{20}N_2O_3SCl$ $[M+H]^+$ 391.0883, gefunden 391.0901.

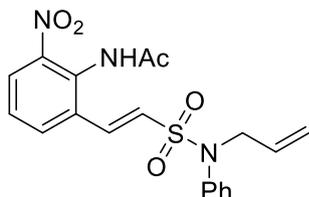
(E)-N-(2-(2-(N-Allyl-N-phenylsulfamoyl)vinyl)-4-chlorophenyl)acetamid (42m)



Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Chloracetanilid (**1m**) (169 mg, 1.00 mmol) in **42m** (201 mg, 0.52 mmol, 52 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). hellbraunes Öl. 1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6) δ 9.21 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 7.62 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.47 – 7.35 (m, 6H), 7.33 – 7.27 (m, 1H), 7.22 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H), 5.83 (ddt, $J = 17.1, 10.2, 6.2$ Hz, 1H), 5.16 (dq, $J = 17.1, 1.5$ Hz, 1H), 5.06 (dq, $J = 10.2, 1.4$ Hz, 1H), 4.33 (dt, $J = 6.2, 1.4$ Hz, 2H), 2.11 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, Aceton- d_6) δ 169.6, 140.5, 137.1, 137.0, 134.6, 131.2, 131.2, 129.9, 129.8, 129.8, 128.4, 128.4, 127.7, 127.6, 118.7, 54.3, 23.6. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3316 (bw), 3005 (w), 1709 (s), 1493 (w), 1356 (m), 1153 (m), 1090 (w), 865 (w), 698 (w). HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{19}H_{20}N_2O_3SCl$ $[M+H]^+$ 391.0883, gefunden 391.0896.

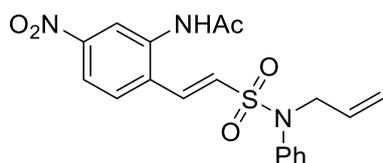
Für die folgenden Nitro-Verbindungen konnte das Edukt nicht vollständig entfernt werden, sodass die Zuordnung der Signale durch Überlagerung mit dem entsprechenden Nitroacetanilid erfolgte.

(E)-N-(2-(2-(N-Allyl-N-phenylsulfamoyl)vinyl)-6-nitrophenyl)acetamid (42n)



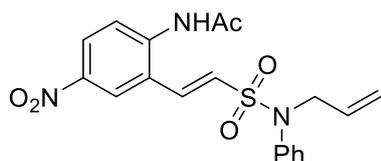
Entsprechend **AAV-5** wurde 2'-Nitroacetanilid (**1n**) (180 mg, 1.00 mmol) in **42n** (61 mg, 0.15 mmol, 15 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). hellgelber Feststoff. mp 116 – 117 °C. ¹H NMR (400 MHz, Methanol-*d*₄) δ 8.62 (s, 1H), 8.36 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 8.11 (dd, *J* = 8.7, 2.4 Hz, 1H), 7.97 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 7.43 – 7.32 (m, 5H), 7.29 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.86 (ddt, *J* = 17.1, 10.2, 6.2 Hz, 1H), 5.19 (dq, *J* = 17.1, 1.5 Hz, 1H), 5.12 (dq, *J* = 10.2, 1.3 Hz, 1H), 4.34 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.20 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Methanol-*d*₄) δ 172.5, 150.1, 140.5, 138.7, 137.0, 135.2, 134.5, 130.4, 130.2, 130.1, 129.7, 129.1, 122.4, 121.8, 119.2, 55.0, 23.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3274 (bw), 3062 (bw), 1674 (m), 1596 (w), 1344 (s), 1151 (m), 739 (w). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₉H₂₀N₃O₅S [M+H]⁺ 402.1124, gefunden 402.1141.

(E)-N-(2-(2-(N-Allyl-N-phenylsulfamoyl)vinyl)-5-nitrophenyl)acetamid (42o)



Entsprechend **AAV-5** wurde 3'-Nitroacetanilid (**1o**) (180 mg, 1.00 mmol) in **42o** (104 mg, 0.26 mmol, 26 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 147 – 148 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.72 (s, 1H), 8.04 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.76 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 7.44 – 7.27 (m, 7H), 6.80 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 5.82 (ddt, *J* = 17.1, 10.2, 6.3 Hz, 1H), 5.16 (dq, *J* = 17.1, 1.5 Hz, 1H), 5.10 (dq, *J* = 10.2, 1.3 Hz, 1H), 4.25 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.20 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.1, 144.6, 139.1, 137.4, 133.0, 132.9, 132.8, 130.5, 130.4, 129.3, 129.1, 128.1, 126.8, 126.7, 119.0, 54.0, 23.9. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3316 (bw), 2926 (w), 1676 (s), 1492 (s), 1345 (s), 1149 (s), 1068 (w), 864 (m), 697 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₉H₂₀N₃O₅S [M+H]⁺ 402.1124, gefunden 402.1132.

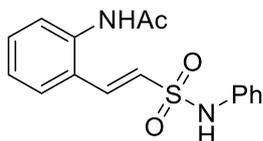
(E)-N-(2-(2-(N-Allyl-N-phenylsulfamoyl)vinyl)-4-nitrophenyl)acetamid (**42p**)



Entsprechend **AAV-5** wurde 4'-Nitroacetanilid (**1p**) (180 mg, 1.00 mmol) in **42p** (120 mg, 0.30 mmol, 30 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 105 – 107 °C. ¹H NMR (400 MHz, Methanol-*d*₄) δ 8.57 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 8.25 (dd, *J* = 8.9, 2.6 Hz, 1H), 8.20 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.85 – 7.76 (m, 2H), 7.49 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 7.44 – 7.38 (m, 4H), 7.33 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 5.88 (ddt, *J* = 17.1, 10.1, 6.2 Hz, 1H), 5.20 (dt, *J* = 17.2, 1.5 Hz, 1H), 5.13 (dq, *J* = 10.2, 1.2 Hz, 1H), 4.37 (dt, *J* = 6.3, 1.3 Hz, 2H), 2.21 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Methanol-*d*₄) δ 172.2, 146.5, 143.3, 140.5, 137.2, 134.6, 130.4, 130.2, 129.1, 127.6, 126.3, 125.7, 123.8, 120.2, 119.1, 54.9, 23.4. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3300 (bw), 3072 (bw), 1703 (s), 1506 (s), 1341 (s), 1152 (m), 866 (w), 697 (w). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₉H₂₀N₃O₅S [M+H]⁺ 402.1124, gefunden 402.1136.

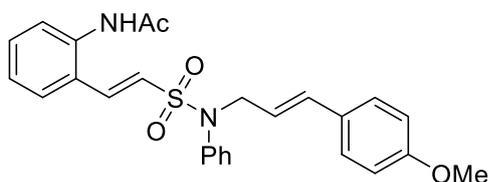
8.3.9 Anwendung komplexer sulfalkenylierter Aromaten

(E)-N-(2-(2-(N-Phenylsulfamoyl)vinyl)phenyl)acetamid (**9af**)



Entsprechend **AAV-5** wurde Acetanilid (**1a**) (68 mg, 0.50 mmol) in **9af** (58 mg, 0.18 mmol, 36 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 137 – 139 °C. ¹H NMR (400 MHz, Methanol-*d*₄) δ 7.60 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 7.41 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.36 – 7.20 (m, 5H), 7.13 – 7.06 (m, 1H), 6.97 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 2.14 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Methanol-*d*₄) δ 172.6, 139.0, 138.8, 137.6, 132.1, 130.3, 130.0, 128.4, 128.3, 128.1, 127.9, 125.6, 122.0, 23.0. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3252 (bm), 2921 (w), 1664 (m), 1601 (m), 1483 (m), 1300 (m), 1143 (s), 1033 (w), 926 (w), 752 (m). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₆H₁₇N₂O₃S [M+H]⁺ 317.0960, gefunden 317.0956.

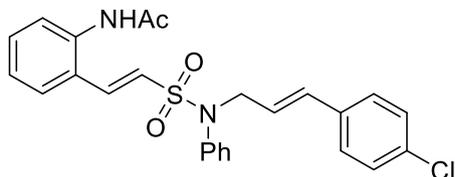
***N*-(2-((*E*)-2-(*N*-(*E*)-3-(4-Methoxyphenyl)allyl)-*N*-phenylsulfamoyl)vinyl)phenyl)-acetamid (43ag)**



Nach **AAV-10** wurde das entsprechende Acetanilid (**42a**) (71 mg, 0.20 mmol) in **43ag** (78 mg, 0.17 mmol, 84 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). oranger Feststoff. mp

209 – 212 °C. ^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 7.74 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.50 – 7.44 (m, 2H), 7.41 – 7.31 (m, 7H), 7.23 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.08 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 6.81 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.40 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.06 (dt, $J = 15.8, 6.7$ Hz, 1H), 4.41 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 3.76 (s, 3H), 2.13 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 172.6, 161.0, 140.9, 139.3, 137.8, 134.8, 132.2, 130.5, 130.2, 129.0, 128.7, 128.4, 128.3, 128.1, 126.4, 123.0, 114.9, 55.7, 54.7, 23.0. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3259 (bw), 2960 (w), 2931 (w), 1669 (s), 1607 (s), 1511 (s), 1343 (s), 1250 (s), 1147 (s), 1032 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 463.1692, gefunden 463.1670.

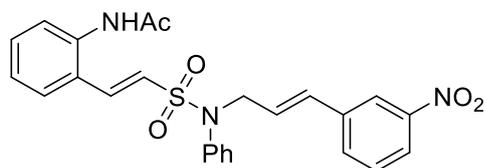
***N*-(2-((*E*)-2-(*N*-(*E*)-3-(4-Chlorophenyl)allyl)-*N*-phenylsulfamoyl)vinyl)phenyl)-acetamid (43aj)**



Nach **AAV-10** wurde das entsprechende Acetanilid (**42a**) (71 mg, 0.20 mmol) in **43aj** (27 mg, 0.06 mmol, 29 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Feststoff. mp 134 – 136 °C.

^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ 7.91 (s, 1H), 7.78 – 7.71 (m, 1H), 7.48 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H), 7.46 – 7.22 (m, 12H), 7.09 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 6.46 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.24 (dt, $J = 15.8, 6.5$ Hz, 1H), 4.45 (dd, $J = 6.6, 1.3$ Hz, 2H), 2.14 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Methanol- d_4) δ 172.6, 140.8, 139.5, 137.8, 136.6, 134.4, 133.7, 132.3, 130.4, 130.2, 130.1, 129.7, 129.1, 128.9, 128.4, 128.3, 128.1, 126.5, 126.2, 54.4, 23.0. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3260 (bm), 3036 (w), 1668 (m), 1524 (m), 1491 (s), 1344 (s), 1147 (s), 881 (w), 756 (w). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{SCl}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 467.1196, gefunden 467.1209.

***N*-2-((*E*)-2-(*N*-((*E*)-3-(3-Nitrophenyl)allyl)-*N*-phenylsulfamoyl)vinyl)phenyl)-acetamid
(43ak)**



Nach **AAV-10** wurde das entsprechende Acetanilid (**42a**) (71 mg, 0.20 mmol) in **43ak** (6 mg, 0.01 mmol, 6 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). farbloser Öl. ¹H NMR (400 MHz,

Methanol-*d*₄) δ 8.16 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.07 (ddd, *J* = 8.2, 2.4, 0.9 Hz, 1H), 7.79 – 7.76 (m, 1H), 7.74 – 7.71 (m, 1H), 7.57 – 7.27 (m, 10H), 7.11 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 6.62 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 6.43 (dt, *J* = 15.8, 6.4 Hz, 1H), 4.50 (dd, *J* = 6.3, 1.4 Hz, 2H), 2.14 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Methanol-*d*₄) δ 172.6, 145.8, 139.7, 133.3, 132.7, 132.3, 130.8, 130.4, 130.3, 130.1, 129.2, 129.1, 128.5, 128.3, 128.2, 126.1, 123.3, 121.9, 54.2, 23.0. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 2925 (m), 1672 (w), 1529 (s), 1492 (w), 1350 (s), 1149 (m), 873 (w), 737 (w). HRMS (EI) *m/z* berechnet für C₂₅H₂₃N₃O₅S [M⁺] 477.1353, gefunden 477.1363.

8.3.10 Levoglucosenon-basierte Olefine

Allylmagnesiumbromid (1.0 M in Et₂O) (84a)

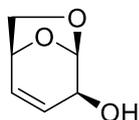
Mg (5.3 g, 218 mmol) wurde in trockenem, entgastem Et₂O (25 mL) suspendiert und 5 min bei Umgebungstemperatur gerührt. Allylbromid (18 mL, 208 mmol) wurde in trockenem, entgastem Et₂O (150 mL) gelöst und diese Lösung über 2 h zur Suspension getropft. Die Suspension wurde beim Einsetzen einer Trübung mittels Eisbad gekühlt, sodass der Et₂O nicht siedete. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Umgebungstemperatur erwärmt und weitere 30 min gerührt. Abschließend wurde die Allylmagnesiumbromid-Et₂O-Lösung mittels Transferkanüle in einen Schlenk-Kolben überführt und unter Schutzgasatmosphäre im Kühlschrank bei 5 °C gelagert.

3-Buten-1-ylmagnesiumbromid (0.5 M in THF) (84b)

Mg (1.15 g, 48 mmol) wurde in trockenem, entgastem Et₂O (5 mL) suspendiert und 5 min bei Umgebungstemperatur gerührt. 4-Brombut-1-en (4.1 mL, 40 mmol) wurde in trockenem, entgastem Et₂O (75 mL) gelöst und diese Lösung zur Suspension getropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 75 °C erhitzt und weitere 30 min gerührt. Abschließend wurde die 3-Buten-1-ylmagnesiumbromid-Et₂O-

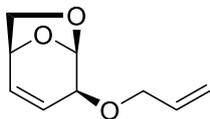
Lösung mittels Transferkanüle in einen Schlenk-Kolben überführt und unter Schutzgasatmosphäre im Kühlschrank bei 5 °C gelagert.

Levoglucosenol (**79a**)



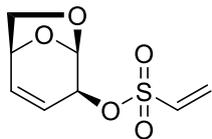
Levoglucosenon (**78**) (2.00 g, 15.8 mmol) wurde in MeOH (11 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (5.90 g, 15.8 mmol), NaBH_4 (0.478 g, 12.7 mmol) wurden hinzugefügt und die Suspension 2.5 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde mit HCl (aq., 0.1 M) neutralisiert, die wässrige Phase mit EA (3•15 mL) extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemisch 3 : 2 (v/v)). Erhalten wurde **79a** (1.78 g, 13.9 mmol, 93 %). farbloser Feststoff. mp 58 – 59 °C. ^1H NMR (300 MHz, Aceton- d_6) δ 6.10 (ddd, $J = 9.9, 4.3, 1.4$ Hz, 1H), 5.60 (dt, $J = 9.8, 2.2$ Hz, 1H), 5.36 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H), 4.64 (t, $J = 4.2$ Hz, 1H), 4.20 (ddt, $J = 9.4, 3.2, 1.6$ Hz, 1H), 3.78 (d, $J = 6.5$ Hz, 1H), 3.63 (ddd, $J = 6.6, 4.1, 1.2$ Hz, 1H), 3.42 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, Aceton- d_6) δ 131.6, 130.1, 102.6, 71.9, 71.7, 69.8.

Allyl-levoglucosenylether (**80**)



Levoglucosenol (**79a**) (660 mg, 5.15 mmol) und NaH (60 %, 240 mg, 6 mmol) wurden in trockenem, entgastem THF (25 mL) vorgelegt. Der Suspension wurde langsam Allylbromid (1.2 mL, 14 mmol) zugetropft und 6 h bei 55 °C gerührt. Anschließend wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt und dest. Wasser (20 mL) hinzugefügt, die wässrige Phase mit DCM (3•20 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet und unter verminderten Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemisch 8 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **80** (857 mg, 5.1 mmol, 99 %). gelbes Öl. $\alpha_{23}^D = -29.3^\circ$ (1,4-Dioxan (0.65 w/v)). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 6.06 – 5.94 (m, 1H), 5.83 (ddt, $J = 16.4, 9.8, 5.8$ Hz, 1H), 5.60 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 5.48 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 5.29 – 5.13 (m, 1H), 5.09 (dt, $J = 10.3, 1.5$ Hz, 1H), 4.53 (t, $J = 4.2$ Hz, 1H), 4.15 – 4.10 (m, 1H), 4.02 (dt, $J = 6.0, 1.5$ Hz, 2H), 3.84 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 3.73 – 3.58 (m, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 134.6, 130.7, 126.3, 117.4, 100.0, 75.7, 71.3, 71.2, 70.2. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 2951 (w), 1720 (s), 1162 (s), 1050 (s), 976 (s), 727 (m). HRMS (EI) m/z berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ [M^+] 168.0786, gefunden 168.0788.

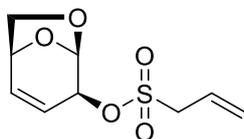
(1*S*,4*S*,5*R*)-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]oct-2-en-4-yl-ethensulfonat (**87**)



Levoglucosenol (**79a**) (640 mg, 5.0 mmol) und NEt₃ (2.5 mL, 15 mmol) wurden in trockenem, entgastem DCM (25 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. 2-Chlorethan-1-sulfonylchlorid (1.6 g, 10 mmol) wurde in trockenem, entgastem DCM (25 mL) gelöst und langsam zugetropft. Die Lösung wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und für 20 h gerührt.

Alle flüchtigen Bestandteile wurde unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand auf Celite gezogen. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **87** (837 mg, 3.8 mmol, 76 %). farbloses Öl. ¹H NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆) δ 6.91 (dd, *J* = 16.6, 10.0 Hz, 1H), 6.43 (d, *J* = 16.6 Hz, 1H), 6.37 (ddd, *J* = 9.8, 4.3, 1.4 Hz, 1H), 6.30 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 5.65 (dt, *J* = 9.9, 2.2 Hz, 1H), 5.59 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 5.18 (tt, *J* = 2.6, 1.3 Hz, 1H), 4.79 (t, *J* = 4.2 Hz, 1H), 3.91 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 3.72 (ddd, *J* = 6.8, 4.2, 1.2 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Aceton-*d*₆) δ 135.8, 134.3, 131.3, 124.0, 99.8, 78.7, 72.1, 72.0. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 2925 (m), 1705 (bs), 1168 (s), 1025 (s), 732 (s). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₈H₁₁O₅S [M+H]⁺ 219.0327, gefunden 219.0320.

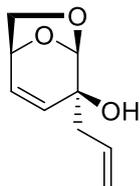
(1*S*,4*S*,5*R*)-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]oct-2-en-4-yl-prop-2-ene-1-sulfonat (**88**)



Levoglucosenol (**79a**) (128 mg, 1.00 mmol) und NEt₃ (0.4 mL, 3.00 mmol) wurden in trockenem, entgastem DCM (5 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. 2-Propen-1-sulfonylchlorid (280 mg, 2.00 mmol) wurde in trockenem, entgastem DCM (5 mL) gelöst und langsam zugetropft. Die Lösung wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und

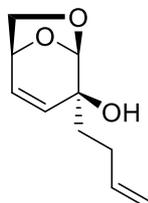
für 20 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurde unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand auf Celite gezogen. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **88** (51 mg, 0.22 mmol, 22 %). farbloses Öl. ¹H NMR (500 MHz, Methanol-*d*₄) δ 6.46 – 6.30 (m, 1H), 5.96 (ddt, *J* = 17.3, 10.3, 7.2 Hz, 1H), 5.74 – 5.62 (m, 2H), 5.59 – 5.45 (m, 2H), 5.42 – 5.32 (m, 1H), 4.78 (t, *J* = 4.3 Hz, 1H), 4.09 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 3.96 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 3.79 (dd, *J* = 6.8, 4.3 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, Methanol-*d*₄) δ 135.8, 126.3, 124.8, 124.4, 100.4, 78.9, 72.6, 72.3, 56.1. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 2927 (w), 1643 (bm), 1157 (s), 1039 (s), 935 (m), 793 (w). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₉H₁₃O₅S [M+H]⁺ 233.0484, gefunden 233.0476.

(1*S*,4*S*,5*R*)-4-allyl-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]oct-2-en-4-ol (85)



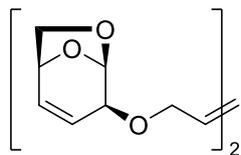
Levoglucosenon (**78**) (378 mg, 3.00 mmol) wurde in trockenem, entgastem THF (8 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Allylmagnesiumbromid (**84a**) (1 M in Et₂O) (7.0 mL, 7.00 mmol) wurde langsam hinzuge tropft, das Reaktionsgemisch auf Umgebungstemperatur erwärmt und 6 h gerührt. Anschließend wurde dest. Wasser (100 mL) hinzugefügt und die wässrige Phase mit DCM (200 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und unter verminderten Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 4 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **85** (50 mg, 0.30 mmol, 10 %). farbloses Öl. ¹H NMR (400 MHz, Methanol-*d*₄) δ 6.06 (dd, *J* = 9.9, 4.3 Hz, 1H), 5.93 (ddt, *J* = 17.6, 10.5, 7.2 Hz, 1H), 5.54 (dd, *J* = 9.9, 2.2 Hz, 1H), 5.18 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 5.12 – 5.03 (m, 2H), 4.66 (t, *J* = 4.2 Hz, 1H), 3.82 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 3.67 (dd, *J* = 6.5, 4.1 Hz, 1H), 2.41 – 2.28 (m, 2H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Methanol-*d*₄) δ 134.2, 132.6, 130.2, 118.2, 105.4, 73.7, 72.9, 70.9, 43.5. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3464 (bw), 2951 (w), 1641 (w), 1391 (m), 1113 (s), 1035 (s), 975 (s), 728 (m). HRMS wurde weder mittels ESI noch EI gefunden.

(1*S*,4*S*,5*R*)-4-(but-3-en-1-yl)-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]oct-2-en-4-ol (86)



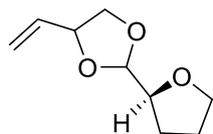
Levoglucosenon (**78**) (126 mg, 1.00 mmol) wurde in trockenem, entgastem THF (8 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. 3-Buten-1-ylmagnesiumbromid (**84b**) (0.5 M in THF) (2.2 mL, 1.10 mmol) wurde langsam hinzu getropft, das Reaktionsgemisch auf Umgebungstemperatur erwärmt und 6 h gerührt. Anschließend wurde dest. Wasser (5 mL) hinzugefügt und die wässrige Phase mit DCM (3•10 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und unter verminderten Druck konzentriert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 4 : 1 (v/v)). Erhalten wurde **86** (65 mg, 0.35 mmol, 35 %). farbloses Öl. ¹H NMR (400 MHz, Methanol-*d*₄) δ 6.10 (dd, *J* = 9.9, 4.3 Hz, 1H), 5.87 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.5 Hz, 1H), 5.59 (dd, *J* = 9.9, 2.2 Hz, 1H), 5.19 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 5.05 (dq, *J* = 17.2, 1.7 Hz, 1H), 4.96 (ddt, *J* = 10.2, 2.2, 1.3 Hz, 1H), 4.68 (t, *J* = 4.2 Hz, 1H), 3.84 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 3.68 (dd, *J* = 6.5, 4.1 Hz, 1H), 2.20 (dddq, *J* = 11.0, 8.0, 6.4, 1.5 Hz, 2H), 1.79 – 1.53 (m, 2H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Methanol-*d*₄) δ 140.0, 132.4, 130.4, 114.7, 105.8, 73.9, 72.9, 70.9, 38.3, 28.5. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3455 (bm), 2949 (m), 1722 (w), 1392 (w), 1115 (s), 974 (s), 804 (w). HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₁₀H₁₅O₃ [M+H]⁺ 183.1021, gefunden 183.1018.

(E)-1,4-bis(((1S,4S,5R)-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]oct-2-en-4-yl)oxy)but-2-en (89)



Entsprechend **AAV-11** wurde Allyl-levoglucosenylether (**79a**) (168 mg, 1.00 mmol) mittels **G II** in **89** (65 mg, 0.21 mmol, 21 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 1 : 1 (v/v)). braunes Öl. ^1H NMR (300 MHz, Aceton- d_6) δ 6.12 (ddd, $J = 10.0, 4.2, 1.6$ Hz, 1H), 5.83 (tt, $J = 2.9, 1.3$ Hz, 1H), 5.66 (dt, $J = 9.9, 2.2$ Hz, 1H), 5.54 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H), 4.65 (t, $J = 4.2$ Hz, 1H), 4.21 (tt, $J = 2.6, 1.6$ Hz, 1H), 4.15 – 4.09 (m, 2H), 3.82 (d, $J = 6.5$ Hz, 1H), 3.65 (ddd, $J = 6.5, 4.1, 1.3$ Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, Aceton- d_6) δ 132.1, 130.4, 127.5, 101.2, 77.1, 72.2, 69.3. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3043 (w), 2949 (w), 1632 (w), 1166 (m), 1098 (s), 971 (m), 801 (m). HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 309.1338, gefunden 309.1324.

2-((S)-2,5-dihydrofuran-2-yl)-4-vinyl-1,3-dioxolan (90)



Entsprechend **AAV-11** wurde Allyl-levoglucosenylether (**79a**) (116 mg, 0.70 mmol) mittels **C 571** in **90** (98 mg, 0.58 mmol, 83 %) überführt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatografie an Kieselgel (PE-EA-Gemische 9 : 1 bis 4 : 1 (v/v)). oranges Öl. $\alpha_{23}^D = -52.0^\circ$ (1,4-Dioxan (0.70 w/v)). ^1H NMR (500 MHz, Aceton- d_6) δ 6.08 (dd, $J = 6.3, 1.9$ Hz, 1H), 5.91 – 5.85 (m, 1H), 5.83 (ddd, $J = 8.6, 4.0, 1.9$ Hz, 1H), 5.36 (dt, $J = 17.2, 1.4$ Hz, 1H), 5.18 (dt, $J = 10.4, 1.3$ Hz, 2H), 4.82 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 4.69 (dtt, $J = 5.9, 3.9, 1.9$ Hz, 1H), 4.64 – 4.53 (m, 3H), 4.46 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 3.99 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 3.54 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, Aceton- d_6) δ 137.1, 130.2, 126.3, 118.0, 106.1, 88.3, 79.0, 76.6, 70.6. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3417 (bm), 2925 (bw), 1707 (s), 1363 (m), 1162 (s), 1092 (s), 828 (m). HRMS wurde weder mittels ESI noch EI gefunden.

Literaturverzeichnis

- (1) Wright, P. M.; Seiple, I. B.; Myers, A. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 8840–8869.
- (2) Middeke, M. *Deut. med. Wochenschr.* **2005**, *130*, 2061-3, 2065-6.
- (3) Hopkins, M. D.; Ozmer, G. L.; Witt, R. C.; Brandeburg, Z. C.; Rogers, D. A.; Keating, C. E.; Petcoff, P. L.; Sheaff, R. J.; Lamar, A. A. *Org. Biomol. Chem* **2021**, *19*, 1133–1144.
- (4) Danish, M.; Akhtar, A.; Ashfaq, M.; Arshad, M. N.; Asiri, A. M. *J. Chem. Crystallogr.* **2021**, *51*, 543–552.
- (5) Scholtz, C.; Riley, D. L. *React. Chem. Eng.* **2021**, *6*, 138–146.
- (6) Mingjun Zhang; Xin Ding; Aidang Lu; Jin Kang; Yongyue Gao; Ziwen Wang; Hongyan Li; Qingmin Wang. *Org. Chem. Front.* **2020**, *8*, 961–967.
- (7) Boufas, W.; Dupont, N.; Berredjem, M.; Berrezag, K.; Becheker, I.; Berredjem, H.; Aouf, N.-E. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1074*, 180–185.
- (8) Dunny, E.; Doherty, W.; Evans, P.; Malthouse, J. P. G.; Nolan, D.; Knox, A. J. S. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 6638–6650.
- (9) Frankel, B. A.; Bentley, M.; Kruger, R. G.; McCafferty, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3404–3405.
- (10) Li, Y.; Yang, Q.; Dou, D.; Alliston, K. R.; Groutas, W. C. *Bioorgan. Med. Chem.* **2008**, *16*, 692–698.
- (11) Zhong, J.; Gan, X.; Alliston, K. R.; Groutas, W. C. *Bioorgan. Med. Chem.* **2004**, *12*, 589–593.
- (12) Casini, A.; Antel, J.; Abbate, F.; Scozzafava, A.; David, S.; Waldeck, H.; Schäfer, S.; Supuran, C. T. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 841–845.
- (13) Mancuso, F.; Di Fiore, A.; Luca, L. de; Angeli, A.; Monti, S. M.; Simone, G. de; Supuran, C. T.; Gitto, R. *ACS Med. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 1000–1005.
- (14) Xu, Y.; Nijhuis, A.; Keun, H. C. *Brit. J. Pharmacol.* **2021**, 1–18.
- (15) von Nicolai H, Brickl R, Eschey H, Greischel A, Heinzl G, König E, Limmer J, Rupprecht E. *Arzneimittelforschung* **1997**, *47*, 247–252.
- (16) Reiss, W. G.; Oles, K. S. *Ann Pharmacother* **1996**, *30*, 514–519.
- (17) Woo, S. Y.; Kim, J. H.; Moon, M. K.; Han, S.-H.; Yeon, S. K.; Choi, J. W.; Jang, B. K.; Song, H. J.; Kang, Y. G.; Kim, J. W.; Lee, J.; Kim, D. J.; Hwang, O.; Park, K. D. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 1473–1487.
- (18) Pawar, C.; Pansare, D.; Shinde, D. *Eur. J. Chem.* **2018**, 13–21.
- (19) A. Irfan , F. Batool , S. Irum , S. Ullah , M. Umer , R. Shaheen and A. J. Chand. *World J. Pharm. Res.* **2018**, *7*, 257–270.

- (20) Sławiński, J.; Szafranski, K.; Vullo, D.; Supuran, C. T. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *69*, 701–710.
- (21) Liverton, N. J.; Holloway, M. K.; McCauley, J. A.; Rudd, M. T.; Butcher, J. W.; Carroll, S. S.; DiMuzio, J.; Fandozzi, C.; Gilbert, K. F.; Mao, S.-S.; McIntyre, C. J.; Nguyen, K. T.; Romano, J. J.; Stahlhut, M.; Wan, B.-L.; Olsen, D. B.; Vacca, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4607–4609.
- (22) McCauley, J. A.; Rudd, M. T.; Nguyen, K. T.; McIntyre, C. J.; Romano, J. J.; Bush, K. J.; Varga, S. L.; Ross, C. W.; Carroll, S. S.; DiMuzio, J.; Stahlhut, M. W.; Olsen, D. B.; Lyle, T. A.; Vacca, J. P.; Liverton, N. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9104–9107.
- (23) Ballatore, C.; Huryn, D. M.; Smith, A. B. *ChemMedChem* **2013**, *8*, 385–395.
- (24) Meanwell, N. A. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2529–2591.
- (25) Patani, G. A.; LaVoie, E. J. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3147–3176.
- (26) Salmon, J. A.; Garland, L. G.; Hoyle, B. D.; Costerton, J. W.; Seiler, N.; Raeburn, D.; Karlsson, J.-A.; Polak, A.; Hartman, P. G.; Rohmer, M.; Bissere, P.; Sutter, B.; Burger, A.: *Progress in Drug Research / Fortschritte der Arzneimittelforschung / Progrès des recherches pharmaceutiques*; Birkhäuser Verlag: Basel, 1991, pp 287–371.
- (27) Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 1543–1559.
- (28) Erlenmeyer, H.; Berger, E. *Biochem. Z.* **1932**, *22*–36.
- (29) Erlenmeyer, H.; Berger, E.; Leo, M. *Helv. Chim. Acta* **1933**, 733–738.
- (30) Friedman, H. L. *NAS-NRS Publication* **1951**, 295–358.
- (31) Chakravarty, P. K.; Naylor, E. M.; Chen, A.; Chang, R. S.; Chen, T. B.; Faust, K. A.; Lotti, V. J.; Kivlighn, S. D.; Gable, R. A.; Zingaro, G. J. *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 4068–4072.
- (32) Tacconelli, E.; Carrara, E.; Savoldi, A.; Harbarth, S.; Mendelson, M.; Monnet, D. L.; Pulcini, C.; Kahlmeter, G.; Kluytmans, J.; Carmeli, Y.; Ouellette, M.; Outtersson, K.; Patel, J.; Cavaleri, M.; Cox, E. M.; Houchens, C. R.; Grayson, M. L.; Hansen, P.; Singh, N.; Theuretzbacher, U.; Magrini, N.; Aboderin, A. O.; Al-Abri, S. S.; Awang Jalil, N.; Benzonana, N.; Bhattacharya, S.; Brink, A. J.; Burkert, F. R.; Cars, O.; Cornaglia, G.; Dyar, O. J.; Friedrich, A. W.; Gales, A. C.; Gandra, S.; Giske, C. G.; Goff, D. A.; Goossens, H.; Gottlieb, T.; Guzman Blanco, M.; Hryniewicz, W.; Kattula, D.; Jinks, T.; Kanj, S. S.; Kerr, L.; Kieny, M.-P.; Kim, Y. S.; Kozlov, R. S.; Labarca, J.; Laxminarayan, R.; Leder, K.; Leibovici, L.; Levy-Hara, G.; Littman, J.; Malhotra-Kumar, S.; Manchanda, V.; Moja, L.; Ndoye, B.; Pan, A.; Paterson, D. L.; Paul, M.; Qiu, H.; Ramon-Pardo, P.; Rodríguez-Baño, J.; Sanguinetti, M.; Sengupta, S.; Sharland, M.; Si-Mehand, M.; Silver,

- L. L.; Song, W.; Steinbakk, M.; Thomsen, J.; Thwaites, G. E.; van der Meer, J. W. M.; van Kinh, N.; Vega, S.; Villegas, M. V.; Wechsler-Fördös, A.; Wertheim, H. F. L.; Wesangula, E.; Woodford, N.; Yilmaz, F. O.; Zorzet, A. *Lancet Infect. Dis.* **2018**, *18*, 318–327.
- (33) Eichenberger, E. M.; Thaden, J. T. *Antibiotics* **2019**, *8*, 37.
- (34) Hubbuch, A.; Peter, R.; Willi, B.; Hartnack, S.; Müntener, C.; Naegeli, H.; Gerspach, C. *BMC Vet. Res.* **2021**, *17*, 2.
- (35) Adekanmbi, A. O.; Akinpelu, M. O.; Olaposi, A. V.; Oyelade, A. A. *Int. J. Environ. Stud.* **2021**, *78*, 140–150.
- (36) Baskin, J. M.; Wang, Z. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8479–8483.
- (37) Wei, W.; Liu, C.; Yang, D.; Wen, J.; You, J.; Wang, H. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 987–992.
- (38) Nguyen, B.; Emmett, E. J.; Willis, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16372–16373.
- (39) Chen, Y.; Murray, P. R. D.; Davies, A. T.; Willis, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8781–8787.
- (40) Kim, T.; McCarver, S. J.; Lee, C.; MacMillan, D. W. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 3488–3492.
- (41) Metaferia, B. B.; Fetterolf, B. J.; Shazad-ul-Hussan, S.; Moravec, M.; Smith, J. A.; Ray, S.; Gutierrez-Lugo, M.-T.; Bewley, C. A. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 6326–6336.
- (42) Zha, G.-F.; Zheng, Q.; Leng, J.; Wu, P.; Qin, H.-L.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 4849–4852.
- (43) Schmidt, B.; Wolf, F.; Brunner, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2972–2982.
- (44) Moritani, I.; Fujiwara, Y. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 1119–1122.
- (45) Fujiwara, Y.; Moritani, I.; Matsuda, M. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 4819–4824.
- (46) Fujiwara, Y.; Moritani, I.; Danno, S.; Asano, R.; Teranishi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7166–7169.
- (47) Le Bras, J.; Muzart, J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1170–1214.
- (48) Yeung, C. S.; Dong, V. M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215–1292.
- (49) Shang, X.; Liu, Z.-Q. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3253–3260.
- (50) Oestreich, M. *The Mizoroki-Heck Reaction*; John Wiley & Sons, 2009.
- (51) Trost, B. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 259–281.
- (52) Ferreira, E. M.; Zhang, H.; Stoltz, B. M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5987–6001.
- (53) Gandeepan, P.; Kaplaneris, N.; Santoro, S.; Vaccaro, L.; Ackermann, L. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 8023–8040.

- (54) Hayler, J. D.; Leahy, D. K.; Simmons, E. M. *Organometallics* **2019**, *38*, 36–46.
- (55) Dalton, T.; Faber, T.; Glorius, F. *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 245–261.
- (56) Ma, W.; Gandeepan, P.; Li, J.; Ackermann, L. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1435–1467.
- (57) Sambigioglio, C.; Schönbauer, D.; Blicke, R.; Dao-Huy, T.; Pototschnig, G.; Schaaf, P.; Wiesinger, T.; Zia, M. F.; Wencel-Delord, J.; Besset, T.; Maes, B. U. W.; Schnürch, M. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 6603–6743.
- (58) Murai, S.; Kakiuchi, F.; Sekine, S.; Tanaka, Y.; Kamatani, A.; Sonoda, M.; Chatani, N. *Nature* **1993**, *366*, 529–531.
- (59) Wang, G.-W.; Yuan, T.-T.; Wu, X.-L. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4717–4720.
- (60) Tremont, S. J.; Rahman, H. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5759–5760.
- (61) Wang, Z.; Zhang, Z.; Lu, X. *Organometallics* **2000**, *19*, 775–780.
- (62) Zaitsev, V. G.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4156–4157.
- (63) Li, B.-J.; Tian, S.-L.; Fang, Z.; Shi, Z.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1115–1118.
- (64) Yang, S.; Li, B.; Wan, X.; Shi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6066–6067.
- (65) Shi, Z.; Li, B.; Wan, X.; Cheng, J.; Fang, Z.; Cao, B.; Qin, C.; Wang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5554–5558.
- (66) Shabashov, D.; Daugulis, O. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7720–7725.
- (67) Boele, M. D. K.; van Strijdonck, G. P. F.; Vries, A. H. M. de; Kamer, P. C. J.; Vries, J. G. de; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1586–1587.
- (68) Lee, G. T.; Jiang, X.; Prasad, K.; Repič, O.; Blacklock, T. J. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1921–1924.
- (69) Kim, B. S.; Jang, C.; Lee, D. J.; Youn, S. W. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2336–2340.
- (70) Kim, J.; Moon, Y.; Lee, S.; Hong, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3227–3230.
- (71) Tsang, W. C. P.; Zheng, N.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14560–14561.
- (72) Schmidt, B.; Elizarov, N. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4350–4352.
- (73) Gao, Y.; Huang, Y.; Wu, W.; Huang, K.; Jiang, H. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8370–8373.
- (74) Sand, P. Sulfonalkenylierung von Acetaniliden durch C-H-Aktivierung und anschließende Funktionalisierung durch Deacetylierungs-Diazotierungs-Kupplungssequenz, Master of Science, Masterarbeit, Universität Potsdam, 2017.
- (75) Govender, H.; Mocktar, C.; Koorbanally, N. A. *J. Heterocyclic Chem.* **2018**, *55*, 1002–1009.
- (76) Manna, M. K.; Hossian, A.; Jana, R. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 672–675.

- (77) Morimoto, N.; Morioku, K.; Suzuki, H.; Takeuchi, Y.; Nishina, Y. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2020–2023.
- (78) Fabian Otte: Synthese cyclischer Enoether und deren Evaluierung in Pd-katalysierten Reaktionen mit Cumarindiazoniumsalzen, Master of Science, Masterarbeit, Universität Potsdam, 2015.
- (79) Li, C.; Wang, S.-M.; Qin, H.-L. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4699–4703.
- (80) Chen, X.-Y.; Wu, Y.; Zhou, J.; Wang, P.; Yu, J.-Q. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1426–1429.
- (81) Dana, S.; Giri, C. K.; Baidya, M. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 6855–6860.
- (82) Yadav, M. R.; Rit, R. K.; Shankar, M.; Sahoo, A. K. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6123–6134.
- (83) García-Rubia, A.; Laga, E.; Cativiela, C.; Urriolabeitia, E. P.; Gómez-Arrayás, R.; Carretero, J. C. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3321–3331.
- (84) Guo, K.; Chen, X.; Guan, M.; Zhao, Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1802–1805.
- (85) Xu, L.; Zhang, C.; He, Y.; Tan, L.; Ma, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 321–325.
- (86) Wang, P.; Verma, P.; Xia, G.; Shi, J.; Qiao, J. X.; Tao, S.; Cheng, P. T. W.; Poss, M. A.; Farmer, M. E.; Yeung, K.-S.; Yu, J.-Q. *Nature* **2017**, *551*, 489–493.
- (87) Zhang, C.; Zhang, Y.; Chen, Y.; Xie, Z.; Liu, Z.; Dong, X.; He, W.; Shen, C.; Guo, Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 304–307.
- (88) Felix Wolf: Neuartige Olefine und Aryldiazoniumtetrafluoroborate für die MATSUDA-HECK-Reaktion, Dr. rer. nat., Dissertation, Universität Potsdam, 2016.
- (89) Distler, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 300–311.
- (90) Marchand-Brynaert, J.; Bouchet, M.; Touillaux, R.; Beauve, C.; Fastrez, J. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5591–5606.
- (91) Nishikata, T.; Abela, A. R.; Huang, S.; Lipshutz, B. H. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 1040–1064.
- (92) Huang, C.; Chattopadhyay, B.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12406–12409.
- (93) Wang, H.-L.; Hu, R.-B.; Zhang, H.; Zhou, A.-X.; Yang, S.-D. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5302–5305.
- (94) Zhu, Y.-C.; Li, Y.; Zhang, B.-C.; Zhang, F.-X.; Yang, Y.-N.; Wang, X.-S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5129–5133.
- (95) Zhang, X.-S.; Zhang, Y.-F.; Chen, K.; Shi, Z.-J. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 1096–1100.
- (96) Engle, K. M.; Wang, D.-H.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem.-Ger. Ed.* **2010**, *122*, 6305–6309.

- (97) Sand, P.; Schmidt, B. *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 3563–3567.
- (98) Bachmann, D. G.; Wittwer, C. C.; Gillingham, D. G. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3703–3707.
- (99) Kokin, K.; Tsuboi, S.; Motoyoshiya, J.; Hayashi, S. *Synthesis* **1996**, *1996*, 637–640.
- (100) Ager, D. J. The Peterson Olefination Reaction. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, USA, 2004, pp 1–223.
- (101) Yatsumonji, Y.; Okada, O.; Tsubouchi, A.; Takeda, T. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9981–9987.
- (102) García Ruano, J. L.; Aleman, J.; Paredes, C. G. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2683–2686.
- (103) Chanthamath, S.; Takaki, S.; Shibatomi, K.; Iwasa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5818–5821.
- (104) Sand, P.; Schmidt, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 5497–5506.
- (105) Padala, K.; Jeganmohan, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6144–6147.
- (106) Padala, K.; Pimparkar, S.; Madasamy, P.; Jeganmohan, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7140–7142.
- (107) Manikandan, R.; Madasamy, P.; Jeganmohan, M. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 230–234.
- (108) Graczyk, K.; Ma, W.; Ackermann, L. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4110–4113.
- (109) Li, J.; Kornhaaß, C.; Ackermann, L. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11343–11345.
- (110) Ma, W.; Mei, R.; Tenti, G.; Ackermann, L. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13925–13928.
- (111) Ma, W.; Dong, H.; Wang, D.; Ackermann, L. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 966–973.
- (112) Kozhushkov, S. I.; Ackermann, L. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 886–896.
- (113) Ackermann, L.; Wang, L.; Wolfram, R.; Lygin, A. V. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 728–731.
- (114) Shan, C.; Zhu, L.; Qu, L.-B.; Bai, R.; Lan, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7552–7576.
- (115) Leitch, J. A.; Cook, H. P.; Bhonoah, Y.; Frost, C. G. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 10081–10087.
- (116) Yuan, Y.-C.; Bruneau, C.; Roisnel, T.; Gramage-Doria, R. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 4711–4717.
- (117) Bhattacharya, T.; Dutta, S.; Maiti, D. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 9702–9714.
- (118) Leitch, J. A.; Wilson, P. B.; McMullin, C. L.; Mahon, M. F.; Bhonoah, Y.; Williams, I. H.; Frost, C. G. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5520–5529.
- (119) Leitch, J. A.; Bhonoah, Y.; Frost, C. G. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5618–5627.
- (120) Jadhav, P. P.; Kahar, N. M.; Dawande, S. G. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 7831–7835.
- (121) Pipaliya, B. V.; Seth, K.; Chakraborti, A. K. *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 87–96.

- (122) Abuhafez, N.; Ruffin, H.; Kamaraj, R.; Bruneau, C.; Gramage-Doria, R. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 5772–5776.
- (123) Li, B.; Ma, J.; Xie, W.; Song, H.; Xu, S.; Wang, B. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9345–9353.
- (124) Gandeepan, P.; Ackermann, L. *Chem* **2018**, *4*, 199–222.
- (125) Liao, G.; Zhang, T.; Lin, Z.-K.; Shi, B.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19773–19786.
- (126) Sun, H.; Huang, Y. *Synlett* **2015**, *26*, 2751–2762.
- (127) Schmidt, B.; Berger, R. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 463–476.
- (128) Schmidt, B.; Elizarov, N.; Schilde, U.; Kelling, A. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 4223–4234.
- (129) Schmidt, B.; Elizarov, N.; Riemer, N.; Hölter, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 5826–5841.
- (130) Roglans, A.; Pla-Quintana, A.; Moreno-Mañas, M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4622–4643.
- (131) Kikukawa, K.; Matsuda, T. *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 159–162.
- (132) Taylor, J. G.; Moro, A. V.; Correia, C. R. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1403–1428.
- (133) Felpin, F.-X.; Nassar-Hardy, L.; Le Callonnec, F.; Fouquet, E. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 2815–2831.
- (134) Schmidt, B.; Hölter, F.; Berger, R.; Jessel, S. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2463–2473.
- (135) van Leusen, A. M.; Siderius, H.; Hoogenboom, B. E.; van Leusen, D. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 5337–5340.
- (136) Mathiyazhagan, A. D.; Anilkumar, G. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 6735–6747.
- (137) Kumar, K. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 10298–10328.
- (138) Padmavathi, V.; Reddy, B. J. M.; Sarma, M. R.; Thriveni, P. *J. Chem. Res.* **2004**, *2004*, 79–80.
- (139) Padmavathi, V.; Swapna, M.; Reddy, S. N.; Padmaja, A. *Chem. Heterocycl. Comp.* **2013**, *48*, 1641–1645.
- (140) Ni, L.; Li, Z.; Wu, F.; Xu, J.; Wu, X.; Kong, L.; Yao, H. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1271–1274.
- (141) Morgan, G. T.; Walls, L. P. *J. Chem. Soc.* **1931**, 2447–2456.
- (142) Schwalm, C. S.; Correia, C. R. D. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4836–4840.
- (143) Panarese, J. D.; Lindsley, C. W. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5808–5810.

- (144) Aguiar, A. C. C.; Panciera, M.; Simão dos Santos, E. F.; Singh, M. K.; Garcia, M. L.; Souza, G. E. de; Nakabashi, M.; Costa, J. L.; Garcia, C. R. S.; Oliva, G.; Correia, C. R. D.; Guido, R. V. C. *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 5547–5568.
- (145) Okanya, P. W.; Mohr, K. I.; Gerth, K.; Jansen, R.; Müller, R. *J. Nat. Prod.* **2011**, *74*, 603–608.
- (146) Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.
- (147) Heck, R. F.; Nolley, J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.
- (148) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009–3066.
- (149) Rayadurgam, J.; Sana, S.; Sasikumar, M.; Gu, Q. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 384–414.
- (150) Zheng, Y.-L.; Newman, S. G. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 2591–2604.
- (151) Tabassum, S.; Zahoor, A. F.; Ahmad, S.; Noreen, R.; Khan, S. G.; Ahmad, H. *Mol. Divers.* **2021**. <https://doi.org/10.1007/s11030-021-10295-3>.
- (152) Gao, S.; Shi, L.; Le Chang; Wang, B.; Fu, J. *Synthesis* **2021**, *53*, 861–878.
- (153) Barbero, M.; Crisma, M.; Degani, I.; Fochi, R.; Perracino, P. *Synthesis* **1998**, *1998*, 1171–1175.
- (154) Colas, C.; Goeldner, M. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1357–1366.
- (155) P. O'Leary. Arenediazonium Salts. In *Science of Synthesis: Houben–Weyl Methods of Molecular Transformations*; Ramsden; Bellus, Eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2007, pp 1361–1400.
- (156) Mo, F.; Di Qiu; Zhang, L.; Wang, J. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 5741–5829.
- (157) Yasui, S.; Fujii, M.; Kawano, C.; Nishimura, Y.; Ohno, A. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5601–5604.
- (158) Dieck, H. A.; Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133–1136.
- (159) Kikukawa, K.; Nagira, K.; Wada, F.; Matsuda, T. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 31–36.
- (160) Sabino, A. A.; Machado, A. H. L.; Correia, C. R. D.; Eberlin, M. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2514–2518.
- (161) Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6707–6714.
- (162) Kitching, W.; Rappoport, Z.; Winstein, S.; Young, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2054–2055.
- (163) Sengupta, S.; Sadhukhan, S. K.; Singh, S. *Indian J. Chem.* **2001**, 997–999.
- (164) Qin, H.-L.; Zheng, Q.; Bare, G. A. L.; Wu, P.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14155–14158.
- (165) Jean-Louis Hérisson, P.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161–176.
- (166) Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012–3043.

- (167) Grela, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5504–5507.
- (168) Abera Tsedalu, A. *J. Chem.* **2021**, *2021*, 1–14.
- (169) Balcar, H.; Roth, W. J. Hybrid Catalysts for Olefin Metathesis and Related Polymerizations. In *New and Future Developments in Catalysis*; Elsevier, 2013, pp 1–26.
- (170) Diver, S. T.; Giessert, A. *J. Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317–1382.
- (171) Schrock, R.; Rocklage, S.; Wengrovius, J.; Rupprecht, G.; Fellmann, J. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 73–83.
- (172) Schaverien, C. J.; Dewan, J. C.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771–2773.
- (173) Schrock, R. R.; DePue, R. T.; Feldman, J.; Schaverien, C. J.; Dewan, J. C.; Liu, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423–1435.
- (174) Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3886.
- (175) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975.
- (176) Copéret, C.; Berkson, Z. J.; Chan, K. W.; Jesus Silva, J. de; Gordon, C. P.; Pucino, M.; Zhizhko, P. A. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 3092–3115.
- (177) Ogba, O. M.; Warner, N. C.; O'Leary, D. J.; Grubbs, R. H. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 4510–4544.
- (178) Ono, M.; Abe, S.; Higai, K.; Higashi, S.; Saito, S.; Saito, R. *Synthetic Commun.* **2021**, *51*, 738–746.
- (179) Kwesiga, G.; Kelling, A.; Kersting, S.; Sperlich, E.; Nickisch-Rosenegk, M. von; Schmidt, B. *J. Nat. Prod.* **2020**, *83*, 3445–3453.
- (180) Kwesiga, G.; Sperlich, E.; Schmidt, B. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 10699–10712.
- (181) Monsigny, L.; Kajetanowicz, A.; Grela, K. *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 1–15.
- (182) Grela, K.; Samojłowicz, C. *Arkivoc* **2011**, *iv*, 71–81.
- (183) Chatterjee, A. K.; Choi, T.-L.; Sanders, D. P.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360–11370.
- (184) Grela, K.; Bieniek, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6425–6428.
- (185) Bieniek, M.; Kołoda, D.; Grela, K. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5689–5692.
- (186) Zhou, A.; Rayabarapu, D.; Hanson, P. R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 531–534.
- (187) Mondal, S.; Debnath, S. *Synthesis* **2014**, *46*, 368–374.
- (188) Woźniak, Ł.; Rajkiewicz, A. A.; Monsigny, L.; Kajetanowicz, A.; Grela, K. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4970–4973.

- (189) Brouwer, A. J.; Elgersma, R. C.; Jagodzinska, M.; Rijkers, D. T. S.; Liskamp, R. M. J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 78–84.
- (190) Johary, N. S.; Owen, L. N. *J. Chem. Soc.* **1955**, 1307.
- (191) Zhu, M.; Zhang, C.; Nwachukwu, J. C.; Srinivasan, S.; Cavett, V.; Zheng, Y.; Carlson, K. E.; Dong, C.; Katzenellenbogen, J. A.; Nettles, K. W.; Zhou, H.-B. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 8692–8700.
- (192) Al-Riyami, L.; Pineda, M. A.; Rzepecka, J.; Huggan, J. K.; Khalaf, A. I.; Suckling, C. J.; Scott, F. J.; Rodgers, D. T.; Harnett, M. M.; Harnett, W. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 9982–10002.
- (193) Huang, R.; Li, Z.; Ren, P.; Chen, W.; Kuang, Y.; Chen, J.; Zhan, Y.; Chen, H.; Jiang, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 829–836.
- (194) Moutrille, C.; Zard, S. Z. *Chem. Commun.* **2004**, 1848–1849.
- (195) Niu, B.; Xie, P.; Wang, M.; Wang, Y.; Zhao, W.; Pittman, C. U.; Zhou, A. *Mol. Divers.* **2015**, *19*, 447–458.
- (196) Fones, W. S. *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 1099–1102.
- (197) Wiśniewski, K.; Kołodziejczyk, A. S.; Falkiewicz, B. *J. Peptide Sci.* **1998**, *4*, 1–14.
- (198) Fletcher, S. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 739–752.
- (199) Swamy, K. C. K.; Kumar, N. N. B.; Balaraman, E.; Kumar, K. V. P. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2551–2651.
- (200) Guibé, F. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2967–3042.
- (201) Lipton, M. Palladium-Catalyzed Allylic, Propargylic, and Allenic Substitution with Hydrogen and Metal Nucleophiles: Palladium-Catalyzed Deprotection of Allyl-Based Protecting Groups. In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; Negishi, E., Ed.; John Wiley & Sons, Inc: New York, USA, 2002, pp 1901–1911.
- (202) Guibé, F. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 13509–13556.
- (203) Taniguchi, T.; Ogasawara, K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4679–4682.
- (204) Lichtenberg, C.; Okuda, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5228–5246.
- (205) Harada, H.; Kazami, J.; Watanuki, S.; Tsuzuki, R.; Sudoh, K.; Fujimori, A.; Tokunaga, T.; Tanaka, A.; Tsukamoto, S.; Yanagisawa, I. *Chem. Pharm. Bull.* **2001**, *49*, 1593–1603.
- (206) Lim, L. H.; Zhou, J. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 775–777.
- (207) Wang, J.; Liu, H.; Fan, Y.; Yang, Y.; Jiang, Z.; Tan, C.-H. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12534–12537.
- (208) Taimoory, S. M.; Sadraei, S. I.; Fayoumi, R. A.; Nasri, S.; Revington, M.; Trant, J. F. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4427–4440.

- (209) Bello, C.; Vogel, P. Novel Dihydroxypyrrolidine Derivatives as Anti-Cancer Agents. *WO2009118712*, 2009.
- (210) Knipe, A. C. Addition Reactions: Polar Additions. In *Organic Reaction Mechanisms 2018*; Moloney, M., Ed.; Organic Reaction Mechanisms Series; Wiley, 2021, pp 429–515.
- (211) Gaina, V.; Nechifor, M.; Gaina, C.; Ursache, O. *Polym. Plast. Technol.* **2021**, *60*, 253–270.
- (212) Ma, Z.; Qiu, S.; Chen, H.-C.; Zhang, D.; Lu, Y.-L.; Chen, X.-L. *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2021**, 1–15.
- (213) Parish, E. J.; Wei, T.-Y. *Synthetic Commun.* **1987**, *17*, 1227–1233.
- (214) Sharma, A.; Sharma, N.; Shard, A.; Kumar, R.; Mohanakrishnan, D.; Saima; Sinha, A. K.; Sahal, D. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5211–5219.
- (215) Weidmann, V.; Maison, W. *Synthesis* **2013**, *45*, 2201–2221.
- (216) Fabian Otte: Neue Wege zu heterozyklischen Wirkstoffen durch Ru- und Pd-katalysierte Reaktionen, Dr. rer. Nat., Dissertation, Universität Potsdam, 2019.
- (217) Schmidt, B.; Krehl, S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5879–5881.
- (218) Simpkins, N. S. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6951–6984.
- (219) Simpkins, N. S. *Sulphones in Organic Synthesis*; Elsevier, 2013.
- (220) Forristal, I. *J. Sulfur Chem.* **2005**, *26*, 163–185.
- (221) Nielsen, M.; Jacobsen, C. B.; Holub, N.; Paixão, M. W.; Jørgensen, K. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2668–2679.
- (222) Rodrigo, E.; Alonso, I.; García Ruano, J. L.; Cid, M. B. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 10887–10899.
- (223) Julia, M.; Paris, J.-M. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4833–4836.
- (224) Blakemore, P. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 2563–2585.
- (225) Aïssa, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1831–1844.
- (226) Markó I. E., Pospíšil J. Julia, Julia–Kocienski, and Related Sulfur-Based Alkenations. In *Category 6, Compounds with All-Carbon Functions*; de Meijere, Ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2010.
- (227) Chatterjee, B.; Bera, S.; Mondal, D. *Tetrahedron-Asymmetr.* **2014**, *25*, 1–55.
- (228) Simlandy, A. K.; Mukherjee, S. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 5659–5664.
- (229) Krishna, P. R.; Lavanya, B.; Jyothi, Y.; Sharma, G. V. *J. Carbohydr. Chem.* **2003**, *22*, 423–431.
- (230) Rodrigo, E.; García Ruano, J. L.; Cid, M. B. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10737–10746.
- (231) Bera, K.; Namboothiri, I. N. N. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1265–1270.

- (232) Lo, J. C.; Kim, D.; Pan, C.-M.; Edwards, J. T.; Yabe, Y.; Gui, J.; Qin, T.; Gutiérrez, S.; Giacoboni, J.; Smith, M. W.; Holland, P. L.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2484–2503.
- (233) Merchant, R. R.; Edwards, J. T.; Qin, T.; Kruszyk, M. M.; Bi, C.; Che, G.; Bao, D.-H.; Qiao, W.; Sun, L.; Collins, M. R.; Fadeyi, O. O.; Gallego, G. M.; Mousseau, J. J.; Nuhant, P.; Baran, P. S. *Science* **2018**, *360*, 75–80.
- (234) Rodrigo, E.; Morales, S.; Duce, S.; Ruano, J. L. G.; Cid, M. B. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11267–11269.
- (235) Zha, G.-F.; Bare, G. A. L.; Leng, J.; Shang, Z.-P.; Luo, Z.; Qin, H.-L. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 3237–3242.
- (236) Stavber, G.; Časar, Z. *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 159–165.
- (237) Miftakhov, M. S.; Valeev, F. A.; Gaisina, I. N. *Russ. Chem. Rev.* **1994**, *63*, 869–882.
- (238) Sharipov, B. T.; Davidova, A. N.; Ryabova, A. S.; Galimzyanova, N. F.; Valeev, F. A. *Chem Heterocyc. Compd* **2019**, *55*, 31–37.
- (239) Comba, M. B.; Tsai, Y.; Sarotti, A. M.; Mangione, M. I.; Suárez, A. G.; Spanevello, R. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 590–604.
- (240) Bonneau, G.; Peru, A. A. M.; Flourat, A. L.; Allais, F. *Green Chem.* **2018**, *20*, 2455–2458.
- (241) Klepp, J.; Podversnik, H.; Puschnig, J.; Wallace, A.; Greatrex, B. W. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 3894–3903.
- (242) M. Sarotti, A.; M. Zanardi, M.; A. Spanevello, R. *Curr. Org. Synth.* **2012**, *9*, 439–459.
- (243) Valeev, F. A.; Gorobets, E. V.; Tsypysheva, I. P.; Singizova, G. S.; Kalimullina, L. K.; Safarov, M. G.; Shitikova, O. V.; Miftakhov, M. S. *Chem. Nat. Compd.* **2003**, *39*, 563–568.
- (244) Matsumoto, K.; Ebata, T.; Koseki, K.; Kawakami, H.; Matsushita, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2309–2310.
- (245) Jung, M. E.; Kiankarimi, M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8133–8144.
- (246) Czubatka-Bieńkowska, A.; Sarnik, J.; Macieja, A.; Galita, G.; Witczak, Z. J.; Poplawski, T. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2017**, *27*, 2713–2720.
- (247) Giri, G. F.; Danielli, M.; Marinelli, R. A.; Spanevello, R. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, *26*, 3955–3957.
- (248) Debsharma, T.; Behrendt, F. N.; Laschewsky, A.; Schlaad, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6718–6721.
- (249) Debsharma, T.; Yagci, Y.; Schlaad, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18492–18495.

- (250) Alves Costa Pacheco, A.; Sherwood, J.; Zhenova, A.; McElroy, C. R.; Hunt, A. J.; Parker, H. L.; Farmer, T. J.; Constantinou, A.; Bruyn, M. de; Whitwood, A. C.; Raverty, W.; Clark, J. H. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 3503–3512.
- (251) Court, G. R.; Lawrence, C. H.; Raverty, W. D.; Duncan, A. J. Method for converting lignocellulosic materials into useful chemicals. *US 2012/0111714 A1*, 2010.
- (252) Comba, M. B.; Suárez, A. G.; Sarotti, A. M.; Mangione, M. I.; Spanevello, R. A.; Giordano, E. D. V. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1748–1751.
- (253) Comba, M. B.; Mangione, M. I.; Suárez, A. G.; Sarotti, A. M.; Spanevello, R. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 6848–6856.
- (254) Subhedar, D. D.; Mishra, A. A.; Bhanage, B. M. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 4149–4195.
- (255) Fultz, M. Rhodium-Catalyzed C-H Activation. In *C-H Bond Activation in Organic Synthesis*; Li, J. J., Ed.; CRC Press, 2015, pp 95–111.
- (256) Wu, Y.; Pi, C.; Wu, Y.; Cui, X. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 3677–3689.
- (257) Suryadevara, P. K.; Olepu, S.; Lockman, J. W.; Ohkanda, J.; Karimi, M.; Verlinde, C. L. M. J.; Kraus, J. M.; Schoepe, J.; van Voorhis, W. C.; Hamilton, A. D.; Buckner, F. S.; Gelb, M. H. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 3703–3715.
- (258) Xia, Y.; Wang, L.; Studer, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12940–12944.
- (259) Rodrigo, E.; Morales, S.; Duce, S.; Ruano, J. L. G.; Cid, M. B. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11267–11269.