



**Neuartige Multikomponentenreaktionen zur
Synthese von Heterocyclen und sulfenylierten
Enaminonen**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Gereon Hendrik Schmitz

aus Duisburg

Düsseldorf, Januar 2025

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl für
Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichterstatter

1. Prof. Dr. Thomas J. J. Müller
2. Prof. Dr. Constantin Czekelius

Tag der mündlichen Prüfung: 06.03.2025

Ich versichere eidesstattlich, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht und ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 15.01.2025

Gereon Hendrik Schmitz

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2021 bis Dezember 2024 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert oder in Form von Postern auf Fachtagungen präsentiert.

Publikationen

Schmitz, G. H.; Lampiri, P.; Müller, T. J. J. *Synthesis of Highly Substituted 3-Acylpyrroles by a Four-Component Sonogashira Alkynylation-Amine Addition-Nitroalkene Michael Addition-Cyclocondensation*, *Synlett* **2023**, *34*, 1781-1786, DOI: 10.1055/a-2077-4955.

Schmitz, G. H.; Karl, L.; Ganter, C.; Müller, T. J. J. *Consecutive Sonogashira-Suzuki-Michael Cyclization Three-component Synthesis of Phenanthridines and Benzo[c]chromenes*, *Synthesis* **2024**, Accepted Manuscript DOI: 10.1055/a-2493-3436.

Schmitz, G. H.; Kramer, W.; Karl, L.; Ganter, C.; Müller, T. J. J. *Concise Four-component Synthesis of Solid-state Fluorescent α -Sulfenylated Enaminones*, Zur Publikation eingereicht.

Posterpräsentationen auf Fachtagungen

Preparation of 3-acylpyrroles and sulfenylated enaminones via four-component one pot syntheses, G. H. Schmitz, P. Lampiri, W. Kramer, T. J. J. Müller, *The 8th International Conference on Multicomponent Reactions and Related Chemistry*, **2023**, Burgos, Spanien

Preparation of solid-state fluorescent sulfenylated enaminones via four-component one-pot synthesis, G. H. Schmitz, W. Kramer, T. J. J. Müller, *24th Tetrahedron Symposium*, **2024**, Montpellier, Frankreich

Betreute Facharbeiten

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde, basierend auf der zugrundeliegenden Forschung, eine Forschungs- und eine Bachelorarbeit von mir konzipiert und betreut. Die Betreuung umfasste die Anleitung zum praktischen Arbeiten und die Unterstützung bei der Auswertung der Ergebnisse. Diese wurden daher teilweise in dieser Promotionsarbeit übernommen, weshalb diese hier aufgeführt werden.

P. Lampiri, Forschungsarbeit, *Reaction of nitrostyrene and enaminone to pyrrole: An optimization study*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2021**.

Synthesen zur Optimierung der Darstellung von 3-Acylpyrrolen: Tabelle 1, Tabelle 2

W. Kramer, Bachelorarbeit, *Vierkomponentensynthese von sulfenylierten Enaminonen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2023**.

Synthese der Verbindungen **7d**, **7e**, **8k**, **8m**, **8x**, **8y**, **8ac** und **8ad**

Eigenbeteiligung

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.2 Darstellung von 3-Acylpyrrolen wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (Schmitz, G. H.; Lampiri, P.; Müller, T. J. J. Synthesis of Highly Substituted 3-Acylpyrroles by a Four-Component *Sonogashira* Alkynylation-Amine Addition-Nitroalkene *Michael* Addition-Cyclocondensation, *Synlett* 2023, 34, 1781-1786, DOI: 10.1055/a-2077-4955.). Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. Die folgenden Schemata, Tabellen und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

Tabelle 1, Tabelle 2, Tabelle 3, Tabelle 4
Schema 34, Schema 35

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.3 Darstellung von sulfenylierten Enaminonen wurden zur Veröffentlichung in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift eingereicht (Schmitz, G. H.; Kramer, W.; Karl, L.; Ganter, C.; Müller, T. J. J. Concise Four-component Synthesis of Solid-state Fluorescent α -Sulfenylated Enaminones). Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. Die folgenden Schemata, Tabellen und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

Tabelle 5, Tabelle 6, Tabelle 7, Tabelle 8, Tabelle 9, Tabelle 10
Schema 43, Schema 44
Abbildung 13, Abbildung 21, Abbildung 23, Abbildung 24, Abbildung 25

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.4 Darstellung von Phenanthridinen und Benzo[c]chromenen wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (Schmitz, G. H.; Karl, L.; Ganter, C.; Müller, T. J. J. Consecutive *Sonogashira*-*Suzuki*-*Michael* Cyclization Three-component Synthesis of Phenanthridines and Benzo[c]chromenes, *Synthesis* 2024, Accepted Manuscript DOI: 10.1055/a-2493-3436.). Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes

erfolgten durch mich. Die folgenden Schemata, Tabellen und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

Tabelle 11, Tabelle 13, Tabelle 14, Tabelle 15, Tabelle 16, Tabelle 17
Schema 53, Schema 55, Schema 56

Danksagung

Mein größter Dank gilt *Prof. Dr. Thomas J. J. Müller* für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die spannende Aufgabenstellung meiner Promotion. Insbesondere möchte ich mich für die gute Betreuung bedanken, die ich in meiner Promotion genossen habe und die Freiheit, Forschungsfelder nach eigenem Gutdünken zu wählen oder, falls nötig, wieder fallen zu lassen. Zudem durfte ich meine Promotion in einem stressarmen Umfeld durchführen, wofür ich sehr dankbar bin. Ich werde immer mit Freude auf meine Zeit hier zurückblicken.

Bei *Prof. Dr. Constantin Czekelius* möchte ich mich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens meiner Arbeit bedanken. Ich habe in meiner Bachelorarbeit bei Ihm viel gelernt und wurde bereits damals gut auf eigenständige Arbeiten vorbereitet.

Ein großer Dank gilt zudem *PD Dr. Klaus Schaper*. Dafür, dass er jeden Morgen mit persönlichen und fachlichen Geschichten füllt. In diesen Gesprächen habe ich viel gelernt und es hat den Start in den Tag enorm erleichtert. Zudem möchte ich mich auch für seinen Einsatz als NMR-Experte, Nikoklaus, Klosterhase, Valentinsklaus, und den vielen anderen Rollen, die er einnimmt, bedanken. Seine Unterschriften könnten aber leichter zu erwerben sein.

Ebenso möchte ich mich bei *Dr. Stefan Beutner* für Seine konstante Unterstützung im Bereich der Lehre und der Organisation der Studierendenlabore bedanken. Er hat mir schon früh dabei geholfen, meinen Platz in der Organischen Chemie zu finden und hat mir in meiner Promotion stets spannende und herausfordernde Labore zugeteilt. *Dr. Bernhard Mayer* möchte ich für die Unterstützung bei allen quantenchemischen Problemen danken.

Weiterhin möchte ich mich bei allen technischen und wissenschaftlichen Mitarbeitern bedanken, darunter *Heidi Webers, Dagmar Riedl, Dagmar Koschel* und *Ute Webers*, die einen reibungslosen Ablauf meiner Arbeit gewährleistet haben. Zudem möchte ich *Michael Webers* für die Reparatur und Wartung meiner Geräte danken.

Ein großes Dankeschön möchte ich hiermit den Mitarbeitern in den Analytikabteilungen widmen. *Moanad Aian* und *Tanja Muth* möchte ich für die schnelle Aufnahme meiner nicht gerade geringen Anzahl an NMR-Spektren danken. Für die Aufnahme der IR-Spektren gebührt mein Dank *Dagmar Koschel* und für die massenspektrometrische Untersuchung gilt dieser *Ralf Bürgel* und *Dr. Peter Tommes*. Für die Aufnahme meiner Elementaranalysen danke ich dem Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie.

M. Sc. Violetta Krisilia aus dem Institut für Pharmazeutische Biologie und Biotechnologie möchte ich für das biologische Screening meiner Verbindungen danken. Mein Dank gilt zudem *M. Sc. Leonard Karl* aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I für die Aufnahme meiner Kristallstrukturen.

Meine Forschungspraktikantin *Panagiota Lampiri* und meiner Bachelorandin *Wiebke Kramer* möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen. *Panagiota* hat mir Dank ihres Einsatzes die Möglichkeit gegeben, mich am Anfang meiner Promotion auf mehrere spannende Themen gleichzeitig zu fokussieren. *Wiebke* hat mir durch ihren Enthusiasmus und ihr Talent die Möglichkeit verschafft, mich vollkommen auf das Schreiben meiner ersten Veröffentlichung zu fokussieren, während sie mein zweites Projekt abrundete. Ich verzeihe ihr auch, dass sie nicht zu ihrer Masterarbeit zurückkommen möchte, dafür hat sie immerhin ihre bessere Hälfte geschickt.

Nicht genug danken kann ich allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern dieses Arbeitskreises. Durch euch wurde meine Zeit erst so angenehm, wie sie war. Besonders genossen habe ich die gemeinsamen Spieleabende, bei denen ich besonders die hinterhältigen Aktionen von *Dr. Marco Kruppa*, *Dr. Lukas Biesen* und *Dr. Fabio Wilbert* in Munchkin hervorheben möchte. Ohne euch, wären die Runden nur halb so lustig gewesen. Auch möchte ich hier ehrenwert den DnDienstag mit *M. Sc. Lysander Presser*, *M. Sc. Sohrab Samani*, *Dr. Sven Polle*, *M. Sc. Melissa Both*, *M. Sc. Tobias Schneider*, *M. Sc. Oliver Schützdeller-Wittek* und *M. Sc. Tobias Wassenberg* erwähnen. Zusätzlich möchte ich mich bei meinen Laborkollegen *Professor Maryna Kornet* und *B. Sc. Camilla Barbieri* bedanken. *M. Sc. Regina Kohlbecher*, *Dr. Simone Hauer*, *M. Sc. Alexander Freymann*, *M. Sc. Oliver Schützdeller-Wittek* und *M. Sc. Lysander Presser* waren wunderbare Nachbarn, die mir immer Gesellschaft geleistet haben, wenn es mir in meinem Labor zu einsam wurde. *Dr. Simone Hauer* möchte ich zudem für die Aufnahme der Fotos von meinen fluoreszierenden Produkten danken. Außerdem möchte ich *Dr. Kai Ries* für seine fachliche und persönliche Unterstützung danken. Ohne ihn wäre meine Forschung im Bereich der Enaminone wesentlich aufwändiger gewesen. Besonders hervorheben möchte ich zudem die Unterstützung von *M. Sc. Lena Leusch*. Ihre Gesellschaft und ihr Rat haben mir durch manche schwere Zeit in der Promotion geholfen und ich bin ihr dafür zutiefst dankbar.

Ich möchte zudem natürlich meinen Freunden außerhalb des Arbeitskreises danken. Insbesondere gilt mein Dank hier *M. Sc. Jennifer Kremper*, die mich seit dem ersten Semester begleitet hat und mir mit ihrem Arbeitseifer und sozialem Engagement immer eine Inspiration war und ist.

Zuletzt möchte ich meiner Verlobten *M. Sc. Charlotte Kellmann* danken. Die Jahre der Promotion waren für mich persönlich nicht immer einfach und sie stand mir in allem zur Seite. Ohne sie wäre diese Arbeit zwar möglich, aber unglaublich viel anstrengender gewesen. Ich könnte mir keine bessere Partnerin vorstellen.

“So if the grass looks greener on the other side of the fence, that’s probably because it’s full of shit”

Fredrik Backman in “*Anxious People*”

“Don’t panic”

Douglas Adams in “*The Hitchhiker's Guide to the Galaxy*”

“Curiosity killed the cat, but satisfaction brought it back”

Sprichwort

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung und Abstract	1
1.1 Zusammenfassung	1
1.1 Abstract	7
2. Einleitung und Aufgabenstellung	13
2.1 Einleitung	13
2.2 Aufgabenstellung	18
3. Allgemeiner Teil	19
3.1 Allgemeiner Kenntnisstand und Literaturübersicht	19
3.1.1 Sonogashira-Kupplung	19
3.1.2 Alkinone	22
3.1.3 Michael-Addition	27
3.1.4 Enaminone	28
3.1.5 Absorptionsspektroskopie	35
3.1.6 Emissionsspektroskopie	37
3.2 Darstellung von 3-Acylpyrrolen	39
3.2.1 Literaturübersicht zur Darstellung von Pyrrolen	39
3.2.2 Optimierungsstudie zur Darstellung von 3-Acylpyrrolen	44
3.2.3 Multikomponentenreaktion zur Darstellung von 3-Acylpyrrolen	50
3.2.4 Strukturanalyse der 3-Acylpyrrole	56
3.2.5 Fazit	62
3.3 Darstellung von sulfenylierten Enaminonen	63
3.3.1 Literaturübersicht zur Sulfenylierung von Enaminonen	63
3.3.2 Literaturübersicht zur Sulfenylierung mittels NTS	67
3.3.3 Optimierungsstudie zur Darstellung von sulfenylierten Enaminonen	69
3.3.4 Multikomponentenreaktion zur Darstellung von sulfenylierten Enaminonen	74
3.3.5 Strukturanalyse der sulfenylierten Enaminone	81
3.3.6 Photophysikalische Eigenschaften der sulfenylierten Enaminone	87
3.3.7 Quantenchemische Rechnungen	96

3.3.8	Fazit	98
3.4	Darstellung von Phenanthridinen und Benzo[c]chromenen	99
3.4.1	Literaturübersicht zur Suzuki-Kupplung	99
3.4.2	Darstellung von Phenanthridinen	101
3.4.2.1	Literaturübersicht zur Darstellung von 6H-Phenanthridinen	101
3.4.2.2	Optimierungsstudie zur Darstellung von Phenanthridinen	105
3.4.2.3	Multikomponentenreaktion zur Darstellung von Phenanthridinen	110
3.4.2.4	Strukturanalyse der Phenanthridine	114
3.4.3	Darstellung von umgelagerten Phenanthridinen	120
3.4.3.1	Optimierungsstudie zur Darstellung von umgelagerten Phenanthridinen	120
3.4.3.2	Multikomponentenreaktion zur Darstellung von umgelagerten Phenanthridinen	122
3.4.3.3	Strukturanalyse der umgelagerten Phenanthridine	127
3.4.4	Darstellung von Benzo[c]chromenen	132
3.4.4.1	Literaturübersicht zur Darstellung von Benzo[c]chromenen	132
3.4.4.2	Multikomponentenreaktion zur Darstellung von Benzo[c]chromenen	138
3.4.5	Fazit	141
4.	Ausblick	142
5.	Molekülverzeichnis	146
6.	Experimenteller Teil	155
6.1	Angaben zu allgemeinen Arbeitstechniken und Analytik	155
6.2	Synthese von Edukten	157
6.3	Synthese und analytische Daten der 3-Acylpyrrole 6	164
6.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV1	164
6.3.2	Spektroskopische Daten	166
6.4	Synthese und analytische Daten der sulfenylierten Enaminone 8	183
6.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2	183
6.4.2	Spektroskopische Daten	187
6.5	Synthese und analytische Daten der Phenanthridine 11	219
6.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV3	219

6.5.2	Spektroskopische Daten	222
6.6	Synthese und analytische Daten der umgelagerten Phenanthridine 13	241
6.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV4	241
6.6.2	Spektroskopische Daten	244
6.7	Synthese und analytische Daten der Benzo[c]chromene 15.....	261
6.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV5	261
6.7.2	Spektroskopische Daten	263
7.	Spektrenanhang	278
8.	Literaturverzeichnis	382

Abkürzungsverzeichnis

Abs	Absorption
Ar	aromatischer Rest
Äq	Äquivalente
B	Base
ber	berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
C	Celsius
ca	circa
calc	calculated (berechnet)
Cy	Cyclohexyl
d	day/s (Tag/e)
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
dest	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppb	1,4-Bis(diphenylphosphano)butan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen
EA	Elementaranalyse
EE	Essigsäureethylester
Em	Emission
ESI	Elektronenspray Ionisation
equiv/s	equivalent/s (Äquivalent/e)
EWG	electron withdrawing group (elektronenziehende Gruppe)
gef	gefunden
ges	gesättigt
HIR	Hypervalente Iod(III)reagenzien

Abkürzungsverzeichnis

HRMS	high resolution mass spectrometry (Hochauflösende Massenspektrometrie)
IR	Infrarotspektroskopie
nJ	Kopplungskonstante über n Bindungen
K	Kelvin
L	Ligand
LA	<i>Lewis acid (Lewis-Säure)</i>
LG	leaving group (Austrittsgruppe)
M	Metall(ion)
Max	Maximal
MCR	multicomponent reaction (Multikomponentenreaktion)
Mp	Melting point (Schmelzpunkt)
Mrd	Milliarden
MW	Mikrowelle
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Nuklearmagnetresonanz
NTS	<i>N</i> -Thiosuccinimid
PG	protection group (Schutzgruppe)
PET	photoinduced electron transfer (photoinduzierter Elektronentransfer)
Ph	Phenylrest
ppb	parts per billion (Teilchen pro Milliarden)
ppm	parts per million (Teilchen pro Millionen)
pTSA	<i>p</i> -toluenesulfonic acid (<i>para</i> -Toluolsulfonsäure)
quart	quartär
R	Rest
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur (293 K)
RuPhos	2-Dicyclohexylphosphano-2',6'-diisopropoxybiphenyl
SET	single electron transfer (Einelektronentransfer)
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
tert	tertiär
Tf	Triflat
THF	Tetrahydrofuran
TMSA	Trimethylsilylacetylen
Ts	Tosylgruppe
UV	Ultraviolett
vgl	vergleiche

Abkürzungsverzeichnis

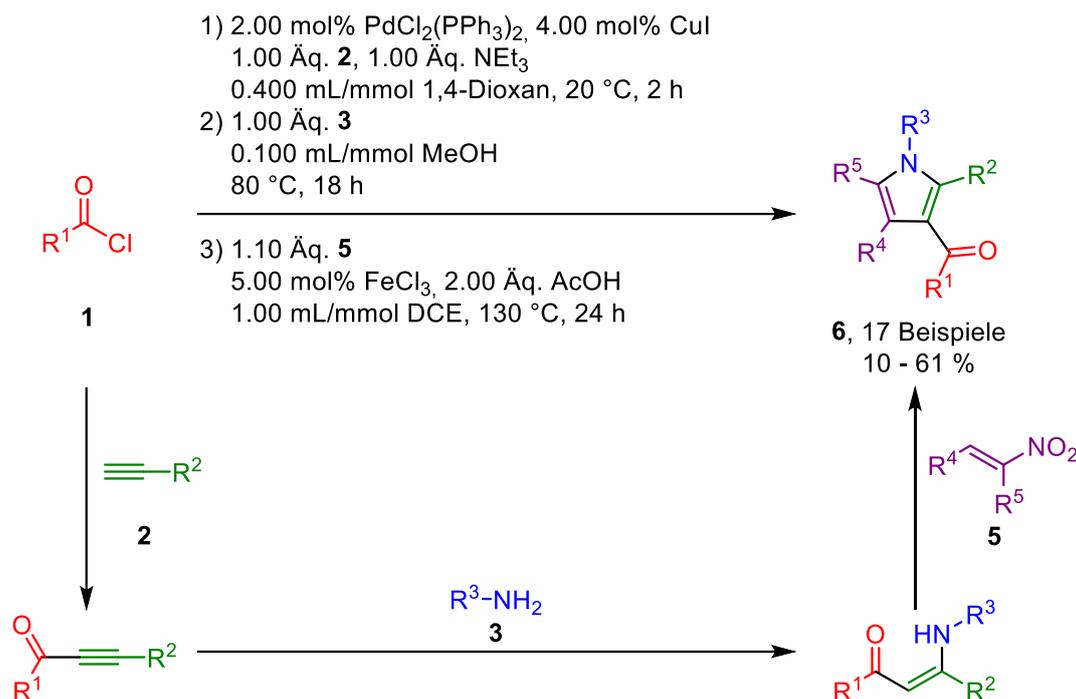
Vis	visible light (sichtbares Licht)
X	Halogen
XPhos	2-Dicyclohexylphosphan-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

1. Zusammenfassung und Abstract

1.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der methodischen Entwicklung von Multikomponentenreaktionen zur Darstellung von Heterocyclen und sulfenylierten Enaminonen. Die Multikomponentenreaktionen basieren auf der *Sonogashira*-Kupplung von Säurechloriden **1** und Alkinen **2** und der Drei-Komponenten-Synthese zur Darstellung von Enaminonen.

Die ersten umfassenden Untersuchungen waren der Darstellung von 3-Acylpyrrolen **6** gewidmet. Die Reaktion ist auf Basis der Alkinonchemie bekannt, wurde aber nie ausgehend vom Säurechlorid **1** und Alkin **2** aus als Multikomponentenreaktion geführt. Diese synthetische Lücke konnte in der vorliegenden Arbeit gefüllt werden (Schema 1).

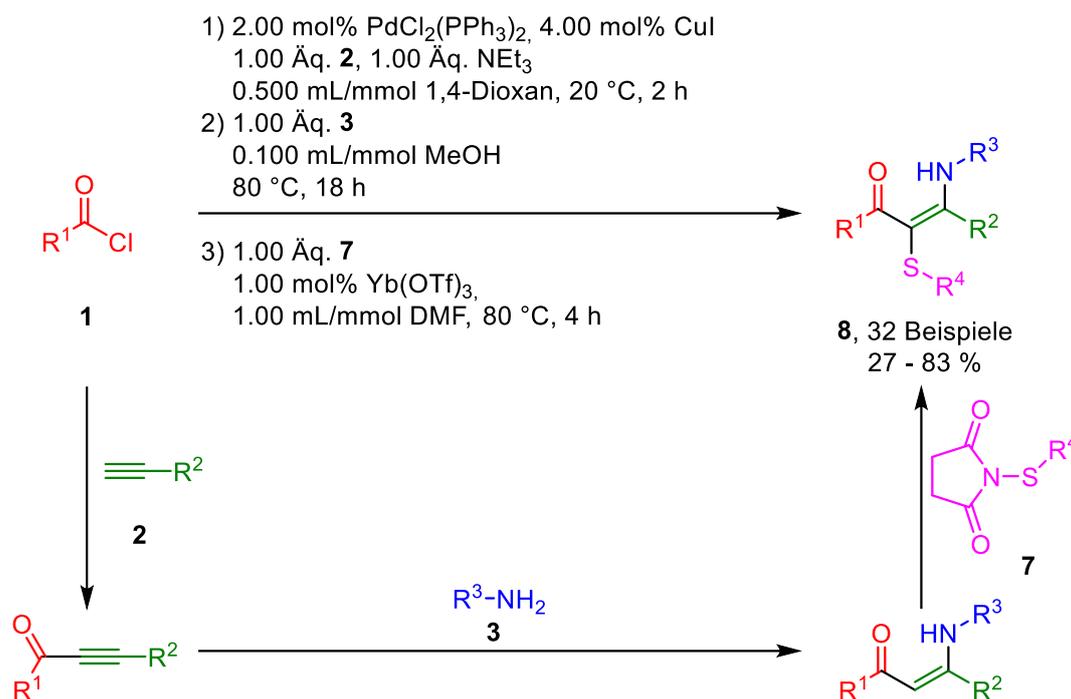


Schema 1: Vier-Komponenten-Synthese zur Darstellung von 3-Acylpyrrolen **6**.

Die Reaktion wurde durch eine *Sonogashira*-Kupplung von Säurechloriden **1** und Alkinen **2** initiiert. Die dabei entstandenen Alkinone konnten daraufhin in einer Methanol-katalysierten *Michael*-Addition mit Aminen **3** zu den jeweiligen *Z*-konfigurierten Enaminonen umgesetzt werden. Abschließend wurden diese mit Nitroalkenen **5** im Rahmen einer *Michael*-Additions-Ringschluss-Eliminierungs-Sequenz zu 3-Acylpyrrolen **6** umgesetzt. Diese kann sowohl durch *Brønsted*- als auch *Lewis*-Säuren katalysiert werden; die besten Ergebnisse konnten

allerdings durch Kombination von Essigsäure und Eisen(III)chlorid erhalten werden. Im Rahmen dieser Ein-Topf-Reaktion konnten 17 Beispiele der 3-Acylpyrrole **6** in Ausbeuten von 10 bis 61 % gewonnen werden. Die Reaktion toleriert eine breite Palette an Substituenten und ist nur im Bereich der Säurechloride **1** und Amine **3** limitiert. Im Falle der Säurechloride können nur (Hetero-)Aromaten eingesetzt werden, da ansonsten während der *Sonogashira*-Kupplung eine β -Wasserstoffeliminierung die Produktformierung verhindert. Die Amine müssen elektronenreich genug sein, um eine *Michael*-Addition am Alkinon durchzuführen, weshalb Anilinderivate (abgesehen von Anisidin) nicht einsetzbar sind. In der Multikomponentenreaktion sind elektronenarme Nitroalkene **5** für die Ausbeute besonders förderlich, da diese die *Michael*-Addition erleichtern.

Die Kombination der Reaktion von *N*-Thiosuccinimiden **7** mit Enaminonen mit der Drei-Komponenten-Reaktion von Säurechloriden **1**, Alkinen **2** und Aminen **3** wurde erfolgreich durchgeführt. Mittels dieser Multikomponentenreaktion konnten 32 sulfenylierte Enaminone **8** in Ausbeuten zwischen 27 und 83 % synthetisiert werden (Schema 2).



Schema 2: Vier-Komponenten-Synthese zur Darstellung von sulfenylierten Enaminonen **8**.

Der letzte Schritt im Ein-Topf-Verfahren verläuft quantitativ und profitiert vom Einsatz von Ytterbium(III)triflat als *Lewis*-Säurekatalysator, dessen Einsatz die Reaktionszeit deutlich reduzieren konnte. Die sulfenylierten Enaminone sind unter den Reaktionsbedingungen der Multikomponentenreaktion nicht stabil und zerfallen unter Rückgewinnung des Enamins. Dies findet bei 80 °C nur geringfügig statt, führt aber bei höheren Temperaturen zu

signifikanten Ausbeuteverlusten. Das Substratspektrum der Säurechloride **1**, Alkine **2** und Amine **3** bleibt unverändert und es konnten keine Einschränkungen im Bereich der *N*-Thiosuccinimide **7** festgestellt werden. Die Ausbeute sank deutlich beim Einsatz von elektronenarmen Alkinen, da diese zu einer reduzierten Nucleophilie und somit geringeren Reaktivität am α -Kohlenstoffatom führen.

Die dargestellten sulfenylierten Enaminone **8** zeigen in den meisten Fällen eine ausgeprägte Festkörperfluoreszenz, weswegen diese mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht wurde. Dabei stellte sich heraus, dass sich die Absorptionsspektren der Verbindungen oftmals sehr ähneln und die Absorptionsmaxima nur geringfügig verschoben vorliegen. Die Absorptionsspektren konnten auch mittels quantenchemischer Berechnungen erfolgreich simuliert werden. Bei den Emissionsspektren war eine deutlich größere Diversität zu erkennen. Durch Variation der Elektronendichte am Alkinsubstituenten kann das Emissionsmaximum selektiv verschoben werden. Eine höhere Elektronendichte führt dabei zu einer hypsochromen Verschiebung des Emissionsmaximums, was auch mittels einer *Hammett*-Korrelation verifiziert wurde. Die Quantenausbeuten der untersuchten Verbindungen variierten stark mit Werten zwischen 0.03 und 0.84.

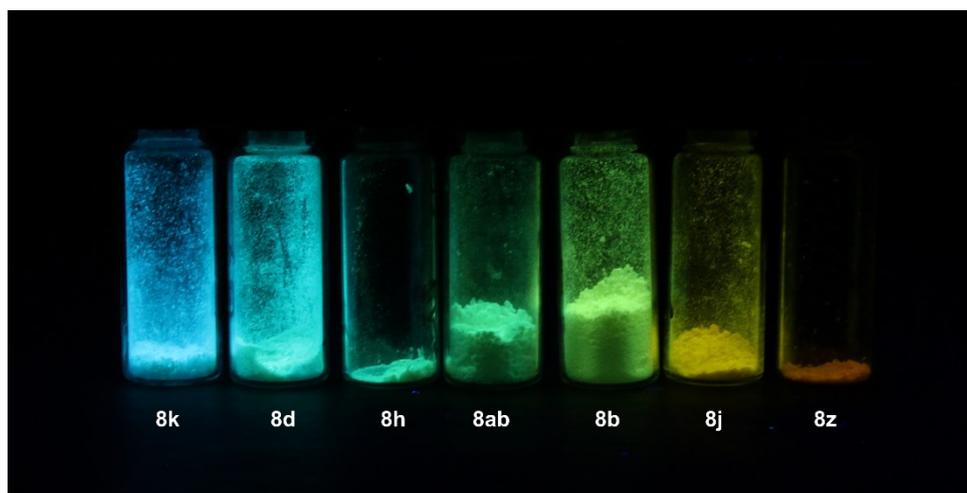
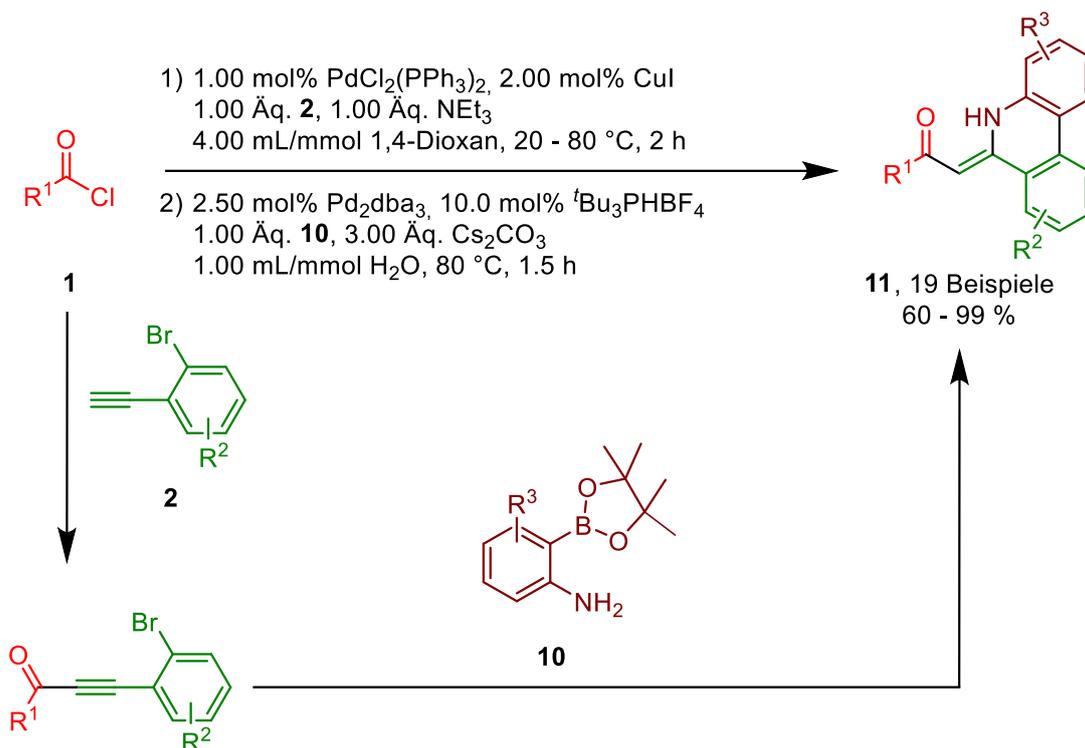


Abbildung 1: Ausgewählte Beispiele der festkörperfluoreszierenden sulfenylierten Enaminone **8**.

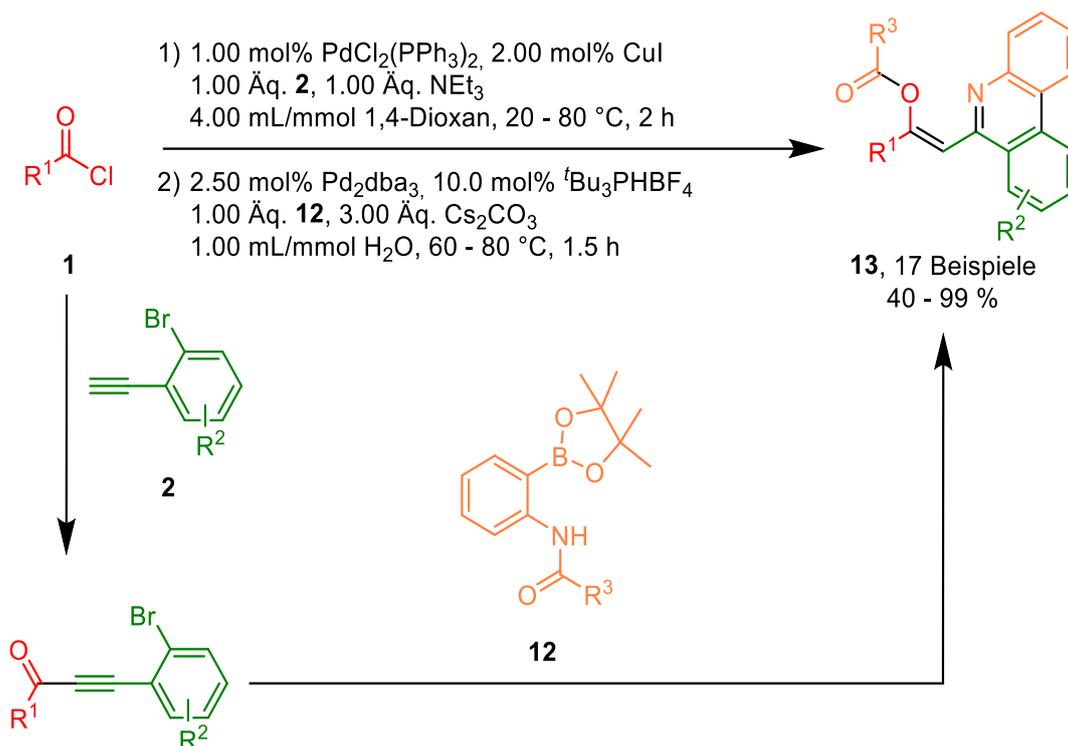
Zudem gelang im Rahmen dieser Arbeit die Entwicklung von drei *Sonogashira-Suzuki*(-Umlagerungs)-Sequenzen zur Synthese von Phenanthridinen **11** und **13** und Benzo[*c*]chromenen **15**. Initiiert wurde die Sequenz erneut durch die Darstellung von Alkinonen, allerdings war das Alkin **2** hierbei auf 2-Bromphenylacetylen und dessen Derivate beschränkt. An der 2-Position des Alkins **2** wurde anschließend eine *Suzuki*-Kupplung gefolgt von einer intramolekularen *Michael*-Addition durchgeführt. Als Edukt wurden dabei verschiedene Phenylboronsäurepinacolester eingesetzt, die in *ortho*-Position entweder Amin- **10** Amid- **12** oder Alkoholgruppen **14** trugen.



Schema 3: Drei-Komponenten-Synthese zur Darstellung von Phenanthridinen **11**.

Die Drei-Komponenten-Reaktion konnte eingesetzt werden, um 19 Phenanthridine **11** in Ausbeuten von 60 bis 99 % herzustellen (Schema 3). Es konnten erneut nur aromatische Säurechloride **1** eingesetzt werden und sowohl die Alkine **2** als auch die Boronsäureester **10** sind auf aromatische Verbindungen beschränkt. Der Einsatz von elektronenarmen Säurechloriden führte zu einer leichten Verringerung der Reaktionsausbeute. Verschiedene Substitutionsmuster konnten am Alkin **2** verwendet werden und hatten keinen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute der Reaktion. Auch über den Boronsäureester **10** konnten sowohl elektronendonierende als auch -akzeptierende Gruppen in das Produkt eingeführt werden.

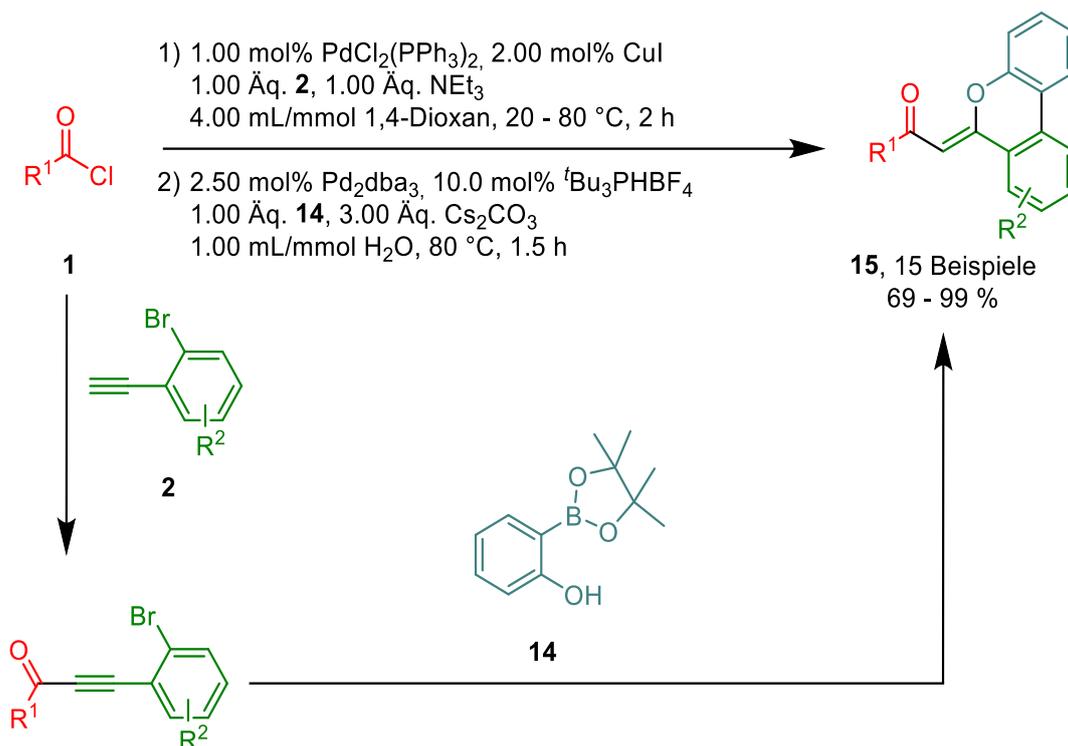
Der Einsatz von Amiden in *ortho*-Position des Phenylboronsäurepinacolesters **12** führte wider Erwarten nicht zur Ausbildung eines geschützten Phenanthridins **11**, sondern zur Formierung des umgelagerten Phenanthridins **13**. Hier konnten im Rahmen der Ein-Topf-Sequenz 17 Beispiele der umgelagerten Phenanthridine **13** in Ausbeuten zwischen 40 und 99 % gewonnen werden (Schema 4).



Schema 4: Drei-Komponenten-Synthese zur Darstellung von umgelagerten Phenanthridinen **13**.

Hierbei wurden im Bereich des Säurechlorids **1** und Alkine **2** ähnliche Substitutionsmuster wie zuvor verwendet. Es wurden keine Boronsäureester **12** eingesetzt, die eine zusätzliche Substitution am Aromaten des Boronsäureesters tragen. Dafür wurde die Substitution am Amid stark variiert mit aliphatischen und aromatischen Substituenten, die elektronenschiebende und -ziehende Eigenschaften aufweisen. Ebenso war es möglich, anstelle von Amid en Carbamate oder Sulfonamide einzusetzen. Die Ausbeute wurde, wie zuvor, durch den Einsatz von elektronenarmen Säurechloriden **1** deutlich verringert. Abgesehen davon lieferte die Multikomponentenreaktion konstant hohe Ausbeuten. Am Vorteilhaftesten erschien hierbei der Einsatz der Amide und elektronenreicher Alkine **2**.

Zuletzt wurde der Einsatz von *ortho*-Hydroxyphenylboronsäurepinacolester **15** in der Reaktionssequenz untersucht. Dabei wurden die Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Phenanthridine **11** übernommen und anhand dieser wurden 15 Beispiele der Benzo[*c*]chromene **15** in Ausbeuten zwischen 69 und 99 % im Ein-Topf-Verfahren synthetisiert.



Schema 5: Drei-Komponenten-Synthese zur Darstellung von Benzo[c]chromenen **15**.

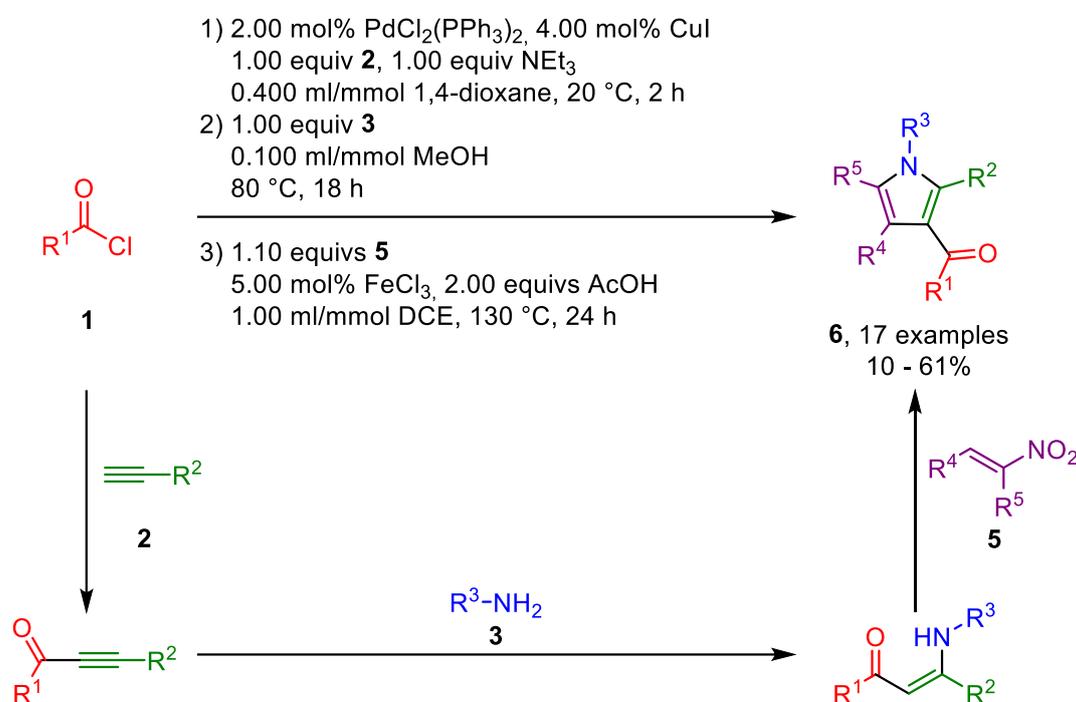
Die Reaktion unterlag denselben Einschränkungen wie die Synthese der Phenanthridine **11**. Allerdings wurden hierbei keine Boronsäureester **14** mit unterschiedlicher Funktionalisierung eingesetzt. Auch diese Reaktion profitiert vom Einsatz von elektronenreichen Säurechloriden **1** und Alkinen **2**.

Zusammenfassend betrachtet ist es gelungen, fünf neue Multikomponentenreaktionen entweder auf Basis der Zwei-Komponenten-Alkinonsynthese oder auf Basis der Drei-Komponenten-Enaminonsynthese zu entwickeln. Dabei wurde eine Vielzahl an bis dato unbekanntem Pyrrolen **6**, sulfenylierten Enaminonen **8**, Phenanthridinen **11** und **13** und Benzo[c]chromenen **15** hergestellt, die zudem stark diversifiziert werden konnten. Darüber hinaus wurden die festkörperfluoreszierenden sulfenylierten Enaminone **8** auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Außerdem konnten die Absorptionsspektren in Lösung durch quantenchemische Rechnungen reproduziert werden.

1.1 Abstract

The present work deals with the methodical development of multicomponent reactions for the preparation of heterocycles and sulfenylated enaminones. The multicomponent reactions were based on the *Sonogashira* coupling of acyl chlorides **1** and alkynes **2** and the three-component synthesis for the preparation of enaminones.

The first comprehensive investigations were devoted to the preparation of 3-acylpyrroles **6**. The reaction is known in literature based on ynone chemistry, but was never performed starting from acid chloride **1** and alkyne **2** as a multicomponent reaction. This synthetic gap was filled in the present work (Scheme 1).

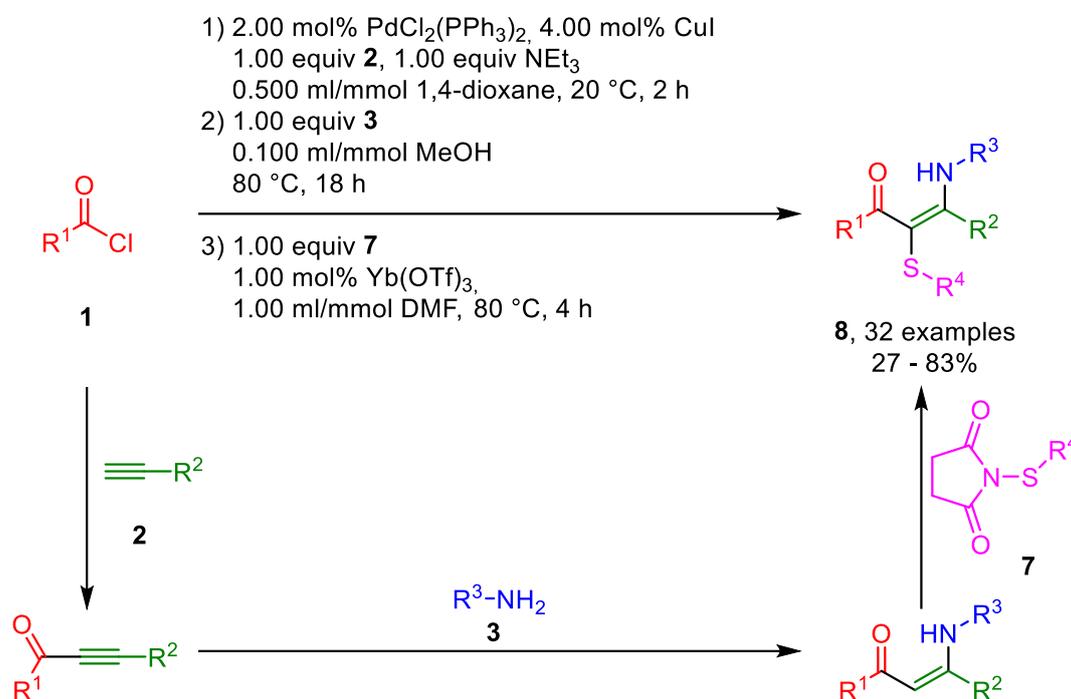


Scheme 1: Four-component synthesis for the preparation of 3-acylpyrroles **6**.

The reaction was initiated by a *Sonogashira* coupling of acid chlorides **1** and alkynes **2**. The resulting ynones could then be converted to the respective *Z*-configured enaminones in a methanol-catalyzed *Michael* addition of amines **3**. Finally, these were converted to 3-acylpyrroles **6** via a *Michael* addition-ring closure-elimination sequence with nitroalkenes **5**. This reaction can be catalyzed by both *Brønsted* and *Lewis* acids; the best results were obtained by combining acetic acid and iron(III) chloride. In this one-pot reaction, 17 examples of 3-acylpyrroles **6** were obtained with yields ranging from 10 to 61%. The reaction tolerates a wide range of substituents and is only limited in the choice of acid chlorides **1** and amines **3**. Regarding acid chlorides **1**, only (hetero)aromatic compounds can be employed, as otherwise

β -hydrogen elimination during *Sonogashira* coupling prevents product formation. The amines must be sufficiently electron-rich to carry out a *Michael* addition with the ynone, which is why aniline derivatives (apart from anisidine) cannot be employed. In the multicomponent reaction, electron-poor nitroalkenes **5** are particularly beneficial regarding the overall yield, as they facilitate the *Michael* addition.

The incorporation of the reaction of *N*-thiosuccinimides **7** with enaminones into the three-component reaction of acid chlorides **1**, alkynes **2** and amines **3** was successfully carried out. Using this multicomponent reaction, 32 sulfenylated enaminones **8** were synthesized with yields between 27 and 83% (Scheme 2).



Scheme 2: Four-component synthesis for the preparation of sulfenylated enaminones **8**.

The last step of the one-pot reaction proceeds quantitatively and benefits from the use of ytterbium(III) triflate as a Lewis acid catalyst, which considerably shortens the reaction time. The sulfenylated enaminones **8** are not stable under the reaction conditions of the multicomponent reaction and decompose with reformation of the enaminone. This leads only to slight losses at 80 °C, but becomes a significant problem at 130 °C. The substrate spectrum of acid chlorides **1**, alkynes **2** and amines **3** remains unchanged and no restrictions regarding *N*-thiosuccinimides **7** could be determined. Again, the yield decreased significantly when electron-deficient alkynes were used, as these lead to reduced nucleophilicity and thus lower reactivity at the α -carbon atom.

In most cases, the sulfenylated enaminones **8** show solid-state fluorescence, leading to their examination using absorption and emission spectroscopy. It was determined that the absorption spectra of the compounds are often very similar and the position of the absorption maxima varied only slightly. The absorption spectra could also be successfully simulated using quantum chemical calculations. The emission spectra showed much greater diversity. By varying the electron density at the alkyne substituent, the emission maximum can be selectively shifted. A higher electron density leads to a hypsochromic shift of the emission maximum, which was also verified by means of a *Hammett* correlation. The quantum yields of the investigated compounds varied strongly with values between 0.03 and 0.84.

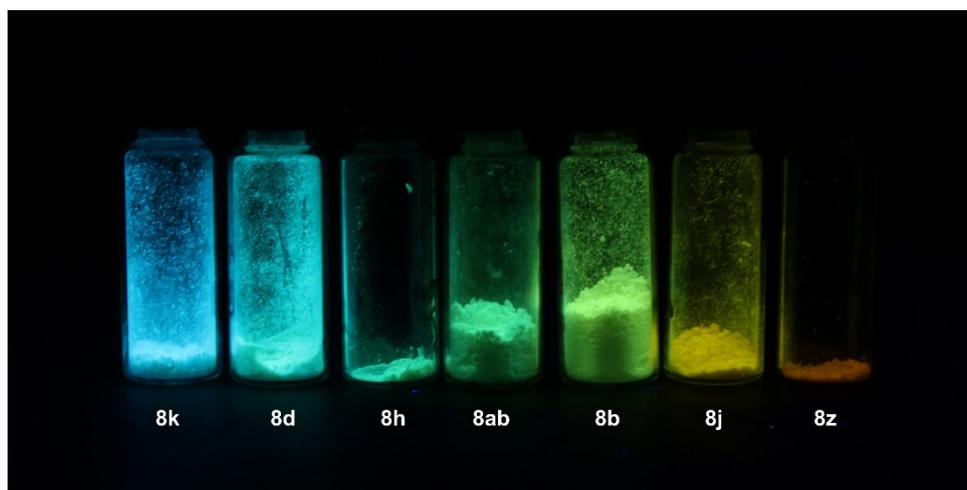
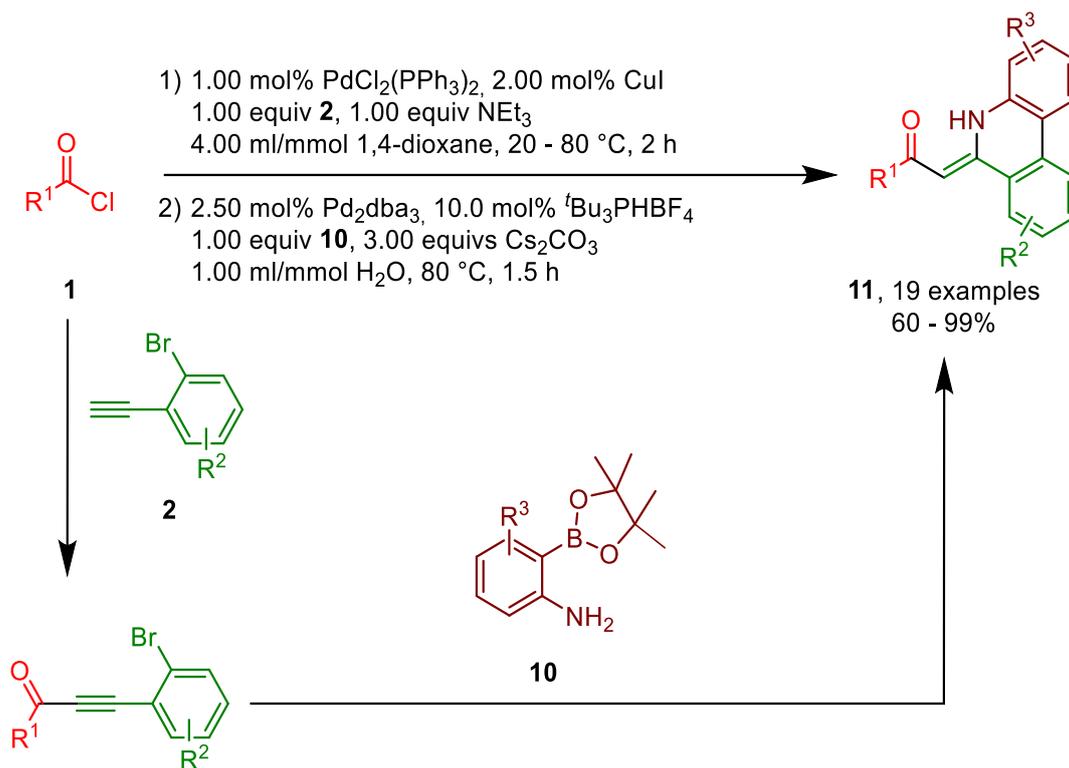


Figure 1: Selected examples of solid-state fluorescent sulfenylated enaminones **8**.

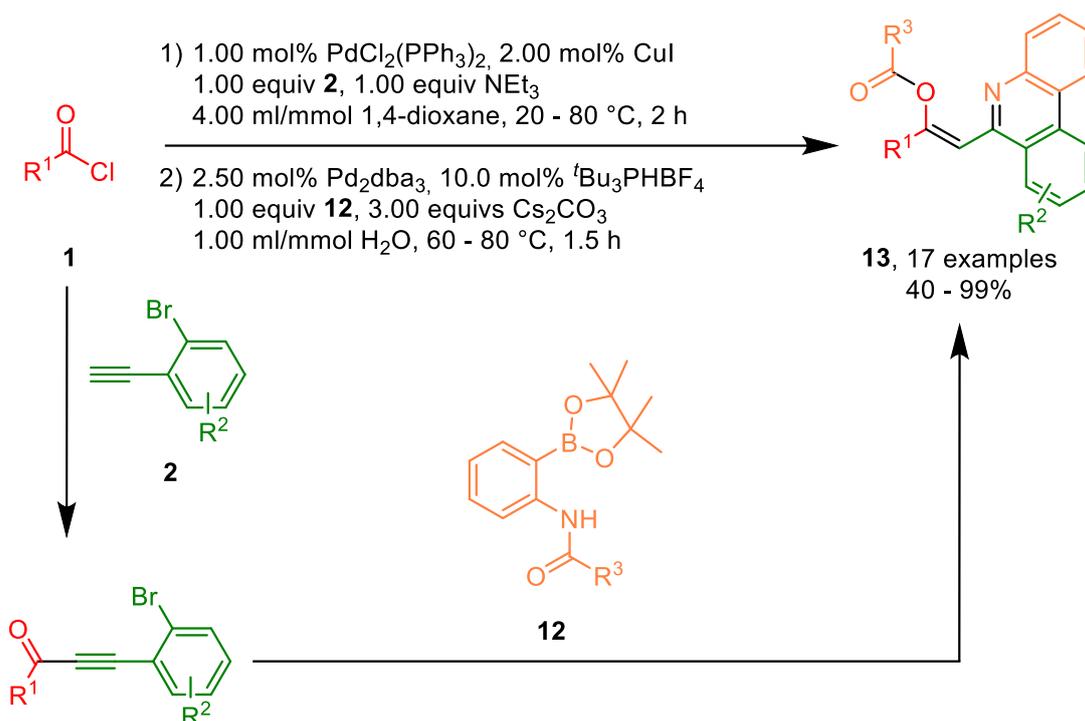
This work also resulted in the development of three *Sonogashira-Suzuki*(-rearrangement)-sequences for the synthesis of phenanthridines **11** and **13** and benzo[*c*]chromenes **15**. The sequence was again initiated by the synthesis of ynones, but the alkyne **2** was restricted to 2-bromophenylacetylene and its derivatives. A *Suzuki* coupling with subsequent intramolecular *Michael* addition was then carried out at the 2-position of the alkyne. Various phenylboronic acid pinacol esters were used as starting materials, which carried either amine **10**, amide **12** or alcohol groups **14** in the *ortho* position.



Scheme 3: Three-component synthesis for the preparation of phenanthridines **11**.

The three-component reaction was used to produce 19 phenanthridines **11** with yields of 60 to 99% (Scheme 3). Again, only aromatic acid chlorides **1** can be used and both the alkynes **2** and the boronic acid esters **10** are restricted to aromatic compounds. The use of electron deficient acid chlorides led to a slight reduction in the reaction yield. Various substitution patterns could be applied to alkyne **2** and had no significant effect on the yield of the reaction. Both electron-donating and -accepting groups could also be introduced into the product via the boronic acid ester **10**.

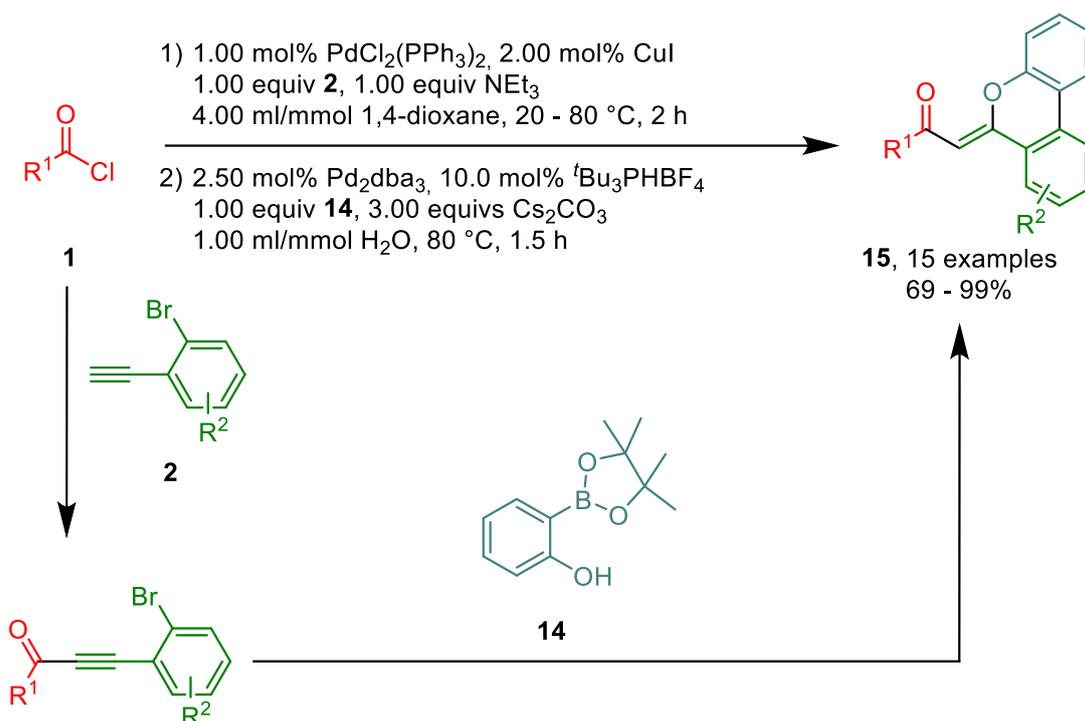
Contrary to expectations, the use of amides in the *ortho* position of the phenylboronic acid pinacol ester **12** did not lead to the formation of a protected phenanthridine **11**, but to the formation of the rearranged phenanthridine **13**. Here, 17 examples of the rearranged phenanthridines **13** with yields between 40 and 99% could be obtained in the one-pot sequence (Scheme 4).



Scheme 4: Three-component synthesis for the preparation of rearranged phenanthridines **13**.

Similar substitution patterns as before were used regarding acid chloride **1** and alkyne **2**. No boronic acid esters **12** were employed that carry an additional substitution on the aromatic system of the boronic acid ester. Instead, the substitution on the amide was varied considerably, with aliphatic and aromatic substituents that have electron-pushing and electron-withdrawing properties. It was also possible to utilize carbamates or sulfonamides instead of amides. As before, the yield was significantly reduced by the use of electron-deficient acid chlorides **1**. Apart from this, however, the multicomponent reaction delivered consistently high yields. The use of amides and electron-rich alkynes **2** appeared to be the most advantageous.

Finally, the use of *ortho*-hydroxyphenylboronic acid pinacol ester **15** in the reaction sequence was investigated. The reaction conditions for the preparation of phenanthridines **11** were adopted and 15 examples of benzo[*c*]chromenes **15** with yields ranging from 69 to 99% were synthesized in a one-pot fashion (Scheme 5).



Scheme 5: Three-component synthesis for the preparation of benzo[*c*]chromenes **15**.

The reaction was subject to the same restrictions as the synthesis of phenanthridines **11**, but no boronic acid esters **14** with different functionalization were used. This reaction also benefits from the use of electron-rich acid chlorides **1** and alkynes **2**.

In summary, five new multicomponent reactions were successfully developed, either on the basis of the two-component alkyne synthesis or on the basis of the three-component enaminone synthesis. A large number of previously unknown pyrroles **6**, sulfenylated enaminones **8**, phenanthridines **11** and **13** and benzo[*c*]chromenes **15** were synthesized, which were also highly diversified. In addition, the solid-state fluorescent sulfenylated enaminones **8** were investigated for their photophysical properties. In addition, the absorption spectra in solution were reproduced by quantum chemical calculations.

2. Einleitung und Aufgabenstellung

2.1 Einleitung

Die Sorge vor Naturkatastrophen und dem Klimawandel ist laut einer Studie des *R+V-Infocenters* nur noch auf dem 13. und 15. Platz der größten Ängste der Deutschen im Jahr 2024. Die Angst vor dem Klimawandel wurde dabei nur noch von 42 % der Befragten angegeben.^[1] Dennoch sollten die Auswirkungen dieser sich anbahnenden Katastrophe nicht unterschätzt werden. Im Zeitraum von 2011 bis 2020 lag die globale Temperatur um durchschnittlich 1.1 °C höher als in vorindustriellen Zeiten. Dies geht einher mit der Erhöhung des Anteils von Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre von weniger als 300 ppm auf 410 ppm. Der Anstieg an Methan ist noch wesentlich stärker, von unter 1000 ppb auf 1866 ppb im Jahr 2019.^[2] Trotz des Kyoto-Protokolls^[3] und des Pariser-Klimaabkommens^[4] befinden wir uns im Moment auf einem Pfad, der zu einer mittleren globalen Temperaturerhöhung von 2.8 °C führt. Es besteht noch immer eine große Emissionslücke, um die gesteckten Ziele der Emissionsreduktion bis 2030 zu erreichen. Wenn diese nicht erfüllt werden, wird das 1.5 °C-Ziel wahrscheinlich nicht erreicht und die Beschränkung des Temperaturanstiegs auf 2 °C wäre mit deutlich größeren Anstrengungen verbunden. Die Konsequenzen beim Einhalten des 1.5 °C-Ziels sind bereits sehr drastisch. Es wird davon ausgegangen, dass dadurch bis zu 14 % der Arten in terrestrischen Ökosystemen vom Aussterben bedroht sein werden und die Korallenriffe um bis zu 90 % zurückgehen.^[2] Der Anstieg des Meeresspiegels wird im Jahr 2100 bei 0.4 m im Vergleich zur vorindustriellen Zeit liegen, vorausgesetzt, dass die globale Erwärmung auf 1.5 °C beschränkt werden kann. Im schlimmsten Fall wird ein Anstieg von bis zu 2 m erwartet.^[5]

Dennoch steigt der weltweite CO₂-Ausstoß weiter an. Weltweit wurden im Jahr 2023 38.8 Mrd. Tonnen CO₂ ausgestoßen.^[6] In Deutschland wiederum sinkt der CO₂-Austausch bereits seit Jahren. Hier wurden 2022 laut Umweltbundesamt nur noch 750 Millionen Tonnen CO₂-Äquivalente erzeugt, davon entfallen ca. 90 % auf Kohlenstoffdioxid. Das entspricht einer Verringerung der Emissionen um 40 % im Vergleich zu 1990, das Ziel ist Klimaneutralität bis 2045. Von den 671 Millionen Tonnen CO₂, die in 2022 erzeugt wurden,^[7] entfielen ca. 40 Millionen auf die chemische Industrie. Auch diese konnte ihre Emissionen in Deutschland um 39 % im Vergleich zu 1990 senken.^[8] Da diverse große Chemieunternehmen wie die BASF,^[9] Bayer,^[10] Henkel^[11], LyondellBasell^[12] und Evonik^[13] angekündigt haben, bis 2050 Klimaneutral werden zu wollen, gewinnt der Bereich der nachhaltigen Chemie auch in der Industrie immer mehr an Bedeutung. Von daher ist die Entwicklung von möglichst idealen Synthesen heute wichtiger denn je.

Das Konzept der idealen Synthese geht auf eine Publikation von *Hendrickson* aus dem Jahr 1975 zurück. In dieser definierte er die ideale Synthese als eine Reaktion, die aus einfachen

Edukten komplexe Zielverbindungen erzeugt. Dabei sollen nur Bindungsknüpfungsreaktionen stattfinden und keine Refunktionalisierung durchgeführt werden. Das erzeugte Produkt sollte nicht nur die korrekte Grundstruktur aufweisen, sondern auch an den gewünschten Stellen funktionalisiert sein.^[14] Die Definition von *Wender* und *Ternansky* aus dem Jahr 1985 greift Aspekte der idealen Synthese nach *Hendrickson* auf und erweitert diese um den Aspekt der Simplizität, Sicherheit und Ökonomie.^[15] Die Definition wurde fortlaufend erweitert und umfasst nun zudem die in Abbildung 2 dargestellten Punkte der vollständigen Ausbeute, Diversität und Ökologie.^[16]

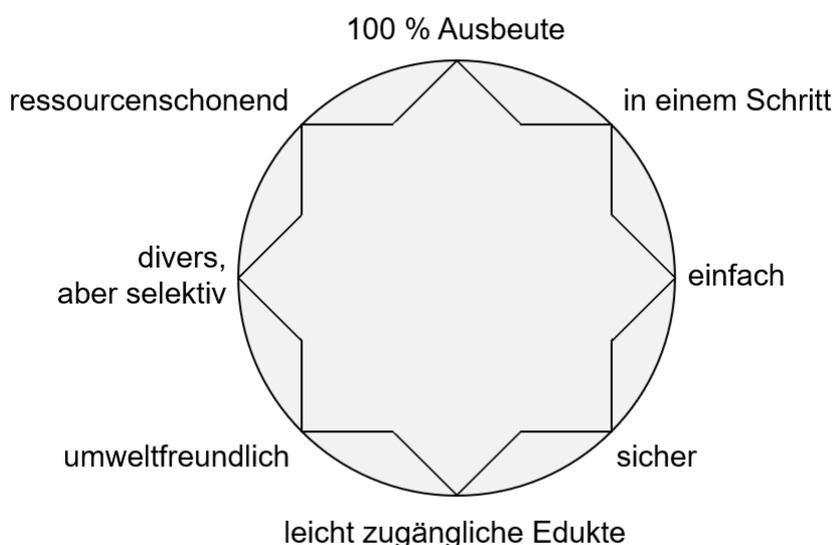
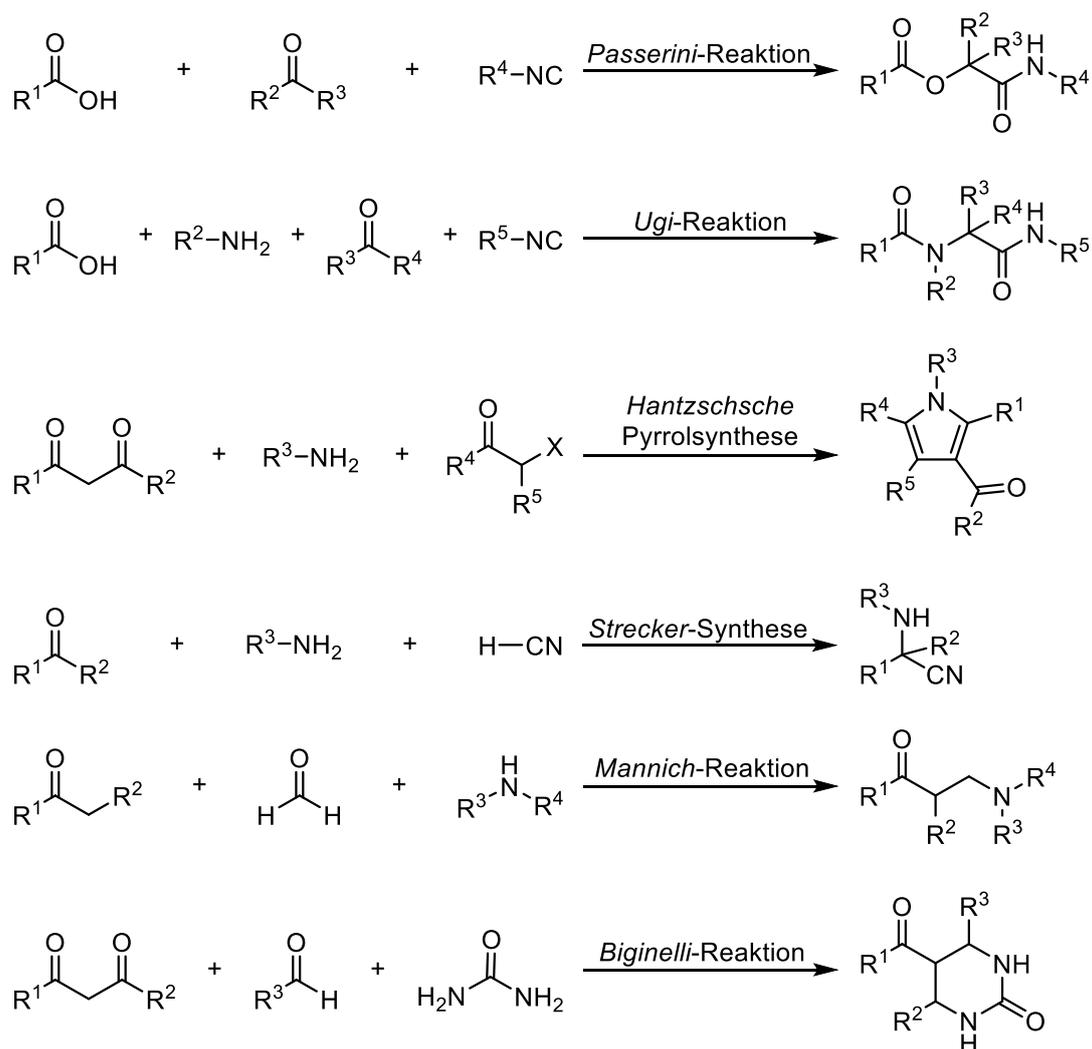


Abbildung 2: Richtlinien für die ideale Synthese.^[16]

Multikomponentenreaktionen stellen einen signifikanten Fortschritt auf dem Weg zur idealen Synthese dar, da diese oftmals zur Darstellung von hochkomplexen Molekülen aus einfach zugänglichen Edukten genutzt werden können. Dabei werden mehrere chemische Bindungsknüpfungen während einer Synthese ohne Isolation der Intermediate durchgeführt.^[17] Der Einsatz von Multikomponentenreaktionen kann zu einer deutlich ökologischeren Darstellung von Produkten führen, da sowohl die Menge an Abfallprodukten als auch der Lösungsmittelverbrauch im Vergleich zur linearen Synthese deutlich verringert wird.^[18] Definitionsgemäß ist eine Multikomponentenreaktion eine Synthese, die mindestens drei Edukte involviert, die zu einem signifikanten Teil in das Produkt eingebaut werden.^[17] Es kann zwischen drei verschiedenen Arten von Multikomponentenreaktionen unterschieden werden: Domino-, sequentielle und konsekutive Reaktionen. Bei der Dominoreaktion liegen alle Komponenten von Beginn an vor und es können keine Zwischenprodukte isoliert werden. Bei der sequentiellen oder konsekutiven Synthese werden die Edukte zeitversetzt hinzugegeben und Intermediate können isoliert werden. Die Reaktionen unterscheiden sich darin, dass bei

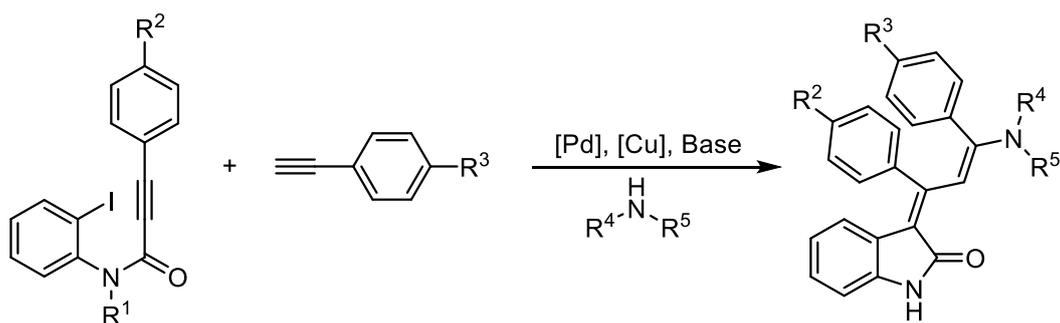
der Zugabe der Edukte im Falle der konsekutiven Synthese die Reaktionsbedingungen geändert werden, konträr zur sequentiellen Synthese.^[16]

Viele Multikomponentenreaktionen haben den Status einer Namensreaktion erhalten. Prominente Beispiele für Domino-Multikomponentenreaktionen umfassen die *Passerini-Reaktion*,^[19] die *Ugi-Reaktion*,^[20] die *Hantzschsche Pyrrolsynthese*,^[21] die *Strecker-Synthese*,^[22] die *Mannich-Reaktion*^[23] und die *Biginelli-Reaktion*^[24] (siehe Schema 6). Insbesondere die *Ugi-Reaktion* erfreut sich eines hohen Interesses in Forschung und Industrie.^[25]



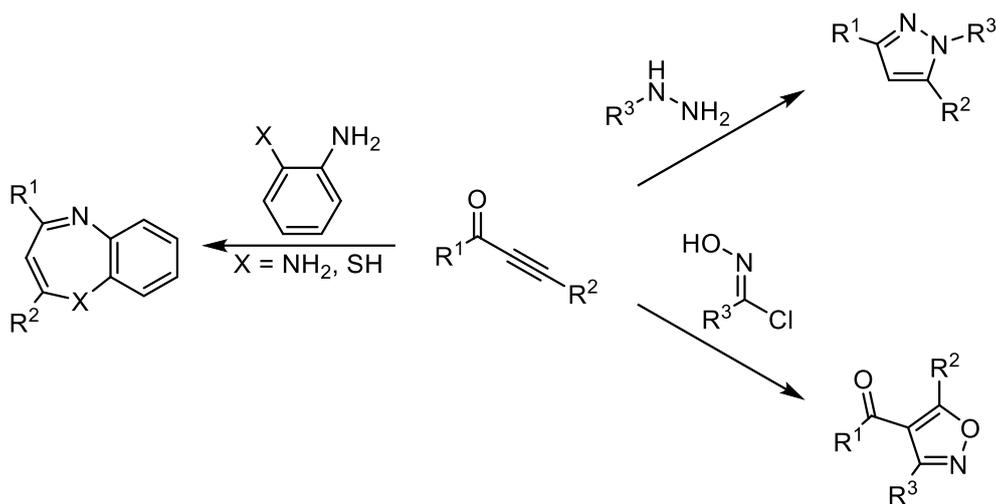
Schema 6: Auswahl klassischer Domino-Multikomponentenreaktionen.

Im Arbeitskreis *Müller* wird ein besonderer Fokus auf konsekutive Multikomponentenreaktionen gelegt. Viele Synthesen basieren dabei auf der Alkinon- oder Enaminonchemie. Beispielsweise wurde von *D'Souza* und *Muschelknautz* eine Drei-Komponenten-Synthese zur Darstellung von Push-Pull-Indolonen entwickelt (Schema 7).^[26]



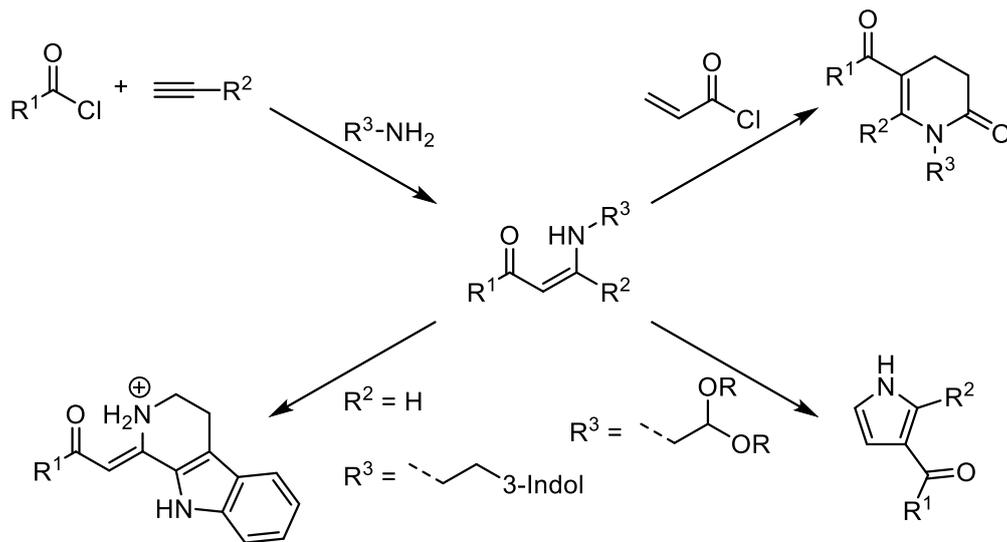
Schema 7: Drei-Komponenten-Reaktion zur Darstellung von Push-Pull-Indolonen.^[26]

Benjamin Willy hat im Rahmen seiner Dissertation eine große Bandbreite an Heterocyclen im Ein-Topf-Verfahren darstellen können, die aus einem Alkinon-Intermediat generiert wurden. Diese inkludieren Isoxazole,^[27] Pyrazole,^[28] Benzodiazepine^[29] und Benzothiazepine^[30] (Schema 8).



Schema 8: Ausgewählte Heterocyclen aus der Arbeit von *Benjamin Willy*.

Im Rahmen der Arbeit von *Alexei S. Karpov* wurde die Drei-Komponenten-Synthese von Enaminonen entwickelt,^[31] die anschließend in der Arbeit von *Jan Nordmann*^[32] und *Kai Ries*^[33] mannigfaltige Anwendung fanden (Schema 9) und auf der die vorliegende Arbeit basiert.



Schema 9: Ausgewählte Multikomponentenreaktionen der Arbeitsgruppe Müller, die über ein Enaminon-Intermediat verlaufen.

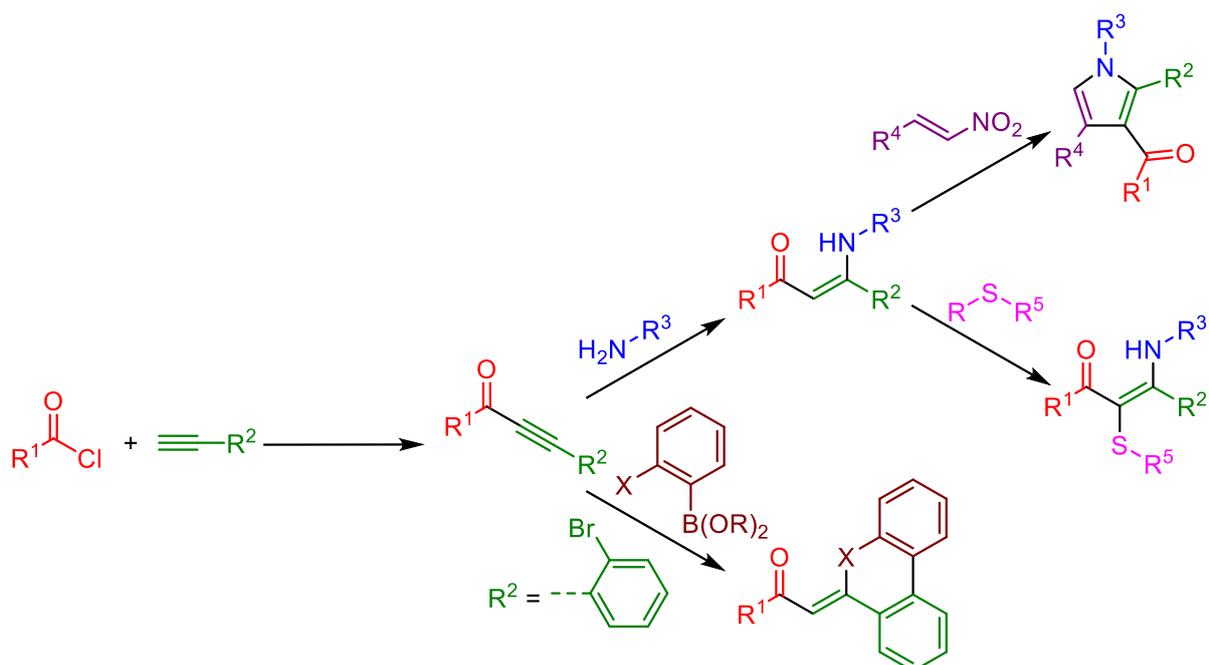
2.2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von neuartigen Multikomponentenreaktionen aus leicht zugänglichen Materialien auf der Basis der Zwei-Komponenten-Alkinonsynthese und der Drei-Komponenten-Enaminonsynthese. Dabei wurde ein besonderer Fokus auf eine möglichst ressourcenschonende Methodik gelegt. Die Multikomponentenreaktionen sollten anschließend ausführlich auf ihre Kompatibilität mit verschiedenen Substituenten untersucht werden, um eine vielfältige Substanzbibliothek zu erstellen.

Der initiale Fokus lag dabei auf der Optimierung der bereits bekannten Synthese von 3-Acylpyrrolen aus Enaminonen und Nitroalkenen und dessen Einbettung in eine Multikomponentenreaktion.

Darauffolgend sollte die Möglichkeit der Knüpfung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung am α -Kohlenstoffatom des Enaminons untersucht werden. Diese Reaktion sollte anschließend optimiert und in eine Multikomponentenreaktion eingebettet werden. Darüber hinaus sollten die entstandenen Produkte auf mögliche photophysikalische Eigenschaften untersucht werden und das Verhalten anschließend, wenn möglich, durch quantenchemische Berechnungen nachvollzogen werden.

Final wurde eine Kombination der *Sonogashira*-Kupplung mit der *Suzuki*-Kupplung angestrebt. Die in der *Sonogashira*-Kupplung eingesetzten 2-Bromphenylacetylenderivate ermöglichen eine anschließende *Suzuki*-Kupplung an der 2-Position. Durch den Einsatz von Phenylboronsäureestern, die in *ortho*-Position ein Nucleophil tragen, sollte eine anschließende intramolekulare *Michael*-Addition gewährleistet werden. Hierbei sollten verschiedene Nucleophile verwendet werden, um die breite Anwendbarkeit dieser Methodik zu verifizieren.



Schema 10: Synthesepanung zur Darstellung von Heterocyclen und sulfenylierten Enaminonen.

3. Allgemeiner Teil

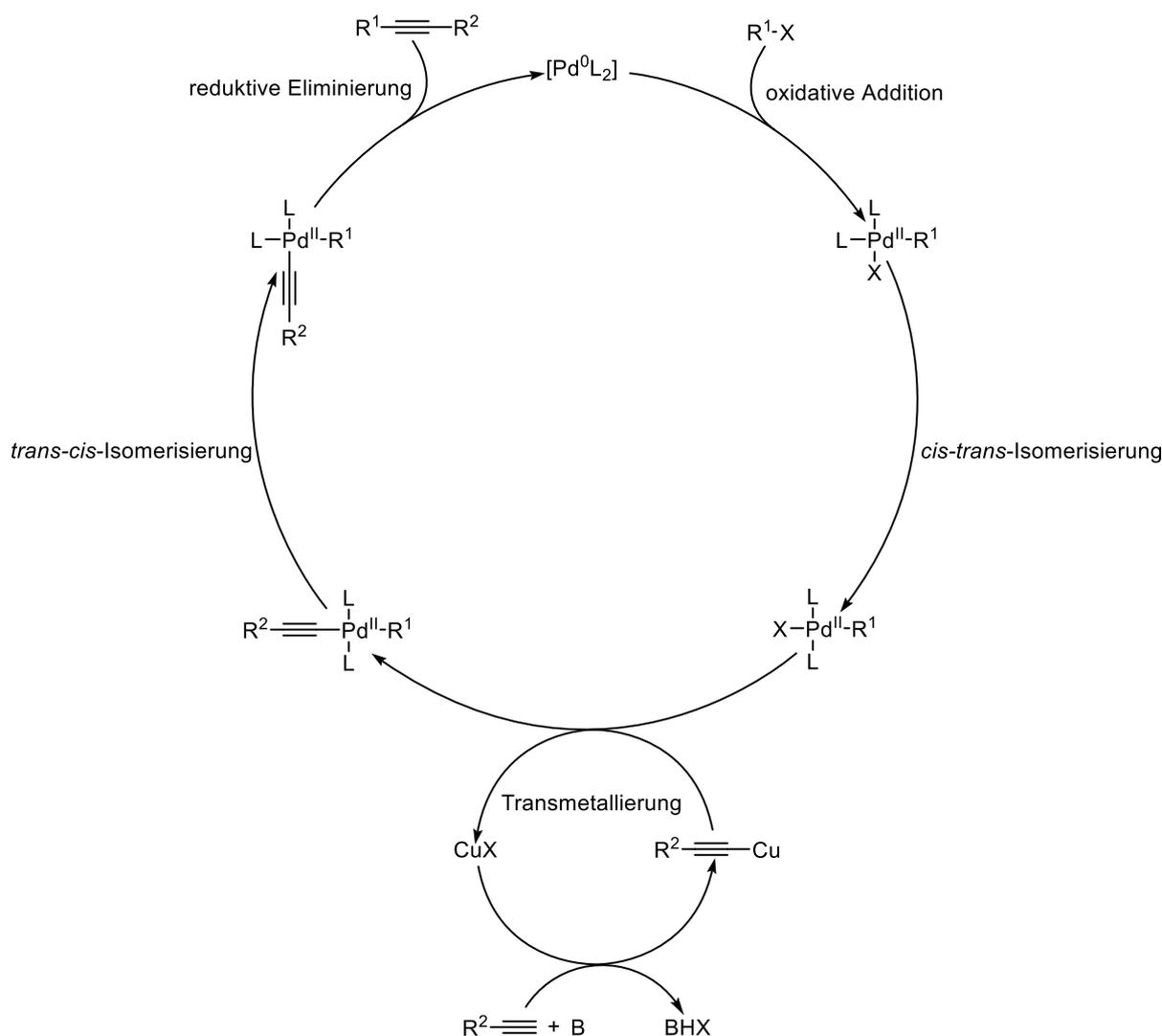
3.1 Allgemeiner Kenntnisstand und Literaturübersicht

3.1.1 Sonogashira-Kupplung

Die *Sonogashira*-Kupplung ist eine im Jahr 1975 von *Kenkichi Sonogashira*, *Yasuo Tohda* und *Nobue Hagihara* entdeckte palladium- und kupferkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion. Dabei werden terminale Alkine mit Arylhalogeniden oder Arylsulfoniumsalzen verknüpft.^[34]

Ein Vorläufer dieser Reaktion ist die kupferkatalysierte *Stephens-Castro*-Reaktion, bei der Kupferacetylide mit Aryl^[35] oder Allylhalogeniden^[36] verknüpft werden. Diese benötigt allerdings oftmals sehr harsche Reaktionsbedingungen und setzt eine stöchiometrische Verwendung von Kupferacetylid voraus.^[35] Auch *Heck* und *Dieck* haben eine Vorgängerreaktion zur *Sonogashira*-Kupplung entwickelt. Diese verläuft ausschließlich palladiumkatalysiert, benötigt aber erneut harsche Bedingungen.^[37] Die *Sonogashira*-Kupplung vereint beide Kupplungsmöglichkeiten miteinander und kann unter milden Bedingungen und mit katalytischen Mengen an Kupfer und Palladium geführt werden. Damit stellt sie eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu der *Stephens-Castro*-Kupplung und der von *Dieck* und *Heck* entdeckten Alkinylierung dar.^[38]

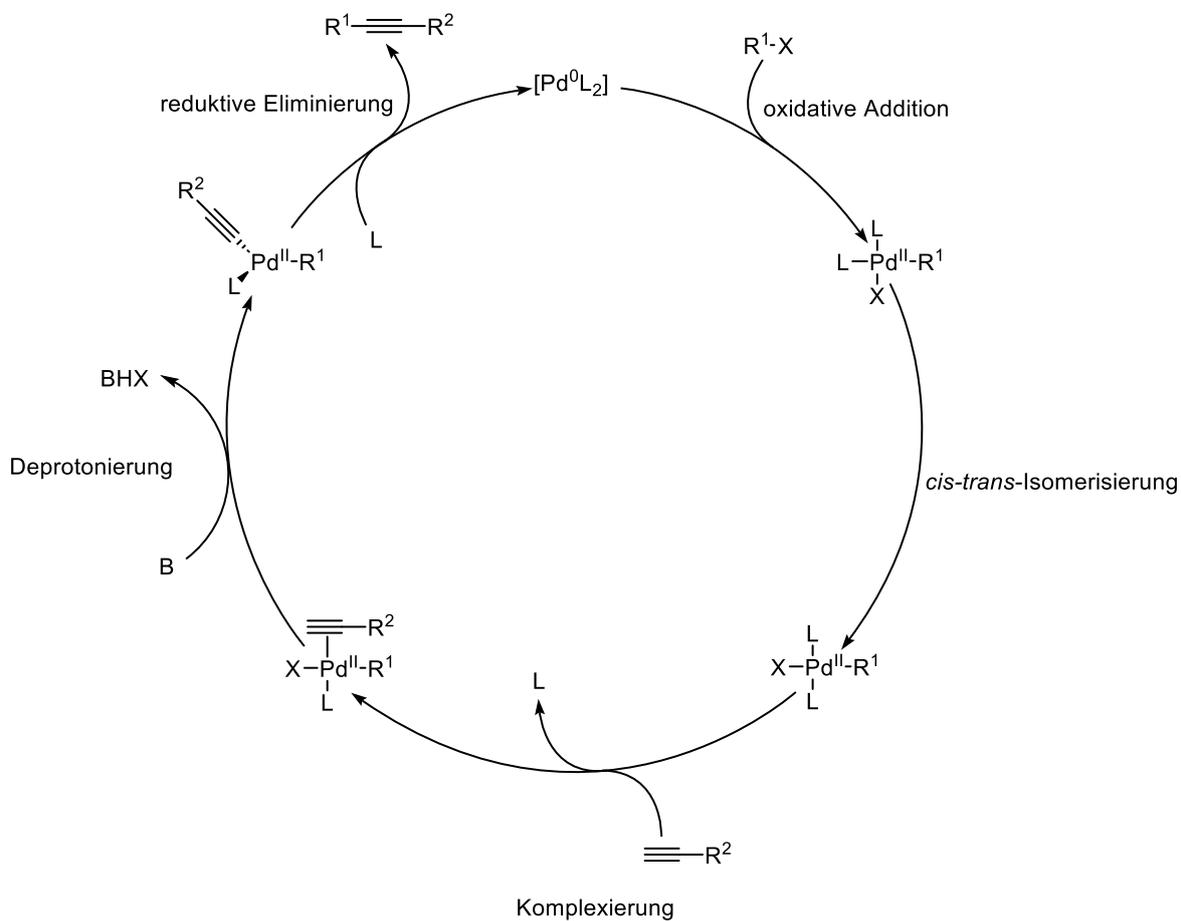
Der Kreuzkupplungsmechanismus besteht sowohl aus einem Palladium- als auch einem Kupfercyclus. Der Palladiumcyclus beginnt mit der oxidativen Addition des Arylhalogenids an die aktive Katalysatorspezies. Die so generierte Palladium(II)spezies unterläuft anschließend eine *cis-trans*-Isomerisierung, welche die Transmetallierung mit dem Kupferacetylid ermöglicht. Daraufhin folgt eine *trans-cis*-Isomerisierung und die aktive Katalysatorspezies wird bei der reduktiven Eliminierung des Produktes zurückgebildet. Der Kupfercyclus beginnt mit der basenvermittelten Bildung des Kupfer(I)acetylids aus einem Kupferhalogenid und dem terminalen Alkin. Das Acetylid reagiert daraufhin mit dem Palladiumkatalysator unter Abspaltung eines Kupfer(I)halogenids, welches den Kupfercyclus erneut durchlaufen kann.^[39]



Schema 11: Allgemeiner Mechanismus der *Sonogashira*-Kupplung.^[39]

Eine Nebenreaktion, die in der *Sonogashira*-Kupplung auftreten kann, ist die *Glaser*-Kupplung. Hierbei findet eine Homokupplung des Alkins statt, welche durch Kupfer(II)ionen vermittelt wird.^[40] Die sich dabei bildenden Kupfer(I)ionen können anschließend durch oxidative Bedingungen erneut ins Kupfer(II)salz überführt werden, weswegen die *Sonogashira*-Kupplung unter inerten Bedingungen geführt werden muss.^[41] Eine weitere Möglichkeit der Vermeidung der *Glaser*-Kupplung stellt der Verzicht auf Kupfersalze dar.^[42] Der Reaktionsmechanismus ähnelt dem Palladiumcyclus der allgemeinen *Sonogashira*-Kupplung, allerdings findet statt einer Transmetallierung eine Komplexierung des Alkins unter Abspaltung eines Liganden statt. Anschließend wird das Alkin deprotoniert und das Produkt durch reductive Eliminierung gebildet (Schema 12). In dem Katalysecyclus kann, je nach Ligandenstärke, ein Amin auch die Rolle des Liganden einnehmen.^[43]

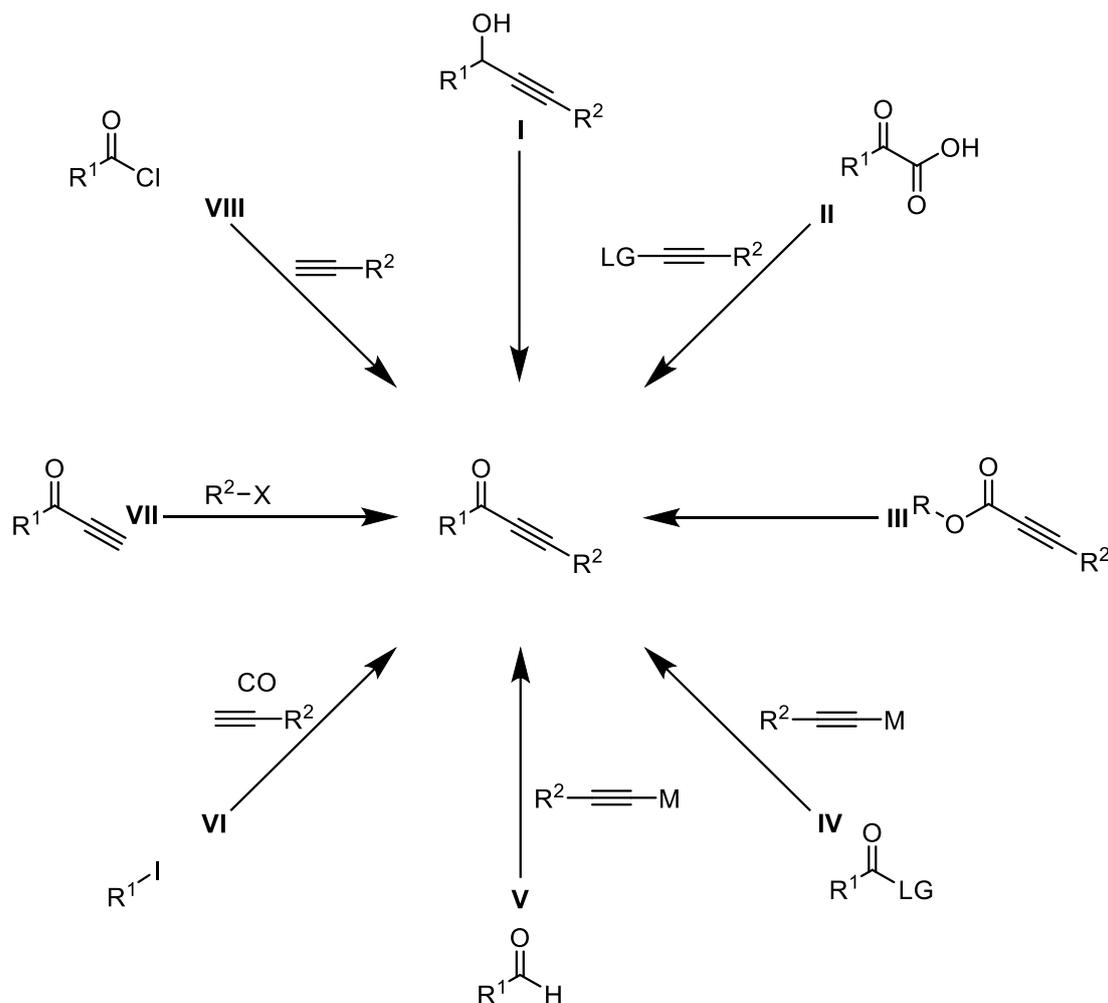
Eine weitere Variation der *Sonogashira*-Kupplung stellt das Abweichen vom Palladium als Katalysator dar.^[44] Dabei können unter anderem Cobalt,^[45] Eisen,^[46] Gold,^[47] Nickel,^[48] Ruthenium^[49] und Silber^[50] ersatzweise verwendet werden.



Schema 12: Allgemeiner Mechanismus der kupferfreien *Sonogashira*-Kupplung.^[43]

3.1.2 Alkinone

Alkinone stellen eine interessante Verbindungsklasse dar, die als Baustein für diverse Folgereaktionen genutzt werden können. In Alkinonen liegt eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung in direkter Nachbarschaft zu einem Keton vor, wodurch zusätzliche Reaktionen durch das Zusammenspiel der funktionellen Gruppen ermöglicht werden.^[51]

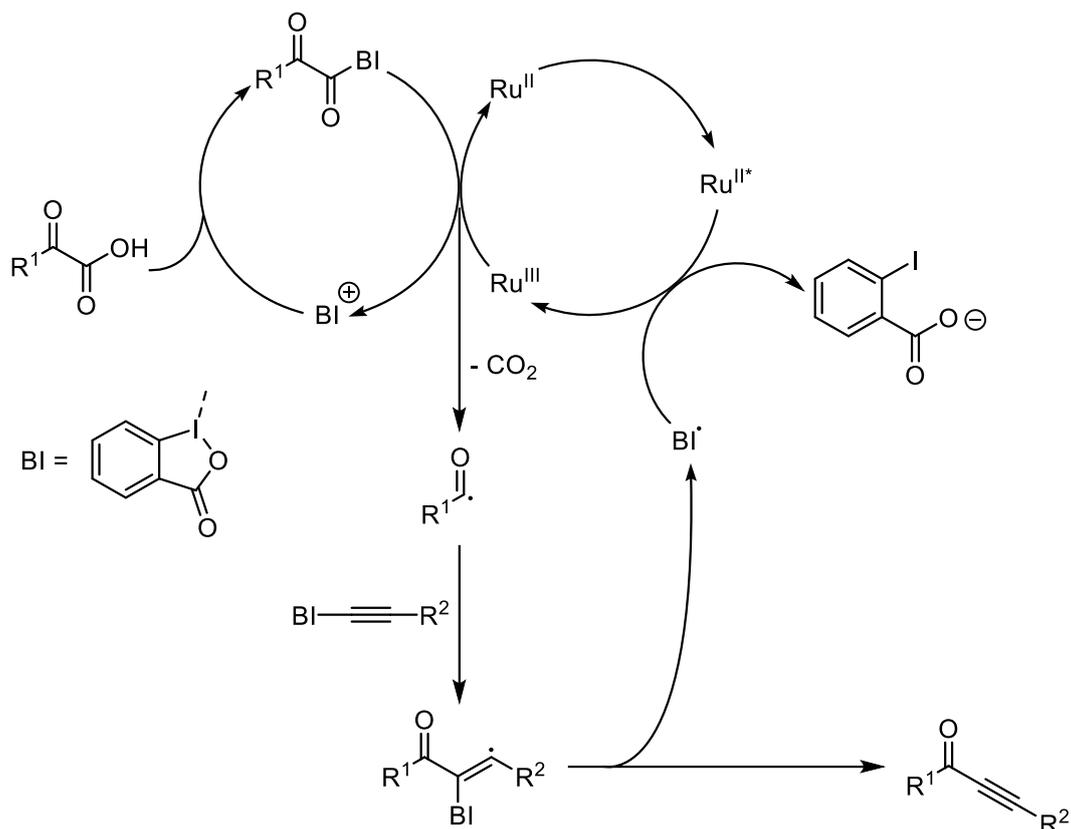


Schema 13: Unterschiedliche Synthesewege für die Darstellung von Alkinonen.

Der Zugang zu Alkinonen ist auf sehr unterschiedliche Arten möglich (Schema 13). Beispielsweise können diese durch Oxidation eines Propargylalkoholderivats mittels *Swern*-Oxidation^[52] oder PCC^[53] erhalten werden (I).

Chen et al. haben einen Syntheseweg zur Darstellung von Alkinonen über eine decarboxylierende Reaktion von α -Ketosäuren mit Alkinen entdeckt (II). Dabei wird sowohl Photoredox- als auch hypervalente Iodkatalyse zur Synthese des gewünschten Produkts eingesetzt. Die α -Ketosäure wird durch Reaktion mit einem hypervalenten Iod(III)reagenz (HIR) aktiviert. Darauf folgt eine Oxidation durch einen Rutheniumkatalysator, die mit einer

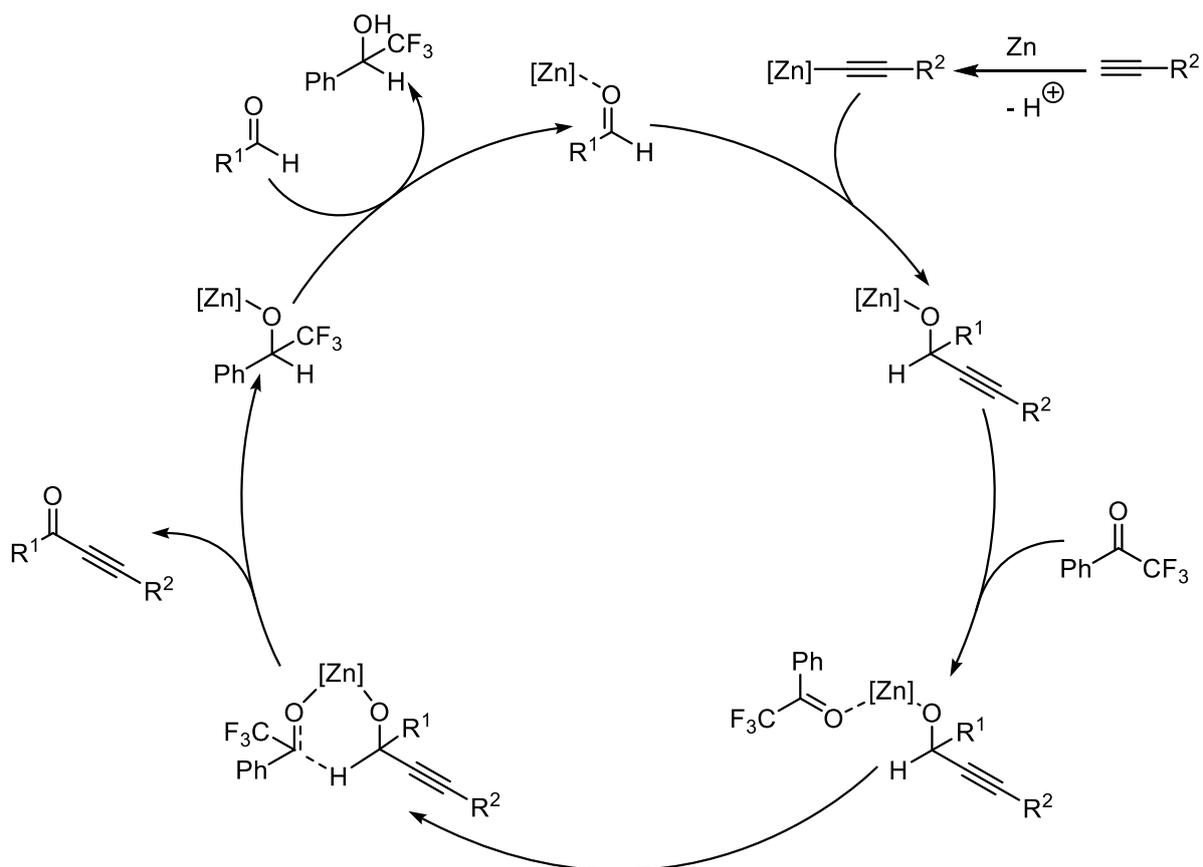
Decarboxylierung einhergeht. Das dabei entstandene Radikal addiert an das Alkin, das ebenfalls eine hypervalente Iodgruppe trägt. Diese wird anschließend als Radikal abgespalten wodurch sich das Alkinon bildet. Durch Reaktion mit dem Iodradikal wird der Rutheniumkatalysator oxidiert und der Photokatalysecyclus damit abgeschlossen (Schema 14).^[54]



Schema 14: Alkinonsynthese nach *Chen et al.*^[54]

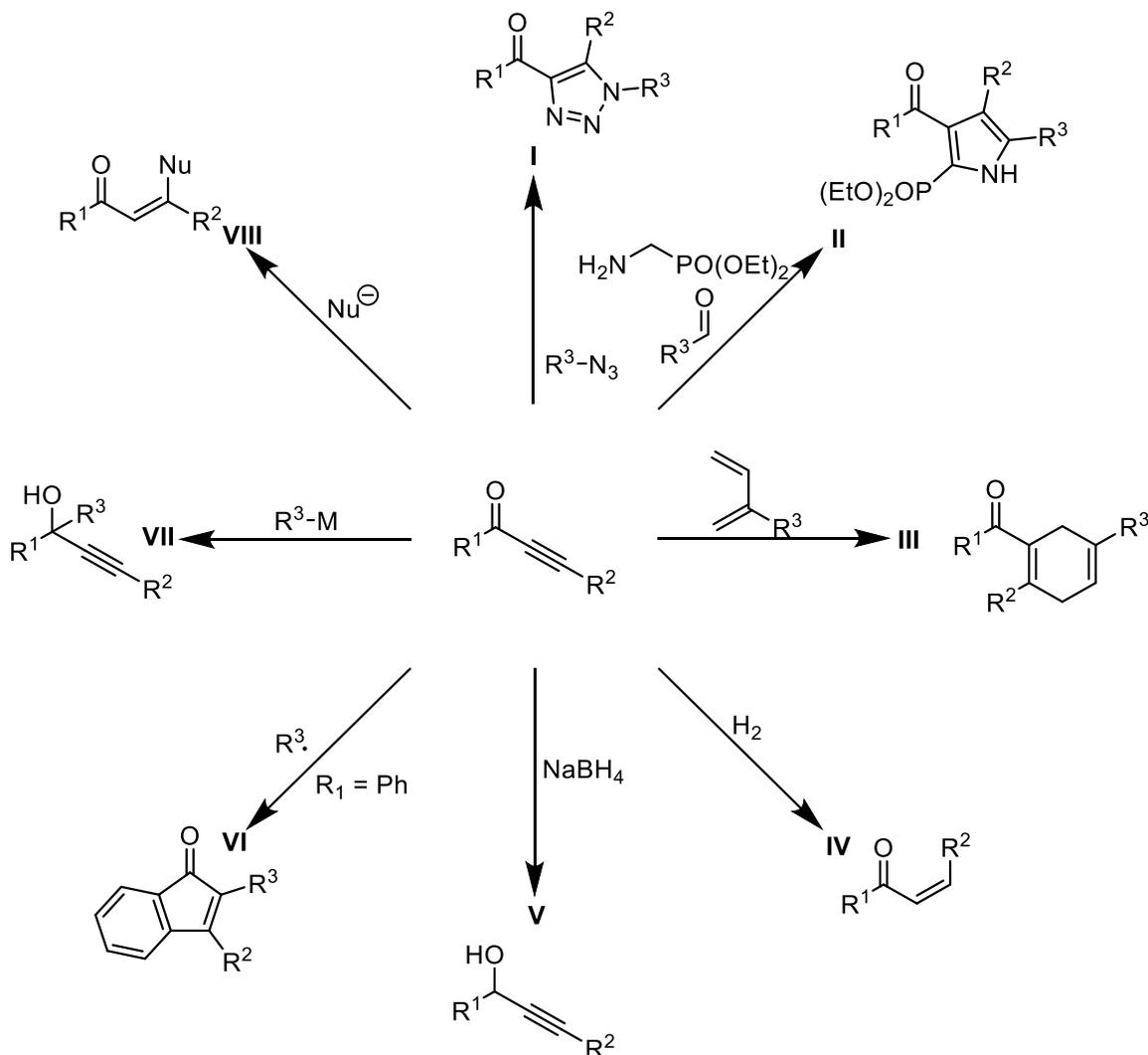
Ein weiterer Zugang zu Alkinonen erschließt sich über eine nucleophile Substitution an einem Propiolesterderivat (**III**). Durch Einsatz von Kohlenstoffnucleophilen wird das gewünschte Produkt unter Abspaltung eines Alkohols gewonnen.^[55] Ebenso kann ein Carbonsäureester durch basenvermittelte nucleophile Substitution eines terminalen Alkins in ein Alkinon überführt werden (**IV**).^[56]

Auch Aldehyde können als Startmaterial für Alkinone dienen. *Lei et al.* haben eine zinkkatalysierte Synthese von Alkinonen entwickelt, bei der diese mit Alkinen zum Alkinon umgesetzt werden (**V**). Dabei aktiviert der Zinkkatalysator sowohl den Aldehyd als auch das Alkin, wobei ein Propargylalkoholderivat geformt wird. 2,2,2-Trifluor-1-phenylethan-1-on wird dabei als Oxidationsmittel eingesetzt, um den Alkohol ins Alkinon zu überführen (Schema 15).^[57]



Schema 15: Alkinonsynthese nach *Lei et al.*^[57]

Auch die *Sonogashira*-Kupplung wird oft zur Darstellung der Alkinone genutzt. Dabei können verschiedene Synthesewege gewählt werden. Diese umfassen die Kupplung von Arylhalogeniden mit Alkinen unter CO-Insertion (**VI**),^[58] von terminalen Alkinonen mit Arylhalogeniden (**VII**)^[59] und von Säurechloriden mit terminalen Alkinen (**VIII**).^[60]

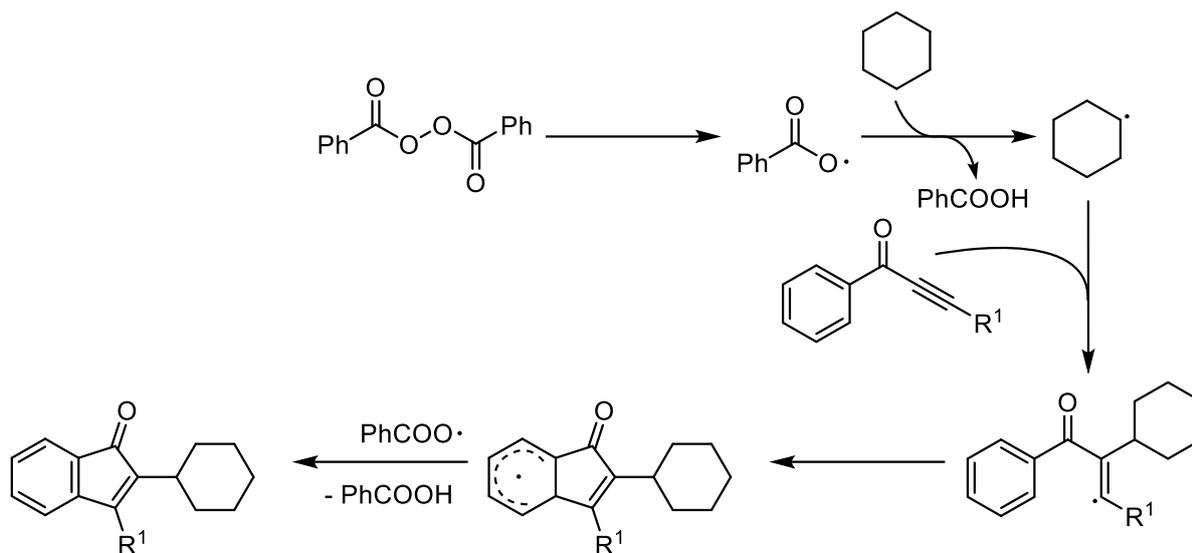


Schema 16: Unterschiedliche Synthesewege mit Alkinonen.

Alkinone können als Ausgangsmaterial für unterschiedlichste Verbindungen dienen (Schema 16). Unter anderem sind verschiedene Cycloadditionsreaktionen, wie die Kupfer-*Click*-Reaktion (I), andere [3+2]-Cycloadditionen (II)^[61] oder die *Diels-Alder*-Reaktion (III) am Alkin bekannt.^[62]

Auch die Reduktion des Alkins oder des Ketons ist möglich. Zur Reduktion des Alkins kann ein *Lindlar*-Katalysator verwendet werden, um *Z*-konfigurierte *Michael*-Systeme zu erhalten (IV).^[63] Die Reduktion der Ketogruppe kann beispielsweise durch Reaktion mit Natriumborhydrid erfolgen (V).^[64]

Radikalreaktionen mit Alkinonen, die am Keton mit einem Aromaten substituiert sind, können ebenfalls durchgeführt werden und wurden unter anderem von *Pan et al.* untersucht (VI). Dabei wird DBPO als Radikalstarter verwendet und das Radikal auf eine Alkylverbindung übertragen. Diese addiert in α -Position zum Keton ans Alkin, woraufhin das neugeformte Radikal an den Aromaten addiert. Das gebildete Intermediat kann unter Abspaltung eines Wasserstoffradikals zum Produkt umgesetzt werden (Schema 17).^[65]



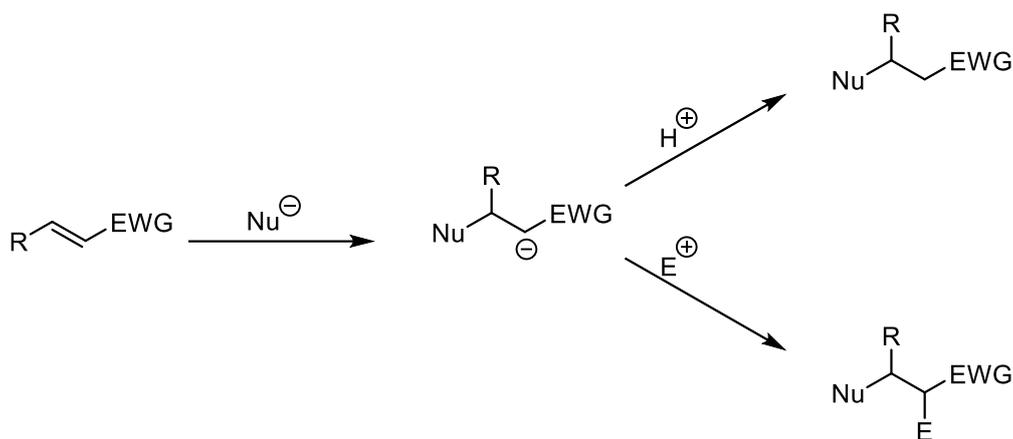
Schema 17: Radikalische Reaktion von Alkinonen nach *Pan et al.*^[65]

Der Angriff von Nucleophilen am Alkinon ist an zwei verschiedenen Stellen möglich: Am Keton (**VII**) oder am Alkin (**VIII**). Durch den Angriff am Keton, beispielsweise mit Zinkorganyle, kann ein tertiärer Alkohol dargestellt werden,^[66] während der Angriff am Alkin via einer *Michael*-Addition in der Bildung eines Vinylketons resultiert. Mannigfaltige Verbindungen sind bekannt, die die *Michael*-Addition am Alkinon durchführen können. Beispiele dafür sind Halogenide^[67], Kohlenstoffverbindungen^[68], Alkohole,^[69] Thiole^[70] und Amine.^[71]

3.1.3 Michael-Addition

Bei der *Michael-Addition* handelt es sich um eine organisch-chemische Namensreaktion, die von *Arthur Michael* im Jahr 1887 entdeckt wurde.^[72] Hierbei greift ein Nucleophil an der β -Position einer elektronenarmen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung an. Dabei entsteht ein stabilisiertes Carbanion, welches mit einem Proton oder mit einem Elektrophil umgesetzt werden kann.^[73] Um die Reaktion von weniger elektronenarmen Systemen zu gewährleisten, können viele elektronenziehende Gruppen mit einer *Lewis-Säure* aktiviert werden. Die Wahl von Aldehyden und Ketonen als elektronenziehende Gruppe kann zur Bevorzugung der 1,2-Addition anstelle der 1,4-Addition führen, besonders im Fall von harten Nucleophilen.^[74]

Die *Michael-Addition* kann zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-^[72] und Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen verwendet werden, wie beispielsweise Kohlenstoff-Schwefel,^[75] Sauerstoff,^[76] Stickstoff^[71] und Phosphorbindungen.^[77] Eine Liste der üblichen *Michael-Acceptoren* ist in Abbildung 3 aufgeführt.^[78]



Schema 18: Allgemeiner Mechanismus der *Michael-Addition*.^[73]

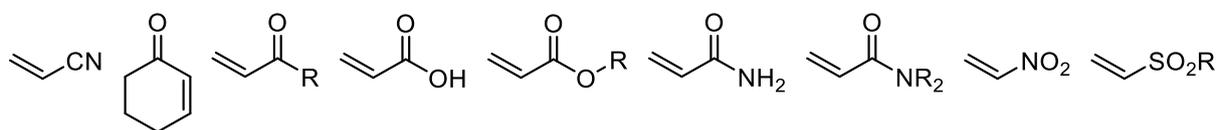
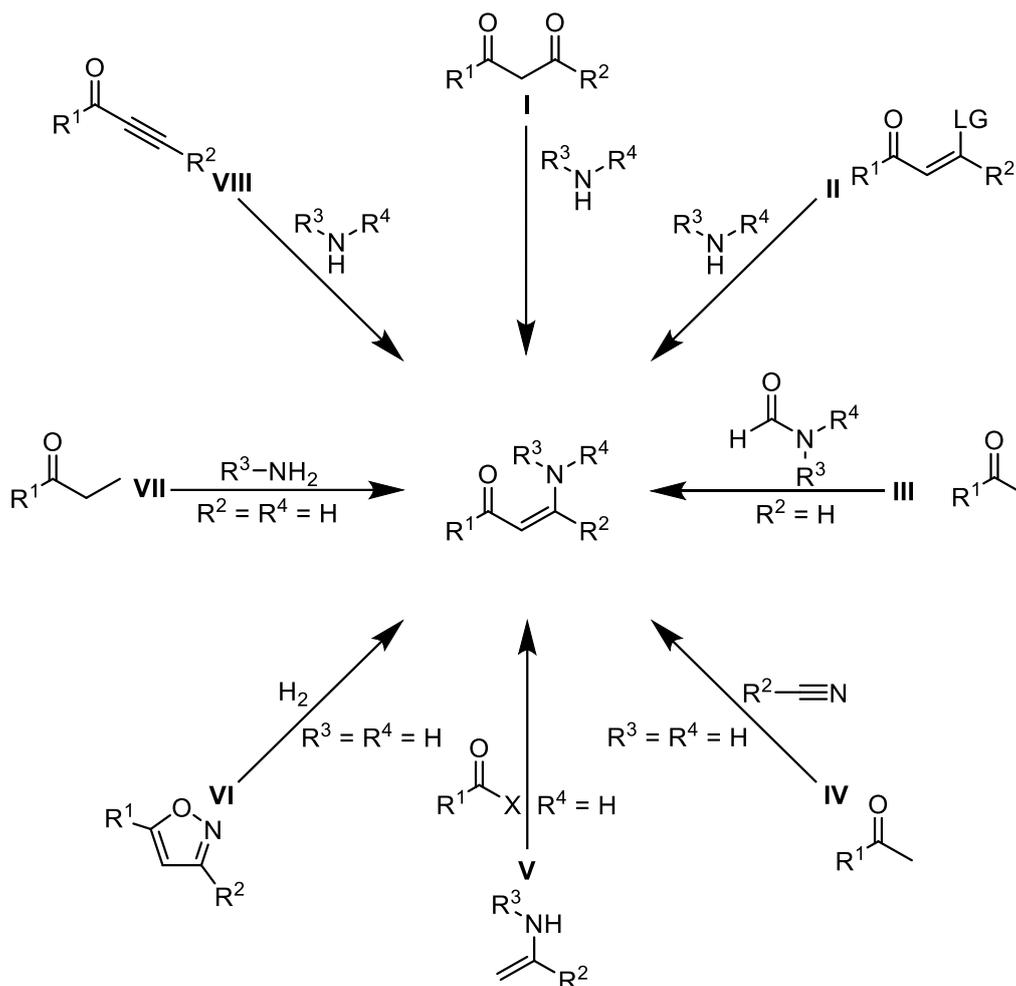


Abbildung 3: Übliche *Michael-Acceptoren*.^[78]

3.1.4 Enaminone

Die Stoffklasse der Enaminone stellt aufgrund ihrer äußerst vielfältigen Reaktivität einen sehr relevanten Synthesebaustein in der Organischen Chemie dar. Enaminone verknüpfen nicht nur die Reaktivität der nucleophilen Enamine mit der der elektrophilen Ketone, sondern beinhalten zudem noch ein *Michael*-System.^[79]



Schema 19: Unterschiedliche Synthesewege für die Darstellung von Enaminonen.

Die Stoffklasse der Enaminone ist auf verschiedene Weisen synthetisch zugänglich. Ein klassischer Syntheseweg führt zum Enaminon durch den nucleophilen Angriff eines Amins auf ein 1,3-Diketon mit anschließender Dehydratisierung (I). Die Synthese der Enaminone wird hierbei durch *Lewis*-Säureaktivierung der Ketone erleichtert.^[80] Die Selektivität der Kondensation kann allerdings bei unsymmetrischen 1,3-Diketonen ein Problem darstellen.^[81]

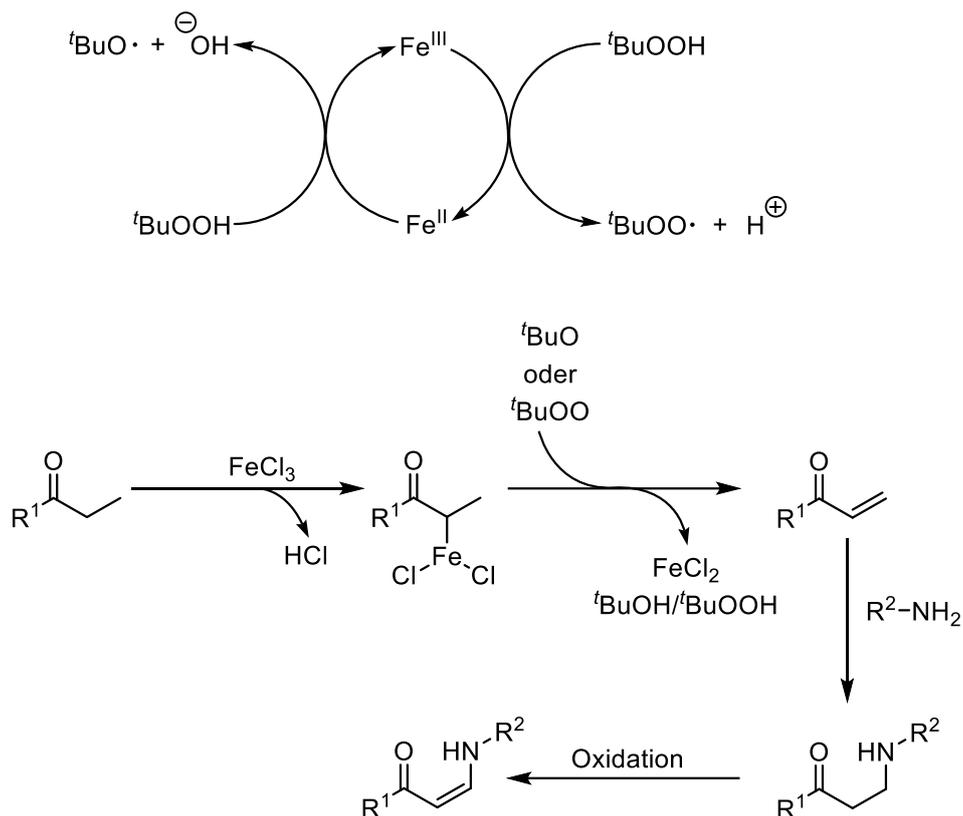
Auch durch Substitutionsreaktionen können Enaminone dargestellt werden (**II**). Als Austrittsgruppen sind unter anderem Ether,^[82] Thioether^[83] und Halogene^[84] geeignet, die durch ein Amin ersetzt werden.

Die Kondensation von DMF mit Ketonen ist ein weiterer möglicher Zugang zu Enaminonen, allerdings ist hierbei das Substratspektrum durch das Edukt überaus begrenzt (**III**). R² bleibt hierbei auf Wasserstoff und R³ und R⁴ auf Methylgruppen beschränkt.^[85]

Weitere Syntheserouten bestehen aus der Aldol-Typ-Addition von Nitrilen und Ketonen (**IV**)^[86] oder der nucleophilen Substitution von Enaminen an Carbonsäureestern (**V**).^[87]

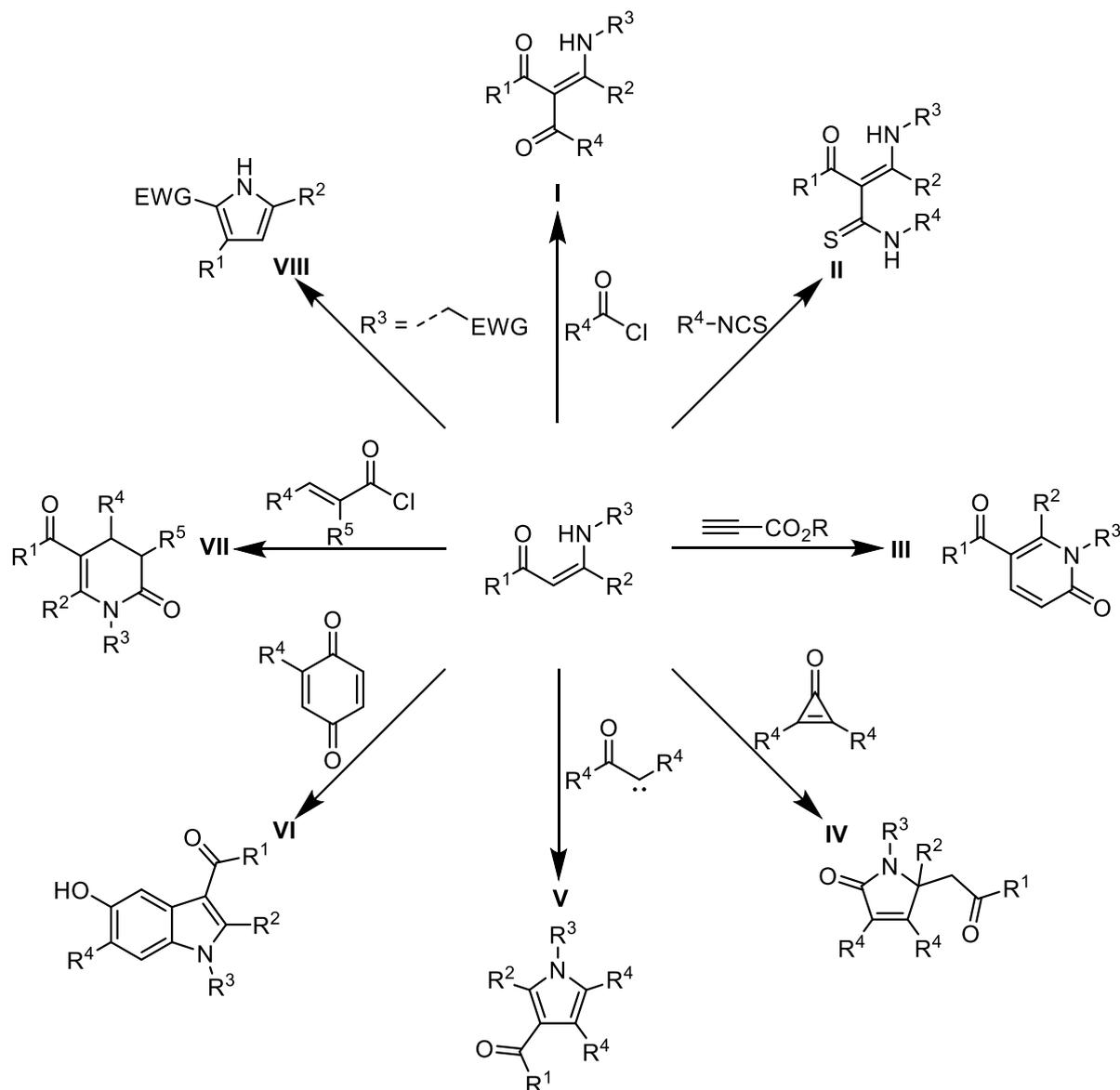
Auch aus Isoxazolen können Enaminone gewonnen werden. Dabei werden diese unter Zuhilfenahme von *Raney*-Nickel hydriert, wodurch sich der Ring öffnet und am Stickstoff unsubstituierte Enaminone entstehen (**VI**).^[88]

Um Enaminone via *Michael*-Addition darzustellen, gibt es zwei grundlegende Möglichkeiten. Entweder wird ein *Michael*-System durch Oxidation eines Alkans erzeugt (**VII**)^[89] oder ein Alkinon eingesetzt (**VIII**). In beiden Fällen wird ein primäres oder sekundäres Amin als Nucleophil verwendet. Zur Oxidation von Alkanen kann Eisen(III)chlorid eingesetzt werden, welches im ersten Schritt unter Abspaltung von Salzsäure in α -Position an das Keton addiert. Anschließend reagiert ein *tert*-Butylperoxy- oder *tert*-Butoxyradikal mit dem Intermediat unter Bildung von *tert*-Butylhydroperoxid oder *tert*-Butanol, wobei Eisen(II)chlorid abgespalten wird und ein Vinylketon entsteht. An dieses kann dann ein Amin via *Michael*-Reaktion addieren. Final kann das entstandene Intermediat erneut durch Eisen(III)chlorid oxidiert werden, wodurch sich das gewünschte Produkt bildet. Sowohl Eisen(II)- als auch Eisen(III)chlorid können zur Darstellung der benötigten Radikale durch Spaltung der Sauerstoff-Sauerstoff oder Sauerstoff-Wasserstoffbindung verwendet werden (Schema 20).^[89]



Schema 20: Enaminonsynthese nach Liu et al.^[89]

Die *Michael*-Addition von Aminen an Alkinone führt, abhängig von der Anzahl an Substituenten am Amin, zu zwei Stereoisomeren. Im Falle von primären Aminen werden *Z*-Isomere bevorzugt, da hierbei eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung vorliegt.^[90] Aus sterischen Gründen wird bei sekundären Aminen die Bildung des *E*-Isomers bevorzugt.^[51] In beiden Fällen kann Methanol als Protonendonator eingesetzt werden.^[91]

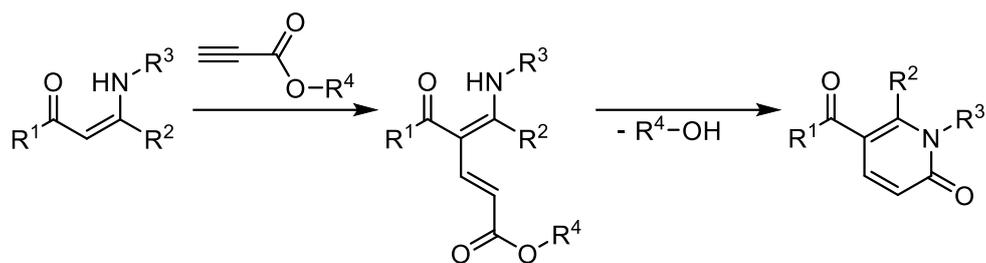


Schema 21: Unterschiedliche Synthesewege mit Enaminonen als Edukt.

Enaminone können auf verschiedene Arten umgesetzt werden. Die nucleophile α -Position kann beispielsweise mittels Carbonsäurechloriden acetyliert werden (**I**). Das dabei gebildete Produkt kann anschließend im sauren Medium wieder zerfallen, wobei die elektronenreichere der beiden Acylgruppen bevorzugt abgespalten wird.^[81]

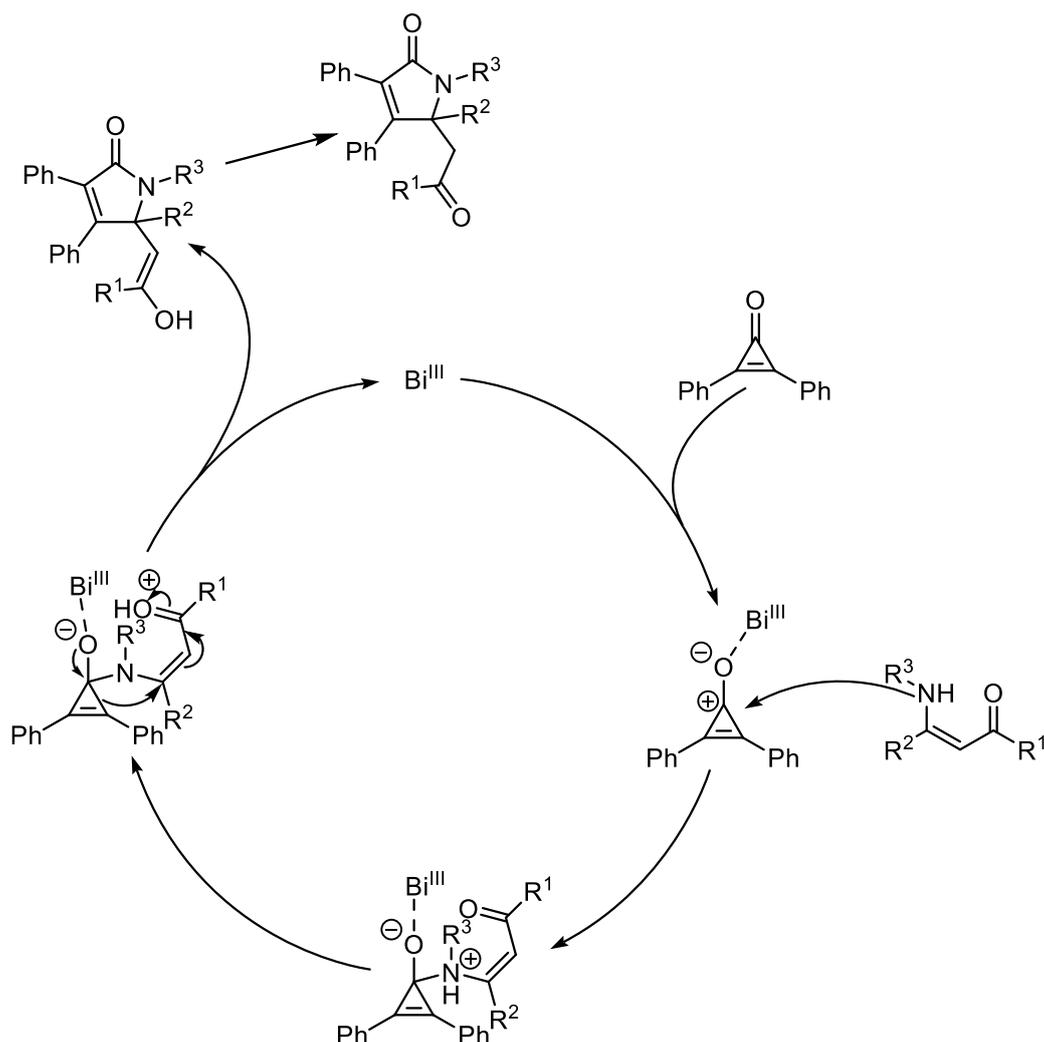
Ebenfalls möglich ist die Reaktion an derselben Position mit Cyanaten^[92] und Thiocyanaten (**II**).^[93]

Eine Möglichkeit der Darstellung von *N*-substituierten Pyridin-2-onen erschließt sich aus der Reaktion von Enaminonen und Propiolsäureestern (**III**). Dabei findet eine *Michael*-Addition an dem Propiolsäureester statt und das gebildete Intermediat unterläuft eine intramolekulare nucleophile Substitution zur Darstellung des gewünschten Produkts (Schema 22).^[94]



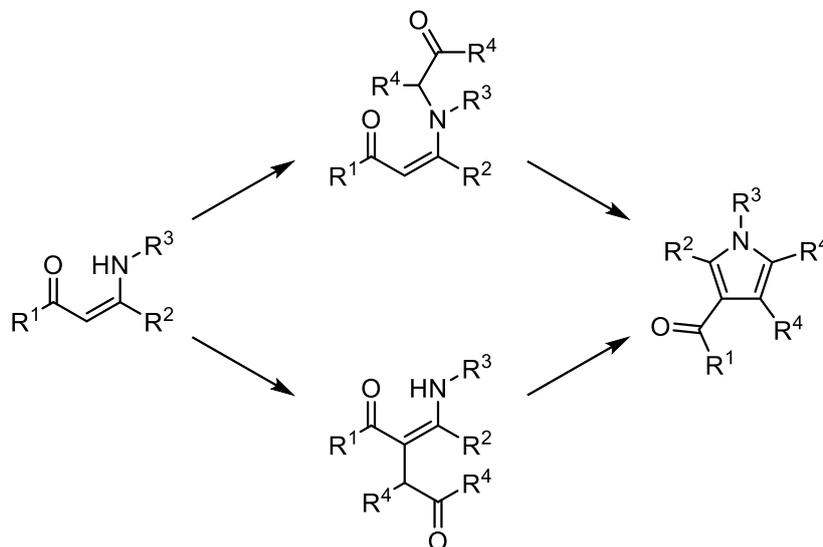
Schema 22: Darstellung von Pyridinonen aus Enaminonen.^[94]

Die Umsetzung von Enaminonen mit Cyclopropanonen kann zur Darstellung von Pyrrol-2-onen genutzt werden (**IV**). *Cunha et al.* haben diese Reaktion unter Bismuth(III)katalyse erfolgreich durchgeführt. Ihr mechanistischer Vorschlag beginnt mit der *Lewis*-Säureaktivierung des Cyclopropanons, welches daraufhin nucleophil von dem Amin am Keton angegriffen wird. Durch Protonentransfer vom Stickstoff auf das Keton des Enaminons wird eine aktivierte Spezies erzeugt, die durch eine Ringerweiterung und anschließende Tautomerisierung das Produkt bildet (Schema 23).^[95]



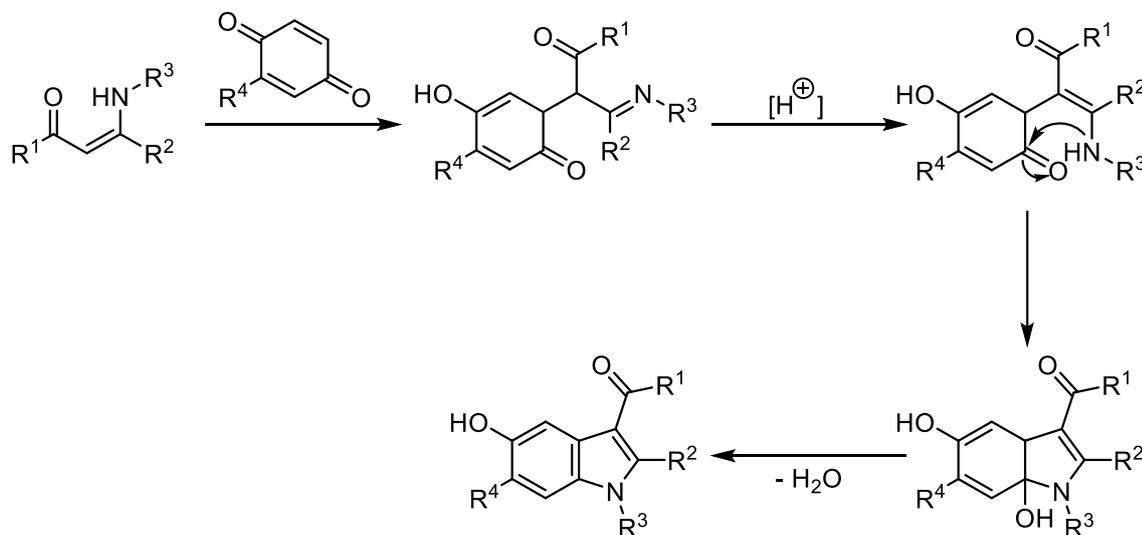
Schema 23: Reaktion von Enaminonen und Cyclopropanonen nach *Cunha et al.*^[95]

Eberlin und *Kascheres* haben gezeigt, dass Enaminone auch mit Ketocarbenen zur Reaktion gebracht werden können, wobei 3-Acylpyrrole als Produkt entstehen (**V**). Der Reaktionsmechanismus wurde nicht aufgeklärt, allerdings wird von einem elektrophilen Angriff des Carbens an das Amin oder die α -Position des Enaminons ausgegangen. Darauf folgt eine Cyclisierung unter Wasserabspaltung, wodurch das 3-Acylpyrrol erzeugt wird.^[96]



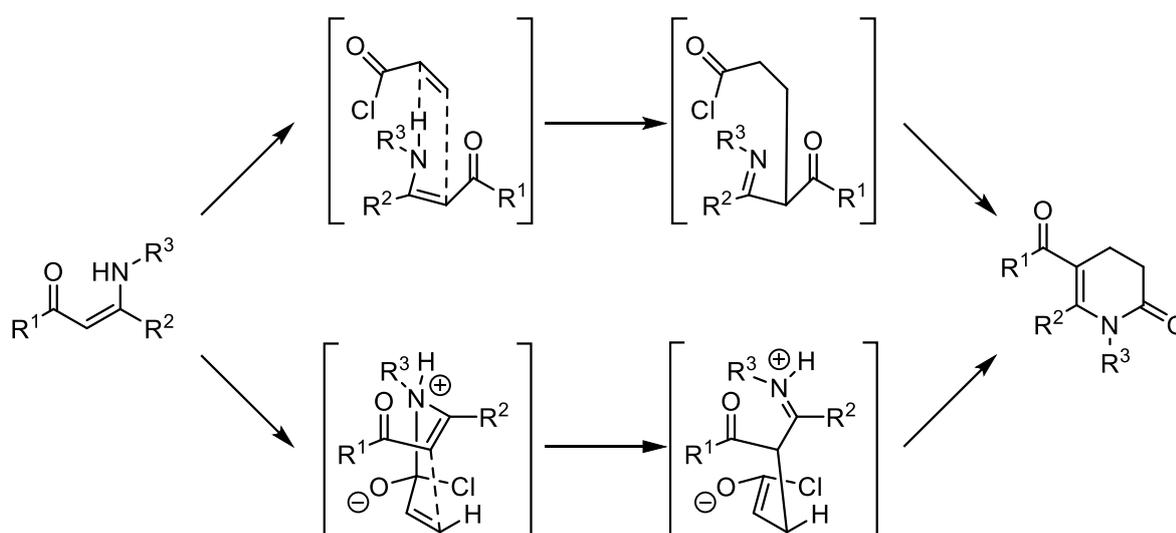
Schema 24: Synthese von 3-Acylpyrrolen aus Enaminonen und Cyclopropanonen.^[96]

Indole können aus Enaminonen durch die *Nenitzescu*-Reaktion gewonnen werden (**VI**).^[97] Bei dieser Namensreaktion vollführt ein Enaminon über das α -Kohlenstoffatom eine *Michael*-Addition an ein Benzochinon, gefolgt von einer Umprotonierung und einem nucleophilen Angriff desamins an das Keton des Benzochinons. Unter Wasserabspaltung wird dann das gewünschte Indol gebildet.^[98]



Schema 25: Mechanismus der *Nenitzescu*-Indolsynthese.^[98]

Im Arbeitskreis Müller wurde von *Alexei S. Karpov* eine Vier-Komponenten-Reaktion zur Darstellung von Dihydropyridinonen entwickelt,^[99] die später durch *Jan Nordmann* weiterentwickelt wurde (**VII**).^[32a] Dabei werden aus Säurechloriden, Alkinen und Aminen zuerst die entsprechenden Enaminone erzeugt, bevor diese mit Acryloylchlorid umgesetzt werden. Dabei sind zwei Reaktionsmechanismen möglich: die *Aza-En-* oder *Aza-Cope*-Reaktion. Der *Aza-En*-Mechanismus beginnt mit einer *En*-Reaktion des Enamins mit Acryloylchlorid, gefolgt von einer Tautomerisierung und einem Ringschluss unter Bildung einer Amidbindung. Bei der *Aza-Cope*-Reaktion findet zuerst ein nucleophiler Angriff an das Säurechlorid statt, worauf eine *Cope*-Umlagerung folgt. Durch anschließende Tautomerisierung und Amid-Bindungsknüpfung wird das gewünschte Produkt generiert.^[99]



Schema 26: Mechanismus der Reaktion von Enaminonen mit Acryloylchlorid (oben Mechanismus der *Aza-En*-Reaktion, unten *Aza-Cope*-Mechanismus).^[99]

Wenn das Enaminon am Amin eine CH_2R -Gruppe trägt, kann eine Kondensationsreaktion mit der Ketogruppe zur Darstellung von Pyrrolen durchgeführt werden (**VIII**). Dabei besteht der Rest R oftmals aus einer elektronenziehenden Gruppe wie einem Nitril, einem Amid^[100] oder einem Ester,^[101] die Reaktion ist allerdings auch mit aromatischen Resten möglich.^[102]

3.1.5 Absorptionsspektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie wird zur Untersuchung der Absorption von eingestrahltm Licht im ultravioletten (220-380 nm) und sichtbaren Bereich (380-800 nm) durch eine Probe verwendet. Elektronen können durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung in ein höheres unbesetztes Orbital übergehen. Hier handelt es sich oftmals um einen Übergang zwischen dem HOMO und dem LUMO. Dabei muss die Resonanzbedingung erfüllt sein, das heißt es können nur solche Übergänge stattfinden, die der Energie des eingestrahltm Lichts entsprechen.^[103]

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (1)$$

In organischen Chromophoren ist der Übergang von Elektronen aus bindenden σ - und π -Orbitalen sowie nichtbindenden n -Orbitalen in σ^* - und π^* -Orbitale möglich. Im UV/Vis-Spektrum können allerdings nicht alle Übergänge beobachtet werden, hier beschränkt es sich auf $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.^[103]

Die Absorption der Strahlung ist über das logarithmische Verhältnis der Intensität des Lichtstrahls vor der Absorption gegen die Intensität nach der Absorption definiert. Die Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration c , dem molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$ und der Schichtdicke d wird über das *Lambert-Beer'sche* Gesetz wiedergegeben.^[104]

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (2)$$

Der molare Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\lambda)$ ist eine stoffeigene Größe, die zur Quantifizierung der Absorptionseigenschaften herangezogen wird.^[103]

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Zweistrahl-UV/Vis-Spektrometer verwendet. Dabei dient eine Deuteriumlampe als Strahlungsquelle im UV-Bereich und eine Wolfram-Halogen-Lampe als Strahlungsquelle im sichtbaren Bereich. Das ausgestrahlte Licht läuft erst durch einen Monochromator und wird anschließend abwechselnd durch die Messküvette und die Referenzküvette geführt. In der Messküvette liegt die zu vermessene Probe in einem geeigneten Lösungsmittel vor, während in der Referenzküvette das gleiche Lösungsmittel in Reinform vorliegt. Das transmittierte Licht wird von einem Detektor erfasst und die Ergebnisse meist in Form einer Funktion der Absorption gegen die Wellenlänge wiedergegeben (Abbildung 4).^[105]

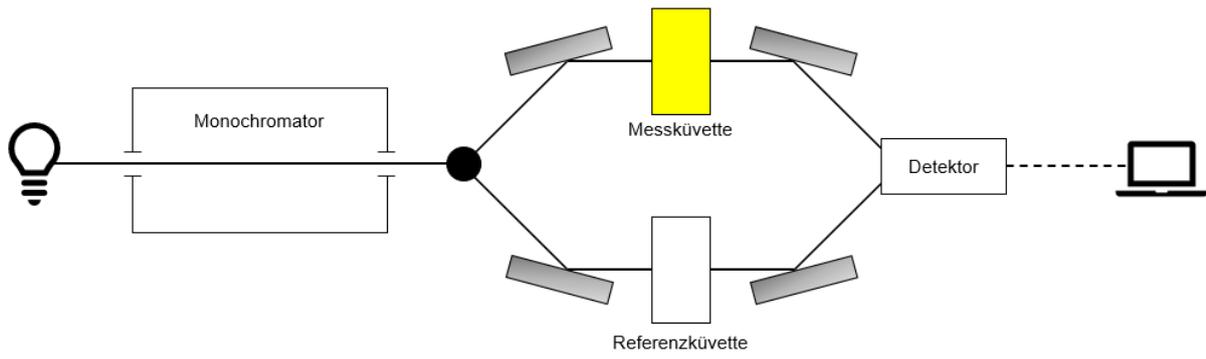


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines zweistrahligen UV/Vis-Spektrometers.^[105]

3.1.6 Emissionsspektroskopie

Durch Absorption eines Photons wird ein Molekül vom Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt. Dieses wird anschließend durch *internal conversion* (IC) strahlungslos in den energetisch niedrigeren angeregten Zustand, meistens den S_1 -Zustand, überführt. Der Übergang von diesem angeregten Singulett-Zustand in den Grundzustand unter Emission von Strahlung wird als Fluoreszenz bezeichnet. Wenn der angeregte Singulett-Zustand durch *intersystem crossing* (ISC) in einen Triplett-Zustand übergeht, kann dieser ebenfalls einen strahlenden Übergang in den Grundzustand durchlaufen. Die Emission von Licht wird hier als Phosphoreszenz bezeichnet.^[105] Während die Fluoreszenz mit einer durchschnittlichen Lebensdauer von 10^{-8} bis 10^{-5} s sehr kurzlebig ist kann die Phosphoreszenz bis zu einige Sekunden anhalten.^[104]

Da die Fluoreszenz, laut der *Kasha-Regel*, zumeist aus dem energetisch niedrigsten angeregten Zustand emittiert, ist die Energie des emittierten Photons geringer als die des absorbierten Photons. Die Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaxima wird *Stokes-Verschiebung* genannt.^[104] Diese kann anhand der Wellenzahlen der jeweiligen Maxima berechnet werden (Gleichung 3).

$$\Delta\tilde{\nu}_s = \tilde{\nu}_{\max,abs} - \tilde{\nu}_{\max,em} = \frac{1}{\lambda_{\max,abs}} - \frac{1}{\lambda_{\max,em}} \quad (3)$$

Die Fluoreszenzquantenausbeute definiert sich über den Anteil der emittierten Photonen zu der Anzahl der absorbierten Photonen und spiegelt somit die Intensität der Fluoreszenz wider.^[103]

$$\Phi_f = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad (4)$$

Der beispielhafte Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers wird in Abbildung 5 dargestellt. Dabei wird die vorgegebene Anregungswellenlänge durch einen Filter eingestellt und trifft dann auf die Probe.^[106] Um Messfehler zu vermeiden und sicherzustellen, dass nur das emittierte Licht vom Detektor erfasst wird, liegt der Emissionsfilter und der Detektor orthogonal zur Strahlungsebene. Zudem kann ein Photomultiplier eingesetzt werden, um auch sehr schwach fluoreszierende Substanzen zu vermessen.^[107]

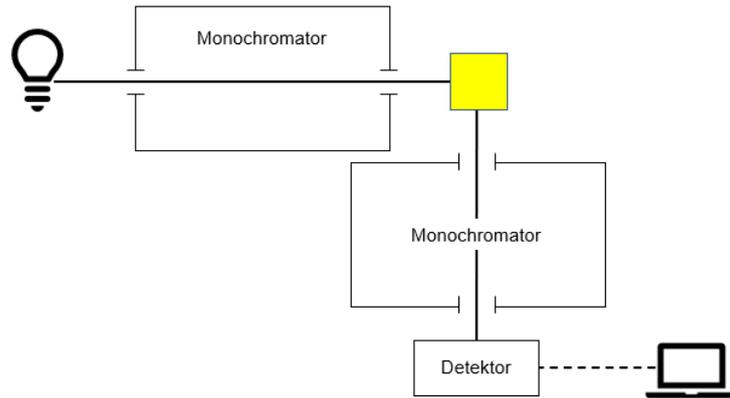


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers.^[106]

3.2 Darstellung von 3-Acylpyrrolen

3.2.1 Literaturübersicht zur Darstellung von Pyrrolen

Das Strukturmotiv des Pyrrols ist in vielen Naturstoffen und Medikamenten wiederzufinden. Beispiele für relevante Naturstoffe sind das Vitamin B12,^[108] Prodigosin^[109] und Hämoglobin.^[110] Aber auch viele zugelassene Medikamente beinhalten Pyrrolringe, wie beispielsweise das Antibiotikum Calcimycin®, das Antitumormittel Sunitinib®, das entzündungssenkende Tolmetin® oder das zur Senkung der Blutfettwerte eingesetzte Atorvastatin® (Abbildung 6).^[111] Pyrrole werden außerdem in Polymeren,^[112] als Liganden,^[113] als Insektizide^[114] und in der Photovoltaik^[115] eingesetzt.

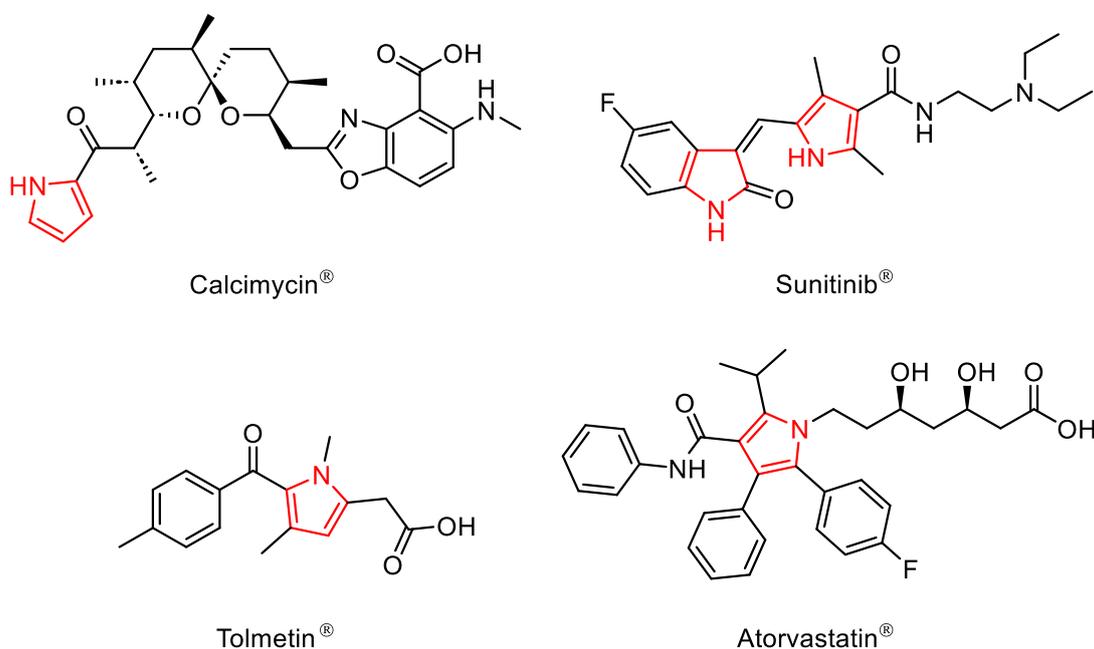
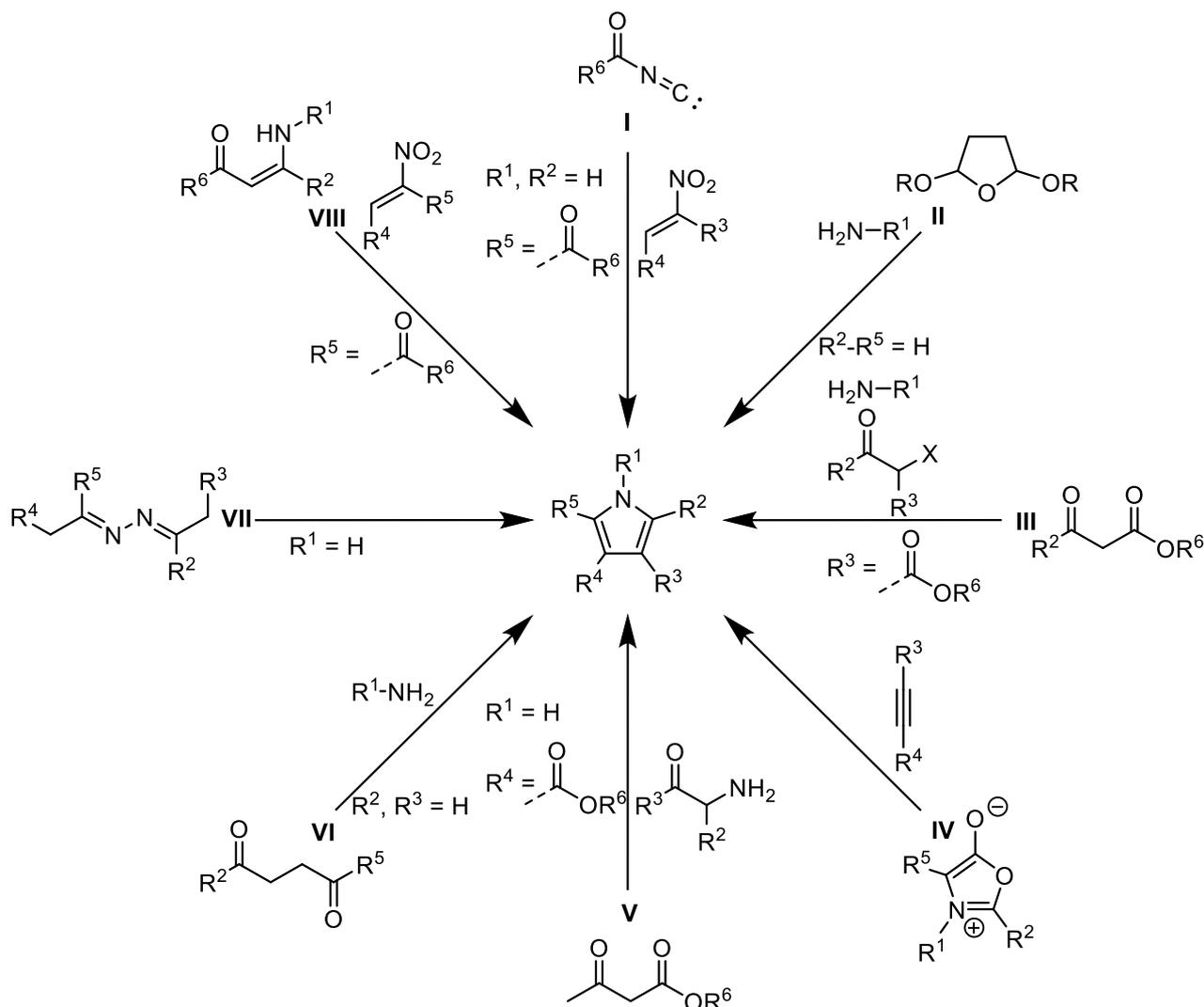


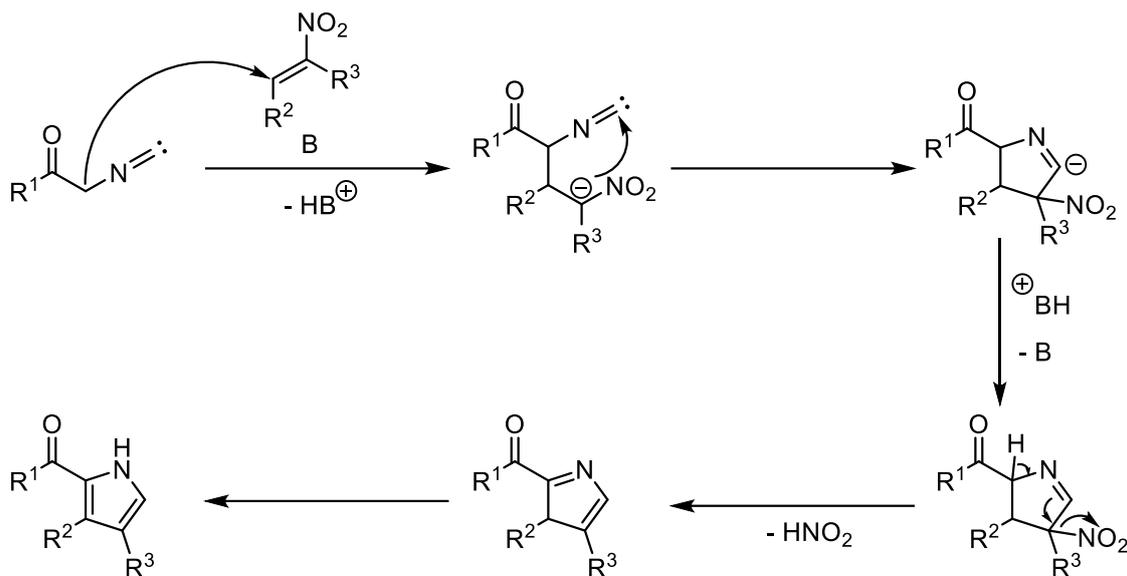
Abbildung 6: Ausgewählte Pharmazeutika mit Pyrrolmotiv.^[111]

Pyrrol wurde im Jahre 1834 erstmalig von *F. F. Runge* entdeckt^[116] und wurde seitdem intensiv erforscht. Die Bedeutung der Verbindung spiegelt sich auch in der Vielzahl der Namensreaktionen zur Darstellung von Pyrrolen wider.



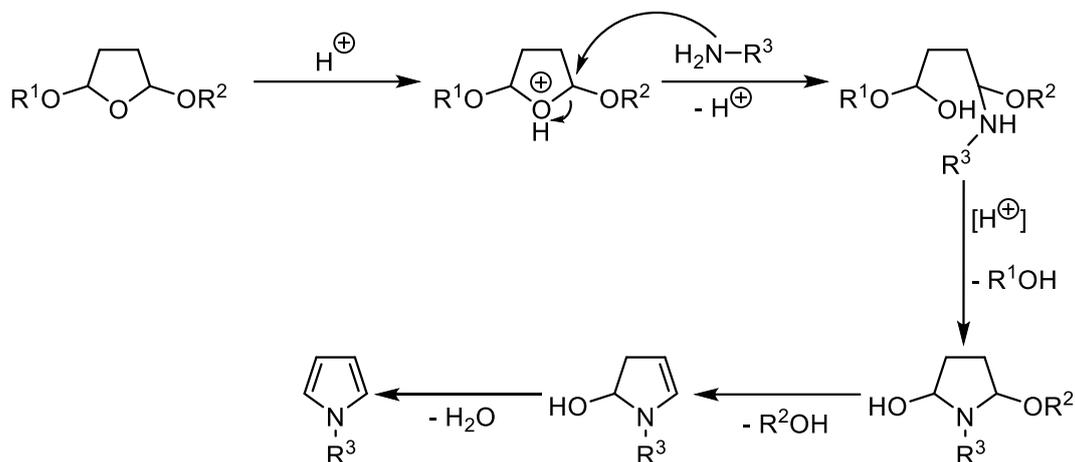
Schema 27: Unterschiedliche Synthesewege für die Darstellung von Pyrrolen.

Zur Darstellung von 2-Acylpyrrolen kann die *Barton-Zard-Reaktion* zu Rate gezogen werden (I). Bei dieser findet eine Reaktion zwischen einem Nitroalken- und einem Isocyanidderivat statt, die mit einem basenvermittelten nucleophilen Angriff an das Nitroalken beginnt. Das Intermediat unterläuft eine Ringschlussreaktion und kann durch Protonierung und Eliminierung von HNO_2 ins Pyrrol überführt werden (Schema 28).^[117]



Schema 28: Mechanismus der *Barton-Zard-Reaktion*.^[117]

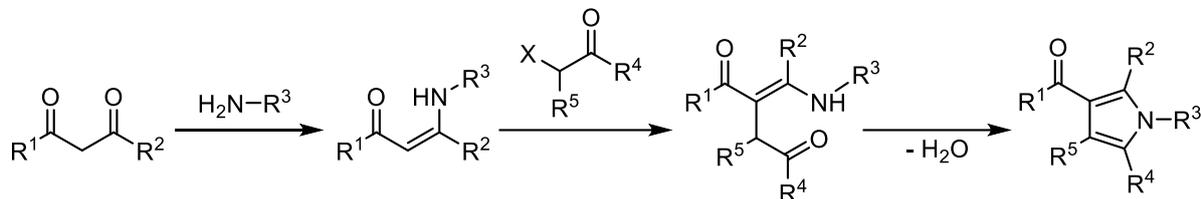
Eine Möglichkeit zur Darstellung von *N*-substituierten Pyrrolen wurde von *Clauson-Kaas* entwickelt (II).^[118] Dabei werden 2,5-alkoxysubstituierte Tetrahydrofurane in Pyrrole umgewandelt. Initiiert wird die Reaktion durch eine säurekatalysierte Ringöffnung, bei der die positive Ladung durch ein Amin abgefangen wird. Das somit gebildete Intermediat wird erneut protoniert und das Amin führt eine intramolekulare nucleophile Substitution durch. Durch eine doppelte Eliminierung wird anschließend das gewünschte Produkt gebildet (Schema 29).^[119]



Schema 29: Mechanismus der *Clauson-Kaas-Reaktion*.^[119]

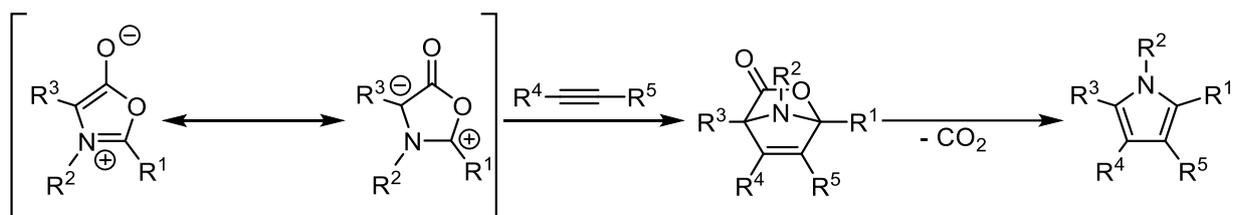
Die *Hantzschsche* Pyrrolsynthese wurde bereits im Jahre 1890 veröffentlicht und stellt eine der älteren Multikomponentenreaktionen dar (III).^[120] Hierbei reagiert eine 1,3-Dicarbonylverbindung mit einem in α -Position halogenierten Ester und einem Amin zu einem an jeder Position substituiertem Pyrrol. Die Reaktion beginnt mit der Kondensation einesamins mit der 1,3-Dicarbonylverbindung zum Enaminon oder Enaminoester. Das

entstandene Intermediat fungiert anschließend als Nucleophil und substituiert das Halogen in α -Position zum Ester. Das Pyrrol wird final durch eine intramolekulare Ringschlussreaktion unter Abscheidung von Wasser gebildet (Schema 30).^[121]



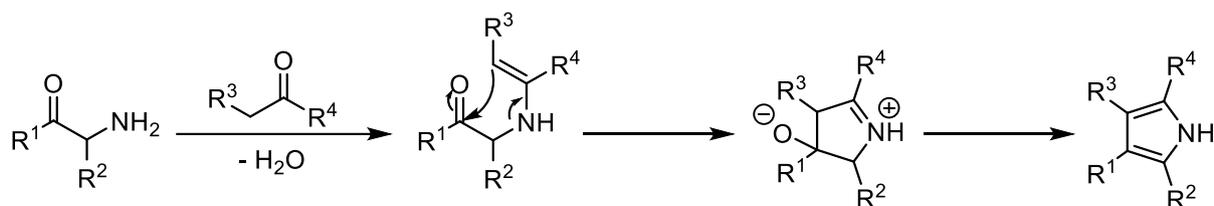
Schema 30: Mechanismus der *Hantzschschen* Pyrrolsynthese.^[121]

Die Synthese von Pyrrolen durch Reaktion von Münchnonen und Alkinen wurde von *Rolf Huisgen* entdeckt (**IV**). Dabei handelt es sich um eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit anschließender Decarboxylierung des Bicyclus zum Pyrrol (Schema 31).^[122]



Schema 31: Mechanismus der *Huisgen*-Pyrrolsynthese.^[122]

Eine weitere Namensreaktion zur Darstellung von Pyrrolen ist die *Knorr*-Pyrrolsynthese (**V**). Hierbei wird ein β -Ketoester mit einem α -Aminoketon umgesetzt. Dabei wird anstelle des freienamins ein Oxim eingesetzt, welches *in situ* mit Zink reduziert wird.^[123] Das gebildete Amin geht daraufhin eine Kondensationsreaktion mit dem Keton des β -Ketoesters ein, worauf ein nucleophiler Angriff auf die Ketogruppe des α -Aminoketons folgt. Das Intermediat kann anschließend durch Wasserabscheidung und Isomerisierung in das Pyrrol übergeführt werden (Schema 32).^[124]

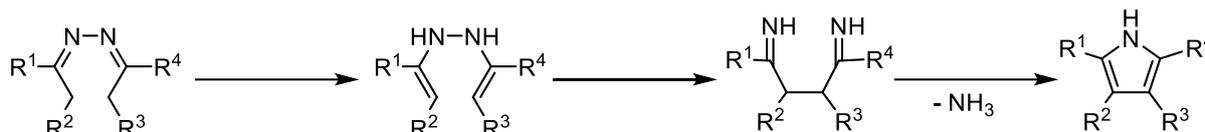


Schema 32: Mechanismus der *Knorr*-Pyrrolsynthese.^[124]

Auch die *Paal-Knorr*-Synthese wurde von *Ludwig Knorr* mitentdeckt (**VI**). Hierbei handelt es sich um eine Reihe an Kondensationsreaktionen zur Darstellung von Furanen, Pyrrolen und

Thiophenen, die alle unter Einsatz von 1,4-Dicarbonylverbindungen gebildet werden. Pyrrole können dabei durch Kondensation mit einem Amin erhalten werden.^[125]

Die *Piloty-Robinson-Synthese* liefert ebenfalls einen Zugang zu hochsubstituierten Pyrrolen (**VII**).^[126] Dabei werden Azine durch Protonenkatalyse in die entsprechenden Enamine umgewandelt. Mittels einer [3,3]-sigmatropen Umlagerung wird ein Diimin erhalten, welches anschließend unter Abspaltung von Ammoniak zum Pyrrol reagiert (Schema 33).^[127]



Schema 33: Mechanismus der *Piloty-Robinson-Pyrrolsynthese*.^[127]

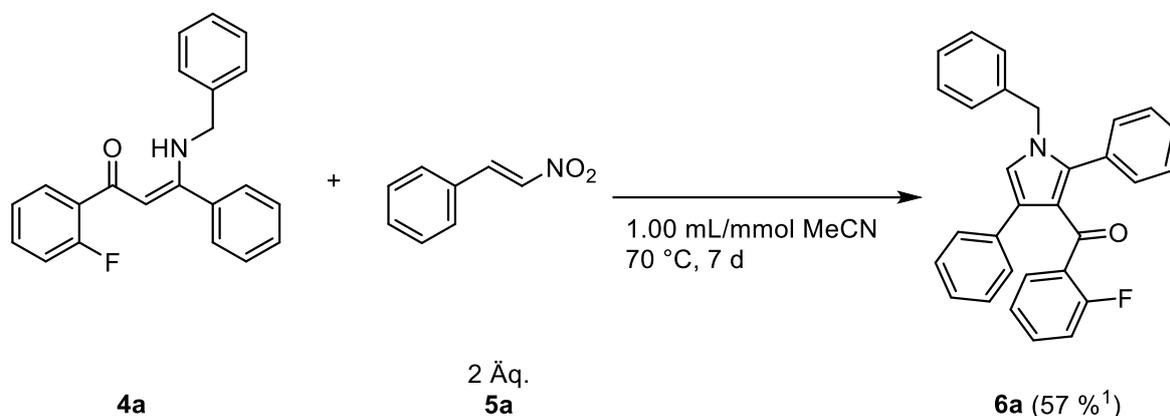
Die Reaktion von Enaminonen mit Nitroalkenen, die auch in Kapitel 3.2.2 behandelt wird, ist bereits literaturbekannt (**VIII**). Beispielsweise haben *Zhu et al.*^[128] in ihrer Arbeit nachgewiesen, dass die Reaktion von *Lewis*-Säurekatalyse profitiert. Auch konnten *Balalaie et al.*^[129] und *Cui et al.*^[130] die Pyrrole bereits durch eine Ein-Topf-Reaktion darstellen, allerdings nutzten *Balalaie et al.* dafür Acetylendicarbonsäurediester, was die Bandbreite an Produkten stark einschränkte. Die Forschung von *Cui et al.* war im Bereich der Alkinone nur wenig diversifiziert.

3.2.2 Optimierungstudie zur Darstellung von 3-Acylpyrrolen

Die in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Reaktionen zur Darstellung von 3-Acylpyrrolen umfasst nur einen geringen Teil der möglichen Synthesen. Wie bereits von *Cui et al.* gezeigt, ist ein Zugang zu 3-Acylpyrrolen über die *Michael*-Addition von Aminen und anschließender Reaktion mit Nitroalken möglich.^[130] Die dargestellten Reaktionsbedingungen sind allerdings aufgrund hoher Temperaturen sehr energieintensiv und das Substratspektrum im Bereich der Alkinone beschränkt.

Zugang zu den Alkinonen ist durch eine *Sonogashira*-Kupplung von Säurechloriden **1** und Alkinen **2** leicht möglich. Die Verwendung von Methanol als Cosolvens der *Michael*-Addition hat sich etabliert, wodurch eine Absenkung der Reaktionstemperatur möglich ist. Somit können mildere Bedingungen als die von *Cui et al.* verwendeten 130 °C verwendet werden.^[31] Die Synthese von 3-Acylpyrrolen sollte mittels Erweiterung um den Schritt der *Sonogashira*-Kupplung, Reduktion der Temperatur im zweiten Schritt und einer methodischen Optimierung der Reaktionsbedingungen des letzten Reaktionsschrittes auf eine ökonomischere und diversitätsorientiertere Synthese angehoben werden.

Ergebnisse aus der vorhergegangenen Masterarbeit ergaben lange Reaktionszeiten bei Verwendung eines Überschusses an Nitroalken (Schema 34).^[131] Dies suggeriert einen Bedarf nach hohen Reaktionstemperaturen im letzten Syntheseschritt.



¹ mit ¹⁹F-NMR bestimmt

Schema 34: Im Rahmen der dieser Arbeit vorhergegangenen Masterarbeit entwickelte Synthese von 3-Acylpyrrol **6a**.

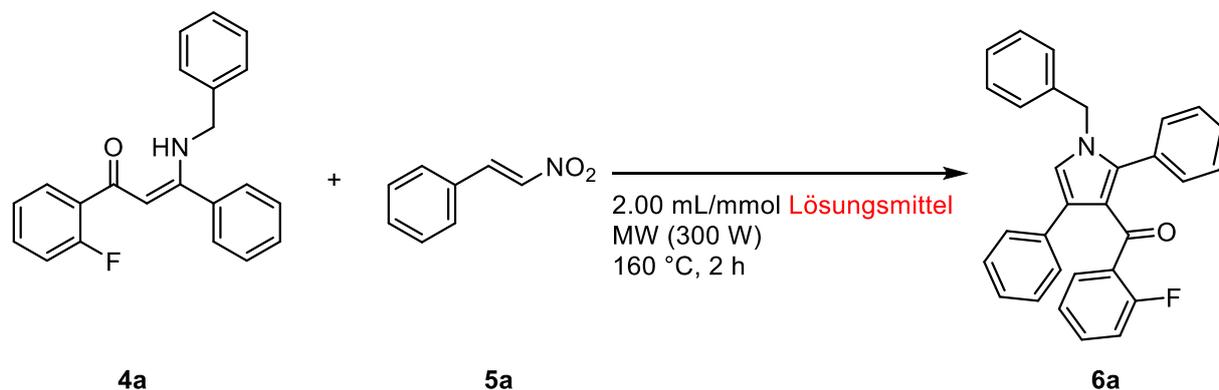
Um die Problematik der langen Reaktionsdauer zu umgehen, wurde die Optimierung des Reaktionsschrittes bei Temperaturen von 160 °C in einer Mikrowelle durchgeführt. Folglich wurde eine hohe Verdampfungsrate des Lösungsmittels erwartet, weswegen die Konzentration der Lösung verringert wurde. Die Optimierung der Reaktion wurde von der

angeleiteten Forschungspraktikantin *Panagiota Lampiri* durchgeführt. Ihre Aufgabe bestand zunächst darin, das geeignete Lösungsmittel für die Synthese zu finden.

Zur Bestimmung des optimalen Lösungsmittels wurden die Edukte in einem 1:1 Verhältnis in einer Reaktionsmikrowelle bei 160 °C für 2 h zur Reaktion gebracht. Eine Probe der Reaktionslösung wurde im Anschluss mittels ^{19}F -NMR untersucht und gegen den literaturbekannten Standard Trichlorfluormethan (δ 0.00) referenziert.^[132] Lösungsmittel mit einem geringen Siedepunkt waren aufgrund der hohen Temperaturen für die Reaktion ungeeignet.

Die Reaktion verläuft bei der Wahl von sehr polaren oder sehr unpolaren Lösungsmitteln nur mit sehr geringen Ausbeuten ab (Tabelle 1, Eintrag 1, 2, 8, 9, 11). Eine Ausnahme von dieser Beobachtung stellt Methanol, als ein protisches organisches Lösungsmittel, mit der zweithöchsten Ausbeute dar (Tabelle 1, Eintrag 10). Die weiteren Lösungsmittel ergaben Ausbeuten im Bereich von 20 bis 26 %. Dichlorethan erwies sich als das am besten geeignete Lösungsmittel, mit einer per NMR bestimmten Ausbeute von 36 % (Tabelle 1, Eintrag 10).

Tabelle 1: Experimentelle Details der Optimierungsstudie zur Ermittlung des optimalen Lösungsmittels zur Synthese von 3-Acylpyrrol **6a**.



Eintrag	Lösungsmittel ^a	¹⁹ F-NMR Ausbeute ^b
1	Toluol	9 %
2	1,4-Dioxan	8 %
3	THF	26 %
4	DME	20 %
5	Chloroform	20 %
6	DCE	36 %
7	DMF	29 %
8	DMSO	4 %
9	MeCN	16 %
10	Methanol	31 %
11	Wasser	0 %

^a Sortiert anhand ihrer E_T^N -Werte.^[133] ^b Bestimmt durch Integration aller Signale im ¹⁹F-NMR. Das Gesamtintegral wurde auf 100 gesetzt und die Signale konnten anhand Referenzierung eindeutig bestimmt werden.

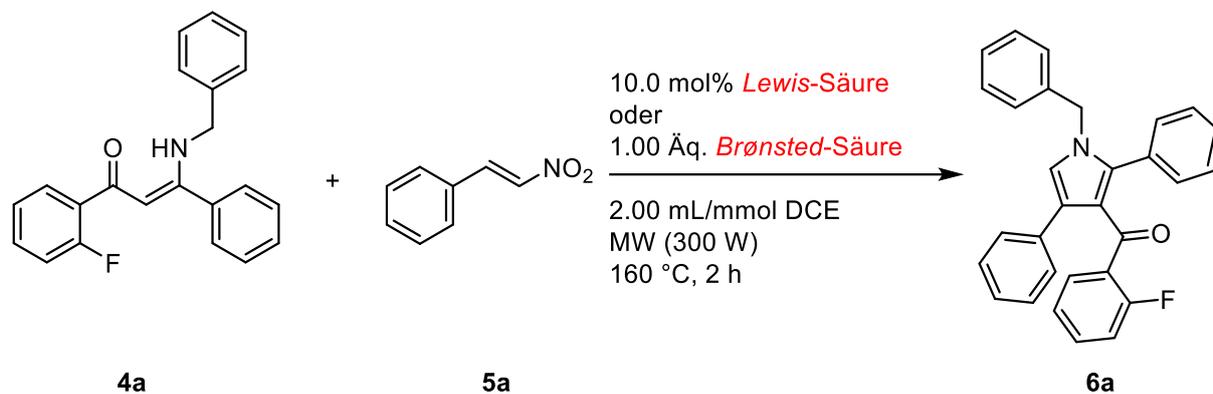
Da die Reaktion sowohl in der *Michael*-Addition als auch während des Ringschlusses von einer erhöhten Nucleophilie profitiert, wurde von *Panagiota Lampiri* der Einfluss diverser *Brønsted*- und *Lewis*-Säuren auf die Reaktionsausbeute untersucht. Der Einsatz der Base Cs_2CO_3 führte zu einem kompletten Ausbleiben der Bildung von **6a**, weswegen keine weiteren Basen eingesetzt wurden.

Die Optimierung der verwendeten *Brønsted*-Säuren ergab einen eindeutigen Trend; die Reaktionsausbeute steigt mit sinkender Säurestärke (Tabelle 2, Eintrag 2-7). Die Verwendung von sehr starken Säuren wie Schwefelsäure führt zu einer Verringerung der Reaktionsausbeute, während schwächere Säuren diese verbessern. Die höchste Ausbeute, die per ¹⁹F-NMR bestimmt wurde, ergab sich bei der Verwendung von Essigsäure mit 64 % (Tabelle 2, Eintrag 7).

Zudem wurden verschiedene *Lewis*-Säuren auf ihren Einfluss auf die Reaktionsausbeute untersucht. Eine positive Wirkung von Kupfer(I)salzen auf den letzten Schritt wäre methodisch

vorteilhaft, da diese bereits in der *Sonogashira*-Kupplung im ersten Schritt der MCR eingesetzt werden. Allerdings ergab sich nur für wenige *Lewis*-Säuren (Tabelle 2, Eintrag 11, 12, 14) eine signifikante Ausbeutesteigerung, allen voran Eisen(III)chlorid (Tabelle 2, Eintrag 14).

Tabelle 2: Experimentelle Details der Optimierungsstudie zur Ermittlung des Einflusses von Säuren auf die Ausbeute von 3-Acylpyrrol **6a**.



Eintrag	Additivum	¹⁹ F-NMR Ausbeute
1	-	36 %
2	Schwefelsäure	20 %
3	pTSA	16 %
4	Trifluoressigsäure	42 %
5	4-Methoxybenzoesäure	53 %
6	Benzoessäure	61 %
7	Essigsäure	64 %
8	CuI	5 %
9	CuCl ₂	32 %
10	AlCl ₃	29 %
11	ZnCl ₂	50 %
12	Mg(OTf) ₂	39 %
13	Yb(OTf) ₃	33 %
14	FeCl₃	93 %^a

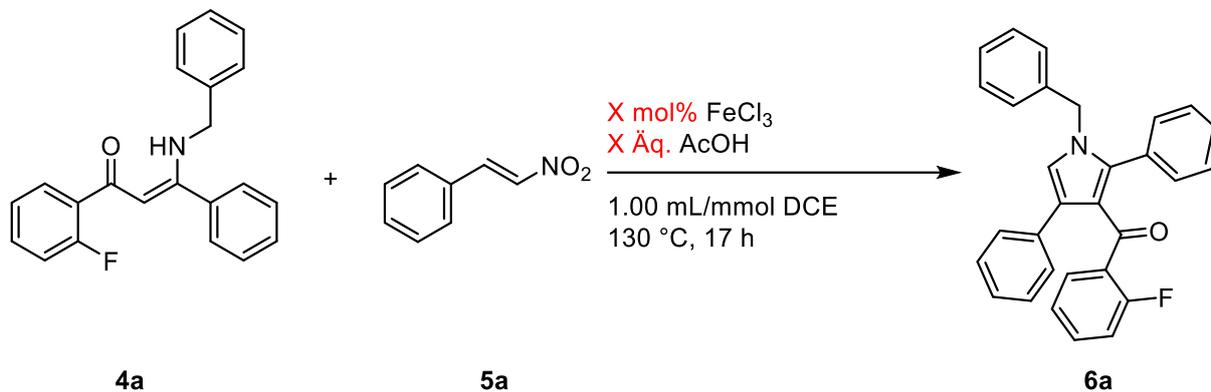
^a Wert nicht repräsentativ, da die ¹⁹F-NMR-Analyse zur Untersuchung anscheinend nicht mehr geeignet war.

Die Analyse der Ausbeute per ^{19}F -NMR suggerierte vollständige Produktbildung, weswegen die Reaktionsbedingungen in eine umweltverträglichere Richtung angepasst wurden. Eine Änderung der Reaktionsbedingungen durch Herabsetzung der Temperatur auf $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde zusammen mit einer Verdünnung auf eine einmolare Lösung durchgeführt. Die Ausbeute der Reaktion im Schlenkrohr und in der Mikrowelle wurde nach 3 h Reaktionszeit verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass, entgegen der Erwartungen die sich aus der ^{19}F -NMR-Analyse ergaben, keine quantitative Ausbeute erreicht wurde. Die isolierten Ausbeuten lagen bei 54 und 60 % (Tabelle 3, Eintrag 6, 7) und waren einander ähnlich genug, dass die Optimierung anschließend weiter im Schlenkrohr durchgeführt wurde. Eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 17 h glich die geringen Verluste durch den Wechsel auf das Schlenkrohr mehr als aus (Tabelle 3, Eintrag 8). Die weitere Optimierung fokussierte sich nun auf die Kombination der vorteilhaften Additiva Eisen(III)chlorid und Essigsäure.

Die Menge an Eisen(III)chlorid scheint ab einer Mindestmenge von 5 mol% nur einen geringen Einfluss auf die Reaktionsausbeute zu haben (Tabelle 3, Eintrag 2, 3, 8, 16). Bei Verwendung von 1 mol% kommt es allerdings zu einer deutlichen Verringerung der Ausbeute. Bei Verwendung von 1.00 bis 5.00 Äquivalenten an Essigsäure zusammen mit 10 mol% Eisen(III)chlorid (Tabelle 3, Eintrag 9, 10, 13, 14) liegt die Reaktionsausbeute in einem guten Bereich, das Ersetzen des Lösungsmittels durch Essigsäure führt allerdings zu Ausbeuteeinbußen (Tabelle 3, Eintrag 15). Auch der Ersatz von Essigsäure durch Essigsäureanhydrid (Tabelle 3, Eintrag 4) war nicht erfolgreich, obwohl das freiwerdende Reaktionswasser eigentlich zu einer kontinuierlichen Freisetzung von Essigsäure hätte führen sollen.

Der Einfluss der Konzentration wurde ebenfalls untersucht, allerdings resultierte weder eine Verdopplung noch eine Halbierung der Konzentration in einer Verbesserung der Ausbeute (Tabelle 3, Eintrag 11, 12).

Wenn die Ergebnisse der Kombination von Eisen(III)chlorid und Essigsäure (Tabelle 3, Eintrag 10) mit den Ergebnissen der jeweils einzelnen Komponenten verglichen werden (Tabelle 3, Eintrag 1, 8) ist ihre Synergie eindeutig zu erkennen. Die besten Ergebnisse konnten dadurch erzielt werden, diese Kombination zusammen mit einer leichten Erhöhung der Äquivalente von **5a** zu verbinden, wobei eine isolierte Ausbeute von 75 % erzielt werden konnte (Tabelle 3, Eintrag 5). Die somit optimierten Bedingungen sollten im nächsten Schritt mit der Drei-Komponenten-Reaktion zur Darstellung von Enaminonen im Ein-Topf-Verfahren kombiniert werden.

Tabelle 3: Experimentelle Details der Optimierungsstudie zur Untersuchung der Synergie von Essigsäure und Eisen(III)chlorid zur Darstellung von 3-Acylpyrrol **6a**.

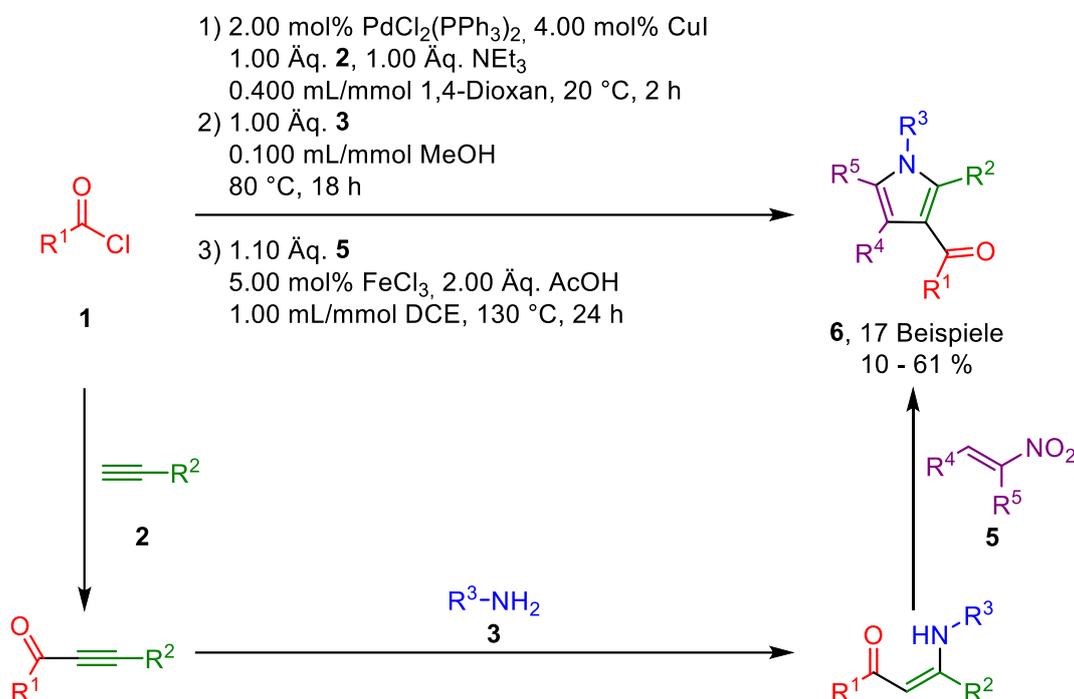
Eintrag	FeCl ₃ [mol%]	Essigsäure [Äq.]	Ausbeute
1	0.00	2.00	67 %
2	1.00	0.00	44 %
3	5.00	0.00	68 %
4	5.00	0.00 ^a	62 %
5^b	5.00	2.00	75 %
6 ^{c,d}	10.0	0.00	60 %
7 ^d	10.0	0.00	54 %
8	10.0	0.00	63 %
9	10.0	1.00	69 %
10	10.0	2.00	71 %
11 ^e	10.0	2.00	70 %
12 ^f	10.0	2.00	64 %
13	10.0	3.00	66 %
14	10.0	5.00	63 %
15 ^g	10.0	20.0	49 %
16	20.0	0.00	65 %

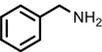
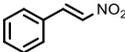
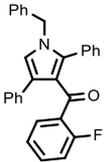
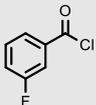
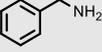
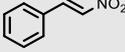
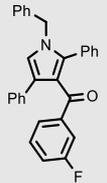
^a 1.00 Äq. Essigsäureanhydrid. ^b 1.1 Äq. **5a**. ^c t = 3 h. ^d In der Mikrowelle. ^e c = 0.5 M. ^f c = 2 M. ^g kein DCE.

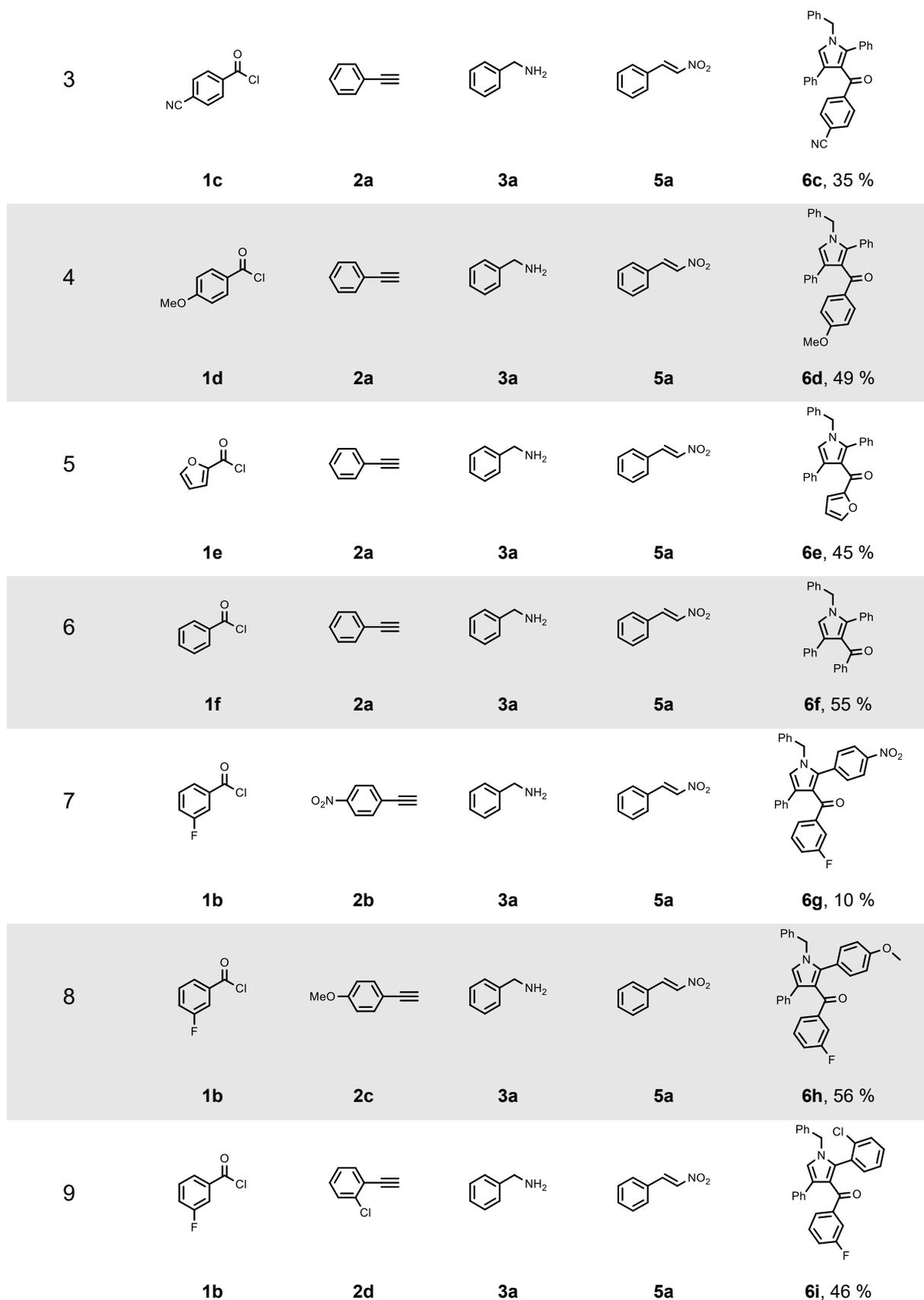
3.2.3 Multikomponentenreaktion zur Darstellung von 3-Acylpyrrolen

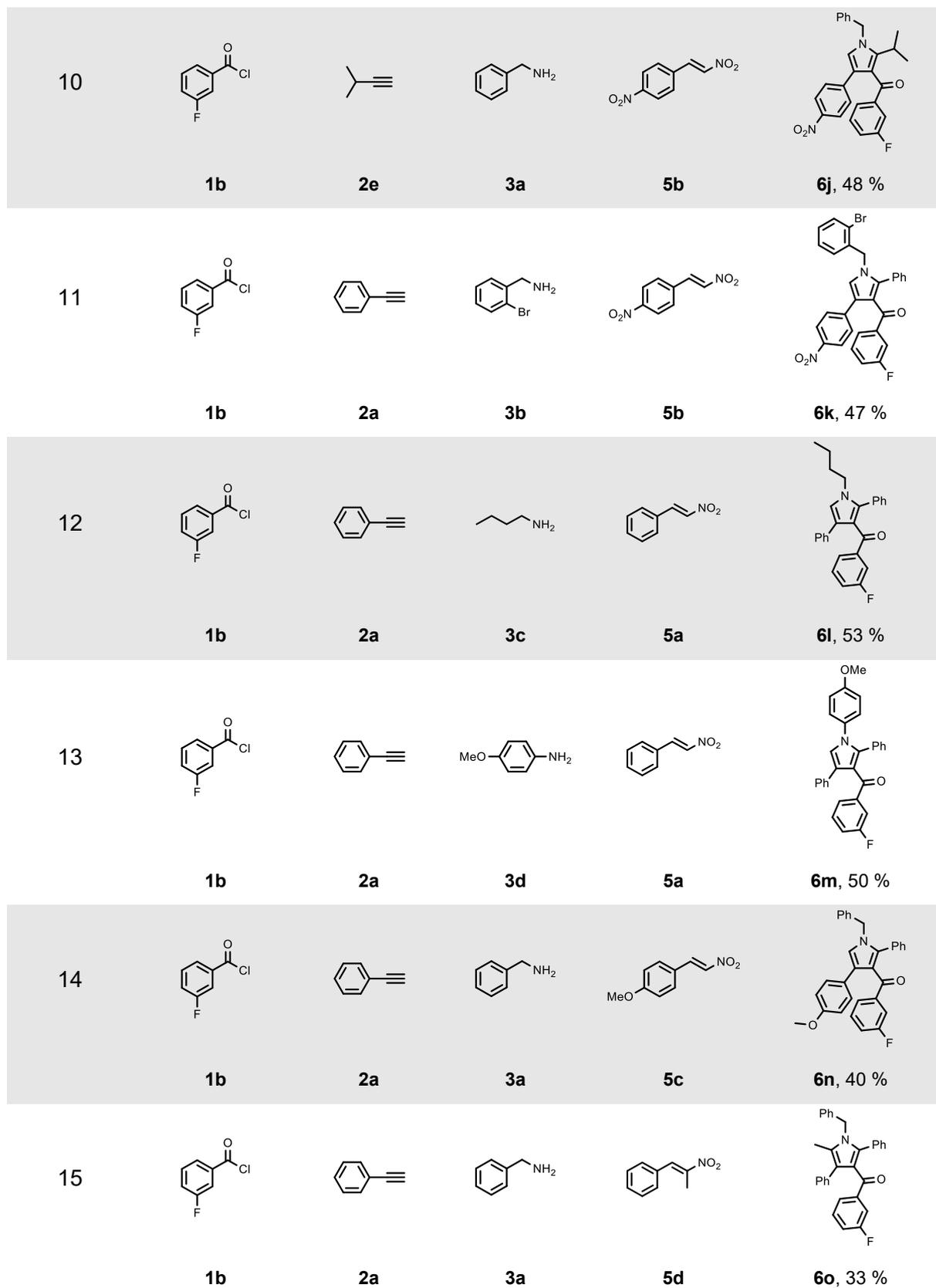
Die Reaktion mit Nitroalkenen konnte unter Ausnutzung der Synergie von Eisen(III)chlorid und Essigsäure erfolgreich in die Multikomponentenreaktion zur Darstellung von Enaminonen implementiert werden. Die Ein-Topf-Reaktion umfasst vier Reaktionsschritte: Zunächst erfolgt eine *Sonogashira*-Kupplung zur Synthese von Alkinonen, gefolgt von einer *Michael*-Addition zur Bildung der Enaminone. Anschließend wird eine weitere *Michael*-Addition durchgeführt, gefolgt von einer Cyclokondensation, die zur Bildung des 3-Acylpyrroles **6** führt. Mit dieser Methodik konnten 19 Beispiele der 3-Acylpyrrole in Ausbeuten von 10 bis 61 % synthetisiert werden.

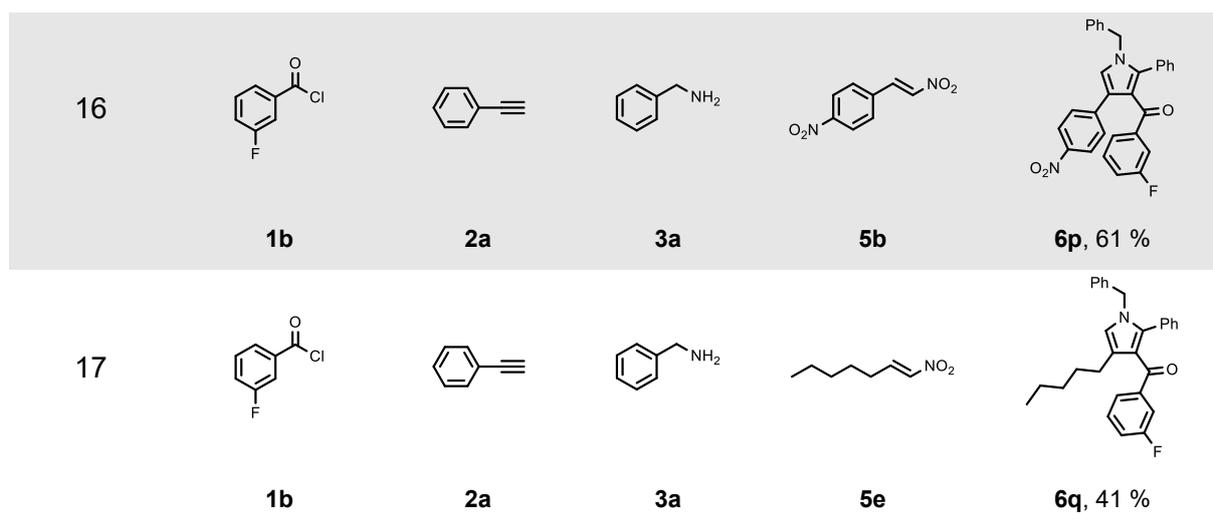
Tabelle 4: Übersicht der dargestellten 3-Acylpyrrole **6**



Eintrag	Säurechlorid 1	Alkin 2	Amin 3	Nitroalken 5	Produkt 6
1	 1a	 2a	 3a	 5a	 6a , 54 %
2	 1b	 2a	 3a	 5a	 6b , 52 %







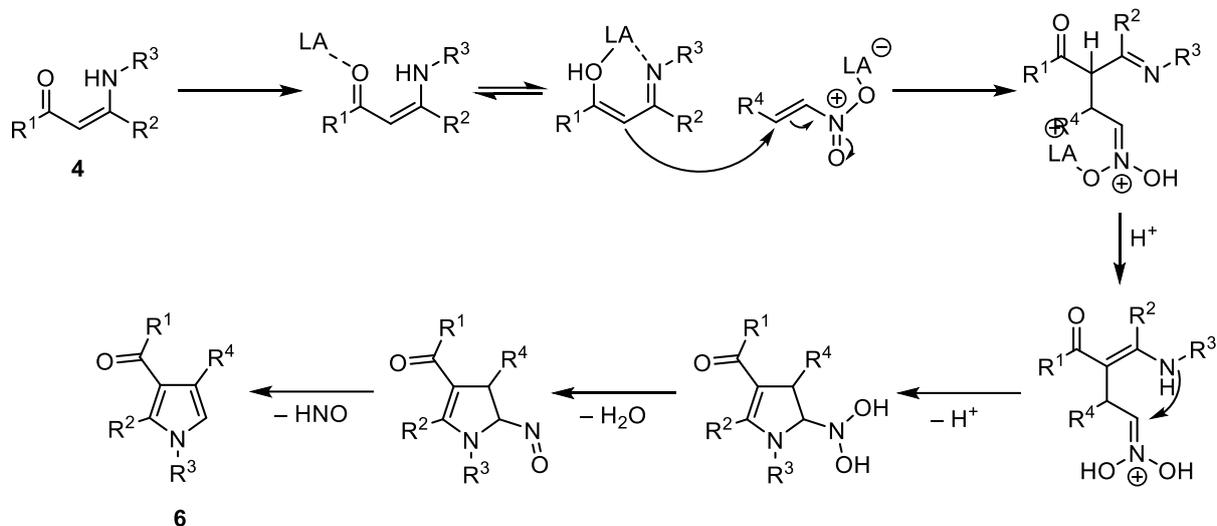
Aufgrund der in der Optimierungsstudie ermittelten hohen Konzentration der Reaktionslösung (Tabelle 3, Eintrag 5) im letzten Syntheseschritt wurde die *Sonogashira*-Kupplung ebenfalls in sehr konzentrierten Lösungen durchgeführt. 1,4-Dioxan ist als Lösungsmittel für den letzten Reaktionsschritt ungeeignet, weswegen dessen Anteil an der Reaktionslösung möglichst geringgehalten werden sollte. Gleichzeitig sollte die Bildung von Suspensionen in den ersten beiden Reaktionsschritten vermieden werden. Als Katalysatorsystem für den ersten Reaktionsschritt wurde eine Kombination von Bis(triphenylphosphan)-palladium(II)dichlorid und Kupfer(I)iodid im Verhältnis 1:2 verwendet. Dank der optimierten Bedingungen kann auf einen Überschuss an Base oder Alkin **2** verzichtet und die Reaktionszeit auf 2 h beschränkt werden. Zur anschließenden *Michael*-Addition wird Methanol als Cosolvens hinzugegeben. Das Cosolvens hat keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktion mit Nitroalkenen, da die Ausbeute an **6a** in der Optimierungsstudie in Methanol annähernd so hoch war wie in Dichlorethan (Tabelle 1, Eintrag 6, 10). Die Nutzung von Methanol garantiert einen vollständigen und zeitnahen Umsatz des Alkinons über 18 h ohne Einsatz eines Überschusses an Amin **3**.^[33] Der letzte Reaktionsschritt wurde mit den in Kapitel 3.2.2 gezeigten Bedingungen durchgeführt, nur die Reaktionszeit wurde auf 24 h verlängert. Das Verhältnis von Dichlorethan zu 1,4-Dioxan und zu Methanol ohne Anpassung der vorher optimierten Menge an DCE betrug 10:4:1. Dichlorethan machte somit einen Anteil von 2/3 des Reaktionsvolumens aus, weshalb die Bedingungen nicht weiter optimiert wurden.

Durch Verwendung der Multikomponentensynthese erschließt sich ein ökologisch wertvoller und diversitätsorientierter Weg zur Synthese von 3-Acylpyrrolen. Die Ausbeuten der Reaktion können als sehr hoch angesehen werden, vor allem wenn diese per Reaktionsschritt betrachtet wird. Während der Reaktion mit *Sonogashira*-Kupplung, *Michael*-Addition, *Michael*-Addition und Cyclokondensation werden vier Schritte durchlaufen und die Ausbeute per Schritt liegt somit zwischen 56 und 88 %. Es können in der Reaktion diverse Säurechloride **1**, Alkine **2**, Amine **3** und Nitroalkene **5** eingesetzt werden. Als Säurechloride **1** eignen sich aromatische

und heteroaromatische Säurechloride. Aromatische Verbindungen mit unterschiedlicher Elektronendichte können problemlos eingesetzt werden (Tabelle 4, Eintrag 1-6), allerdings kommt es zu geringfügigen Ausbeuteverlusten, wenn elektronenziehende Gruppen am Aromaten vorhanden sind (Tabelle 4, Eintrag 3). Aliphatische Verbindungen können aufgrund der ansonsten ablaufenden β -Wasserstoffeliminierung nicht verwendet werden.^[134] Als Alkin **2** können sowohl aromatische als auch aliphatische Derivate eingesetzt werden (Tabelle 4, Eintrag 2, 7-10), hier ist der Trend der elektronenarmen Verbindungen allerdings deutlicher erkennbar (Tabelle 4, Eintrag 7). Dies ist aufgrund der Verringerung der Nucleophilie der Enaminone erklärbar, die dazu führt, dass die *Michael*-Addition an das Nitroalken weniger bevorzugt stattfindet. Die einzige Einschränkung im Bereich der Amine **3** liegt in ihrem Elektronenreichtum. Bei einer zu geringen Elektronendichte sind die Amine nicht nucleophil genug um via *Michael*-Addition die erforderlichen Enaminone zu bilden. In der Reaktion konnten sowohl Aniline als auch aliphatische und benzylische Aminderivate eingesetzt werden (Tabelle 4, Eintrag 2, 11-13). Sowohl bei den Aminen als auch bei den Alkinen konnten halogenierte Verbindungen problemlos verwendet werden (Tabelle 4, Eintrag 9, 11). Die Ausbeute der Verbindungen liegt unabhängig von der Aminsubstitution in einem hohen Bereich. Die finale Eduktklasse der Nitroalkene **5** kann ebenfalls mit elektronenziehenden und -schiebenden Gruppen am Aromaten eingesetzt werden. Ebenso ist es möglich, aliphatische und doppelt substituierte Nitroalkene zu verwenden (Tabelle 4, Eintrag 2, 14-17). Hierbei wird deutlich, dass elektronenarme Nitroalkene gegenüber den anderen Derivaten stark bevorzugt werden. Das kann damit begründet werden, dass eine geringere Elektronendichte zu einer höheren Elektrophilie des Nitroalkens führt, was eine *Michael*-Addition erleichtert (Tabelle 4, Eintrag 14, 2, 16). Eine aliphatische Substitution führt zu Ausbeuteverlusten, ebenso wie der Einsatz von Nitroalken **5d** zur Synthese des pentasubstituierten 3-Acylpyrrols **6q**. Dennoch ist die Bandbreite der möglichen Diversifikation und die dabei in einem guten Bereich bleibende Ausbeute der Synthese bemerkenswert. Zusätzlich werden große Mengen an Lösungsmitteln zur Säulenchromatographie gespart, da die gebildeten Intermediate von zwei Syntheseschritten nicht isoliert werden müssen. Hinzu kommt, dass alle Edukte, abgesehen vom Nitroalken **5**, in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden. Die Katalysatorbeladung liegt mit Werten zwischen 2 und 5 mol% im unteren Bereich und als Metallkatalysator im letzten Schritt wird mit Eisen(III)chlorid ein häufig vorkommendes Metall verwendet.

Ein plausibler Reaktionsmechanismus für den letzten Reaktionsschritt, basierend auf der Arbeit von *Singh*^[135] und *Anikulmar*^[136] ist in Schema 35 aufgezeigt. Durch Ausbildung eines Chelatkomplexes mit Eisen(III)chlorid wird das Enaminon aktiviert und reagiert im Rahmen einer *Michael*-Addition mit dem ebenso aktivierten Nitroalken. Essigsäure dient anschließend als Protonentransferreagenz um die reaktive Spezies des aci-nitro-Tautomers zu generieren,

welche daraufhin vom Amin in einer ringschließenden Reaktion nucleophil angegriffen wird. Die finale Eliminierung von Wasser und Azanon erzeugt das gewünschte Produkt **6**.



Schema 35: Mechanistischer Vorschlag zur Darstellung von 3-Acylpyrrolen **6** basierend auf *Singhs*^[135] und *Anikulmars*^[136] Arbeit, ergänzt um die *Brønsted*- und *Lewis*-Säure Cokatalyse.

3.2.4 Strukturanalyse der 3-Acylpyrrole

Die Strukturaufklärung der 3-Acylpyrrole **6**, sowie aller folgenden Verbindungsklassen, erfolgte mittels ^1H -, ^{13}C - und DEPT-135-Spektren sowie unter Verwendung zweidimensionaler NMR-Experimente wie COSY, HSQC und HMBC. Außerdem wurden zur weiteren Identifikation die IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse herangezogen. Am Beispiel der Verbindung **6i** sollen die charakteristischen Signale im ^1H - und ^{13}C -Spektrum aufgezeigt und erklärt werden.

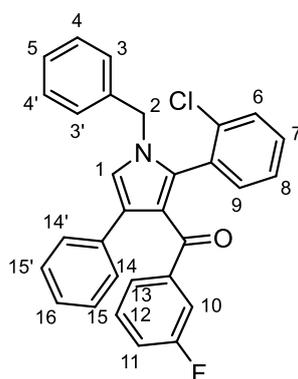


Abbildung 7: ^1H -NMR-Lokantensatz des 3-Acylpyrrols **6i**.

Die am einfachsten zu lokalisierenden Signale sind die der Wasserstoffkerne der Benzylgruppe H^2 bei einer chemischen Verschiebung von δ 4.91 und 5.05, die in 2 Dubletts von Dubletts aufspalten. Die anderen Signale liegen alle im aromatischen Bereich und überlagern meist sehr stark. Die Auswertung erweist sich dementsprechend als sehr komplex und wurde durch Kombination von COSY, HSQC und HMBC durchgeführt.

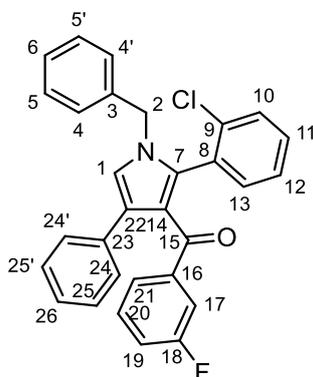


Abbildung 8: ^{13}C -NMR-Lokantensatz des 3-Acylpyrrols **6i**.

Das Signal des Kohlenstoffkerns C^{15} ist als am weitesten tieffeldverschobenes Signal bei δ 191.93 gut zu identifizieren. Auch die Signale der Kohlenstoffkerne des fluorierten Aromaten

sind aufgrund ihrer Aufspaltung zu Dubletts einwandfrei zuzuordnen. Über die Größe der Kopplungskonstante kann eine gute Einordnung der Position in Relation zum Fluoratom getroffen werden. Die größte Kopplungskonstante wird für die Position 18 erwartet, gefolgt von 17 und 19, dann 16 und 20 und final 21. Folgende Signale mit Dubletts konnten gefunden werden: δ 116.26 (d, $J = 22.3$ Hz, CH), 118.78 (d, $J = 21.6$ Hz, CH), 125.73 (d, $J = 2.7$ Hz, CH), 129.60 (d, $J = 7.7$ Hz, CH), 141.87 (d, $J = 6.2$ Hz, C_{quart}), 162.45 (d, $J = 245.9$ Hz, C_{quart}). Die Einordnung zwischen Methin-Gruppen und quartären Kohlenstoffatomen erfolgte via DEPT-135-Spektroskopie. Die quartären Signale können den Kernen C^{18} (δ 162.45) und C^{16} (δ 141.87) zugeordnet werden. Entsprechend der Kopplungskonstante sollte das Signal bei δ 129.60 dem Kohlenstoffkern C^{20} und das Signal bei δ 125.73 aufgrund der kleinen Kopplungskonstante dem Kohlenstoffkern C^{21} zuzuordnen sein. Anhand dieser Zuordnung können unter Zuhilfenahme des HSQC-Spektrums die Protonen H^{12} und H^{13} bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.11 und 7.44 identifiziert werden. Die Kohlenstoffkerne C^{17} und C^{19} konnten per HSQC dem Multiplett bei δ 6.96 und dem Dublett bei 7.34 zugeordnet werden. Der Kohlenstoffkern C^{20} koppelt mit dem Dublett bei δ 6.96 im HMBC, weswegen dieses Signal dem Proton H^{11} und dementsprechend das Signal bei δ 118.78 dem Kohlenstoffkern C^{19} zugeordnet werden kann. Das Signal bei δ 7.22 gehört folglich zu dem Wasserstoffkern H^{10} und der Kohlenstoffkern C^{17} erzeugt das Signal bei δ 116.26.

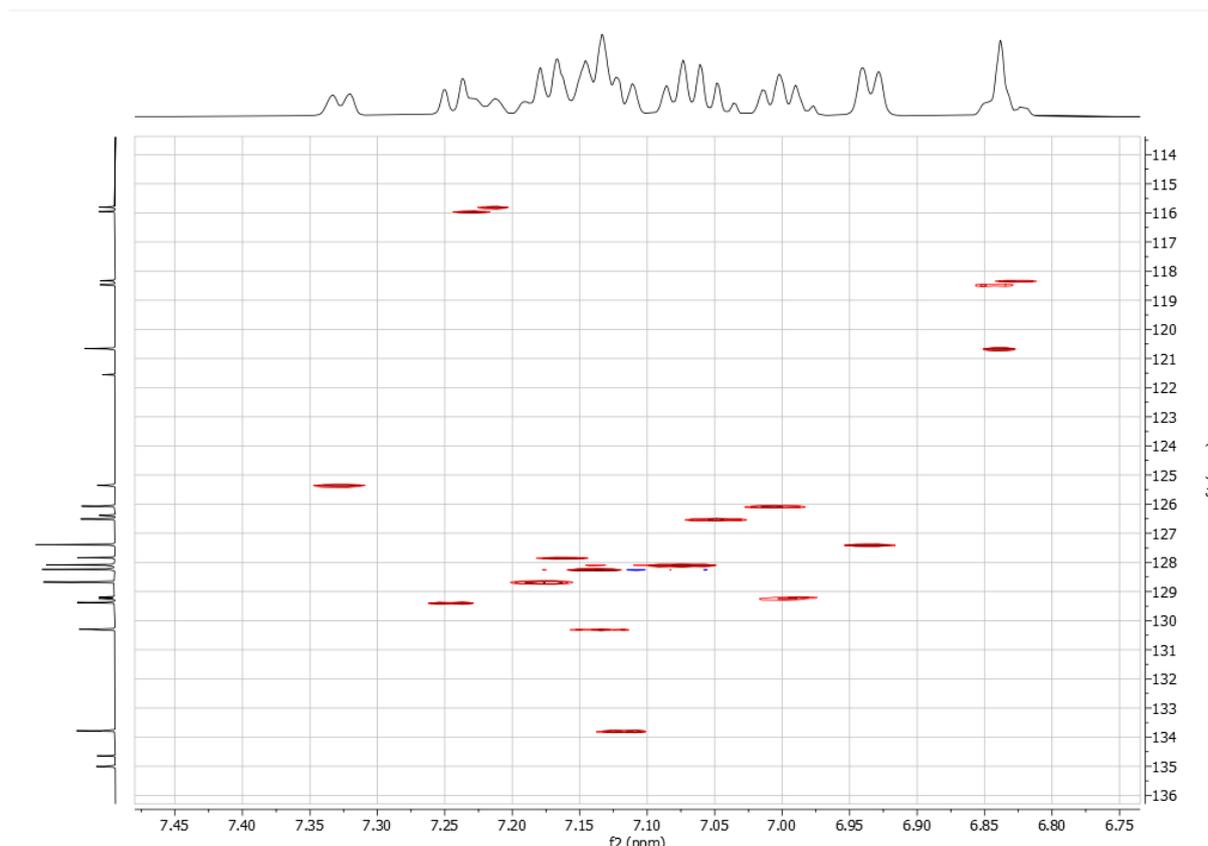


Abbildung 9: Ausschnitt des HSQC-Spektrums der Verbindung 6i.

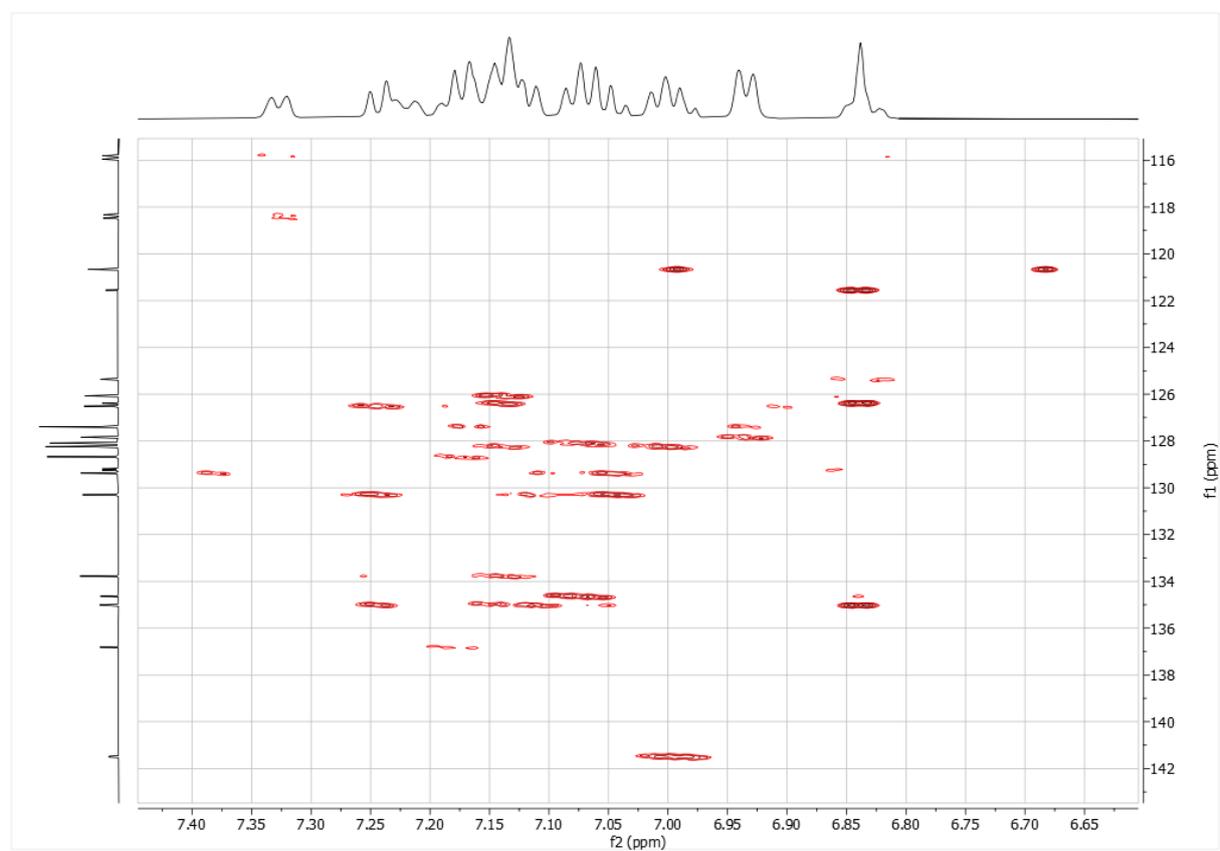
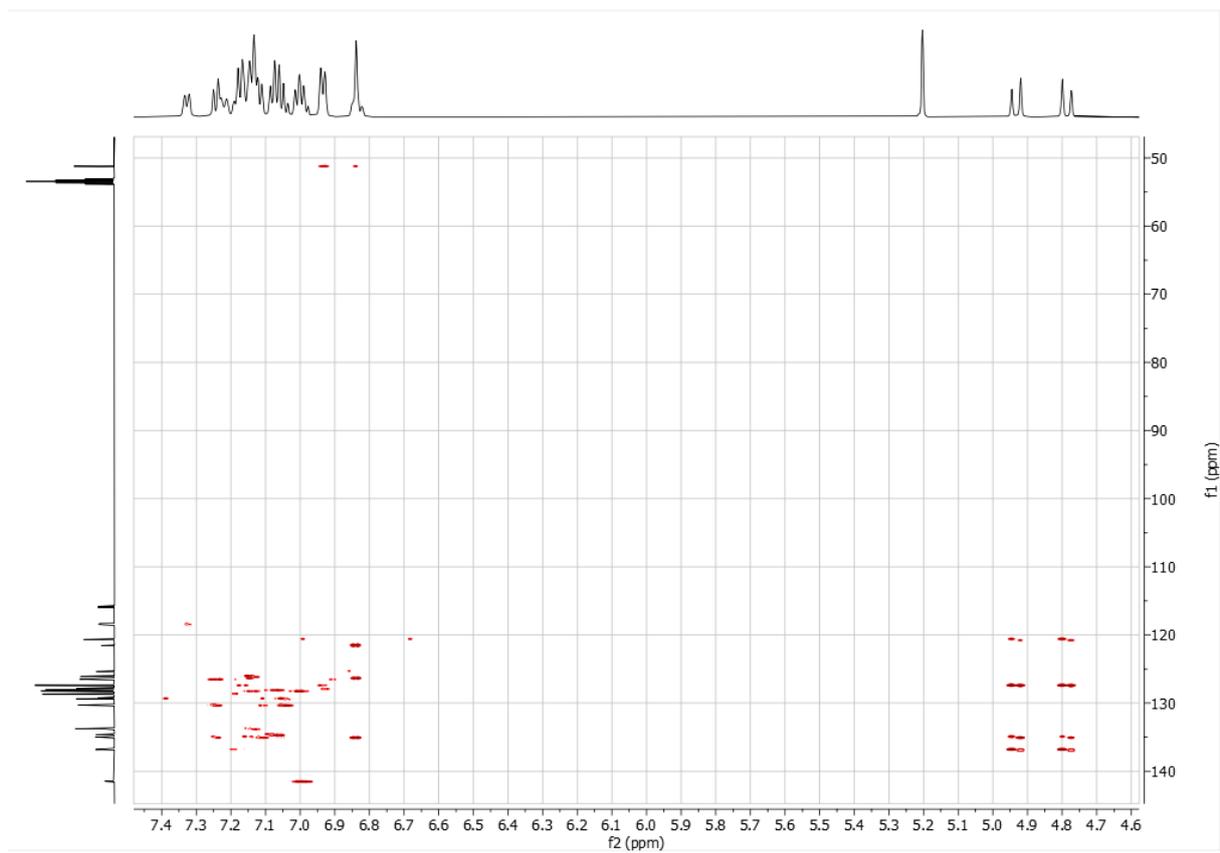


Abbildung 10: Ausschnitt des HMBC-Spektrums der Verbindung 6i.

Die Protonen H^2 der Benzylgruppe konnten via HSQC einem Kohlenstoffsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta 51.6$ zugeordnet werden. Die 1H -Signale, die mit dem Kohlenstoffkern C^2 im HMBC-Spektrum einen Kreuzpeak erzeugen, liegen bei $\delta 6.96$ und 7.05 . Der Wasserstoffkern H^{11} wurde bereits als Bestandteil des zweiprotonigen Signals bei $\delta 6.96$ identifiziert, es ist allerdings anzuzweifeln, dass der Wasserstoffkern H^{11} mit dem Kohlenstoffkern C^2 koppelt. Daher ist davon auszugehen, dass das gekoppelte Signal entweder von dem Wasserstoffkern H^1 oder H^5 stammt. Da das dazugehörige Kohlenstoffsignal bei einer Verschiebung von $\delta 121.04$ zu finden ist und nicht die zu erwartenden Kopplungen zu den anderen aromatischen Protonen der Benzylgruppe zeigt, ist das Signal dem Kohlenstoffkern C^1 zuzuordnen. Demnach entspricht das zweite Proton bei einer Verschiebung von $\delta 6.96$ dem Kern H^1 . Das Multiplett bei $\delta 7.05$ wird ebenfalls von zwei Protonen gebildet, diese können aufgrund ihrer Kopplung mit der Benzylgruppe im HMBC-Spektrum den Protonen H^3 zugewiesen werden. Damit ergibt sich durch Analyse des HSQC-Spektrums eine Verschiebung von $\delta 127.77$ für den Kohlenstoffkern C^4 . Im HMBC-Spektrum ist eine Kopplung von dem Kohlenstoffkern C^4 zu einem Teil des siebenprotonigen Multipletts von $\delta 7.23-7.31$ (H^4, H^5) zu erkennen. Die Kohlenstoffsignale die der Position im Multiplett im HSQC-Spektrum am ehesten zuzuordnen sind, liegen bei $\delta 128.22$ und 129.06 . Aufgrund ihrer Intensität werden diese den Kohlenstoffkernen C^6 und C^5 in dieser Reihenfolge zugeordnet. Der Kohlenstoffkern C^3 kann aufgrund seiner Nähe zu dem Wasserstoffkern H^2 im HMBC-Spektrum identifiziert werden. Zwei quartäre Kohlenstoffatome bilden Kreuzpeaks mit H^2 , $\delta 135.40$ und 137.20 , von diesen koppelt allerdings das Signal bei $\delta 135.40$ (C^3) mit dem Multiplett von $\delta 7.23-7.31$ (H^4, H^5). Das Signal bei $\delta 137.20$ zeigt keine starke Kopplung mit Protonen, weswegen davon auszugehen ist, dass es durch den Kohlenstoffkern C^7 gebildet wird.

Wenn das Multiplett bei $\delta 6.96$ betrachtet wird, ist eine Kopplung im HMBC-Spektrum zu drei verschiedenen quartären Kohlenstoffen zu finden: $\delta 135.40$, 126.77 , 121.93 . Bei der Verschiebung um $\delta 135.40$ können zwei verschiedene quartäre Kohlenstoffsignale gefunden werden. Da eine Kopplung von dem Wasserstoffkern H^1 zu dem Kohlenstoffkern C^3 unwahrscheinlich ist, wird davon ausgegangen, dass die Kopplung bei $\delta 135.40$ auf das andere quartäre Kohlenstoffatom zurückzuführen ist. Da es keine weitere Kopplung zum Kern bei $\delta 121.93$ gibt, kann dieser dem Kohlenstoffkern C^{14} zugeordnet werden. Die beiden anderen Signale entstammen den Kohlenstoffkernen C^{22} und C^{23} . Da die Signale am Pyrrolring deutlich hochfeldverschoben vorliegen, wird das Signal bei $\delta 126.77$ dem Kohlenstoffkern C^{22} und bei $\delta 135.40$ dem Kohlenstoffkern C^{23} zugeordnet. Zudem können mehrere Kopplungen des Signals bei $\delta 135.40$ zu dem Multiplett bei $\delta 7.23-7.31$ nachgewiesen werden, was für eine stärkere Nähe zu aromatischen Protonen spricht.

Die Kohlenstoffkerne C^{24} und C^{25} sind aufgrund ihrer Intensität gut zu identifizieren, da beide eine deutlich höhere Intensität aufweisen als einzelne Kohlenstoffatome. Damit kommen nur die Signale bei δ 128.47 und 128.62 in nähere Betrachtung. Diese können im HSQC-Spektrum den Signalen bei δ 7.18 und 7.23-7.31 zugeordnet werden. Im HMBC-Spektrum kann eine Kopplung des Signals bei δ 128.47 zu dem Multiplett bei δ 7.18 nachgewiesen werden, während das Signal bei δ 128.62 sowohl mit dem Multiplett bei δ 7.23-7.31 als auch dem zweiprotonigen Multiplett bei δ 7.11 koppelt. Da eine Kopplung mit dem Wasserstoffkern H^{12} ausgeschlossen werden kann, wird dort der Wasserstoffkern H^{16} liegen. Damit liegen bei δ 128.62 die Kohlenstoffkerne C^{25} und bei δ 128.47 die Kohlenstoffe C^{24} . Das Signal von dem Kohlenstoffkern C^{26} kann durch das HSQC-Spektrum dem Signal bei δ 126.45 zugeteilt werden.

Somit verbleiben nur noch die Signale des chlorierten Aromaten. Die sechs nicht zugeordneten Signale liegen bei folgenden Verschiebungen: δ 126.89, 129.76, 130.67, 130.68, 134.16, 135.02. Von diesen Signalen gehören δ 130.67 und 135.02 zu den quartären Kohlenstoffatomen C^8 und C^9 , die anderen sind Methingruppen. Anhand der Verschiebungen von den Kohlenstoffkernen C^3 und C^{23} ist zu erwarten, dass der Kohlenstoffkern C^8 bei δ 135.02 und der Kohlenstoffkern C^9 bei δ 130.67 vorliegt. Die Methingruppen können mit folgenden Signalen im 1H -NMR verknüpft werden: δ 7.18/126.89, 7.36/129.76, 7.23-7.31/130.68, 7.23-7.31/134.16. Im HMBC kann eine Kopplung von dem Kohlenstoffkern C^8 zu 7.18 bestimmt werden, von daher kann geschlussfolgert werden, dass das Signal zu dem Wasserstoffkern H^9 gehört und der korrespondierende Kern C^{13} bei δ 126.89 zu finden ist. Da sich der Signalsatz δ 7.36/129.76 laut HMBCs in der Nähe von dem Kohlenstoffkern C^{13} befindet, kann angenommen werden, dass dieser zu den Atomen H^8/C^{12} gehört. Durch Auswertung des HMBC-Spektrums können die Signalsätze δ 7.23-7.31/130.68 den Kernen H^7/C^{11} und δ 7.23-7.31/134.16 den Kernen H^6/C^{10} zugeteilt werden.

Nachfolgend sind die NMR-Spektren der Verbindung **6i** abgebildet, inklusive der Zuordnung der Signale und einem vergrößerten Ausschnitt, in dem eine zu hohe Anzahl an Signalen in kurzen Abständen vorliegen (Abbildung 11, Abbildung 12).

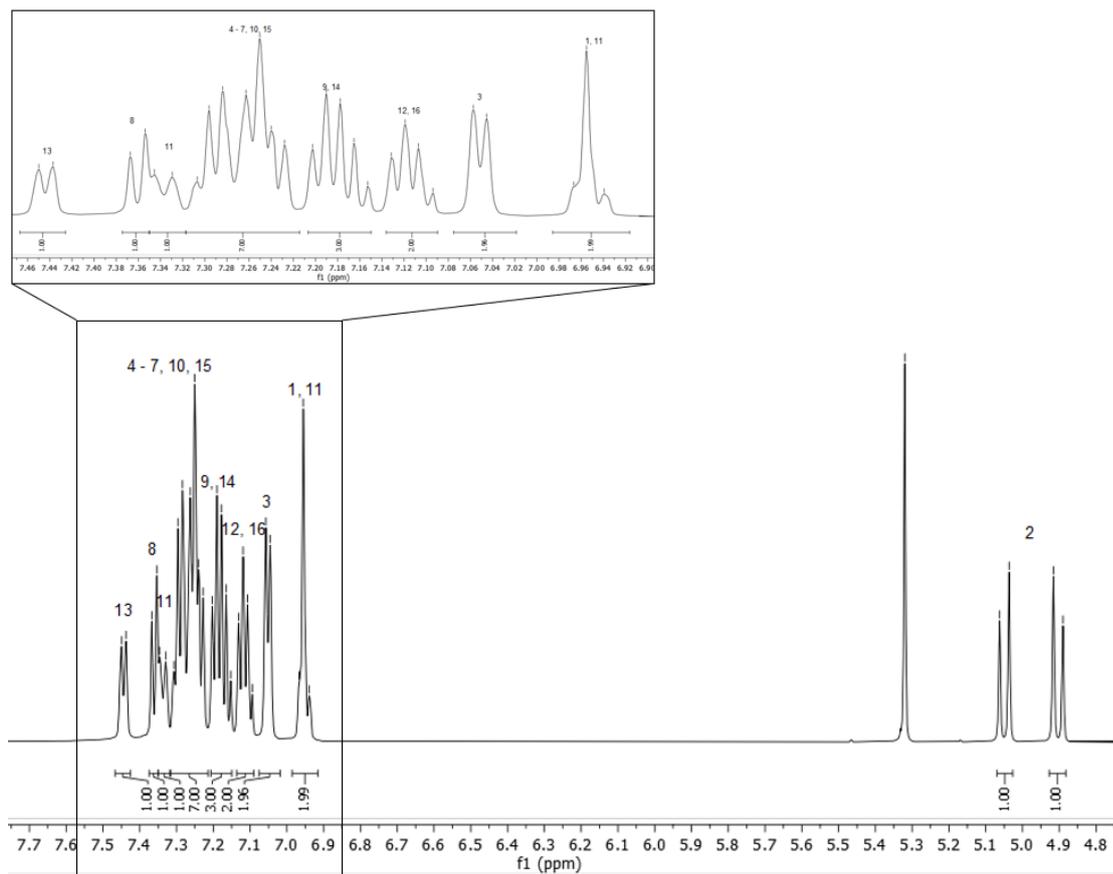


Abbildung 11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **6i** (Dichlormethan- d_2 , 600 MHz, 298 K).

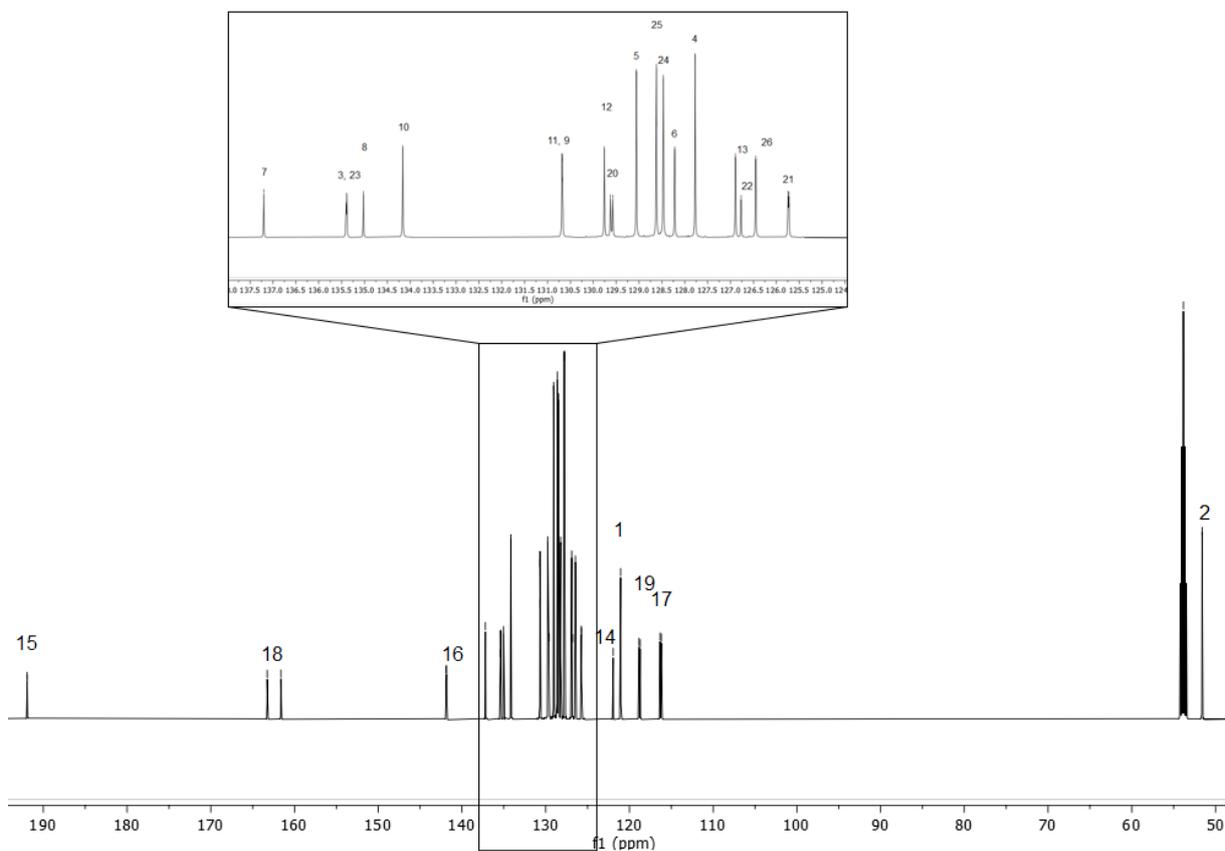


Abbildung 12: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **6i** (Dichlormethan- d_2 , 151 MHz, 298 K).

3.2.5 Fazit

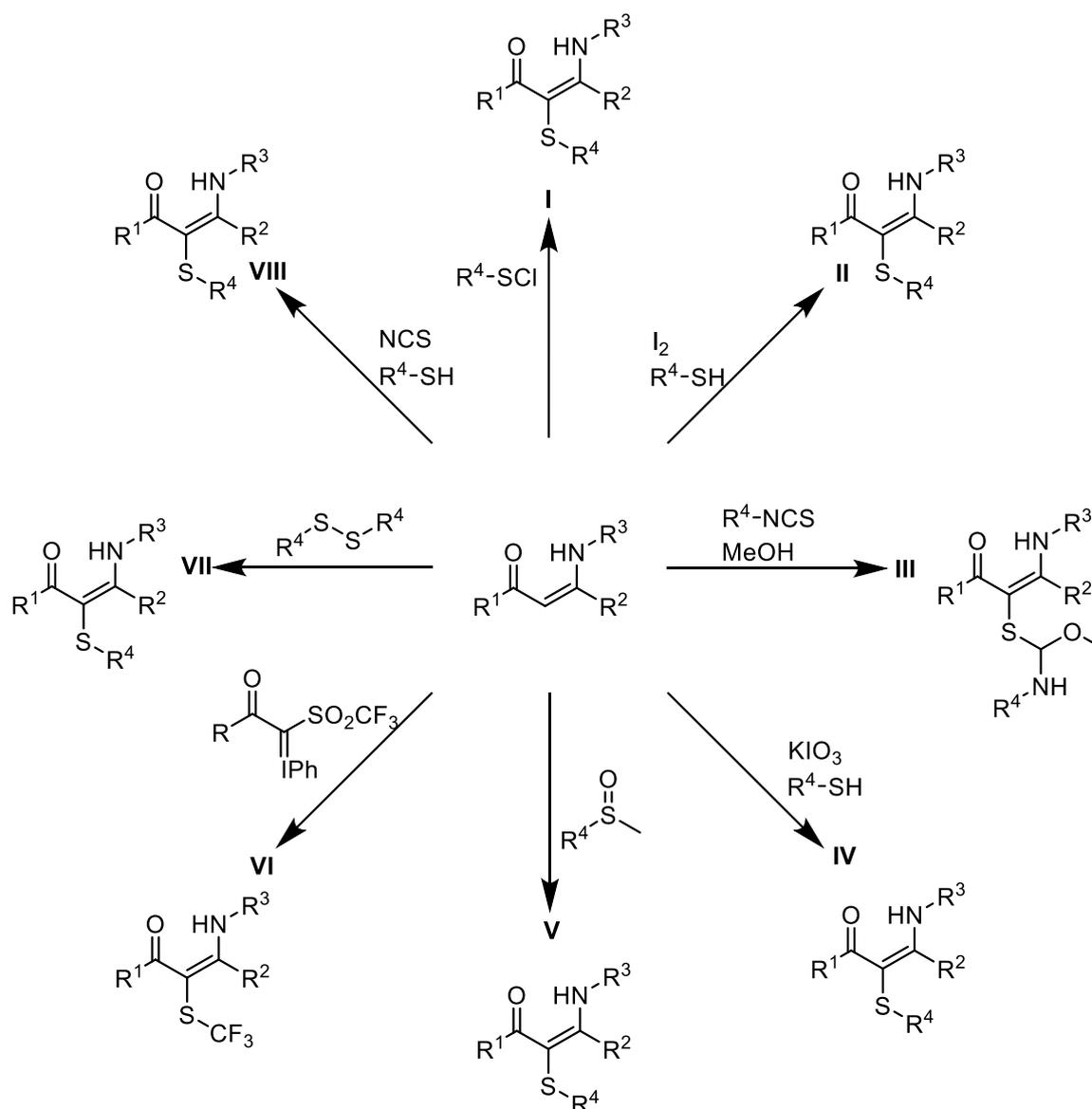
Die im Arbeitskreis Müller etablierte Enaminonsynthese konnte mit der Darstellung von 3-Acylpyrrolen mittels Nitroalkenen erfolgreich verbunden werden. Im Rahmen dieser Multikomponentenreaktion wurden 17 3-Acylpyrrole **6** in Ausbeuten von 10 bis 61 % dargestellt. Da die Synthese aus 4 Reaktionsschritten besteht, entspricht dies Ausbeuten von 56 bis 88 % pro Schritt. Die Synthese beginnt mit der Darstellung des Alkinons über eine *Sonogashira*-Kupplung von einem Säurechlorid **1** und einem Alkin **2**. Anschließend findet eine *Michael*-Addition eines Amins **3** statt und das gebildete Enaminon führt dann eine *Michael*-Addition an ein Nitroalken **5** durch. Finalisiert wird die Reaktion durch eine intramolekulare Cyclokondensation. In der Reaktion der Nitroalkene mit Enaminonen kann eine Synergie von Essigsäure und Eisen(III)chlorid ausgenutzt werden, um optimale Ausbeuten zu erhalten.

Die Synthese führt zu divers substituierten 3-Acylpyrrolen, die verschiedene aromatische und aliphatische Reste an allen Positionen außer der des Säurechlorids tragen können. Dort ist die Substitution auf (Hetero)Aromaten beschränkt. Besonders positiv reagiert die Synthese auf elektronenreiche Alkine und elektronenarme Nitroalkene. Elektronenarme Alkine wiederum führen zu deutlichen Ausbeuteverlusten.

3.3 Darstellung von sulfenylierten Enaminonen

3.3.1 Literaturübersicht zur Sulfenylierung von Enaminonen

Die organische Schwefelchemie gewinnt aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in der Synthese von Naturstoffen,^[137] in der Material-^[138] und Polymerforschung,^[139] im Ligandendesign^[140] und in der Arzneimittelentwicklung^[141] stark an Bedeutung. Beispiele für bereits eingesetzte schwefelhaltige Verbindungen sind das Nierenzellenkrebsmedikament Axitinib®,^[142] Penicillin®^[143] oder der Hochleistungsthermoplast Polyphenylensulfid.^[144] Folglich hat die Möglichkeit der Bindungsknüpfung zwischen Kohlenstoff und Schwefel im Laufe der Jahre stark an Interesse gewonnen.^[145] Die Verknüpfung mit Enaminonen, die einen vielfältigen Synthesebaustein darstellen,^[146] ist dementsprechend von hohem Interesse.



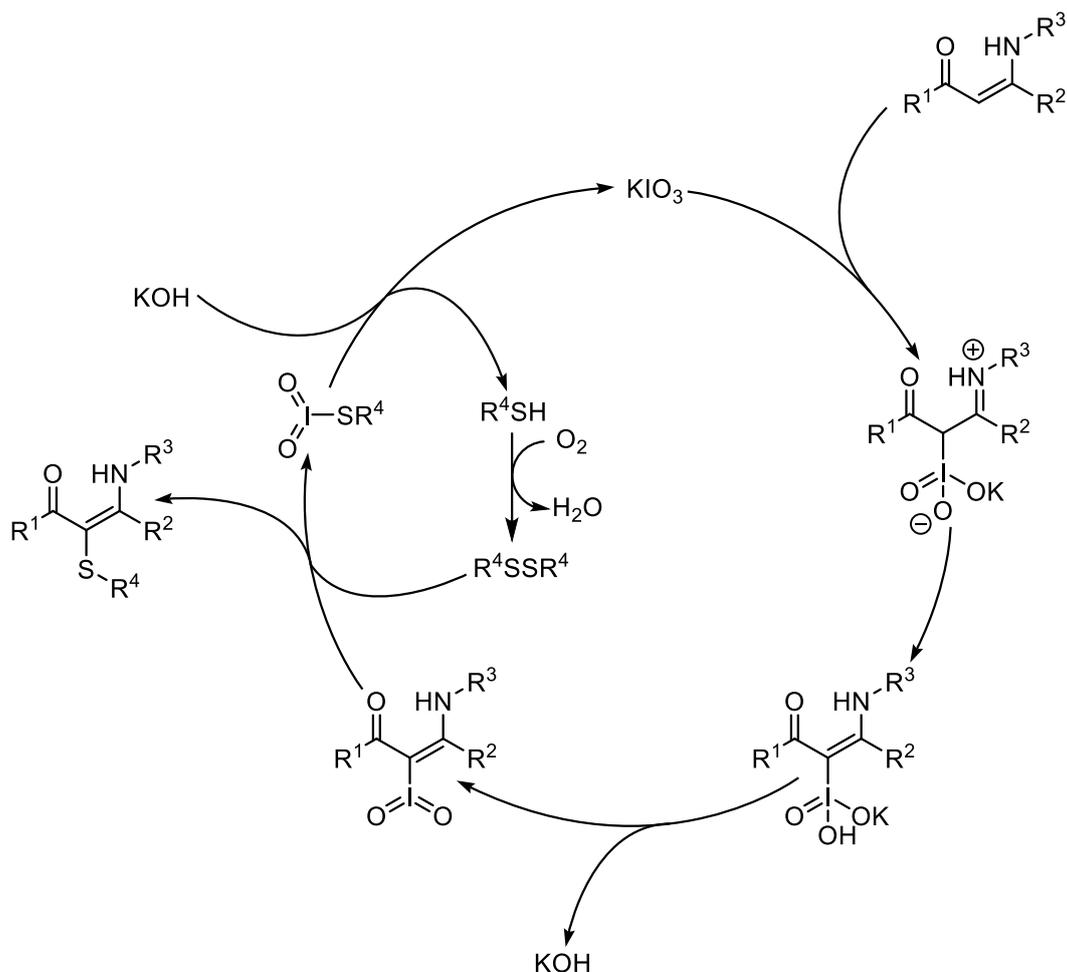
Schema 36: Unterschiedliche Synthesewege für die Darstellung von sulfenylierten Enaminonen.

Es existieren diverse Möglichkeiten zur Sulfonylierung von Enaminonen in α -Position. Eine dieser besteht in der Reaktion mit Sulfonylchloriden unter Abspaltung von HCl, welche von mehreren Arbeitsgruppen bereits untersucht wurde (I).^[147]

Ein ähnlicher Reaktionsweg wurde von *Siddaraju* und *Prabhu* eingeschlagen (II). Dabei wurde das reaktive Sulfonyliodid *in situ* durch Reaktion eines Disulfids mit katalytischen Mengen an elementarem Iod erzeugt. Die in der anschließenden Reaktion mit dem Enaminon gebildete Iodwasserstoffsäure konnte mittels DMSO zu elementarem Iod reoxidiert werden. Als Edukt konnten außerdem auch Thioketone und Thiole eingesetzt werden, welche *in situ* zum Disulfid umgesetzt wurden.^[148]

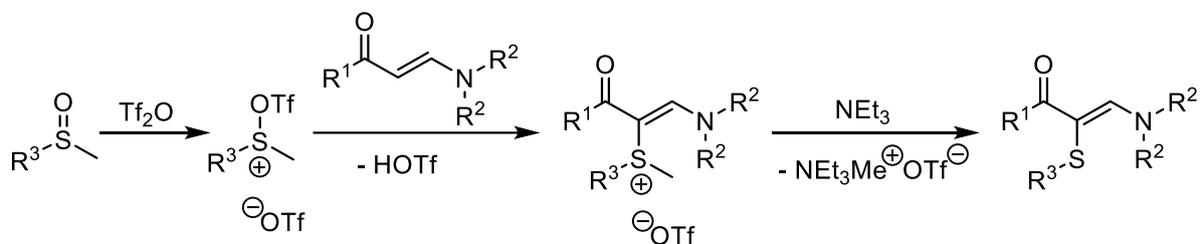
Auch *Dong et al.* nutzen die Reaktivität von Sulfonyliodid aus (III). Dazu setzten sie Isothiocyanate mit Methanol um, wobei sich ein Thiol bildet, welches durch Reaktion mit elementarem Iod ins Sulfonyliodid überführt wird. Dieses bildet mit dem Enaminon dann das gewünschte Produkt.^[149]

Wan et al. haben in ihrer Forschung zur Sulfonylierung das Enaminon anstelle der Thiokomponente aktiviert (IV). Dafür wurde dieses mit Kaliumiodat umgesetzt, welches in α -Position gebunden und durch Protonierung und Abspaltung von Kaliumhydroxid in eine Organoiodylverbindung umgewandelt wurde. Das gebildete Intermediat reagiert anschließend mit einem Disulfid, wodurch sich das gewünschte Produkt und ein Iodothioat bildet. Dieses wird anschließend zurück ins Kaliumiodat und ein Thiol überführt, welches durch Oxidation das benötigte Disulfid bildet (Schema 37).^[150]



Schema 37: Sulfenylierung von Enaminonen nach *Wan et al.*^[150]

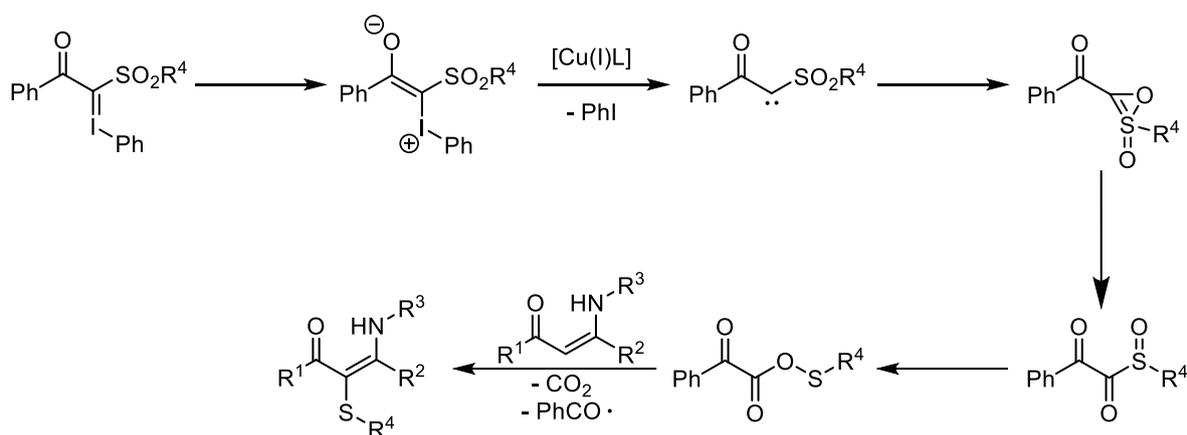
Auch Methylsulfoxide können zur Knüpfung von C-S-Bindungen an Enaminonen eingesetzt werden (**V**). *Zhang et al.* konnten diese mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid aktivieren, wodurch ein nucleophiler Angriff des Enaminons ermöglicht wird. Unter Einsatz von Triethylamin kann durch Demethylierung das gewünschte Produkt erhalten werden (Schema **38**).^[151]



Schema 38: Sulfenylierung von Enaminonen nach *Zhang et al.*^[151]

Mit der Übertragung von Pentafluorphenylthio- und Trifluormethylthiogruppen hat sich die Arbeitsgruppe von *Shibata* intensiv auseinandergesetzt. Dabei haben sie sowohl hypervalente

Iodreagenzien^[152] als auch Diazoverbindungen^[153] eingesetzt (**VI**). Dabei wird das Reagenz vermutlich mit einem Kupfer(I)-Reagenz aktiviert und spaltet Phenyljodid unter Bildung eines Carbens ab. Alternativ könnte auch ein Kupfercarbenoid gebildet werden, welches anschließend ins Carben überführt wird. Das gebildete Carben bildet einen Dreiring, der anschließend umlagert und ein Sulfoxid bildet. Eine weitere Umlagerung bildet anschließend ein Thioperoxoat, das mit dem Enaminon zum gewünschten Produkt reagiert (Schema 39).



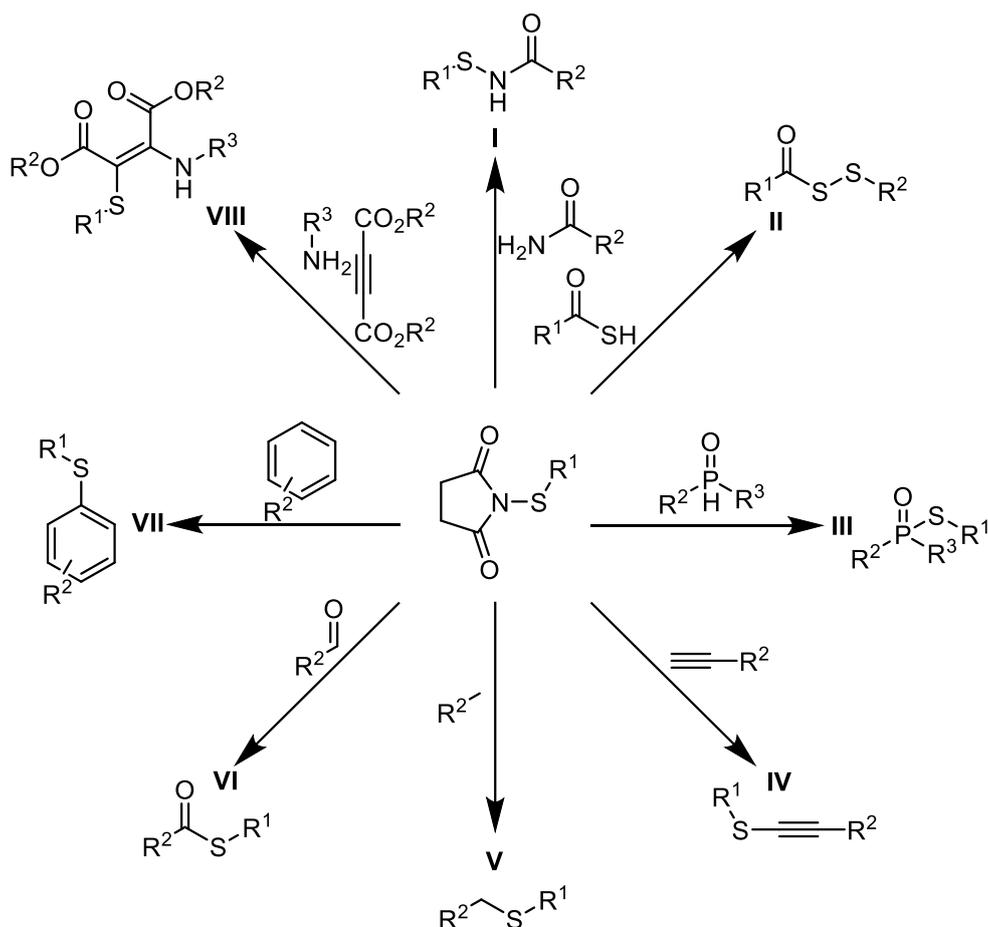
Schema 39: Sulfenylierung von Enaminonen nach *Shibata et al.*^[152b]

Die sulfenylierten Enaminone können auch über einen radikalischen Weg dargestellt werden (**VII**). *Yan et al.*^[154] und *Du et al.*^[155] haben jeweils eine Möglichkeit publiziert, Disulfide radikalisch zu spalten und diese mit einem Enaminon zur Reaktion zu bringen. Dabei unterscheiden sich beide Reaktionswege hauptsächlich in der Generierung des Radikals. Beide Gruppen verwenden TBHP als Radikalstarter, allerdings wird dieses unterschiedlich aktiviert. Während bei *Yan et al.* dafür Kupfer(II)-Verbindungen eingesetzt werden, wird bei *Du et al.* Iodid als Reagenz genutzt.

Zur Sulfenylierung von Enaminonen nutzen *Mukherjee* und *Pramanik* Thiole und *N*-Chlorsuccinimid unter sehr milden Bedingungen (**VIII**). Sie postulieren dabei eine *in situ* Bildung eines Sulfenylchlorids, welches anschließend mit dem Enaminon zum gewünschten Produkt reagiert.^[156]

3.3.2 Literaturübersicht zur Sulfonylierung mittels NTS

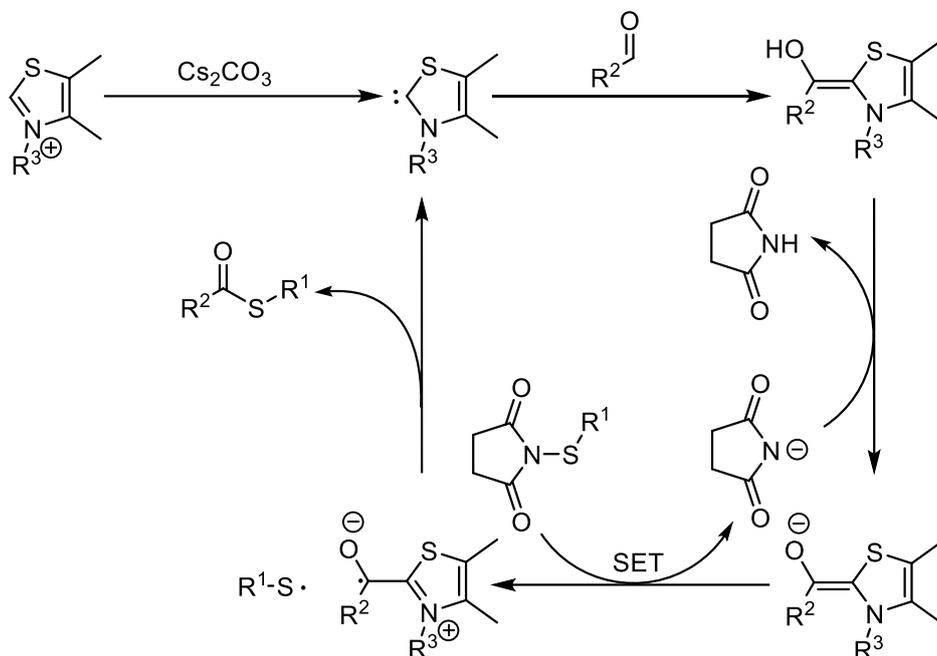
Die Reaktion von *N*-Chlorsuccinimid mit Thiolen führt unter basischen Bedingungen zu der Bildung von *N*-Thiosuccinimiden.^[157] Die Produkte eignen sich gut als elektrophile Sulfonylierungsreagenzien, da sie stabil unter Normalbedingungen sind und das Succinimid eine gute Austrittsgruppe darstellt.^[158]



Schema 40: Unterschiedliche Synthesewege mit *N*-Thiosuccinimiden.

Die Thiosuccinimide können für eine Vielzahl von Bindungsknüpfungen eingesetzt werden, unter anderem Stickstoff-Schwefel- (I),^[159] Phosphor-Schwefel- (II),^[160] Schwefel-Schwefel- (II)^[161] und Kohlenstoff-Schwefelbindungen (IV-VIII).^[162] Die Kohlenstoff-Schwefelbindungen können zwischen sp_3 - (V), sp_2 - (VI-VIII) und sp -hybridisierten (IV) Kohlenstoffen geknüpft werden. Oftmals, wie beispielsweise in den Reaktionen I-IV, findet die Bindungsknüpfung durch nucleophile Substitution statt.^[159-161] Hier wird, bei Bedarf, das NTS mittels *Lewis*-Säurekatalyse aktiviert.^[161] Auch radikalische Mechanismen zur Bindungsknüpfung, wie in den Reaktionen V und VI sind möglich. Diese Möglichkeit wurde von *Xiao* und *Zhong* ausgiebig erforscht, wodurch sie in der Lage waren, Alkylketten und Aldehyde zu substituieren. Dabei wird in beiden Fällen die Stickstoff-Schwefelbindung radikalisch gespalten. Im Falle der

Alkylgruppe wird diese ebenfalls ins Radikal überführt und das Produkt über Rekombination gebildet. Der Aldehyd wiederum muss erst über NHC-Katalyse aktiviert werden, bevor dieser via SET ins Radikal überführt wird und die Rekombination stattfindet (Schema 41).^[163]



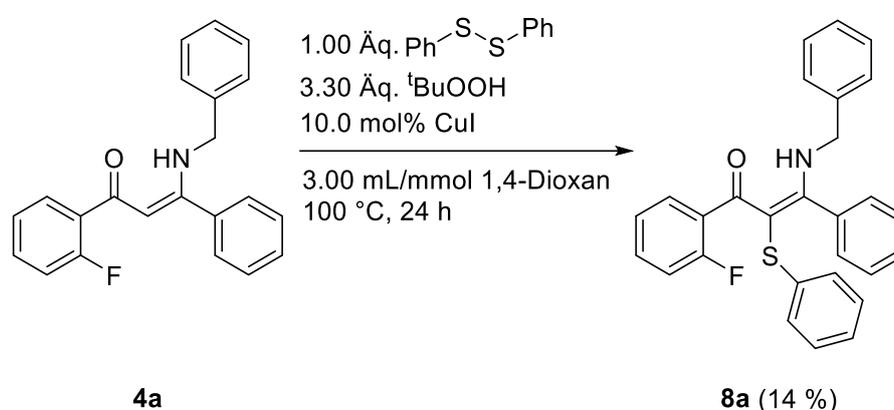
Schema 41: Radikalische Sulfenylierung von Aldehyden unter NHC-Katalyse nach Xiao und Zhong.^[163]

Die Möglichkeit der Sulfenylierung von Aromaten (**VII**) wurde bereits ausgiebig untersucht. Die Bindungsknüpfung ist mit elektronenreichen Aromaten^[164] und Heteroaromaten^[165] möglich und verläuft über den Mechanismus einer nucleophilen aromatische Substitution.^[166]

Auch eine Darstellung von sulfenylierten Enaminoestern via Reaktion mit NTS ist bereits bekannt (**VIII**). Ausgehend von Acetylendicarbonsäurediestern und Aminen konnten *Monfared* und *Khalili* die gewünschten Produkte darstellen. Interessanterweise haben sie nicht das vorgeformte *N*-Thiosuccinimid eingesetzt, sondern dieses *in situ* aus NCS und Ammoniumthiocyanat dargestellt.^[167]

3.3.3 Optimierungsstudie zur Darstellung von sulfenylierten Enaminonen

In dieser Arbeit sollte die Bildung eines an α -Position sulfenylierten Enaminons untersucht werden. Zur Darstellung des Produkts **8a** wurden dafür die Bedingungen von Yan *et al.*^[154] übernommen, nur der Katalysator wurde von Kupfer(II)acetat zu Kupfer(I)iodid geändert. Da Kupfer(I)iodid in der Ein-Topf-Reaktion bereits zur Darstellung der Alkinone eingesetzt wird, bietet sich eine Wiederverwendung dieses Katalysators in der Sulfenylierung an. Allerdings stellten sich die Reaktionsbedingungen als nicht geeignet heraus. Das Produkt konnte nur in geringen Mengen und unrein isoliert werden und viele Nebenprodukte wurden gebildet.



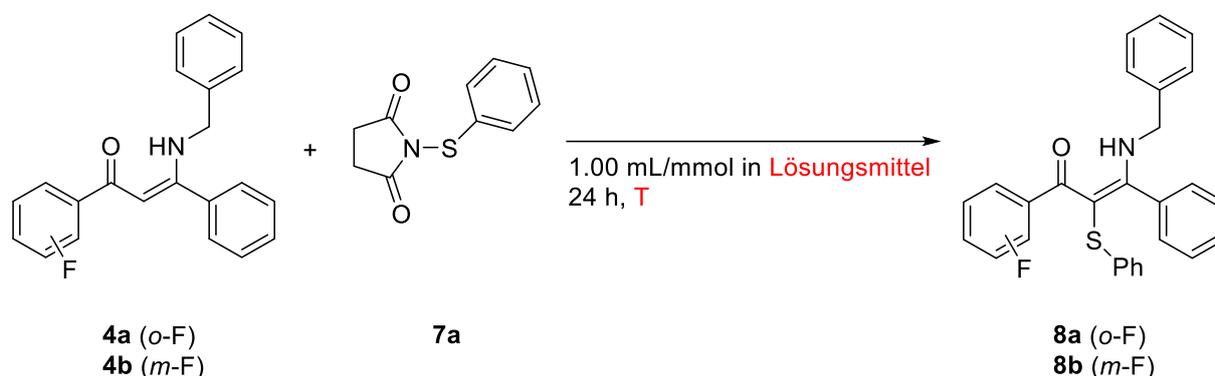
Schema 42: Versuch der Darstellung des Enaminons **8a** durch Verwendung der leicht abgewandelten Reaktionsbedingungen von Yan *et al.*^[154]

Aufgrund dessen wurde die Verwendung eines anderen Sulfenylierungsreagenzes beschlossen. Da Iodierungen und Bromierungen von Enaminonen oder Enaminoestern mittels NIS^[168] oder NBS^[169] bekannt waren, wurde in einer Testreaktion das *N*-Thiosuccinimidderivat (NTS) **7a** zur Synthese von **8a** eingesetzt. Da bei Raumtemperatur kein Umsatz erkennbar war, wurde die Reaktionstemperatur sukzessive erhöht. Die Reaktion zeigte nach drei Tagen vollständigen Umsatz. Die Ausbeute wurde mittels ¹⁹F-NMR bestimmt und betrug 95 %.

Dennoch ließ die Reaktionsdauer noch sehr zu wünschen übrig, weswegen eine Optimierungsstudie durchgeführt wurde, um diese zu verkürzen (Tabelle 5, Eintrag 2-9). Die Verwendung von 1,4-Dioxan als Lösungsmittel ist konzeptionell vorteilhaft, da dadurch die gesamte MCR im selben Lösungsmittel durchgeführt werden könnte. Allerdings erwies sich die Ausbeute des Reaktionsschrittes als deutlich zu gering (Tabelle 5, Eintrag 2). Die Verwendung von DMF führte zu einer nahezu quantitativen Ausbeute nach 24 h, allerdings war eine Verringerung der Reaktionskonzentration hier kontraproduktiv (Tabelle 5, Eintrag 5-6).

Da **4a** bei hohen Temperaturen einen intramolekularen Ringschluss durch nucleophile aromatische Substitution unter Abspaltung des Fluoratoms unterlaufen kann,^[170] wurde für die weiterführende Temperaturoptimierung Enaminon **4b** eingesetzt. Dabei stellte sich heraus, dass eine Temperatur von 130 °C zu einer vollständigen Generierung von **8b** führt (Tabelle 5, Eintrag 9). Der Versuch, durch den Einsatz einer größeren Menge an NTS **7a** bei 100 °C eine vollständigere Bildung des Produktes **8b** zu forcieren, schlug allerdings fehl (Tabelle 5, Eintrag 6).

Tabelle 5: Experimentelle Details der Optimierungsstudie zur Ermittlung des optimalen Lösungsmittels und Temperaturbereichs zur Darstellung der sulfenylierten Enaminone **8a** und **8b**.



Eintrag	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	¹⁹ F-NMR-Ausbeute
1	Acetonitril	20-100 °C	3 d	8a 95 %
2	1,4-Dioxan	100 °C	24 h	8a 12 %
3	Acetonitril	100 °C	24 h	8a 76 %
4	Methanol	100 °C	24 h	8a 88 %
5	DMF	100 °C	24 h	8a 91 %
6 ^a	DMF	100 °C	24 h	8a 67 %
7 ^b	DMF	100 °C	24 h	8b 88 %
8	DMF	120 °C	24 h	8b 95 %
9	DMF	130 °C	24 h	8b 97 %

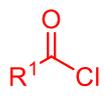
^a 0.5 M. ^b 1.20 Äq. **7a**.

Die somit optimierten Bedingungen wurden anschließend mit der bereits bekannten Enaminonsynthese kombiniert und im Ein-Topf-Verfahren angewendet. Da die Reaktionslösung, wie bereits in Kapitel 3.2.3 gezeigt, eine Tendenz zur Bildung einer hochviskosen Lösung in den ersten beiden Reaktionsschritten aufwies, wurde hier das Volumen des eingesetzten Lösungsmittels auf 0.500 mL/mmol erhöht.

Es stellte sich allerdings heraus, dass das Produkt **8b** nach 24 h Reaktionszeit in der dritten Stufe nicht vollständig gebildet wurde, sondern eine Mischung aus **4b** und **8b** vorlag. Folglich wurde vermutet, dass dies an einer langsameren Umsetzung im Ein-Topf-Verfahren als im

Einzelschritt lag. Daher wurde zunächst der Einfluss verschiedener Lösungsmittel, die in der ersten Stufe der MCR eingesetzt werden konnten, untersucht. Allerdings zeigte sich bei allen eingesetzten Lösungsmitteln dasselbe Ergebnis (Tabelle 6). Daher wurde der Einfluss verschiedener Säuren und Basen auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht.

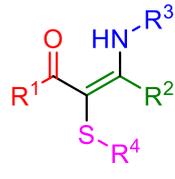
Tabelle 6: Erste Ansätze zur Darstellung der sulfenlierten Enaminone **8** via einer MCR.



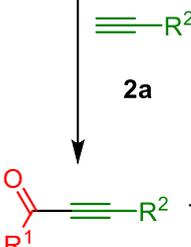
1b

1) 2.00 mol% PdCl₂(PPh₃)₂, 4.00 mol% CuI
1.00 Äq. **2a**, 1.00 Äq. NEt₃
0.500 mL/mmol 1,4-Dioxan, 20 °C, 2 h

2) 1.00 Äq. **3a**
0.100 mL/mmol MeOH
80 °C, 18 h

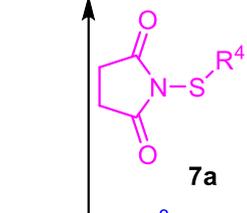


8b

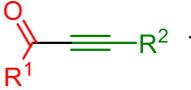


2a

3) 1.00 Äq. **7a**,
1.00 mL/mmol DMF, 130 °C, 24 h

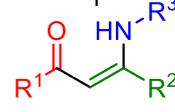


7a



3a

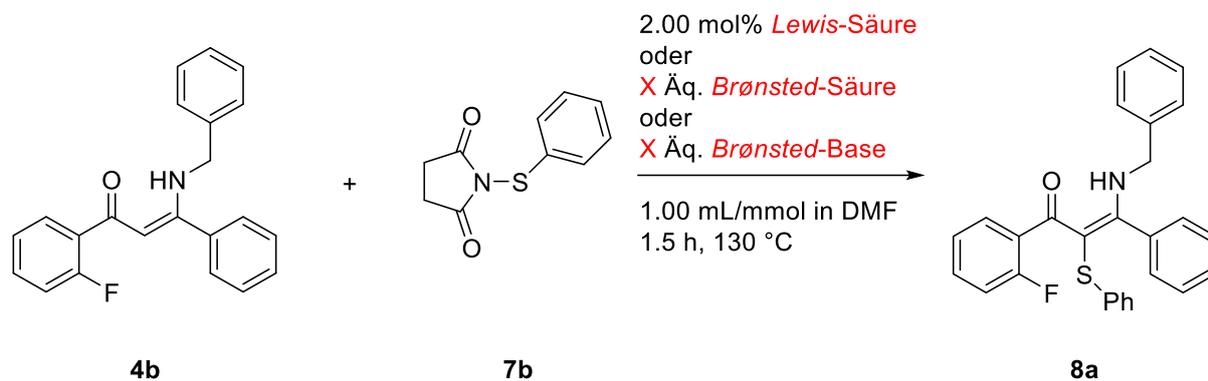
R³-NH₂



8b

Eintrag	Lösungsmittel Stufe 1	Vollständige Bildung von 8b
1	DCM	×
2	THF	×
3	Dioxan	×

Dabei wurde deutlich, dass die Verwendung von DBU zu einem vollständigen Ausbleiben der Produktbildung führte (Tabelle 7, Eintrag 1). Der Einsatz von *Brønsted*-^[171] und *Lewis*-Säuren^[172] zur Aktivierung von NTS-Derivaten wurde bereits von mehreren Forschungsgruppen als vorteilhaft erkannt. Auch hier führte die Verwendung von Essigsäure zu einer minimalen Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit, allerdings wurden beim Einsatz verschiedener *Lewis*-Säuren deutlich stärkere Effekte wahrgenommen. Die mit Abstand geeignetsten *Lewis*-Säuren Aluminiumchlorid und Ytterbiumtriflat konnten die Reaktionszeit von 24 h auf 1.5 h reduzieren (Tabelle 7, Eintrag 7, 8). Allerdings führte der Einsatz von 1.00 mol% Ytterbiumtriflat in der MCR nicht zu dem gewünschten vollständigen Umsatz, weswegen im Anschluss eine Zeitstudie der Ein-Topf-Reaktion durchgeführt wurde. Dafür wurden zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion Proben entnommen und diese per ¹⁹F-NMR-Spektroskopie untersucht.

Tabelle 7: Experimentelle Details der Optimierungsstudie zur Ermittlung des Einflusses von Säuren und Basen auf die Ausbeute vom sulfenylierten Enaminon **8b**.

Eintrag	Additivum	¹⁹ F-NMR Ausbeute
1	-	64 %
2	1.00 Äq. DBU	0 %
3	1.30 Äq. AcOH	70 %
4	2.00 mol% Zn(OTf) ₂	46 %
5	2.00 mol% Fe(OTf) ₃	48 %
6	2.00 mol% CuI	73 %
7	2.00 mol% AlCl ₃	94 %
8	2.00 mol% Yb(OTf)₃	96 %

Anhand der ¹⁹F-NMR-Studie konnte festgestellt werden, dass bei einer Reaktionstemperatur von 130 °C das Produkt **8b** nach 15 min bereits zu 91 % vorliegt. Die Menge an **8b** nimmt dann kontinuierlich nach 24 h bis auf 29 % ab. Während das Signal von **8b** abnimmt, nimmt das Signal von **4b** zu. Die Reaktionsbedingungen sorgen also für einen Zerfall von **8b** zu **4b**, weswegen immer eine Mischung dieser beiden Substanzen in den vorherigen Ansätzen zur Durchführung der MCR zu finden waren. Es findet wahrscheinlich innerhalb der ersten Minuten bei 130 °C eine vollständige Bildung des Produktes **8b** statt, welches bis zu der ersten Messung nach 15 min bereits um 9 % zerfällt. Dies wird dadurch untermauert, dass bei 80 °C das Produkt bei der ersten Messung nach 15 min vollständig gebildet wurde. Aufgrund der geringeren Temperatur wird hier der folgende Zerfall deutlich verlangsamt und das Produkt liegt nach 24 h noch zu 95 % vor. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist, dass die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung eine oxidative Addition an den Palladiumkatalysator eingeht. Durch Proto-Desulfenylierung wird dann das Enaminon **4b** neu gebildet. Dieser Prozess ist langsam und findet bei der einstufigen Reaktion aufgrund des fehlenden Palladiumkatalysators nicht statt.

Schema 43: Reaktionsbedingungen der ^{19}F -NMR-Studie zur Darstellung des sulfenylierten Enaminons **8b**.

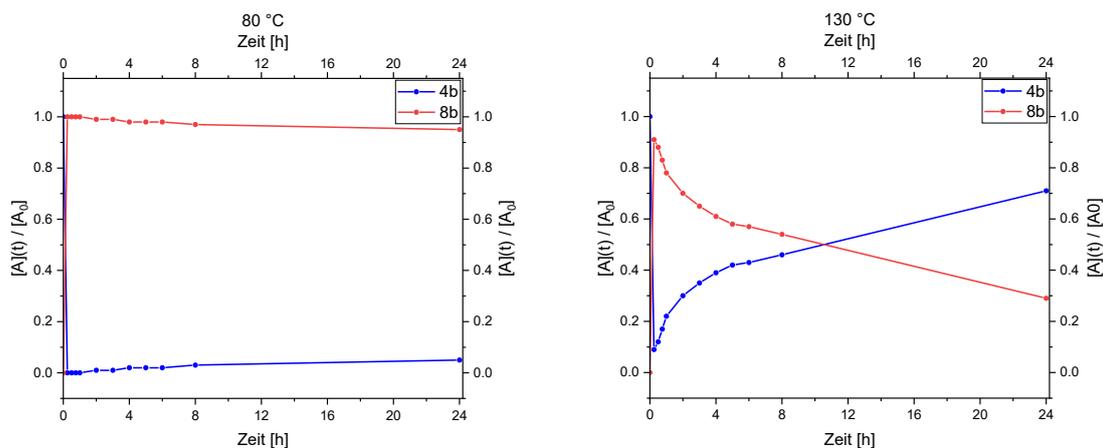
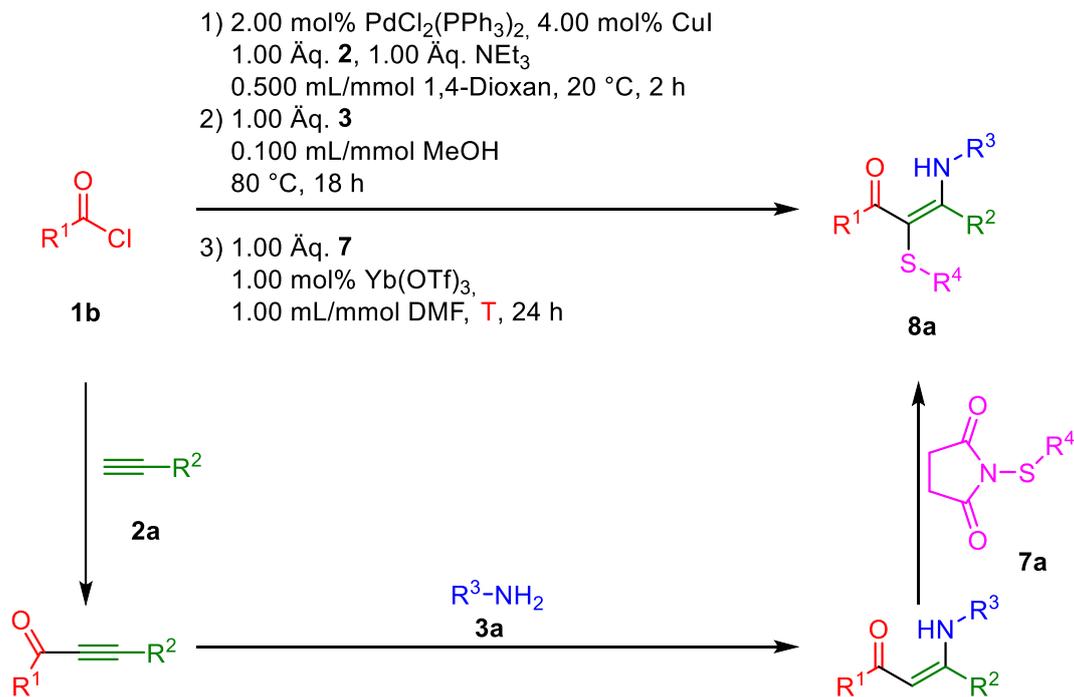


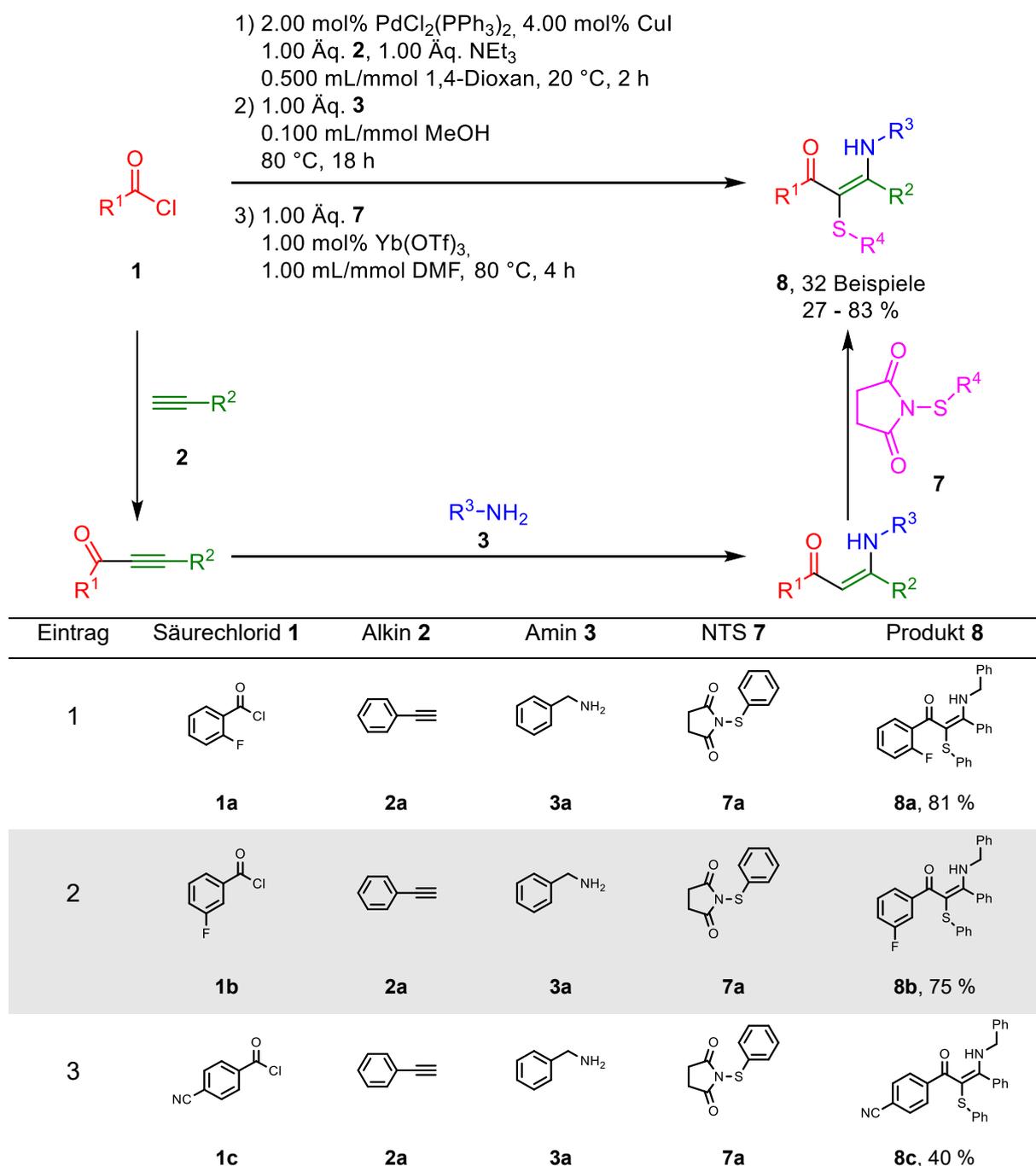
Abbildung 13: ^{19}F -NMR-Studie des Verhältnisses vom Produkt **8b** (rot) zum Edukt **4b** (blau) über 24 h bei 80 °C (links) und 130 °C (rechts).

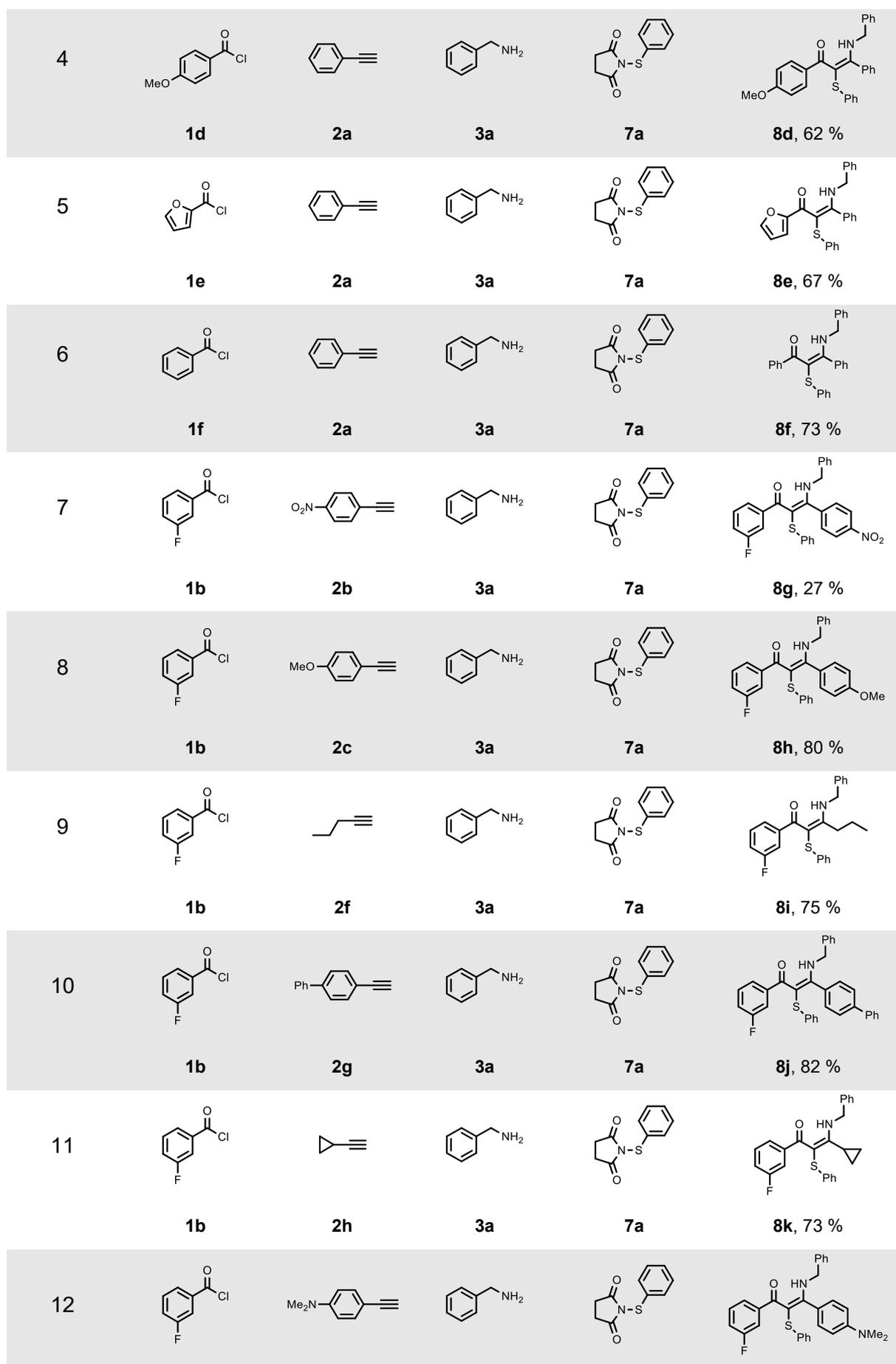
Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Reaktionstemperatur in der MCR auf 80 °C gesenkt und die somit optimierten Bedingungen zur Darstellung von sulfenylierten Enaminonen verwendet.

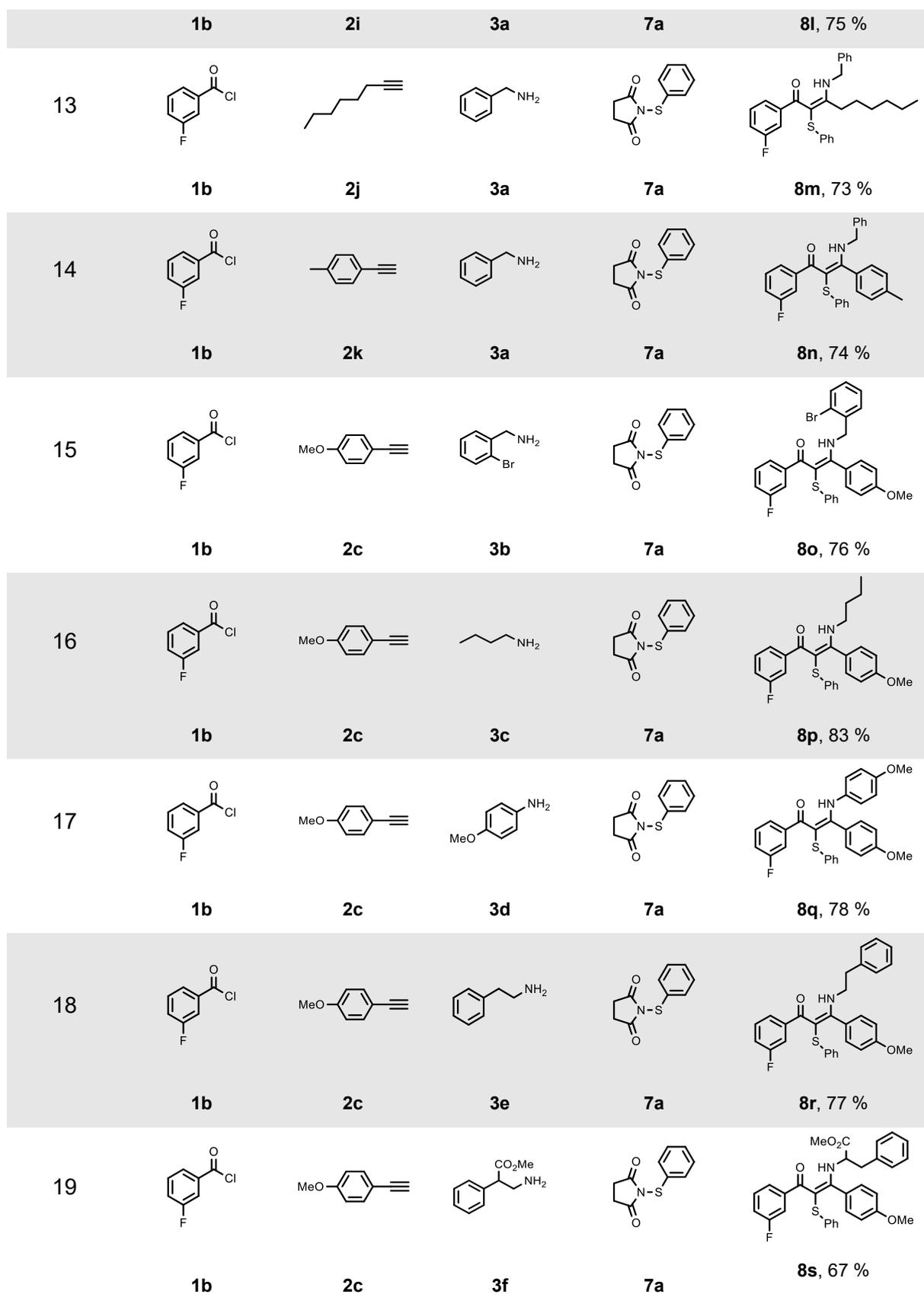
3.3.4 Multikomponentenreaktion zur Darstellung von sulfenylierten Enaminonen

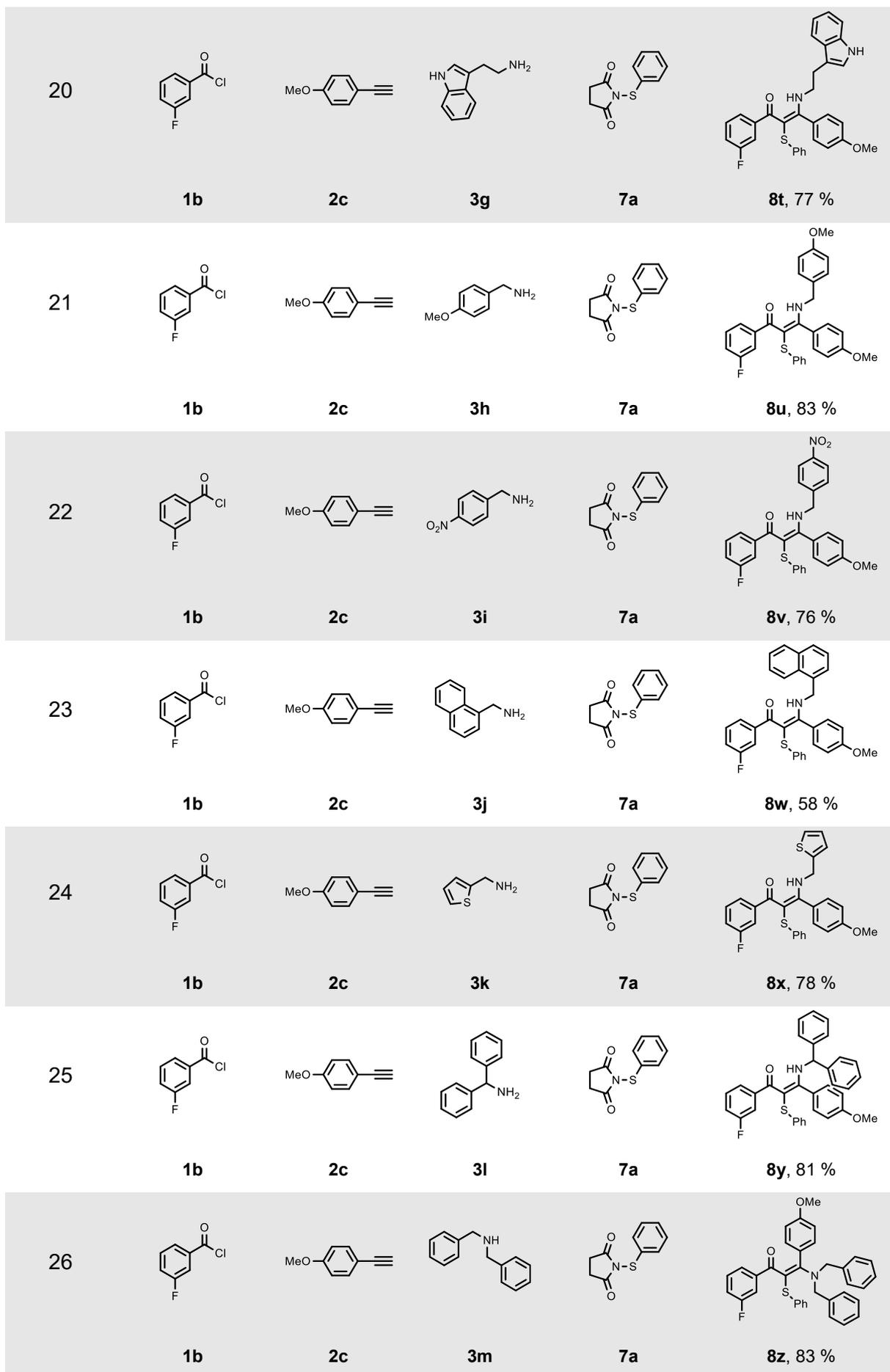
Die Multikomponentenreaktion besteht aus 3 Reaktionsschritten. Diese wird durch die *Sonogashira*-Kupplung eingeleitet, gefolgt von der *Michael*-Addition einesamins an das gebildete Alkinon. Finalisiert wird die Reaktion durch die Sulfenylierung mittels NTS **7**. Anhand der Multikomponentenreaktion konnten 32 Beispiele der sulfenylierten Enaminone **8** in Ausbeuten von 27 bis 83 % erzeugt werden.

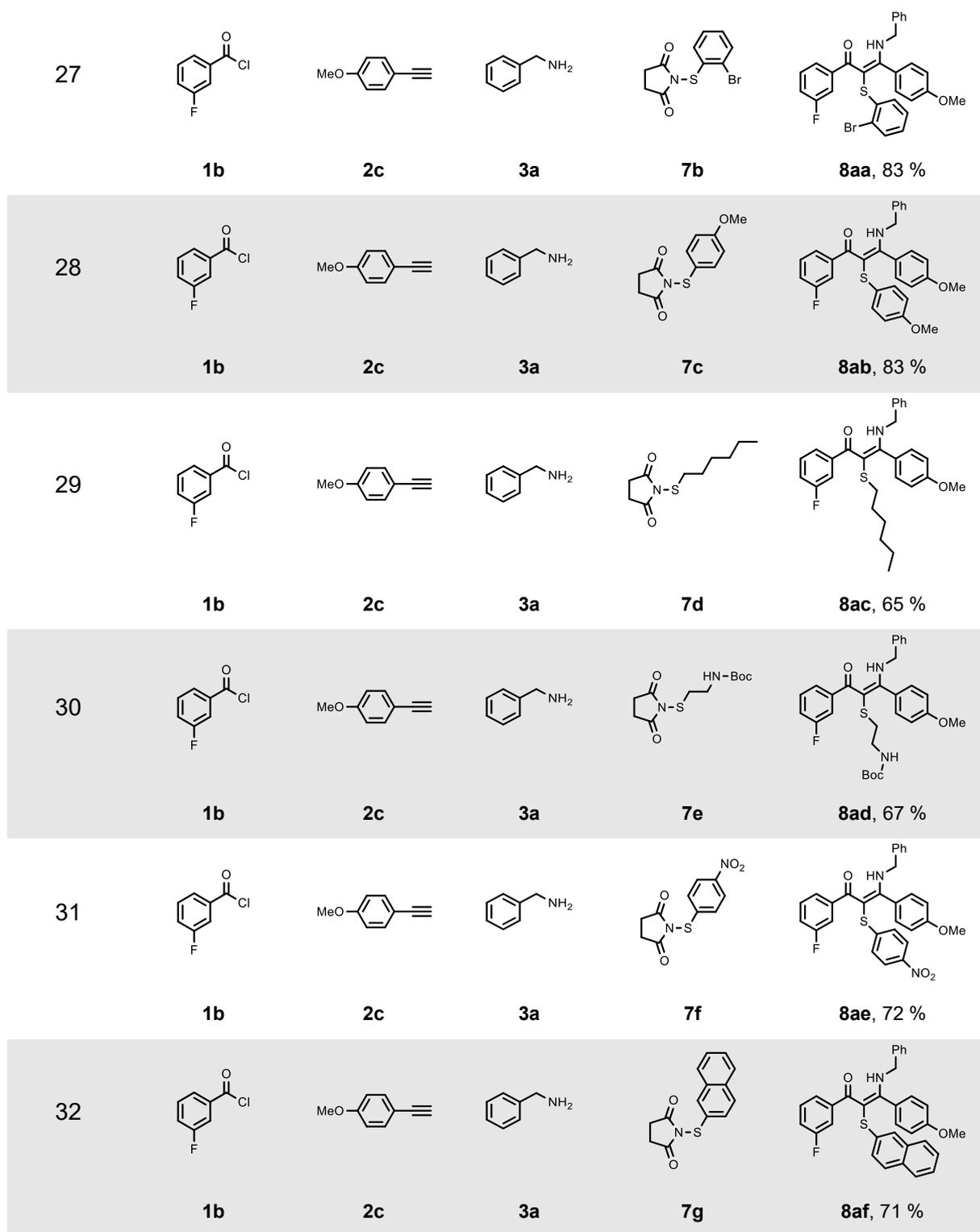
Tabelle 8: Übersicht der dargestellten sulfenylierten Enaminone **8**.











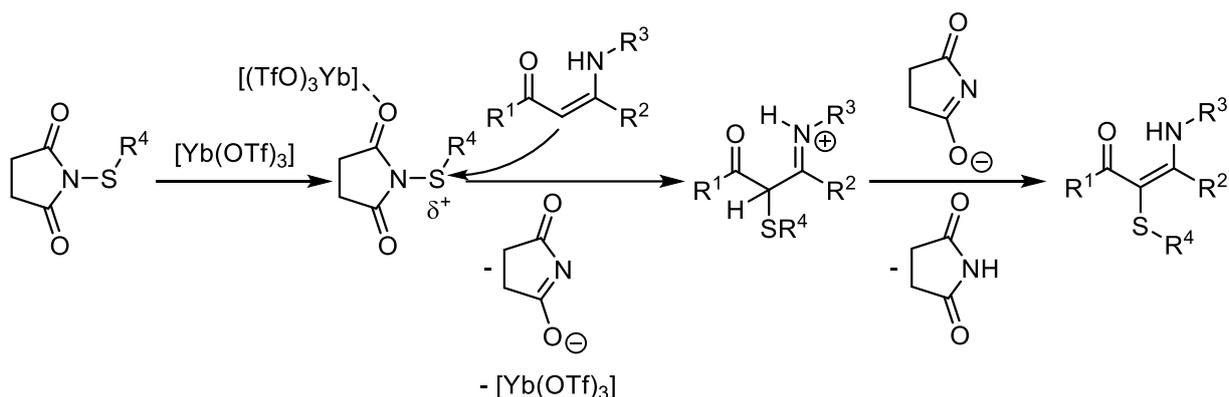
Die Reaktionsbedingungen aus der Optimierungsstudie konnten soweit vollständig übernommen werden, allerdings wurde die Reaktionszeit auf 4 h festgelegt. Obwohl die Bildung von **8a** bereits in den ersten 15 min der Reaktion vollständig stattfindet, wurde die Reaktionszeit verlängert, um bei weniger reaktiven Derivaten dennoch einen vollständigen Umsatz zu erhalten. In dem Zeitraum zersetzt sich das Enaminon **8a** nur um 2 %, was eine zu vernachlässigende Menge darstellt. Die Reaktion liefert einen schnellen und ökologisch

wertvollen Zugang zu sulfenylierten Enaminonen. Sämtliche Edukte werden im stöchiometrischen Maßstab eingesetzt und durch die fehlende Isolierung der Intermediate können große Mengen an Lösungsmittel eingespart werden. Zudem liegt die Katalysatorbeladung, vor allem beim Ytterbium(III)triflat, sehr niedrig.

Die dargestellten sulfenylierten Enaminone **8** sind hochgradig und sehr variabel substituiert. Die Reaktion verläuft über drei Schritte mit mittelmäßigen bis exzellenten Gesamtausbeuten. Die Ausbeute pro Reaktionsschritt liegt dabei zwischen 65 und 94 %. Die Ergebnisse aus Tabelle 8 zeigen deutliche Trends bei der Ausbeute der Verbindungen **8**. Die Möglichkeiten der Substitution an den gewählten Säurechloriden **1**, Alkinen **2** und Aminen **3** gleicht den Erkenntnissen aus Kapitel 3.2.3. Die Wahl des Säurechlorides **1** hat einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Reaktionsausbeute. Elektronenziehende Gruppen am Aromaten (Tabelle 8, Eintrag 3) reduzieren die Ausbeute deutlich, wobei auch elektronenschiebende Gruppen und Heteroaromaten in geringerem Maße hinderlich erscheinen (Tabelle 8, Eintrag 4, 5). Als Alkinderivate können sowohl aliphatische als auch aromatische terminale Alkine eingesetzt werden. Der negative Effekt der elektronenziehenden Gruppen ist am Beispiel der Alkinsubstitution noch einmal deutlicher zu erkennen (Tabelle 8, Eintrag 7). Hier wird mit dem Alkin **2b** die niedrigste Ausbeute der Reaktion mit 27 % erreicht. Die Auswirkung der reduzierten Elektronendichte ist an dieser Position besonders gravierend, da das α -Kohlenstoffatom über Konjugation direkt mit der elektronenziehenden Gruppe in Verbindung steht. Eine aliphatische Gruppe am Alkin (Tabelle 8, Eintrag 9, 11, 13) führt zu ähnlichen Ausbeuten wie eine Phenylgruppe (Tabelle 8, Eintrag 2) oder eine elektronenschiebende Gruppe (Tabelle 8, Eintrag 8, 12). Die Aminposition kann nur von elektronenreicheren Aminen besetzt werden, resultiert dafür aber in durchweg guten Ausbeuten. Aniline sind aufgrund ihrer geringen Nucleophilie nur bedingt einsetzbar. Der Einsatz von *p*-Anisidin **3d** (Tabelle 8, Eintrag 17) führt allerdings zu einer ebenso guten Ausbeute wie der Einsatz von Benzylamin-Derivaten. Ein Einfluss der Substitution am Aromaten der Benzylamin-Derivate ist hierbei nicht zu erkennen (Tabelle 8, Eintrag 2, 21, 22). Eine Verlängerung der Kohlenstoffkette um eine CH₂-Gruppe ist ebenfalls möglich (Tabelle 8, Eintrag 18) und führt zu keiner deutlichen Änderung der Reaktionsausbeute. Der Einsatz von Aminosäurederivaten wie Phenylalaninmethylester **3f** (Tabelle 8, Eintrag 19) oder Heteroaromaten wie 2-Thiophenmethylamin **3k** (Tabelle 8, Eintrag 24) ist ebenfalls möglich und resultiert in guten Ausbeuten. Eine Änderung des aromatischen Systems resultiert allerdings bei Verbindung **8w** (Tabelle 8, Eintrag 23) in einer deutlichen Einbuße der Ausbeute. Sekundäre Amine konnten ebenfalls mit großem Erfolg eingesetzt werden (Tabelle 8, Eintrag 26), wobei hier die Analyse der NMR-Spektren aufgrund stark verbreiteter Banden erschwert wird. Die NTS-Derivate **7** liefern ebenfalls sehr gute Ausbeuten, unabhängig von der Substitution. Der Einsatz von Verbindung **7f** (Tabelle 8, Eintrag 31) führt trotz Nitrogruppe zu keinem wesentlichen

Ausbeutenverlust im Vergleich zu **7a** (Tabelle 8, Eintrag 8). Elektronenreichere Succinimide konnten die Ausbeute sogar, entgegen der Erwartungen, leicht verbessern (Tabelle 8, Eintrag 28). Die erhöhte Elektronendichte an **7c** sollte eigentlich zu einer verringerten Elektrophilie führen und somit die Reaktion mit dem Enaminon erschweren. Anscheinend hat aber die Elektronendichte an dieser Position keinen erkennbaren Einfluss auf die Reaktionsausbeute. Der Einsatz von aliphatischen Thiosuccinimiden liefert ebenfalls gute Ausbeuten (Tabelle 8, Eintrag 29, 30) und kann dafür genutzt werden, eine geschützte Aminfunktion in die Verbindung einzubringen (Tabelle 8, Eintrag 30).

Ein plausibler Reaktionsmechanismus, inspiriert von der Forschung von *Fu et al.*^[172] ist in Schema 44 dargestellt. Dabei beginnt die Reaktion mit der Aktivierung des NTS durch den Metallkatalysator, in diesem Fall Ytterbium(III)triflat. Die Stickstoff-Schwefel-Bindung wird dadurch stärker polarisiert und vom Enaminon nucleophil angegriffen. Dabei bildet sich ein Iminium-Kation, welches durch die Wasserstoff-Brückenbindung konformationell stabil bleibt. Durch Deprotonierung in α -Position wird abschließend das Produkt erzeugt.



Schema 44: Mechanistischer Vorschlag der metallkatalysierten Sulfenylierung von Enaminonen, basierend auf den Ergebnissen von *Fu et al.*^[172]

3.3.5 Strukturanalyse der sulfenylierten Enaminone

Die Konformation der Doppelbindung konnte durch Einkristallstrukturanalyse von **8b** bewiesen werden. Am Beispiel des sulfenylierten Enaminons **8v** sollen die charakteristischen Signale der Verbindungsklasse im ^1H - und ^{13}C -NMR aufgezeigt und erklärt werden.

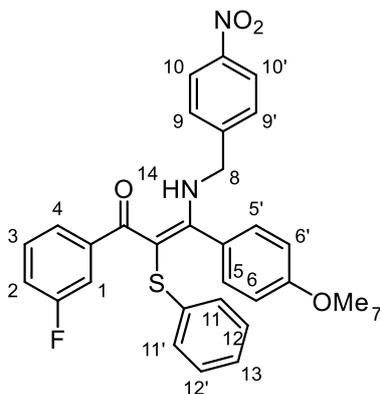


Abbildung 14: ^1H -NMR-Lokantensatz des sulfenylierten Enaminons **8v**.

Die Signale der Wasserstoffkerne H^7 , H^8 und H^{14} konnten anhand ihrer Verschiebung und ihrer Integrale leicht zugeordnet werden, da diese die einzigen nicht-aromatischen Signale darstellen. Dabei liegt der Wasserstoffkern H^{14} stark tieffeldverschoben bei δ 12.87, gefolgt von dem Wasserstoffkern H^8 bei δ 4.45 und dem Wasserstoffkern H^7 bei δ 3.77. Anhand der Kreuzpeaks im COSY-Spektrum mit dem Proton H^8 kann das Proton H^9 bei δ 7.37 identifiziert werden. Das Proton H^9 zeigt zudem einen Kreuzpeak mit dem Wasserstoffkern H^{10} bei δ 8.19.

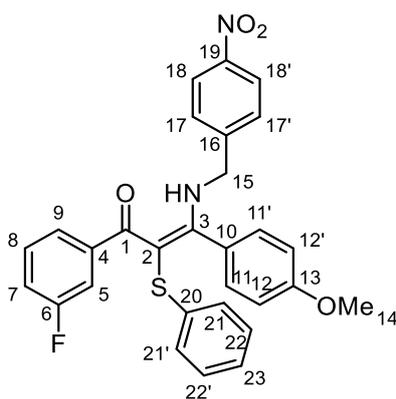


Abbildung 15: ^{13}C -NMR-Lokantensatz des sulfenylierten Enaminons **8v**.

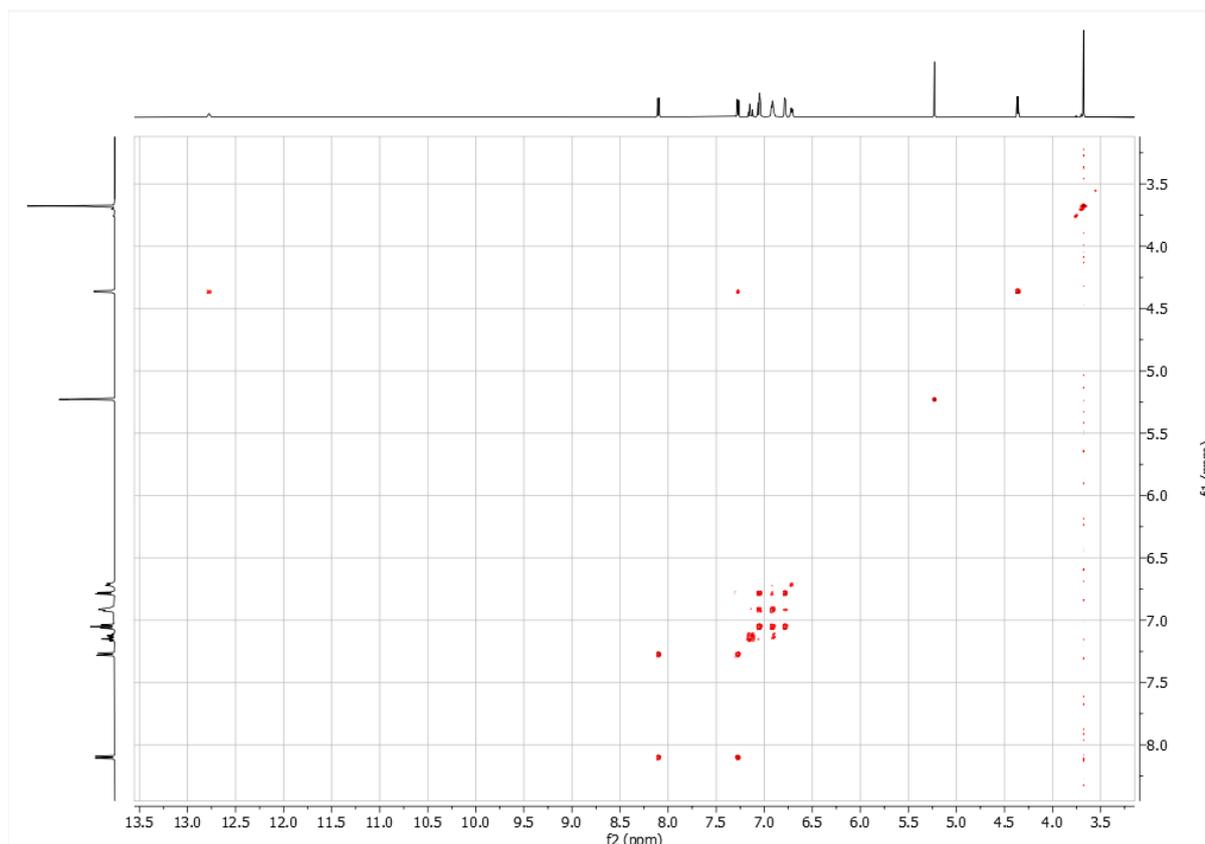


Abbildung 16: Ausschnitt des COSY-Spektrums der Verbindung **8v**.

Die bereits zugeordneten Wasserstoffkerne wurden genutzt, um die korrespondierenden Kohlenstoffkerne mittels Analyse des HSQC-Spektrums zu identifizieren. Dabei ergaben sich folgende Werte: $C^{14} = \delta 55.65$, $C^{15} = \delta 49.28$, $C^{17} = \delta 128.18$ und $C^{18} = \delta 124.32$. Zudem können die Kohlenstoffkerne C^1 und C^2 anhand ihrer charakteristischen Verschiebung bei $\delta 197.18$ und 95.48 identifiziert werden. Anhand der Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum können die Kohlenstoffkerne C^{16} (Kreuzpeak mit den Wasserstoffkernen H^8 und H^{10}) und C^{19} (Kreuzpeak mit den Wasserstoffkernen H^9 und H^{10}) den Signalen bei $\delta 145.60$ und 147.85 zugeordnet werden. Durch den Kreuzpeak mit dem Proton H^8 kann zudem der Kohlenstoffkern C^3 bei $\delta 174.93$ identifiziert werden.

Die Signale der Kohlenstoffkerne des fluorierten Aromaten können, wie bereits in Kapitel 3.2.4 erläutert, anhand ihrer Aufspaltung leicht identifiziert werden. Dabei finden sich, in dieser Reihenfolge, die Signale der Kohlenstoffkerne C^4 , C^6 , C^8 und C^9 bei $\delta 144.68$, 162.15 , 129.27 und 123.33 . Die Kohlenstoffkerne C^5 und C^7 können den Signalen bei $\delta 114.54$ und 116.22 zugeordnet werden, allerdings ist eine Identifikation, welches Signal zu welchem Kern gehört, im Fall von C^5 und C^7 nicht direkt möglich. Die Ergebnisse aus Kapitel 3.2.4 suggerieren, dass der Kohlenstoffkern C^7 zum Signal bei $\delta 116.22$ gehören sollte. Um eine Unterscheidung der beiden Kerne zu gewährleisten, wurden zuerst die Wasserstoffkerne H^3 und H^4 bestimmt. Diese befinden sich bei einer chemischen Verschiebung von $\delta 7.24$ und bilden zusammen ein

Multiplett. Das dreiprotonige Signal im $^1\text{H-NMR}$ bei $\delta 7.14$ zeigt einen Kreuzpeak im COSY-Spektrum mit dem Wasserstoffkern H^3 , weswegen dieses dem Wasserstoffkern H^2 zuzuordnen ist. Das Signal korrespondiert mit $\delta 116.22$ im HSQC-Spektrum, was die Vermutung bestätigt, dass das Signal dort von dem Kohlenstoffkern C^7 erzeugt wird. Das Proton H^1 erzeugt ein Signal bei $\delta 7.01$, welches zu einem vierprotonigen Multiplett überlagert. Zur Identifizierung der Signale des Methoxy-substituierten Aromaten kann das Kohlenstoffsignal der Methoxygruppe zu Rate gezogen werden, da dieses im HMBC-Spektrum nur mit einem Signal koppelt; das stark tieffeldverschobene Signal von dem Kohlenstoffkern C^{13} bei 160.80 .

Dieses zeigt Kreuzpeaks mit dem Dublett bei $\delta 6.81$ und dem Multiplett bei $\delta 7.01$. Diese können den Protonen H^5 und H^6 zugeordnet werden. Deren Zuordnung kann über die zu erwartende chemische Verschiebung erfolgen. Da für den Wasserstoffkern H^6 aufgrund der Nähe zur Methoxygruppe eine deutliche Hochfeldverschiebung im Vergleich zu dem Wasserstoffkern H^5 angenommen wird, wird das Signal bei $\delta 6.81$ von dem Proton H^6 und das bei $\delta 7.01$ von dem Proton H^5 erzeugt. Der Kohlenstoffkern C^{12} kann anhand des HSQC-Spektrums bei $\delta 113.98$ gefunden werden. Der Kohlenstoffkern C^{11} erweist sich als etwas komplexer, da das Signal bei $\delta 7.01$ zu drei verschiedenen Kohlenstoffkernen Kreuzpeaks zeigt. Dabei hat allerdings nur das Signal bei $\delta 128.96$ die erwartete Intensität eines zweikernigen Signals.

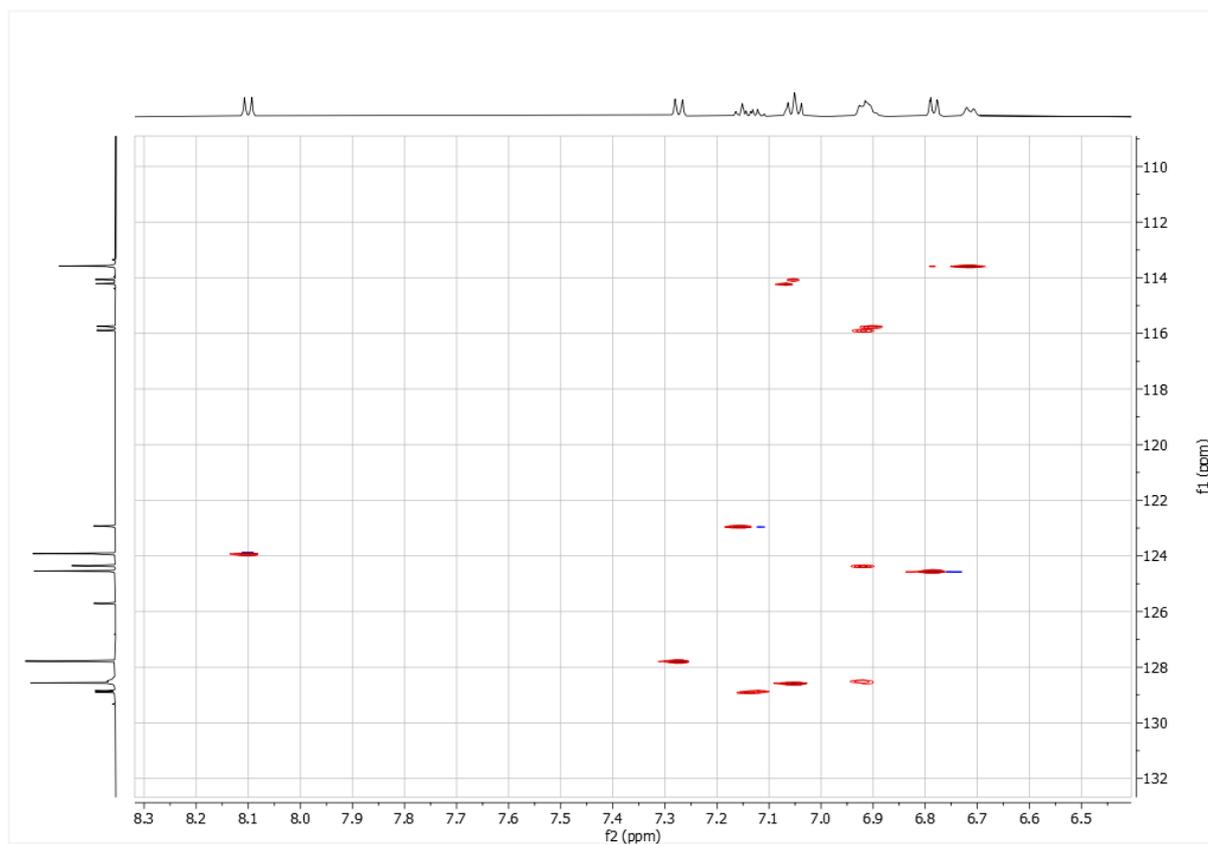


Abbildung 17: Ausschnitt des HSQC-Spektrums der Verbindung **8v**.

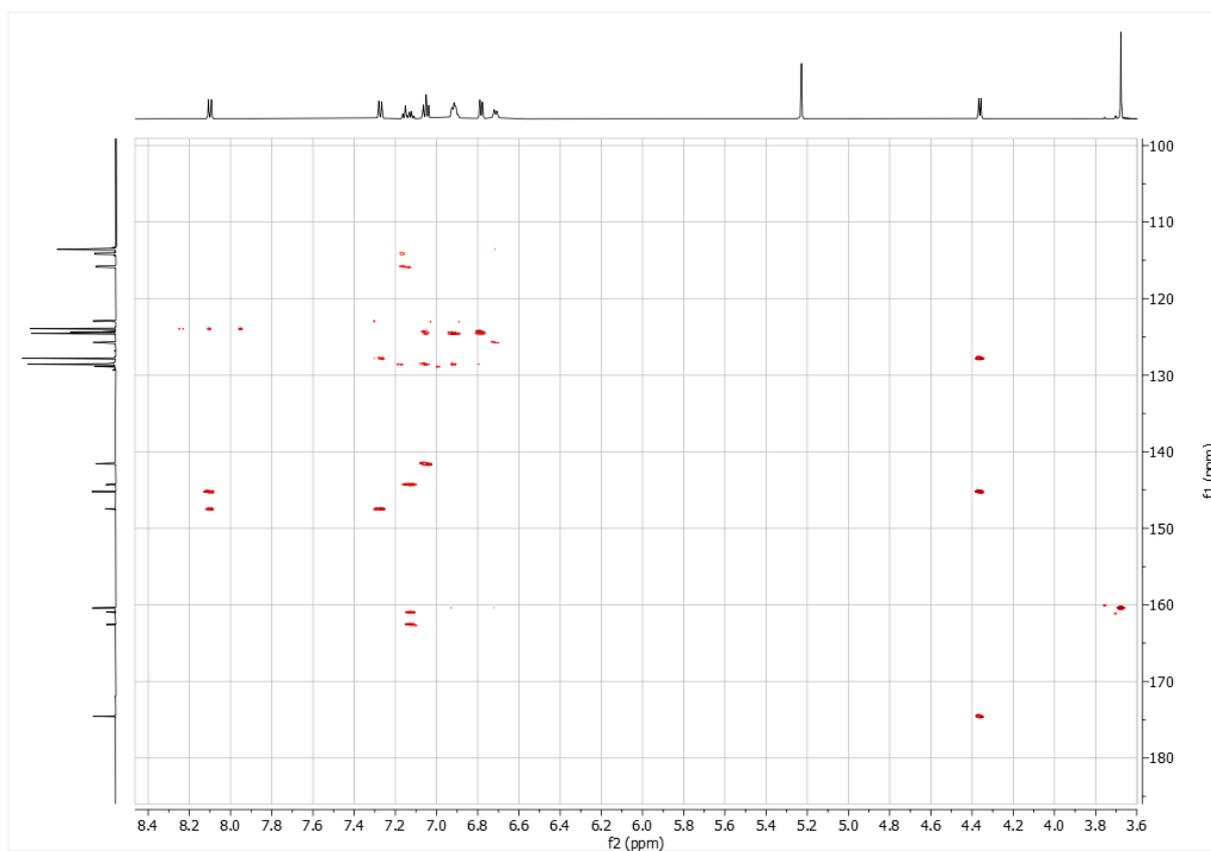


Abbildung 18: Ausschnitt des HMBC-Spektrums der Verbindung **8v**.

Die quartären Kerne C^{10} und C^{20} wurden bis jetzt nicht zugeordnet und liegen bei einer chemischen Verschiebung von δ 126.11 und 141.97. Ersterer zeigt im HMBC-Spektrum eine Kopplung zu dem Wasserstoffkern H^6 , weswegen dieses Signal dem Kohlenstoffkern C^{10} zuzuordnen ist. Die verbliebenen Signale von den Wasserstoffkernen H^{11-13} und den Kohlenstoffkernen C^{21-23} sind bei folgenden Verschiebungen zu finden: δ 6.88 (2 Kerne), 7.01 (1 Kern) und 7.14 (2 Kerne), sowie δ 124.75 (1 Kern), 124.94 (2 Kerne) und 128.90 (2 Kerne). Die beiden einkernigen Signale können H^{13} und C^{23} zugeordnet werden. Anhand des Kreuzpeaks des Wasserstoffsignals im HMBC-Spektrum mit C^{20} kann zudem der Signalsatz H^{11}/C^{21} bei δ 7.14/128.90 identifiziert werden. Somit ist der Signalsatz von H^{12}/C^{22} bei δ 6.88/124.94 zu finden.

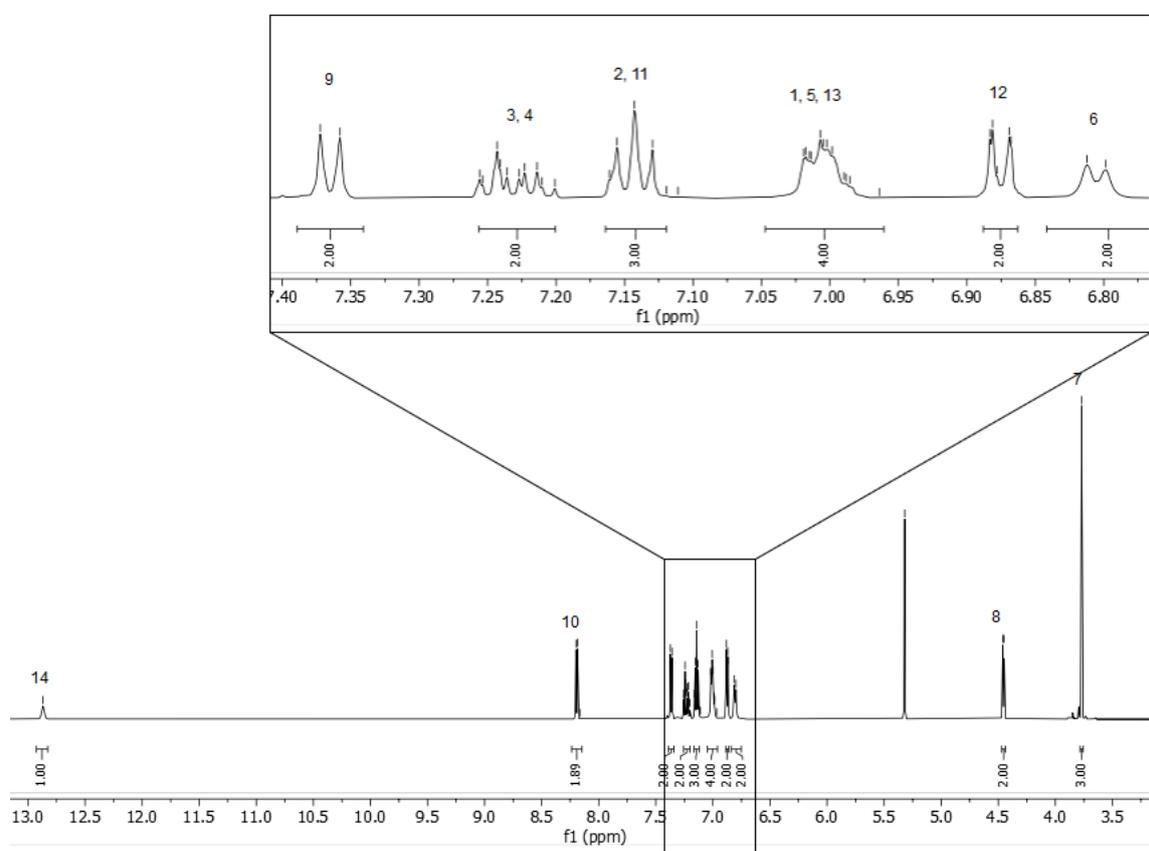


Abbildung 19: 1H -NMR-Spektrum der Verbindung **8v** (Dichlormethan- d_2 , 600 MHz, 298 K).

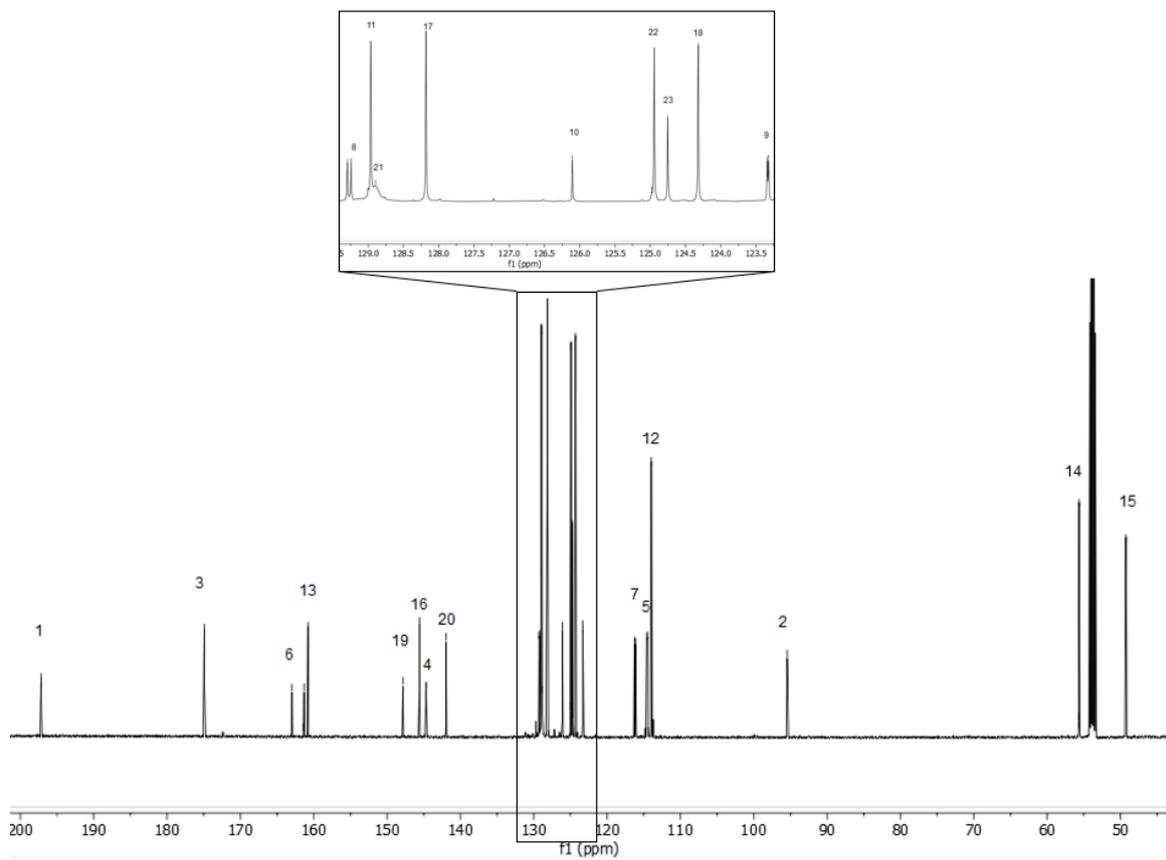


Abbildung 20: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **8v** (Dichlormethan- d_2 , 151 MHz, 298 K).

3.3.6 Photophysikalische Eigenschaften der sulfenylierten Enaminone

Die Analyse der photophysikalischen Eigenschaften der sulfenylierten Enaminone **8** wurde anhand der standardisierten Bedingungen durchgeführt. Die Bestimmung der Absorptionseigenschaften in Lösung umfasst die Ermittlung der Absorptionsmaxima und der dazugehörigen Extinktionskoeffizienten. Dazu wurde eine aus fünf Messpunkten bestehende Konzentrationsreihe in Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgenommen. Anhand der Steigung der Regressionsgeraden durch die Extinktionen an den jeweiligen Absorptionsmaxima bei unterschiedlichen Konzentrationen konnte der Absorptionskoeffizient mittels des *Lambert-Beerschen* Gesetzes ermittelt werden.

Die Farbe der Lösung der sulfenylierten Enaminone **8** in Dichlormethan erstreckt sich von farblos bis schwach gelb. Im Absorptionsspektrum kann meist nur ein, manchmal auch zwei, Absorptionsmaxima $\lambda_{max(Abs.)}$ ausgemacht werden. Das längswellige Absorptionsmaximum liegt üblicherweise in einem Bereich von 320-350 nm, eine Ausnahme bildet dabei die Verbindung **8z** bei 398 nm. Falls vorhanden liegt das zweite Absorptionsmaximum in einem Bereich von 250-270 nm. Die meisten Verbindungen zeigen nahezu identisches Absorptionsverhalten mit einer Schwankung des längswelligen Absorptionsmaximums von 328 +/- 4 nm. Abgesehen von der stark abweichenden Verbindung **8z** fallen auch zwei weitere Verbindungen aus diesem Bereich: **8e** und **8ae**, welche beide ihr Absorptionsmaximum im längerwelligen Bereich zwischen 340 und 350 nm haben. Die Verschiebung von **8z** ist nicht überraschend, da es sich hierbei um das einzige sulfenylierte Enaminon **8** mit tertiärem Amin handelt. Nicht nur das Substituentenmuster ist dadurch verändert, sondern auch die Konfiguration der Doppelbindung, was ein unterschiedliches Absorptions- und Emissionsverhalten wahrscheinlich macht.

Der Absorptionskoeffizient ϵ , der anhand des *Lambert-Beerschen* Gesetzes bestimmt wurde, liegt für die meisten Verbindungen beim längstwelligen Absorptionsmaximum zwischen 10000 und 20000 L·mol⁻¹·cm⁻¹. Die Verbindung **8z** hat mit einem Absorptionskoeffizienten von 7400 L·mol⁻¹·cm⁻¹ einen deutlich geringeren Wert als die restlichen Verbindungen. Die Verbindung mit dem höchsten Wert für ϵ ist **8h** mit 21200 L·mol⁻¹·cm⁻¹. Ausgewählte Absorptionsspektren der sulfenylierten Enaminone **8** sind in Abbildung 21 dargestellt.

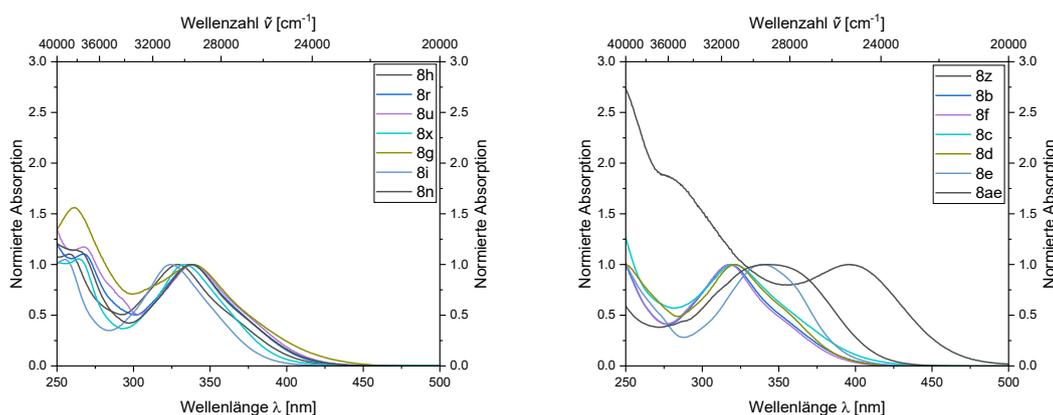


Abbildung 21: Absorptionsspektren ausgewählter Verbindungen **8** (in DCM aufgenommen, $T = 298 \text{ K}$, $c(\text{Abs.}) = 10^{-5} \text{ M}$)

Typischerweise fluoreszieren alle dargestellten festen sulfenylierten Enaminone **8** im Festkörper. Die Verbindungen **8v** und **8q** bilden dabei die Ausnahme. Beide Derivate weisen eine verminderte Elektronendichte am Amin auf, was möglicherweise der Grund für die fehlende Fluoreszenz im Festkörper sein könnte. Fluoreszenz in Lösung im Bereich des sichtbaren Lichts oder AIE-Eigenschaften konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Emissionsmaxima aller festkörperfluoreszenten Enaminone **8** wurden bestimmt. Zudem wurden von ausgewählten Beispielen die Lebensdauern oder Quantenausbeuten gemessen. Die Festkörperfluoreszenz deckt einen Bereich von 473 bis 584 nm ab und liegt dementsprechend im Bereich von dunkelblau bis orange. Die Substitution an allen Resten zeigt einen Effekt auf das Emissionsmaximum der Verbindungen **8**, allerdings ist eine Variation der Alkylkomponente R^2 und desamins R^3 am einflussreichsten. Die Variation an der Säurechloridkomponente R^1 führt zu einem Emissionsmaximum zwischen 493 und 534 nm, allerdings kann kein Zusammenhang zwischen Emissionsfarbe und Elektronendichte am Aromaten festgestellt werden. Die Lebenszeit scheint allerdings durch elektronenarme Aromaten wie **1c** und **1e** deutlich verkürzt zu werden. Während die anderen Verbindungen Lebenszeiten um ca. 4 ns besitzen, wird die Lebenszeit auf unter 2 ns bei elektronenarmen Aromaten gesenkt. Die Quantenausbeute der beiden vermessenen Derivate **8b** und **8d** liegt im selben Bereich.

Je nach gewähltem Rest R^2 verschiebt sich das Emissionsmaximum von 477 bis 571 nm. Die Wahl von aliphatischen Alkylgruppen führt zu einer starken hypsochromen Verschiebung. Die aliphatischen Derivate **8i**, **8k** und **8m** emittieren alle in einem ähnlichen Bereich und haben mit Werten von 0.75 bis 0.84 sehr hohe Quantenausbeuten. Die Lebenszeit von **8i** unterscheidet sich nicht wesentlich von der von **8b**. Im Fall der an R^2 *para*-substituierten sulfenylierten Enaminone **8** scheint es eine Abhängigkeit der Emissionsmaxima zur Elektronendichte am Alkin zu geben. Elektronenreichere Verbindungen sind meist hypsochrom verschoben, während die nitrosubstituierte Verbindung **8g** deutlich bathochromer verschoben vorliegt.

Zur Aufstellung linearer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurden die Emissionsmaxima der an R^2 *para*-substituierten sulfenylierten Enaminone **8** gegen verschiedene *Hammett*-Parameter aufgetragen (Abbildung 22). Die *Hammett*-Korrelation wurde 1937 von *Louis P. Hammett* entwickelt, um den Einfluss von funktionellen Gruppen auf das Reaktionsgleichgewicht von substituierten Benzolderivaten zu veranschaulichen.^[173] Die dabei empirisch ermittelten *Hammett*-Parameter wurden weiterentwickelt, um genauere Vorhersagen über die Reaktivität zu treffen. Dabei wurden die von *Hammett* untersuchten elektronischen Effekte beispielsweise von *Taft* um induktive (σ_I) und Resonanzeffekte (σ_R) ergänzt.^[174] Substituenten mit einem Resonanzeffekt, der zu stark elektronenziehenden oder -schiebenden Eigenschaften führt, werden durch die *Hammett*-Parameter σ nicht adäquat repräsentiert. Das umfasst elektronenarme Substituenten in Konjugation mit elektronenreichen Reaktionszentren und *vice versa*.^[175] Für elektronenarme Substituenten wurde daher der σ_p^- Wert^[176] und für elektronenreiche Substituenten der σ_p^+ -Wert eingeführt.^[177]

Zur Bestimmung des linearen Korrelationsplots wurde der Dimethylaminosubstituent als Ausreißer behandelt. Diese Entscheidung wird nochmal durch Betrachtung des HOMO und LUMO-Orbitals in Kapitel 3.3.7 verifiziert, da diese sich signifikant von den anderen berechneten Verbindungen unterscheiden. Dabei kann für die *Hammett*-Parameter σ_R und σ_p^+ eine Korrelation mit den Emissionsmaxima der Verbindungen **8** beobachtet werden.

Die linearen Korrelationsplots für σ_p^+ und σ_R ergeben folgende Gleichungen:

$$\lambda_{\max(\text{Em.})} = -1398.1 \cdot \sigma_p^+ + 18507 \text{ cm}^{-1} \text{ und } \lambda_{\max(\text{Em.})} = -3665.8 \cdot \sigma_R + 18289 \text{ cm}^{-1}.$$

Das Bestimmtheitsmaß R^2 ist mit 0.78 und 0.76 für die beiden Parameter sehr ähnlich. Wenn die *Hammett*-Parameter σ_p^- und σ_p verwendet werden, sinkt der R^2 -Wert auf 0.66 und 0.72 ab. Daraus lässt sich schließen, dass sowohl Resonanzeffekte als auch die Stabilisierung positiver Ladungen einen großen Einfluss auf die Farbgebung der sulfenylierten Enaminone haben.

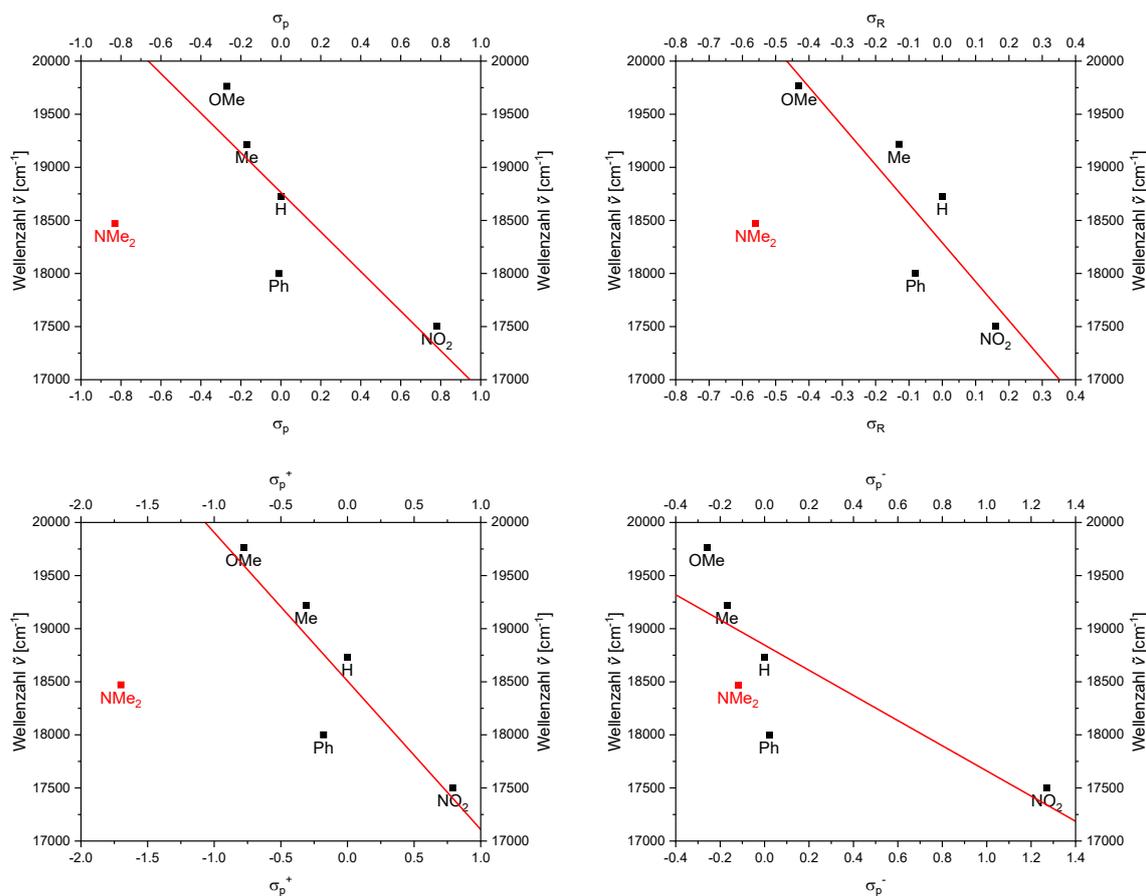


Abbildung 22: Linearer Korrelationsplot der Emissionsmaxima der Festkörperemission [cm^{-1}] der alkinsubstituierten sulfenylierten Enaminone **8**, gegen verschiedene Hammett-Parameter unter Ausschluss der Dimethylaminogruppe (rot).^[174]

Die Methoxysubstitution der Verbindung **8b** verschiebt die Emission in den hypsochromen Bereich, wirkt sich aber stark verringernd auf Lebenszeit und Quantenausbeute aus. Die Lebenszeit des Derivats **8h** ist mit 2.3 ns nur halb so lang wie die von **8b**. Zudem sinkt auch die Quantenausbeute um mehr als die Hälfte auf 0.23. Auch im Falle des phenylsubstituierten Derivats **8j** sinkt die Quantenausbeute deutlich, die Lebenszeit wurde nicht bestimmt.

Im Falle der Aminsubstitution R^3 kann kein klarer Trend zwischen Elektronendichte und der Verschiebung des Emissionsmaximums erkannt werden. Je nach Substitution liegt das Emissionsmaximum zwischen 473 und 584 nm. Wenn die Benzylgruppe durch eine Thiophen-2-ylmethyl-Gruppe ersetzt wird, bleibt das Emissionsspektrum identisch, die Quantenausbeute sinkt allerdings auf 0.16. Eine Erhöhung des Elektronenreichtums durch Verwendung von *para*-Methoxybenzylamin **3h** sorgt für eine bathochrome Verschiebung der Emission (**8u**), eine Verringerung der Elektronendichte an dieser Position resultiert allerdings in einem Ausbleiben der sichtbaren Fluoreszenz. Eine Verlängerung des Benzylrests um eine weitere CH_2 -Gruppe führt zu einem hypsochromeren Emissionsmaximum (**8r**), allerdings führt der Einsatz von Tryptamin zu einer bathochromen Verschiebung.

Lebenszeiten von am Amin substituierten Enaminonen **8** wurden nicht bestimmt. Der Einsatz von sekundären Aminen führte, wie bereits erwähnt, zu einem deutlich anderen Absorptions- und Emissionsverhalten. Das Derivat **8z** liegt weit bathochrom verschoben vor, allerdings ist die Fluoreszenz deutlich schwächer ($\phi_f = 0.03$). Weitere Beispiele wurden nicht untersucht. Im Falle der Thioether-Substitution R^4 wird ein Emissionsbereich von 506 bis 553 nm abgedeckt. Hier führt jede Substitution, egal ob mit elektronenziehendem oder -schiebendem Charakter zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums. Allerdings ist der Effekt für elektronenarme Aromaten deutlich stärker. Die Quantenausbeute scheint durch Substitution ebenfalls zu steigen (**8aa** und **8ab**), im Falle des *ortho*-bromsubstituierten Enaminons **8aa** sogar auf 0.84. Auch die Lebenszeiten der beiden Derivate sind länger als von **8h**. Alle besprochenen Daten sind in Abbildung 21, Abbildung 24 und Tabelle 9 dargestellt. Die supromolekularen Packungseffekte von **3b** wurden von *Leonard Karl* mittels *Hirshfeld*-Analyse untersucht (Abbildung 23), wobei edge to face π -stacking zwischen einem Proton von R^3 und dem Aromaten R^1 , sowie zwischen einem Proton von R^2 und dem Aromaten R^3 beobachtet werden konnte. Hierin könnte die Ursache der Festkörperfluoreszenz liegen, da die starre Kristallumgebung eine Strukturänderung ausschließt. In anderen Medien steigt die Anzahl der Freiheitsgrade der Verbindung, wodurch die Emission unterdrückt wird.

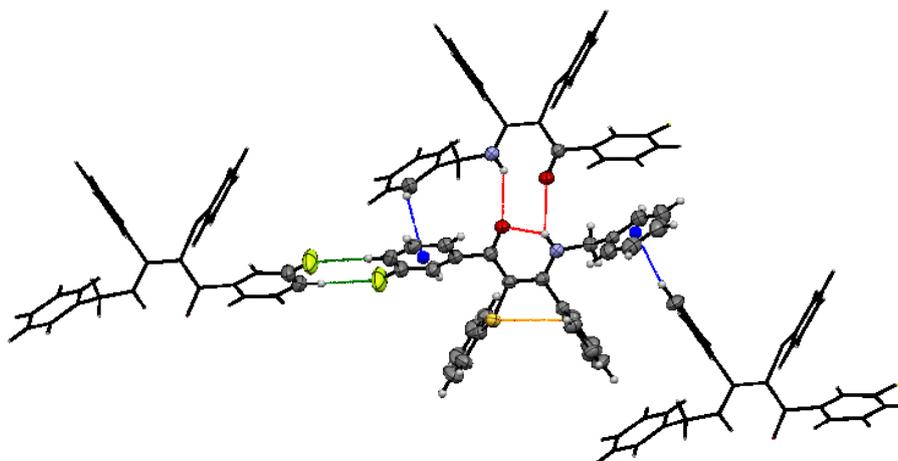


Abbildung 23: Kristallpackung von **3b** (CCDC 2390819) mit Visualisierung der engen Kontakte. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Abstände der inter(intra)molekularen Kontakte: $H \cdots F$ (grün) = 2.54(11) Å, $H \cdots S$ (gelb) = 2.67(14) Å, $H_{N(\text{intra})} \cdots O$ (rot) = 1.91(13) Å, $H_{N(\text{inter})} \cdots O$ (rot) = 2.43(17) Å, $C-H_{\text{aryl}} \cdots \pi$ (blau/blau*) = 2.80(15) / 2.73(11)* Å. Winkel der $C-H_{\text{aryl}}$ -Bindung mit der π -Ebene (90° = perpendicular, 0° = parallel): $C-H_{\text{aryl}} \cdots \pi$ (blau/blau*) = $74.48(5)^\circ$ / $79.71(9)^\circ$.*

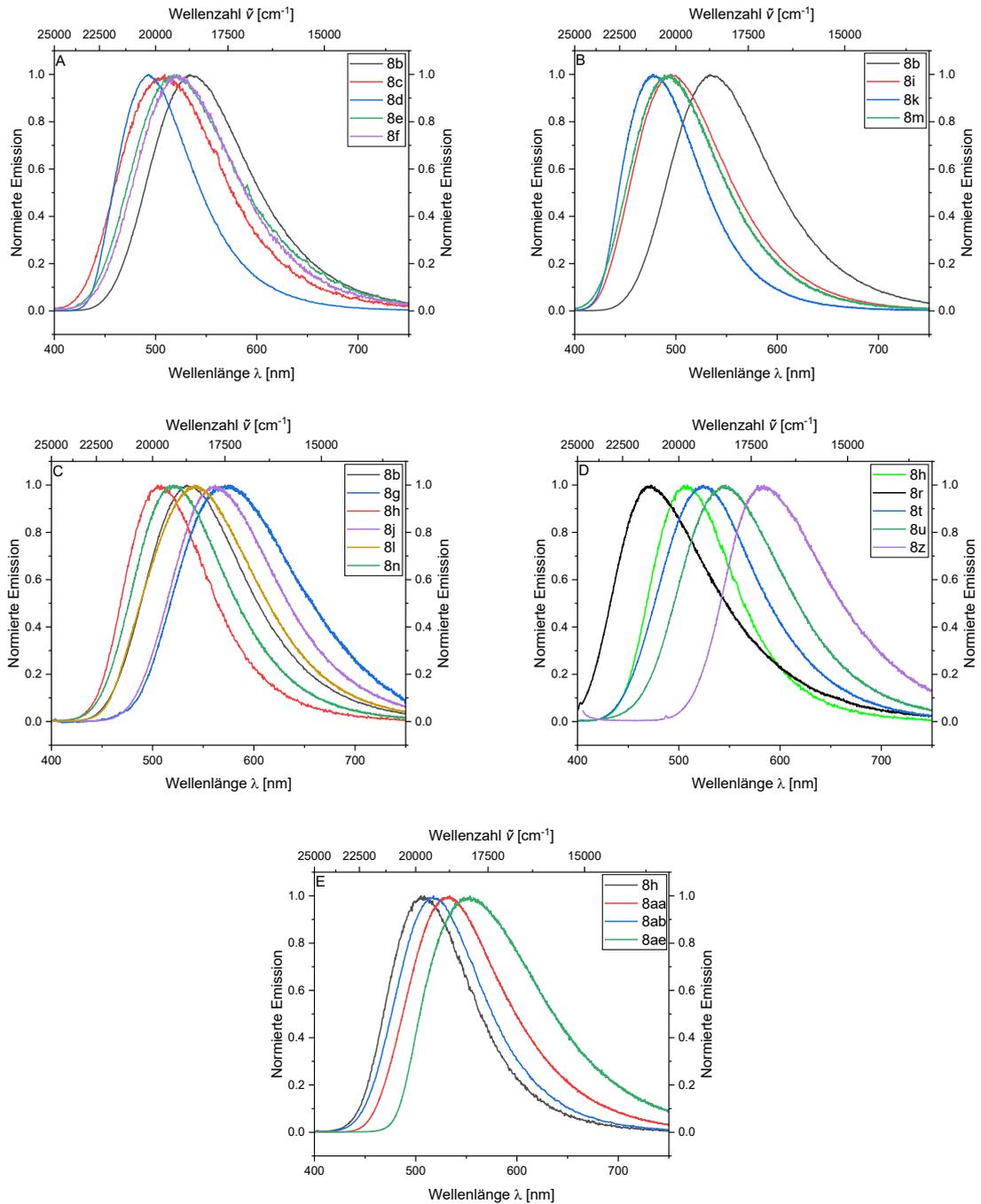


Abbildung 24: Emissionsspektren der vermessenen Festkörper **8** ($T = 298$ K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) mit Variation am Substituenten R¹ (A), R² (B, C), R³ (D) und R⁴ (E).

Tabelle 9: Photophysikalische Eigenschaften der sulfenylierten Enaminone **8**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}^a$ [nm] (ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$])	$\lambda_{max(Em.)}^b$ Festkörper [nm]	Quanten- ausbeute Φ_f	Lebenszeit τ [ns]	Festkörper
1	8b	327.5 (14800)	534.0	0.52	4.8	
2	8c	331.0 (13100)	509.0	-	1.6	
3	8d	331.5 (16300)	493.0	0.56	3.8	
4	8e	349.5 (18700)	521.0	-	1.2	
5	8f	328.5 (12800)	518.5	-	4.3	
6	8g	324.0 (14100)	571.4	-	-	
7	8h	329.0 (21200)	506.0	0.23	2.3	
8	8i	324.0 (16500)	494.5	0.84	3.9	
9	8j	328.5 (15700)	561.8	0.30	-	

Allgemeiner Teil

10	8k	328.5 (12300)	477.0	0.75	-	
11	8l	327.0 (15700)	541.4	-	-	
12	8m	323.0 (15100)	494.6	0.77	-	
13	8n	328.0 (14300)	520.4	-	-	
14	8r	327.5 (12000)	472.8	-	-	
15	8t	328.5 (13900)	524.2	-	-	
16	8u	328.5 (13000)	546.6	-	-	
17	8x	328.0 (14900)	507.4	0.16	-	
18	8z	397.5 (7400)	584.0	0.03	-	
19	8aa	327.5 (14300)	533.4	0.84	4.9	
20	8ab	327.5 (13700)	517.5	0.30	2.7	

Allgemeiner Teil

21	8ae	343.5 (17700)	553.4	-	-
----	------------	------------------	-------	---	---



^a Gemessen in DCM, $T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$. ^b $T = 298 \text{ K}$, $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{max(Abs.)}}$.

3.3.7 Quantenchemische Rechnungen

Es konnten zudem TD-DFT-Rechnungen mit Gaussian 16^[178] von 7 unterschiedlichen sulfenylierten Enaminonen **8** durchgeführt werden, um die UV/Vis-Spektren nachzubilden und besser zu verstehen. Deren Grundzustandsgeometrien wurden anhand einer DFT-Rechnung mit dem ω B97XD-Funktional^[179] und dem SVP-Basissatz^[180] optimiert. Das Modell des polarisierbaren Kontinuums (PCM) wurde mit CH₂Cl₂ als Lösungsmittel eingesetzt.^[181] Anhand der Frequenzanalyse konnte das Erreichen der Minimumstruktur verifiziert werden. Anschließend wurden die Übergänge mit der niedrigsten Energie durch TD-DFT-Berechnungen berechnet, wobei erneut das ω B97XD-Funktional^[179] der SVP-Basissatz^[180] und PCM mit CH₂Cl₂ als Lösungsmittel verwendet wurde.^[181]

Die berechneten Absorptionsmaxima stimmen gut mit den experimentell bestimmten überein und werden hauptsächlich durch einen dominanten HOMO→LUMO-Übergang definiert. Eine Ausnahme bildet dabei das dimethylaminosubstituierte Derivat **8i**, bei dem der HOMO-1→LUMO-Übergang ein weiterer relevanter Beitrag ist.

Tabelle 10: Ergebnisse der TD-DFT-Rechnungen mit Gaussian 16 im Vergleich mit den gemessenen Absorptionsmaxima unter Verwendung von DCM als Lösungsmittel.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ [nm] (ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])	$\lambda_{calc.(Abs.)}$ [nm] (Oszillatorstärke)	Übergänge	
1	8b	327.5 (14800)	335 (0.13)	HOMO-9 →LUMO	2 %
				HOMO-5 →LUMO	4 %
				HOMO→LUMO	89 %
2	8h	329.0 (21200)	342 (0.08)	HOMO-9 →LUMO	3 %
				HOMO→LUMO	87 %
3	8i	324.0 (16500)	341 (0.06)	HOMO-5 →LUMO	3 %
				HOMO→LUMO	89 %
4	8k	328.5 (12300)	334 (0.13)	HOMO-5 →LUMO	2 %
				HOMO→LUMO	91 %
5	8l	327.0 (15700)	357 (0.13)	HOMO-1 →LUMO	27 %
				HOMO→LUMO	66 %
6	8aa	327.5 (14300)	333 (0.10)	HOMO-9 →LUMO	3 %
				HOMO-6 →LUMO	4 %
				HOMO-5 →LUMO	3 %
				HOMO→LUMO	83 %
7	8ab	327.5 (13700)	356 (0.13)	HOMO-3 →LUMO	3 %
				HOMO→LUMO	91 %

Weiterhin ist festzuhalten, dass sämtliche berechnete HOMO und LUMO einen deutlichen Charge-Transfer-Charakter des Übergangs suggerieren. Im HOMO befindet sich die Koeffizientendichte hauptsächlich auf der Thioaryleinheit R^4 und erstreckt sich zudem auf die Keto- und Aminogruppe. Im Fall von **8h** und **8aa** erstreckt sich diese zu geringen Teilen noch auf den Aromaten R^2 . Der R^1 -Substituent trägt meist wenig bis keine Koeffizientendichte. Eine Ausnahme bildet dabei das Derivat **8i**. Hier liegt die meiste Koeffizientendichte im HOMO auf dem Aromaten R^2 und nur zum Teil auf R^4 . Das HOMO-1 gleicht hier dem der Verbindung **8i**. Das LUMO ähnelt sich bei allen berechneten Verbindungen sehr. Der Hauptteil der Koeffizientendichte erstreckt sich vom Aromaten R^1 über das Keton bis zum Amin. Die Thioaryleinheit trägt dabei keine Koeffizientendichte. Zu einem gewissen Grad ist die Koeffizientendichte ebenfalls auf R^2 zu finden.

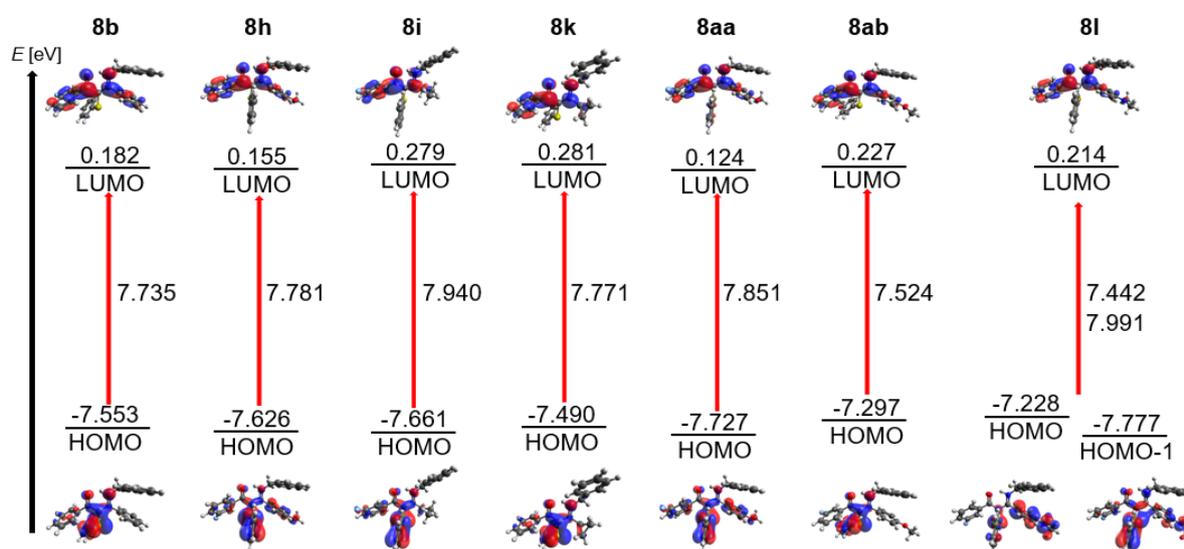


Abbildung 25: Kohn-Sham Grenzorbitale (HOMO und LUMO, im Fall von **8i** auch HOMO-1) und Grenzorbitaleenergien der sulfenlierten Enaminone **8b**, **8h**, **8i**, **8k**, **8l**, **8aa** und **8ab** (ω B97XD/SVP, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert 0.04 a.u.).

3.3.8 Fazit

Die im Arbeitskreis *Müller* etablierte Enaminonsynthese konnte mit der Sulfonylierung von Enaminonen mittels *N*-Thiosuccinimiden verbunden werden. Im Rahmen dieser Multikomponentenreaktion wurden 32 sulfonylierte Enaminone **8** in Ausbeuten von 27 bis 83 % dargestellt. Da die Synthese aus 3 Reaktionsschritten besteht, entspricht dies Ausbeuten von 65 bis 94 % pro Schritt. Die Synthese beginnt mit der Darstellung des Alkinons über eine *Sonogashira*-Kupplung von einem Säurechlorid **1** und einem Alkin **2**. Anschließend findet eine *Michael*-Addition eines Amins **3** statt und das gebildete Enaminon führt final eine Reaktion mit einem *N*-Thiosuccinimid **7** durch. Dieser letzte Schritt wird mit Ytterbium(III)triflat katalysiert. In der Ein-Topf-Reaktion findet ein irreversibler Zerfall des Produktes in das ursprüngliche Enaminon **4** statt. Dieser kann durch Senkung der Temperatur stark verlangsamt werden. Die Synthese führt zu divers substituierten sulfonylierten Enaminonen. Erneut sind verschiedene aromatische und aliphatische Reste an allen Positionen außer der des Säurechlorids möglich, wo nur die Verwendung von (Hetero)Aromaten möglich ist. Besonders positiv reagiert die Synthese auf elektronenreiche Alkine, während elektronenarme Alkine zu deutlichen Ausbeuteverlusten führen.

Die meisten dargestellten sulfonylierten Enaminone **8** zeigen eine ausgeprägte Festkörperfluoreszenz mit durchschnittlichen bis sehr hohen Quantenausbeuten. Die Absorption gleicht sich in fast allen Fällen sehr, aber die Emissionsfarbe variiert von Tiefblau bis zu Orange. Die Emissionsfarbe ist hauptsächlich von der Alkin- und Aminsubstitution abhängig. Im Bereich der Alkinsubstitution wird deutlich, dass eine höhere Elektronendichte üblicherweise zu einer hypsochromen Verschiebung des Emissionsmaximums führt. Zudem konnten die UV/Vis-Spektren durch quantenchemische Rechnungen nachvollzogen werden.

3.4 Darstellung von Phenanthridinen und Benzo[c]chromenen

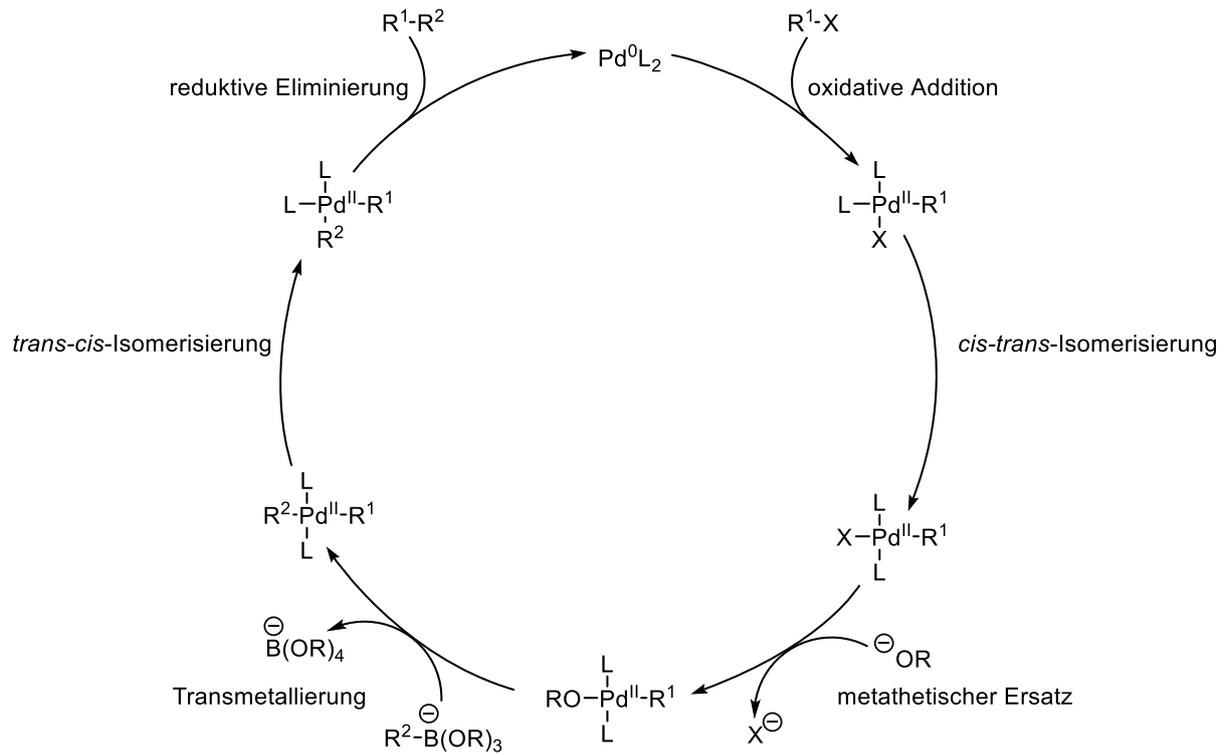
3.4.1 Literaturübersicht zur Suzuki-Kupplung

Die *Suzuki-Miyaura*-Kupplung ist eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion, die von *Akira Suzuki* und *Norio Miyaura* im Jahre 1979 entdeckt wurde.^[182] Aufgrund ihrer hohen Bedeutung in der organischen Synthesechemie wurde *Akira Suzuki* mit dem Nobelpreis in Chemie im Jahre 2010 gewürdigt.^[183]

In der *Suzuki*-Kupplung werden meist Arylhalogenide und Arylboronsäuren miteinander gekoppelt, aber es können auch Alkin-, Alken- und Alkylboronderivate eingesetzt werden. Zudem ist die Verwendung von Halogenalkenen möglich.^[184] Auch ist die Reaktion nicht auf den Einsatz von Palladium beschränkt, obwohl diesem die größte Bedeutung zukommt. So sind unter anderem auch Kupplungen mit Nickel, Eisen, Kupfer und Gold bekannt.^[185]

Die *Suzuki*-Kupplung kann unter äußerst milden Bedingungen geführt werden und ist demnach für Forschung und Wirtschaft von hohem Interesse.^[186] Die eingesetzten Organoboronsäuren und -ester tolerieren eine Vielzahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen und sind überaus stabil gegenüber Temperatur, Feuchtigkeit und Sauerstoff.^[187]

Die *Suzuki*-Kupplung folgt einem für Kreuzkupplungsreaktionen typischen Reaktionsmechanismus. Dabei findet initial eine oxidative Addition eines Arylhalogenids an den Palladium(0)-Komplex statt. Daraufhin folgt eine *cis-trans*-Isomerisierung und der metathetische Ersatz des Halogenids durch eine Base, wodurch die Reaktivität des Komplexes erhöht wird. Anschließend findet die Transmetallierung mit einem Boronat-Komplex statt. Bei diesem handelt es sich um einen vierfach koordinierten Komplex, der durch Reaktion einer Boronsäure oder -ester mit einer Base entsteht. Der durch die Transmetallierung gebildete Palladiumkomplex unterläuft anschließend eine *trans-cis*-Isomerisierung um das Produkt durch eine reduktive Eliminierung zu bilden. Dabei wird der anfängliche Palladium(0)-Komplex regeneriert.^[188]

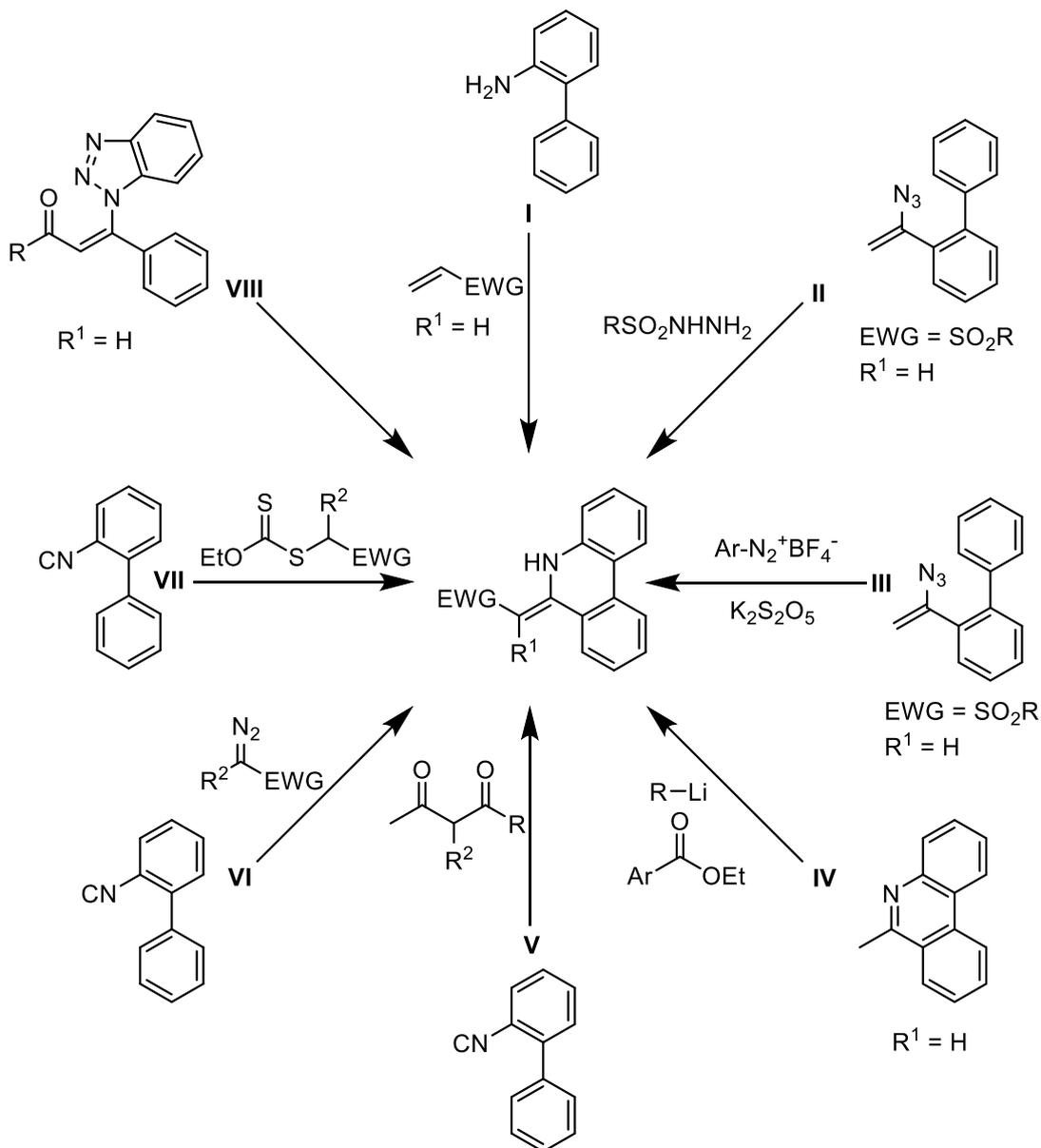


Schema 45: Katalysezyklus der *Suzuki*-Kupplung.

3.4.2 Darstellung von Phenanthridinen

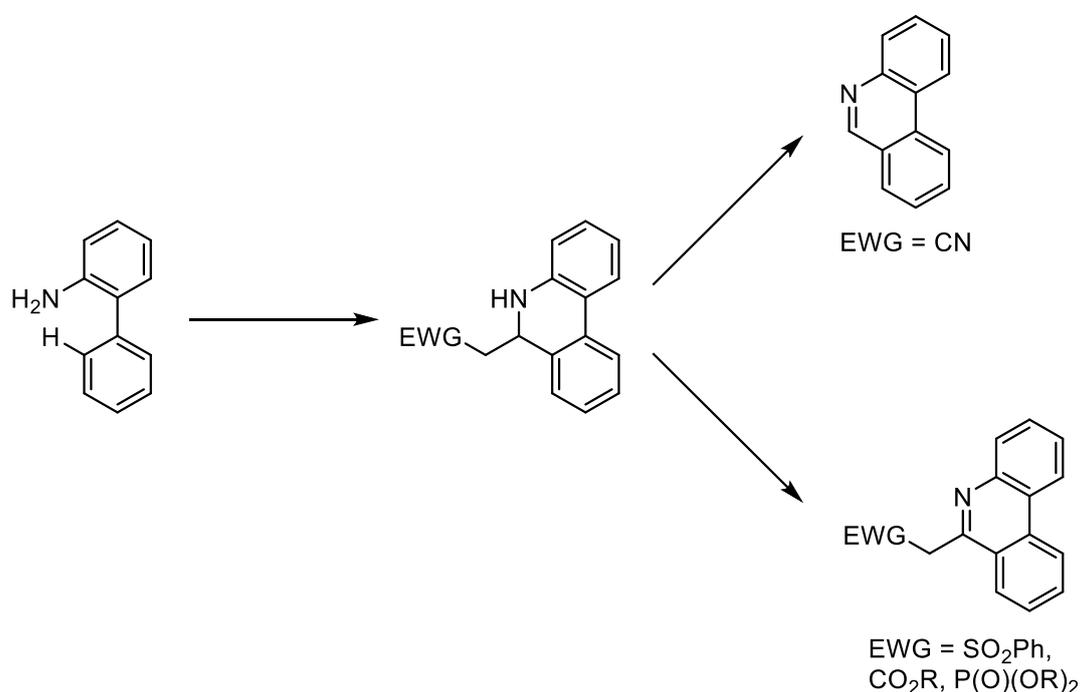
3.4.2.1 Literaturübersicht zur Darstellung von 6H-Phenanthridinen

Phenanthridine bilden eine höchst interessante Stoffklasse, die sowohl pharmazeutische^[189] als auch optoelektronische Eigenschaften^[190] besitzen. Phenanthridine und Phenanthridiumverbindungen zeigen Antitumor-^[191] und Antipilzeigenschaften^[192] und wirken zudem antientzündlich und schmerzlindernd.^[193] Zudem gilt das Phenanthridin Ethidiumbromid als Goldstandard für DNA- und RNA-Marker.^[194] Phenanthridin wurde zum ersten Mal von *Pictet* und *Ankersmit* im Jahre 1889 entdeckt. Ausgangsstoff war dabei Benzylidenanilin, welches durch starkes Erwärmen in das Phenanthridin überführt werden konnte.^[195]



Schema 46: Unterschiedliche Synthesewege für die Darstellung von 6H-Phenanthridinen mit *Michael*-System in 6-Position.

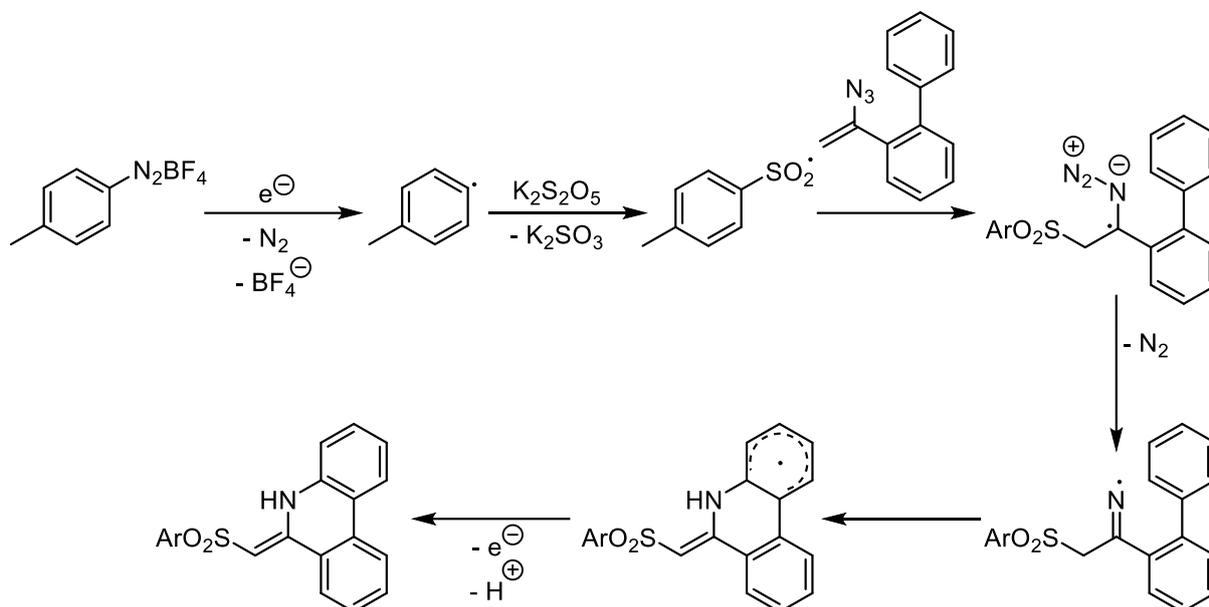
Bei der *Pictet-Hubert*-^[196] und der *Morgan-Walls*-Reaktion^[197] handelt es sich um bekannte Namensreaktionen zur Darstellung von Phenanthridinen. Dabei gilt die *Morgan-Walls*-Reaktion als der klassische Weg um Phenanthridine zu generieren.^[198] Die Darstellung eines 6*H*-Phenanthridins mit einem *Michael*-System in 6-Position hat in den letzten 20 Jahren mehr Aufmerksamkeit errungen und diverse Möglichkeiten zu ihrer Darstellung wurden veröffentlicht. Dabei können mit Phosphonaten, Sulfonen, Nitrilen, Estern und Ketonen unterschiedliche elektronenziehende Gruppen eingeführt werden. Eine Möglichkeit, viele verschiedene funktionelle Gruppen einzuführen, ist die von *Baidya et al.* entwickelte Ruthenium-katalysierte [5+1] Anellierung zur Darstellung von Phenanthridinen (I). Diese ähnelt der zuvor von *Zhang et al.* entdeckten palladiumkatalysierten CH-Alkenylierung-Cycloaminierungssequenz.^[199] Dabei wird erst über CH-Aktivierung das *Michael*-System an die 2'-Position des [1,1'-Biphenyl]-2-amin-Derivats gekuppelt, woraufhin der Ringschluss zum an 6-Position substituierten 5,6-Dihydrophenanthridin erfolgt. Daraufhin folgt üblicherweise eine Oxidation des 5,6-Dihydrophenanthridin zum Phenanthridin. *Baidya et al.* konnten beim Einsatz von Acrylonitril einen anderen Reaktionsweg nachweisen. Dabei findet, anstelle der Oxidation, eine rutheniumkatalysierte Eliminierung von Acetonitril statt und es bildet sich ein unsubstituiertes Phenanthridin.^[200]



Schema 47: Synthese von Phenanthridinen nach *Baidya et al.*^[200]

Zur Darstellung von Phenanthridinen mit einer Sulfonylgruppe haben *Mao et al.*^[201] (II) und *Quan et al.*^[202] (III) ähnliche Wege entdeckt. In beiden Fällen wird ein Sulfonylradikal erzeugt, dass mit dem Edukt unter Freisetzung von Stickstoff reagiert. Dieses neu gebildete Radikal

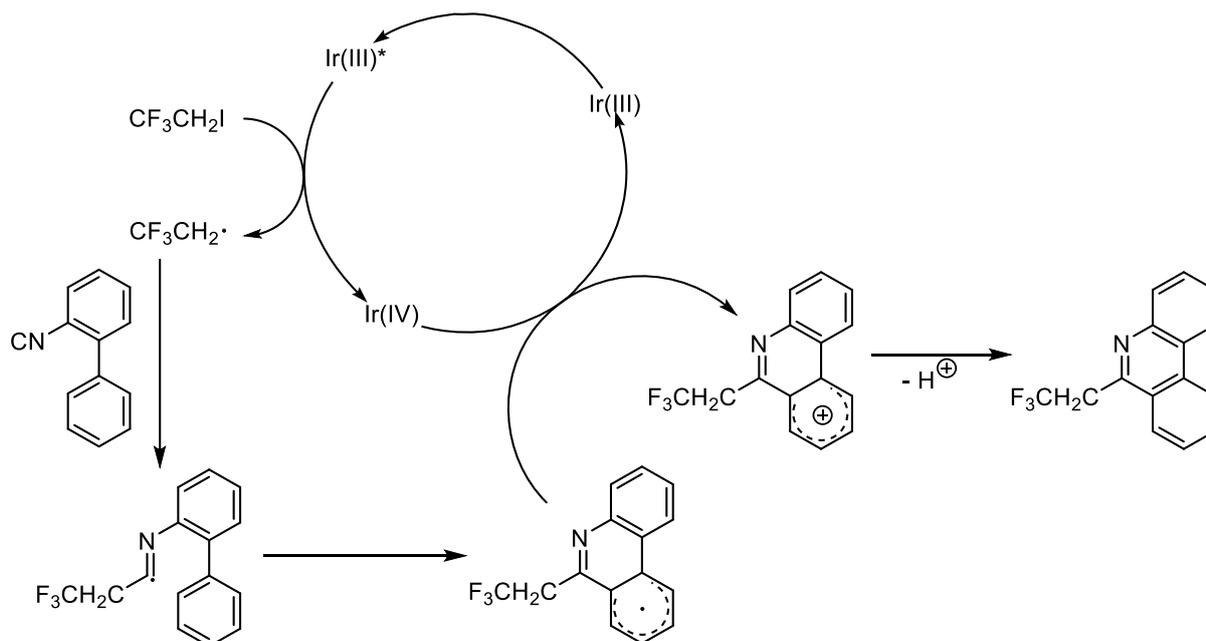
unterläuft anschließend eine Ringschlussreaktion und unter SET und Deprotonierung wird das gewünschte Produkt erhalten. Während *Mao et al.* die Reaktion mit Sulfonylhydrazinen und einem Rutheniumkatalysator durchführte, haben *Quan et al.* das Sulfonylradikal durch eine Reaktion eines Aryldiazoniumsalzes mit Kaliumdisulfit erzeugt (Schema 48).



Schema 48: Synthese von Phenanthridinen nach *Quan et al.*^[202]

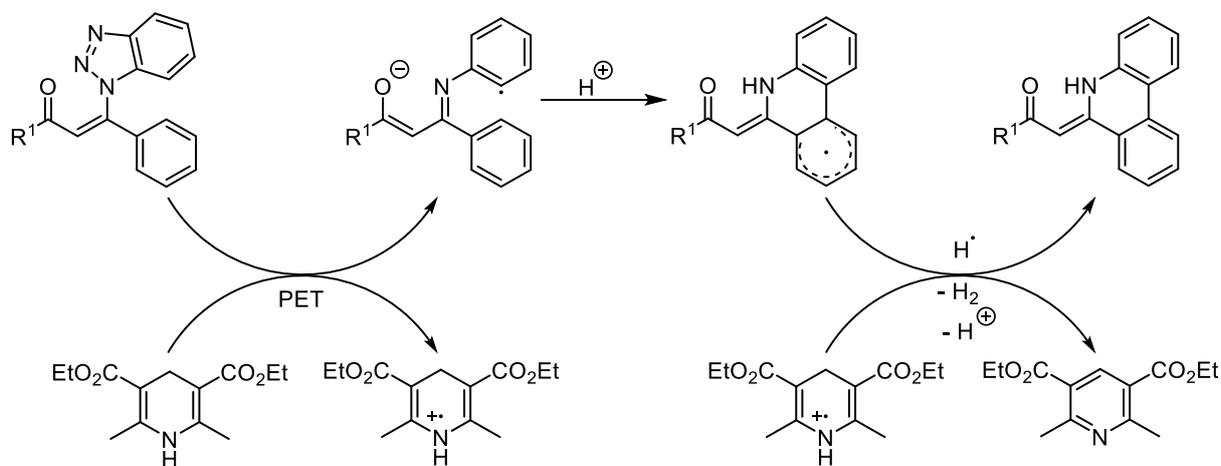
Die Durchführung einer *Claisen*-Kondensation zwischen 6-Methylphenanthridin und einem Carbonsäureester zur Generierung eines *Michael*-Systems wurde bereits von *Xia et al.*^[203] und *Gawinecki et al.*^[204] publiziert (**IV**). Dabei deprotoniert eine Organolithiumverbindung die Methylgruppe des Phenanthridins, welche anschließend als Nucleophil den Ester angreift und unter Abspaltung eines Alkoholats das gewünschte Produkt bildet.

Ein häufig eingesetztes Edukt zur Darstellung von 6*H*-Phenanthridinen mit *Michael*-System in 6-Position ist 2-Isocyano-1,1'-biphenyl. Mehrere Arbeitsgruppen haben entdeckt, dass durch Reaktion eines Radikals mit dem Isonitril ein Phenanthridin gebildet werden kann. Dabei wurden diverse Edukte eingesetzt, die sich zur Radikalgenerierung eignen. Diese umfassen 1,3-Dicarbonyle^[205] (**V**), Diazoverbindungen^[206] (**VI**), Xanthogenate^[207] (**VII**), Alkylhalogenide^[208] und Katritzky-Salze.^[209] Die Reaktion läuft meist photokatalysiert^[206-208, 209] ab und startet mit der Generierung des Radikals, welches eine Ringschlussreaktion eingeht. Das gebildete Intermediat wird oxidiert und das Produkt unter Abspaltung eines Protons gebildet (Schema 49).



Schema 49: Synthese von Phenanthridinen nach *Fu et al.*^[208a]

Eine weitere Methode 6*H*-Phenanthridine photokatalysiert darzustellen, wurde von *Rastogi et al.* entwickelt (**VIII**). Dabei wurden Benzotriazol-Chalkone als Edukt und ein *Hantzsch*-Dihydropyridinester als Organophotoredox-Reagenz eingesetzt. Durch Photoanregung des Esters unterläuft dieser einen photoinduzierten Elektronentransfer. Das Edukt bildet unter Verlust von N₂ ein Radikal, woraufhin eine intramolekulare Cyclisierung erfolgt. Das Produkt wird durch einen Wasserstoffatomtransfer vom Intermediat zum *Hantzsch*-Ester gebildet (Schema 50).^[210] Dieser Reaktionsweg wurde bereits von *Kim* und *Kim* entdeckt, die die Phenanthridine als Nebenprodukt ihrer radikalischen Indolsynthese erhalten haben.^[211]

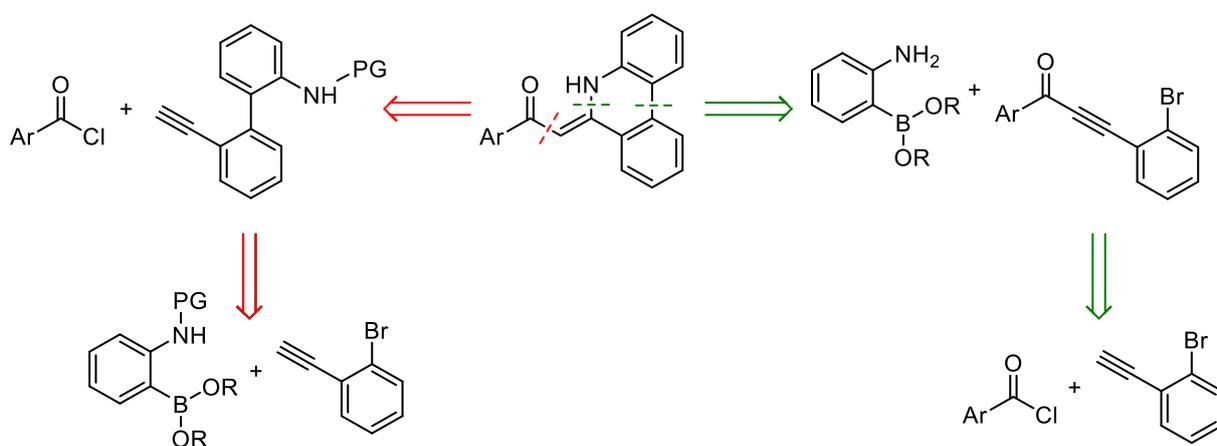


Schema 50: Synthese von Phenanthridinen nach *Rastogi et al.*^[210]

3.4.2.2 Optimierungstudie zur Darstellung von Phenanthridinen

Ein Problem der Synthese von Enaminonen via *Michael*-Addition von Aminen an Alkinonen ist der benötigte Elektronenreichtum des eingesetzten Amins. Wenn das Amin allerdings das Alkinon intramolekular angreifen würde, könnte die Triebkraft der Reaktion durch die Cyclisierung dazu führen, dass auch elektronenarme Amine eingesetzt werden können. Ein Ziel dieser Arbeit bestand in der Synthese eines stickstoffhaltigen Sechsrings durch intramolekularen Ringschluss. Als Verbindungsklasse wurde dafür das Phenanthridin gewählt, da bei der Erzeugung des Alkinons üblicherweise bereits ein Aromat an der korrekten Position eingebracht wird und die Verwendung von *ortho*-Bromphenylacetylenderivaten den Zugang zu Kreuzkupplungsreaktionen ermöglicht.

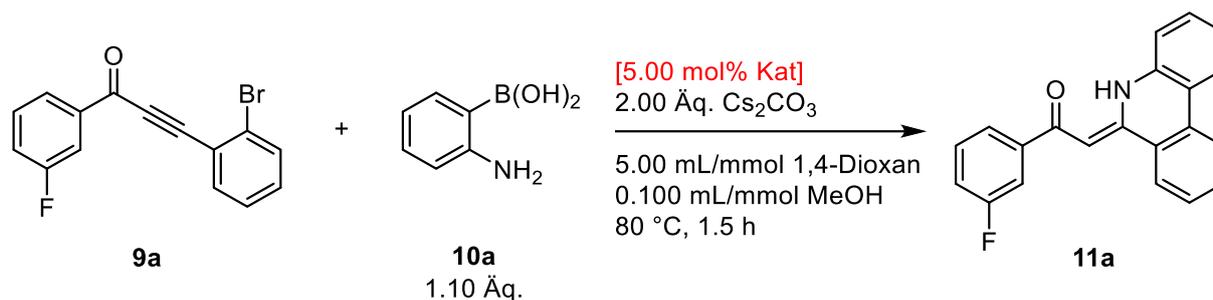
Retrosynthetische Überlegungen führen zu zwei verschiedenen Reaktionspfaden zur Darstellung der Phenanthridine (Schema 51). Der erste Weg (roter Reaktionspfad) beschreibt die Darstellung des Phenanthridins durch eine *Sonogashira*-Kupplungs-*Michael*-Additions-Sequenz aus. Um zu verhindern, dass das Amin mit dem Säurechlorid reagiert, muss es für die *Sonogashira*-Kupplung in geschützter Form vorliegen. Die Schutzgruppe müsste vor dem Ringschluss entfernt werden, um das Phenanthridin zu erhalten. Das für die *Sonogashira*-Kupplung benötigte, geschützte 2'-Ethynyl-[1,1'-biphenyl]-2-amin kann beispielsweise aus der *Suzuki*-Kupplung von *ortho*-Bromphenylacetylenderivaten und mit einer Schutzgruppe ausgestatteten 2-Aminophenylboronsäureestern erzeugt werden. Die andere Möglichkeit (grüner Reaktionspfad) besteht aus einer *Suzuki*-Kupplung am bereits generierten Alkinon, was die Notwendigkeit einer Schutzgruppe für das Amin obsolet macht. Zugang zum benötigten Alkinon ist über die *Sonogashira*-Kupplung eines Säurechlorids und eines *ortho*-Bromphenylacetylenderivats möglich. Da der zweite Reaktionspfad aufgrund des Verzichtes auf eine Schutzgruppe eine geringere Zahl an Reaktionsschritten benötigt und eine bessere Atomökonomie aufweist, erschien dieser als ökologisch und ökonomisch wertvoller.



Schema 51: Retrosynthetische Überlegungen zur Darstellung der Phenanthridine **11**.

Um die Applikabilität der retrosynthetischen Überlegung zu bestätigen, wurde das Alkinon **9a** mit der Boronsäure **10a** mit zwei unterschiedlichen Katalysatoren umgesetzt (Tabelle 11). Dabei wurde deutlich, wie groß der Einfluss des Katalysatorsystems auf die Reaktion ist. Bei Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) konnte keine Bildung von **11a** nachgewiesen werden, während durch Verwendung einer Kombination von Pd₂dba₃ und ^tBu₃PHBF₄ **11a** in nahezu quantitativen Ausbeuten generiert wurde.

Tabelle 11: Testansätze zur Darstellung von Phenanthridin **11a**.



Eintrag	Katalysator	Ausbeute
1	Pd(PPh ₃) ₄	0 %
2	Pd₂dba₃/^tBu₃PHBF₄	90 %

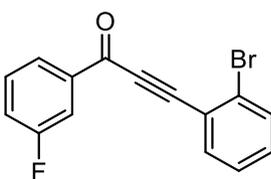
Ziel war es, einen Liganden auszumachen, der sowohl die *Sonogashira*-, als auch die *Suzuki*-Kupplung katalysiert (Tabelle 12). Der Einsatz von Triphenylphosphan führte zu keinem Umsatz in der *Suzuki*-Kupplung zur Darstellung von **11a** und das *Fu*-Salz erzielte keinen großen Umsatz in der *Sonogashira*-Kupplung zur Darstellung von **9a**. Auch die anderen eingesetzten Liganden waren zur Katalyse der *Sonogashira*-Kupplung ungeeignet, abgesehen von Trifluorlyphosphan, welches aber anschließend nicht dazu verwendet werden konnte, um die *Suzuki*-Kupplung zu katalysieren.

Tabelle 12: Getestete Liganden zur Darstellung von **9a**.

Eintrag	Katalysator	Bildung von 9a
1	dPPF	✗
2	Xphos	✗
3	RuPhos	✗
4	PCy ₃	✗
5	TFP	✗
6	DPPB	✗
7	TFP	✓

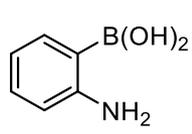
Anschließend wurde eine Optimierung der Basenmenge und Katalysatorbeladung durchgeführt. Die Darstellung von Phenanthridin **11a** war auch bei geringen Mengen Palladium und Ligand noch möglich, was allerdings leichte Ausbeuteverluste zur Folge hatte (Tabelle 13, Eintrag 3). Daher wurde für die weitere Optimierung die Katalysatormenge auf 1.00 mol% Pd₂dba₃ und 4.00 mol% Ligand festgelegt (Tabelle 13, Eintrag 2). Eine Verringerung der Basenmenge zeigte einen ähnlichen Trend wie die der Katalysatormenge. Eine Reduktion auf 1.00 Äquivalent Base war möglich, führte aber zu geringen Ausbeuteverlusten (Tabelle 13, Eintrag 5). Der Einsatz von 0.500 Äquivalenten führt allerdings zu größeren Ausbeuteeinbußen (Tabelle 13, Eintrag 6).

Tabelle 13: Experimentelle Details der Optimierungsstudie zur Untersuchung der Möglichkeit der Reduktion der Basen- und Katalysatormenge zur Darstellung von Phenanthridin **11a**.



9a

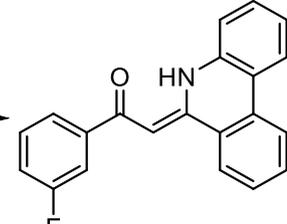
+



10a

X mol% Pd₂dba₃
 X mol% ^tBu₃PHBF₄
 X Äq. Cs₂CO₃

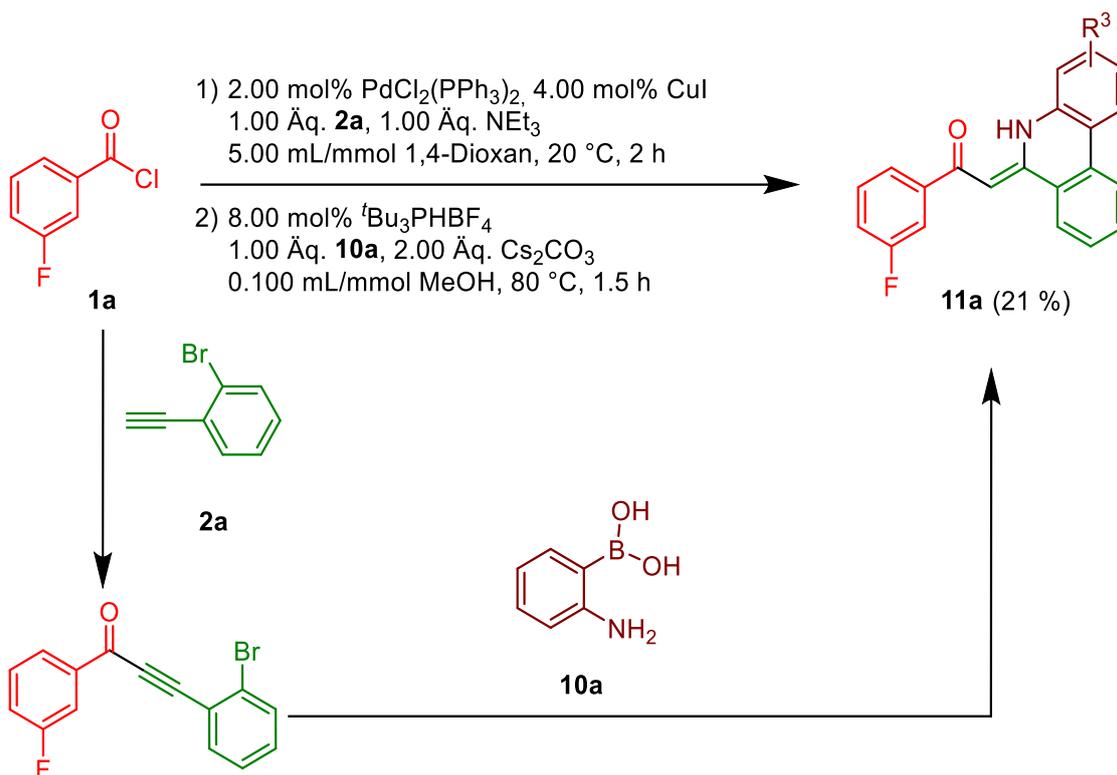
5.00 mL/mmol 1,4-Dioxan
 0.100 mL/mmol MeOH
 80 °C, 1.5 h



11a

Eintrag	Pd ₂ dba ₃ : ^t Bu ₃ PHBF ₄ [mol%]	Cäsiumcarbonat [Äq.]	¹⁹ F-NMR-Ausbeute
1	2.50:10.0	2.00	95 %
2	1.00:4.00	2.00	93 %
3	0.500:2.00	2.00	90 %
4	1.00:4.00	1.50	84 %
5	1.00:4.00	1.00	88 %
6	1.00:4.00	0.500	67 %

Mit diesen optimierten Bedingungen wurde ein erster Test zur Umsetzbarkeit im Ein-Topf-Verfahren durchgeführt (Schema 52). Dabei wurde auf Zugabe von Pd₂dba₃ verzichtet, da im Rahmen der *Sonogashira*-Kupplung bereits Palladium in katalytischen Mengen eingesetzt wurde. Deswegen wurde nur der Ligand im zweiten Schritt neu hinzugegeben.

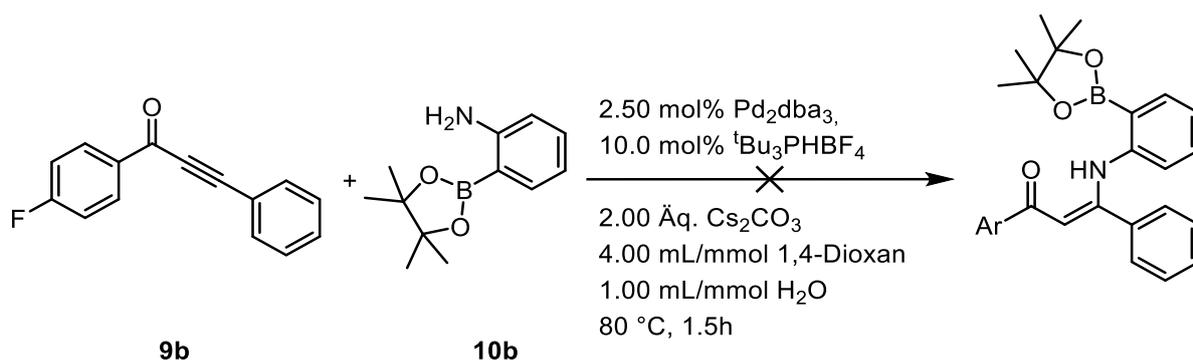


Schema 52: Erster Ansatz zur Darstellung der Phenanthridine **11** via einer MCR.

Die Ausbeute an Phenanthridin **11a** war mit 21 % sehr niedrig, weswegen die Bedingungen leicht abgeändert wurden. Da ein Ligandenwechsel am Palladium nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurde stattdessen die Menge an Katalysator im ersten Schritt auf 1.00 mol% Palladium und 2.00 mol% Kupfer verringert. Im zweiten Schritt wurden 5.00 mol% Pd₂dba₃ und 10.0 mol% Ligand hinzugegeben. Diese angepassten Bedingungen wurden verwendet, um zwei Phenanthridine **11** zu erzeugen. Sowohl die *Sonogashira*-Kupplung als auch die *Suzuki*-Kupplung und der anschließende Ringschluss lieferten im Einzelschritt für die Derivate **9a** und **11a** nahezu quantitative Ausbeuten. Die Ausbeuten der Multikomponentenreaktion zur Darstellung der Phenanthridine **11a** und **11j** waren mit 75 % und 53 % geringer als erwartet, weswegen die Reaktionsbedingungen erneut angepasst wurden.

Da die Reaktion von Alkinon **9a** mit Boronsäure **10a** bereits von Anfang an hohe Ausbeuten lieferte, wurden wenige Reaktionsparameter variiert. Die Möglichkeit bestand somit, dass die optimalen Bedingungen für ein breites Substanzspektrum nicht erreicht wurden und das Beispiel **11a** nicht für die Optimierung geeignet war. Ein Wechsel der Boronsäure **10a** zum Pinakolboronsäureester **10b** wurde im Rahmen zweier Einzelschrittreaktionen erprobt, die zudem die Wirkung anderer Lösungsmittelgemische untersuchen sollte. Dabei erwies sich Wasser (93 % ¹⁹F-NMR-Ausbeute) als deutlich potenteres Cosolvens als Methanol (12 %), weswegen die Multikomponentenreaktion im Anschluss unter diesen Bedingungen erneut

getestet wurde, was in höheren Ausbeuten für **11a** resultierte (82 % isolierte Ausbeute). Durch Erhöhung der Basenmenge auf 3.00 Äquivalente konnte die Ausbeute fast in den quantitativen Bereich angehoben werden (90 % isolierte Ausbeute). Dies liegt vermutlich daran, dass in der *Sonogashira*-Kupplung bereits ein Äquivalent Base verbraucht wurde, wodurch das entstandene Triethylammoniumchlorid von Cäsiumcarbonat im zweiten Syntheseschritt partiell oder vollständig deprotoniert wurde. Das führt zu einer Verringerung der tatsächlich verfügbaren Basenäquivalente und geht dementsprechend mit Ausbeuteverlusten einher. Zur Bestimmung der Reihenfolge der Bindungsknüpfung bei dem zweiten Reaktionsschritt der Multikomponentenreaktion wurde das Alkinon **9b** mit dem Boronsäureester **10b** unter den zuvor optimierten Bedingungen umgesetzt (Schema 53). Dabei konnte allerdings keine signifikante Produktbildung beobachtet werden, was als Indiz dafür gilt, dass die *Michael*-Addition erst stattfinden kann, nachdem die *Suzuki*-Kupplung abgelaufen ist. Es konnten geringe Spuren von neu gebildeten Substanzen detektiert werden, allerdings wurden diese nicht isoliert.

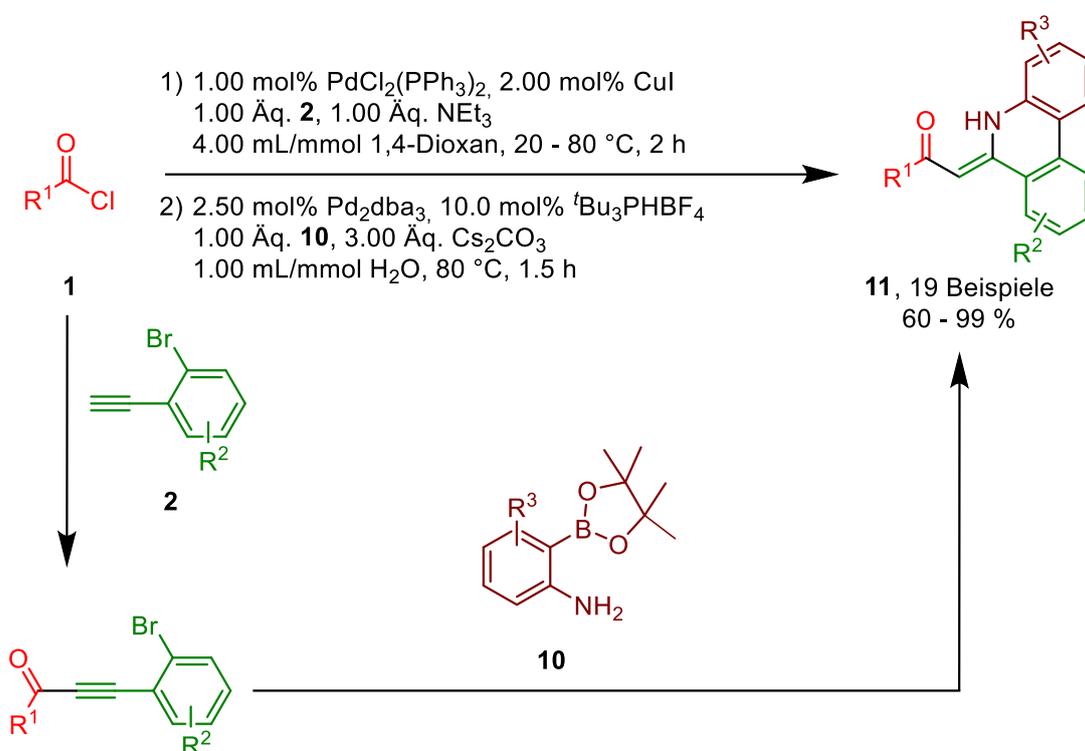


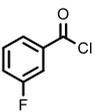
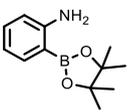
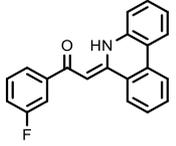
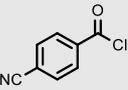
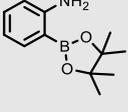
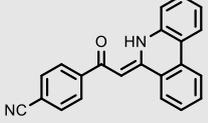
Schema 53: Einfluss des Ausbleibens der *Suzuki*-Kupplung auf die *Michael*-Addition.

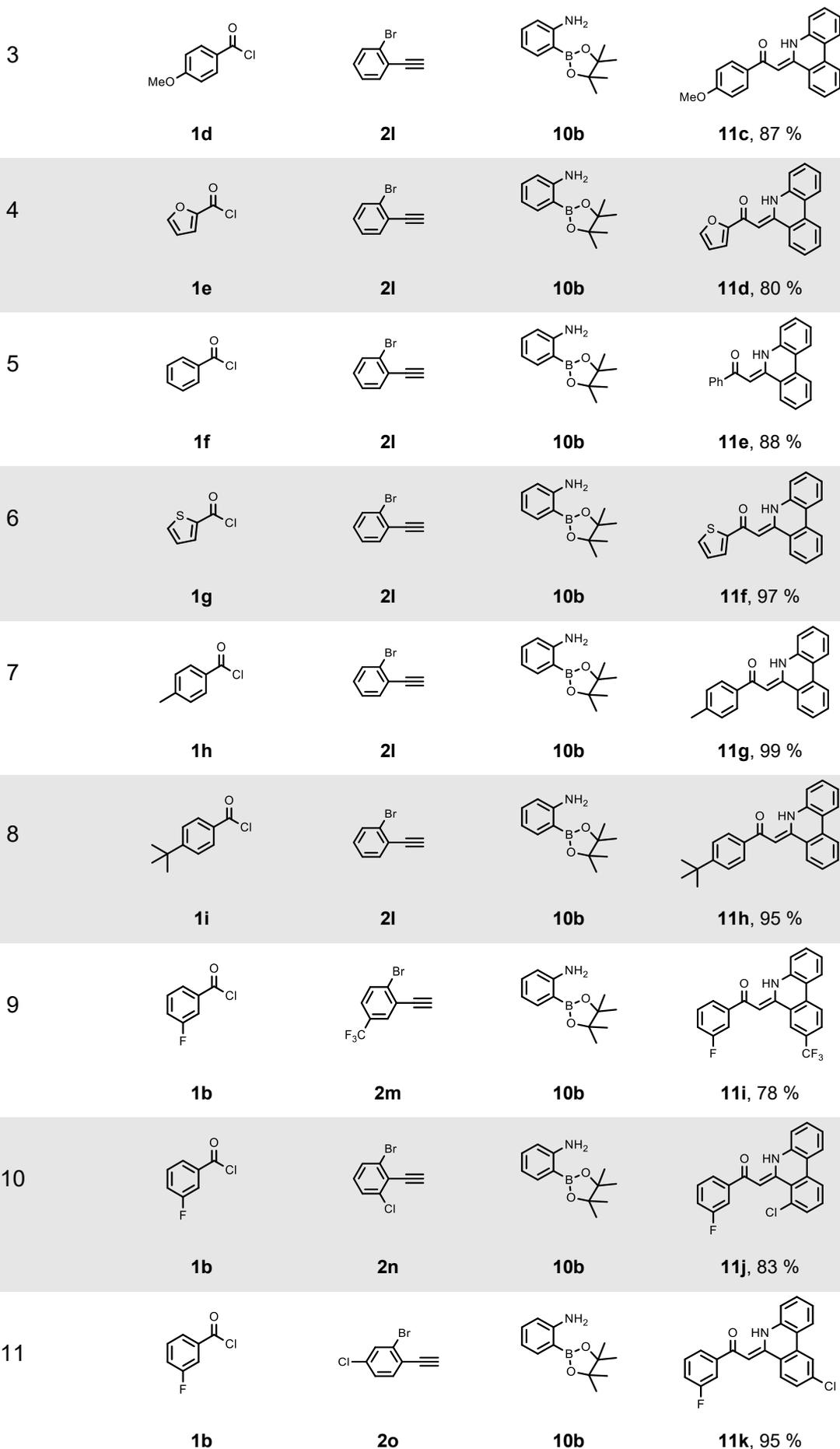
3.4.2.3 Multikomponentenreaktion zur Darstellung von Phenanthridinen

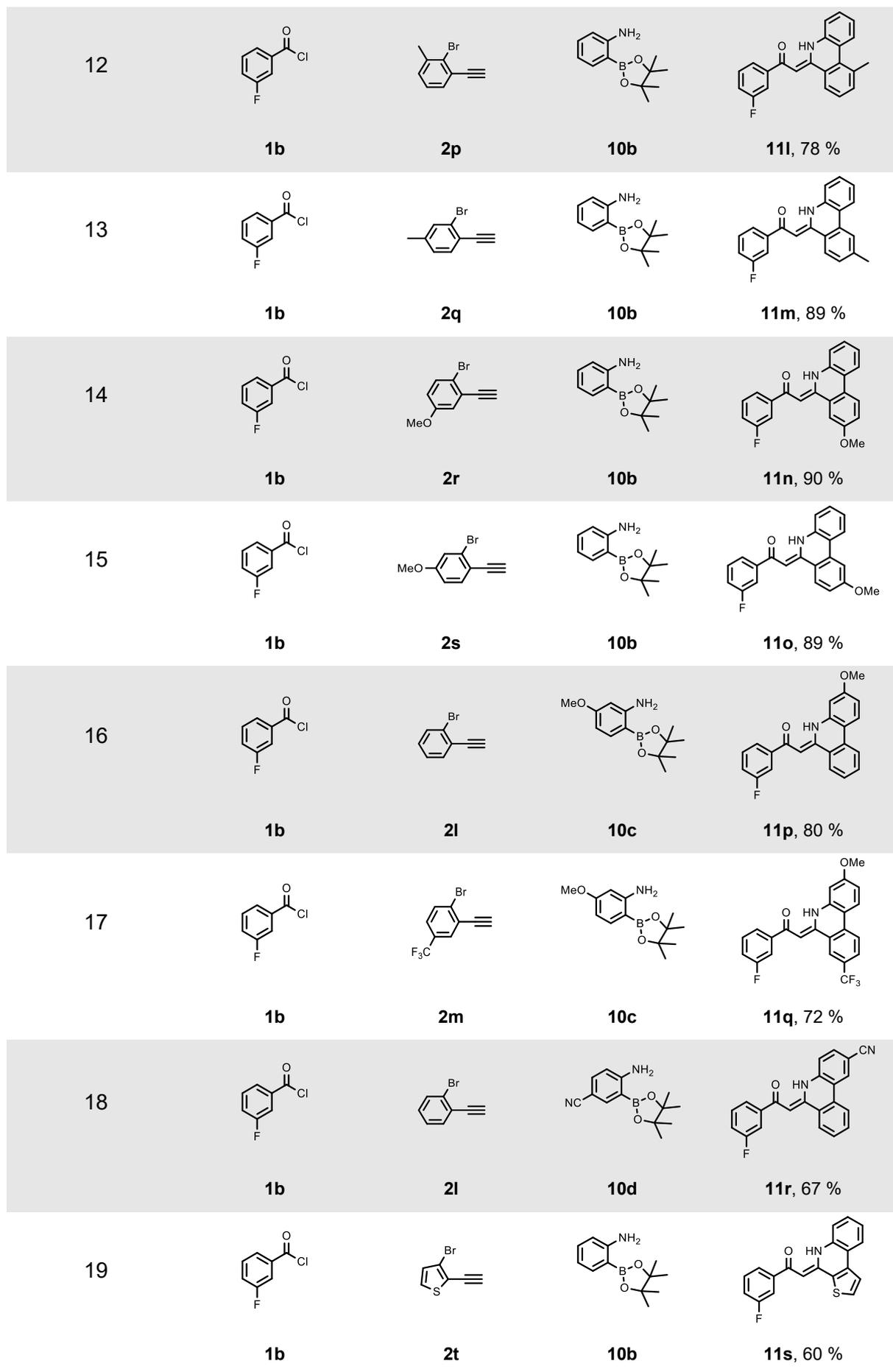
Die damit optimierte Multikomponentenreaktion besteht formal aus 3 Reaktionsschritten. Initial findet die Generierung des Alkinons via *Sonogashira*-Kupplung statt, gefolgt von einer *Suzuki*-Kupplung zur Verknüpfung des Alkinons mit dem Boronester **10**. Finalisiert wird die Reaktion über eine intramolekulare Cyclisierung durch *Michael*-Addition des Amins.

Mittels der Multikomponentenreaktion konnten 19 Beispiele der Phenanthridine **11** in Ausbeuten von 60 bis 99 % isoliert werden.

Tabelle 14: Übersicht der dargestellten Phenanthridine **11**.

Eintrag	Säurechlorid 1	Alkin 2	Boronsäureester 10	Produkt 11
1	 1b	 2l	 10b	 11a , 90 %
2	 1c	 2l	 10b	 11b , 64 %





Da sich bei der *Sonogashira*-Kupplung in konzentrierten Lösungen eine Suspension bildete, wurde die Reaktion in starker Verdünnung durchgeführt. Zudem wurde die Reaktionsgeschwindigkeit durch Einsatz von elektronenarmen Edukten stark verlangsamt, weswegen dort die Temperatur auf 80 °C erhöht wurde.

Durch Verwendung der Multikomponentenreaktion erschließt sich ein diversitätsorientierter Zugang zu Phenanthridinen. Die isolierten Ausbeuten der Reaktion liegen im sehr guten bis quantitativen Bereich, während die Ausbeuten pro Reaktionsschritt mit 84 bis 100 % im exzellenten Bereich liegen. Zudem können vielfältig substituierte Edukte verwendet werden, um eine breite Produktpalette zu generieren. Als Säurechlorid **1** können, wie bereits in Kapitel 3.2.3 erläutert, aromatische und heteroaromatische Verbindungen eingesetzt werden. Dabei zeigt sich eine deutliche Präferenz von elektronenneutralen bis -reichen Edukten. Die Verwendung des elektronenarmen Säurechlorids **1c** führt zu einer merkbaren Verringerung der Ausbeute. Die eingesetzten Alkine **2** zeigen keine Präferenz der Elektronendichte, allerdings wird an ihnen ein sterisches Problem deutlich. Wenn ein zusätzlicher Substituent in *ortho*-Position zu der alkin- oder bromsubstituierten Position des Aromaten vorliegt (Tabelle **14**, Eintrag 10, 12), sinkt die Ausbeute leicht. Die eingesetzten Alkine zeigen ein breites Substitutionsmuster, elektronenziehende und -schiebende Substituenten können problemlos eingebracht werden, auch der Einsatz von Heteroaromaten ist möglich (Tabelle **14**, Eintrag 19). Einzig die Verwendung von aliphatischen Alkinen ist aufgrund der fehlenden Reaktivität in der *Suzuki*-Kupplung nicht möglich. Auch im Fall der Boronsäureester **10** können sowohl elektronenziehende als auch -schiebende Gruppen eingebracht werden. Durch die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel und der fehlenden Isolation der Intermediate hat die Reaktion einen umweltfreundlichen Charakter. Jedoch ist der Überschuss an Base unvorteilhaft und die Atomökonomie der Reaktion ebenfalls verbesserungswürdig. Die Verwendung einer weniger komplexen Bor-Abgangsgruppe wäre für diese Synthese vorteilhaft und könnte in Zukunft erforscht werden.

3.4.2.4 Strukturanalyse der Phenanthridine

Am Beispiel des Phenanthridins **11d** sollen die charakteristischen Signale der Verbindungsklasse im ^1H - und ^{13}C -NMR aufgezeigt und erläutert werden.

Das Signal von dem Wasserstoffkern H^4 kann durch die sehr leicht identifizierbare Position des korrespondierenden Kohlenstoffkerns C^6 ($\delta 84.9$) mit Hilfe des HSQC-Spektrums bei $\delta 6.71$ als Singulett bestimmt werden. Die Multiplizität des Signals ist ein weiteres Identifikationsmerkmal, da alle aromatischen Protonen aufgespaltene Signale erzeugen und somit der Wasserstoffkern H^4 als einziges Singulett nahe des aromatischen Bereiches vorliegen sollte. Ein weiteres leicht zu identifizierendes Signal wird von dem Wasserstoffkern H^{13} gebildet. Als Aminproton wird das Singulett weit tieffeldverschoben erwartet und findet sich bei $\delta 15.45$. Als weitere Identifikationsmethode kann das HSQC-Spektrum herangezogen werden, da der Wasserstoffkern H^{13} keinen korrespondierenden Kohlenstoffkern besitzt und somit dort kein Signal erwartet wird.

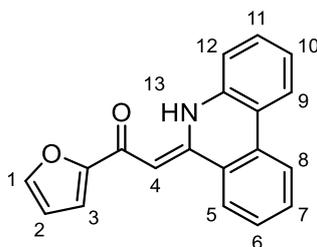


Abbildung 26: ^1H -NMR-Lokantensatz des Phenanthridins **11d**.

Die übrigen Signale im ^1H -NMR werden in drei Gruppen anhand der drei aromatischen Systeme eingeteilt. Dabei ist der Furanring leicht anhand des Wasserstoffkerns H^2 identifizierbar. Hier wird aufgrund der stark unterschiedlichen elektronischen Umgebung eine deutliche Aufspaltung des Signals in ein Dublett von Dublett gefunden, welches sich bei einer Verschiebung von $\delta 6.56$ befindet. Der dazugehörige Kohlenstoffkern C^2 kann bei einer Verschiebung von $\delta 112.4$ gefunden werden. Im COSY-Spektrum finden sich Kopplungen zu dem Dublett bei $\delta 7.10$ und dem zweiprotonigen Triplet bei $\delta 7.59$.

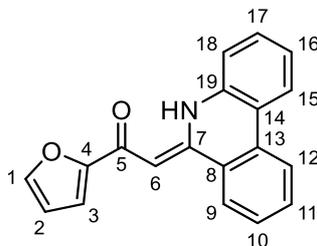


Abbildung 27: ^{13}C -NMR-Lokantensatz des Phenanthridins **11d**.

Um die Zuordnung von den Wasserstoffkernen H^1 und H^3 treffen zu können, wurden mittels HSQC-Spektrum die zugehörigen Kohlenstoffatome identifiziert. Diese liegen bei den

chemischen Verschiebungen von δ 112.55 für das Dublett und entweder δ 128.52 oder 144.48 für das Triplet. Eine Überprüfung des HMBC-Spektrums identifiziert den korrespondierenden Kohlenstoffkern für das Triplet bei δ 144.48, aufgrund seiner Nähe zu C². Anhand der chemischen Verschiebung, die für den Kohlenstoffkern C¹ aufgrund seiner Position neben dem Sauerstoff des Furans weit tieffeldverschoben erwartet wird, kann nun die Zuordnung der Signale H¹ und H³ getroffen werden. Das Dublett wird hier durch den Wasserstoffkern H³ gebildet, während der Wasserstoffkern H¹ als ein Kern des zweiprotonigen Triplets auftritt. Zur Identifikation von dem Kohlenstoffkern C⁴ wird nun die Kopplung der Wasserstoffkerne H¹⁻³ mit quartären Kohlenstoffen im HMBC betrachtet. Dabei findet sich für alle Wasserstoffe eine Kopplung zum Signal bei δ 155.24. Auch eine Kopplung zu Wasserstoffkern H⁴ ist durch einen schwachen Kreuzpeak erkennbar.

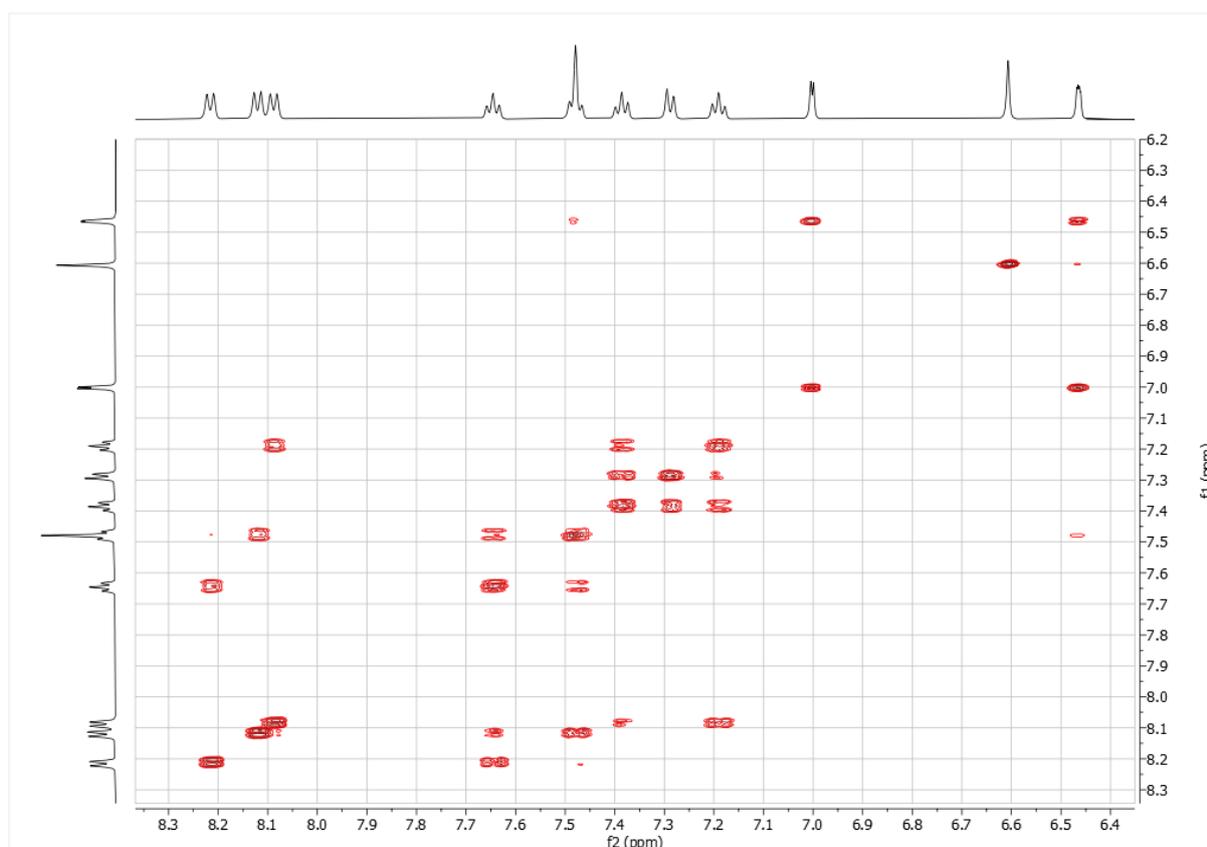


Abbildung 28: Ausschnitt des COSY-Spektrums der Verbindung **11d**.

Wird nun die Umgebung von dem Wasserstoffkern H⁴ im HMBC-Spektrum genauer betrachtet, können diverse zusätzliche Kopplungen ausgemacht werden. Wie zu erwarten, ist die Kopplung zu dem Kohlenstoffkern C⁵ bei δ 176.83 deutlich erkennbar. Weitere identifizierbare Signale liegen bei δ 153.19, 135.06 und 124.61. Die Signale stammen von tertiären Kohlenstoffen und das Signal bei δ 153.19 ist leicht dem Kern C⁷ zuzuordnen. Die anderen beiden Signale entstammen dem Phenanthridingerüst. Wenn nun die beiden Kopplungen zu dem Kohlenstoffkern C⁷ im HMBC-Spektrum betrachtet werden, ist deutlich die Nähe zu dem

Wasserstoffkern H^4 und einem weiteren Proton ($\delta 8.22$) erkennbar, bei dem es sich nur um den Wasserstoffkern H^5 handeln kann. Der Wasserstoffkern H^5 korrespondiert mit dem Kern C^9 bei $\delta 125.62$. Durch diese Zuordnung können nun die restlichen Wasserstoff- und Kohlenstoffkerne identifiziert werden. Anhand des COSY-Spektrums kann das Signal bei $\delta 7.59$ eindeutig in der Nähe von dem Wasserstoffkern H^5 eingeordnet werden, während das Signal bei $\delta 7.75$ nur sehr schwach mit dem Wasserstoffkern H^5 koppelt. Dessen Nähe wird allerdings durch das HMBC-Spektrum bestätigt. Bei den Signalen handelt es sich um die Wasserstoffkerne H^6 und H^7 , die Kopplungen von dem Signal bei $\delta 7.59$ zeigt die Nähe des Signals zu dem Kohlenstoffkern C^9 , welche bei dem Signal um $\delta 7.75$ nicht zu finden ist. Unter Zuhilfenahme des HSQC-Spektrums wurden folgende Signalsätze zugeordnet: Die Kerne H^6/C^{10} liegen bei $\delta 7.59/128.52$ und die Kerne H^7/C^{11} bei $7.75/132.46$.

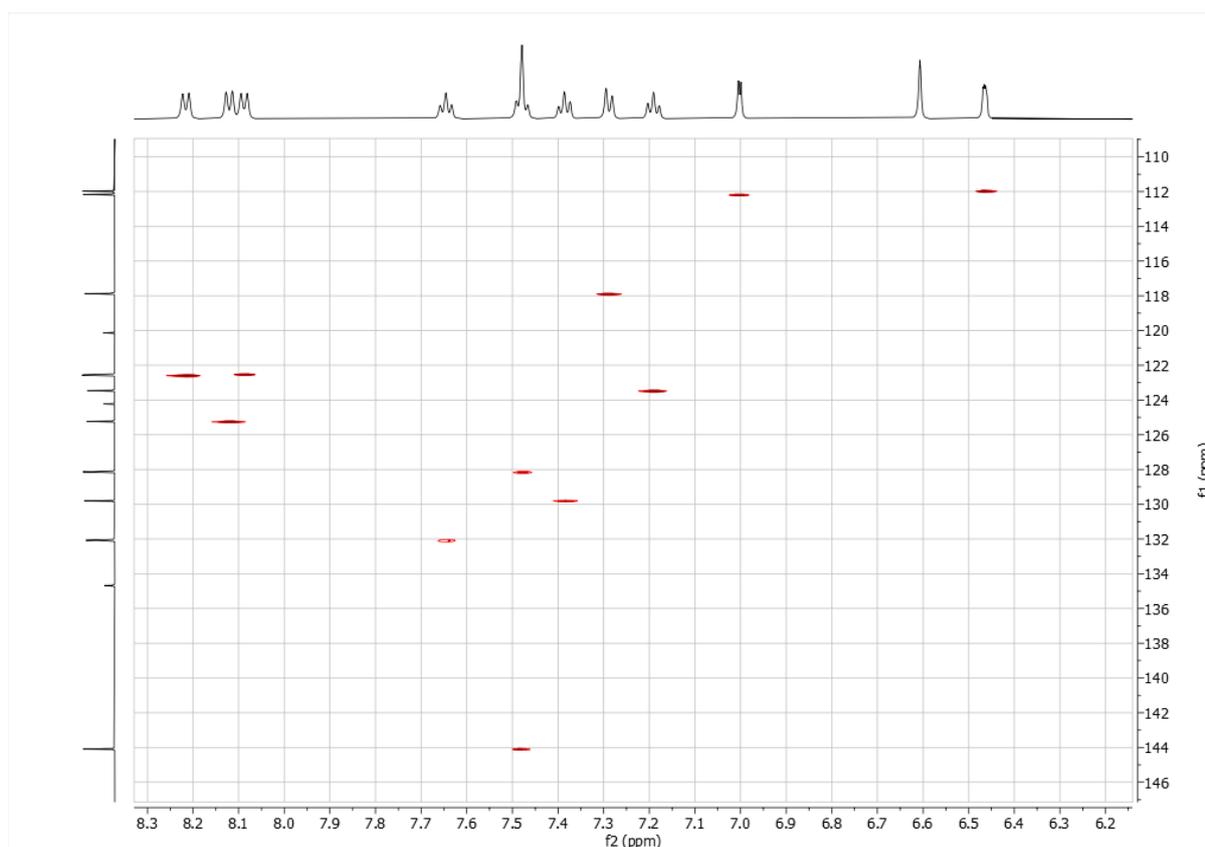


Abbildung 29: Ausschnitt des HSQC-Spektrums der Verbindung **11d**.

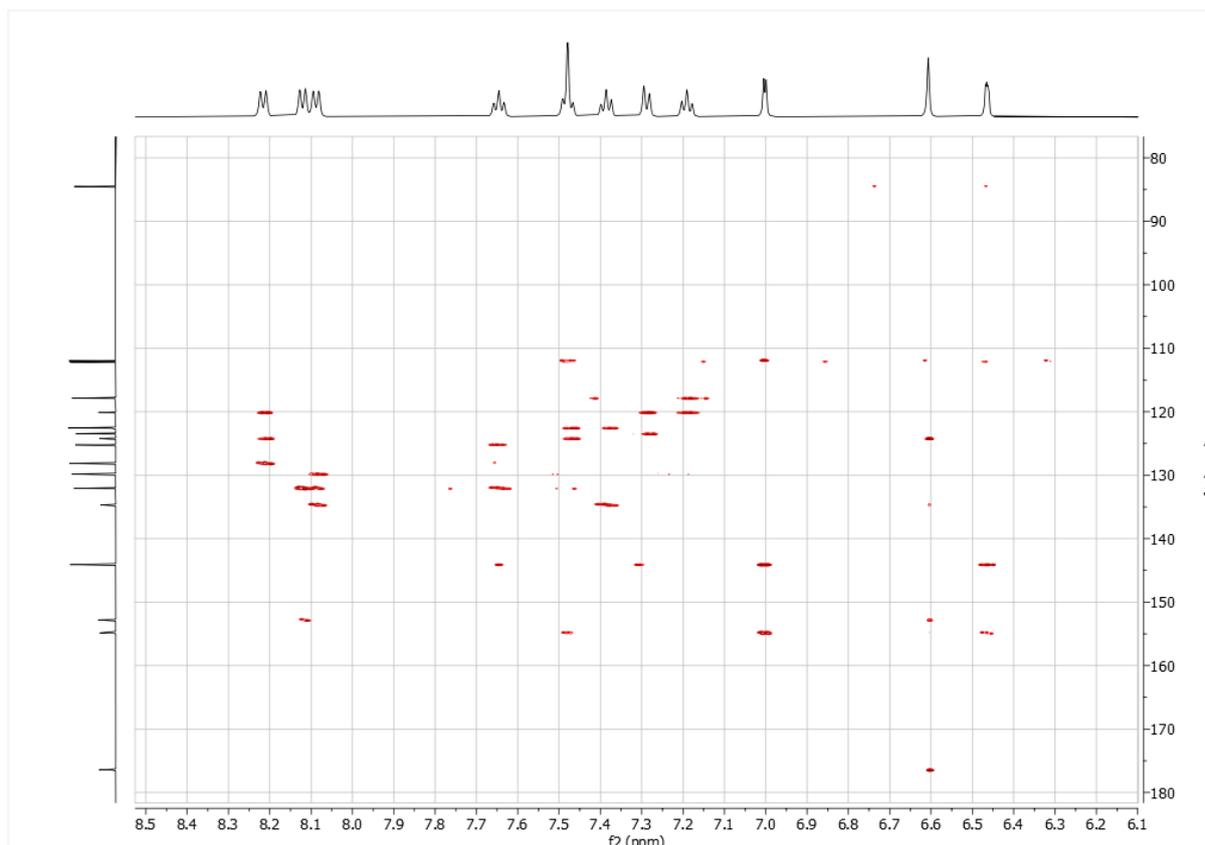


Abbildung 30: Ausschnitt des HMBC-Spektrums der Verbindung **11d**.

Das COSY-Spektrum zeigt eine Kopplung von dem Wasserstoffkern H^7 zum bisher unidentifizierten Signal bei $\delta 8.32$ auf, welches auf den Wasserstoffkern H^8 zurückzuführen sein wird. Das entsprechende Signal von dem Kohlenstoffkern C^{12} ist bei $\delta 122.97$ zu finden. Der Wasserstoffkern H^8 koppelt im HMBC-Spektrum mit C^9 und zwei tertiären Kohlenstoffatomen, wovon der Kern bei $\delta 124.61$ ebenfalls mit dem Wasserstoffkern H^4 ein Signal erzeugt. Der andere Kern ist bei $\delta 120.52$ zu finden. Während letzteres eine Nähe zu dem anderen Ring des Phenanthridins aufzeigt, sind im HMBC-Spektrum des ersteren Signals nur Kopplungen zu den Wasserstoffkernen H^4 , H^6 und H^8 zu finden. Das spricht dafür, dass das Signal bei $\delta 124.61$ dem Kern C^8 zuzuordnen ist. Aufgrund seiner Nähe zu dem Wasserstoffkern H^4 ist das Signal bei $\delta 135.06$ dem Kohlenstoffkern C^{13} zuzuordnen und das Signal bei $\delta 120.52$ dem Kohlenstoffkern C^{14} . Das verbliebene quartäre Signal bei $\delta 132.43$ wird somit von dem Kohlenstoffkern C^{19} erzeugt. Durch Betrachtung der Multiplizität können die Wasserstoffkerne H^9 und H^{12} leicht identifiziert werden, da diese als Dubletts vorliegen. Die *meta*-Position zum Amin sollte deutlich weiter tieffeldverschoben vorliegen als die *ortho*-Position, weshalb davon auszugehen ist, dass der Wasserstoffkern H^9 bei einer chemischen Verschiebung von $\delta 8.19$ und der Wasserstoffkern H^{12} bei $\delta 7.39$ vorliegt. Das COSY-Spektrum gibt einem anhand ihrer Kopplungen Auskunft über die Identität der Wasserstoffkerne H^{11} und H^{10} ; der Wasserstoffkern H^{10} liegt bei $\delta 7.29$ und der Wasserstoffkern H^{11} bei $\delta 7.49$. Die

Zuordnung von den Kohlenstoffkernen C¹⁵⁻¹⁹ sind anhand des HMBC-Spektrums leicht zu erkennen und liegen bei δ 122.93, 123.85, 130.20 und 118.26.

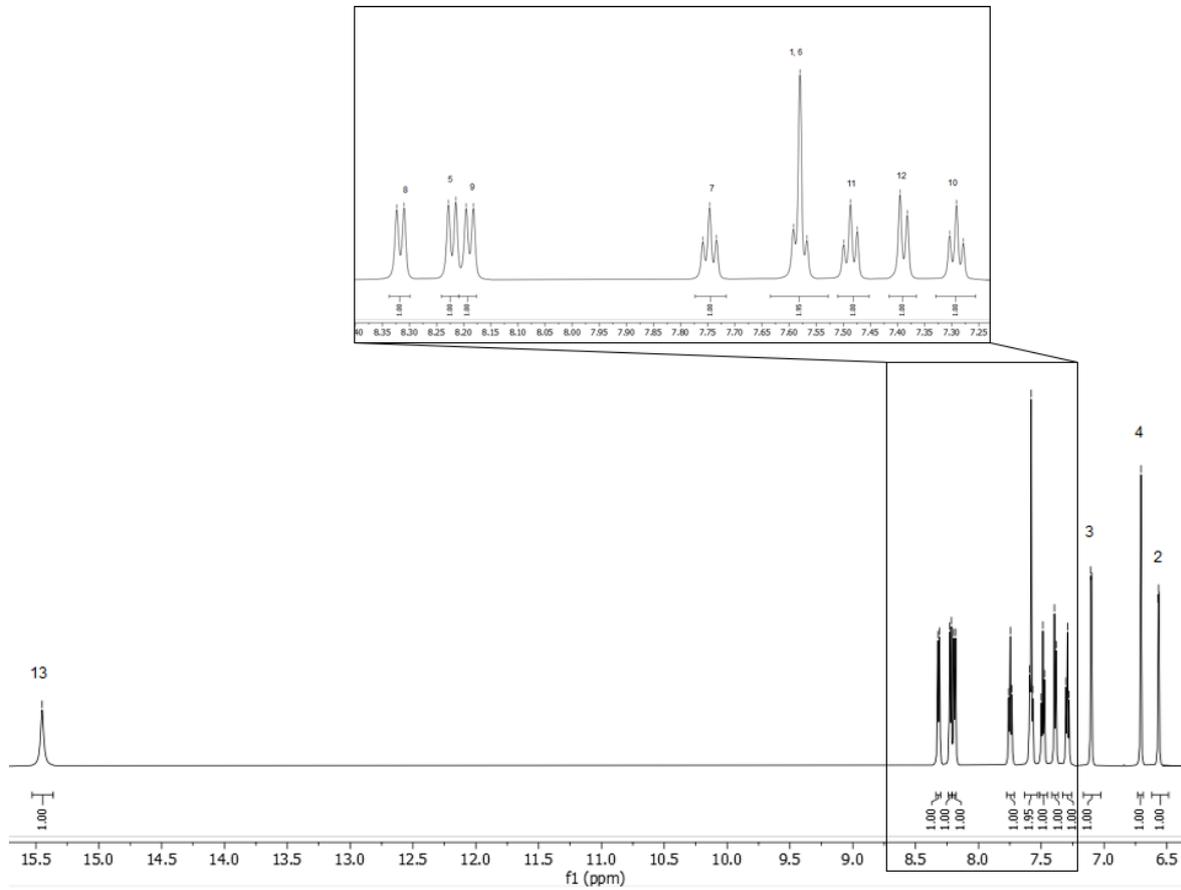


Abbildung 31: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **11d** (Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K).

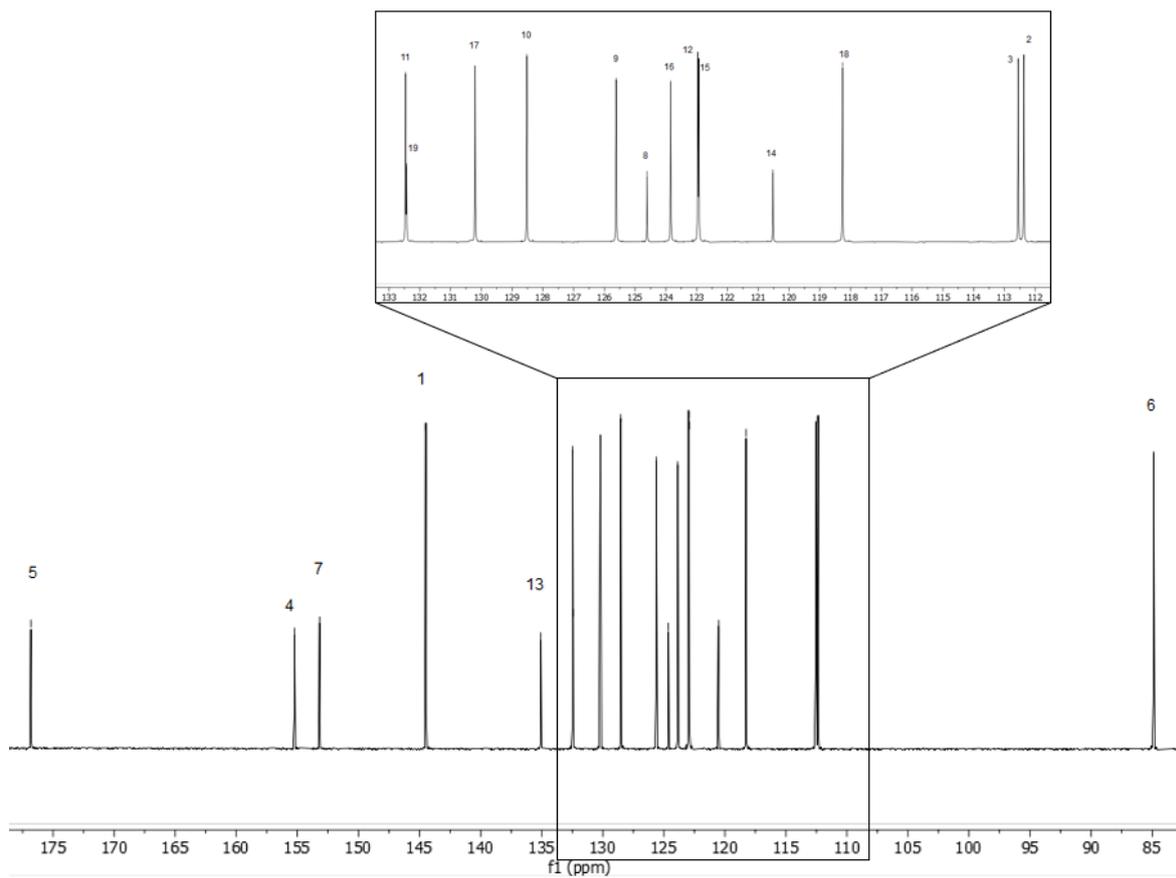
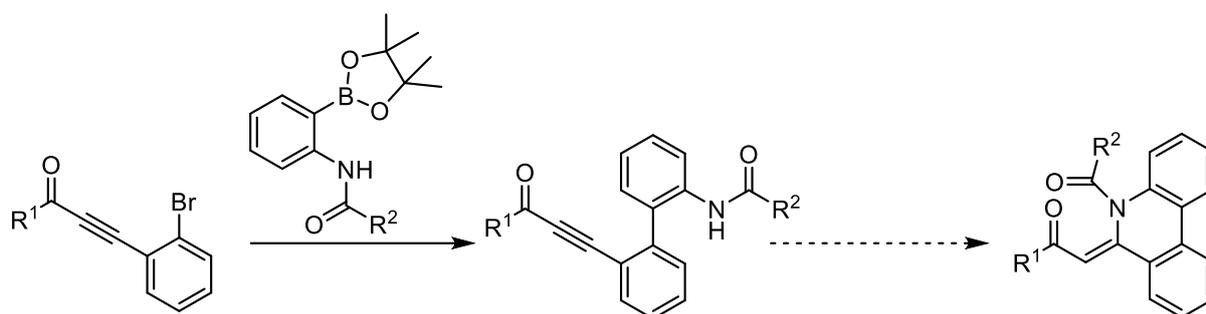


Abbildung 32: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **11d** (Dichlormethan- d_2 , 151 MHz, 298 K).

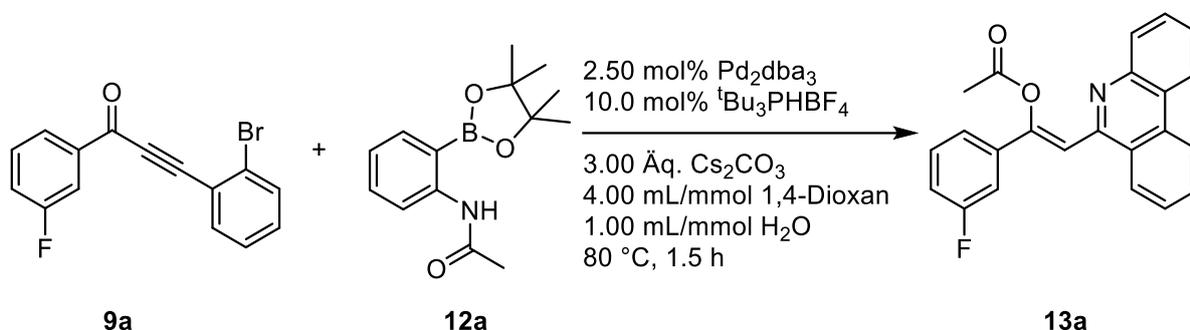
3.4.3 Darstellung von umgelagerten Phenanthridinen

3.4.3.1 Optimierungsstudie zur Darstellung von umgelagerten Phenanthridinen

Da die Multikomponentenreaktion zur Darstellung der Phenanthridine **11** unabhängig von der Substitution in guten Ausbeuten resultierte, wurde der Einsatz von geschützten Aminen erwogen. Hierfür sollte zunächst überprüft werden, ob die Reaktion nach der *Suzuki*-Kupplung stoppt oder ein Ringschluss zu beobachten ist (Schema 54). Daher wurden die in Kapitel 3.4.2.2 optimierten Bedingungen mit Boronsäureester **12a** angewendet, wobei aber anstelle der erwarteten Produkte das umgelagerte Phenanthridin **13a** entstand, was auch über eine Kristallstruktur nachgewiesen wurde (Schema 55).



Schema 54: Erwartete Reaktivität beim Einsatz von geschützten Aminen **12** in der *Suzuki*-Kupplung.



Schema 55: Gefundene Reaktivität beim Einsatz von geschützten Aminen **12** in der *Suzuki*-Kupplung.

Das gebildete Produkt **13a** war stark mit Phenanthridin **11a** verunreinigt und konnte nur durch mehrfache säulenchromatographische Trennung und langsame Kristallisation aus einer gesättigten Lösung gewonnen werden. Durch Esterspaltung kann das Phenanthridin **13a** unter anschließender Tautomerisierung in das Phenanthridin **11a** überführt werden. Diese basische Verseifung kann bereits während der Reaktion beginnen und scheint sich bei der säulenchromatographischen Reinigung fortzusetzen. Daher ist eine kurze Säule mit einer anschließenden Umkristallisation das Reinigungsverfahren der Wahl im Fall von instabilen Estern **13**.

Die Stabilität konnte durch den Einsatz von Boronsäureester **12b** deutlich erhöht werden; es wurde unter gleichen Bedingungen kein Zerfallsprodukt in der Reaktionslösung gefunden. Trotz anscheinend vollständiger Produktbildung wurde eine kurze Temperaturoptimierung durchgeführt, welche die Stabilität unter den in Kapitel 3.4.2.2 optimierten Bedingungen bestätigte (Tabelle 15). Allerdings wurde eine Reaktionstemperatur von 60 °C für die amidgeschützten Boronsäureester **12** gewählt, um eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit zusammen mit einer erhöhten Stabilität zu gewährleisten. Im Falle der Aminoboronsäureester **12e-12g** wurde die Temperatur aufgrund langsameren Umsatzes und höherer Stabilität erneut auf 80 °C angehoben.

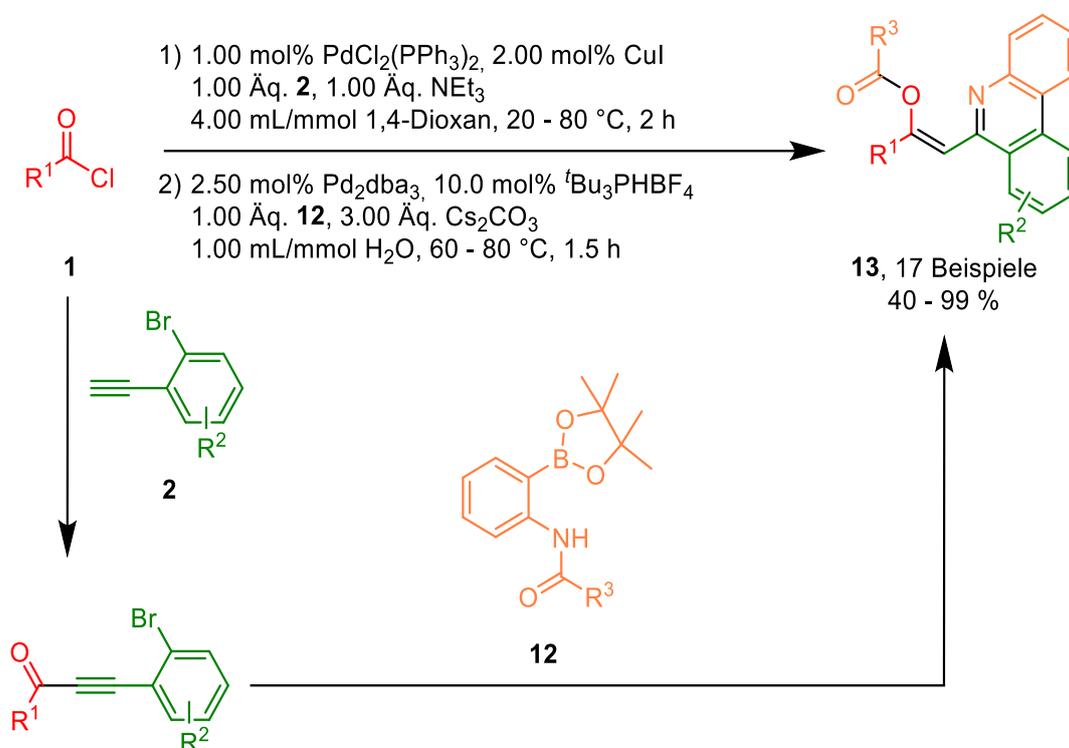
Tabelle 15: Experimentelle Details der Optimierungsstudie zur Determinierung der geeignetsten Temperatur zur Darstellung von Phenanthridin **13b**.

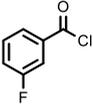
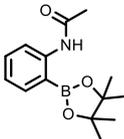
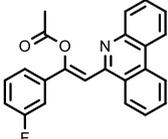
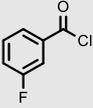
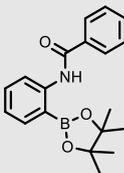
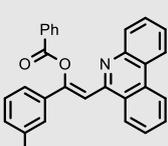
Eintrag	Temperatur °C	¹⁹ F-NMR-Ausbeute
1	20 °C	36 %
2	40 °C	92 %
3	60 °C	96 %
4	80 °C	93 %

3.4.3.2 Multikomponentenreaktion zur Darstellung von umgelagerten Phenanthridinen **13**

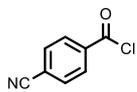
Die somit angepassten Bedingungen wurden nun in der Multikomponentenreaktion zur Darstellung von umgelagerten Phenanthridinen **13** verwendet. Bei dieser handelt es sich um eine vierschriftige Reaktionsabfolge, die wie in Kapitel 3.4.2.3 beschrieben mit einer *Sonogashira*-Kupplung startet, gefolgt von einer *Suzuki*-Kupplung und einer intramolekularen Cyclisierung. Als zusätzlicher Reaktionsschritt findet hier anschließend eine Umlagerung der Schutzgruppe statt. Mittels der Multikomponentenreaktion konnten 17 Beispiele der umgelagerten Phenanthridine **13** in Ausbeuten von 40 bis 99 % isoliert werden.

Tabelle 16: Übersicht der dargestellten umgelagerten Phenanthridinen **13**.



Eintrag	Säurechlorid 1	Alkin 2	Boronsäureester 12	Produkt 13
1	 1b	 2l	 12a	 13a , 87 %
2	 1b	 2l	 12b	 13b , 88 %

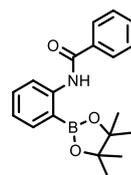
3



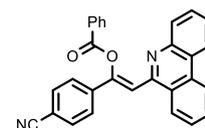
1c



2l

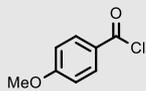


12b



13c, 40 %

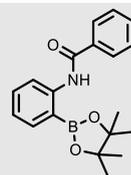
4



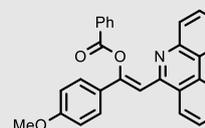
1d



2l



12b



13d, 79 %

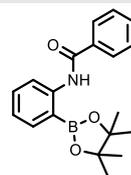
5



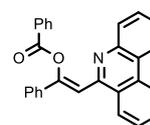
1f



2l

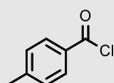


12b



13e, 86 %

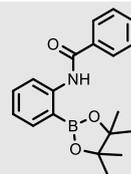
6



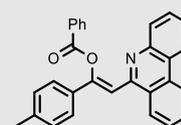
1h



2l

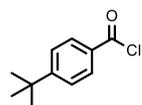


12b



13f, 86 %

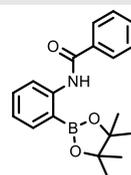
7



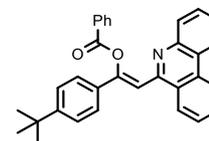
1i



2l

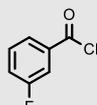


12b

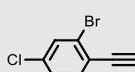


13g, 86 %

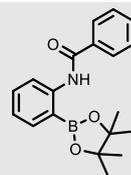
8



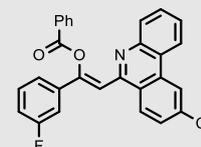
1b



2o

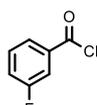


12b



13h, 89 %

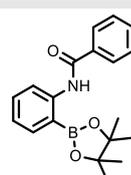
9



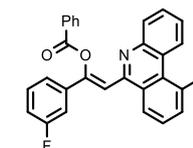
1b



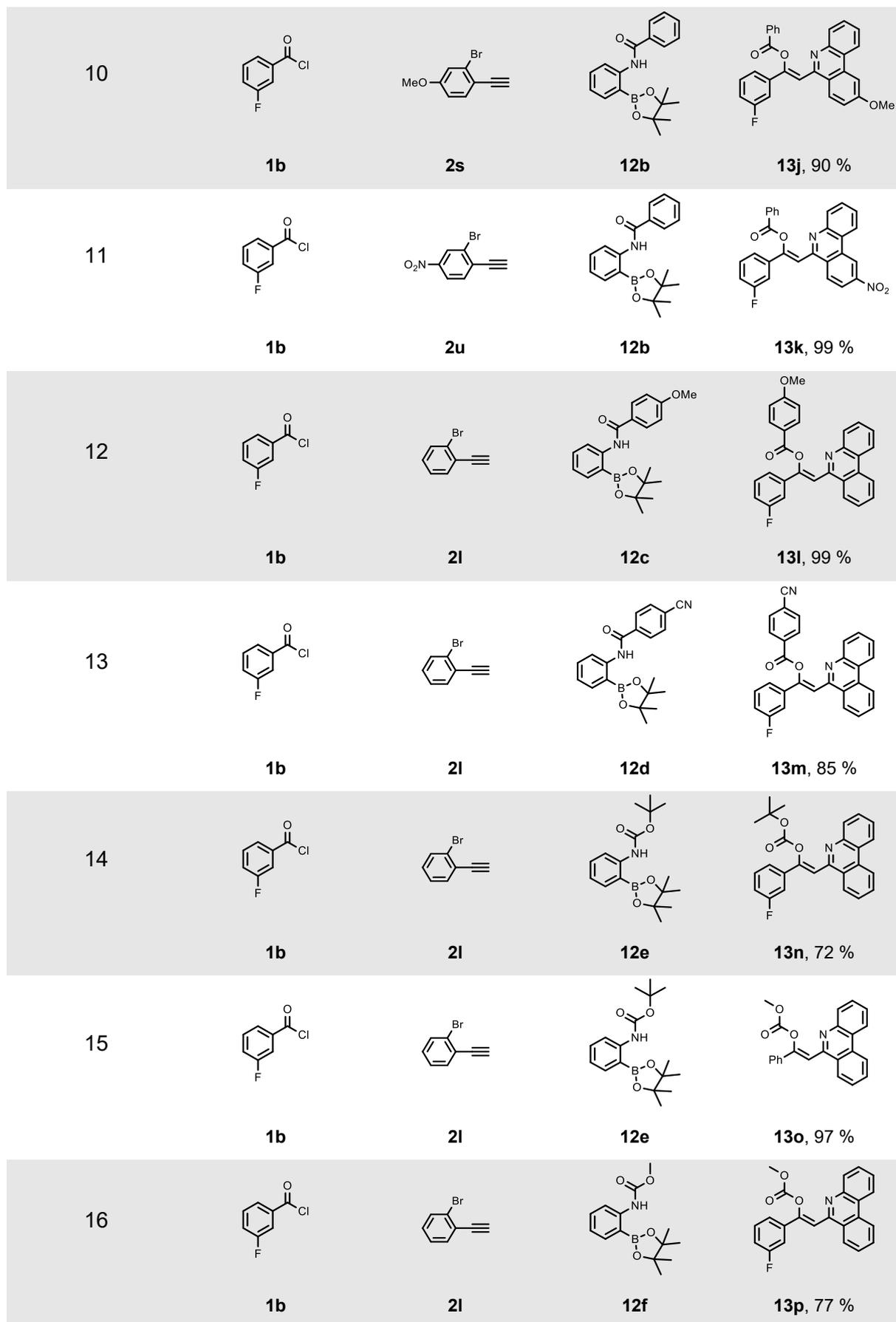
2p



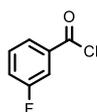
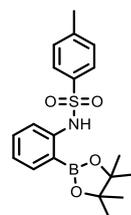
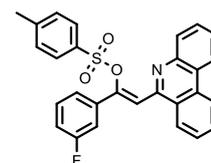
12b



13i, 73 %

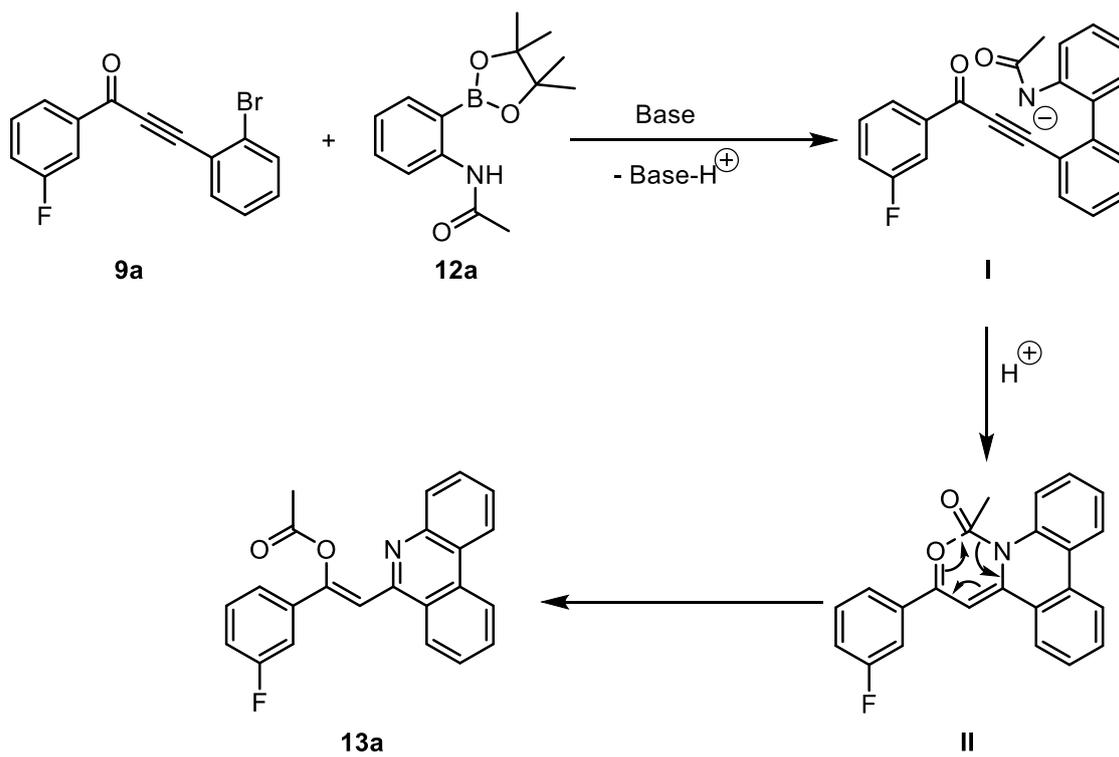


17

**1b****2l****12g****13q**, 65 %

Mit dieser Multikomponentenreaktion können verschieden substituierte Edukte zu umgelagerten Phenanthridinen auf einem schnellen und effizienten Weg dargestellt werden. Zudem ist die Ausbeute per Reaktionsschritt mit 63 bis 100 % in einem exzellenten Bereich. Das einsetzbare Substitutionsmuster der Säurechloride **1** und Alkine **2** zur Darstellung der umgelagerten Phenanthridine **13** unterscheidet sich nicht von dem der Phenanthridine **11**. Durch die Einführung der Schutzgruppe am Amin des Boronsäureesters **12** konnte eine breite Derivatisierung vorgenommen werden. Ein am Aromat substituierter Boronsäureester **12** wurde allerdings nicht eingesetzt. Das Amin der Verbindung **10b** kann erfolgreich zu verschiedenen Amiden, Tosylamiden und Carbamaten umgesetzt werden. Dabei scheinen die eingesetzten Amide die Umlagerung im Durchschnitt mit leicht höheren Ausbeuten zu durchlaufen (vgl. **13b**, **13l**, **13m** mit **13n**, **13p**, **13q**). Von den Verbindungen **12b-12d** sind die elektronenreicheren Substitutionen leicht bevorzugt (Tabelle 16, Eintrag 2, 12, 13). Erneut wird in der Synthese der negative Einfluss von elektronenziehenden Gruppen am Säurechlorid (vgl. **11b**, **13c**) und sterischer Hinderung im Bereich des Alkins (vgl. **11l**, **13i**) deutlich. Durch die fehlende Isolierung der Zwischenprodukte und der kurzen Reaktionszeit, zusammen mit der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel, deckt die Reaktion eindeutig einige Aspekte der grünen Chemie ab. Der Überschuss an Base und die suboptimale Atomökonomie widersprechen allerdings dieser. Insgesamt sind die Produkte für den Einsatz von nur 3 Edukten hochkomplex und können zum Teil in quantitativen Ausbeuten gewonnen werden, was für eine sehr erfolgreiche neuartige Synthese spricht.

Ein plausibler Reaktionsmechanismus ist in Schema 56 dargestellt. Die Reaktion wird durch die *Suzuki*-Kupplung initiiert und das Amid unter den Bedingungen deprotoniert (Intermediat I). Dadurch findet anschließend die *Michael*-Addition unter Ringschluss statt, wobei Intermediat II gebildet wird. Die folgende Umlagerung verläuft vermutlich über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, bei dem die Amidbindung zu Gunsten der Esterbindung gespalten und Verbindung **13a** gebildet wird.



Schema 56: Mechanistischer Vorschlag für die Darstellung des umgelagerten Phenanthridins **13a**.

3.4.3.3 Strukturanalyse der umgelagerten Phenanthridine

Am Beispiel des Phenanthridins **13c** sollen die charakteristischen Signale der Verbindungsklasse im ^1H - und ^{13}C -NMR aufgezeigt und erklärt werden.

Der Signalsatz der Kerne H^6/C^{12} lässt sich auch in dieser Produktklasse leicht durch sein Singulett im ^1H -NMR-Spektrum identifizieren. Dieser ist bei einer Verschiebung von $\delta 7.83/114.47$ zu finden. Ebenfalls einfach zu identifizieren ist der stark tieffeldverschobene Carbonyl-Kohlenstoffkern C^7 bei $\delta 164.91$ und die stark hochfeldverschobenen Kohlenstoffkerne C^1 und C^2 bei $\delta 118.86$ und 113.24 .

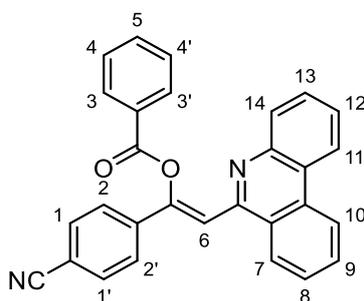


Abbildung 33: ^1H -NMR-Lokantensatz des umgelagerten Phenanthridins **13c**.

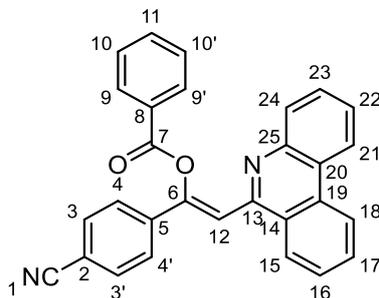


Abbildung 34: ^{13}C -NMR-Lokantensatz des umgelagerten Phenanthridins **13c**.

Anhand des zugeordneten Signals von dem Kohlenstoffkern C^7 kann das Signal von dem Wasserstoffkern H^3 identifiziert werden, da dieses mit dem Kohlenstoffkern C^7 im HMBC-Spektrum einen Kreuzpeak erzeugt. Durch das HSQC-Spektrum kann der Signalsatz der Kerne H^3/C^9 identifiziert werden, welcher sich bei einer chemischen Verschiebung von $\delta 8.16/130.73$ finden lässt. Anhand der Kreuzpeaks im COSY-Spektrum lassen sich die Protonen H^4 und H^5 bei $\delta 7.51$ und 7.67 identifizieren. Die korrespondierenden Signale von den Kohlenstoffkernen C^{10} und C^{11} liegen bei $\delta 129.00$ und 133.99 . Das quartäre Signal des Kohlenstoffkerns C^8 kann anhand des Kreuzpeaks im HMBC bei $\delta 130.05$ gefunden werden.

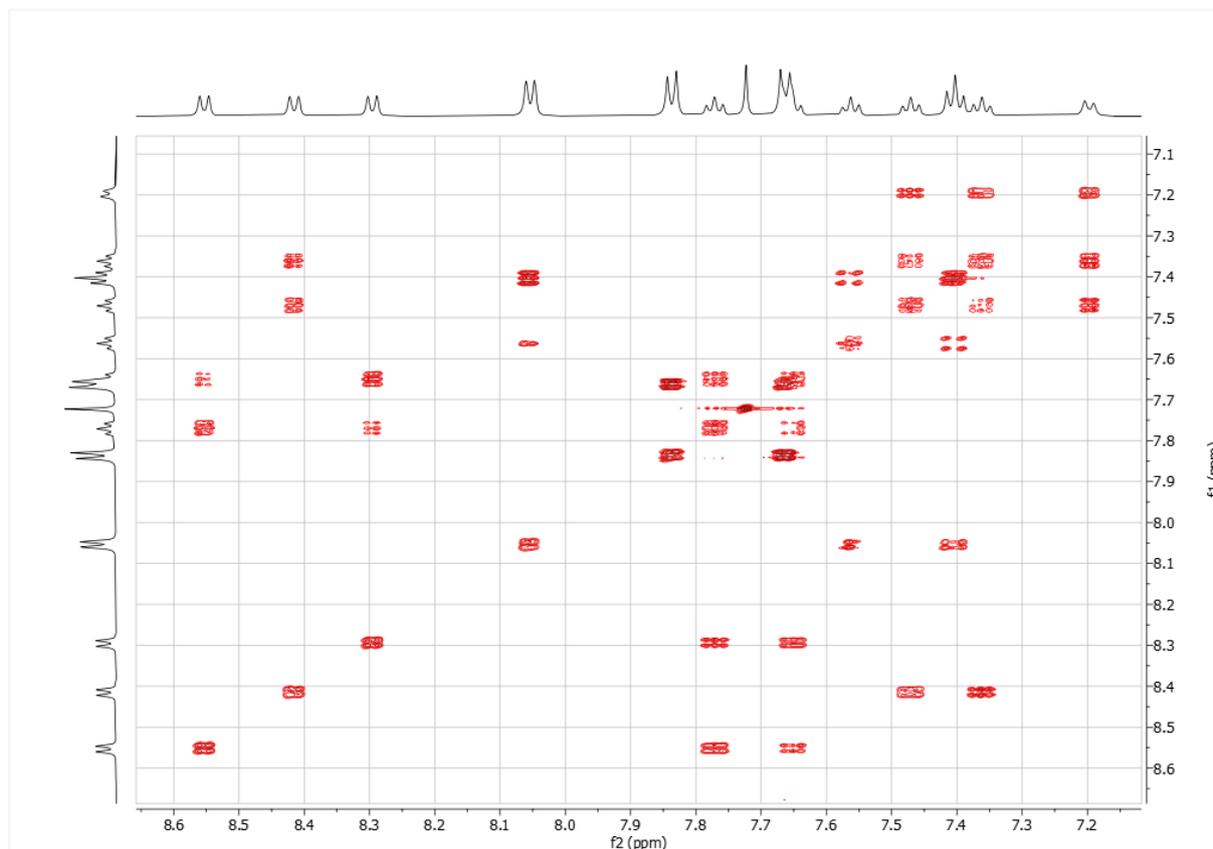


Abbildung 35: Ausschnitt des COSY-Spektrums der Verbindung **13c**.

Die Signale der Wasserstoffkerne H^1 und H^2 liegen jeweils als Dublett vor und finden sich bei $\delta 7.77$ und 7.94 . Das Signal bei $\delta 7.77$ überlagert zudem mit einem anderen Proton. Anhand der Nähe zu dem Kohlenstoffkern C^2 kann das Proton H^1 bei $\delta 7.94$ identifiziert werden. Der Wasserstoffkern H^2 zeigt einen Kreuzpeak mit einem quartären Kohlenstoffkern bei $\delta 140.20$, bei dem es sich um den Kohlenstoffkern C^5 handelt, während das Proton H^1 mit dem Kohlenstoffkern C^6 bei $\delta 149.85$ einen Kreuzpeak erzeugt. Die Zuordnung von den Kohlenstoffkernen C^3 und C^4 über das HSQC-Spektrum ergibt eine chemische Verschiebung von $\delta 126.38$ und 133.01 .

Erfahrungsgemäß wird das Signal von dem Kohlenstoffkern C^{13} stark tieffeldverschoben erwartet und findet sich bei $\delta 152.57$. Der Kohlenstoffkern C^{13} zeigt einen Kreuzpeak mit dem Dublett bei $\delta 8.40$, bei dem es sich um das Proton H^7 handelt. Anhand des Signals des Protons H^7 kann im HMBC-Spektrum nun der Kohlenstoffkern C^{14} bei $\delta 133.24$ identifiziert werden. Durch Analyse des COSY-Spektrums können die Signale der Wasserstoffkerne H^{8-10} zugeordnet werden, die Unterscheidung von den Protonen H^8 und H^9 ist allerdings noch nicht möglich. Diese erfolgt erneut über das HMBC-Spektrum. Hier zeigt sich ein Kreuzpeak von dem Kohlenstoffkern C^{14} zum Signal bei $\delta 7.87$, allerdings nicht zu $\delta 7.77$, weswegen ersteres zu dem Wasserstoffkern H^8 und letzteres zu dem Wasserstoffkern H^9 gehört. Das Proton H^{10} kann bei einer chemischen Verschiebung von $\delta 8.66$ gefunden werden. Der Kohlenstoffkern

C^{19} zeigt Kreuzpeaks zu den Wasserstoffkernen H^{8-10} und liegt bei δ 125.83. Anhand des HSQC-Spektrums kann nun ebenfalls eine Zuordnung von den Kohlenstoffkernen C^{15-18} durchgeführt werden, welche in folgender Reihenfolge im ^{13}C -NMR zu finden sind: δ 125.89, 130.99, 127.93, 122.89.

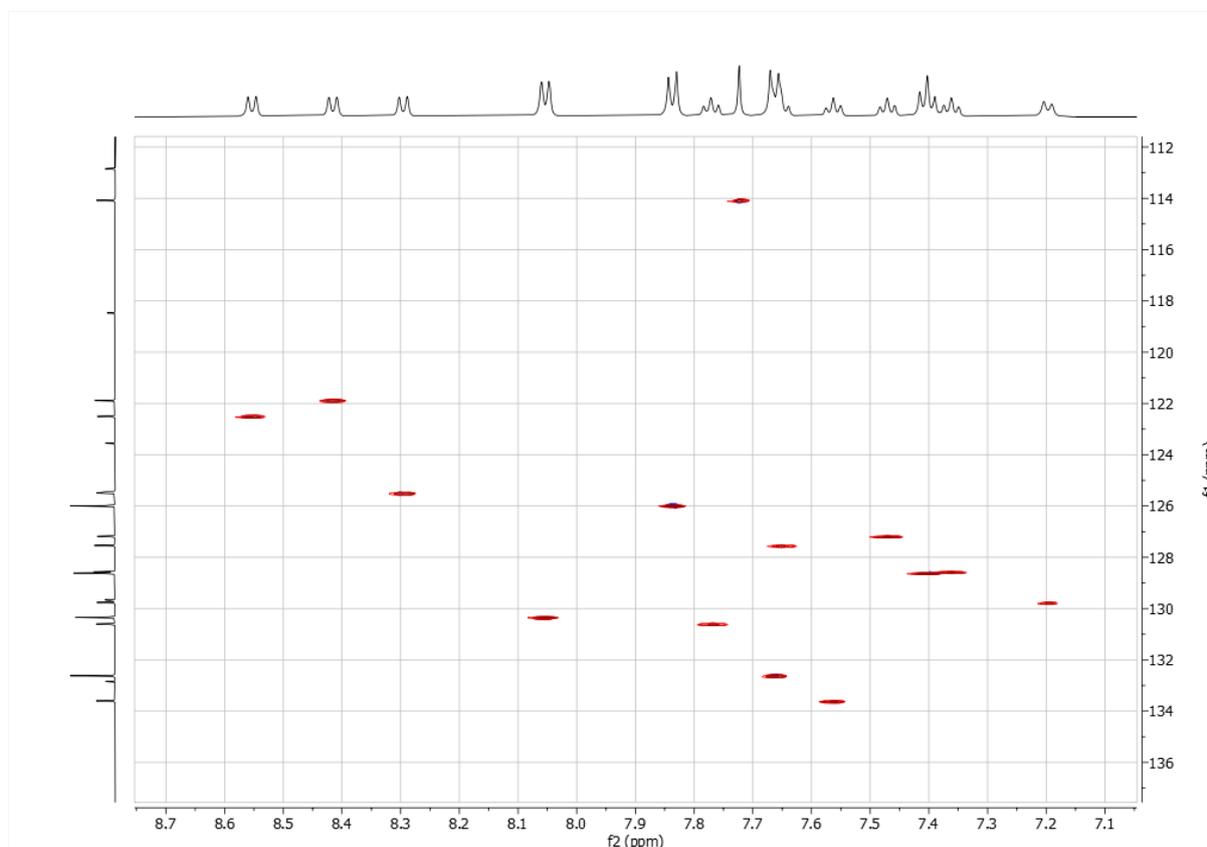


Abbildung 36: Ausschnitt des HSQC-Spektrums der Verbindung **13c**.

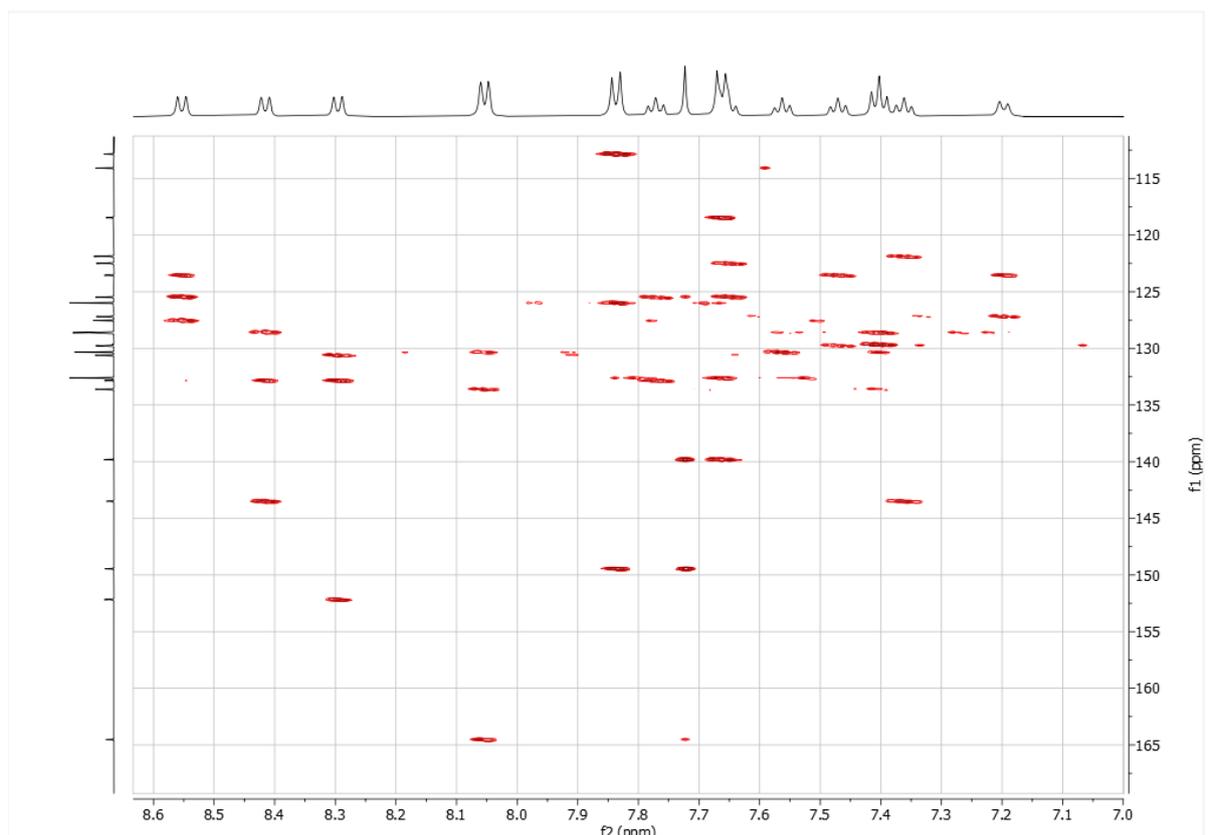


Abbildung 37: Ausschnitt des HMBC-Spektrums der Verbindung **13c**.

Die Kohlenstoffkerne C^{20} und C^{25} sind die einzigen bis jetzt unbestimmten quartären Kohlenstoffkerne und können anhand ihrer chemischen Verschiebung leicht eingeordnet werden. Aufgrund seiner Nähe zum Stickstoff sollte der Kohlenstoffkern C^{25} stark tieffeldverschoben vorliegen und kann bei einer Verschiebung von δ 143.89 gefunden werden, während der Kohlenstoffkern C^{20} bei δ 123.94 liegt. Anhand des HMBC-Spektrums können nun auch die Dubletts H^{11} und H^{14} sicher erkannt werden, da H^{14} bei δ 8.52 mit dem Kohlenstoffkern C^{25} und H^{11} bei δ 7.30 mit dem Kohlenstoffkern C^{20} koppelt. Die Triplets H^{12} und H^{13} koppeln ebenfalls nur mit dem nähergelegenen tertiären Kohlenstoffkern, weswegen das Signal bei δ 7.46 dem Proton H^{13} und das Signal bei δ 7.57 dem Proton H^{12} zugeordnet werden kann. Über das HSQC-Spektrum wurden die Kohlenstoffkerne C^{21-24} in folgender Reihenfolge identifiziert: δ 130.15, 127.57, 128.96 und 122.28.

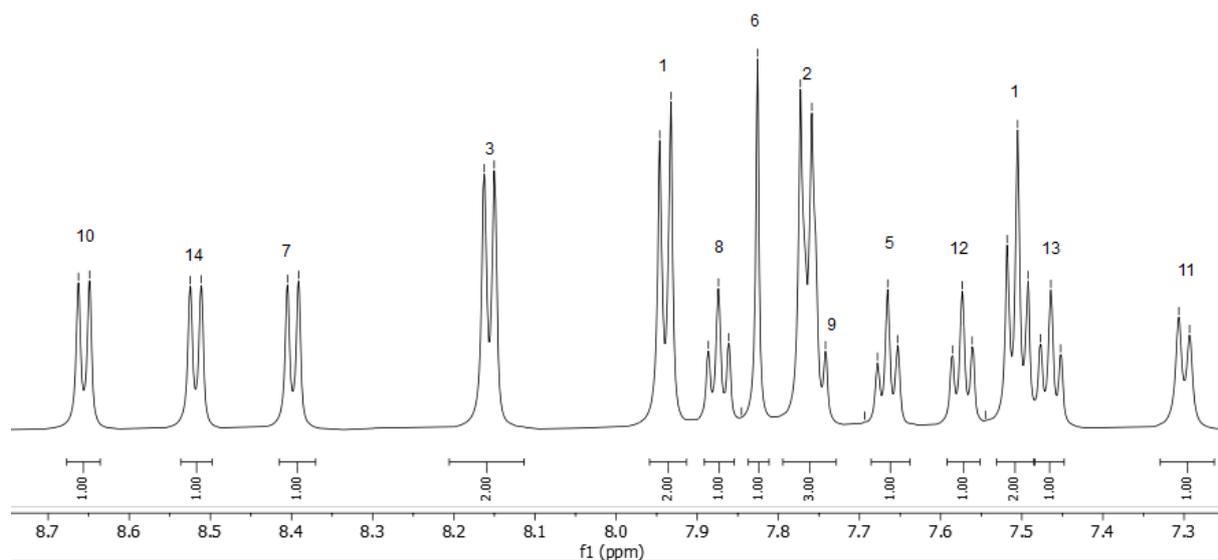


Abbildung 38: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **13c** (Dichlormethan- d_2 , 600 MHz, 298 K).

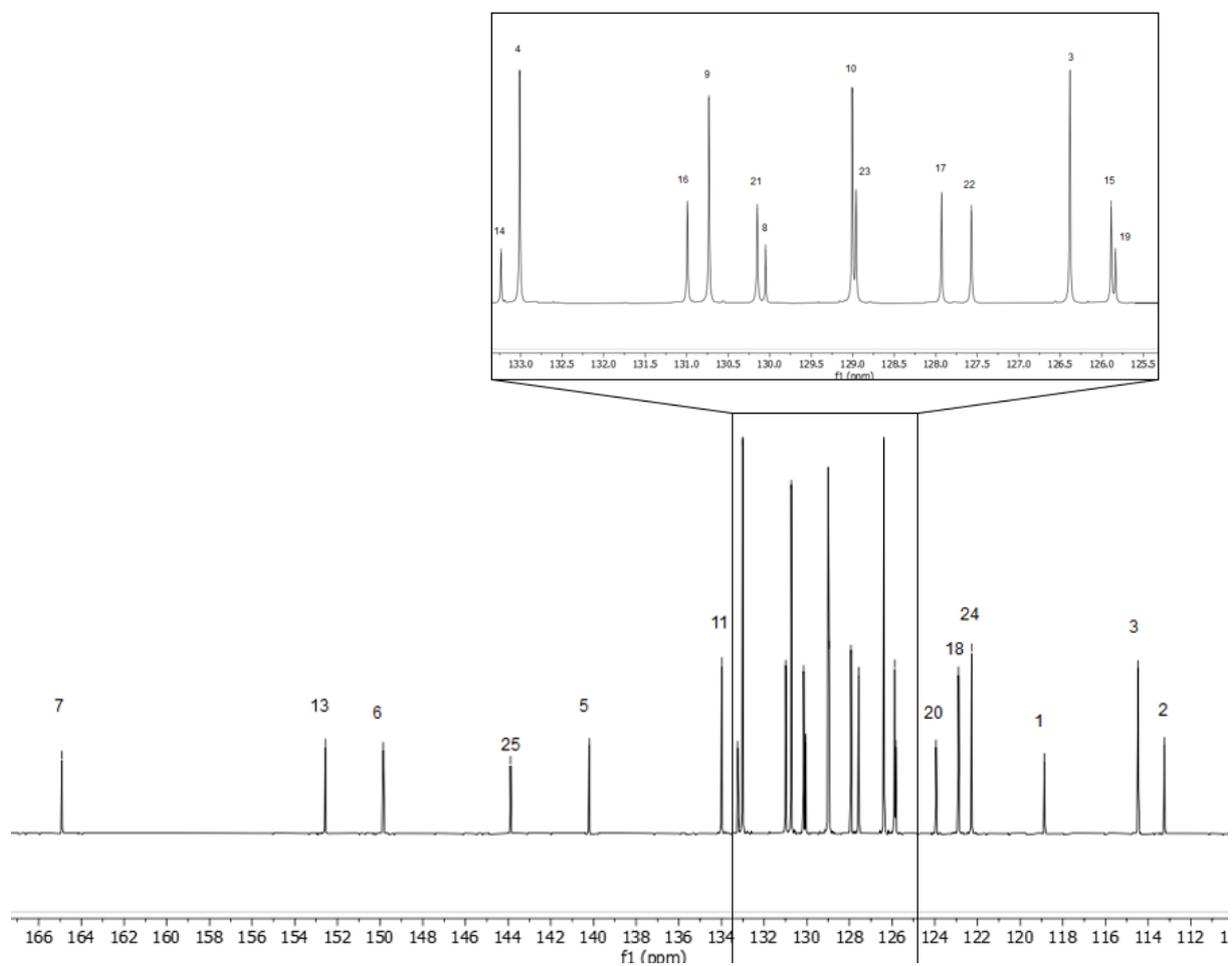
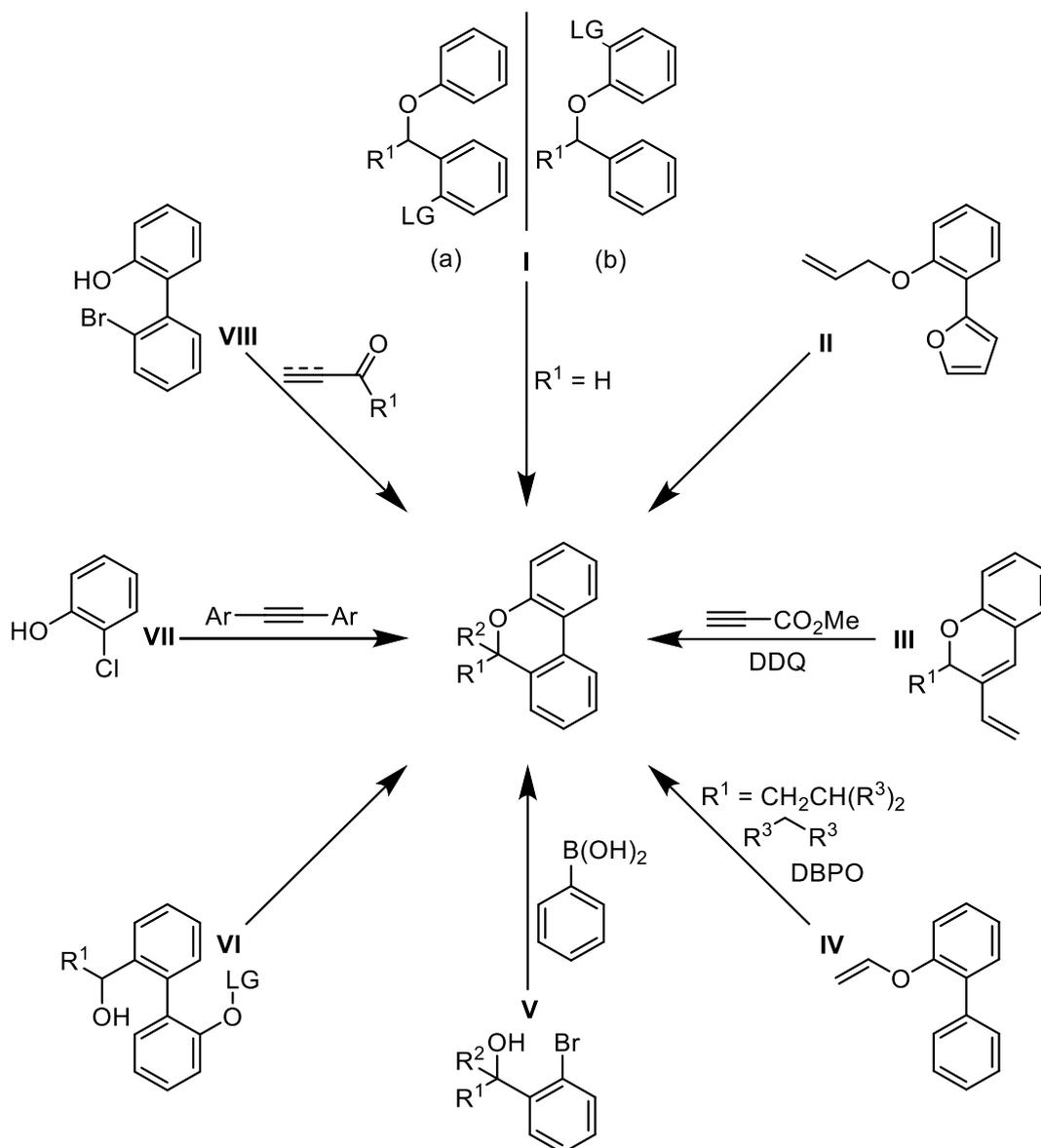


Abbildung 39: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **13c** (Dichlormethan- d_2 , 151 MHz, 298 K).

3.4.4 Darstellung von Benzo[c]chromenen

3.4.4.1 Literaturübersicht zur Darstellung von Benzo[c]chromenen

Benzo[c]chromene sind wichtige Struktureinheiten, die in vielen Naturstoffen und biologisch aktiven Verbindungen vertreten sind.^[212] Sie können unter anderem als Östrogen-Rezeptorantagonist,^[213] antiparasitär,^[214] entzündlich^[215] schmerzlindernd^[216] und antimittotisch^[212a] wirken.



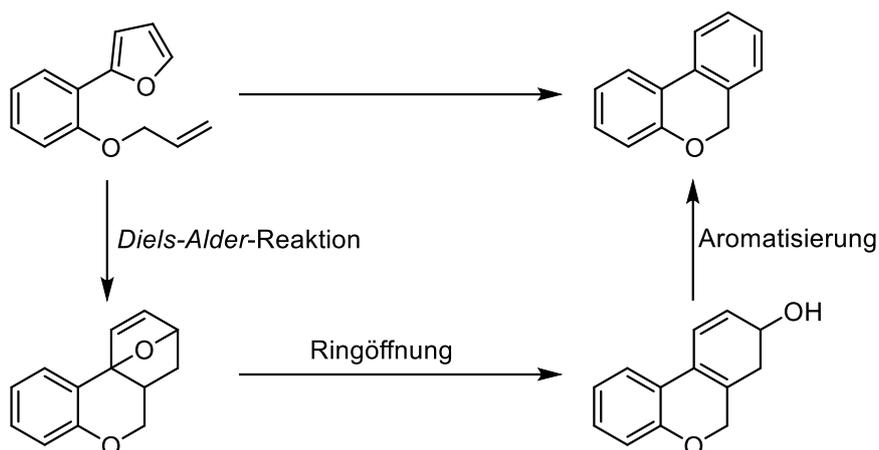
Schema 57: Unterschiedliche Synthesewege für die Darstellung von Benzo[c]chromenen.

Benzo[c]chromene können auf mannigfaltige Weise dargestellt werden (Schema 57). Der Zugang zu Benzo[c]chromenen durch Verknüpfung zweier aromatischer Systeme wird dabei häufig genutzt (I), wobei die Art der Bindungsknüpfung sich zum Teil deutlich unterscheidet. Als Austrittsgruppen werden üblicherweise Halogene^[217] oder Diazoniumsalze^[218] verwendet,

die Reaktion wurde allerdings auch ohne Austrittsgruppe bereits erfolgreich durchgeführt.^[219] Dabei kann die Austrittsgruppe entweder an der Benzoxy- (a) oder der Phenoxygruppe (b) gebunden sein. Bei der Bindungsknüpfung mittels Halogenen kann zwischen zwei verschiedenen Mechanismen unterschieden werden. Zum einen haben *Kouznetsov et al.* (a)^[217a] und *Budén et al.* (b)^[217b] jeweils palladium-katalysierte Ringschlussreaktionen veröffentlicht. Dabei findet eine Insertion des Katalysators in die Kohlenstoff-Halogenbindung statt, gefolgt von einer Koordination des Komplexes an das Reaktionszentrum und finalisiert mit einer basisch geführten Ringschlussreaktion. Zum anderen haben *Sun et al.* (b)^[217c] und *Budén et al.* (a)^[217d] jeweils radikalische Mechanismen für ihre Synthesen postuliert. Dabei wird die Kohlenstoff-Halogenbindung durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht gespalten und das entstandene Radikal durchläuft eine Ringschlussreaktion. Durch Deprotonierung und SET wird anschließend das gewünschte Benzo[c]chromen gebildet. Die beiden Reaktionspfade können auch bei der Bindungsknüpfung mittels Diazoniumsalzen gefunden werden. Dabei verwenden *Du et al.* (b)^[218a] den palladiumkatalysierten Reaktionsweg, während *Feng et al.* (b)^[218b] die Benzo[c]chromene über einen radikalischen Mechanismus erhalten.

Auch bei der von *Alcarazo et al.* publizierten Ringschlussreaktion unter formalem Verlust von H₂ wird ein radikalischer Mechanismus durchlaufen. Dabei findet zuerst eine Sulfonylierung in *ortho*-Position zum aromatischen Ether statt (b). Diese neugeknüpfte Bindung wird anschließend iridiumkatalysiert via eines SET gespalten und die radikalische Bindungsknüpfung verläuft wie erwartet.^[219]

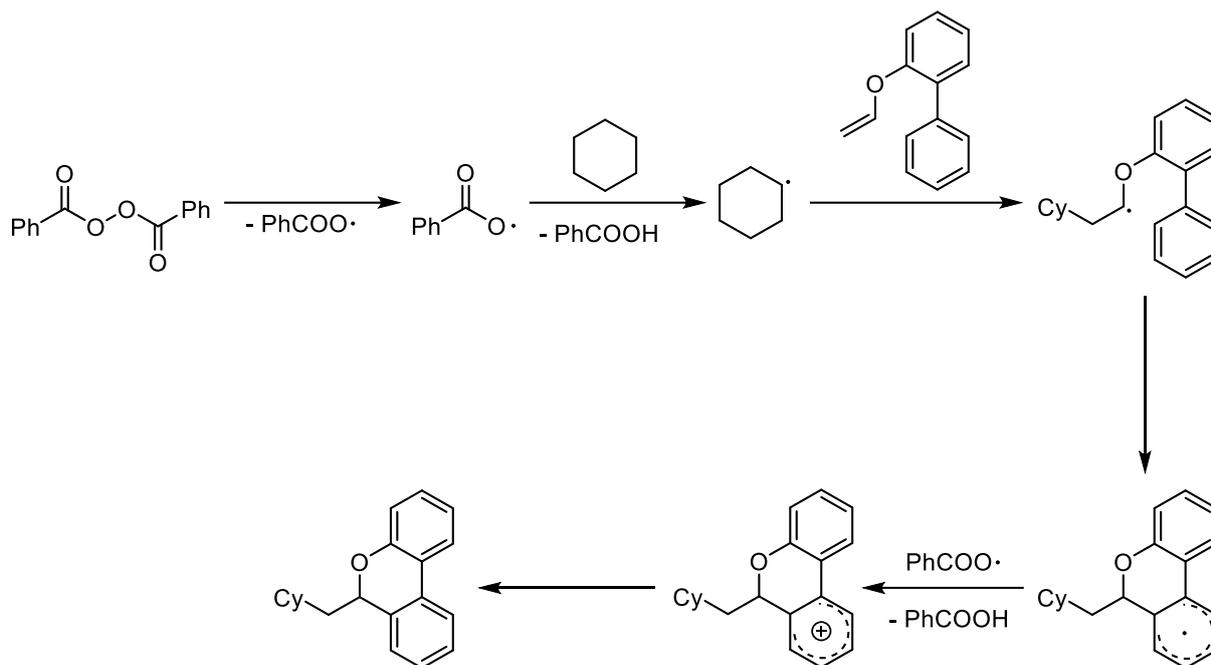
Bei allen hier aufgezeigten Synthesen werden nur in 6-Position unsubstituierte Produkte erhalten. Diese Limitierung kann ebenfalls in der von *Fan et al.* entdeckten Synthese von Benzo[c]chromenen gefunden werden (II). Dabei geht das in 3-Position veretherte Alken mit dem Furanring eine intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion ein. Das dabei entstandene, verbrückte Intermediat unterläuft anschließend eine Ringöffnung und eine Aromatisierung unter Wasserabspaltung, wobei sich das gewünschte Benzo[c]chromen bildet (Schema 58).^[220]



Schema 58: Synthese von Benzo[*c*]chromenen nach *Fan et al.*^[220]

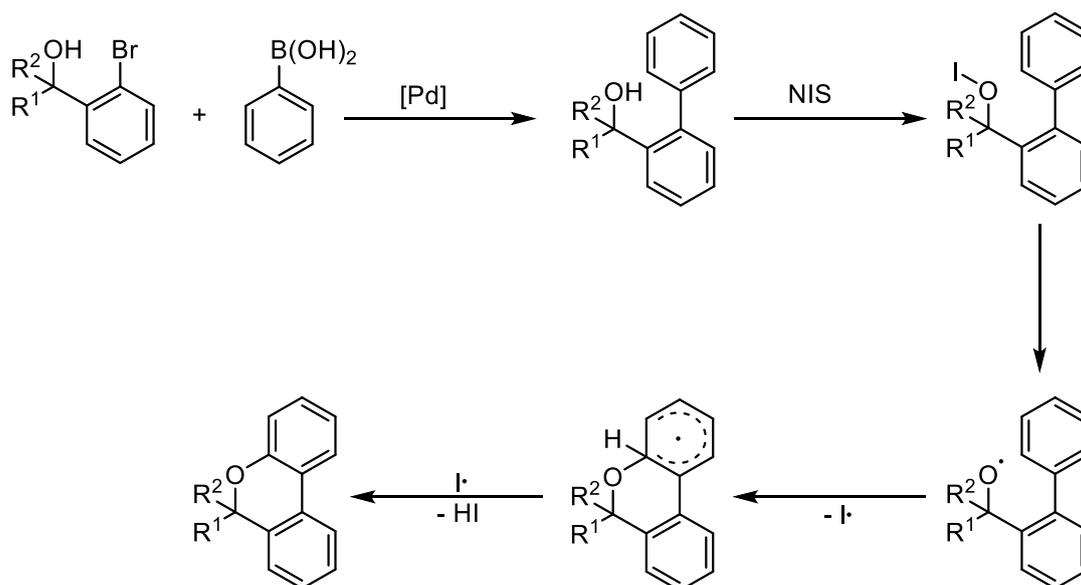
Eine weitere Methode zur Darstellung von Benzo[*c*]chromenen über eine *Diels-Alder*-Reaktion wurde von *Temperini et al.* entdeckt (**III**). Hierbei wird eine intermolekulare *Diels-Alder*-Reaktion mit 4-Vinyl-2*H*-chromen-Derivaten und Propiolsäureestern durchgeführt und das entstandene Produkt mittels DDQ oxidiert. Damit konnte eine breite Produktpalette dargestellt werden, allerdings konnten keine anderen Alkine in der Reaktion erfolgreich umgesetzt werden.^[221]

Durch radikalische Reaktion von 3-(Vinyloxy)-1,1'-biphenyl-Derivaten können, wie von *Sun et al.* gezeigt, ebenfalls Benzo[*c*]chromene dargestellt werden (**IV**). Dabei wird im ersten Schritt mittels DBPO ein aliphatisches Radikal erzeugt, welches an das Alken addiert. Das damit gebildete Radikal geht einen Ringschluss ein und mittels SET und Deprotonierung kann das gewünschte Produkt erhalten werden (Schema 59). Es wurden allerdings nur aliphatische, unsubstituierte Verbindungen im ersten Reaktionsschritt in Radikale übergeführt, was die Möglichkeit der Derivatisierung an dieser Position deutlich einschränkt.^[222]



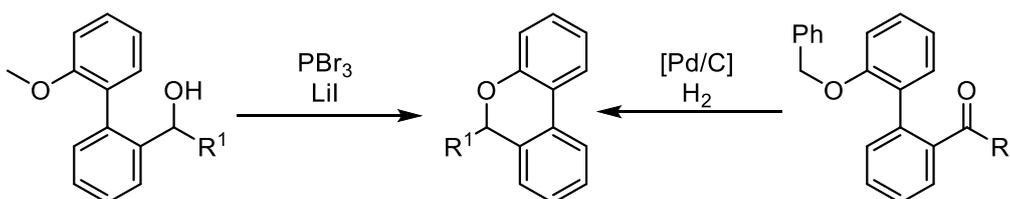
Schema 59: Darstellung von Benzo[c]chromenen nach *Sun et al.*^[222]

Ein weiterer radikalischer Syntheseweg zur Darstellung von Benzo[c]chromenen wurde von *Shekhar* und *Satyanarayana* entdeckt (**V**). Dieser startet mit einer *Suzuki-Kupplung* eines 2-Bromphenylmethanolderivats mit einer aromatischen Boronsäure. Anschließend wird mittels NIS eine Sauerstoff-Iodbindung geknüpft, die daraufhin wieder radikalisch zerfällt. Das gebildete Radikal untergeht anschließend einen Ringschluss und überträgt ein Elektron an das Iodradikal. Unter Abspaltung eines Protons wird anschließend das Produkt gebildet (Schema 60).^[223]



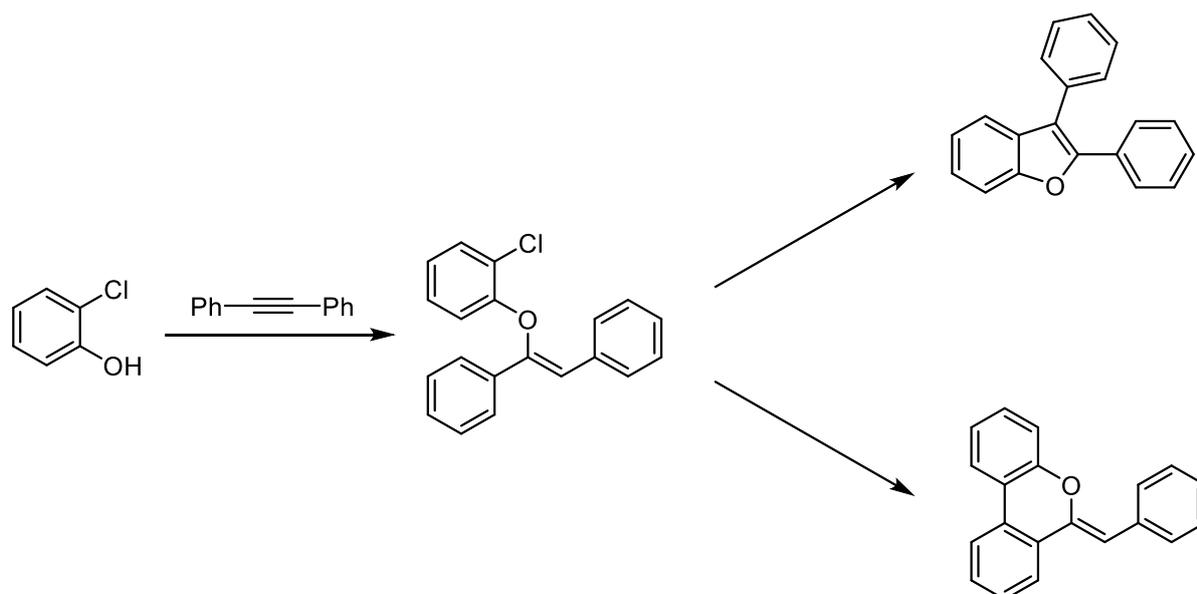
Schema 60: Darstellung von Benzo[c]chromenen nach *Shekhar* und *Satyanarayana*.^[223]

Auch zwei Beispiele für Kondensationsreaktionen zur Gewinnung von Benzo[*c*]chromenen sind bereits literaturbekannt (**VI**). Dabei handelt es sich um die Kondensation von einer Hydroxygruppe mit einer aromatischen Methoxygruppe, entwickelt von *Tummatorn et al.*, oder um die von *Shi et al.* veröffentlichte Reaktion eines benzylgeschützten aromatischen Alkohols mit einem Keton (Schema 61). PBr_3 dient bei der linken Syntheseroute der Aktivierung und anschließenden Abspaltung des freien Alkohols, während LiI zum Abfangen der Methylgruppe eingesetzt wird.^[224] Der Palladium/Kohle-Katalysator wird zur Entfernung der Benzylschutzgruppe und zur Reduktion des Ketons zum Alkohol verwendet.^[225]



Schema 61: Mögliche Kondensationsreaktionen zur Darstellung von Benzo[*c*]chromenen nach *Tummatorn et al.* (links) und *Shi et al.* (rechts).

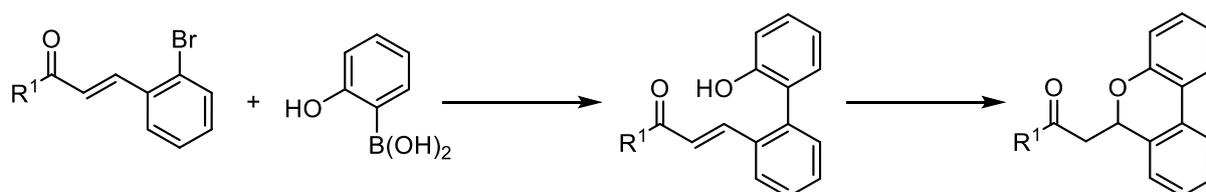
Nolan et al. haben die in Schema 57 (**VII**) gezeigte Ringschlussreaktion mit einer goldkatalysierten Additionsreaktion verbunden. Damit waren sie dazu in der Lage, Benzo[*c*]chromene mit einer Alkenfunktionalität in 6-Position darzustellen. Dabei addiert die Hydroxygruppe des Phenols im ersten Schritt an ein symmetrisches Alkin. Anschließend kann durch Wahl des Palladiumkatalysators entweder eine intramolekulare CH-Aktivierung ablaufen, welche zu den gewünschten Benzo[*c*]chromenen führt, oder eine intramolekulare *Heck*-Reaktion durchgeführt werden, die in der Darstellung von Benzo[*b*]furanen mündet (Schema 62).^[226]



Schema 62: Darstellung von Benzo[c]chromenen nach *Nolan et al.*^[226]

Zur Darstellung der Benzo[c]chromene **15** ist bislang nur eine Syntheseroute literaturbekannt, aber es gibt mehrere Möglichkeiten, um sehr ähnliche Struktur motive zu erhalten. *Yang et al.* haben die Syntheseroute zur Darstellung der Benzo[c]chromene **15** im Jahr 2015 veröffentlicht (**VIII**). Dafür haben sie 2'-Brom-[1,1'-biphenyl]-2-ol-Derivate eingesetzt, welche per *Michael*-Addition an terminale Alkinone oder Propiolsäureester addieren. Anschließend wird durch eine intramolekulare *Heck*-Reaktion der Ring zum Benzo[c]chromen geschlossen. Die Forschung konzentrierte sich hier hauptsächlich auf die Reaktionen mit Propiolsäureestern und es wurden nur 6 Beispiele mit Alkinonen dargestellt.^[227]

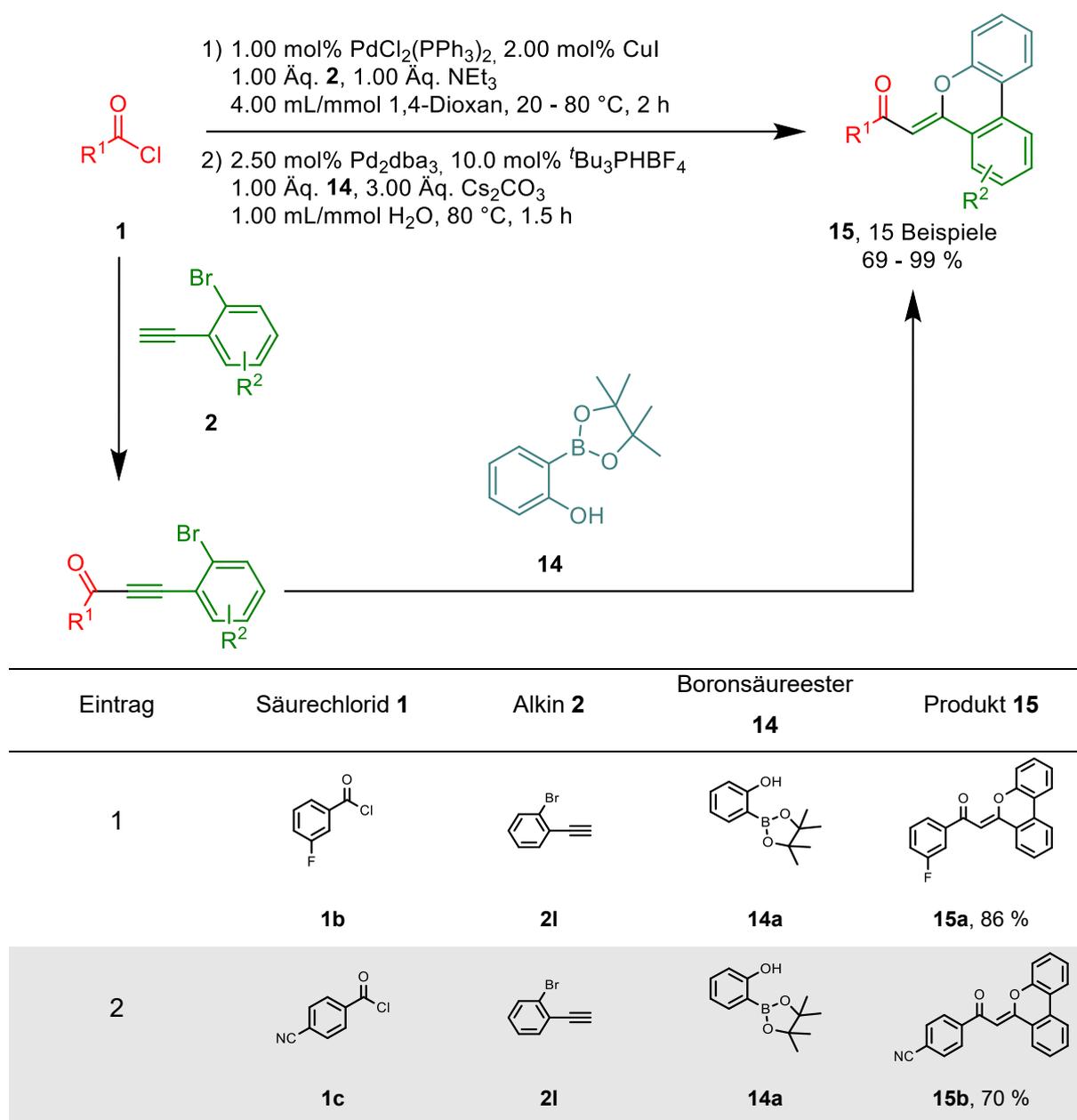
Möglichkeiten, um Benzochromene mit derselben Struktur wie **15** nur ohne die Doppelbindung des *Michael*-Systems darzustellen, wurden von *Xu et al.*^[228] und *Ray et al.*^[229] publiziert. Beide Synthesen beruhen auf dem selben Prinzip, allerdings sind die Reaktionsbedingungen und die Derivate unterschiedlich. Beide Reaktionen starten mit einer *Suzuki*-Kupplung um zwei aromatische Systeme miteinander zu verknüpfen und terminieren ihre Reaktion durch eine intramolekulare *Michael*-Addition eines Alkohols an das Alken (Schema 63). Während *Ray et al.* nur Ketone mit einem Methylrest an R¹ eingesetzt haben, wurden bei *Xu et al.* zusätzlich noch Phenyl- und Ethoxyreste eingebracht.^[228-229]

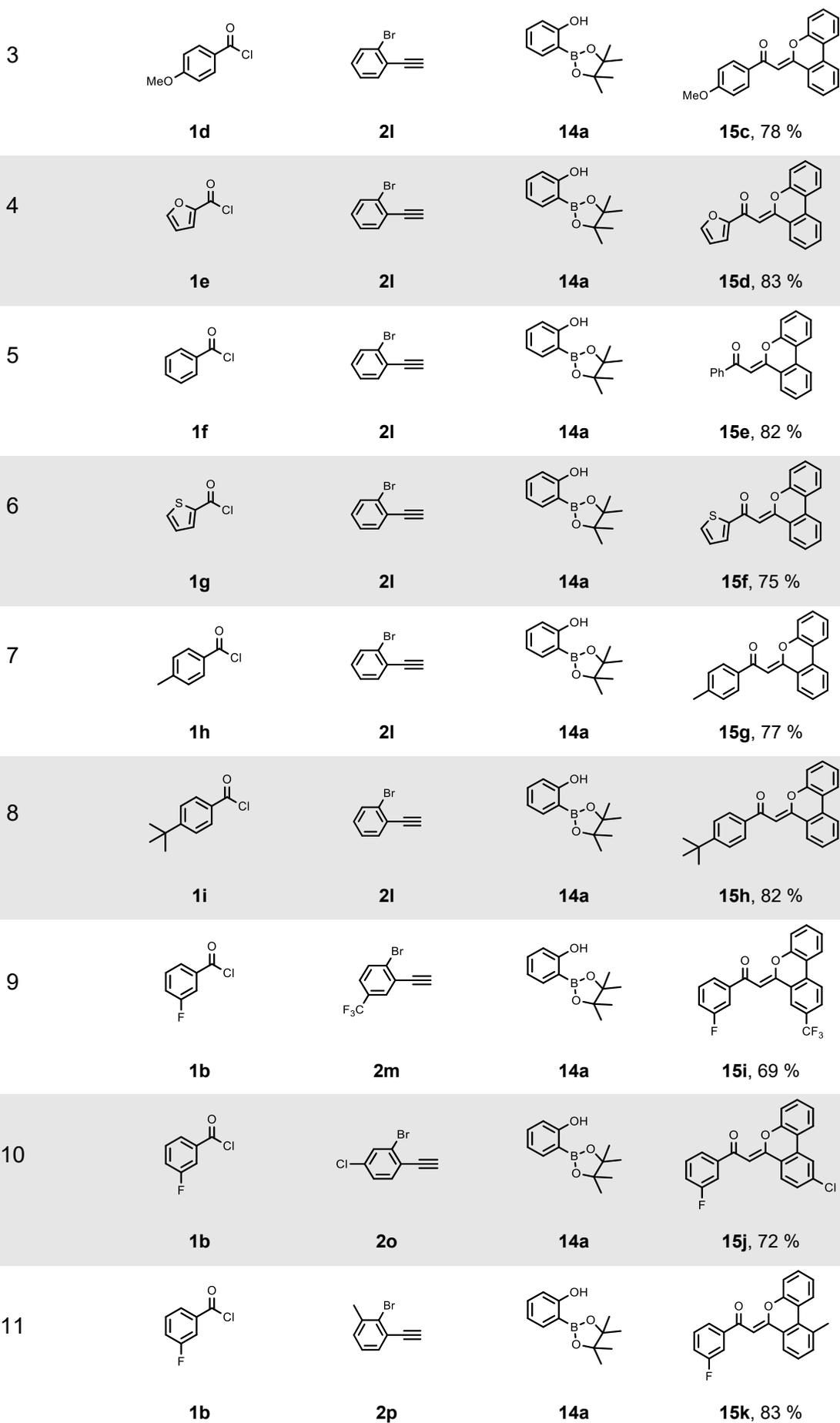


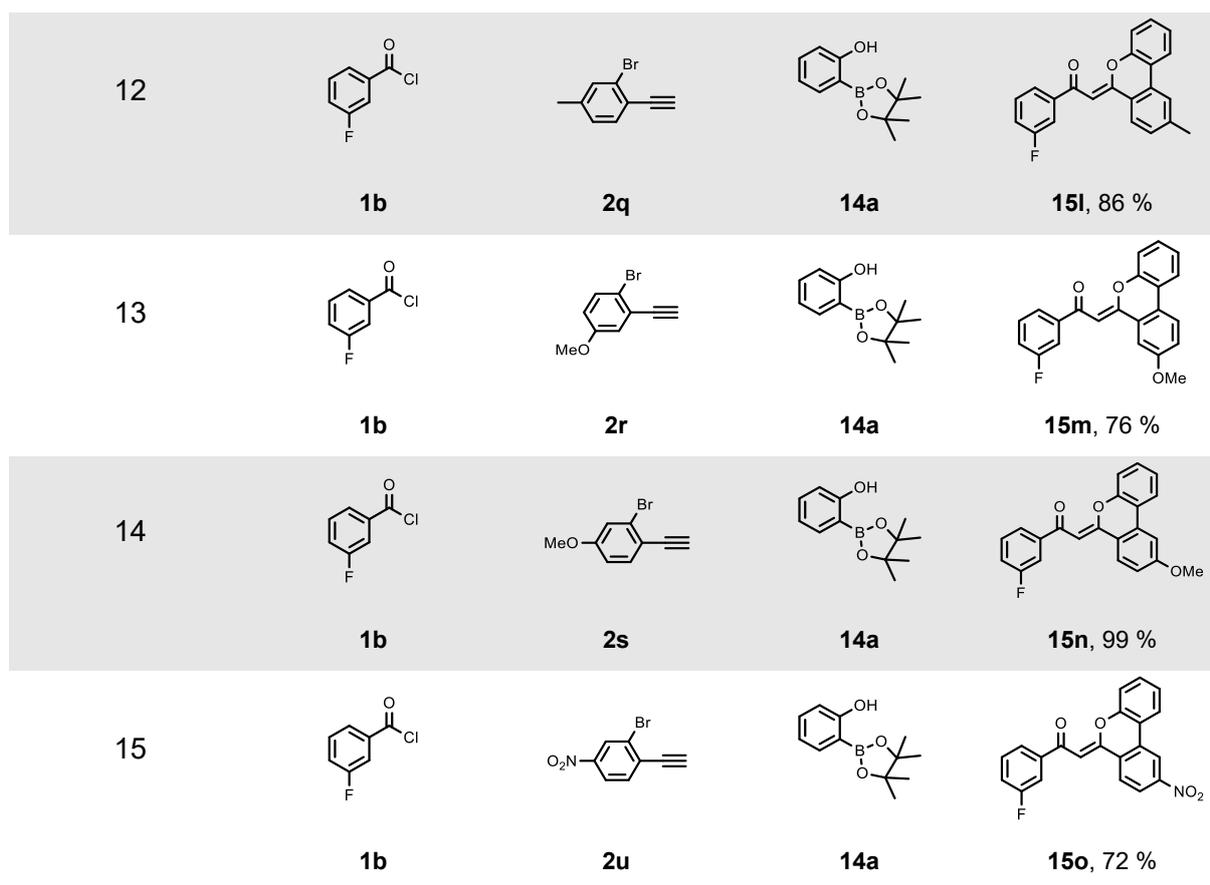
Schema 63: Darstellung von Benzo[c]chromenen nach *Ray et al.* und *Xu et al.*^[228-229]

3.4.4.2 Multikomponentenreaktion zur Darstellung von Benzo[c]chromenen

Da die Darstellung von den Phenanthridinen **11** bereits erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurde die Möglichkeit einer intramolekularen *Michael*-Addition mit Alkoholen anstelle von Aminen erwogen. Die Reaktionsbedingungen wurden aus Kapitel 3.4.2.3 übernommen und im Rahmen der Darstellung von **15a** ausgetestet. Da diese Synthese bereits exzellente Ausbeuten lieferte, wurde keine weitere Optimierung vorgenommen. Die Multikomponentenreaktion konnte zur Darstellung von 15 Beispielen der Benzo[c]chromene **15** in Ausbeuten von 69 bis 99 % verwendet werden.

Tabelle 17: Übersicht der dargestellten Benzo[c]chromene **15**.





Die Multikomponentenreaktion gewährt innerhalb kürzester Zeit Zugriff auf komplex substituierte Benzo[*c*]chromene. Zudem liegt die Ausbeute per Reaktionsschritt mit Werten zwischen 83 und 100 % in einem exzellenten Bereich. Es können eine breite Auswahl an Alkinen **2** und Säurechloriden **1** eingesetzt werden. Im Fall der Benzo[*c*]chromensynthese kann kein Problem mit der sterischen Hinderung erkannt werden (Tabelle 17, Eintrag 11), allerdings wird unter Einsatz von elektronenarmen Alkinen oder Säurechloriden ein geringer Ausbeuteverlust deutlich (Tabelle 17, Eintrag 2, 9, 10 15). Besonders vorteilhaft scheint der Einsatz von elektronenschiebenden Gruppen in *para*-Position zum Alkin zu sein. Ansonsten schwanken die Ausbeuten nur geringfügig im Bereich von 75 bis 86 %. Da bis jetzt kein anderer Boronsäureester **14** verwendet wurde, kann über den Einfluss der Substitution an dieser Position keine Aussage getroffen werden.

Wie auch bei der Darstellung der Phenanthridine **11** und **13** bereits gesagt wurde, könnte die Reaktion durch eine Verringerung der Basenäquivalente, einem einheitlichen Katalysator und einer besseren Atomökonomie profitieren. Die kurze Reaktionszeit, Verwendung von Wasser und die fehlende Isolierung der Zwischenprodukte geben der Reaktion allerdings dennoch einen grünen Charakter.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu den Phenanthridinen **11** wurde hier auf eine ausführliche Strukturanalyse verzichtet.

3.4.5 Fazit

Die Kombination der Alkinonsynthese mit der *Suzuki*-Kupplungs-Ringschluss-Sequenz wurde erfolgreich zur Darstellung von 3 verschiedenen Produktklassen verwendet.

Die Synthese der Phenanthridine **11** beginnt mit der *Sonogashira*-Kupplung eines Säurechlorids mit einem *ortho*-bromsubstituierten Phenylacetylenderivat. An der Kohlenstoff-Halogenbindung kann anschließend eine *Suzuki*-Kupplung durchgeführt werden. Dabei stellte sich heraus, dass der Einsatz eines *ortho*-Aminophenylboronsäureesters, im Gegensatz zur Boronsäure, deutlich bevorzugt wird. Ein großer Vorteil dieser Reaktion ist, dass anders als bei der etablierten Enaminonsynthese, auch elektronenarme Amine eingesetzt werden können. Die Phenanthridinsynthese konnte erfolgreich zur Darstellung von 19 Beispielen mit 60 bis 99 % Ausbeute angewandt werden. Dies entspricht einer per-Schritt-Ausbeute von 84 bis 100 %. Die Reaktion bevorzugt elektronenreiche Säurechloride und geringe sterische Hinderung für die *Suzuki*-Kupplung. Zudem führt die Verwendung von elektronenarmen Boronsäureestern dazu, dass das gebildete Produkt nahezu unlöslich in den klassischen organischen Lösungsmitteln und Wasser wird.

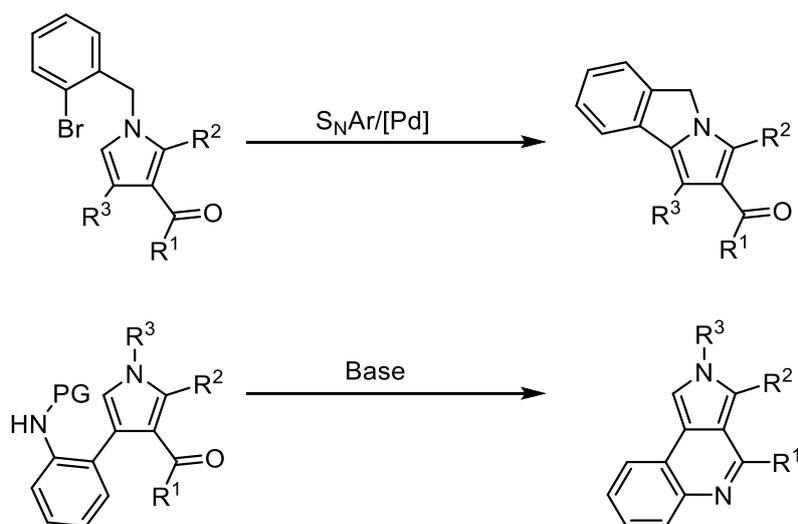
Die Verwendung von geschützten Aminen in der *Suzuki*-Kupplung führt zu einer Umlagerung der Schutzgruppe unter Bildung von Sulfonsäureestern, Kohlensäureestern und Carbonestern. Die gebildeten Produkte sind, abgesehen von dem acetylgeschützten Phenanthridin **13a**, unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabil. Anhand von Verbindung **13a** kann eine basische Esterspaltung beobachtet werden, die durch Tautomerisierung zur Bildung von Phenanthridin **11a** führt. Es konnten 17 Beispiele der umgelagerten Phenanthridine **13** über die Multikomponentenreaktion dargestellt werden. Dabei wurden Gesamtausbeuten von 40 bis 99 % erreicht, was einer schrittweisen Ausbeute von 63 bis 100 % entspricht. Die Reaktion liefert konstant hohe Ausbeute unabhängig von der Substitution am Alkin oder der Schutzgruppe, nur die Verwendung von elektronenarmen Säurechloriden führt zu leichten Ausbeuteverlusten.

Auch der Einsatz von *ortho*-Hydroxyphenylboronsäureestern führt zu einem Ringschluss, in dem Fall zur Bildung von Benzo[*c*]chromenen **15**. Von diesen konnten 15 Beispiele synthetisiert werden. Die Ausbeuten liegen hier mit 69 bis 99 % konstant hoch, und werden nur durch den Einsatz elektronenarmer Produkte leicht verringert. Die Ausbeute pro Reaktionsschritt liegt mit 83 bis 100 % im exzellenten Bereich.

4. Ausblick

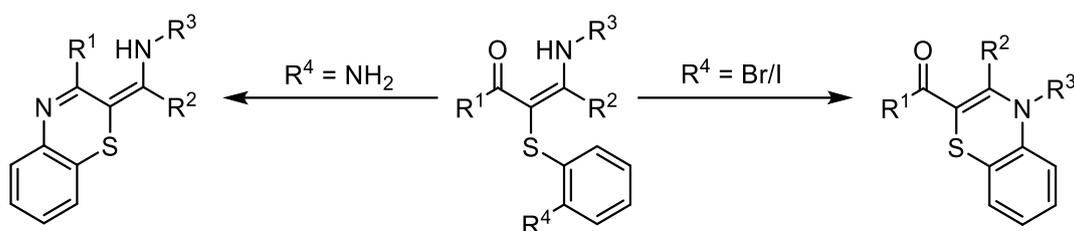
Im Rahmen dieser methodisch orientierten Arbeit konnten fünf neuartige Multikomponentenreaktionen etabliert werden. Die eingesetzten Säurechloride **1**, Alkine **2**, Amine **3**, Nitroalkene **5**, N-Thiosuccinimide **7** und Bororganyle **10**, **12** und **14** waren entweder günstig kommerziell erhältlich oder konnten durch einfache Laborsynthesen dargestellt werden. In dieser Arbeit wurden 17 3-Acylpyrrole **6**, 32 sulfenylierte Enaminone **8**, 19 Phenanthridine **11**, 17 umgelagerte Phenanthridine **13** und 15 Benzo[*c*]chromene **15** synthetisiert. Diesbezüglich erwies sich die Multikomponentenreaktion als ideales Mittel, um sowohl zeitsparend als auch ressourcenschonend zu arbeiten, da gebildete Intermediate nicht isoliert werden mussten. Die verwendeten Edukte konnten in fast allen Fällen stöchiometrisch eingesetzt werden und viele Synthesen bestachen durch ihre kurzen Reaktionszeiten. Teilweise konnte auch Wasser als grünes Cosolvens verwendet werden.

Die verschiedenen gezeigten Multikomponentenreaktionen können noch weiterentwickelt werden um Zugang zu neuen Produkten zu erhalten. Eine mögliche Folgereaktion der 3-Acylpyrrolsynthese wäre ein intramolekularer Ringschluss. Da die 5-Position am Pyrrolring durch Wahl des Nitroalkens freibleiben kann, könnte dort nachfolgend eine Reaktion mit einem *ortho*-bromsubstituierten Benzylamin stattfinden. Diese läuft entweder über eine palladiumkatalysierte Reaktion oder eine nucleophile aromatische Substitution ab. Auch möglich wäre der Einsatz eines Nitroalkens, das eine geschützte Aminfunktionalität am Aromaten trägt. Diese könnte durch Entschützung eine intramolekulare Kondensation mit dem Keton eingehen und somit Zugang zu 2H-Pyrrolo[3,4-*c*]chinolinen liefern (Schema 64).



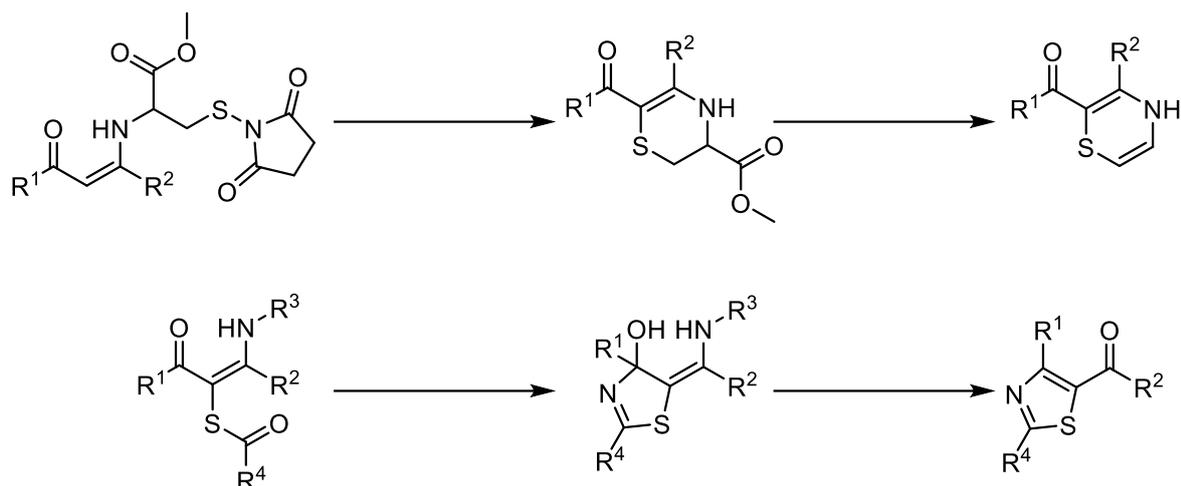
Schema 64: Mögliche Folgereaktionen der 3-Acylpyrrole.

Im Falle der sulfenylierten Enaminone können verschiedene Gebiete weiter erforscht werden. Zum einen können verschiedene elektronenziehende Substituenten am Alkin angebracht werden, um die Möglichkeit eines Rainbowtunings zu untersuchen und eine Analyse der *Hammett*-Parameter im elektronenarmen Bereich durchzuführen. Zudem können weitere elektronenreiche Substituenten eingebracht werden, um die bereits vorhandene *Hammett*-Analyse zu verifizieren und den Bestimmtheitsgrad zu erhöhen. Zudem kann der Einsatz der sulfenylierten Enaminone als Edukt für verschiedene Folgereaktionen, entweder im Einzelschritt oder im Ein-Topf-Verfahren, untersucht werden. Durch Substitution an der Thioaryleinheit (R^4) sind zwei verschiedene Ringschlüsse zur Darstellung von 1,4-Benzothiazinen möglich. Entweder durch Einbringen einer Aminogruppe und Kondensation mit dem Keton oder durch Einbringen eines Halogens und Reaktion mit dem Amin, entweder über eine *Buchwald-Hartwig*-Reaktion oder eine nucleophile aromatische Substitution (Schema 65).



Schema 65: Mögliche Folgereaktionen der sulfenylierten Enaminone zur Darstellung von 1,4-Benzothiazinen.

Auch ein Einsatz von anderen NTS-Derivaten wäre denkbar. Wenn Cystein erfolgreich zu einem Thiosuccinimid umgesetzt werden kann, wäre eine Reaktion sowohl am Amin als auch am Thiosuccinimid möglich. Dabei käme es zu einem intramolekularen Ringschluss, wobei ein 1,4-Thiazinderivat unter Eliminierung der Esterfunktion gebildet werden würde. Der Einsatz der bereits bekannten *N*-Thiohydroxysuccinimidester^[161] zur Darstellung von sulfenylierten Enaminonen ist ebenfalls denkbar. Diese können entweder zur Generierung einer neuen Substanzbibliothek verwendet werden, oder weitere Folgereaktionen durchführen. Eine Möglichkeit wäre zum Beispiel die Synthese eines Thiazols durch Reaktion der Carbonyl-Kohlenstoffe mit Ammoniak (Schema 66).



Schema 66: Mögliche Synthesen mit verschiedenen Thiosuccinimiden zur Darstellung von Heterocyclen.

Auch die *Sonogashira-Suzuki*-Ringschluss-Sequenz könnte noch weiterentwickelt werden. Zum Beispiel wurde bis dato noch kein substituierter *ortho*-Hydroxyphenylboronsäureester zur Darstellung von Benzo[*c*]chromenen eingesetzt (I). Auch die Substitution am Aromaten der geschützten *ortho*-Aminophenylboronsäureester wurde nicht durchgeführt (II). Beide Edukte würden die jeweiligen Substanzbibliotheken um zusätzliche Beispiele erweitern. Zudem wäre die Verwendung von ungeschützten sekundären Aminen zur Darstellung von Phenanthridinen interessant. Dabei sollte es nicht zu einer Umlagerung kommen und der Rest an der Aminfunktionalität des Phenanthridins verbleiben (III). Auch denkbar wäre der Einsatz von *ortho*-Thiophenylboronsäureester zur Synthese von Benzo[*c*]thiochromenen (IV). Ebenfalls möglich wäre der Einsatz von *ortho*-bromsubstituierten Säurechloriden zur Darstellung von Phenanthridinen. Dabei könnte entweder die Syntheseroute der Phenanthridine (V) oder die der Enaminone (VI) um eine anschließende *Suzuki*-Kupplungs-Ringschlusssequenz erweitert werden. Hierbei sind, je nach dem an welcher Position das Enamin und an welcher das Imin vorliegt, zwei verschiedene Tautomere möglich. Der Versuch der selektiven Darstellung dieser wäre ein interessanter neuer Forschungsbereich (Abbildung 40).

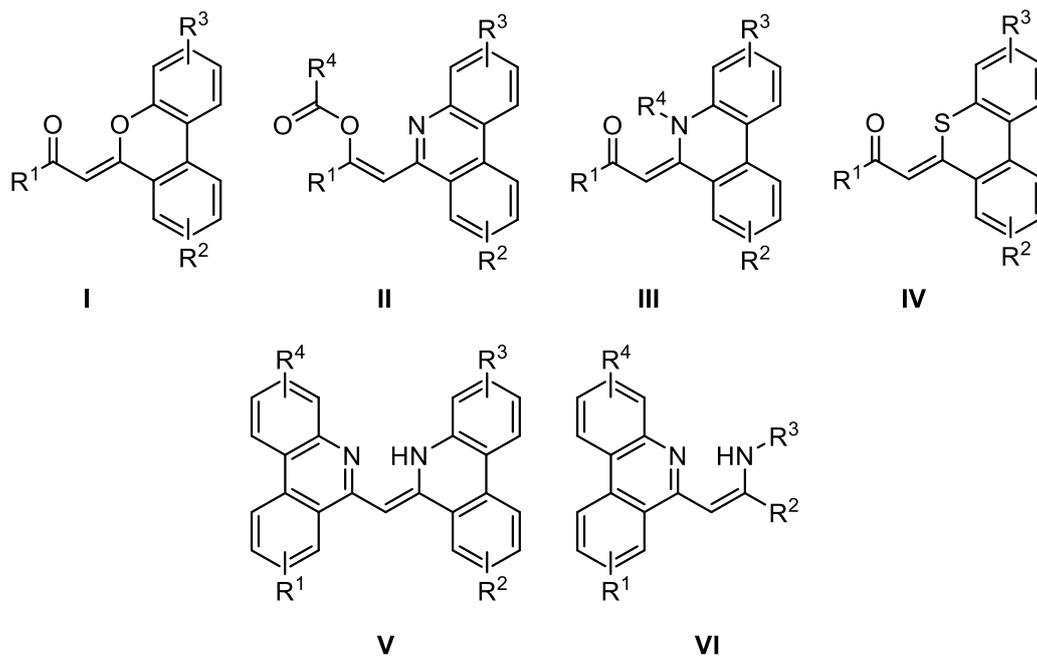
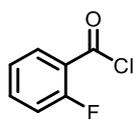
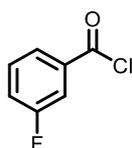


Abbildung 40: Mögliche Produkte die durch die *Sonogashira-Suzuki*-Ringschlusssequenz zugänglich wären.

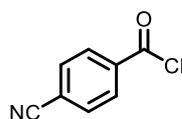
5. Molekülverzeichnis



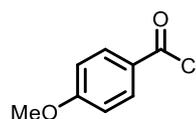
1a
C₇H₄ClFO
[158.56]



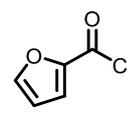
1b
C₇H₄ClFO
[158.56]



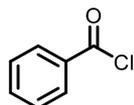
1c
C₈H₄ClNO
[165.58]



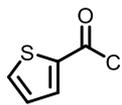
1d
C₈H₇ClO₂
[170.59]



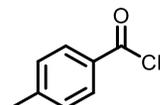
1e
C₅H₃ClO₂
[130.52]



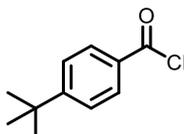
1f
C₇H₅ClO
[140.57]



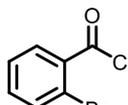
1g
C₅H₃ClOS
[146.59]



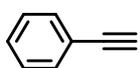
1h
C₈H₇ClO
[154.59]



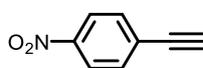
1i
C₁₁H₁₃ClO
[196.67]



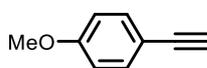
1j
C₇H₄BrClO
[219.46]



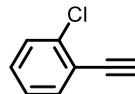
2a
C₈H₆
[102.14]



2b
C₈H₅NO₂
[147.13]



2c
C₉H₈O
[132.16]



2d
C₈H₅Cl
[136.58]



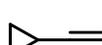
2e
C₅H₈
[68.12]



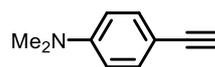
2f
C₅H₈
[68.12]



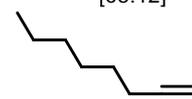
2g
C₁₄H₁₀
[178.23]



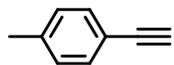
2h
C₅H₆
[66.10]



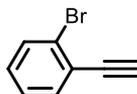
2i
C₁₀H₁₁N
[145.21]



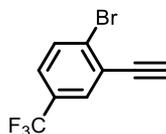
2j
C₈H₁₄
[110.20]



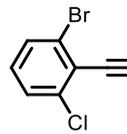
2k
C₉H₈
[116.16]



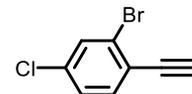
2l
C₈H₅Br
[181.03]



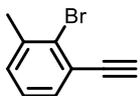
2m
C₉H₄BrF₃
[249.03]



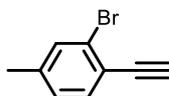
2n
C₈H₄BrCl
[215.47]



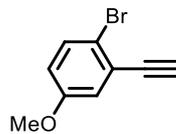
2o
C₈H₄BrCl
[215.47]



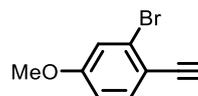
2p
C₉H₇Br
[195.06]



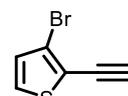
2q
C₉H₇Br
[195.06]



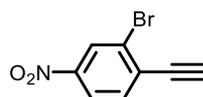
2r
C₉H₇BrO
[211.06]



2s
C₉H₇BrO
[211.06]

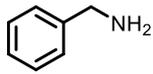


2t
C₆H₃BrS
[187.05]

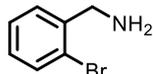


2u
C₈H₄BrNO₂
[226.03]

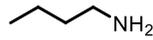
Molekülverzeichnis



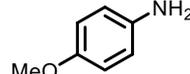
3a
C₇H₉N
[107.16]



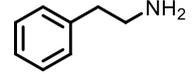
3b
C₇H₈BrN
[186.05]



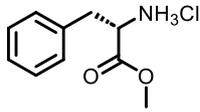
3c
C₄H₁₁N
[73.14]



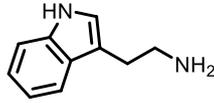
3d
C₇H₉NO
[123.16]



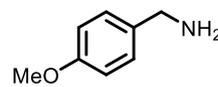
3e
C₈H₁₁N
[121.18]



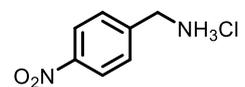
3f
C₁₀H₁₃NO₂*HCl
[215.68]



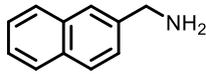
3g
C₁₀H₁₂N₂
[160.22]



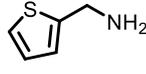
3h
C₈H₁₁NO
[137.18]



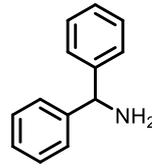
3i
C₇H₈N₂O₂*HCl
[188.61]



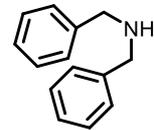
3j
C₁₁H₁₁N
[157.22]



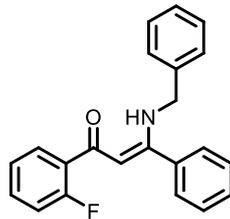
3k
C₅H₇NS
[113.18]



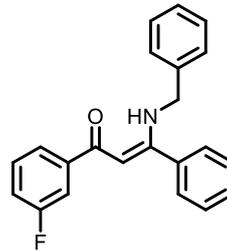
3l
C₁₃H₁₃N
[183.25]



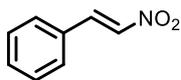
3m
C₁₄H₁₅N
[197.28]



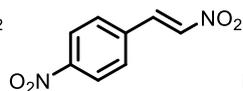
4a
C₂₂H₁₈FNO
[331.39]



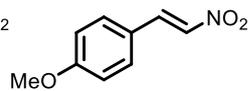
4b
C₂₂H₁₈FNO
[331.39]



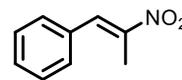
5a
C₈H₇NO₂
[149.15]



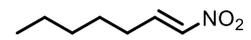
5b
C₈H₆N₂O₄
[194.15]



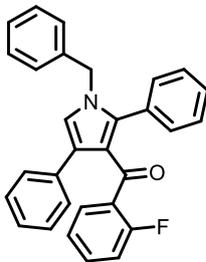
5c
C₉H₉NO₃
[179.18]



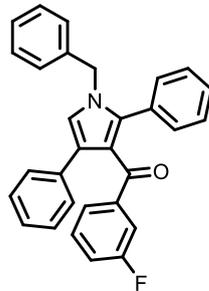
5d
C₉H₉NO₂
[163.18]



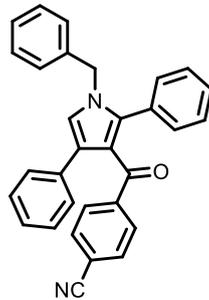
5e
C₇H₁₃NO₂
[143.19]



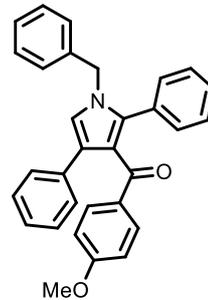
6a
C₃₀H₂₂FNO
[431.51]



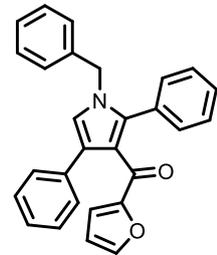
6b
C₃₀H₂₂FNO
[431.51]



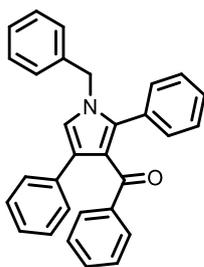
6c
C₃₁H₂₂N₂O
[438.53]



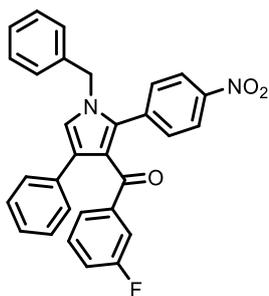
6d
C₃₁H₂₅NO₂
[443.55]



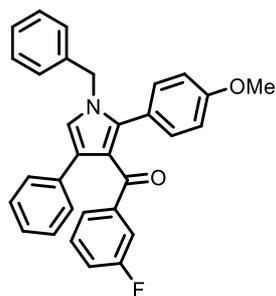
6e
C₂₈H₂₁NO₂
[403.48]



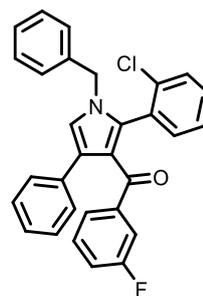
6f
C₃₀H₂₃NO
[413.52]



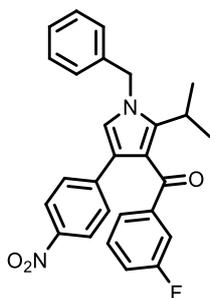
6g
C₃₀H₂₁FN₂O₃
[476.51]



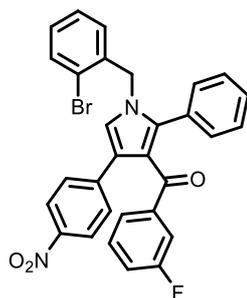
6h
C₃₁H₂₄FNO₂
[461.54]



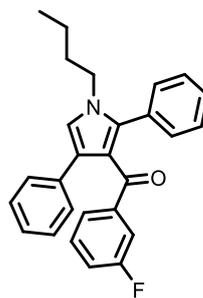
6i
C₃₀H₂₁ClFNO
[465.95]



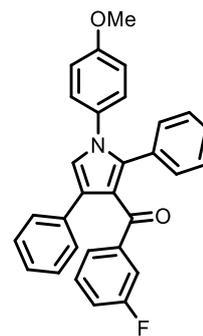
6j
C₂₇H₂₃FN₂O₃
[442.49]



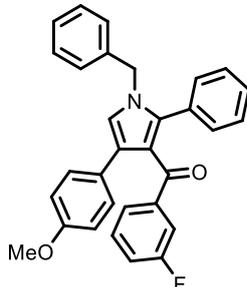
6k
C₃₀H₂₀BrFN₂O₃
[555.40]



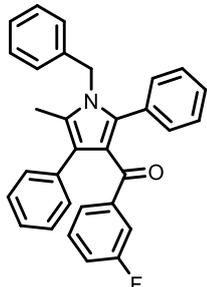
6l
C₂₇H₂₄FNO
[397.49]



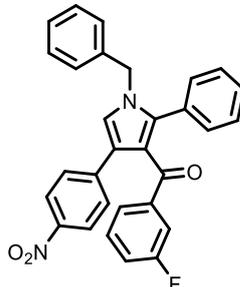
6m
C₃₀H₂₂FNO₂
[447.51]



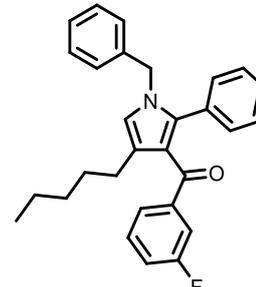
6n
C₃₁H₂₄FNO₂
[461.54]



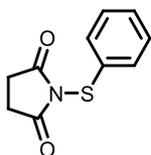
6o
C₃₁H₂₄FNO
[445.54]



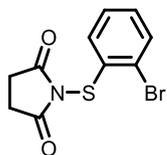
6p
C₃₀H₂₁FN₂O₃
[476.51]



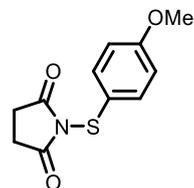
6q
C₂₉H₂₈FNO
[425.55]



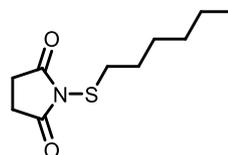
7a
C₁₀H₉NO₂S
[207.25]



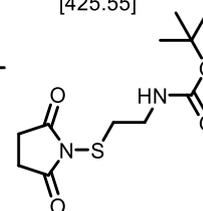
7b
C₁₀H₈BrNO₂S
[286.14]



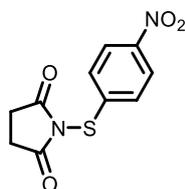
7c
C₁₁H₁₁NO₃S
[237.27]



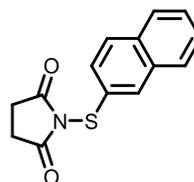
7d
C₁₀H₁₇NO₂S
[215.31]



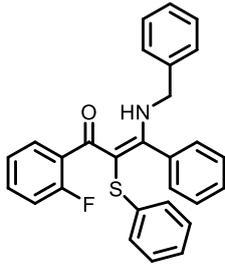
7e
C₁₁H₁₈N₂O₄S
[274.34]



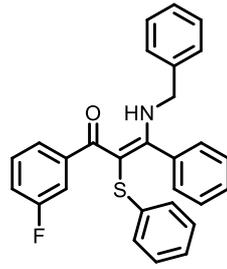
7f
C₁₀H₈N₂O₄S
[252.24]



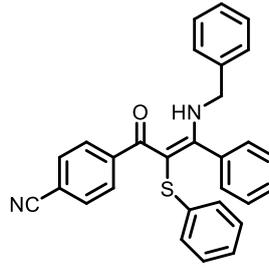
7g
C₁₄H₁₁NO₂S
[257.31]



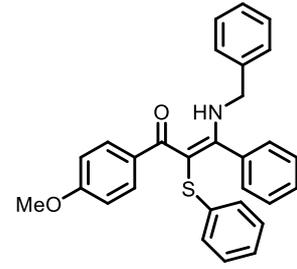
8a
C₂₈H₂₂FNOS
[439.55]



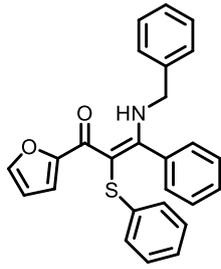
8b
C₂₈H₂₂FNOS
[439.55]



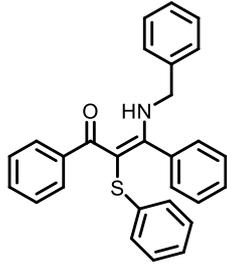
8c
C₂₉H₂₂N₂OS
[446.57]



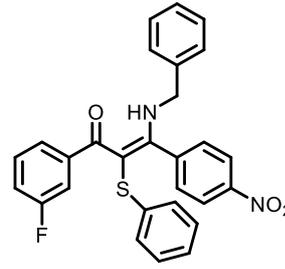
8d
C₂₉H₂₅NO₂S
[451.58]



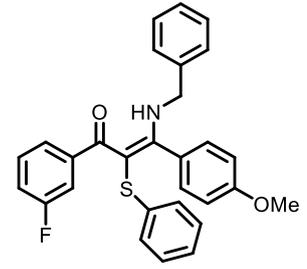
8e
C₂₆H₂₁NO₂S
[411.52]



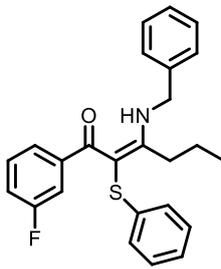
8f
C₂₈H₂₃NOS
[421.56]



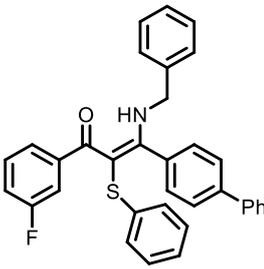
8g
C₂₈H₂₁FN₂O₃S
[484.55]



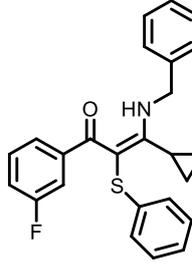
8h
C₂₉H₂₄FNO₂S
[469.57]



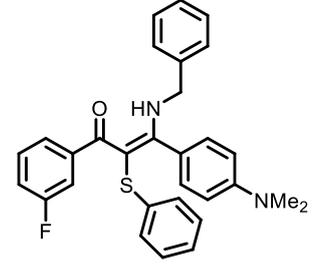
8i
C₂₅H₂₄FNOS
[405.53]



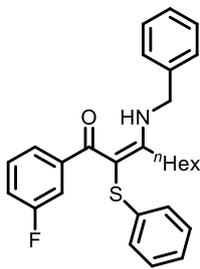
8j
C₃₄H₂₆FNOS
[515.65]



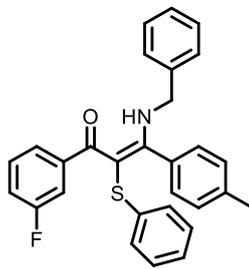
8k
C₂₅H₂₂FNOS
[403.52]



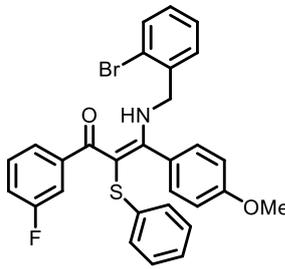
8l
C₃₀H₂₇FN₂OS
[482.62]



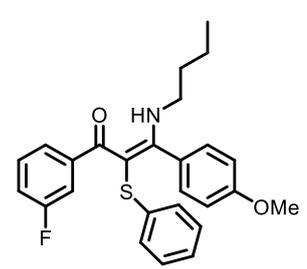
8m
C₂₈H₃₀FNOS
[447.61]



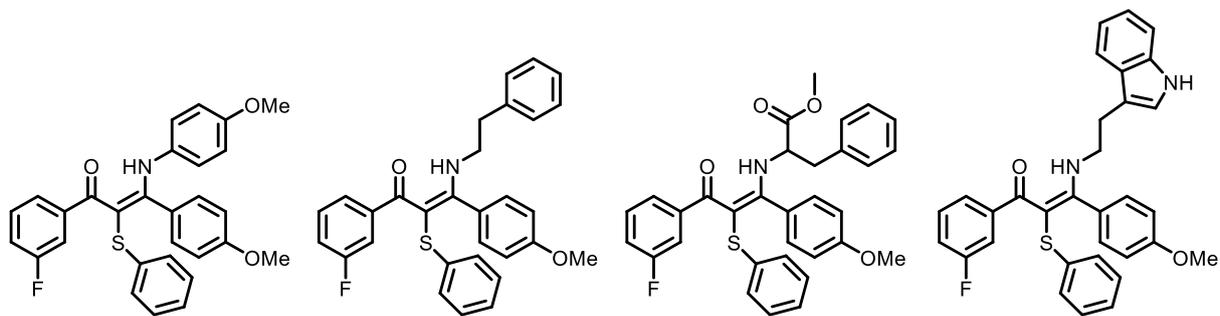
8n
C₂₉H₂₄FNOS
[453.58]



8o
C₂₉H₂₃BrFNO₂S
[548.47]



8p
C₂₆H₂₆FNO₂S
[435.56]

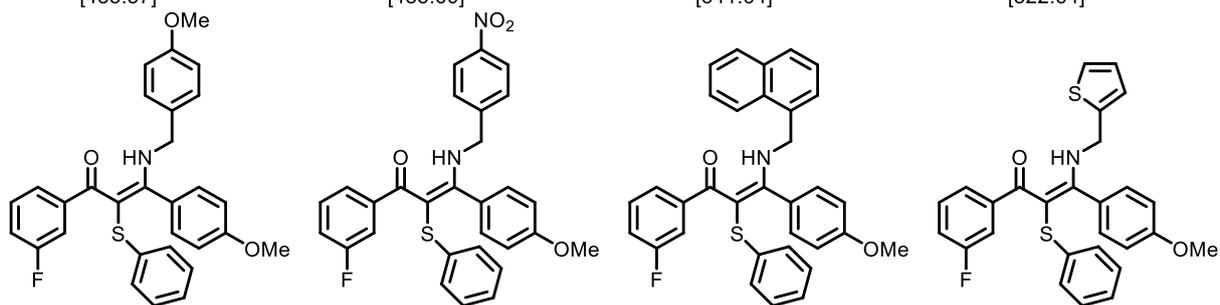


8q
C₂₉H₂₄FNO₃S
[485.57]

8r
C₃₀H₂₆FNO₂S
[483.60]

8s
C₃₂H₂₈FNO₄S
[541.64]

8t
C₃₂H₂₇FN₂O₂S
[522.64]

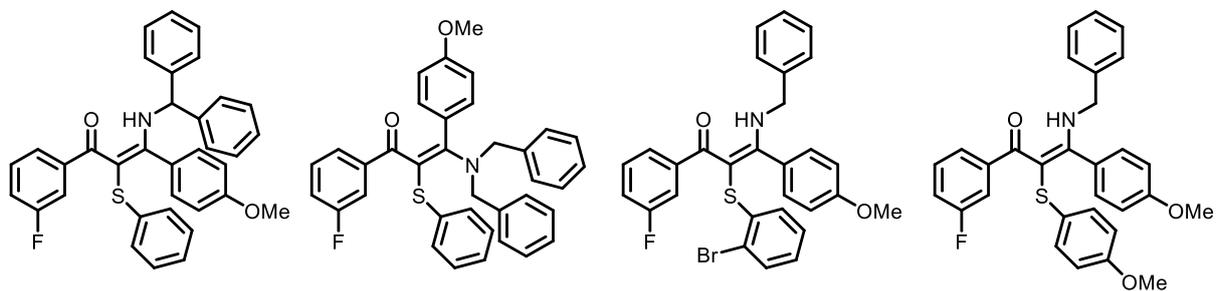


8u
C₃₀H₂₆FNO₃S
[499.60]

8v
C₂₉H₂₃FN₂O₄S
[514.57]

8w
C₃₃H₂₆FNO₂S
[519.63]

8x
C₂₇H₂₂FNO₂S₂
[475.60]

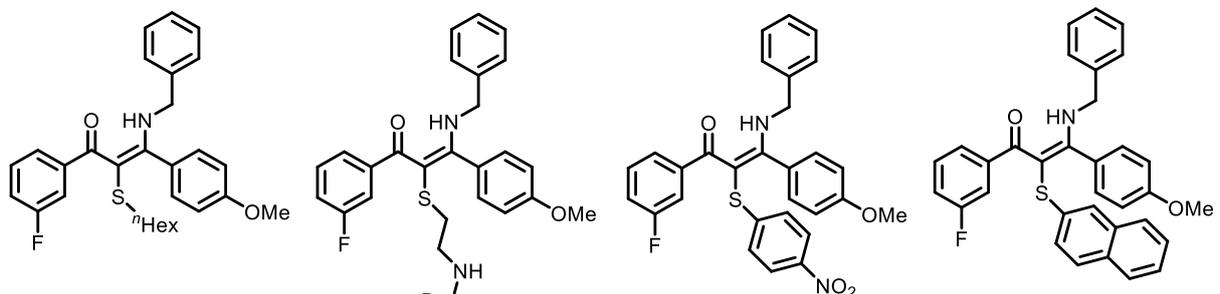


8y
C₃₅H₂₈FNO₂S
[545.67]

8z
C₃₆H₃₀FNO₂S
[559.70]

8aa
C₂₉H₂₃BrFNO₂S
[548.47]

8ab
C₃₀H₂₆FNO₃S
[499.60]

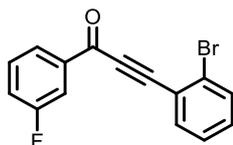


8ac
C₂₉H₃₂FNO₂S
[477.64]

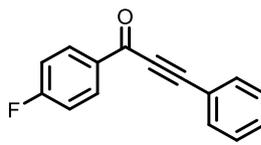
8ad
C₃₀H₃₃FN₂O₄S
[536.66]

8ae
C₂₉H₂₃FN₂O₄S
[514.57]

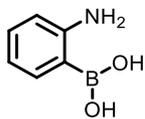
8af
C₃₃H₂₆FNO₂S
[519.63]



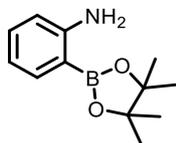
9a
C₁₅H₈BrFO
[303.13]



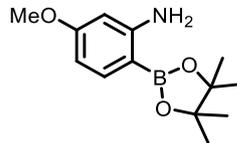
9b
C₁₅H₉FO
[224.23]



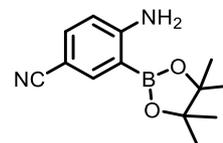
10a
C₆H₈BNO₂
[136.95]



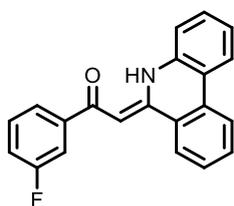
10b
C₁₂H₁₈BNO₂
[219.09]



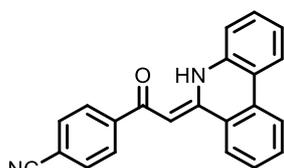
10c
C₁₃H₂₀BNO₃
[249.12]



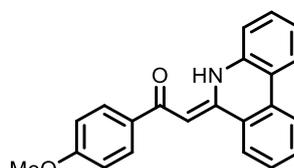
10d
C₁₃H₁₇BN₂O₂
[244.10]



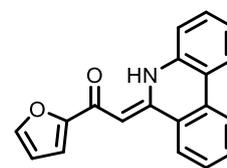
11a
C₂₁H₁₄FNO
[315.35]



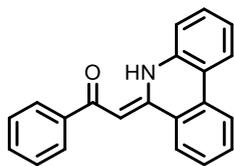
11b
C₂₂H₁₄N₂O
[322.37]



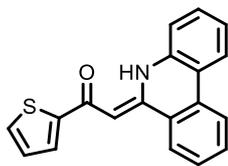
11c
C₂₂H₁₇NO₂
[327.38]



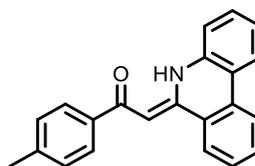
11d
C₁₉H₁₃NO₂
[287.32]



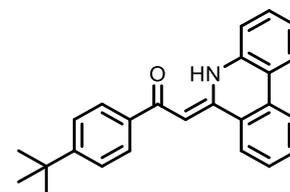
11e
C₂₁H₁₅NO
[297.36]



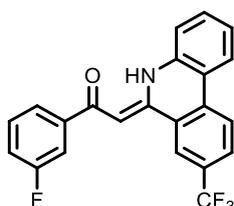
11f
C₁₉H₁₃NOS
[303.38]



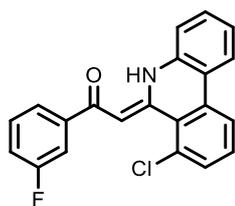
11g
C₂₂H₁₇NO
[311.38]



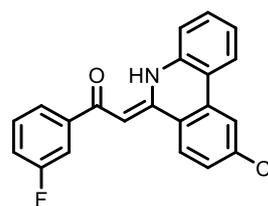
11h
C₂₅H₂₃NO
[353.47]



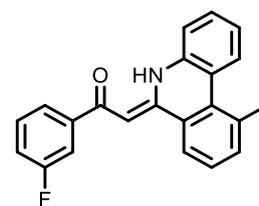
11i
C₂₂H₁₃F₄NO
[383.35]



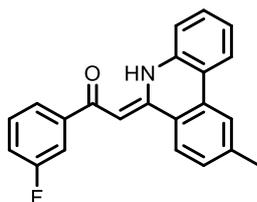
11j
C₂₁H₁₃ClFNO
[349.79]



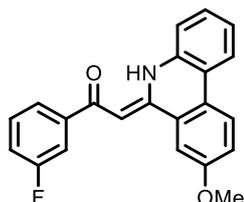
11k
C₂₁H₁₃ClFNO
[349.79]



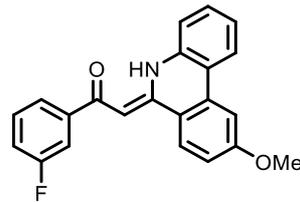
11l
C₂₂H₁₆FNO
[329.37]



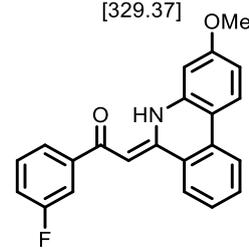
11m
C₂₂H₁₆FNO
[329.37]



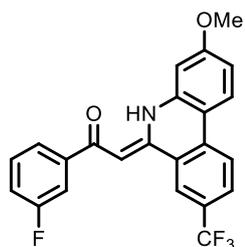
11n
C₂₂H₁₆FNO₂
[345.37]



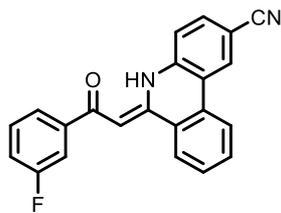
11o
C₂₂H₁₆FNO₂
[345.37]



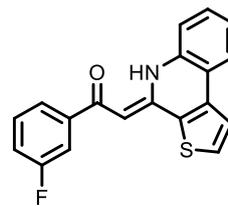
11p
C₂₂H₁₆FNO₂
[345.37]



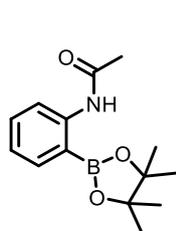
11q
 $C_{23}H_{15}F_4NO_2$
 [413.37]



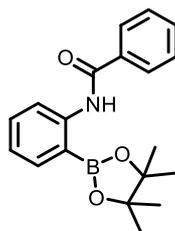
11r
 $C_{22}H_{13}FN_2O$
 [340.36]



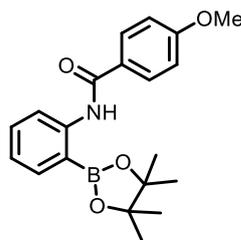
11s
 $C_{19}H_{12}FNOS$
 [321.37]



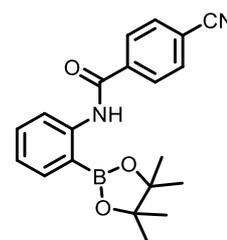
12a
 $C_{14}H_{20}BNO_3$
 [261.13]



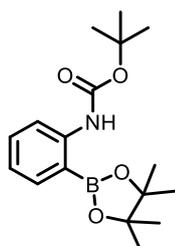
12b
 $C_{19}H_{22}BNO_3$
 [323.20]



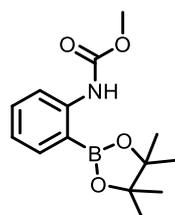
12c
 $C_{20}H_{24}BNO_4$
 [353.23]



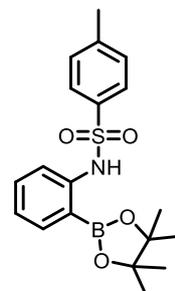
12d
 $C_{20}H_{21}BN_2O_3$
 [348.21]



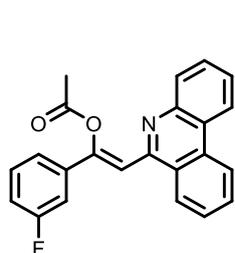
12e
 $C_{17}H_{26}BNO_4$
 [319.21]



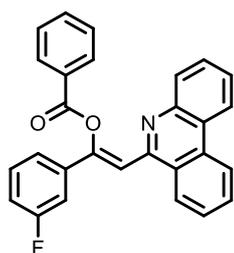
12f
 $C_{14}H_{20}BNO_4$
 [277.13]



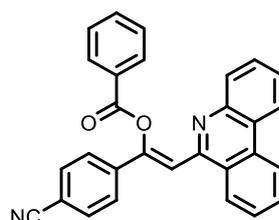
12g
 $C_{19}H_{24}BNO_4S$
 [373.27]



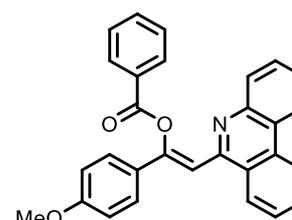
13a
 $C_{23}H_{16}FNO_2$
 [357.38]



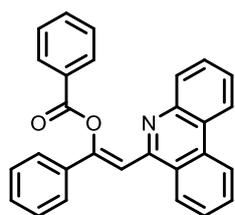
13b
 $C_{28}H_{18}FNO_2$
 [419.46]



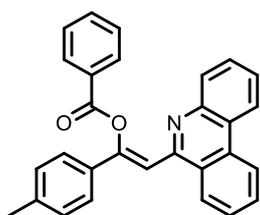
13c
 $C_{29}H_{18}N_2O_2$
 [426.48]



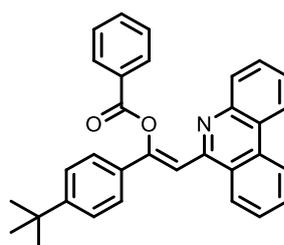
13d
 $C_{29}H_{21}NO_3$
 [431.49]



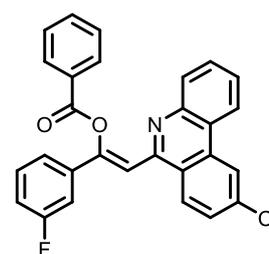
13e
 $C_{28}H_{19}NO_2$
 [401.47]



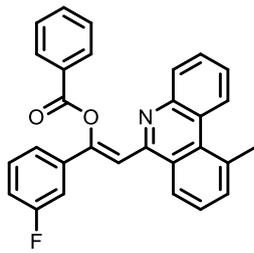
13f
 $C_{29}H_{21}NO_2$
 [415.49]



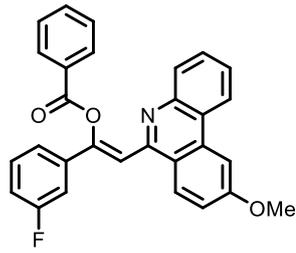
13g
 $C_{32}H_{27}NO_2$
 [457.57]



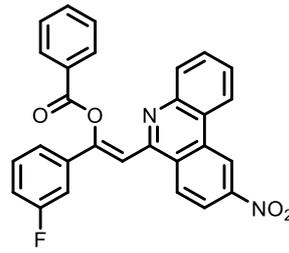
13h
 $C_{28}H_{17}ClFNO_2$
 [453.90]



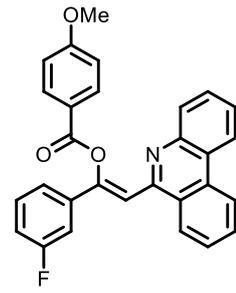
13i
C₂₉H₂₀FN₂O₂
[433.48]



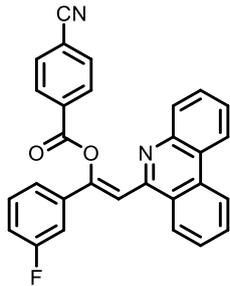
13j
C₂₉H₂₀FN₂O₃
[449.48]



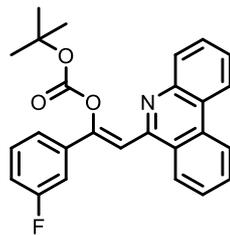
13k
C₂₈H₁₇FN₂O₄
[464.45]



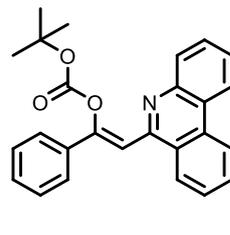
13l
C₂₉H₂₀FN₂O₃
[449.48]



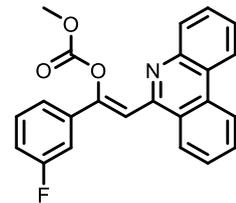
13m
C₂₉H₁₇FN₂O₂
[444.46]



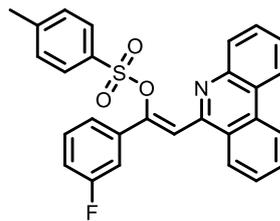
13n
C₂₆H₂₂FN₂O₃
[415.46]



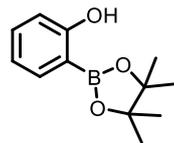
13o
C₂₆H₂₃NO₃
[397.47]



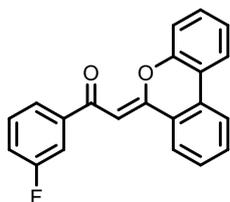
13p
C₂₃H₁₆FN₂O₃
[373.38]



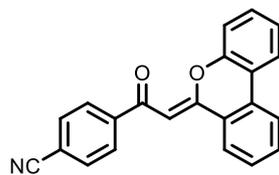
13q
C₂₈H₂₀FN₂O₃S
[469.53]



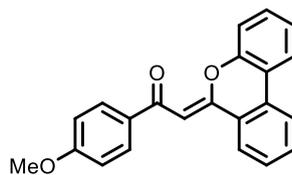
14a
C₁₂H₁₇BO₃
[220.07]



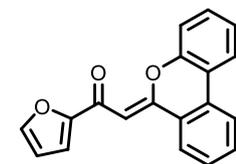
15a
C₂₁H₁₃FO₂
[316.33]



15b
C₂₂H₁₃NO₂
[323.35]

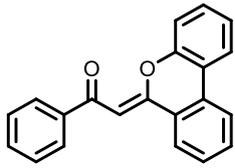


15c
C₂₂H₁₆O₃
[328.11]

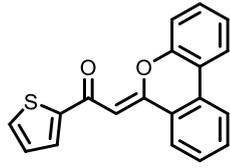


15d
C₁₉H₁₂O₃
[288.30]

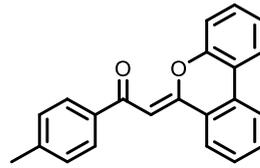
Molekülverzeichnis



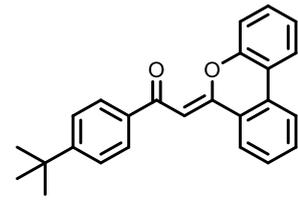
15e
C₂₁H₁₄O₂
[298.34]



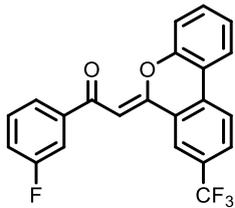
15f
C₁₉H₁₂O₂S
[304.36]



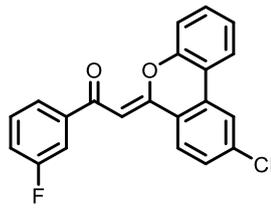
15g
C₂₂H₁₆O₂
[312.37]



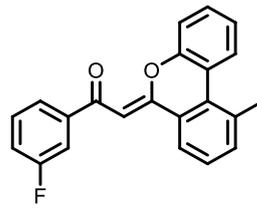
15h
C₂₅H₂₂O₂
[354.45]



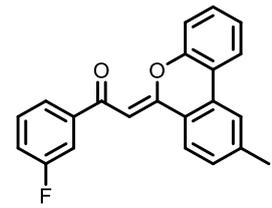
15i
C₂₂H₁₂F₄O₂
[384.33]



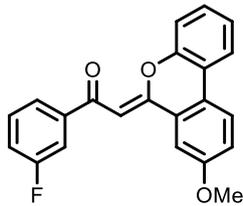
15j
C₂₁H₁₂ClFO₂
[350.77]



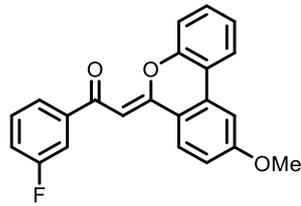
15k
C₂₂H₁₅FO₂
[330.36]



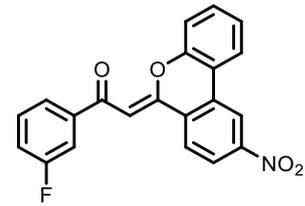
15l
C₂₂H₁₅FO₂
[330.36]



15m
C₂₂H₁₅FO₃
[346.36]



15n
C₂₂H₁₅FO₃
[346.36]



15o
C₂₁H₁₂FNO₄
[361.33]

6. Experimenteller Teil

6.1 Angaben zu allgemeinen Arbeitstechniken und Analytik

Sämtliche Reaktionen wurden, soweit nicht anders angegeben, in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt und durch Silikonölbäder erwärmt. Die Septum- und Spritzentechnik wurde verwendet. Die eingesetzten Lösungsmittel Diethylether, 1,4-Dioxan, Dichlormethan, Dichlorethan und THF wurden aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage *MB-SPS 800* der Firma *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH* entnommen. Acetonitril, DMF und Methanol wurde von der Firma *Fischer Chemicals AG* in HPLC-Grade erworben.

Alle kommerziell erhältlichen Verbindungen wurden bei den Firmen *abcr GmbH*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar GmbH & Co KG*, *BLD Pharm*, *Fluorochem Ltd.*, *Carl Roth*, *Sigma-Aldrich Chemie GmbH* und *TCI Deutschland GmbH* erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Zur Herstellung der literaturbekannten Verbindungen **2m**,^[230] **2o-2s**,^[230] **2t**,^[230b, 231] **2u**,^[230] **5e**,^[232] **7a- 7g**,^[157] **10c**,^[233] **10d**,^[234] **12b**,^[235] **12c**,^[236] **12e**,^[237] **12f**^[237] und **12g**^[238] wurden Vorschriften aus der Fachliteratur verwendet und die analytischen Ergebnisse wurden mit bekannter Literatur verglichen.^[162, 171, 230, 232-239] Alkinon **9b** wurde analog zur ersten Stufe der Synthese von **4b** synthetisiert und die analytischen Ergebnisse wurden ebenfalls mit bekannter Literatur verglichen.^[240]

Kieselgel 60 (Korngröße 0.04 - 0.063 mm) der Firma *Macherey Nagel* wurde für die Säulenchromatographie verwendet. Hierzu wurde das Rohprodukt an Celite ® 545 der Firma *Carl Roth* adsorbiert und die Säulenchromatographie via Flash-Technik mit einem Überdruck von ca. 2 Bar Stickstoff durchgeführt. Technische Lösungsmittel zur Extraktion und zur Säulenchromatographie wurden vor Verwendung an einem Rotationsverdampfer destilliert. Die Überprüfung des Reaktionsfortschritts und Fortschritts der Säulenchromatographie mittels Dünnschichtchromatographie fand an mit Kieselgel beschichteten Aluminiumfolien (Kieselgel 60, GF254) der Firma *Merck Serono GmbH* statt. Die Auswertung der Platten erfolgte durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm) oder Färbung mittels Kaliumpermanganatlösung.

Die Aufnahme der ¹H-, ¹³C-, DEPT-135- und ¹⁹F-NMR-Spektren wurde auf einem *Bruker Avance III*-Gerät bei 298 K durchgeführt. Als interner Standard wurde das deuterierte Lösungsmittel verwendet. Verwendet wurden folgende Lösungsmittel: CDCl₃ (¹H = δ 7.26, ¹³C = δ 77.2), CD₂Cl₂ (¹H = δ 5.32, ¹³C = δ 54.0) und DMSO-d₆ (¹H = δ 2.50, ¹³C = δ 39.5). Die Spinmultiplizitäten im ¹H-NMR wurden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dublett, ddd = Dublett von Dublett von Dublett, dt = Dublett von Triplett, t = Triplett,

td = Triplett von Dublett, tt = Triplett von Triplett, q = Quartett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multiplett. Durch Verwendung der DEPT-135-Spektroskopie konnte die Zuordnung der Methin-, Methylen- und Methylgruppen, sowie der quartären Kohlenstoffkerne, erfolgen. Die Gruppen wurden wie folgt gekennzeichnet: CH = Methin, CH₂ = Methylen, CH₃ = Methyl und C_{quart} = quartärer Kohlenstoffkern.

Schmelzpunkte wurden mit einem *Melting Point B 540* der Firma *Büchi* gemessen.

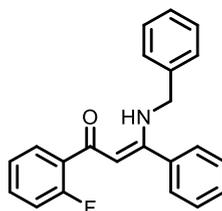
Massenspektren wurden in der Abteilung CeMSA@HHU (Center for Molecular and Structural Analytics an der Heinrich-Heine-Universität) mit den Geräten *UHR-QTOF maXis 4G* der Firma *Bruker Daltonics* und TripleQuadrupol-Gerät TSQ 7000 der Firma *Finnigan MAT* gemessen. Massenpeaks ab 10 % der Stärke des Basispeaks, der Molekülpeak und charakteristische Fragmentpeaks mit einer Intensität <10 %. sind in der Arbeit angegeben.

IR-Spektren wurden mit dem Gerät *IRAffinity-1* der Firma *Shimadzu* mit ATR-Technik aufgenommen. Die Intensitäten der Absorptionsbanden wurden in schwach = w, mittel = m und stark = s angegeben.

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

6.2 Synthese von Edukten

(Z)-3-(Benzylamino)-1-(2-fluorphenyl)-3-phenylprop-2-en-1-on (**4a**)



4a
C₂₂H₁₈FNO
[331.39]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr wurden 421 mg (0.600 mmol, 2.00 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid und 221 mg (1.16 mmol, 3.90 mol%) Kupfer(I)iodid in 30.0 mL trockenem 1,4-Dioxan vorgelegt. Die Lösung wurde mit 3.04 g (30.0 mmol, 1.01 Äq.) Triethylamin, 4.72 g (29.8 mmol, 1.00 Äq.) 2-Fluorbenzoylchlorid **1a** und 3.02 g (29.6 mmol) Phenylacetylen **2a** versetzt und bei Raumtemperatur 2 h lang gerührt. Nach vollständigem Umsatz erfolgte die Zugabe von 1.00 mL Methanol und 3.19 g (29.8 mmol, 1.00 Äq.) Benzylamin **3a**. Die Lösung wurde im Ölbad bei 70 °C für 19 h gerührt.

Anschließend wurde die Lösung mit 100 mL Dichlormethan verdünnt, in einen Scheidetrichter gegeben und dreimal mit 100 mL destilliertem Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde an Celite® adsorbiert und mittels Säulenchromatographie gereinigt ((*n*-Hexan/EE) 7:1). Es wurden 8.35 g (25.2 mmol, 86 %) des Produkts **4a** in Form eines farblosen Pulvers erhalten.

R_f (*n*-Hexan/EE 7:1): 0.40.

Smp: 78.5-79.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.46 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2H), 5.79 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 7.08 (ddd, ³J_{HH} = 11.3, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1H), 7.21 (td, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1H), 7.26 (m, 2H), 7.29 (m, 1H), 7.35 (m, 2H), 7.40 (m, 1H), 7.45 (m, 5H), 7.83 (td, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 11.68 (s, 1H).

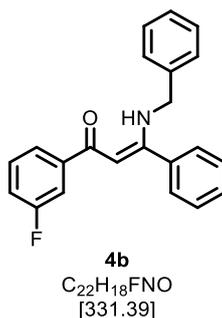
¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 49.03 (CH₂), 98.57 (d, ⁴J_{CF} = 9.3 Hz, CH), 124.65 (d, ³J_{CF} = 3.4 Hz, CH), 127.50 (2xCH), 127.99 (CH), 128.39 (2xCH), 129.11 (2xCH), 129.27 (2xCH), 129.41 (d, ²J_{CF} = 13.5 Hz, C_{quart}), 130.21 (2xCH), 130.91 (d, ⁴J_{CF} = 3.3 Hz, CH), 132.41 (d, ²J_{CF} = 8.8 Hz, CH), 135.72 (C_{quart}), 139.11 (C_{quart}), 160.09 - 161.75 (d, ¹J_{CF} = 251.0 Hz, C_{quart}), 167.44 (C_{quart}), 185.56 (d, ³J_{CF} = 3.4 Hz, C_{quart}).

¹⁹F-NMR (565 MHz, CD₂Cl₂): δ -112.8.

EI-MS (m/z (%)): 332 ([**4a**(¹³C)]⁺, 17), 331 ([**4a**]⁺, 82), 330 (16), 315 (15), 314.2 (70), 209 (14), 208 (79), 123 (51, [C₆H₄F-CO]⁺), 106 ([Ph-CH₂-NH]⁺, 40), 105 (26), 104 (70), 95 ([C₆H₄F]⁺, 20), 90 ([Ph-CH₂]⁺, 100), 77 ([Ph]⁺, 15), 65 (21).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3904 (w), 3061 (w), 3030 (w), 3005 (w), 2926 (w), 1607 (w), 1582 (m), 1541 (m), 1522 (m), 1474 (m), 1443 (m), 1368 (w), 1333 (m), 1315 (m), 1294 (w), 1261 (m), 1234 (w), 1209 (w), 1198 (m), 1177 (w), 1142 (w), 1099 (m), 1074 (m), 1026 (m), 957 (w), 883 (w), 820 (m), 808 (w), 758 (s), 741 (m), 696 (s), 662 (w).

EA: ber. für C₂₂H₁₈FNO (331.39): C 79.74. H 5.48. N 4.23. gef.: C 79.75. H 5.60. N 4.20.

(Z)-3-(Benzylamino)-1-(3-fluorphenyl)-3-phenylprop-2-en-1-on (4b)


In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr wurden 209 mg (0.298 mmol, 1.00 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid und 119 mg (0.625 mmol, 2.20 mol%) Kupfer(I)iodid in 30.0 mL 1,4-Dioxan vorgelegt. Die Lösung wurde mit 3.00 g (29.6 mmol, 1.03 Äq.) Triethylamin, 4.53 g (28.6 mmol) 3-Fluorbenzoylchlorid **1b** und 2.97 g (29.1 mmol, 1.02 Äq.) Phenylacetylen **2a** versetzt und bei Raumtemperatur 2 h lang gerührt. Nach vollständigem Umsatz erfolgte die Zugabe von 1.00 mL Methanol und 3.18 g (29.7 mmol, 1.04 Äq.) Benzylamin **3a**. Die Lösung wurde im Ölbad bei 80 °C für 20 h erhitzt.

Anschließend wurde die Lösung mit 100 mL Dichlormethan verdünnt, in einen Scheidetrichter gegeben und dreimal mit 100 mL destilliertem Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde zwei Mal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und mittels wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde auf Celite® adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Aceton 10:1) gereinigt. 8.65 g (26.1 mmol, 91 %) des Produktes **4b** wurden als brauner Feststoff erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.44.

Smp: 108.5-109.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.46 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 2H), 5.82 (s, 1H), 7.15 (tdd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1H), 7.22 - 7.27 (m, 2H), 7.28 - 7.41 (m, 4H), 7.41 - 7.51 (m, 5H), 7.61 (ddd, ³J_{HH} = 10.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 7.68 (dt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 11.73 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 48.85 (CH₂), 93.87 (CH), 114.19 (d, ²J_{CF} = 22.2 Hz, CH), 117.84 (d, ²J_{CF} = 21.5 Hz, CH), 123.10 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, CH), 127.33 (2xCH), 127.85 (CH), 128.20 (2xCH), 128.99 (2xCH), 129.12 (2xCH), 130.10 (CH), 130.17 (d, ³J_{CF} = 7.9 Hz, CH), 135.62 (C_{quart}), 138.94 (C_{quart}), 143.04 (d, ³J_{CF} = 6.2 Hz, C_{quart}), 161.67 - 164.92 (d, ¹J_{CF} = 245.3 Hz, C_{quart}), 167.65 (C_{quart}), 186.83 (d, ⁴J_{CF} = 2.1 Hz, C_{quart}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.8.

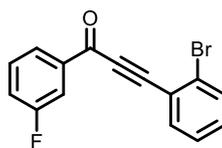
IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3071 (w), 3028 (w), 2930 (w), 2851 (w), 1597 (m), 1582 (m), 1556 (s), 1516 (m), 1479 (m), 1437 (m), 1360 (w), 1323 (s), 1312 (s), 1296 (s), 1256 (m), 1240 (s), 1194 (w), 1171

(m), 1161 (w), 1136 (m), 1069 (m), 1047 (w), 1028 (w), 966 (m), 916 (m), 895 (w), 844 (m), 818 (m), 785 (s), 766 (s), 746 (m), 731 (s), 704 (s), 689 (s), 673 (m), 613 (w).

HRMS-ESI ber. $[\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{FNO} + \text{H}]^+$: 332.1445, gef. 332.1445.

EA: ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{FNO}$ (331.14): C 79.74. H 5.48. N 4.23. gef.: C 80.14. H 5.36. N 4.15.

3-(2-Bromphenyl)-1-(3-fluorphenyl)prop-2-yn-1-on (9a)



9a
C₁₅H₈BrFO
[303.13]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr wurden 280 mg (0.399 mmol, 1.00 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid und 159 mg (0.835 mmol, 2.10 mol%) Kupferiodid in 40.0 mL 1,4-Dioxan vorgelegt. Zur Lösung wurden 6.39 g (40.3 mmol, 1.02 Äq.) 3-Fluorbenzoylchlorid **1b**, 7.35 g (40.6 mmol, 1.03 Äq.) Alkin **2I** und 3.96 g (39.4 mmol) Triethylamin hinzugegeben und die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 80 min rühren gelassen.

Anschließend wurde die Lösung mit 100 mL Dichlormethan verdünnt und in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde dreimal mit 100 mL destilliertem Wasser gewaschen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde zwei Mal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde auf Celite® adsorbiert und mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Aceton 30:1) gereinigt. Es wurden 10.8 g (35.6 mmol, 91 %) des Alkinons **9a** als farbloses Pulver erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1): 0.38.

Smp: 101.5-102.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.32 - 7.45 (m, 3H), 7.54 (tdd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 5.5 Hz, ⁵J_{HH} = 0.2 Hz, 1H), 7.68 - 7.77 (m, 2H), 7.96 (dddd, J = 9.3 Hz, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, ⁵J_{HH} = 0.3 Hz, 1H), 8.13 (ddd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, ⁵J_{HH} = 1.1 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 90.22 (C_{quart}), 91.26 (C_{quart}), 116.28 (d, ²J_{CF} = 23.0 Hz, CH), 121.62 (d, ²J_{CF} = 21.6 Hz, CH), 122.68 (C_{quart}), 126.10 (d, ⁴J_{CF} = 3.0 Hz, CH), 127.14 (C_{quart}), 127.97 (CH), 130.93 (d, ³J_{CF} = 7.7 Hz, CH), 132.65 (CH), 133.30 (CH), 135.77 (CH), 139.30 (d, ³J_{CF} = 6.8 Hz, C_{quart}), 161.48 - 164.84 (d, ¹J_{CF} = 247.7 Hz, C_{quart}), 176.55 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, C_{quart}).

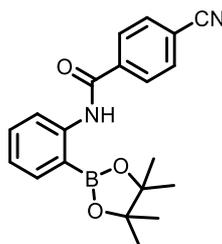
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -112.4.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3254 (w), 3063 (w), 2972 (w), 2901 (w), 2886 (w), 1863 (w), 1819 (w), 1776 (w), 1713 (w), 1641 (m), 1609 (w), 1584 (m), 1537 (w), 1504 (w), 1479 (w), 1466 (m), 1445 (m), 1427 (m), 1383 (w), 1302 (m), 1271 (m), 1252 (s), 1233 (m), 1167 (m), 1146 (m), 1121 (w), 1107 (w), 1076 (w), 1047 (m), 1028 (m), 1016 (m), 1003 (w), 966 (w), 951 (w), 905 (w), 889 (m), 862 (w), 787 (m), 756 (s), 733 (s), 704 (m), 692 (w), 669 (w), 656 (w), 625 (m).

HRMS-ESI ber. $[\text{C}_{15}\text{H}_8^{79}\text{BrFO} + \text{H}]^+$: 302.9815; gef.: 302.9819.

HRMS-ESI ber. $[\text{C}_{15}\text{H}_8^{81}\text{BrFO} + \text{H}]^+$: 304.9795; gef.: 304.9799.

EA: ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{BrFO}$ (303.13): C 59.43, H 2.66; gef.: C 59.40, H 2.76.

4-Cyano-N-(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)benzamid (12d)**12d**

$C_{20}H_{21}BN_2O_3$
[348.21]

Das Produkt wurde anhand der Vorschrift für **12b**, entnommen aus der Publikation von *Wang et al.*,^[235] im Maßstab von 4.56 mmol hergestellt. Das Produkt konnte nach säulenchromatischer Trennung (*n*-Hexan/Aceton 5:1) als farbloses Pulver (1.26 g, 3.61 mmol, 79 %) gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.32.

Smp: 168-169 °C.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.41 (s, 12H), 7.15 (td, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $^5J_{HH} = 1.0$ Hz, 1H), 7.47 - 7.59 (m, 1H), 7.77 - 7.87 (m, 3H), 8.07 - 8.17 (m, 2H), 8.66 (d, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, 1H), 10.33 (s, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 25.13 (4xCH₃), 85.22 (2xC_{quart}), 115.54 (C_{quart}), 118.47 (C_{quart}), 119.40 (CH), 123.84 (CH), 128.16 (2xCH), 132.85 (2xCH), 133.33 (CH), 136.72 (CH), 139.70 (2xC_{quart}), 144.96 (C_{quart}), 163.52 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3526 (w), 3186 (w), 3142 (w), 3055 (w), 2236 (w), 1626 (m), 1605 (w), 1585 (w), 1553 (m), 1506 (w), 1477 (m), 1441 (w), 1385 (w), 1371 (w), 1354 (m), 1315 (w), 1292 (w), 1263 (w), 1215 (m), 1173 (m), 1153 (s), 1117 (s), 1043 (w), 1009 (m), 991 (m), 962 (w), 953 (w), 935 (w), 924 (w), 868 (w), 853 (m), 839 (w), 827 (w), 756 (s), 731 (m), 689 (s), 667 (m), 644 (m), 602 (m).

HRMS-ESI ber. [$C_{20}H_{21}BN_2O_3 + H$]⁺: 349.1718; gef.: 349.1723.

EA: ber. für $C_{20}H_{21}BN_2O_3$ (348.21): C 68.99, H 6.08, N 8.05; gef.: C 68.94, H 6.03, N 7.92.

6.3 Synthese und analytische Daten der 3-Acylpyrrole 6

6.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV1

In einem sekurierten und ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Stickstoff-Atmosphäre 42.0 mg (0.0600 mmol, 2.00 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid und 23.0 mg (0.120 mmol, 4.00 mol%) Kupfer(I)iodid in 1.20 mL 1,4-Dioxan vorgelegt. Zu der Lösung wurden anschließend 3.00 mmol (1.00 Äq.) von einem Säurechlorid **1**, einem terminalen Alkin **2** und Triethylamin (304 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt und die Reaktion bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Danach wurden 0.100 mL Methanol und 3.00 mmol einesamins **3** hinzugegeben und die Reaktionslösung bei 70 °C für 24 h erhitzt. Danach wurden 3.30 mmol (1.10 Äq.) Nitroalken **4**, 360 mg (6.00 mmol, 2.00 Äq.) Essigsäure, 49 mg (0.300 mmol, 10.0 mol%) FeCl₃ und 3.00 mL DCE hinzugegeben und die Reaktionsmischung auf 130 °C für 24 h erhitzt. Die Lösung wurde mit 20.0 mL EE verdünnt, in einen Scheidetrichter überführt und mit 30.0 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 20.0 mL EE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Produkt auf Celite® adsorbiert und mit einer n-Hexan/Aceton-Mischung säulenchromatographisch getrennt.

Tabelle 18: Experimentelle Details zur Synthese der 3-Acylpyrrole **3a**

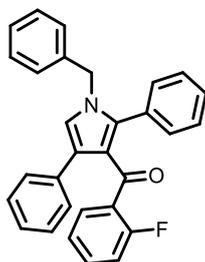
Eintrag	Säurechlorid 1	Alkin 2	Amin 3	Nitroalken 5	Produkt 6
1	1a 160 mg 1.01 mmol	2a 101 mg 0.988 mmol	3a 109 mg 1.02 mmol	5a 166 mg 1.11 mmol	6a 232 mg (54 %)
2	1b 154 mg 0.971 mmol	2a 100 mg 0.979 mmol	3a 107 mg 1.00 mmol	5a 166 mg 1.11 mmol	6b 217 mg (52 %)
3	1c 496 mg 3.00 mmol	2a 306 mg 3.00 mmol	3a 303 mg 2.83 mmol	5a 497 mg 3.33 mmol	6c 440 mg (35 %)
4	1d 499 mg 2.93 mmol	2a 307 mg 3.01 mmol	3a 315 mg 2.94 mmol	5a 494 mg 3.31 mmol	6d 642 mg (49 %)
5	1e 403 mg 3.09 mmol	2a 301 mg 2.95 mmol	3a 311 mg 2.90 mmol	5a 493 mg 3.31 mmol	6e 530 mg (45 %)

Experimenteller Teil

6	1f 417 mg 2.98 mmol	2a 304 mg 2.98 mmol	3a 323 mg 3.01 mmol	5a 493 mg 3.31 mmol	6f 674 mg (55 %)
7	1b 471 mg 2.97 mmol	2b 442 mg 3.00 mmol	3a 315 mg 2.94 mmol	5a 492 mg 3.30 mmol	6g 283 mg (10 %)
8	1b 487 mg 3.07 mmol	2c 410 mg 3.10 mmol	3a 315 mg 2.94 mmol	5a 495 mg 3.32 mmol	6h 767 mg (56 %)
9	1b 541 mg 3.41 mmol	2d 462 mg 3.38 mmol	3a 320 mg 2.99 mmol	5a 495 mg 3.32 mmol	6i 641 mg (46 %)
10	1b 479 mg 3.02 mmol	2e 193 mg 2.83 mmol	3a 322 mg 3.00 mmol	5b 643 mg 3.31 mmol	6j 605 mg (48 %)
11	1b 469 mg 2.96 mmol	2a 299 mg 2.93 mmol	3b 550 mg 2.96 mmol	5b 641 mg 3.30 mmol	6k 767 mg (47 %)
12	1b 469 mg 2.96 mmol	2a 305 mg 2.99 mmol	3c 220 mg 3.01 mmol	5a 496 mg 3.32 mmol	6l 541 mg (53 %)
13	1b 473 mg 2.98 mmol	2a 303 mg 2.97 mmol	3d 375 mg 3.05 mmol	5a 498 mg 3.34 mmol	6m 663 mg (50 %)
14	1b 470 mg 2.96 mmol	2a 295 mg 2.89 mmol	3a 322 mg 3.00 mmol	5c 593 mg 3.31 mmol	6n 533 mg (40 %)
15	1b 477 mg 3.01 mmol	2a 299 mg 2.93 mmol	3a 321 mg 3.00 mmol	5d 536 mg 3.28 mmol	6o 431 mg (33 %)
16	1b 470 mg 2.96 mmol	2a 300 mg 2.94 mmol	3a 313 mg 2.83 mmol	5b 640 mg 3.30 mmol	6p 848 mg (61 %)
17	1b 467 mg 2.95 mmol	2a 306 mg 3.00 mmol	3a 313 mg 2.92 mmol	5e 477 mg 3.33 mmol	6q 515 mg (41 %)

6.3.2 Spektroskopische Daten

(1-Benzyl-2,4-diphenyl-1*H*-pyrrol-3-yl)(2-fluorphenyl)methanon (**6a**)



6a
C₃₀H₂₂FNO
[431.51]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 10:1) wurden 232 mg (0.538 mmol, 54%) **6a** in Form eines klaren farblosen Öls erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.31.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.00 (s, 2H), 6.67 (t, ³J_{HH} = 9.8 Hz, 1H), 6.87 (dt, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 2H), 7.03 (m, 2H), 7.08 - 7.39 (m, 15H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 51.07 (CH₂), 115.84 (d, ²J_{CF} = 22.4 Hz, CH), 121.43 (CH), 122.62 (C_{quart}), 123.74 (⁴J_{CF}, J = 3.6 Hz, CH), 126.49 (2xCH), 126.96 (C_{quart}), 127.27 (2xCH), 128.06 (CH), 128.25 (3xCH), 128.68 (CH), 129.02 (CH), 129.10 (C_{quart}), 129.95 (d, ²J_{CF} = 13.1 Hz, CH), 131.11 (CH), 131.13 (CH), 131.31 (CH), 131.26 (2xCH), 132.70 (d, ³J_{CF} = 8.5 Hz, CH), 135.24 (C_{quart}), 137.78 (C_{quart}), 139.70 (C_{quart}), 141.85 (d, ³J_{CF} = 6.3 Hz, C_{quart}), 158.67 - 162.01 (d, ¹J_{CF} = 251.6 Hz, C_{quart}), 189.51 (C_{quart}).

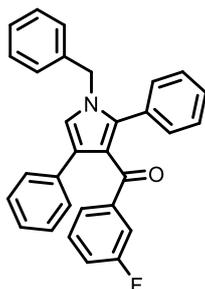
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.1.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3061 (w), 3030 (w), 2926 (w), 1634 (m), 1607 (w), 1576 (w), 1520 (w), 1479 (m), 1450 (m), 1406 (m), 1354 (w), 1296 (w), 1267 (w), 1221 (w), 1206 (w), 1188 (w), 1155 (w), 1146 (w), 1101 (w), 1074 (w), 1043 (w), 1022 (w), 997 (w), 901 (m), 833 (w), 810 (w), 752 (s), 733 (m), 696 (s), 667 (w), 648 (m), 615 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₀H₂₂FNO + H]⁺: 432.1758, gef. 432.1757.

EA. ber. für [C₃₀H₂₂FNO] (431.51): C 83.50, H 5.14, N 3.25; gef.: C 83.44, H 5.12, N 3.40.

(1-Benzyl-2,4-diphenyl-1H-pyrrol-3-yl)(3-fluorphenyl)methanone (6b)



6b
C₃₀H₂₂FNO
[431.51]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 10:1) 217 mg (0.503 mmol, 52 %) wurden **6b** in Form eines braunen Pulvers erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.33.

Smp: 148-149 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.09 (s, 2H), 6.95 (m, 2H), 7.09 (m, 4H), 7.19 (m, 2H), 7.21 - 7.30 (m, 8H), 7.32 (m, 3H), 7.44 (dt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 51.19 (CH₂), 116.49 (d, ²J_{CF} = 22.3 Hz, CH), 118.91 (d, ²J_{CF} = 21.8 Hz, CH), 121.09 (2xCH), 121.19 (C_{quart}), 125.95 (d, ⁴J_{CF} = 2.7 Hz, CH), 126.44 (2xCH), 126.70 (C_{quart}), 127.27 (3xCH), 128.10 (CH), 128.50 (t, ⁴J_{CF} = 2.6 Hz, 3CH), 128.67 (CH), 129.15 (CH), 129.70 (d, ³J_{CF} = 8.1 Hz, CH), 131.16 (3xCH), 131.31 (C_{quart}), 135.15 (C_{quart}), 137.88 (C_{quart}), 138.34 (C_{quart}), 141.85 (d, ³J_{CF} = 6.3 Hz, C_{quart}), 161.72 - 163.35 (d, ¹J_{CF} = 245.3 Hz, C_{quart}), 192.53 (d, ⁴J_{CF} = 2.2 Hz, C_{quart}).

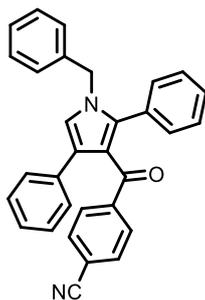
¹⁹F-NMR (565 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.5.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3073 (w), 1636 (m), 1601 (w), 1585 (w), 1551 (w), 1522 (w), 1474 (w), 1441 (m), 1406 (w), 1381 (w), 1344 (w), 1333 (w), 1308 (w), 1290 (w), 1273 (w), 1240 (w), 1223 (w), 1207 (w), 1161 (w), 1121 (w), 1013 (w), 957 (w), 910 (w), 891 (w), 833 (w), 822 (m), 795 (w), 764 (m), 750 (s), 741 (w), 696 (s), 673 (m), 654 (w), 629 (m), 611 (w).

HRMS-ESI: ber. [C₃₀H₂₂FNO + H]⁺: 432.1758, gef. 432.1758.

EA: ber. für C₃₀H₂₂FNO (431.51): C 83.50, H 5.14, N 3.25; gef.: C 83.40, H 5.31, N 3.16.

(4-(1-Benzyl-2,4-diphenyl-1H-pyrrol-3-carbonyl)benzonitril (6c)



6c
 $C_{31}H_{22}N_2O$
 [438.53]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 10:1) wurden 440 mg (1.00 mmol, 35 %) **6c** in Form von gelben Kristallen erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.29.

Smp: 77.5-78.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.08 (s, 2H), 6.94 (m, 2H), 7.07 (m, 2H), 7.12 - 7.36 (m, 12H), 7.39 (m, 2H), 7.67 (m, 2H).

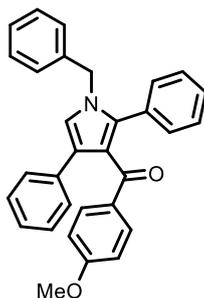
¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 51.23 (CH₂), 114.93 (C_{quart}), 118.64 (C_{quart}), 120.78 (C_{quart}), 121.38 (C_{quart}), 126.64 (CH), 127.02 (CH), 127.30 (3xCH), 128.17 (CH), 128.53 (4xCH), 128.73 (2xCH), 128.89 (CH), 129.17 (2xCH), 130.22 (2xCH), 131.09 (C_{quart}), 131.25 (2xCH), 131.86 (2xCH), 134.96 (C_{quart}), 137.67 (C_{quart}), 139.18 (C_{quart}), 143.15 (C_{quart}), 192.03 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3057 (w), 3028 (w), 2228 (w), 1643 (w), 1601 (w), 1551 (w), 1522 (w), 1474 (w), 1449 (w), 1408 (m), 1354 (w), 1310 (w), 1285 (w), 1240 (w), 1207 (w), 1194 (w), 1169 (w), 1144 (w), 1109 (w), 1074 (w), 1043 (w), 970 (w), 908 (m), 899 (m), 860 (w), 829 (w), 754 (m), 733 (m), 723 (m), 696 (s), 667 (m), 650 (w).

HRMS-ESI: ber. [C₃₁H₂₂N₂O + H]⁺: 439.1805; gef.: 439.1810.

EA: ber. für C₃₁H₂₂N₂O (438.53): C 84.91, H 5.06, N 6.39; gef.: C 84.66, H 4.89, N 6.22.

(1-Benzyl-2,4-diphenyl-1H-pyrrol-3-yl)(4-methoxyphenyl)methanon (6d)



6d
 $C_{31}H_{25}NO_2$
 [443.55]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 10:1) wurden 642 mg (1.45 mmol, 49 %) **6d** in Form eines farblosen Pulvers erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.23.

Smp: 142.5-143.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.73 (s, 3H), 5.10 (s, 2H), 6.66 (m, 2H), 6.95 (s, 1H), 7.10 (m, 3H), 7.15 - 7.38 (m, 12H), 7.70 (m, 2H).

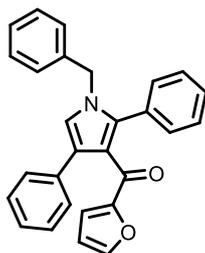
¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 51.13 (CH₂), 55.70 (CH₃), 113.34 (2xCH), 120.67 (CH), 121.83 (C_{quart}), 126.04 (C_{quart}), 126.23 (CH), 127.21 (2xCH), 128.01 (CH), 128.15 (2xCH), 128.41 (CH), 128.47 (2xCH), 128.55 (2xCH), 129.12 (3xCH), 131.02 (2xC_{quart}), 131.58 (CH), 132.35 (CH), 132.37 (CH), 135.34 (C_{quart}), 136.80 (C_{quart}), 138.20 (C_{quart}), 163.21 (C_{quart}), 193.11 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3028 (w), 3013 (w), 2957 (w), 2930 (w), 2837 (w), 1639 (m), 1595 (s), 1574 (m), 1549 (w), 1526 (w), 1506 (m), 1479 (m), 1456 (m), 1409 (w), 1378 (w), 1352 (w), 1315 (w), 1281 (w), 1258 (s), 1209 (m), 1180 (w), 1159 (s), 1109 (w), 1074 (w), 1024 (m), 1013 (w), 995 (w), 966 (w), 955 (w), 923 (w), 910 (m), 881 (w), 847 (w), 820 (m), 806 (w), 791 (w), 750 (s), 737 (s), 725 (m), 700 (s), 667 (w), 648 (m), 621 (m).

HRMS-ESI: ber. [C₃₁H₂₅NO + H]⁺: 444.1958; gef.: 444.1961.

EA: ber. für C₃₁H₂₅NO₂ (403.48): C 83.95, H 5.68, N 3.16; gef.: C 83.95, H 5.58, N 3.14.

(1-Benzyl-2,4-diphenyl-1H-pyrrol-3-yl)(furan-2-yl)methanon (6e)



6e
 $C_{28}H_{21}NO_2$
 [403.48]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 10:1) wurden 530 mg (1.31 mmol, 45 %) **6e** in Form eines braunen Pulvers erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.23.

Smp: 160.5-161.5 °C.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.10 (s, 2H), 6.22 (dd, $^3J_{HH} = 3.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 1H), 6.73 (dd, $^3J_{HH} = 3.6$ Hz, $^5J_{HH} = 0.6$ Hz, 1H), 6.92 (s, 1H), 7.06 (dd, $^3J_{HH} = 3.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 2H), 7.16 (m, 1H), 7.19 - 7.38 (m, 13H).

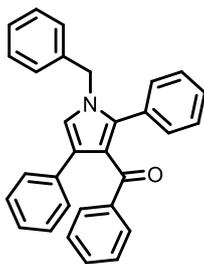
^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 51.17 (CH_2), 111.97 (C_{quart}), 119.73 (CH), 120.97 (2xCH), 126.21 (C_{quart}), 126.38 (CH), 127.27 (2xCH), 128.08 (CH), 128.21 (2xCH), 128.55 (2xCH), 128.59 (CH), 128.64 (2xCH), 129.14 (2xCH), 131.00 (2xCH), 131.43 (CH), 135.31 (C_{quart}), 137.72 (C_{quart}), 137.94 (C_{quart}), 146.35 (C_{quart}), 153.99 (C_{quart}), 180.86 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3057 (w), 3030 (w), 2928 (w), 1819 (w), 1632 (m), 1601 (w), 1576 (w), 1549 (w), 1526 (w), 1464 (m), 1449 (m), 1433 (w), 1413 (m), 1396 (w), 1333 (w), 1314 (w), 1298 (w), 1275 (w), 1250 (w), 1221 (w), 1182 (w), 1165 (w), 1148 (w), 1111 (w), 1074 (w), 1043 (w), 995 (w), 964 (w), 935 (m), 924 (m), 883 (m), 858 (s), 841 (w), 822 (w), 799 (w), 785 (w), 752 (s), 731 (m), 718 (m), 698 (s), 687 (m), 667 (m), 642 (m).

HRMS-ESI: ber. [$C_{28}H_{21}NO_2 + H$] $^+$: 404.1645; gef.: 404.1651.

EA: ber. für $C_{28}H_{21}NO_2$ (403.48): C 83.35, H 5.25, N 3.47; gef.: C 83.15, H 5.30, N 3.38.

(1-Benzyl-2,4-diphenyl-1H-pyrrol-3-yl)(phenyl)methanone (6f)



6f
 $C_{30}H_{23}NO$
 [413.52]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 10:1) wurden 674 mg (1.63 mmol, 55 %) **6f** in Form eines beigen Pulvers erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.31.

Smp: 138-139 °C.

1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.09 (s, 2H), 6.94 (s, 1H), 7.09 (m, 3H), 7.16 (m, 4H), 7.22 (s, 5H), 7.26 (m, 4H), 7.32 (m, 2H), 7.66 (m, 2H).

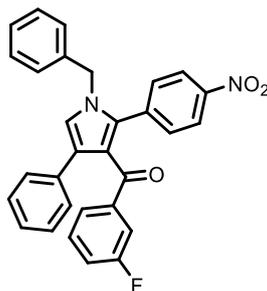
^{13}C -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ 51.30 (CH_2), 121.03 (CH), 121.79 (CH), 126.44 (CH), 126.66 (C_{quart}), 127.39 (2xCH), 128.20 (3xCH), 128.53 (2xCH), 128.58 (2xCH), 128.63 (3xCH), 129.29 (2xCH), 130.24 (2xCH), 131.29 (2xCH), 131.62 (C_{quart}), 132.29 (CH), 135.43 (C_{quart}), 137.89 (C_{quart}), 138.22 (C_{quart}), 139.67 (C_{quart}), 194.32 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3051 (w), 3030 (w), 1811 (w), 1634 (w), 1595 (w), 1578 (w), 1524 (w), 1477 (w), 1449 (m), 1435 (w), 1406 (w), 1391 (w), 1371 (w), 1358 (w), 1331 (w), 1314 (w), 1288 (w), 1273 (w), 1244 (w), 1207 (m), 1169 (w), 1146 (w), 1074 (w), 1020 (w), 1001 (w), 908 (w), 899 (m), 843 (w), 831 (w), 783 (m), 767 (m), 748 (m), 731 (s), 691 (s), 658 (w), 642 (m), 608 (w).

HRMS-ESI: ber. [$C_{30}H_{23}NO + H$] $^+$: 414.1852; gef.: 414.1859.

EA: ber. für $C_{30}H_{23}NO$ (413.52): C 87.14, H 5.61, N 3.39; gef.: C 87.35, H 5.72, N 3.34.

(1-Benzyl-2-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-1H-pyrrol-3-yl)(3-fluorophenyl)methanon (6g)



6g
 $C_{30}H_{21}FN_2O_3$
 [476.51]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 10:1) wurden 135 mg (0.283 mmol, 10 %) **6g** in Form eines orangen Pulvers erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.25.

Smp: 124-125 °C.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.11 (s, 2H), 6.98 (tdd, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, $^4J_{HH} = 2.7$ Hz, $^5J_{HH} = 1.1$ Hz, 1H), 7.05 (m, 3H), 7.08 - 7.28 (m, 6H), 7.33 (m, 4H), 7.42 (m, 3H), 8.08 (m, 2H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 51.65 (CH_2), 116.49 (d, $^2J_{CF} = 22.5$ Hz, CH), 119.43 (d, $^2J_{CF} = 21.8$ Hz, CH), 122.48 (C_{quart}), 122.53 (CH), 123.61 (2xCH), 125.94 ($^4J_{CF}$, $J = 3.0$ Hz, CH), 126.75 (CH), 127.11 (2xCH), 128.39 (CH), 128.56 (2xCH), 128.61 (2xCH), 129.32 (3xCH), 129.95 ($^3J_{CF}$, $J = 7.8$ Hz, CH), 131.95 (2xCH), 134.56 (C_{quart}), 135.42 (C_{quart}), 137.26 (C_{quart}), 138.06 (C_{quart}), 141.33 (d, $^3J_{CF} = 6.6$ Hz, C_{quart}), 147.77 (C_{quart}), 160.97 - 164.24 (d, $^1J_{CF} = 247.6$ Hz, C_{quart}), 192.19 (d, $^4J_{CF} = 2.4$ Hz, C_{quart}).

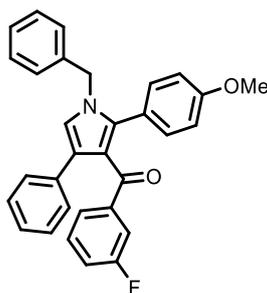
^{19}F -NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ -113.9.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3063 (w), 3034 (w), 2974 (w), 2928 (w), 1632 (m), 1597 (m), 1585 (m), 1549 (w), 1518 (m), 1485 (w), 1472 (w), 1443 (m), 1416 (m), 1395 (w), 1377 (w), 1339 (s), 1308 (w), 1288 (m), 1271 (w), 1246 (w), 1229 (m), 1204 (w), 1188 (w), 1161 (w), 1123 (w), 1105 (w), 1078 (w), 1042 (w), 999 (w), 961 (w), 947 (w), 928 (w), 905 (w), 870 (m), 853 (m), 845 (m), 820 (m), 802 (m), 754 (s), 741 (m), 712 (m), 698 (s), 679 (w), 669 (w), 656 (w), 633 (w).

HRMS-ESI: ber. [$C_{30}H_{21}FN_2O_3 + H$] $^+$: 477.1618; gef.: 477.1609.

EA: ber. für $C_{30}H_{21}FN_2O_3$ (476.51): C 75.62, H 4.44, N 5.88; gef.: C 75.37, H 4.44, N 5.71.

(1-Benzyl-2-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1H-pyrrol-3-yl)(3-fluorophenyl)methanone (6h)



6h
 $C_{31}H_{24}FNO_2$
 [461.54]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 10:1) wurden 767 mg (1.66 mmol, 56 %) **6h** in Form eines beigen Pulvers erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.31.

Smp: 123.5-124.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.74 (s, 3H), 5.06 (s, 2H), 6.76 (m, 2H), 6.91 (s, 1H), 6.96 (td, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, ⁵J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 7.05 - 7.15 (m, 6H), 7.17 (m, 2H), 7.23 (m, 2H), 7.28 (m, 1H), 7.32 (m, 3H), 7.42 (m, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 51.06 (CH₂), 55.59 (CH₃), 113.87 (CH), 116.49 (d, ²J_{CF} = 22.2 Hz, CH), 118.86 (d, ²J_{CF} = 21.9 Hz, CH), 120.79 (CH), 121.01 (C_{quart}), 123.39 (C_{quart}), 125.95 (d, ⁴J_{CF} = 2.7 Hz, CH), 126.38 (2xCH), 126.58 (C_{quart}), 127.24 (3xCH), 128.06 (2xCH), 128.49 (4xCH), 129.15 (2xCH), 129.68 (d, ³J_{CF} = 7.7 Hz, CH), 132.46 (3xCH), 135.26 (C_{quart}), 138.03 (C_{quart}), 138.27 (C_{quart}), 141.93 (d, ³J_{CF} = 6.1 Hz, C_{quart}), 160.0 (C_{quart}), 161.74 - 163.37 (d, ¹J_{CF} = 246.1 Hz, C_{quart}), 192.58 (d, ⁴J_{CF} = 2.2 Hz, C_{quart}).

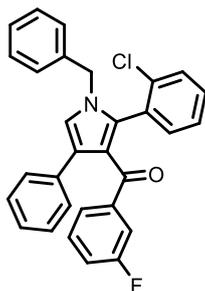
¹⁹F-NMR (565 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.6.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3057 (w), 3030 (w), 2961 (w), 2903 (w), 1632 (m), 1601 (w), 1587 (m), 1574 (w), 1549 (w), 1530 (m), 1479 (m), 1468 (w), 1441 (m), 1418 (m), 1404 (m), 1395 (m), 1381 (w), 1352 (w), 1292 (m), 1275 (w), 1244 (m), 1227 (m), 1204 (w), 1171 (m), 1111 (w), 1076 (w), 1024 (w), 1018 (w), 1001 (w), 949 (w), 926 (w), 845 (m), 822 (m), 802 (m), 781 (m), 750 (s), 729 (s), 698 (s), 685 (w), 671 (w), 633 (w).

HRMS-ESI: ber. [C₃₁H₂₄FNO₂ + H]⁺: 462.1864, gef. 462.1861.

EA: ber. für: [C₃₁H₂₄FNO₂] (461.54): C 80.67, H 5.42, N 3.03; gef.: C 80.45, H 5.26, N 3.12.

(1-Benzyl-2-(2-chlorophenyl)-4-phenyl-1H-pyrrol-3-yl)(3-fluorophenyl)methanon (6i)



6i
 $C_{30}H_{21}ClFNO$
 [465.95]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 10:1) wurden 641 mg (1.38 mmol, 46 %) **6i** in Form eines braunen Pulvers erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.33.

Smp: 132-134 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.90 (d, ²J_{HH} = 15.4 Hz, 1H), 5.05 (d, ²J_{HH} = 15.4 Hz, 1H), 6.95 (m, 2H), 7.05 (m, 2H), 7.11 (m, 2H), 7.17 (m, 3H), 7.20 - 7.33 (m, 7H), 7.35 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H), 7.42 (dt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 51.76 (CH₂), 116.42 (d, ²J_{CF} = 22.8 Hz, CH), 118.93 (d, ²J_{CF} = 21.8 Hz, CH), 121.19 (CH), 122.09 (C_{quart}), 125.89 (d, ⁴J_{CF} = 2.7 Hz, CH), 126.60 (2xCH), 126.92 (C_{quart}), 127.05 (CH), 127.93 (2xCH), 128.37 (CH), 128.62 (2xCH), 128.78 (2xCH), 129.21 (2xCH), 129.75 (d, ³J_{CF} = 7.7 Hz, CH), 129.91 (CH), 130.84 (CH+C_{quart}), 134.32 (CH), 135.18 (2xC_{quart}), 135.55 (d, ⁴J_{CF} = 1.7 Hz, C_{quart}), 137.36 (C_{quart}), 142.03 (d, ³J_{CF} = 6.2 Hz, C_{quart}), 161.79 - 163.42 (d, ¹J_{CF} = 245.7 Hz, C_{quart}), 192.07 (d, ⁴J_{CF} = 2.4 Hz, C_{quart}).

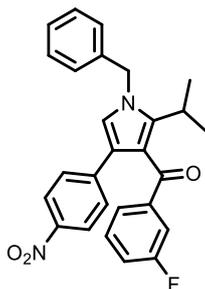
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.5.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3669 (w), 3661 (w), 2987 (m), 2972 (m), 2891 (m), 2884 (m), 2828 (w), 1643 (m), 1601 (w), 1585 (w), 1526 (w), 1468 (m), 1452 (m), 1435 (m), 1408 (m), 1383 (m), 1352 (w), 1331 (w), 1292 (w), 1260 (m), 1225 (m), 1182 (w), 1155 (w), 1128 (w), 1051 (s), 1028 (s), 1011 (w), 986 (w), 945 (w), 905 (w), 891 (w), 872 (w), 849 (m), 816 (w), 791 (m), 783 (w), 756 (s), 743 (m), 719 (m), 696 (s), 652 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₀H₂₁ClFNO + H]⁺: 466.1369; gef.: 466.1378.

EA: ber. für C₃₀H₂₁ClFNO (465.95): C 77.33, H 4.54, N 3.01; gef.: C 77.10, H 4.55, N 2.95.

(1-Benzyl-2-isopropyl-4-(4-nitrophenyl)-1H-pyrrol-3-yl)(3-fluorophenyl)methanon (6j)



6j
 $C_{27}H_{23}FN_2O_3$
 [442.49]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 9:1) wurden 605 mg (1.37 mmol, 48 %) **6j** in Form eines roten Pulvers erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.30.

Smp: 173.5-174.5 °C.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.20 (d, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 6H), 3.18 (sept, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 1H), 5.23 (s, 2H), 6.86 (s, 1H), 7.04 (tdd, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, $^4J_{HH} = 2.6$ Hz, $^5J_{HH} = 0.9$ Hz, 1H), 7.10 - 7.24 (m, 5H), 7.29 - 7.45 (m, 4H), 7.50 (dt, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 1H), 7.92 (m, 2H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 21.98 (2x CH_3), 26.70 (CH), 51.64 (CH_2), 116.44 (d, $^2J_{CF} = 22.4$ Hz, CH), 119.41 (d, $^2J_{CF} = 22.2$ Hz, CH), 119.85 (CH), 121.18 (CH), 123.52 (C_{quart}), 123.77 (CH), 126.00 (d, $^4J_{CF} = 2.9$ Hz, CH), 126.92 (2xCH), 128.28 (2xCH), 128.30 (CH), 129.36 (2xCH), 130.16 (d, $^3J_{CF} = 7.7$ Hz, CH), 137.57 (2x C_{quart}), 142.00 (d, $^3J_{CF} = 6.2$ Hz, C_{quart}), 142.52 (C_{quart}), 143.69 (C_{quart}), 145.86 (C_{quart}), 161.19 - 164.45 (d, $^1J_{CF} = 246.5$ Hz, C_{quart}), 194.13 (d, $^4J_{CF} = 2.3$ Hz, C_{quart}).

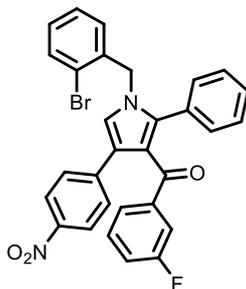
^{19}F -NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ -113.6.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3121 (w), 3073 (w), 3061 (w), 3032 (w), 2985 (w), 2930 (w), 2866 (w), 2828 (w), 1703 (w), 1651 (m), 1634 (w), 1585 (s), 1504 (s), 1479 (m), 1468 (w), 1435 (m), 1402 (w), 1383 (w), 1335 (s), 1325 (s), 1294 (s), 1271 (s), 1229 (m), 1186 (m), 1169 (m), 1159 (m), 1134 (m), 1107 (s), 1086 (m), 1076 (m), 1020 (w), 989 (w), 945 (m), 926 (w), 903 (w), 891 (w), 864 (m), 847 (s), 816 (m), 791 (s), 773 (m), 762 (m), 748 (s), 736 (s), 729 (s), 711 (m), 692 (s), 658 (m).

HRMS-ESI ber. [$C_{27}H_{23}FN_2O_3 + H$] $^+$: 443.1765; gef.: 443.1768.

EA: ber. für $C_{27}H_{23}FN_2O_3$ (442.49): C 73.29, H 5.24, N 6.33; gef.: C 72.95, H 5.33, N 6.12.

**(1-(2-Brombenzyl)-4-(4-nitrophenyl)-2-phenyl-1H-pyrrol-3-yl)(3-fluorophenyl)methanon
(6k)**



6k
C₃₀H₂₀BrFN₂O₃
[555.40]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 9:1) wurden 767 mg (1.38 mmol, 47 %) **6k** in Form eines gelben Pulvers erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.25.

Smp: 160-161 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.15 (s, 2H), 6.91 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H), 7.01 (m, 2H), 7.08 - 7.28 (m, 7H), 7.28 - 7.38 (m, 2H), 7.43 (m, 3H), 7.58 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 8.05 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 51.71 (CH₂), 116.44 (d, ²J_{CF} = 22.4 Hz, CH), 119.42 (d, ²J_{CF} = 22.2 Hz, CH), 121.37 (C_{quart}), 122.45 (CH), 122.79 (C_{quart}), 123.89 (2xCH), 124.78 (C_{quart}), 125.90 (d, ⁴J_{CF} = 2.9 Hz, CH), 128.50 (CH), 128.67 (2xCH), 128.77 (2xCH), 129.03 (CH), 129.10 (CH), 129.99 (d, ³J_{CF} = 7.7 Hz, CH), 130.01 (CH), 130.49 (C_{quart}), 130.97 (2xCH), 133.53 (CH), 136.61 (C_{quart}), 139.41 (C_{quart}), 141.40 (d, ³J_{CF} = 6.2 Hz, C_{quart}), 142.03 (C_{quart}), 146.35 (C_{quart}), 160.94 - 164.21 (d, ¹J_{CF} = 246.5 Hz, C_{quart}), 192.14 (d, ⁴J_{CF} = 2.3 Hz, C_{quart}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.9.

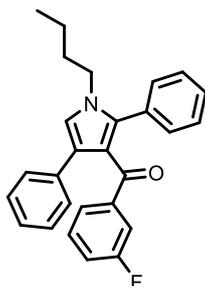
IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1655 (m), 1595 (m), 1585 (m), 1568 (w), 1551 (w), 1531 (w), 1503 (m), 1479 (m), 1468 (w), 1439 (m), 1400 (w), 1391 (w), 1331 (s), 1296 (m), 1269 (m), 1229 (m), 1186 (w), 1167 (w), 1157 (w), 1128 (w), 1111 (m), 1076 (w), 1028 (m), 1015 (w), 1001 (w), 968 (w), 943 (w), 843 (m), 818 (m), 793 (m), 762 (s), 746 (s), 727 (w), 702 (m), 689 (m), 675 (m), 662 (w), 646 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₀H₂₀⁷⁹BrFN₂O₃ + H]⁺: 555.0714; gef.: 555.0713/557.0695.

HRMS-ESI ber. [C₃₀H₂₀⁸¹BrFN₂O₃ + H]⁺: 557.0694; gef.: 557.0695.

EA: ber. für C₃₀H₂₀BrFN₂O₃ (555.40): C 64.88, H 3.63, N 5.04; gef.: C 64.67, H 3.63, N 5.04.

(1-Butyl-2,4-diphenyl-1*H*-pyrrol-3-yl)(3-fluorophenyl)methanon (6I)



6I
C₂₇H₂₄FNO
[397.49]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 20:1) wurden 620 mg (1.56 mmol, 53 %) **6I** in Form eines gelben Öls erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.28.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.83 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H), 1.24 (sext., ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H), 1.66 (m, 2H), 3.87 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H), 6.95 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 7.19 (m, 2H), 7.24 - 7.31 (m, 8H), 7.40 (ddt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 13.71 (CH₃), 20.16 (CH₂), 33.56 (CH₂), 47.33 (CH₂), 116.51 (d, ²J_{CF} = 23.2 Hz, CH), 118.76 (d, ²J_{CF} = 22.0 Hz, CH), 120.42 (d, ⁴J_{CF} = 2.5 Hz, CH), 120.86 (C_{quart}), 125.90 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, CH), 126.23 (C_{quart}), 126.30 (2xCH), 128.45 (2xCH), 128.50 (4xCH), 129.62 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 131.16 (2xCH), 131.70 (C_{quart}), 135.42 (C_{quart}), 137.97 (C_{quart}), 142.02 (d, ³J_{CF} = 6.3 Hz, C_{quart}), 161.68 - 163.31 (d, ¹J_{CF} = 246.3 Hz, C_{quart}), 192.54 (d, ⁴J_{CF} = 2.1 Hz, C_{quart}).

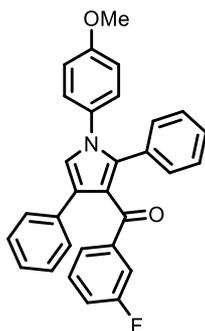
¹⁹F-NMR (565 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.7.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3063 (w), 3030 (w), 2957 (w), 2932 (w), 2872 (w), 1757 (w), 1694 (w), 1643 (m), 1603 (w), 1585 (m), 1547 (w), 1522 (w), 1477 (m), 1443 (m), 1379 (m), 1368 (w), 1348 (w), 1329 (w), 1310 (w), 1285 (m), 1267 (m), 1258 (m), 1238 (m), 1223 (m), 1200 (w), 1173 (m), 1157 (w), 1134 (w), 1119 (w), 1074 (w), 1026 (w), 1001 (w), 968 (w), 945 (w), 918 (w), 887 (w), 841 (m), 820 (m), 779 (m), 752 (s), 696 (s), 675 (m), 650 (m), 615 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₇H₂₄FNO + H]⁺: 398.1915, gef. 398.1922.

EA: ber. für C₂₇H₂₄FNO (397.49) C 81.59, H 6.02, N 3.52; gef.: C 81.31, H 6.24, N 3.50.

(3-Fluorphenyl)(1-(4-methoxyphenyl)-2,4-diphenyl-1H-pyrrol-3-yl)methanon (6m)



6m
 $C_{30}H_{22}FNO_2$
 [447.51]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 10:1) wurden 663 mg (1.48 mmol, 50 %) **6m** in Form eines beige Pulvers erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.30.

Smp: 155-156 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.79 (s, 3H), 6.85 (m, 2H), 6.99 (tdd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1H), 7.06 - 7.19 (m, 10H), 7.24 (m, 2H), 7.33 (m, 2H), 7.41 (ddd, ³J_{HH} = 9.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 7.51 (dt, ³J_{HH} = 7.7, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 55.84 (CH₃), 114.52 (3xCH) 116.57 (d, ²J_{CF} = 22.1 Hz, CH), 119.22 (d, ²J_{CF} = 22.2 Hz, CH), 121.84 (C_{quart}), 122.50 (CH), 126.05 (d, ⁴J_{CF} = 3.1 Hz, CH), 126.56 (C_{quart}), 126.62 (2xCH), 127.72 (3xCH), 127.97 (2xCH), 128.12 (3xCH), 128.46 (3xCH), 128.66 (3xCH), 129.80 (d, ³J_{CF} = 7.7 Hz, CH), 131.18 (3xCH), 131.37 (C_{quart}), 132.63 (C_{quart}), 134.95 (C_{quart}), 136.86 (C_{quart}), 141.58 (d, ³J_{CF} = 6.2 Hz, C_{quart}), 159.25 (C_{quart}), 161.82 - 163.45 (d, ¹J_{CF} = 246.5 Hz, C_{quart}), 193.10 (d, ⁴J_{CF} = 2.1 Hz, C_{quart}).

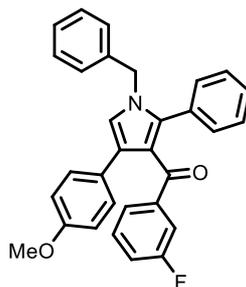
¹⁹F-NMR (565 MHz, CD₂Cl₂): δ -112.4.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3129 (w), 3071 (w), 3024 (w), 2972 (w), 2901 (w), 2884 (w), 1643 (m), 1601 (w), 1585 (m), 1547 (w), 1512 (m), 1474 (m), 1435 (w), 1418 (w), 1383 (w), 1337 (w), 1275 (m), 1240 (m), 1217 (m), 1180 (w), 1169 (w), 1159 (w), 1134 (w), 1109 (w), 1078 (m), 1045 (w), 1024 (m), 1003 (w), 947 (w), 912 (w), 893 (w), 831 (m), 814 (w), 795 (m), 777 (m), 756 (s), 733 (w), 723 (w), 700 (s), 675 (m), 657 (w), 623 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₀H₂₂FNO₂ + H]⁺: 448.1707; gef.: 448.1714.

EA: ber. für C₃₀H₂₂FNO₂ (447.51): C 80.52, H 4.96, N 3.13; gef.: C 80.39, H 4.86, N 3.08.

(1-Benzyl-4-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-1H-pyrrol-3-yl)(3-fluorophenyl)methanon (6n)



6n
 $C_{31}H_{24}FNO_2$
 [461.54]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 9:1) wurden 533 mg (1.15 mmol, 40 %) **6n** in Form eines farblosen Pulvers erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.28.

Smp: 157-158 °C.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 3.73 (s, 3H), 5.07 (s, 2H), 6.74 (m, 2H), 6.96 (tdd, $^3J_{CF} = 8.4$ Hz, $^4J_{CF} = 2.6$ Hz, $^4J_{CF} = 1.1$ Hz, 1H), 7.03 - 7.14 (m, 3H), 7.14 - 7.26 (m, 7H), 7.26 - 7.36 (m, 4H), 7.42 (dt, $^3J_{CF} = 7.7$ Hz, $^4J_{CF} = 1.2$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 51.14 (CH_2), 55.53 (CH_3), 113.95 (2xCH) 116.49 (d, $^2J_{CF} = 22.2$ Hz, CH), 118.87 (d, $^2J_{CF} = 21.9$ Hz, CH), 120.61 (CH), 121.11 (C_{quart}), 123.39 (C_{quart}), 125.97 (d, $^4J_{CF} = 2.70$ Hz, CH), 126.40 (CH), 127.26 (3xCH), 127.61 (C_{quart}), 128.07 (CH), 128.46 (2xCH), 128.60 (CH), 129.60 (2xCH), 129.73 (CH), 131.15 (2xCH), 131.41 (C_{quart}), 137.97 (C_{quart}), 138.17 (C_{quart}), 141.90 (d, $^3J_{CF} = 6.2$ Hz, C_{quart}), 158.60 (C_{quart}), 160.90 - 163.37 (d, $^1J_{CF} = 246.2$ Hz, C_{quart}), 192.67 (d, $^4J_{CF} = 2.2$ Hz, C_{quart}).

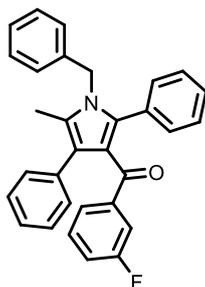
^{19}F -NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ -114.5.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3055 (w), 2832 (w), 1639 (w), 1603 (w), 1582 (m), 1558 (w), 1526 (w), 1497 (m), 1474 (w), 1466 (w), 1437 (w), 1425 (w), 1406 (w), 1385 (w), 1373 (w), 1356 (w), 1331 (w), 1294 (w), 1283 (w), 1267 (w), 1244 (m), 1225 (m), 1198 (w), 1180 (m), 1171 (w), 1155 (w), 1115 (w), 1076 (w), 1028 (m), 1015 (w), 972 (w), 957 (w), 926 (w), 881 (w), 841 (s), 824 (m), 814 (w), 783 (m), 762 (s), 733 (s), 704 (m), 694 (m), 673 (w).

HRMS-ESI ber. [$C_{31}H_{24}FNO_2 + H$] $^+$: 462.1864, gef. 462.1864.

EA: ber. für $C_{31}H_{24}FNO_2$ (461.54): C 80.67, H 5.42, N 3.03; gef.: C 80.29, H 5.23, N 2.93.

(1-Benzyl-5-methyl-2,4-diphenyl-1H-pyrrol-3-yl)(3-fluorophenyl)methanon (6o)



6o
C₃₁H₂₄FNO
[445.54]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 9:1) wurden 431 mg (0.967 mmol, 33 %) **6o** in Form eines farblosen Pulvers erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.33.

Smp: 143-144 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.18 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 6.90 (tdd, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, ⁵J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 6.97 (m, 2H), 7.01 - 7.40 (m, 16H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 10.97 (CH₃), 48.33 (CH₂), 116.45 (d, ²J_{CF} = 22.2 Hz, CH), 118.50 (d, ²J_{CF} = 21.8 Hz, CH), 121.81 (C_{quart}), 123.77 (C_{quart}), 125.78 (d, ⁴J_{CF} = 2.7 Hz, CH), 126.10 (2xCH), 126.22 (CH), 127.68 (CH), 127.91 (C_{quart}), 128.24 (2xCH), 128.40 (2xCH), 128.44 (CH), 129.21 (2xCH), 129.52 (d, ³J_{CF} = 8.1 Hz, CH), 130.43 (2xCH), 131.17 (2xCH), 131.80 (C_{quart}), 135.84 (C_{quart}), 137.45 (C_{quart}), 138.22 (C_{quart}), 142.15 (d, ³J_{CF} = 6.3 Hz, C_{quart}), 160.75 - 164.00 (d, ¹J_{CF} = 245.3 Hz, C_{quart}), 192.32 (d, ⁴J_{CF} = 2.2 Hz, C_{quart}).

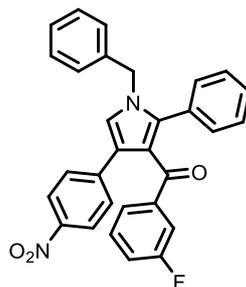
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.8.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3067 (w), 3028 (w), 2955 (w), 2940 (w), 2913 (w), 1703 (w), 1643 (m), 1599 (w), 1584 (w), 1557 (w), 1520 (w), 1491 (w), 1474 (w), 1443 (m), 1421 (w), 1404 (w), 1375 (w), 1348 (w), 1333 (w), 1315 (w), 1288 (w), 1271 (w), 1242 (w), 1223 (w), 1209 (w), 1198 (w), 1177 (w), 1134 (w), 1109 (w), 1072 (w), 1045 (w), 1028 (w), 1014 (w), 995 (w), 964 (w), 941 (w), 924 (w), 910 (w), 885 (w), 870 (w), 854 (m), 831 (w), 802 (w), 762 (m), 735 (m), 696 (s), 677 (w), 648 (w), 637 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₁H₂₄FNO + H]⁺: 446.1915, gef. 446.1918.

EA: ber. für C₃₁H₂₄FNO (445.54): C 83.57, H 5.43, N 3.14; gef.: C 83.35, H 5.46, N 3.09.

(1-Benzyl-4-(4-nitrophenyl)-2-phenyl-1H-pyrrol-3-yl)(3-fluorophenyl)methanone (6p)



6p
 $C_{30}H_{21}FN_2O_3$
 [476.51]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 9:1) wurden 748 mg (1.78 mmol, 61 %) **6p** in Form eines beigen Pulvers erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.23.

Smp: 136-138 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.10 (s, 2H), 6.98 (tdd, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, ⁵J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 7.04 - 7.17 (m, 4H), 7.19 - 7.39 (m, 9H), 7.43 (m, 3H), 8.04 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 51.41 (CH₂), 116.45 (d, ²J_{CF} = 22.4 Hz, CH), 119.22 (d, ²J_{CF} = 22.1 Hz, CH), 121.25 (C_{quart}), 122.49 (CH), 123.88 (2xCH), 124.60 (C_{quart}), 125.90 (d, ⁴J_{CF} = 2.9 Hz, CH), 127.35 (2xCH), 128.32 (CH), 128.59 (2xCH), 128.75 (2xCH), 129.02 (CH), 129.25 (2xCH), 129.95 (d, ³J_{CF} = 7.7 Hz, CH), 130.73 (C_{quart}), 131.16 (2xCH), 137.37 (C_{quart}), 139.37 (C_{quart}), 141.50 (d, ³J_{CF} = 6.2 Hz, C_{quart}), 142.18 (C_{quart}), 146.29 (C_{quart}), 160.94 - 164.21 (d, ¹J_{CF} = 246.5 Hz, C_{quart}), 192.13 (d, ⁴J_{CF} = 2.3 Hz, C_{quart}).

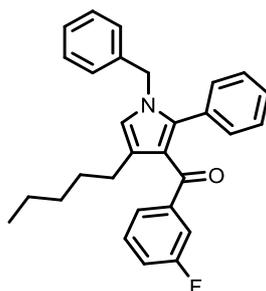
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.0.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3067 (w), 3032 (w), 2926 (w), 1811 (w), 1705 (w), 1643 (w), 1585 (m), 1547 (w), 1508 (m), 1477 (m), 1441 (m), 1422 (w), 1396 (w), 1335 (s), 1296 (m), 1283 (m), 1269 (m), 1227 (m), 1198 (w), 1177 (w), 1155 (w), 1109 (m), 1074 (w), 1028 (w), 1013 (w), 1001 (w), 970 (w), 955 (w), 945 (w), 922 (w), 899 (w), 856 (m), 841 (m), 818 (m), 787 (m), 750 (s), 735 (w), 700 (s), 675 (m), 665 (m), 646 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₀H₂₁FN₂O₃ + H]⁺: 477.1609; gef.: 477.1611.

EA: ber. für C₃₀H₂₁FN₂O₃ (476.51): C 75.62, H 4.44, N 5.88; gef.: C 75.83, H 4.41, N 5.90.

(1-Benzyl-4-pentyl-2-phenyl-1*H*-pyrrol-3-yl)(3-fluorphenyl)methanone (6q)



6q
 $C_{29}H_{28}FNO$
 [425.55]

Das Produkt wurde nach AAV1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/EE 9:1) wurden 515 mg (1.21 mmol, 41 %) **6q** in Form eines gelben Öls erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.37.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.86 (m, 3H), 1.30 (m, 4H), 1.55 (m, 2H), 2.66 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H), 5.01 (s, 2H), 6.63 (s, 1H), 6.87 (tdd, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, $^4J_{HH} = 2.7$ Hz, $^5J_{HH} = 1.0$ Hz, 1H), 6.98 (m, 2H), 7.02 - 7.14 (m, 6H), 7.17 (ddd, $^3J_{HH} = 9.5$ Hz, $^4J_{HH} = 2.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.5$ Hz, 1H) 7.23 - 7.41 (m, 4H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.27 (CH₃), 22.93 (CH₂), 26.37 (CH₂), 30.74 (CH₂), 32.18 (CH₂), 50.95 (CH₂), 116.25 (d, $^2J_{CF} = 22.3$ Hz, CH), 118.08 (d, $^2J_{CF} = 21.8$ Hz, CH), 121.11 (CH), 121.12 (CH), 121.87 (C_{quart}), 125.51 (d, $^4J_{CF} = 2.7$ Hz, CH), 127.02 (CH), 127.39 (C_{quart}), 127.90 (CH), 128.24 (CH), 128.29 (2xCH), 129.06 (2xCH), 129.56 (d, $^3J_{CF} = 8.1$ Hz, CH), 131.19 (2xCH), 131.86 (C_{quart}), 138.35 (C_{quart}), 138.80 (C_{quart}), 142.81 (d, $^3J_{CF} = 6.3$ Hz, C_{quart}), 160.75 - 164.00 (d, $^1J_{CF} = 245.3$ Hz, C_{quart}), 192.82 (d, $^4J_{CF} = 2.2$ Hz, C_{quart}).

^{19}F -NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ -114.8.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3065 (w), 3030 (w), 2953 (w), 2926 (w), 2857 (w), 1632 (m), 1605 (w), 1585 (m), 1558 (w), 1516 (w), 1474 (m), 1452 (m), 1441 (m), 1418 (m), 1356 (w), 1331 (w), 1294 (w), 1244 (m), 1202 (w), 1169 (m), 1153 (w), 1107 (w), 1074 (w), 1015 (w), 974 (w), 957 (w), 920 (w), 887 (w), 866 (w), 835 (m), 818 (m), 793 (w), 758 (s), 733 (m), 698 (s), 673 (m), 660 (m), 611 (w).

HRMS-ESI ber. [$C_{29}H_{28}FNO + H$]⁺: 426.2233, gef. 426.2228.

EA: ber. für $C_{29}H_{28}FNO$ (425.55): C 81.85, H 6.63, N 3.29; gef.: C 81.66, H 6.49, N 3.26.

6.4 Synthese und analytische Daten der sulfenylierten Enaminone

8

6.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem sekurierten und ausgeheizten Schlenkrohr 14.0 mg (0.0200 mmol, 2.00 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid und 8.00 mg (0.0400 mmol, 4.00 mol%) Kupfer(I)iodid in 0.500 mL 1,4-Dioxan vorgelegt. Zu der Lösung wurden anschließend 1.00 mmol von einem Säurechlorid **1**, einem terminalen Alkin **2** und 101 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq) Triethylamin hinzugefügt und die Reaktion bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Anschließend wurden 0.100 mL Methanol und 1.00 mmol eines Amins **3** hinzugefügt und die Reaktionslösung auf 80 °C für 24 h erwärmt. Danach wurden 1.00 mmol NTS **8**, 6.00 mg (0.0100 mmol, 1.00 mol%) Yb(OTf)₃ und 1.00 mL DMF hinzugegeben und die Reaktionsmischung weiterhin auf 80 °C für 4 h erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit 20.0 mL DCM verdünnt, in einen Scheidetrichter überführt und mit 30.0 mL ges NaCl-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 20.0 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach der Abtrennung des Trockenmittels wurde das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und mit einer n-Hexan/Aceton-Mischung säulenchromatographisch getrennt.

Tabelle 19: Experimentelle Details zur Darstellung von sulfenylierten Enaminonen **8**

Eintrag	Säurechlorid 1	Alkin 2	Amin 3	NTS 7	Produkt 8
1	1a 482 mg 3.04 mmol	2a 307 mg 3.01 mmol	3a 322 mg 3.00 mmol	7a 625 mg 3.02 mmol	8a 1.08 g (81 %)
2	1b 167 mg 1.05 mmol	2a 101 mg 0.998 mmol	3a 109 mg 1.02 mmol	7a 209 mg 1.01 mmol	8b 327 mg (75 %)
3	1c 169 mg 1.02 mmol	2a 99 mg 0.969 mmol	3a 105 mg 0.980 mmol	7a 206 mg 0.994 mmol	8c 172 mg (40 %)
4	1d 173 mg 1.01 mmol	2a 109 mg 1.07 mmol	3a 112 mg 1.05 mmol	7a 208 mg 1.00 mmol	8d 286 mg (62 %)

Experimenteller Teil

5	1e 134 mg 1.03 mmol	2a 106 mg 1.04 mmol	3a 106 mg 0.989 mmol	7a 206 mg 0.994 mmol	8e 275 mg (67 %)
6	1f 145 mg 1.03 mmol	2a 105 mg 1.03 mmol	3a 108 mg 1.01 mmol	7a 209 mg 1.01 mmol	8f 303 mg (73 %)
7	1b 160 mg 1.01 mmol	2b 145 mg 0.986 mmol	3a 107 mg 1.00 mmol	7a 207 mg 1.00 mmol	8g 126 mg (27 %)
8	1b 159 mg 1.00 mmol	2c 135 mg 1.02 mmol	3a 108 mg 1.01 mmol	7a 206 mg 0.994 mmol	8h 368 mg (80 %)
9	1b 162 mg 1.02 mmol	2f 74 mg 1.09 mmol	3a 109 mg 1.02 mmol	7a 206 mg 0.994 mmol	8i 311 mg (75 %)
10	1b 160 mg 1.01 mmol	2g 175 mg 0.982 mmol	3a 116 mg 1.08 mmol	7a 205 mg 0.989 mmol	8j 414 mg (82 %)
11	1b 161 mg 1.02 mmol	2h 67 mg 1.01 mmol	3a 113 mg 1.05 mmol	7a 208 mg 1.00 mmol	8k 296 mg (73 %)
12	1b 156 mg 0.984 mmol	2i 146 mg 1.01 mmol	3a 111 mg 1.04 mmol	7a 206 mg 1.00 mmol	8l 354 mg (75 %)
13	1b 163 mg 1.03 mmol	2j 112 mg 1.02 mmol	3a 108 mg 1.01 mmol	7a 208 mg 1.00 mmol	8m 326 mg (73 %)
14	1b 156 mg 0.984 mmol	2k 119 mg 1.02 mmol	3a 109 mg 1.02 mmol	7a 209 mg 1.01 mmol	8n 327 mg (74 %)
15	1b 162 mg 1.02 mmol	2c 136 mg 1.03 mmol	3b 186 mg 1.00 mmol	7a 208 mg 1.00 mmol	8o 418 mg (76 %)
16	1b 162 mg 1.02 mmol	2c 131 mg 0.991 mmol	3c 80 mg 1.09 mmol	7a 207 mg 1.00 mmol	8p 356 mg (83 %)

Experimenteller Teil

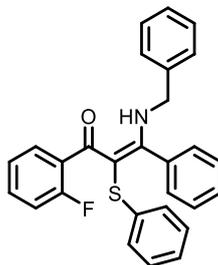
17	1b 154 mg 0.971 mmol	2c 129 mg 0.976 mmol	3d 123 mg 1.00 mmol	7a 208 mg 1.00 mmol	8q 367 mg (78 %)
18	1b 167 mg 1.05 mmol	2c 129 mg 0.976 mmol	3e 119 mg 0.982 mmol	7a 208 mg 1.00 mmol	8r 364 mg (77 %)
19	1b 159 mg 1.00 mmol	2c 135 mg 1.02 mmol	3f 224 mg 1.04 mmol	7a 208 mg 1.00 mmol	8s 364 mg (67 %)
20	1b 159 mg 1.00 mmol	2c 132 mg 1.00 mmol	3g 162 mg 1.01 mmol	7a 209 mg 1.01 mmol	8t 394 mg (77 %)
21	1b 163 mg 1.03 mmol	2c 129 mg 0.976 mmol	3h 138 mg 1.01 mmol	7a 206 mg 0.994 mmol	8u 405 mg (83 %)
22	1b 160 mg 1.01 mmol	2c 131 mg 0.991 mmol	3i 183 mg 0.970 mmol	7a 210 mg 1.01 mmol	8v 386 mg (76 %)
23	1b 163 mg 1.03 mmol	2c 137 mg 1.04 mmol	3j 162 mg 1.03 mmol	7a 207 mg 1.00 mmol	8w 311 mg (58 %)
24	1b 159 mg 1.00 mmol	2c 134 mg 1.01 mmol	3k 116 mg 1.02 mmol	7a 207 mg 1.00 mmol	8x 373 mg (78 %)
25	1b 163 mg 1.03 mmol	2c 135 mg 1.02 mmol	3l 186 mg 1.02 mmol	7a 209 mg 1.01 mmol	8y 396 mg (81 %)
26	1b 154 mg 0.971 mmol	2c 134 mg 1.01 mmol	3m 199 mg 1.01 mmol	7a 206 mg 0.994 mmol	8z 449 mg (83 %)
27	1b 169 mg 1.07 mmol	2c 148 mg 1.12 mmol	3a 124 mg 1.16 mmol	7b 287 mg 1.00 mmol	8aa 488 mg (83 %)
28	1b 161 mg 1.02 mmol	2c 127 mg 0.961 mmol	3a 110 mg 1.03 mmol	7c 237 mg 1.00 mmol	8ab 347 mg (83 %)

Experimenteller Teil

29	1b 159 mg 1.00 mmol	2c 135 mg 1.02 mmol	3a 109 mg 1.02 mmol	7d 213 mg 0.989 mmol	8ac 309 mg (65 %)
30	1b 161 mg 1.02 mmol	2c 133 mg 1.01 mmol	3a 105 mg 0.980 mmol	7e 277 mg 1.01 mmol	8ad 358 mg (67 %)
31	1b 163 mg 1.03 mmol	2c 137 mg 1.04 mmol	3a 109 mg 1.02 mmol	7f 253 mg 1.00 mmol	8ae 383 mg (72 %)
32	1b 164 mg 1.03 mmol	2c 139 mg 1.05 mmol	3a 102 mg 0.952 mmol	7g 259 mg 1.01 mmol	8af 380 mg (71 %)

6.4.2 Spektroskopische Daten

(*E*)-3-(Benzylamino)-1-(2-fluorphenyl)-3-phenyl-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (**8a**)



8a
C₂₈H₂₂FNOS
[439.55]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 1.078 g (2.45 mmol, 81 %) **8a** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.32.

Smp: 140-141 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.32 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 2H), 6.87 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 6.90 - 7.03 (m, 3H), 7.03 - 7.44 (m, 14H), 12.77 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 50.14 (CH₂), 96.05 (C_{quart}), 115.46 (d, ²J_{CF} = 22.0 Hz, CH), 123.65 (d, ²J_{CF} = 3.1 Hz, CH), 124.61 (CH), 125.06 (2xCH), 127.58 (4xCH), 128.48 (d, ⁴J_{CF} = 3.7 Hz, CH), 128.56 (2xCH), 128.73 (2xCH), 129.24 (3xCH), 129.60 (CH), 130.40 (d, ³J_{CF} = 8.1 Hz, CH), 131.27 (d, ²J_{CF} = 17.3 Hz, C_{quart}), 134.17 (C_{quart}), 137.65 (C_{quart}), 142.02 (C_{quart}), 158.65 - 163.75 (d, ¹J_{CF} = 245.4 Hz, C_{quart}), 173.97 (C_{quart}), 194.77 (C_{quart}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -115.4.

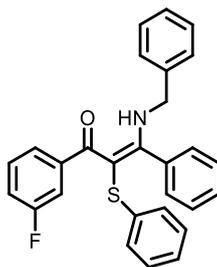
IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3028 (w), 3001 (w), 2988 (w), 2934 (w), 2874 (w), 1611 (w), 1541 (s), 1497 (w), 1476 (m), 1449 (m), 1431 (m), 1358 (w), 1304 (m), 1248 (m), 1219 (m), 1179 (w), 1152 (w), 1117 (m), 1098 (w), 1080 (w), 1069 (w), 1022 (m), 999 (w), 984 (w), 959 (w), 943 (w), 916 (w), 899 (w), 881 (w), 866 (w), 827 (m), 789 (w), 758 (s), 735 (s), 691 (s), 675 (m), 633 (m).

EI-MS (m/z (%)): 439.1 ([**8a**]⁺, 29), 330.1 ([**8a**-SPh]⁺, 11), 316.1 ([**8a**-CO-C₆H₄F]⁺, 33), 240.1 (19), 228.1 (14), 225.1 (15), 223.1 (12), 222.1 (62), 185.1 (14), 139.0 (10), 123.0 ([C₆H₄F-CO]⁺, 100), 121.0 (17), 106.1 (17), 105.0 (57), 104.0 (15), 95.0 ([C₆H₄F]⁺, 30), 91 ([Ph-CH₂]⁺, 71), 77.1 ([Ph]⁺, 48), 65.0 (12), 57.1 (18).

HRMS-ESI ber. [C₂₈H₂₂FNOS + H]⁺: 440.1479, gef. 440.1481.

EA: ber. für C₂₈H₂₂FNOS (439.55): C 76.51, H 5.05, N 3.19, S 7.29; gef.: C 76.68, H 5.11, N 3.08, S 7.55.

(E)-3-(Benzylamino)-1-(3-fluorphenyl)-3-phenyl-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8b)



8b
 $C_{28}H_{22}FNOS$
 [439.55]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 327 mg (0.744 mmol, 75 %) **8b** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.31.

Smp: 123.5-124.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.27 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2H), 6.88 (m, 2H), 6.98 (m, 2H), 7.05 - 7.25 (m, 9H), 7.25 - 7.39 (m, 6H), 12.87 (s, 1H).

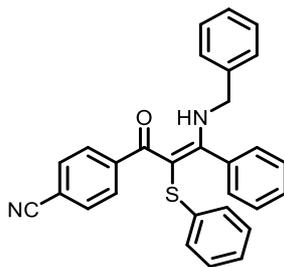
¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 50.17 (CH₂), 93.97 (C_{quart}), 114.48 (d, ²J_{CF} = 22.8 Hz, CH), 116.03 (d, ²J_{CF} = 21.1 Hz, CH), 123.26 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, CH), 124.63 (CH), 124.85 (2xCH), 127.24 (CH), 127.56 (2xCH), 128.16 (CH), 128.56 (2xCH), 128.91 (2xCH), 129.22 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 129.22 (3xCH) 129.56 (CH), 134.33 (C_{quart}), 137.72 (C_{quart}), 142.28 (C_{quart}), 144.83 (d, ³J_{CF} = 6.5 Hz, C_{quart}), 160.52 - 163.77 (d, ¹J_{CF} = 244.5 Hz, C_{quart}), 174.67 (C_{quart}), 196.81 (d, ²J_{CF} = 2.5 Hz, C_{quart}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.6.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3107 (w), 3075 (w), 3053 (w), 3034 (w), 1884 (w), 1792 (w), 1602 (w), 1580 (w), 1551 (s), 1495 (w), 1476 (m), 1427 (m), 1362 (w), 1310 (s), 1267 (m), 1240 (m), 1209 (m), 1196 (w), 1179 (w), 1148 (m), 1109 (m), 1080 (w), 1022 (w), 1001 (w), 980 (w), 955 (w), 916 (w), 899 (w), 881 (m), 851 (m), 808 (m), 766 (m), 748 (m), 729 (s), 708 (m), 694 (s), 677 (m), 638 (w), 619 (w).

HRMS-ESI: ber. (C₂₈H₂₂FNOS+H⁺): 440.1479, gemessen 440.1484

EA: ber. für C₂₈H₂₂FNOS (439.55): C 76.51, H 5.05, N 3.19, S 7.29; gef.: C 76.88, H 5.08, N 3.13, S 7.25.

(E)-4-(3-(Benzylamino)-3-phenyl-2-(phenylthio)acryloyl)benzotrifluorid (8c)

8c
C₂₉H₂₂N₂OS
[446.57]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 176 mg (0.394 mmol, 40 %) **8c** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.19.

Smp: 150-151 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.31 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 2H), 6.87 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H), 7.02 (m, 1H), 7.15 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4H), 7.22 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H), 7.26 - 7.42 (m, 6H), 7.50 (s, 4H), 12.84 (s, 1H).

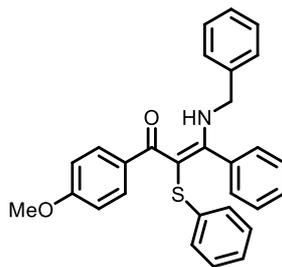
¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 50.26 (CH₂), 94.07 (C_{quart}), 112.58 (C_{quart}), 119.00 (C_{quart}), 124.80 (CH), 124.88 (2xCH), 127.58 (3xCH), 127.81 (2xCH), 128.24 (CH), 128.64 (2xCH), 128.97 (2xCH), 129.25 (3xCH), 129.71 (CH), 131.55 (2xCH), 134.01 (C_{quart}), 137.50 (C_{quart}), 141.82 (C_{quart}), 146.92 (C_{quart}), 174.92 (C_{quart}), 196.40 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3086 (w), 3053 (w), 3034 (w), 3019 (w), 2924 (w), 2228 (m), 1551 (s), 1495 (w), 1476 (m), 1449 (m), 1433 (m), 1400 (w), 1354 (w), 1298 (s), 1275 (s), 1248 (w), 1159 (w), 1121 (m), 1080 (w), 1072 (w), 962 (w), 851 (m), 835 (m), 806 (w), 789 (w), 773 (m), 737 (s), 694 (s), 637 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₂₂N₂OS + H]⁺: 447.1526, gef. 447.1525.

EA: ber. für C₂₉H₂₂N₂OS (446.57): C 78.00, H 4.97, N 6.27, S 7.18; gef.: C 77.78, H 5.11, N 5.99, S 7.16.

(E)-3-(Benzylamino)-1-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8d)



8d
 $C_{29}H_{25}NO_2S$
 [451.58]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 286 mg (0.633 mmol, 62 %) **8d** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.26.

Smp: 163-164 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.77 (s, 3H), 4.26 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 6.76 (m, 2H), 6.91 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 7.00 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H), 7.14 (m, 4H), 7.17 (m, 2H) 7.26 - 7.41 (m, 6H), 7.57 (m, 2H), 12.84 (s, 1H).

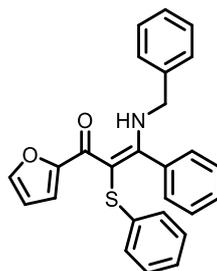
¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 50.04 (CH₂), 55.60 (CH₃), 93.84 (C_{quart}), 112.72 (CH), 124.43 (CH), 124.76 (2xCH), 127.33 (CH), 127.53 (3xCH), 128.03 (CH), 128.48 (2xCH), 128.87 (2xCH), 129.17 (3xCH), 129.36 (CH) 130.04 (2xCH), 134.80 (C_{quart}), 134.92 (C_{quart}), 138.09 (C_{quart}), 142.81 (C_{quart}), 161.05 (C_{quart}), 174.10 (C_{quart}), 197.52 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3059 (w), 3005 (w), 2959 (w), 2934 (w), 2909 (w), 2835 (w), 2810 (w), 1603 (m), 1580 (m), 1547 (s), 1530 (s), 1512 (m), 1495 (m), 1474 (m), 1429 (m), 1410 (m), 1358 (w), 1313 (m), 1302 (s), 1292 (m), 1250 (s), 1223 (m), 1180 (s), 1157 (w), 1109 (m), 1082 (m), 1059 (w), 1022 (s), 999 (m), 949 (m), 860 (m), 843 (s), 818 (w), 772 (s), 729 (s), 689 (s), 662 (m), 608 (m).

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₂₅NO₂S + H]⁺: 452.1679, gef. 452.1679.

EA: ber. für C₂₉H₂₅NO₂S (451.58): C 77.13, H 5.58, N 3.10, S 7.10; gef.: C 77.11, H 5.51, N 3.04, S 7.05.

(E)-3-(Benzylamino)-1-(furan-2-yl)-3-phenyl-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8e)



8e
 $C_{26}H_{21}NO_2S$
 [411.52]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 275 mg (0.668 mmol, 68 %) **8e** in Form eines braunen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.19.

Smp: 111.5-112.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.30 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H), 6.34 (dd, ³J_{HH} = 3.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H), 7.01 - 7.18 (m, 5H), 7.23 (m, 4H), 7.28 - 7.44 (m, 6H), 7.56 (m, 2H), 13.19 (s, 1H).

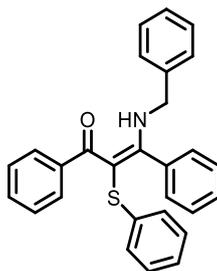
¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): 50.09 (CH₂), 92.21 (C_{quart}), 118.03 (CH), 124.66 (CH), 124.76 (2xCH), 127.01 (CH), 127.41 (3xCH), 127.98 (CH), 128.49 (2xCH), 129.04 (2xCH), 129.12 (3xCH), 129.33 (CH), 134.75 (C_{quart}), 137.90 (C_{quart}), 141.96 (C_{quart}), 145.16 (CH), 152.49 (C_{quart}), 174.93 (C_{quart}), 182.28 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3113 (w), 3059 (w), 3026 (w), 2999 (w), 2988 (w), 2965 (w), 2918 (w), 2857 (w), 1541 (s), 1495 (w), 1458 (s), 1439 (m), 1429 (m), 1381 (m), 1360 (w), 1294 (s), 1265 (m), 1234 (m), 1223 (m), 1198 (w), 1175 (w), 1159 (w), 1123 (m), 1072 (m), 1022 (s), 999 (w), 968 (w), 957 (w), 922 (w), 899 (w), 885 (w), 837 (w), 822 (m), 756 (s), 735 (s), 729 (s), 691 (s), 642 (w), 627 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₆H₂₁NO₂S + H]⁺: 412.1366, gef. 412.1369.

EA: ber. für C₂₆H₂₁NO₂S (411.52): C 75.89, H 5.14, N 3.40, S 7.79; gef.: C 76.03, H 5.31, N 3.32, S 7.81.

(E)-3-(Benzylamino)-1,3-diphenyl-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8f)



8f
 $C_{28}H_{23}NOS$
 [421.56]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (*n*-Hexan/Aceton 9:1) wurden 303 mg (0.719 mmol, 73 %) **8f** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 8:1): 0.36.

Smp: 125-126 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.26 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2H), 6.91 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 6.99 (td, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H), 7.10 (m, 4H), 7.16 - 7.39 (m, 11H), 7.50 (td, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H), 12.89 (s, 1H).

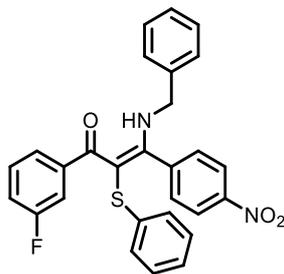
¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): 50.09 (CH₂), 94.03 (C_{quart}), 124.46 (CH), 124.78 (2xCH), 127.26 (CH), 127.48 (2xCH), 127.54 (3xCH), 128.09 (2xCH), 128.50 (2xCH), 128.84 (3xCH), 129.19 (2xCH), 129.36 (CH), 129.45 (CH), 134.52 (C_{quart}), 137.91 (C_{quart}), 142.60 (C_{quart}), 142.82 (C_{quart}), 174.37 (C_{quart}), 196.04 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3491 (w), 3202 (w), 3053 (w), 3030 (w), 1881 (w), 1801 (w), 1601 (w), 1551 (s), 1493 (w), 1476 (w), 1452 (w), 1441 (m), 1423 (m), 1362 (w), 1300 (s), 1288 (m), 1267 (m), 1240 (m), 1209 (w), 1194 (w), 1179 (w), 1157 (w), 1117 (m), 1072 (w), 1001 (w), 988 (w), 957 (w), 916 (w), 897 (w), 880 (m), 849 (m), 808 (w), 777 (m), 758 (m), 729 (s), 696 (s), 623 (m).

HRMS-ESI ber. [C₂₈H₂₃NOS + H]⁺: 422.1573, gef. 422.1578.

EA: ber. für C₂₈H₂₃NOS (421.56): C 79.78, H 5.50, N 3.32, S 7.61; gef.: C 79.70, H 5.66, N 3.20, S 7.54.

**(E)-3-(Benzylamino)-1-(3-fluorphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on
(8g)**



8g
C₂₈H₂₁FN₂O₃S
[484.55]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 126 mg (0.260 mmol, 27 %) **8g** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.19.

Smp: 122.5-123.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.27 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2H), 6.87 (m, 2H), 7.04 (m, 2H), 7.12 - 7.41 (m, 12H), 8.12 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H), 12.77 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 50.18 (CH₂), 94.00 (C_{quart}), 114.67 (d, ²J_{CF} = 23.3 Hz, CH), 116.50 (d, ²J_{CF} = 21.3 Hz, CH), 123.45 (d, ⁴J_{CF} = 3.1 Hz, CH), 123.78 (CH), 124.90 (CH), 125.08 (CH), 127.42 (3xCH), 128.36 (CH), 128.56 (CH), 129.12 (3xCH), 129.34 (3xCH), 129.43 (CH), 137.28 (C_{quart}), 140.33 (C_{quart}), 141.46 (C_{quart}), 144.15 (d, ³J_{CF} = 6.6 Hz, C_{quart}), 148.50 (C_{quart}), 160.55 - 163.80 (d, ¹J_{CF} = 244.5 Hz, C_{quart}), 172.14 (C_{quart}), 197.10 (d, ⁴J_{CF} = 1.9 Hz, C_{quart}).

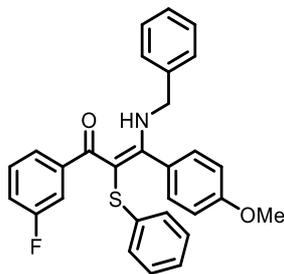
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.2.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3861 (w), 3834 (w), 3796 (w), 3665 (w), 3065 (w), 2988 (w), 2970 (w), 2949 (w), 2901 (w), 2857 (w), 1605 (w), 1584 (w), 1547 (s), 1518 (s), 1501 (w), 1447 (m), 1439 (m), 1429 (m), 1402 (w), 1375 (w), 1346 (m), 1304 (m), 1244 (m), 1206 (m), 1179 (w), 1148 (w), 1107 (w), 1072 (w), 1051 (w), 1015 (w), 1001 (w), 982 (w), 959 (w), 880 (m), 858 (m), 831 (w), 789 (m), 758 (m), 733 (s), 706 (m), 689 (m), 642 (w), 621 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₈H₂₁FN₂O₃S + H]⁺: 485.1330, gef. 485.1328.

EA: ber. für C₂₈H₂₁FN₂O₃S (484.55): C 69.41, H 4.37, N 5.78, S 6.62; gef.: C 69.36, H 4.44, N 5.76, S 6.88.

(E)-3-(Benzylamino)-1-(3-fluorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8h)



8h
 $C_{29}H_{24}FNO_2S$
 [469.57]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 368 mg (0.784 mmol, 80 %) **8h** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.26.

Smp: 102-103 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.79 (s, 3H), 4.39 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2H), 6.84 - 7.09 (m, 6H), 7.10 - 7.47 (m, 12H), 12.95 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 50.15 (CH₂), 55.58 (CH₃), 94.31 (C_{quart}), 113.88 (CH), 114.47 (d, ²J_{CF} = 22.6 Hz, CH), 115.96 (d, ²J_{CF} = 21.4 Hz, CH), 123.27 (d, ⁴J_{CF} = 2.7 Hz, CH), 124.60 (CH), 124.82 (2xCH), 126.48 (C_{quart}), 127.52 (3xCH), 128.11 (CH), 128.92 (3xCH), 129.22 (3xCH), 129.22 (d, ³J_{CF} = 7.5 Hz, CH), 137.88 (C_{quart}), 142.40 (C_{quart}), 145.05 (d, ³J_{CF} = 6.5 Hz, C_{quart}), 160.51 - 163.76 (d, ¹J_{CF} = 246.5 Hz, C_{quart}), 160.64 (C_{quart}), 174.82 (C_{quart}), 196.66 (d, ⁴J_{CF} = 1.5 Hz, C_{quart}).

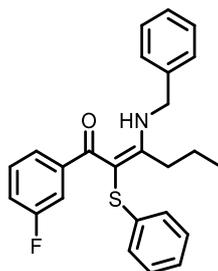
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.4.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3055 (w), 3001 (w), 2988 (w), 2959 (w), 2932 (w), 2837 (w), 1607 (m), 1553 (s), 1514 (m), 1495 (w), 1477 (m), 1454 (m), 1423 (s), 1356 (w), 1302 (s), 1292 (s), 1265 (m), 1246 (s), 1238 (s), 1202 (m), 1175 (m), 1148 (m), 1107 (m), 1082 (m), 1063 (m), 1028 (m), 1001 (w), 978 (w), 957 (w), 941 (w), 901 (w), 881 (m), 849 (m), 831 (s), 802 (s), 762 (m), 748 (m), 733 (s), 719 (m), 689 (s), 658 (w), 621 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₂₄FNO₂S + H]⁺: 470.1585, gef. 470.1587.

EA: ber. für C₂₉H₂₄FNO₂S (469.57): C 74.18, H 5.15, N 2.98, S 6.83; gef.: C 74.22, H 5.22, N 2.93, S 6.83.

(E)-3-(Benzylamino)-1-(3-fluorphenyl)-2-(phenylthio)hex-2-en-1-on (8i)



8i
 $C_{25}H_{24}FNOS$
 [405.53]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 311 mg (0.767 mmol, 75 %) **8i** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.31.

Smp: 97-98 °C.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.97 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 3H), 1.60 (s, 2H), 2.70 (t, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 2H), 4.69 (d, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, 2H), 6.94 (m, 1H), 7.03 (m, 3H), 7.06 - 7.24 (m, 5H), 7.29 - 7.46 (m, 5H), 13.03 (s, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): 14.49 (CH₃), 22.15 (CH₂), 33.28 (CH₂), 49.03 (CH₂), 92.79 (C_{quart}), 114.06 (d, $^2J_{CF} = 22.9$ Hz, CH), 115.58 (d, $^2J_{CF} = 21.5$ Hz, CH), 122.83 (d, $^4J_{CF} = 3.0$ Hz, CH), 124.62 (2xCH), 124.81 (CH), 127.54 (2xCH), 128.35 (CH), 129.16 (d, $^3J_{CF} = 8.0$ Hz, CH), 129.16 (2xCH), 129.42 (2xCH), 137.39 (C_{quart}), 142.12 (C_{quart}), 145.53 (d, $^3J_{CF} = 6.5$ Hz, C_{quart}), 160.53 - 163.77 (d, $^1J_{CF} = 244.5$ Hz, C_{quart}), 177.06 (C_{quart}), 196.04 (C_{quart}).

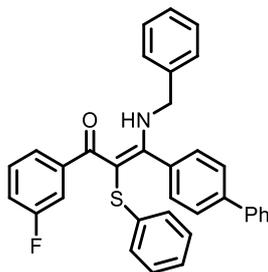
^{19}F -NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ -114.7.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3360 (w), 3059 (w), 3034 (w), 3009 (w), 2961 (w), 2928 (w), 2901 (w), 2872 (w), 2853 (w), 1562 (s), 1547 (s), 1495 (w), 1456 (m), 1435 (m), 1414 (w), 1362 (w), 1298 (s), 1285 (m), 1267 (s), 1242 (w), 1211 (m), 1180 (w), 1155 (w), 1107 (m), 1076 (m), 1024 (w), 961 (w), 912 (w), 885 (m), 845 (w), 822 (w), 802 (m), 756 (m), 733 (s), 692 (s), 660 (w), 635 (w).

HRMS-ESI ber. [$C_{25}H_{24}FNOS + H$]⁺: 406.1635, gef. 406.1635.

EA: ber. für $C_{25}H_{24}FNOS$ (405.53): C 74.04, H 5.97, N 3.45, S 7.91; gef.: C 74.26, H 6.09, N 3.39, S 8.31.

(E)-3-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-(benzylamino)-1-(3-fluorphenyl)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8j)



8j
C₃₄H₂₆FNOS
[515.65]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 14:1) wurden 414 mg (0.803 mmol, 82 %) **8j** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.32.

Smp: 111-112 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.37 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2H), 6.89 - 7.08 (m, 4H), 7.11 - 7.30 (m, 9H), 7.30 - 7.50 (m, 6H), 7.58 (t, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 4H), 12.86 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 50.24 (CH₂), 94.15 (C_{quart}), 114.53 (d, ²J_{CF} = 22.8 Hz, CH), 116.06 (d, ²J_{CF} = 21.3 Hz, CH), 123.34 (d, ⁴J_{CF} = 2.9 Hz, CH), 124.70 (CH), 124.97 (2xCH), 127.12 (2xCH), 127.38 (3xCH), 127.58 (4xCH), 127.82 (2xCH), 128.18 (3xCH), 128.95 (2xCH), 129.26 (3xCH), 133.24 (C_{quart}), 137.78 (C_{quart}), 140.36 (C_{quart}), 142.27 (d, ³J_{CF} = 4.4 Hz, C_{quart}), 160.54 - 163.79 (d, ¹J_{CF} = 245.1 Hz, C_{quart}), 174.53 (C_{quart}), 196.80 (C_{quart}).

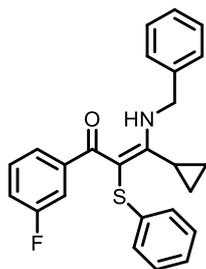
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.6.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3059 (w), 3030 (w), 2988 (w), 2972 (w), 2930 (w), 2901 (w), 1609 (w), 1549 (s), 1476 (m), 1452 (m), 1429 (m), 1398 (w), 1358 (w), 1306 (s), 1267 (m), 1236 (m), 1207 (m), 1180 (w), 1146 (m), 1107 (m), 1074 (m), 1022 (w), 1006 (w), 1001 (m), 976 (w), 957 (w), 881 (m), 841 (m), 804 (m), 768 (m), 758 (m), 739 (s), 712 (m), 692 (s), 664 (m), 638 (w), 619 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₄H₂₆FNOS + H]⁺: 516.1792, gef. 516.1790.

EA: ber. für C₃₄H₂₆FNOS (515.65): C 79.20, H 5.08, N 2.72, S 6.22; gef.: C 79.40, H 5.02, N 2.59, S 6.26.

(E)-3-(Benzylamino)-3-cyclopropyl-1-(3-fluorophenyl)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8k)



8k
C₂₅H₂₂FNOS
[403.52]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 6:1) wurden 296 mg (0.734 mmol, 73 %) **8k** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.34.

Smp: 118.5-119.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.90 (s, 2H), 1.09 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H), 1.40 (t, ³J_{HH} = 4.2 Hz, 1H), 4.89 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2H), 6.94 - 7.08 (m, 5H), 7.12 - 7.24 (m, 4H), 7.32 - 7.45 (m, 5H), 13.04 (s, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 9.66 (2xCH₂), 13.38 (CH), 48.40 (CH₂), 95.33 (C_{quart}), 113.90 (d, ²J_{CF} = 22.4 Hz, CH), 115.30 (d, ²J_{CF} = 20.9 Hz, CH), 122.70 (CH), 124.14 (CH), 124.25 (2xCH), 127.13 (2xCH), 127.77 (CH), 128.74 (2xCH), 128.83 (CH), 128.94 (2xCH), 137.65 (C_{quart}), 142.19 (C_{quart}), 145.01 (d, ³J_{CF} = 6.0 Hz, C_{quart}), 160.99 - 162.21 (d, ¹J_{CF} = 245.2 Hz, C_{quart}), 175.16 (C_{quart}), 195.66 (C_{quart}).

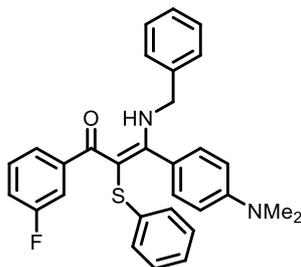
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.7.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3086 (w), 3007 (w), 2970 (w), 2900 (w), 2891 (w), 1582 (w), 1549 (s), 1528 (m), 1477 (w), 1450 (m), 1425 (m), 1371 (w), 1335 (m), 1310 (m), 1298 (m), 1277 (m), 1263 (s), 1240 (m), 1200 (m), 1182 (w), 1155 (w), 1117 (w), 1107 (w), 1067 (m), 1024 (w), 986 (w), 961 (w), 932 (w), 908 (w), 872 (m), 851 (m), 804 (m), 762 (m), 741 (s), 729 (s), 694 (s), 685 (m), 650 (m), 627 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₅H₂₂FNOS + H]⁺: 404.1479, gef. 404.1483.

EA: ber. für C₂₅H₂₂FNOS (403.52): C 74.41, H 5.50, N 3.47, S 7.95; gef.: C 74.35, H 5.37, N 3.34, S 8.05.

(E)-3-(Benzylamino)-3-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-(3-fluorophenyl)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8I)



8I

$C_{30}H_{27}FN_2OS$
[482.62]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 14:1) wurden 354 mg (0.733 mmol, 75 %) **8I** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.27.

Smp: 114.5-115.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.95 (s, 6H), 4.41 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2H), 6.63 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 6.93 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H), 6.96 - 7.12 (m, 4H), 7.12 - 7.23 (m, 5H), 7.27 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H), 7.35 (dd, ³J_{HH} = 14.5 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 3H), 12.86 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 40.31 (2xCH₃), 50.24 (CH₂), 94.21 (C_{quart}), 111.32 (CH), 114.38 (d, ²J_{CF} = 22.6 Hz, CH), 115.74 (d, ²J_{CF} = 21.3 Hz, CH), 121.34 (C_{quart}), 123.20 (d, ⁴J_{CF} = 2.9 Hz, CH), 124.43 (CH), 124.78 (2xCH), 127.53 (3xCH), 128.02 (CH), 128.88 (3xCH), 129.13 (d, ³J_{CF} = 8.0 Hz, CH), 129.19 (3xCH), 138.17 (C_{quart}), 142.76 (C_{quart}), 145.39 (d, ³J_{CF} = 6.8 Hz, C_{quart}), 151.29 (C_{quart}), 160.50 - 163.74 (d, ¹J_{CF} = 244.8 Hz, C_{quart}), 175.66 (C_{quart}), 196.48 (d, ⁴J_{CF} = 1.9 Hz, C_{quart}).

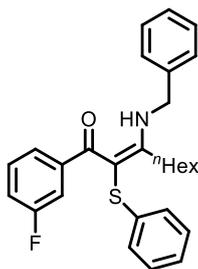
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.8.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3076 (w), 3021 (w), 2988 (w), 2955 (w), 2932 (w), 2918 (w), 2901 (w), 2882 (w), 2853 (w), 1611 (w), 1547 (s), 1476 (m), 1452 (m), 1439 (m), 1422 (m), 1383 (w), 1360 (w), 1306 (m), 1267 (m), 1234 (m), 1211 (m), 1192 (m), 1146 (m), 1107 (m), 1074 (m), 1043 (w), 1022 (w), 1007 (w), 1001 (w), 978 (w), 947 (w), 930 (w), 880 (m), 825 (m), 804 (s), 761 (m), 733 (s), 714 (m), 692 (s), 664 (w), 635 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₀H₂₇FN₂OS + H]⁺: 483.1901, gef. 483.1900.

EA: ber. für C₃₀H₂₇FN₂OS (482.62): C 74.66, H 5.64, N 5.80, S 6.64; gef.: C 74.70, H 5.72, N 5.58, S 6.66.

(E)-3-(Benzylamino)-1-(3-fluorphenyl)-2-(phenylthio)non-2-ene-1-on (8m)



8m
C₂₈H₃₀FNOS
[447.61]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 20:1) wurden 326 mg (0.728 mmol, 73 %) **8m** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.41.

Smp: 103-104 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.86 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 3H), 1.14 - 1.74 (m, 8H), 2.71 (t, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 4.70 (d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 2H), 6.93 - 7.01 (m, 1H), 7.01 - 7.27 (m, 8H), 7.33 - 7.50 (m, 5H), 13.10 (s, 1H).

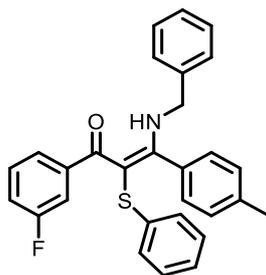
¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.17 (CH₃), 22.80 (CH₂), 28.38 (CH₂), 29.81 (CH₂), 31.45 (CH₂), 31.62 (CH₂), 48.65 (CH₂), 92.73 (C_{quart}), 114.06 (d, ²J_{CF} = 22.6 Hz, CH), 115.57 (d, ²J_{CF} = 21.2 Hz, CH), 122.83 (d, ⁴J_{CF} = 3.0 Hz, CH), 124.61 (2xCH), 124.79 (CH), 127.54 (2xCH), 128.35 (CH), 129.15 (2xCH), 129.16 (d, ³J_{CF} = 7.9 Hz, CH), 129.42 (2xCH), 137.41 (C_{quart}), 142.20 (C_{quart}), 145.56 (d, ³J_{CF} = 6.7 Hz, C_{quart}), 160.53 - 163.77 (d, ¹J_{CF} = 244.9 Hz, C_{quart}), 177.45 (C_{quart}), 196.04 (d, ⁴J_{CF} = 1.9 Hz, C_{quart}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.7.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3067 (w), 3046 (w), 2957 (w), 2920 (w), 2893 (w), 2853 (w), 2801 (w), 1564 (s), 1551 (s), 1495 (w), 1476 (w), 1456 (m), 1435 (m), 1416 (w), 1358 (w), 1304 (m), 1287 (s), 1256 (m), 1246 (w), 1221 (m), 1202 (m), 1171 (w), 1154 (w), 1107 (m), 1074 (w), 1024 (w), 1003 (w), 910 (w), 899 (w), 883 (w), 833 (m), 800 (m), 792 (w), 779 (w), 758 (m), 737 (s), 716 (m), 694 (s), 669 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₈H₃₁FNOS + H]⁺: 448.2105, gef. 448.2112.

EA: ber. für C₂₈H₃₀FNOS (447.61): C 75.13, H 6.76, N 3.13, S 7.16; gef.: C 75.07, H 6.65, N 3.08, S 7.35.

(E)-3-(Benzylamino)-1-(3-fluorphenyl)-2-(phenylthio)-3-(p-tolyl)prop-2-en-1-on (8n)

8n
 $C_{29}H_{24}FNOS$
 [453.58]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 327 mg (0.721 mmol, 74 %) **8n** in Form eines beigen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.36.

Smp: 108-109 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.34 (s, 3H), 4.31 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2H), 6.90 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 6.94 - 7.08 (m, 4H), 7.09 - 7.27 (m, 9H), 7.27 - 7.43 (m, 3H), 12.83 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 21.51 (CH₃), 50.16 (CH₂), 94.01 (C_{quart}), 114.44 (d, ²J_{CF} = 22.3 Hz, CH), 115.82 (d, ²J_{CF} = 20.8 Hz, CH), 123.22 (CH), 124.58 (CH), 124.81 (2xCH), 127.16 (CH), 127.56 (4xCH), 128.13 (2xCH), 128.91 (CH), 129.22 (3xCH), 129.24 (d, ³J_{CF} = 7.2 Hz, CH), 131.43 (C_{quart}), 137.82 (C_{quart}), 139.81 (C_{quart}), 142.40 (C_{quart}), 144.95 (d, ³J_{CF} = 6.7 Hz, C_{quart}), 160.52 -163.77 (d, ¹J_{CF} = 245.0 Hz, C_{quart}), 175.00 (C_{quart}), 196.74 (d, ⁴J_{CF} = 1.3 Hz, C_{quart}).

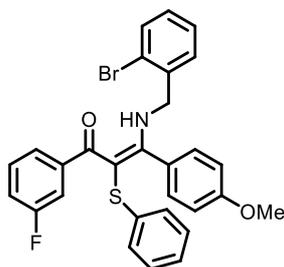
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.6.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2988 (w), 2957 (w), 2930 (w), 2901 (w), 1609(w), 1553 (s), 1516 (w), 1495 (w), 1477 (w), 1427 (m), 1404 (w), 1358 (w), 1304 (s), 1281 (s), 1261 (m), 1238 (m), 1200 (w), 1184 (w), 1148 (w), 1107 (m), 1067 (w), 1022 (w), 1001 (w), 959 (w), 949 (w), 880 (m), 858 (m), 820 (m), 800 (m), 762 (w), 745 (s), 733 (s), 716 (m), 689 (s), 658 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₂₄FNOS + H]⁺: 454.1635, gef. 454.1639.

EA: ber. für C₂₉H₂₄FNOS (453.58): C 76.79, H 5.33, N 3.09, S 7.07; gef.: C 77.04, H 5.17, N 2.96, S 7.27.

(E)-3-((2-Brombenzyl)amino)-1-(3-fluorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8o)



8o
 $C_{29}H_{23}BrFNO_2S$
 [548.47]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 418 mg (0.762 mmol, 76 %) **8o** in Form eines gelben Harzes erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.26.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.79 (s, 3H), 4.45 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 2H), 6.88 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 6.92 - 7.07 (m, 4H), 7.09 - 7.33 (m, 9H), 7.38 (td, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 7.61 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁵J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 12.93 (t, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 50.50 (CH₂), 55.55 (CH₃), 94.68 (C_{quart}), 113.90 (2xCH), 114.50 (d, ²J_{CF} = 22.8 Hz, CH), 116.02 (d, ²J_{CF} = 21.3 Hz, CH), 123.30 (d, ⁴J_{CF} = 2.6 Hz, CH), 123.70 (C_{quart}), 124.62 (CH), 124.84 (2xCH), 126.34 (C_{quart}), 128.28 (CH), 128.92 (4xCH), 129.21 (d, ³J_{CF} = 7.9 Hz, CH), 129.79 (CH), 129.93 (CH), 133.38 (CH), 137.10 (C_{quart}), 142.28 (C_{quart}), 144.92 (d, ³J_{CF} = 6.8 Hz, C_{quart}), 160.49 - 163.73 (d, ¹J_{CF} = 246.5 Hz, C_{quart}), 160.71 (C_{quart}), 174.76 (C_{quart}), 196.74 (d, ⁴J_{CF} = 1.9 Hz, C_{quart}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.3.

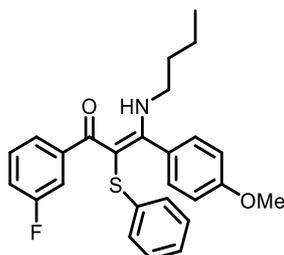
IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3065 (w), 3057 (w), 2988 (w), 2961 (w), 2932 (w), 2911 (w), 2901 (w), 2837 (w), 1762 (w), 1607 (m), 1556 (m), 1547 (s), 1514 (s), 1475 (m), 1433 (s), 1354 (w), 1290 (s), 1246 (s), 1209 (m), 1175 (m), 1146 (m), 1103 (m), 1072 (m), 1024 (s), 978 (w), 935 (w), 880 (m), 831 (s), 802 (m), 791 (m), 737 (s), 691 (s), 658 (w), 621 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₂₃⁷⁹BrFNO₂S + H]⁺: 548.0690, gef. 548.0692.

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₂₃⁸¹BrFNO₂S + H]⁺: 550.0669, gef. 550.0674.

EA: ber. für C₂₉H₂₃BrFNO₂S (548.47): C 63.51, H 4.23, N 2.55, S 5.85; gef.: C 63.63, H 4.43, N 2.53, S 5.98.

(E)-3-(Butylamino)-1-(3-fluorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8p)



8p
 $C_{26}H_{26}FNO_2S$
 [435.56]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 356 mg (0.817 mmol, 83 %) **8p** in Form eines gelben Öls erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.31.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.89 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3H), 1.36 (m, 2H), 1.56 (m, 2H), 3.09 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 6.78 - 6.91 (m, 4H), 6.97 (m, 2H), 7.06 (m, 2H), 7.13 (m, 3H), 7.20 (m, 2H), 12.59 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): 13.80 (CH₃), 20.30 (CH₂), 32.74 (CH₂), 46.26 (CH₂), 55.60 (CH₃), 93.31 (C_{quart}), 113.78 (CH), 114.35 (d, ²J_{CF} = 22.6 Hz, CH), 114.75 (d, ²J_{CF} = 21.7 Hz, CH), 123.15 (d, ⁴J_{CF} = 3.1 Hz, CH), 124.47 (2xCH), 124.62 (3xCH), 126.83 (C_{quart}), 128.86 (3xCH), 129.16 (d, ³J_{CF} = 8.0 Hz, CH), 142.69 (C_{quart}), 145.33 (d, ³J_{CF} = 6.4 Hz, C_{quart}), 160.50 (C_{quart}), 160.54 - 163.78 (d, ¹J_{CF} = 244.8 Hz, C_{quart}), 174.91 (C_{quart}), 196.19 (d, ⁴J_{CF} = 2.0 Hz, C_{quart}).

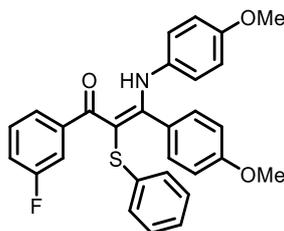
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.8.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3067 (w), 3001 (w), 2959 (w), 2932 (w), 2872 (w), 2837 (w), 1609 (m), 1551 (s), 1516 (s), 1476 (m), 1458 (m), 1433 (s), 1379 (w), 1369 (w), 1290 (s), 1246 (s), 1209 (m), 1175 (m), 1150 (m), 1107 (m), 1082 (w), 1070 (w), 1024 (m), 1011 (w), 966 (w), 935 (w), 880 (m), 831 (s), 791 (m), 760 (m), 737 (s), 691 (s), 658 (w), 635 (w), 621 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₆H₂₆FNO₂S + H]⁺: 436.1741, gef. 436.1741.

EA: ber. für C₂₆H₂₆FNO₂S (435.56): C 71.70, H 6.02, N 3.22, S 7.36; gef.: C 71.96, H 6.20, N 3.05, S 7.24.

(E)-1-(3-Fluorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-3-((4-methoxyphenyl)amino)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8q)



8q
 $C_{29}H_{24}FNO_3S$
 [485.57]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 367 mg (0.756 mmol, 78 %) **8q** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.19.

Smp: 115-116 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.71 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 6.65 - 6.85 (m, 6H), 6.90 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 7.01 (m, 2H), 7.08 - 7.32 (m, 7H), 13.94 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 55.55 (CH₃), 55.70 (CH₃), 96.31 (C_{quart}), 113.55 (2xCH), 114.33 (2xCH), 114.64 (d, ²J_{CF} = 22.8 Hz, CH), 116.21 (d, ²J_{CF} = 21.5 Hz, CH), 123.46 (d, ⁴J_{CF} = 3.0 Hz, CH), 124.80 (CH), 125.25 (2xCH), 126.09 (2xCH), 126.57 (C_{quart}), 128.96 (2xCH), 129.22 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 130.93 (2xCH), 132.29 (C_{quart}), 141.82 (C_{quart}), 144.81 (d, ³J_{CF} = 6.9 Hz, C_{quart}), 157.69 (C_{quart}), 160.55 - 163.80 (d, ¹J_{CF} = 245.3 Hz, C_{quart}), 160.69 (C_{quart}), 170.80 (C_{quart}), 197.25 (d, ⁴J_{CF} = 2.2 Hz, C_{quart}).

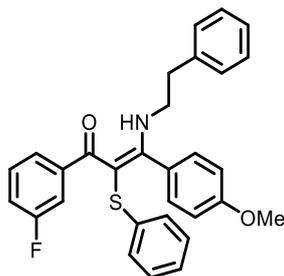
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.6.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3337 (w), 3067 (w), 3003 (w), 2963 (w), 2932 (w), 2895 (w), 2837 (w), 1649 (w), 1609 (m), 1591 (m), 1535 (s), 1508 (s), 1476 (m), 1433 (m), 1408 (m), 1360 (w), 1300 (m), 1290 (m), 1267 (m), 1246 (s), 1209 (m), 1194 (s), 1171 (s), 1134 (m), 1111 (m), 1094 (m), 1082 (m), 1067 (m), 1024 (s), 997 (m), 957 (w), 939 (w), 924 (w), 899 (m), 887 (m), 835 (s), 820 (m), 797 (m), 777 (m), 754 (m), 741 (s), 692 (s), 667 (m), 650 (m), 613 (m).

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₂₄FNO₃S + H]⁺: 486.1534, gef. 486.1532.

EA: ber. für C₂₉H₂₄FNO₃S (485.57): C 71.70, H 6.02, N 3.22, S 7.36; gef.: C 71.96, H 6.20, N 3.05, S 7.24.

(E)-1-(3-Fluorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-3-(phenethylamino)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8r)



8r
 $C_{30}H_{26}FNO_2S$
 [483.60]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 364 mg (0.753 mmol, 77 %) **8r** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.12.

Smp: 85-86 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.90 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2H), 3.36 (q, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 6.85 (m, 6H), 7.02 (m, 2H), 7.12 - 7.26 (m, 7H), 7.34 (m, 3H), 12.66 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 37.27 (CH₂), 48.01 (CH₂), 55.56 (CH₃), 93.64 (C_{quart}), 113.72 (CH), 114.36 (d, ²J_{CF} = 22.4 Hz, CH), 115.82 (d, ²J_{CF} = 21.0 Hz, CH), 123.15 (d, ⁴J_{CF} = 2.9 Hz, CH), 124.47 (CH), 124.72 (2xCH), 126.59 (C_{quart}), 127.10 (CH), 128.85 (3xCH), 128.98 (3xCH), 129.19 (d, ³J_{CF} = 7.9 Hz, CH), 129.43 (3xCH), 138.51 (C_{quart}), 142.57 (C_{quart}), 145.24 (d, ³J_{CF} = 6.7 Hz, C_{quart}), 160.46 (C_{quart}), 160.53 - 163.78 (d, ¹J_{CF} = 245.6 Hz, C_{quart}), 174.91 (C_{quart}), 196.36 (d, ⁴J_{CF} = 1.7 Hz, C_{quart}).

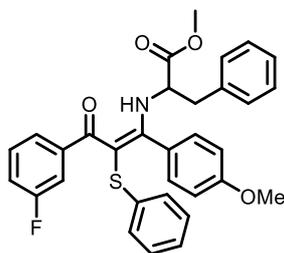
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.5.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3154 (w), 3055 (w), 3026 (w), 2953 (w), 2934 (w), 2837 (w), 1609 (w), 1580 (m), 1545 (s), 1514 (s), 1497 (m), 1476 (m), 1452 (m), 1427 (m), 1366 (w), 1288 (s), 1244 (s), 1211 (m), 1180 (m), 1146 (m), 1107 (m), 1082 (w), 1072 (w), 1034 (m), 1022 (m), 993 (w), 970 (w), 941 (w), 881 (m), 829 (m), 795 (m), 766 (w), 739 (s), 719 (m), 691 (s), 656 (w), 629 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₀H₂₆FNO₂S + H]⁺: 484.1741, gef. 484.1739.

EA: ber. für C₃₀H₂₆FNO₂S (483.60): C 74.51, H 5.42, N 2.90, S 6.63; gef.: C 74.42, H 5.48, N 2.83, S 6.66.

Methyl (*E*)-(3-(3-fluorphenyl)-1-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-2-(phenylthio)prop-1-en-1-yl)phenylalaninat (8s**)**



8s
 $C_{32}H_{28}FNO_4S$
 [541.64]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 364 mg (0.672 mmol, 67 %) **8s** in Form eines gelben Harzes erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.19.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.10 (m, 1H), 3.26 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 4.20 (m, 1H), 6.22 (s, 1H), 6.70 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 1H), 6.85 (m, 3H), 7.05 (m, 3H), 7.13 - 7.38 (m, 7H), 7.44 (m, 3H), 12.79 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 40.19 (CH₂), 52.96 (CH₃), 55.48 (CH₃), 60.83 (CH), 95.10 (C_{quart}), 113.74 (CH), 114.50 (d, ²J_{CF} = 23.9 Hz, CH), 116.13 (d, ²J_{CF} = 21.4 Hz, CH), 123.31 (d, ⁴J_{CF} = 2.7 Hz, CH), 124.59 (CH), 124.79 (2xCH), 126.04 (C_{quart}), 127.66 (CH), 128.61 (CH), 128.88 (3xCH), 129.07 (3xCH), 129.24 (d, ³J_{CF} = 7.5 Hz, CH), 130.13 (2xCH), 136.35 (C_{quart}), 142.03 (C_{quart}), 144.78 (d, ³J_{CF} = 6.8 Hz, C_{quart}), 160.49 - 163.74 (d, ¹J_{CF} = 245.3 Hz, C_{quart}), 160.58 (C_{quart}), 171.23 (C_{quart}), 173.92 (C_{quart}), 196.96 (d, ⁴J_{CF} = 1.6 Hz, C_{quart}).

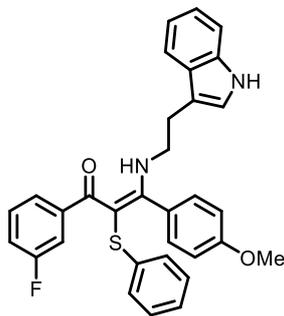
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.2.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3065 (w), 3028 (w), 3001 (w), 2953 (w), 2934 (w), 2837 (w), 1744 (m), 1609 (m), 1545 (s), 1497 (m), 1477 (m), 1433 (s), 1360 (w), 1290 (s), 1267 (m), 1246 (s), 1209 (m), 1175 (s), 1148 (m), 1107 (m), 1084 (m), 1070 (m), 1024 (m), 1001 (m), 976 (w), 937 (w), 880 (m), 860 (m), 833 (s), 790 (m), 758 (m), 738 (s), 698 (s), 690 (s), 660 (m), 638 (w), 621 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₂H₂₈FNO₄S + H]⁺: 542.1796, gef. 542.1801.

EA: ber. für C₃₂H₂₈FNO₄S (541.64): C 70.96, H 5.21, N 2.59, S 5.92; gef.: C 70.89, H 5.22, N 2.57, S 5.67.

(E)-3-((2-(1H-Indol-3-yl)ethyl)amino)-1-(3-fluorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8t)



8t
C₃₂H₂₇FN₂O₂S
[522.64]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 394 mg (0.754 mmol, 77 %) **8t** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.12.

Smp: 145.5-146.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.02 (t, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 2H), 3.44 (q, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2H), 3.76 (s, 3H), 6.67 - 6.89 (m, 6H), 6.98 (q, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 7.09 (tt, ³J_{HH} = 14.8 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 5H), 7.16 - 7.23 (m, 3H), 7.37 (t, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 8.30 (s, 1H), 12.64 (s, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 26.79 (CH₂), 47.17 (CH₂), 55.58 (CH₃), 93.44 (C_{quart}), 111.66 (2xCH), 112.31 (C_{quart}), 113.66 (CH), 114.27 (d, ²J_{CF} = 22.6 Hz, CH), 115.73 (d, ²J_{CF} = 21.1 Hz, CH), 118.86 (CH), 119.73 (2xCH), 122.44 (2xCH), 123.10 (CH), 123.17 (CH), 124.41 (CH), 124.67 (CH), 126.71 (C_{quart}), 127.58 (C_{quart}), 128.83 (3xCH), 129.19 (d, ³J_{CF} = 7.9 Hz, CH), 136.77 (C_{quart}), 142.54 (C_{quart}), 145.34 (d, ³J_{CF} = 6.4 Hz, C_{quart}), 160.40 (C_{quart}), 161.33 - 162.95 (d, ¹J_{CF} = 245.0 Hz, C_{quart}), 174.82 (C_{quart}), 196.26 (C_{quart}).

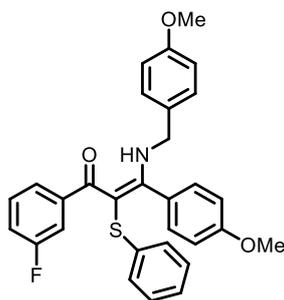
¹⁹F-NMR (565 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.7.

HRMS-ESI ber. [C₃₂H₂₈FN₂O₂S + H]⁺: 523.1850, gef. 523.1857.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3412 (w), 3057 (w), 3015 (w), 2988 (w), 2959 (w), 2901 (w), 2886 (w), 2857 (w), 2835 (w), 1609 (w), 1543 (s), 1516 (m), 1476 (m), 1452 (m), 1423 (m), 1393 (w), 1368 (w), 1319 (m), 1298 (s), 1227 (m), 1209 (m), 1177 (m), 1146 (m), 1109 (m), 1078 (m), 1042 (w), 1022 (m), 1011 (w), 974 (w), 957 (w), 934 (w), 907 (w), 880 (m), 841 (m), 818 (m), 800 (s), 783 (w), 766 (m), 748 (s), 733 (s), 712 (m), 689 (m), 658 (m), 640 (w).

EA: ber. für C₃₂H₂₇FN₂O₂S (522.64): C 73.54, H 5.21, N 5.36, S 6.13; gef.: C 73.64, H 5.26, N 5.24, S 6.44.

(E)-1-(3-Fluorphenyl)-3-((4-methoxybenzyl)amino)-3-(4-methoxyphenyl)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8u)



8u
 $C_{30}H_{26}FNO_3S$
 [499.60]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 7:1) wurden 405 mg (0.811 mmol, 83 %) **8u** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.17.

Smp: 115.5-116.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.80 (d, ³J_{HH} = 4.7 Hz, 6H), 4.27 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2H), 6.80 - 7.05 (m, 8H), 7.05 - 7.27 (m, 9H), 12.79 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 49.73 (CH₂), 55.65 (2xCH₃), 94.16 (C_{quart}), 113.88 (2xCH), 114.30 (CH), 114.59 (3xCH), 115.91 (d, ²J_{CF} = 21.2 Hz, CH), 123.25 (d, ²J_{CF} = 2.9 Hz, CH), 124.58 (CH), 124.85 (2xCH), 126.62 (C_{quart}), 128.91 (s, 2xCH), 128.97 (s, 3xCH), 129.19 (d, ³J_{CF} = 7.9 Hz, CH), 129.76 (C_{quart}), 142.47 (C_{quart}), 145.12 (d, ³J_{CF} = 6.8 Hz, C_{quart}), 159.74 (C_{quart}), 160.66 (C_{quart}), 160.54 - 163.78 (d, ¹J_{CF} = 245.1 Hz, C_{quart}), 174.59 (C_{quart}), 196.58 (d, ⁴J_{CF} = 1.8 Hz, C_{quart}).

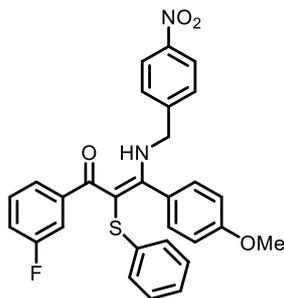
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.6.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3069 (w), 3046 (w), 3019 (w), 3001 (w), 2976 (w), 2940 (w), 2843 (w), 1609 (m), 1582 (w), 1549 (s), 1512 (s), 1477 (m), 1450 (m), 1431 (m), 1354 (w), 1308 (m), 1294 (m), 1244 (s), 1207 (m), 1175 (s), 1150 (m), 1107 (m), 1084 (w), 1070 (w), 1061 (w), 1030 (m), 1020 (m), 1013 (m), 999 (w), 974 (w), 953 (w), 943 (w), 930 (w), 899 (w), 880 (m), 835 (s), 824 (m), 810 (m), 799 (s), 762 (m), 735 (s), 714 (w), 691 (m), 658 (m), 625 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₂H₂₈FN₂O₂S + H]⁺: 500.1690, gef. 500.1695.

EA: ber. für C₃₀H₂₆FNO₃S (499.60): C 72.12, H 5.25, N 2.80, S 6.42; gef.: C 72.24, H 5.15, N 2.81, S 6.37.

(E)-1-(3-Fluorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-3-((4-nitrobenzyl)amino)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8v)



8v
 $C_{29}H_{23}FN_2O_4S$
 [514.57]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 5:1) wurden 386 mg (0.750 mmol, 76 %) **8v** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.18.

Smp: 136-137 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.77 (s, 3H), 4.46 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2H), 6.81 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 6.88 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 6.94 - 7.09 (m, 4H), 7.10 - 7.29 (m, 5H), 7.34 - 7.40 (m, 2H), 8.15 - 8.25 (m, 2H), 12.88 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 49.29 (CH₂), 55.63 (CH₃), 95.53 (C_{quart}), 114.00 (CH), 114.55 (d, J = 22.8 Hz, CH), 116.23 (d, ²J_{CF} = 21.4 Hz, CH), 123.35 (d, ²J_{CF} = 2.9 Hz, CH), 124.32 (2xCH), 124.77 (CH), 124.98 (2xCH), 126.13 (C_{quart}), 128.19 (3xCH), 128.95 (4xCH), 129.28 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 141.98 (C_{quart}), 144.69 (d, ³J_{CF} = 6.8 Hz, C_{quart}), 145.61 (C_{quart}), 147.87 (C_{quart}), 160.54 - 163.79 (d, ¹J_{CF} = 223.7 Hz, C_{quart}), 160.82 (C_{quart}), 174.93 (C_{quart}), 197.18 (d, ⁴J_{CF} = 1.6 Hz, C_{quart}).

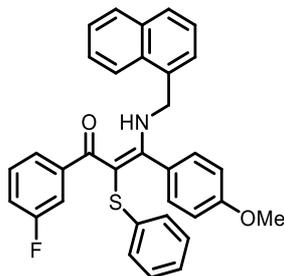
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.5.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3073 (w), 3017 (w), 2970 (w), 2938 (w), 2911 (w), 2843 (w), 1609 (m), 1576 (m), 1545 (s), 1516 (s), 1476 (m), 1435 (s), 1418 (m), 1344 (s), 1314 (m), 1294 (s), 1254 (s), 1236 (s), 1207 (m), 1175 (m), 1148 (m), 1107 (m), 1082 (m), 1028 (m), 1015 (m), 970 (w), 943 (w), 880 (m), 858 (s), 833 (s), 802 (m), 789 (m), 764 (m), 733 (s), 708 (m), 691 (m), 650 (m), 617 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₂₃FN₂O₄S + H]⁺: 515.1435, gef. 515.1436.

EA: ber. für C₂₉H₂₃FN₂O₄S (514.57): C 67.69, H 4.51, N 5.44, S 6.23; gef.: C 67.96, H 4.68, N 5.27, S 6.28.

(E)-1-(3-Fluorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-3-((2-(naphthalen-1-yl)ethyl)amino)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8w)



8w
 $C_{33}H_{26}FNO_2S$
 [519.63]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 311 mg (0.599 mmol, 58 %) **8w** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.27.

Smp: 82-83 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.78 (s, 3H), 4.79 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2H), 6.80 - 7.07 (m, 6H), 7.08 - 7.27 (m, 7H), 7.41 - 7.62 (m, 4H), 7.79 - 7.96 (m, 3H), 12.98 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 48.16 (CH₂), 55.63 (CH₃), 94.46 (C_{quart}), 113.95 (CH), 114.45 (d, ²J_{CF} = 22.6 Hz, CH), 115.95 (d, ²J_{CF} = 21.2 Hz, CH), 123.03 (CH), 123.25 (d, ⁴J_{CF} = 3.1 Hz, CH), 124.61 (2xCH), 124.85 (3xCH), 125.89 (d, ³J_{CF} = 5.6 Hz, CH), 126.48 (C_{quart}), 127.02 (CH), 128.93 (4xCH), 129.01 (2xCH), 129.18 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 129.31 (CH), 131.13 (C_{quart}), 133.38 (C_{quart}), 134.22 (C_{quart}), 142.39 (C_{quart}), 144.93 (d, ³J_{CF} = 6.8 Hz, C_{quart}), 160.50 - 163.75 (d, ¹J_{CF} = 244.8 Hz, C_{quart}), 160.74 (C_{quart}), 174.79 (C_{quart}), 196.68 (d, ⁴J_{CF} = 1.8 Hz, C_{quart}).

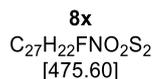
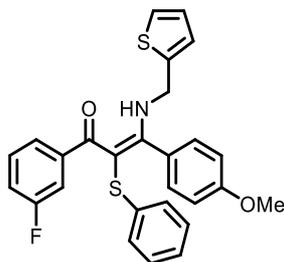
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.6.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3055 (w), 2936 (w), 2837 (w), 1609 (m), 1578 (m), 1535 (s), 1512 (s), 1476 (m), 1462 (m), 1431 (s), 1400 (w), 1292 (s), 1267 (m), 1248 (s), 1229 (m), 1211 (m), 1173 (s), 1146 (m), 1101 (m), 1082 (w), 1072 (w), 1030 (m), 1022 (m), 974 (w), 881 (m), 858 (w), 835 (s), 804 (m), 791 (s), 777 (s), 760 (m), 733 (s), 718 (m), 689 (s), 650 (w), 615 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₃H₂₆FNO₂S + H]⁺: 520.1741, gef. 520.1742.

EA: ber. für C₃₃H₂₆FNO₂S (519.63): C 76.28, H 5.04, N 2.70, S 6.17; gef.: C 76.42, H 5.00, N 2.55, S 6.12.

(E)-1-(3-Fluorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-(phenylthio)-3-((thiophen-2-ylmethyl)amino)prop-2-en-1-on (8x)



Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 19:1) wurden 373 mg (0.785 mmol, 78 %) **8x** in Form eines beigen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.27.

Smp: 113-114 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.79 (s, 3H), 4.50 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2H), 6.83 - 7.07 (m, 8H), 7.10 - 7.21 (m, 5H), 7.21 - 7.27 (m, 2H), 7.30 (dd, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 12.76 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 45.09 (CH₂), 55.65 (CH₃), 94.76 (C_{quart}), 113.97 (CH), 114.49 (d, ²J_{CF} = 22.7 Hz, CH), 116.05 (d, ²J_{CF} = 21.3 Hz, CH), 123.30 (d, ⁴J_{CF} = 2.9 Hz, CH), 124.65 (CH), 124.89 (2xCH), 125.87 (CH), 126.28 (3xCH), 127.51 (CH), 128.94 (3xCH), 129.03 (C_{quart}), 129.22 (d, ³J_{CF} = 7.9 Hz, CH), 140.48 (C_{quart}), 142.25 (C_{quart}), 144.91 (d, ³J_{CF} = 6.7 Hz, C_{quart}), 160.52 - 163.77 (d, ¹J_{CF} = 245.4 Hz, C_{quart}), 160.76 (C_{quart}), 174.15 (C_{quart}), 196.82 (d, ⁴J_{CF} = 1.9 Hz, C_{quart}).

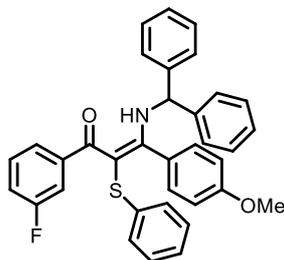
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂) δ -114.5.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3001 (w), 2960 (w), 2936 (w), 2914 (w), 2837(w), 1651 (w), 1609 (w), 1557 (s), 1530 (m), 1514 (m), 1477 (w), 1458 (w), 1423 (w), 1369 (w), 1329 (w), 1303 (m), 1290 (m), 1265 (w), 1244 (s), 1217 (w), 1202 (m), 1173 (m), 1145 (m), 1101 (m), 1084 (w), 1070 (w), 1059 (w), 1028 (m), 1001 (w), 941 (w), 881 (m), 833 (s), 808 (m), 764 (m), 731 (m), 706 (s), 689 (m), 660 (w), 627 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₇H₂₂FNO₂S₂ + H]⁺: 476.1149, gef. 476.1149.

EA: ber. für C₂₇H₂₂FNO₂S₂ (475.60): C 68.19, H 4.66, N 2.95, S 13.48; gef.: C 68.12, H 4.37, N 2.85, S 13.58.

(E)-3-(Benzhydrylamino)-1-(3-fluorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8y)



8y
 $C_{35}H_{28}FNO_2S$
 [545.67]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 442 mg (0.811 mmol, 81 %) **8y** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.30.

Smp: 63-64 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.78 (s, 3H), 5.53 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 1H), 6.79 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 6.87 - 6.93 (m, 2H), 6.93 - 7.06 (m, 4H), 7.08 - 7.45 (m, 15H), 13.47 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 55.62 (CH₃), 64.21 (CH), 95.06 (C_{quart}), 113.75 (CH), 114.57 (d, ²J_{CF} = 22.8 Hz, CH), 116.11 (d, ²J_{CF} = 21.2 Hz, CH), 123.37 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, CH), 124.63 (CH), 124.87 (2xCH), 126.45 (C_{quart}), 127.41 (5xCH), 128.14 (2xCH), 128.93 (3xCH), 129.17 (CH), 129.31 (s, 5xCH), 141.94 (2xC_{quart}), 142.15 (C_{quart}), 144.83 (d, ³J_{CF} = 6.9 Hz, C_{quart}), 160.52 - 163.77 (d, ¹J_{CF} = 245.1 Hz, C_{quart}), 160.65 (C_{quart}), 173.83 (C_{quart}), 197.00 (d, ⁴J_{CF} = 2.0 Hz, C_{quart}).

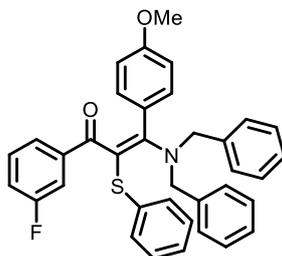
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.3.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3661 (w), 3059 (w), 2990 (m), 2972 (m), 2901 (m), 2839 (w), 1609 (w), 1531 (s), 1512 (m), 1495 (m), 1477 (m), 1452 (m), 1433 (m), 1383 (w), 1288 (s), 1267 (m), 1248 (s), 1209 (m), 1175 (m), 1146 (m), 1101 (m), 1057 (m), 1028 (m), 1001 (w), 980 (w), 914 (w), 883 (m), 829 (m), 804 (m), 791 (m), 760 (m), 737 (s), 696 (s), 669 (m), 654 (w), 604 (m).

HRMS-ESI ber. [C₃₅H₂₈FNO₂S + H]⁺: 546.1898, gef. 546.1897.

EA: ber. für C₃₅H₂₈FNO₂S (545.67): C 77.04, H 5.17, N 2.57, S 5.88; gef.: C 77.30, H 5.06, N 2.41, S 6.19.

(Z)-3-(Dibenzylamino)-1-(3-fluorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-(phenylthio)prop-2-en-1-on (8z)



8z
C₃₆H₃₀FNO₂S
[559.70]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 5:1) wurden 449 mg (0.802 mmol, 83 %) **8z** in Form eines orangen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.19.

Smp: 109-110 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ 3.72 (s, 3H), 4.40 (s, 4H), 6.80 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H), 6.92 (s, 1H), 6.99 - 7.11 (m, 3H), 7.11 - 7.25 (m, 10H), 7.33 (dd, ³J_{HH} = 14.5 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 7H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO): δ 54.85 (CH₃), 55.70 (2xCH₂), 113.51 (3xCH), 113.76 (d, ²J_{CF} = 22.3 Hz, CH), 116.11 (d, ²J_{CF} = 21.3 Hz, CH), 123.32 (CH), 124.36 (CH), 125.28 (CH), 126.57 (CH), 127.09 (3xCH), 127.53 (4xCH), 128.01 (5xCH), 128.18 (3xCH), 128.66 (d, ⁴J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 129.53 (C_{quart}), 131.24 (2xC_{quart}), 136.16 (d, J = 2.1 Hz, C_{quart}), 159.99 - 161.61 (d, ¹J_{CF} = 244.3 Hz, C_{quart}), 160.48 (C_{quart}), 167.50 (C_{quart}), 186.72 (C_{quart}).

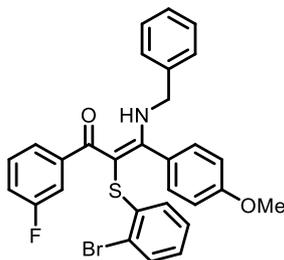
¹⁹F-NMR (565 MHz, DMSO): δ -114.2.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1603 (w), 1578 (m), 1510 (w), 1493 (w), 1476 (w), 1466 (m), 1450 (m), 1431 (m), 1414 (m), 1356 (w), 1283 (m), 1248 (s), 1171 (m), 1155 (w), 1136 (w), 1111 (w), 1024 (m), 978 (w), 947 (w), 934 (w), 881 (w), 862 (w), 831 (m), 800 (m), 766 (m), 735 (s), 694 (s), 664 (w), 637 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₆H₃₀FNO₂S + H]⁺: 560.2054, gef. 560.2059.

EA: ber. für C₃₆H₃₀FNO₂S (559.70): C 77.26, H 5.40, N 2.50, S 5.73; gef.: C 77.29, H 5.52, N 2.55, S 5.62.

(E)-3-(Benzylamino)-2-((2-bromophenyl)thio)-1-(3-fluorophenyl)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-on (8aa)



8aa
 $C_{29}H_{23}BrFNO_2S$
 [548.47]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 488 mg (0.890 mmol, 83 %) **8aa** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.19.

Smp: 133-134 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.79 (s, 3H), 4.35 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2H), 6.76 - 6.94 (m, 3H), 6.95 - 7.17 (m, 5H), 7.18 - 7.43 (m, 9H), 12.90 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 50.22 (CH₂), 55.66 (CH₃), 94.01 (C_{quart}), 113.97 (2xCH), 114.36 (d, ²J_{CF} = 22.1 Hz, CH), 116.12 (d, ²J_{CF} = 21.1 Hz, CH), 119.48 (C_{quart}), 123.17 (d, ⁴J_{CF} = 2.1 Hz, CH), 125.73 (CH), 126.15 (d, ⁴J_{CF} = 4.3 Hz, CH), 127.55 (3xCH), 127.86 (CH), 128.16 (CH), 129.24 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 129.24 (3xCH) 129.56 (CH), 132.79 (C_{quart}), 137.74 (C_{quart}), 142.94 (C_{quart}), 144.63 (d, ³J_{CF} = 6.9 Hz, C_{quart}), 160.53 - 163.77 (d, ¹J_{CF} = 245.0 Hz, C_{quart}), 160.80 (C_{quart}), 174.87 (C_{quart}), 196.51 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, C_{quart}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.5.

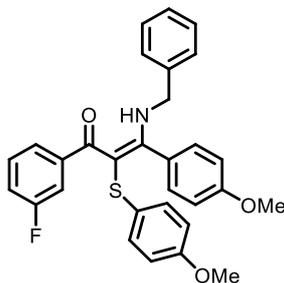
IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3119 (w), 3063 (w), 3030 (w), 2965 (w), 2928 (w), 2897 (w), 2837 (w), 1607 (m), 1553 (s), 1514 (m), 1483 (w), 1450 (m), 1425 (s), 1362 (w), 1308 (m), 1292 (s), 1269 (m), 1248 (s), 1238 (s), 1213 (m), 1194 (m), 1175 (m), 1109 (w), 1070 (w), 1020 (m), 1001 (m), 984 (w), 959 (m), 935 (w), 880 (m), 874 (m), 851 (w), 829 (s), 818 (m), 799 (s), 791 (m), 762 (m), 741 (s), 723 (s), 712 (m), 691 (s), 656 (m), 625 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₂₃⁷⁹BrFNO₂S + H]⁺: 548.0690; gef.: 548.0692.

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₂₃⁸¹BrFNO₂S + H]⁺: 550.0670; gef.: 550.0674.

EA: ber. für C₂₉H₂₃BrFNO₂S (548.47): C 63.51, H 4.23, N 2.55, S 5.85; gef.: C 63.61, H 4.23, N 2.51, S 6.15.

(E)-3-(Benzylamino)-1-(3-fluorphenyl)-2-((4-methoxyphenyl)thio)-3-phenylprop-2-en-1-on (8ab)



8ab
C₃₀H₂₆FNO₃S
[499.60]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 347 mg (0.694 mmol, 72 %) **8ab** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.17.

Smp: 143-144 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.73 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 4.30 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2H), 6.66 - 6.80 (m, 4H), 6.86 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.00 (m, 1H), 7.08 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 7.15 (m, 1H), 7.22 (m, 4H), 7.28 - 7.40 (m, 3H), 12.78 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 50.12 (CH₂), 55.62 (2xCH₃), 95.91 (C_{quart}), 113.85 (2xCH), 114.60 (d, ²J_{CF} = 22.7 Hz, CH), 114.64 (CH), 115.91 (d, ²J_{CF} = 21.2 Hz, CH), 123.42 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, CH), 126.63 (C_{quart}), 126.99 (2xCH), 127.52 (3xCH), 128.07 (2xCH), 129.18 (d, ³J_{CF} = 8.1 Hz, CH), 129.19 (3xCH), 132.84 (C_{quart}), 137.96 (C_{quart}), 145.15 (d, ³J_{CF} = 6.9 Hz, C_{quart}), 157.78 (C_{quart}), 160.54 - 163.79 (d, ¹J_{CF} = 244.5 Hz, C_{quart}), 160.62 (C_{quart}), 174.51 (C_{quart}), 196.62 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, C_{quart}).

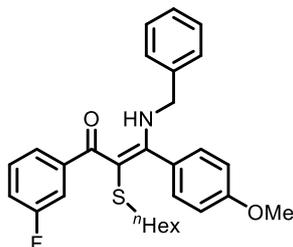
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.7.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3798 (w), 3647 (w), 3615 (w), 3507 (w), 3352 (w), 3065 (w), 3003 (w), 2988 (w), 2970 (w), 2941 (w), 2930 (w), 2901 (w), 2841 (w), 1608 (w), 1557 (s), 1516 (m), 1491 (m), 1441 (m), 1425 (m), 1308 (m), 1292 (m), 1265 (m), 1238 (s), 1204 (w), 1177 (m), 1148 (m), 1107 (m), 1076 (w), 1063 (w), 1028 (m), 881 (m), 856 (w), 826 (m), 802 (m), 762 (w), 748 (w), 733 (w), 696 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₀H₂₆FNO₃S + H]⁺: 500.1690, gef. 500.1692.

EA: ber. für C₃₀H₂₆FNO₃S (499.60): C 72.12, H 5.25, N 2.80, S 6.42; gef.: C 72.16, H 5.23, N 2.69, S 6.33.

(E)-3-(Benzylamino)-1-(3-fluorophenyl)-2-(hexylthio)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-on (8ac)



8ac
 $C_{29}H_{32}FNO_2S$
 [477.64]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (*n*-Hexan/Aceton 10:1) wurden 308 mg (0.645 mmol, 65 %) **8ac** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 8:1): 0.41.

Smp: 62-63 °C.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.81 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3H), 0.88 - 1.21 (m, 8H), 2.00 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 4.29 (d, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, 2H), 6.97 (d, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, 2H), 7.06 (t, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H), 7.20 (t, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, 4H), 7.27 - 7.43 (m, 6H), 12.51 (s, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.17 (CH₃), 22.89 (CH₂), 28.59 (CH₂), 28.64 (CH₂), 31.75 (CH₂), 38.94 (CH₂), 49.93 (CH₂), 55.65 (CH₃), 97.92 (C_{quart}), 113.92 (CH), 115.21 (d, $^2J_{CF} = 22.5$ Hz, CH), 115.79 (d, $^2J_{CF} = 21.2$ Hz, CH), 124.07 (d, $^4J_{CF} = 3.0$ Hz, CH), 127.25 (C_{quart}), 127.47 (3xCH), 127.94 (CH), 129.13 (2xCH), 129.19 (d, $^3J_{CF} = 9.2$ Hz, CH), 129.83 (2xCH), 138.34 (C_{quart}), 145.71 (d, $^3J_{CF} = 6.5$ Hz, C_{quart}), 160.56 (C_{quart}), 160.64 - 163.89 (d, $^1J_{CF} = 244.9$ Hz, C_{quart}), 173.63 (C_{quart}), 196.47 (d, $^4J_{CF} = 2.1$ Hz, C_{quart}).

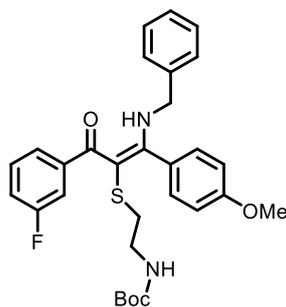
^{19}F -NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ -114.9.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3684 (w), 3667 (w), 3644 (w), 3088 (w), 2967 (m), 2924 (m), 2901 (m), 2857 (w), 1607 (m), 1547 (s), 1512 (s), 1497 (w), 1481 (w), 1427 (s), 1379 (w), 1360 (w), 1306 (s), 1290 (s), 1244 (s), 1231 (s), 1202 (m), 1173 (m), 1144 (m), 1105 (s), 1076 (s), 1059 (m), 1038 (s), 1003 (w), 978 (w), 959 (w), 941 (w), 901 (w), 880 (s), 832 (s), 808 (s), 760 (m), 748 (m), 735 (s), 712 (m), 696 (s), 689 (m), 658 (w), 621 (w).

HRMS-ESI ber. [$C_{29}H_{32}FNO_2S + H$]⁺: 478.2211, gef. 478.2214.

EA: ber. für $C_{29}H_{32}FNO_2S$ (477.64): C 72.93, H 6.75, N 2.93, S 6.71; gef.: C 73.03, H 6.70, N 2.92, S 6.78.

tert-Butyl(E)-2-((1-(benzylamino)-3-(3-fluorophenyl)-1-(4-methoxyphenyl)-3-oxoprop-1-en-2-yl)thio)ethyl)carbammat (8ad)



8ad
 $C_{30}H_{33}FN_2O_4S$
 [536.66]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 6:1) wurden 358 mg (0.668 mmol, 67 %) **8ad** in Form eines gelben Harzes erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.25.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 1.38 (s, 9H), 2.06 (t, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2H), 2.88 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 4.10 (s, 1H), 4.32 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2H), 7.01 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H), 7.07 - 7.16 (m, 1H), 7.16 - 7.48 (m, 10H), 12.59 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 28.46 (3xCH₃), 38.36 (CH₂), 38.64 (CH₂), 50.04 (CH₂), 55.72 (CH₃), 79.01 (C_{quart}), 95.97 (C_{quart}), 114.13, 115.43 (d, ²J_{CF} = 22.5 Hz, CH), 116.22 (d, ²J_{CF} = 21.3 Hz, CH), 124.28 (d, ⁴J_{CF} = 2.5 Hz, CH), 126.80 (C_{quart}), 127.49 (2xCH) 128.00, 129.16 (3xCH), 129.41 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 129.93 (2xCH), 138.10 (C_{quart}), 145.12 (d, ³J_{CF} = 6.5 Hz, C_{quart}), 155.60 (C_{quart}), 160.66 - 162.28 (d, ¹J_{CF} = 245.8 Hz, C_{quart}), 160.77 (C_{quart}), 173.89 (C_{quart}), 196.24 (d, ⁴J_{CF} = 1.7 Hz, C_{quart}).

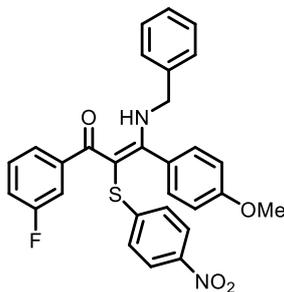
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.1.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3426 (w), 3065 (w), 3028 (w), 3001 (w), 2976 (w), 2932 (w), 2870 (w), 2837 (w), 1709 (m), 1609 (m), 1545 (s), 1512 (s), 1499 (m), 1452 (m), 1433 (m), 1391 (w), 1364 (m), 1329 (w), 1290 (s), 1246 (s), 1211 (m), 1173 (s), 1145 (s), 1103 (m), 1072 (w), 1057 (w), 1028 (m), 1003 (w), 945 (w), 924 (w), 876 (m), 833 (m), 791 (m), 777 (m), 745 (m), 733 (m), 696 (m), 658 (w), 633 (w), 617 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₀H₃₃FN₂O₄S + H]⁺: 537.2218, gef. 537.2214.

EA: ber. für C₃₀H₃₃FN₂O₄S (536.66): C 67.14, H 6.20, N 5.22, S 5.97; gef.: C 66.91, H 6.18, N 5.11, S 6.18.

(E)-3-(Benzylamino)-1-(3-fluorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-((4-nitrophenyl)thio)prop-2-en-1-on (8ae)



8ae

$C_{29}H_{23}FN_2O_4S$
[514.57]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 383 mg (0.744 mmol, 73 %) **8ae** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.19.

Smp: 85.5-86.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.77 (s, 3H), 4.38 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 2H), 6.69 - 7.10 (m, 6H), 7.11 - 7.31 (m, 6H), 7.31 - 7.49 (m, 3H), 7.92 - 8.06 (m, 2H), 12.87 - 12.94 (m, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 50.32 (CH₂), 55.66 (CH₃), 92.47 (C_{quart}), 114.35 (d, ²J_{CF} = 22.8 Hz, CH), 116.34 (d, ²J_{CF} = 21.3 Hz, CH), 123.06 (d, ⁴J_{CF} = 3.1 Hz, CH), 124.10 (2xCH), 124.38 (3xCH), 125.93 (C_{quart}), 127.59 (4xCH), 128.28 (CH), 129.30 (3xCH), 129.50 (d, ³J_{CF} = 7.9 Hz, CH), 137.50 (C_{quart}), 144.44 (d, ³J_{CF} = 6.7 Hz, C_{quart}), 145.06 (C_{quart}), 152.64 (C_{quart}), 160.59 - 163.85 (d, ¹J_{CF} = 245.7 Hz, C_{quart}), 160.92 (C_{quart}), 174.93 (C_{quart}), 196.23 (d, ⁴J_{CF} = 2.1 Hz, C_{quart}).

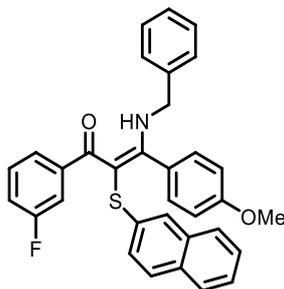
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -114.1.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3063 (w), 3032 (w), 3015 (w), 2959 (w), 2932 (w), 2913 (w), 2835 (w), 1607 (w), 1549 (s), 1509 (s), 1472 (w), 1452 (m), 1425 (m), 1396 (w), 1362 (w), 1331 (s), 1317 (s), 1296 (s), 1281 (m), 1265 (m), 1250 (s), 1230 (s), 1207 (m), 1173 (m), 1148 (m), 1107 (m), 1088 (m), 1074 (m), 1036 (m), 1001 (w), 957 (w), 939 (w), 878 (m), 853 (s), 833 (s), 800 (s), 760 (m), 731 (s), 719 (m), 694 (s), 681 (m), 656 (w), 623 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₂₃FN₂O₄S + H]⁺: 515.1435, gef. 515.1438.

EA: ber. für C₂₉H₂₃FN₂O₄S (514.57): C 67.69, H 4.51, N 5.44, S 6.23; gef.: C 67.84, H 4.80, N 5.13, S 6.09.

(E)-3-(Benzylamino)-1-(3-fluorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-(naphthalen-2-ylthio)prop-2-en-1-on (8af)



8af
 $C_{33}H_{26}FNO_2S$
 [519.63]

Das Produkt wurde nach AAV2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 7:1) wurden 380 mg (0.731 mmol, 77 %) **8af** in Form eines gelben Harzes erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 8:1): 0.27.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 3.74 (s, 3H), 4.44 (s, 2H), 6.85 (s, 2H), 6.97 - 7.59 (m, 15H), 7.64 - 7.92 (m, 3H), 13.11 (s, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 50.18 (CH_2), 55.48 (CH_3), 94.02 (C_{quart}), 113.88 (CH), 114.49 (d, $^2J_{CF} = 22.6$ Hz, CH), 116.05 (d, $^2J_{CF} = 21.4$ Hz, CH), 121.97 (CH), 123.24 (CH), 123.99 (2xCH), 125.23 (CH), 126.40 (C_{quart}), 126.83 (CH), 127.11 (CH), 127.52 (3xCH), 128.04 (CH), 128.15 (CH), 128.47 (CH), 128.85 (CH), 129.25 (3xCH), 131.52 (C_{quart}), 134.22 (C_{quart}), 137.87 (C_{quart}), 140.33 (C_{quart}), 145.04 (d, $^3J_{CF} = 6.4$ Hz, C_{quart}), 160.64 (C_{quart}), 160.53 - 163.78 (d, $^1J_{CF} = 244.7$ Hz, C_{quart}), 175.05 (C_{quart}), 196.70 (C_{quart}).

^{19}F -NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ -114.1.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3908 (w), 3840 (w), 3809 (w), 3048 (w), 2988 (w), 2961 (w), 2947 (w), 2901 (w), 2870 (w), 2837 (w), 1622 (w), 1607 (w), 1547 (s), 1516 (m), 1499 (w), 1452 (m), 1429 (m), 1381 (w), 1356 (w), 1339 (w), 1292 (m), 1244 (s), 1209 (m), 1175 (m), 1146 (m), 1132 (m), 1107 (m), 1059 (m), 1028 (m), 1018 (w), 991 (w), 961 (w), 941 (m), 899 (w), 876 (m), 849 (m), 833 (m), 810 (s), 789 (s), 743 (s), 729 (s), 718 (m), 696 (w), 675 (w), 658 (m), 631 (m), 619 (w).

HRMS-ESI ber. [$C_{33}H_{26}FNO_2S + H$] $^+$: 520.1741, gef. 520.1746.

EA: ber. für $C_{33}H_{26}FNO_2S$ (519.63): C 76.28, H 5.04, N 2.70, S 6.17; gef.: C 76.19, H 4.98, N 2.57, S 6.15.

6.5 Synthese und analytische Daten der Phenanthridine 11

6.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV3

In einem sekurierten und ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 7.00 mg (0.0100 mmol, 1.00 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid und 4.00 mg (0.0200 mmol, 2.00 mol%) Kupfer(I)iodid in 4.00 mL 1,4-Dioxan vorgelegt. Anschließend wurden 1.00 mmol Säurechlorid **1**, 1.00 mmol Alkin **2** und 101 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) Triethylamin zugegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur (AAV3-A) oder bei 80 °C (AAV3-B) für 2 h gerührt. Anschließend wurden 1.00 mL dest. Wasser, 977 mg (3.00 mmol, 3.00 Äq.) Cs₂CO₃, 23.0 mg (0.0250 mmol, 2.50 mol%) Pd₂dba₃, 29.0 mg (0.100 mmol, 10.0 mol%) *Fu*-Salz und 1.00 mmol des Boronsäureesters **10** hinzugefügt und die Reaktionslösung auf 80 °C für 1.5 h erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20.0 mL DCM verdünnt, in einen Scheidetrichter überführt und mit 30.0 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 20.0 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach der Filtration des Trockenmittels wurde das Produkt an Celite® adsorbiert und mit einer n-Hexan/Aceton-Mischung säulenchromatographisch getrennt.

Tabelle 20: Experimentelle Details zur Darstellung von Phenanthridinen **11**

Eintrag	Säurechlorid	Alkin	Boronsäureester	Produkt
1	1b 156 mg 0.984 mmol	2l 177 mg 0.977 mmol	10b 219 mg 1.00 mmol	11a 278 mg 90 %
2	1c 163 mg 0.984 mmol	2l 178 mg 0.983 mmol	10b 219 mg 1.00 mmol	11b 202 mg 64 %
3	1d 176 mg 1.03 mmol	2l 182 mg 1.01 mmol	10b 220 mg 1.00 mmol	11c 280 mg 87 %
4	1e 131 mg 1.00 mmol	2l 185 mg 1.02 mmol	10b 222 mg 1.01 mmol	11d 231 mg 80%
5	1f 145 mg 1.03 mmol	2l 192 mg 1.06 mmol	10b 220 mg 1.00 mmol	11e 267 mg 88 %

Experimenteller Teil

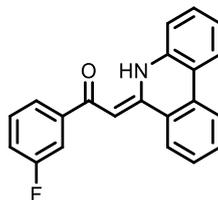
6	1g 148 mg 1.01 mmol	2l 187 mg 1.03 mmol	10b 219 mg 1.00 mmol	11f 298 mg 97 %
7	1h 156 mg 1.01 mmol	2l 183 mg 1.01 mmol	10b 220 mg 1.00 mmol	11g 310 mg 99 %
8	1i 202 mg 1.03 mmol	2l 184 mg 1.02 mmol	10b 218 mg 1.00 mmol	11h 340 mg 95 %
9	1b 161 mg 1.01 mmol	2m 250 mg 1.00 mmol	10b 219 mg 1.00 mmol	11i 291 mg 78 %
10	1b 164 mg 1.03 mmol	2n 217 mg 1.01 mmol	10b 219 mg 1.00 mmol	11j 288 mg 83 %
11	1b 160 mg 1.01 mmol	2o 216 mg 1.00 mmol	10b 218 mg 1.00 mmol	11k 323 mg 95 %
12	1b 161 mg 1.02 mmol	2p 197 mg 1.01 mmol	10b 217 mg 0.990 mmol	11l 258 mg 78 %
13	1b 156 mg 0.984 mmol	2q 189 mg 0.969 mmol	10b 215 mg 0.981 mmol	11m 285 mg 89 %
14	1b 160 mg 1.01 mmol	2r 208 mg 0.986 mmol	10b 217 mg 0.990 mmol	11n 303 mg 90 %
15	1b 159 mg 1.00 mmol	2s 207 mg 0.981 mmol	10b 220 mg 1.00 mmol	11o 302 mg 89 %
16	1b 157 mg 0.990 mmol	2l 189 mg 1.04 mmol	10c 254 mg 1.02 mmol	11p 273 mg 80 %
17	1b 161 mg 1.02 mmol	2m 255 mg 1.02 mmol	10c 254 mg 1.02 mmol	11q 305 mg 72 %

Experimenteller Teil

18	1b 166 mg 1.04 mmol	2l 180 mg 0.994 mmol	10d 243 mg 1.00 mmol	11r 226 mg 67 %
19	1b 160 mg 1.01 mmol	2t 191 mg 1.02 mmol	10b 218 mg 1.00 mmol	11s 193 mg 60 %

6.5.2 Spektroskopische Daten

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(phenanthridin-6(5H)-yliden)ethan-1-on (11a)



11a
C₂₁H₁₄FNO
[315.35]

Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 15:1) wurden 278 mg (0.882 mmol, 90 %) **11a** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.40.

Smp: 172-173 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.69 (s, 1H), 7.19 (td, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 1H), 7.29 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H), 7.36 - 7.61 (m, 4H), 7.72 (m, 2H), 7.81 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 8.17 (t, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 8.29 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H), 15.83 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): 85.22 (CH), 114.07 (d, ²J_{CF} = 23.6 Hz, CH), 117.63 (d, ²J_{CF} = 21.1 Hz, CH), 118.51 (CH), 120.73 (C_{quart}), 122.88 (2xCH), 122.98 (2xCH), 124.09 (CH), 124.46 (C_{quart}), 125.44 (C_{quart}), 128.49 (CH), 130.19 (CH), 130.23 (d, ³J_{CF} = 7.6 Hz, CH), 132.47 (CH), 134.85 (C_{quart}), 143.43 (d, ³J_{CF} = 5.7 Hz, C_{quart}), 153.37 (C_{quart}), 161.74 - 164.99 (d, ¹J_{CF} = 244.0 Hz, C_{quart}), 184.90 (d, ⁴J_{CF} = 1.8 Hz, C_{quart}).

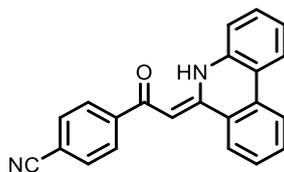
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.7.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3387 (w), 3080 (w), 3063 (w), 3032 (w), 2994 (w), 1859 (w), 1786 (w), 1593 (m), 1541 (s), 1516 (m), 1481 (m), 1439 (m), 1377 (w), 1342 (m), 1319 (m), 1292 (w), 1252 (m), 1200 (m), 1182 (m), 1146 (m), 1119 (w), 1088 (w), 1074 (w), 1059 (w), 1043 (w), 1003 (w), 984 (w), 939 (w), 893 (w), 878 (w), 870 (w), 824 (w), 777 (m), 750 (s), 723 (m), 687 (w), 671 (m), 652 (w), 615 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₁H₁₄FNO + H]⁺: 316.1132; gef.: 316.1135.

EA: ber. für C₂₁H₁₄FNO (315.35): C 79.99, H 4.48, N 4.44; gef.: C 79.84, H 4.54, N 4.36.

(Z)-4-(2-(Phenanthridin-6(5H)-yliden)acetyl)benzonitril (11b)



11b
C₂₂H₁₄N₂O
[322.37]

Das Produkt wurde nach AAV3-B hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 12:1) wurden 202 mg (0.627 mmol, 64 %) **11b** in Form eines orangen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.27.

Smp: 229.5-230.5 °C.

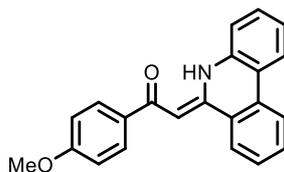
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.71 (s, 1H), 7.35 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H), 7.40 - 7.66 (m, 3H), 7.67 - 7.83 (m, 3H), 8.07 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 8.21 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 8.20 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H), 15.98 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): 85.66 (CH), 114.03 (C_{quart}), 118.76 (CH), 119.04 (C_{quart}), 120.98 (CH), 122.97 (CH), 123.09 (CH), 124.30 (C_{quart}), 124.50 (CH), 125.53 (CH), 127.73 (2xCH), 128.61 (CH), 130.32 (CH), 132.54 (2xCH), 132.61 (C_{quart}), 132.75 (C_{quart}), 134.69 (C_{quart}), 144.73 (C_{quart}), 153.77 (C_{quart}), 183.98 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3059 (w), 3036 (w), 2222 (m), 1595 (s), 1580 (m), 1553 (s), 1533 (m), 1516 (m), 1485 (m), 1458 (w), 1433 (w), 1402 (w), 1350 (s), 1331 (m), 1323 (m), 1290 (w), 1258 (m), 1250 (m), 1221 (m), 1207 (m), 1148 (w), 1123 (w), 1111 (w), 1092 (w), 1072 (w), 1043 (w), 988 (w), 937 (w), 851 (m), 760 (s), 745 (s), 723 (s), 704 (w), 677 (w), 644 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₄N₂O + H]⁺: 323.1179; gef.: 323.1180.

EA: ber. für C₂₂H₁₄N₂O (322.37): C 81.97, H 4.38, N 8.69; gef.: C 81.97, H 4.77, N 8.75.

(Z)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(phenanthridin-6(5H)-yliden)ethan-1-on (11c)

11c
 $C_{22}H_{17}NO_2$
 [327.38]

Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 12:1) wurden 280 mg (0.855 mmol, 87 %) **11c** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.31.

Smp: 167.5-168.5 °C.

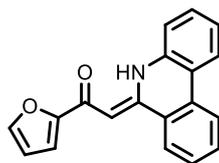
1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 3.87 (s, 3H), 6.73 (s, 1H), 6.98 (m, 2H), 7.26 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H), 7.38 (d, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 1H), 7.45 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 1H), 7.55 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 1H), 7.71 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 1H), 8.02 (m, 2H), 8.15 (d, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, 1H), 8.20 (t, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 1H), 8.28 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 1H), 15.75 (s, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): 55.75 (CH_3), 84.80 (CH), 113.84 (2xCH), 118.20 (CH), 120.42 (C_{quart}), 122.85 (CH), 122.93 (CH), 123.53 (CH), 124.87 (C_{quart}), 125.32 (CH), 128.38 (CH), 129.09 (2xCH), 130.09 (CH), 132.17 (CH), 132.37 (C_{quart}), 133.60 (C_{quart}), 135.28 (C_{quart}), 152.66 (C_{quart}), 162.27 (C_{quart}), 186.31 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3713 (w), 3422 (w), 3069 (w), 1585 (s), 1553 (s), 1504 (m), 1489 (m), 1458 (w), 1435 (m), 1342 (s), 1319 (m), 1300 (m), 1244 (s), 1213 (s), 1167 (s), 1150 (s), 1123 (m), 1094 (w), 1020 (m), 1006 (w), 974 (w), 941 (w), 864 (w), 837 (m), 806 (w), 752 (s), 721 (s), 700 (m), 683 (m), 644 (w), 635 (m), 610 (m).

HRMS-ESI ber. [$C_{22}H_{18}NO_2 + H$] $^+$: 328.1332; gef.: 328.1337.

EA: ber. für $C_{22}H_{17}NO_2$ (327.38): C 80.71, H 5.23, N 4.28; gef.: C 80.41, H 5.16, N 4.16.

(Z)-1-(Furan-2-yl)-2-(phenanthridin-6(5H)-yliden)ethan-1-on (11d)**11d**C₁₉H₁₃NO₂
[287.32]

Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 231 mg (0.804 mmol, 80 %) **11d** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.29.

Smp: 197.5-198.5 °C.

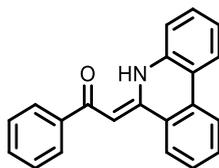
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.57 (dd, ⁴J_{HH} = 3.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H), 6.72 (s, 1H), 7.10 (d, ⁴J_{HH} = 3.4 Hz, 1H), 7.24 - 7.35 (m, 1H), 7.40 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H), 7.45 - 7.54 (m, 1H), 7.54 - 7.68 (m, 2H), 7.70 - 7.82 (m, 1H), 8.22 (t, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H), 8.33 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 15.46 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 84.88 (CH), 112.38 (CH), 112.55 (CH), 118.26 (CH), 120.51 (C_{quart}), 122.93 (CH), 122.97 (CH), 123.85 (CH), 124.60 (C_{quart}), 125.62 (CH), 128.53 (CH), 130.20 (CH), 132.42 (C_{quart}), 132.47 (CH), 135.05 (C_{quart}), 144.48 (CH), 153.19 (C_{quart}), 155.21 (C_{quart}), 176.82 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3134 (w), 3103 (w), 3051 (w), 1898 (w), 1612 (m), 1599 (m), 1572 (s), 1551 (s), 1541 (m), 1510 (m), 1479 (m), 1447 (w), 1429 (w), 1341 (m), 1331 (m), 1317 (m), 1288 (w), 1250 (m), 1206 (m), 1161 (m), 1146 (w), 1121 (w), 1099 (m), 1011 (m), 988 (w), 934 (w), 910 (w), 870 (m), 829 (m), 773 (m), 756 (s), 745 (m), 723 (s), 710 (m), 673 (w), 658 (w), 615 (w).

HRMS-ESI ber. [C₁₉H₁₃NO₂ + H]⁺: 288.1019; gef.: 288.1019.

EA: ber. für C₁₉H₁₃NO₂ (287.32): C 79.43, H 4.56, N 4.88; gef.: C 79.71, H 4.59, N 4.85.

(Z)-2-(Phenanthridin-6(5H)-yliden)-1-phenylethan-1-on (11e)

11e
C₂₁H₁₅NO
[297.36]

Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 267 mg (0.900 mmol, 88 %) **11e** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.42.

Smp: 132-133 °C.

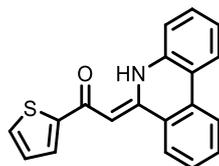
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.77 (s, 1H), 7.28 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 7.35 - 7.63 (m, 6H), 7.72 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 8.05 (dd, ³J_{HH} = 5.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 2H), 8.18 (dd, ³J_{HH} = 12.7 Hz, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 8.29 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H), 15.86 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): 85.38 (CH), 118.40 (CH), 120.60 (C_{quart}), 122.86 (CH), 122.94 (CH), 123.83 (CH), 124.66 (C_{quart}), 125.39 (CH), 127.29 (2xCH), 128.43 (CH), 128.68 (2xCH), 130.13 (CH), 131.00 (CH), 132.32 (CH), 134.42 (C_{quart}), 135.07 (C_{quart}), 141.05 (C_{quart}), 153.09 (C_{quart}), 186.85 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3823 (w), 3804 (w), 3784 (w), 3568 (w), 3055 (w), 1612 (m), 1593 (m), 1551 (m), 1535 (m), 1512 (m), 1485 (w), 1431 (w), 1350 (m), 1321 (m), 1288 (w), 1258 (w), 1248 (w), 1209 (m), 1180 (w), 1152 (w), 1119 (w), 1026 (w), 1001 (w), 972 (w), 934 (w), 924 (w), 881 (w), 864 (w), 845 (w), 797 (w), 772 (m), 727 (s), 712 (m), 683 (m), 648 (w), 615 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₁H₁₅NO + H]⁺: 298.1226; gef.: 298.1231.

EA: ber. für C₂₁H₁₅NO (476.51): C 84.82, H 5.08, N 4.71; gef.: C 84.60, H 5.16, N 4.68.

(Z)-2-(Phenanthridin-6(5H)-yliden)-1-(thiophen-2-yl)ethan-1-on (11f)

11f
C₁₉H₁₃NOS
[303.38]

Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 298 mg (0.982 mmol, 97 %) **11f** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.31.

Smp: 130-131 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.60 (s, 1H), 7.15 (dd, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ⁴J_{HH} = 3.7 Hz, 1H), 7.25 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), 7.33 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H), 7.46 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), 7.48 - 7.60 (m, 2H), 7.65 - 7.79 (m, 2H), 8.13 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 3.8 Hz, 2H), 8.25 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 15.30 (s, 1H).

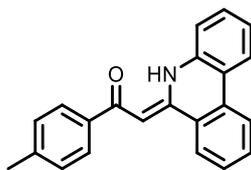
¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 85.01 (CH), 118.13 (CH), 120.38 (C_{quart}), 122.86 (C_{quart}), 122.92 (CH), 123.76 (CH), 124.43 (C_{quart}), 125.36 (CH), 127.56 (CH), 128.25 (CH), 128.42 (CH), 130.15 (CH), 130.19 (CH), 132.37 (2xCH), 134.96 (C_{quart}), 148.06 (C_{quart}), 152.68 (C_{quart}), 180.34 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3086 (w), 3067 (w), 2816 (w), 1614 (m), 1595 (m), 1549 (s), 1514 (m), 1485 (m), 1458 (w), 1433 (m), 1414 (m), 1350 (m), 1331 (m), 1315 (m), 1290 (w), 1260 (m), 1246 (m), 1215 (m), 1173 (w), 1150 (m), 1121 (w), 1092 (w), 1057 (w), 1043 (w), 1013 (w), 982 (w), 945 (w), 922 (w), 855 (m), 827 (m), 754 (m), 741 (s), 718 (s), 702 (m), 692 (m), 669 (m), 645 (w), 615 (w).

HRMS-ESI ber. [C₁₉H₁₃NOS + H]⁺: 304.0791; gef.: 304.0793.

EA: ber. für C₁₉H₁₃NOS (303.38): C 75.22, H 4.32, N 4.62, S 10.57; gef.: C 75.11, H 4.20, N 4.55, S 10.59.

(Z)-2-(Phenanthridin-6(5H)-yliden)-1-(p-tolyl)ethan-1-on (11g)



11g
C₂₂H₁₇NO
[311.38]

Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 310 mg (1.00 mmol, 99 %) **11g** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.37.

Smp: 123-124 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.43 (s, 3H), 6.78 (s, 1H), 7.30 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 3H), 7.42 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H), 7.49 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), 7.58 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), 7.74 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), 7.94 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 8.19 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 8.24 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 8.32 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H), 15.85 (s, 1H).

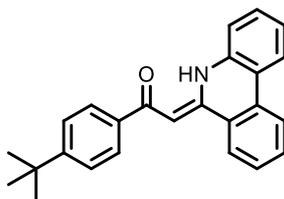
¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 21.59 (CH₃), 85.18 (CH), 118.36 (CH), 120.55 (C_{quart}), 122.90 (CH), 122.99 (CH), 123.72 (CH), 124.83 (C_{quart}), 125.42 (CH), 127.31 (2xCH), 128.45 (CH), 129.37 (2xCH), 130.16 (CH), 132.28 (CH), 132.45 (C_{quart}), 135.26 (C_{quart}), 138.28 (C_{quart}), 141.56 (C_{quart}), 152.95 (C_{quart}), 186.90 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3821 (w), 3329 (w), 3264 (w), 3152 (w), 3061 (w), 1888 (w), 1854 (w), 1811 (w), 1769 (w), 1717 (w), 1697 (w), 1665 (w), 1597 (m), 1555 (m), 1543 (m), 1516 (w), 1504 (w), 1489 (w), 1458 (w), 1437 (w), 1344 (m), 1331 (m), 1319 (m), 1304 (w), 1288 (w), 1261 (w), 1246 (w), 1204 (m), 1179 (m), 1161 (w), 1148 (w), 1121 (w), 1094 (w), 1042 (w), 1018 (w), 1003 (w), 988 (w), 928 (w), 858 (w), 847 (w), 831 (w), 804 (w), 773 (m), 741 (s), 721 (s), 702 (w), 689 (w), 677 (w), 652 (w), 638 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₇NO + H]⁺: 312.1383; gef.: 312.1380.

EA: ber. für C₂₂H₁₇NO (383.35): C 84.86, H 5.50, N 4.50; gef.: C 84.73, H 5.42, N 4.33.

(Z)-1-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-2-(phenanthridin-6(5*H*)-yliden)ethan-1-on (11h)



11h
C₂₅H₂₃NO
[353.47]

Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 8:1) wurden 340 mg (0.962 mmol, 95 %) **11h** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.42.

Smp: 178-179 °C.

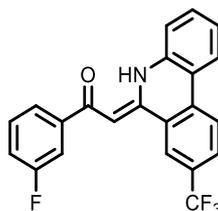
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 1.28 (s, 9H), 6.72 (s, 1H), 7.21 (ddd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H), 7.30 - 7.48 (m, 4H), 7.50 (ddd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 7.67 (ddd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 7.89 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 8.12 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 8.17 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H), 8.25 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H), 15.79 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 31.41 (3xCH₃), 35.19 (C_{quart}), 85.34 (CH), 118.41 (CH), 120.60 (C_{quart}), 122.93 (CH), 123.04 (CH), 123.76 (CH), 124.89 (C_{quart}), 125.47 (CH), 125.68 (2xCH), 127.12 (2xCH), 128.50 (CH), 130.20 (CH), 132.34 (CH), 132.51 (C_{quart}), 135.31 (C_{quart}), 138.26 (C_{quart}), 153.00 (C_{quart}), 154.62 (C_{quart}), 186.97 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3661 (w), 3067 (w), 2968 (m), 2901 (m), 2803 (w), 1591 (s), 1578 (s), 1551 (s), 1530 (m), 1508 (m), 1489 (m), 1460 (m), 1437 (m), 1406 (m), 1381 (w), 1344 (s), 1321 (m), 1306 (m), 1292 (m), 1250 (s), 1200 (m), 1150 (m), 1123 (m), 1111 (s), 1067 (s), 1057 (s), 1042 (s), 1028 (m), 1015 (m), 968 (w), 951 (w), 932 (w), 883 (m), 849 (m), 826 (m), 789 (m), 766 (s), 748 (s), 725 (s), 673 (w), 650 (w), 638 (w), 615 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₅H₂₃NO + H]⁺: 354.1852; gef.: 354.1855.

EA: ber. für C₂₅H₂₃NO (353.47): C 84.95, H 6.56 N 3.76; gef.: C 85.13, H 6.51, N 3.85.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(8-(trifluormethyl)phenanthridin-6(5H)-yliden)ethan-1-on (11i)**11i**

$C_{22}H_{13}F_4NO$
[383.35]

Das Produkt wurde nach AAV3-B hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 291 mg (0.759 mmol, 78 %) **11i** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.38.

Smp: 203-204 °C.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.68 (s, 1H), 7.21 (td, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, $^4J_{HH} = 2.1$ Hz, 1H), 7.33 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H), 7.37 - 7.60 (m, 3H), 7.66 - 7.75 (m, 1H), 7.81 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 1H), 7.93 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 1H), 8.17 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 1H), 8.39 (d, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 2H), 15.79 (s, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 85.73 (CH), 114.16 (d, $^2J_{CF} = 22.6$ Hz, CH), 118.04 (d, $^2J_{CF} = 21.6$ Hz, CH), 118.74 (CH), 119.62 (C_{quart}), 122.75 (d, $^4J_{CF} = 4.4$ Hz, CH), 123.08 (d, $^4J_{CF} = 2.6$ Hz, CH), 123.44 (CH), 124.07 (CH), 124.43 (CH), 124.68 (C_{quart}), 126.09 (C_{quart}), 128.42 (CH), 129.86 (C_{quart}), 130.35 (d, $^3J_{CF} = 8.0$ Hz, CH), 131.54 (CH), 135.36 (C_{quart}), 135.70 (C_{quart}), 142.96 (d, $^3J_{CF} = 6.7$ Hz, C_{quart}), 152.45 (C_{quart}), 161.77 - 165.02 (d, $^1J_{CF} = 245.5$ Hz, C_{quart}), 185.66 (C_{quart}).

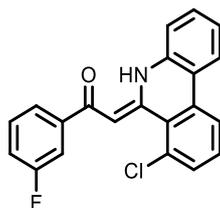
^{19}F -NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ -113.6, -62.8 (3xF).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3071 (w), 2918 (w), 2847 (w), 1630 (w), 1595 (m), 1543 (s), 1524 (m), 1483 (w), 1460 (m), 1433 (w), 1408 (w), 1354 (m), 1315 (s), 1287 (m), 1267 (m), 1250 (m), 1231 (m), 1200 (m), 1175 (m), 1150 (s), 1113 (s), 1096 (m), 1072 (m), 1024 (w), 1003 (w), 972 (w), 941 (w), 907 (m), 897 (m), 864 (w), 839 (m), 808 (s), 785 (w), 756 (s), 741 (m), 727 (w), 694 (m), 683 (m), 667 (m), 652 (w), 635 (w).

HRMS-ESI ber. [$C_{22}H_{13}F_4NO + H$] $^+$: 384.1006; gef.: 384.1007.

EA: ber. für $C_{22}H_{13}F_4NO$ (383.35): C 68.93, H 3.42, N 3.65; gef.: C 68.55, H 3.58, N 3.57.

(Z)-2-(7-Chlorphenanthridin-6(5H)-yliden)-1-(3-fluorphenyl)ethan-1-on (11j)



11j
C₂₁H₁₃ClFNO
[349.79]

Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 288 mg (0.823 mmol, 83 %) **11j** in Form eines orangen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.35.

Smp: 178.5-179.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.22 (m, 2H), 7.34 - 7.54 (m, 3H), 7.55 - 7.71 (m, 3H), 7.77 (m, 2H), 8.11 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 8.25 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H), 16.29 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): 92.44 (CH), 114.13 (d, ²J_{CF} = 23.3 Hz, CH), 117.87 (d, ²J_{CF} = 21.6 Hz, CH), 118.20 (CH), 120.19 (C_{quart}), 122.03 (CH), 122.51 (C_{quart}), 123.03 (d, ⁴J_{CF} = 3.2 Hz, CH), 123.30 (CH), 123.97 (CH), 130.32 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 130.90 (CH), 131.69 (CH), 132.61 (CH), 133.87 (C_{quart}), 135.34 (C_{quart}), 136.13 (C_{quart}), 143.29 (d, ³J_{CF} = 6.2 Hz, C_{quart}), 151.93 (C_{quart}), 161.78 - 165.03 (d, ¹J_{CF} = 246.1 Hz, C_{quart}), 185.08 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, C_{quart}).

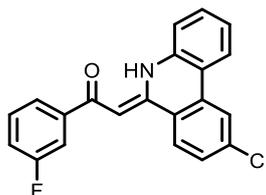
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.6.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3719 (w), 3609 (w), 3225 (w), 3078 (w), 3067 (w), 1973 (w), 1952 (w), 1927 (w), 1856 (w), 1784 (w), 1612 (m), 1582 (s), 1545 (m), 1510 (m), 1456 (m), 1443 (m), 1312 (s), 1298 (m), 1271 (w), 1250 (w), 1223 (m), 1206 (m), 1179 (m), 1152 (m), 1130 (w), 1109 (w), 980 (w), 947 (w), 893 (m), 824 (m), 806 (m), 795 (m), 770 (m), 745 (s), 733 (m), 687 (m), 671 (m), 646 (w), 635 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₁H₁₃ClFNO + H]⁺: 350.0742; gef.: 350.0747.

EA: ber. für C₂₁H₁₃ClFNO (349.79): C 72.11, H 3.75, N 4.00; gef.: C 71.96, H 3.78, N 3.91.

(Z)-2-(9-chlorphenanthridin-6(5H)-yliden)-1-(3-fluorphenyl)ethan-1-on (11k)



11k
C₂₁H₁₃ClFNO
[349.79]

Das Produkt wurde nach AAV3-B hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 323 mg (0.923 mmol, 95 %) **11k** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.44.

Smp: 168.5-169.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.58 (s, 1H), 7.19 (td, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 7.24 - 7.38 (m, 2H), 7.38 - 7.55 (m, 3H), 7.62 - 7.72 (m, 1H), 7.76 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 8.03 (t, ³J_{HH} = 9.1 Hz, 2H), 8.16 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 15.70 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 85.37 (CH), 114.07 (d, ²J_{CF} = 22.4 Hz, CH), 117.79 (d, ²J_{CF} = 21.6 Hz, CH), 118.58 (CH), 119.50 (C_{quart}), 122.77 (CH), 122.92 (2xCH), 124.22 (CH), 127.00 (CH), 128.75 (CH), 130.25 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 130.91 (CH), 133.93 (C_{quart}), 135.25 (C_{quart}), 138.97 (2xC_{quart}), 143.17 (d, ³J_{CF} = 6.4 Hz, C_{quart}), 152.52 (C_{quart}), 161.73 - 164.98 (d, ¹J_{CF} = 245.4 Hz, C_{quart}), 185.08 (C_{quart}).

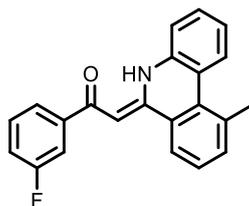
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.7.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3684 (w), 3663 (w), 2988 (m), 2972 (m), 2900 (m), 1618 (m), 1593 (m), 1547 (m), 1510 (w), 1483 (w), 1443 (w), 1433 (w), 1406 (m), 1381 (w), 1346 (m), 1321 (w), 1271 (w), 1258 (w), 1240 (m), 1221 (m), 1184 (w), 1159 (w), 1121 (w), 1103 (m), 1074 (m), 1051 (m), 1020 (w), 941 (w), 893 (w), 866 (m), 849 (w), 824 (w), 804 (m), 775 (w), 746 (s), 673 (w), 637 (w), 613 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₁H₁₃ClFNO + H]⁺: 350.0742; gef.: 350.0747.

EA: ber. für C₂₁H₁₃ClFNO (349.79): C 72.11, H 3.75, N 4.00; gef.: C 72.50, H 3.78, N 3.95.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(10-methylphenanthridin-6(5H)-yliden)ethan-1-on (11I)



11I

C₂₂H₁₆FNO
[329.37]

Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 258 mg (0.783 mmol, 78 %) **11I** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.38.

Smp: 137-138 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.92 (s, 3H), 6.69 (s, 1H), 7.18 (td, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H), 7.29 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), 7.42 - 7.52 (m, 4H), 7.59 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H), 7.71 (d, ³J_{HH} = 9.9 Hz, 1H), 7.80 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), 8.14 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 8.40 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 16.08 (s, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 26.75 (CH₃), 85.35 (CH), 114.02 (d, ²J_{CF} = 22.3 Hz, CH), 117.51 (d, ²J_{CF} = 21.5 Hz, CH), 118.75 (CH), 122.02 (C_{quart}), 122.89 (d, ⁴J_{CF} = 2.6 Hz, CH), 123.33 (CH), 123.75 (CH), 125.96 (d, ⁴J_{CF} = 2.1 Hz, C_{quart}), 127.69 (CH), 127.85 (CH), 129.39 (d, ⁴J_{CF} = 1.4 Hz, CH), 130.19 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 132.18 (d, ⁴J_{CF} = 2.4 Hz C_{quart}), 135.75 (C_{quart}), 136.46 (C_{quart}), 137.06 (CH), 143.63 (d, ³J_{CF} = 6.3 Hz, C_{quart}), 154.06 (d, ⁴J_{CF} = 2.0 Hz, C_{quart}), 162.56 - 164.19 (d, ¹J_{CF} = 245.2 Hz, C_{quart}), 184.58 (C_{quart}).

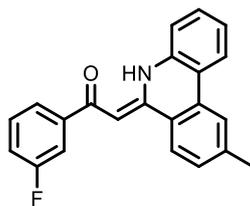
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.8.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3914 (w), 3877 (w), 3829 (w), 3794 (w), 3730 (w), 3584 (w), 3564 (w), 3522 (w), 3362 (w), 3260 (w), 3200 (w), 1884 (w), 1790 (w), 1705 (w), 1609 (m), 1589 (m), 1553 (m), 1537 (m), 1516 (m), 1489 (w), 1479 (w), 1462 (w), 1441 (w), 1356 (m), 1314 (w), 1271 (w), 1244 (w), 1209 (m), 1188 (m), 1153 (w), 972 (w), 951 (w), 926 (w), 901 (w), 872 (w), 847 (w), 824 (w), 800 (w), 770 (w), 748 (s), 723 (m), 702 (w), 679 (m), 664 (w), 652 (w), 635 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₆FNO + H]⁺: 330.1289; gef.: 330.1290.

EA: ber. für C₂₂H₁₆FNO (329.37): C 80.23, H 4.90, N 4.25; gef.: C 80.22, H 4.82, N 4.10.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(9-methylphenanthridin-6(5H)-yliden)ethan-1-on (11m)



11m
C₂₂H₁₆FNO
[329.37]

Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 12:1) wurden 285 mg (0.865 mmol, 89 %) **11m** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.37.

Smp: 193.5-194.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.52 (s, 3H), 6.64 (s, 1H), 7.13 - 7.23 (m, 1H), 7.29 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H), 7.33 - 7.52 (m, 4H), 7.71 (d, ³J_{HH} = 9.8 Hz, 1H), 7.80 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), 8.04 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 8.14 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 15.81 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 22.15 (CH₃), 84.93 (CH), 114.02 (d, ²J_{CF} = 22.2 Hz, CH), 117.50 (d, ²J_{CF} = 21.4 Hz, CH), 118.50 (CH), 120.67 (C_{quart}), 122.06 (C_{quart}), 122.82 (CH), 122.92 (3xCH), 123.98 (CH), 125.33 (CH), 129.98 (d, ⁴J_{CF} = 5.0 Hz, CH), 130.18 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 132.41 (C_{quart}), 134.93 (C_{quart}), 143.40 (C_{quart}), 143.58 (d, ³J_{CF} = 6.6 Hz, C_{quart}), 153.43 (C_{quart}), 161.75 - 164.99 (d, ¹J_{CF} = 245.1 Hz, C_{quart}), 184.61 (C_{quart}).

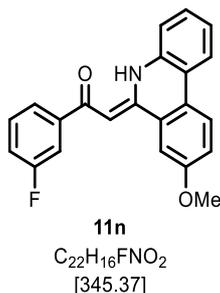
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.8.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3080 (w), 3069 (w), 1827 (w), 1620 (m), 1605 (m), 1553 (m), 1537 (m), 1481 (w), 1445 (m), 1433 (w), 1346 (m), 1325 (m), 1290 (w), 1269 (w), 1240 (w), 1221 (w), 1194 (w), 1179 (w), 1161 (m), 1121 (w), 937 (w), 901 (w), 868 (w), 851 (w), 826 (m), 808 (m), 797 (w), 775 (w), 743 (s), 727 (m), 714 (w), 694 (m), 673 (m), 652 (w), 623 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₆FNO + H]⁺: 330.1289; gef.: 330.1285.

EA: ber. für C₂₂H₁₆FNO (329.37): C 80.23, H 4.90, N 4.25; gef.: C 80.45, H 4.83, N 4.14.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(8-methoxyphenanthridin-6(5H)-yliden)ethan-1-on (11n)



Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 303 mg (0.877 mmol, 90 %) **11n** in Form eines orangen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.38.

Smp: 166-167 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.94 (s, 3H), 6.60 (s, 1H), 7.19 (t, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 1H), 7.24 - 7.54 (m, 6H), 7.72 (d, ³J_{HH} = 10.3 Hz, 1H), 7.81 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 8.10 (m, 1H), 8.23 (m, 1H), 15.94 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): 56.00 (CH₃), 85.12 (CH), 114.07 (d, ²J_{CF} = 22.5 Hz, CH), 117.60 (d, ²J_{CF} = 21.4 Hz, CH), 118.44 (CH), 120.87 (C_{quart}), 121.27 (C_{quart}), 122.30 (CH), 122.98 (CH), 124.16 (CH), 124.67 (2xCH), 125.73 (C_{quart}), 126.14 (C_{quart}), 129.13 (2xCH), 130.21 (d, ³J_{CF} = 8.1 Hz, CH), 133.87 (C_{quart}), 143.56 (d, ³J_{CF} = 6.2 Hz, C_{quart}), 152.99 (C_{quart}), 161.74 - 164.99 (d, ¹J_{CF} = 245.8 Hz, C_{quart}), 184.81 (d, ⁴J_{CF} = 1.1 Hz, C_{quart}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.8.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3325 (w), 3065 (w), 2839 (w), 1587 (m), 1539 (s), 1516 (s), 1481 (m), 1454 (m), 1431 (m), 1414 (w), 1339 (m), 1319 (m), 1267 (s), 1250 (m), 1225 (s), 1196 (m), 1173 (m), 1155 (m), 1121 (m), 1036 (m), 1024 (w), 1001 (w), 939 (m), 914 (w), 891 (m), 878 (m), 856 (m), 824 (m), 810 (s), 791 (w), 777 (m), 752 (s), 725 (m), 677 (m), 665 (m), 638 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₆FNO₂ + H]⁺: 346.1238; gef.: 346.1244.

EA: ber. für C₂₂H₁₆FNO₂ (345.37): C 76.51, H 4.67, N 4.06; gef.: C 76.28, H 4.57, N 3.89.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(9-methoxyphenanthridin-6(5H)-yliden)ethan-1-on (11o)



11o
C₂₂H₁₆FNO₂
[345.37]

Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (*n*-Hexan/Aceton 10:1) wurden 302 mg (0.874 mmol, 89 %) **11o** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.27.

Smp: 203-204 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.98 (s, 3H), 6.62 (s, 1H), 7.14 - 7.21 (m, 2H), 7.32 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 7.41 - 7.48 (m, 2H), 7.52 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 7.67 - 7.73 (m, 2H), 7.80 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H), 8.15 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 15.91 (s, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 56.05 (CH₃), 84.63 (CH), 105.25 (CH), 114.01 (d, ²J_{CF} = 22.3 Hz, CH), 117.20 (CH), 117.45 (d, ²J_{CF} = 21.5 Hz, CH), 118.04 (C_{quart}), 118.70 (CH), 120.57 (C_{quart}), 122.88 (d, ⁴J_{CF} = 2.6 Hz, CH), 123.00 (CH), 123.96 (CH), 127.60 (CH), 130.19 (d, ³J_{CF} = 7.9 Hz, CH), 130.41 (CH), 134.71 (C_{quart}), 135.25 (C_{quart}), 143.74 (d, ³J_{CF} = 6.2 Hz, C_{quart}), 153.46 (C_{quart}), 162.57 - 164.20 (d, ¹J_{CF} = 245.0 Hz, C_{quart}), 163.25 (C_{quart}), 184.42 (C_{quart}).

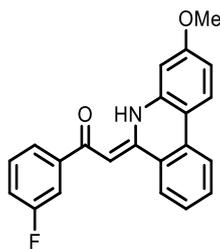
¹⁹F-NMR (565 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.9.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3707 (w), 3563 (w), 3067 (w), 2938 (w), 2841 (w), 1612 (m), 1589 (m), 1555 (m), 1531 (m), 1495 (m), 1483 (m), 1450 (m), 1433 (m), 1416 (w), 1346 (m), 1325 (m), 1244 (m), 1219 (m), 1190 (m), 1177 (m), 1146 (m), 1123 (w), 1096 (w), 1016 (w), 1001 (w), 941 (w), 934 (w), 885 (m), 833 (m), 806 (m), 791 (w), 768 (m), 737 (s), 689 (w), 669 (m), 621 (m).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₆FNO₂ + H]⁺: 346.1238; gef.: 346.1242.

EA: ber. für C₂₂H₁₆FNO₂ (345.37): C 76.51, H 4.67, N 4.06; gef.: C 76.37, H 4.59, N 3.93.

(Z)-1-(3-fluorphenyl)-2-(3-methoxyphenanthridin-6(5H)-yliden)ethan-1-one (11p)



11p
C₂₂H₁₆FNO₂
[345.37]

Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 273 mg (0.790 mmol, 80 %) **11p** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.33.

Smp: 170.5-171.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.88 (s, 3H), 6.68 (s, 1H), 6.84 (d, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 1H), 6.87 (dd, ³J_{HH} = 8.8 Hz, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 1H), 7.18 (td, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H), 7.41 - 7.51 (m, 2H), 7.69 (q, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.80 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H), 8.03 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 1H), 8.15 (dd, ³J_{HH} = 13.7 Hz, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 15.87 (s, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 56.04 (CH₃), 85.22 (CH), 100.73 (CH), 113.44 (CH), 114.03 (d, ²J_{CF} = 22.2 Hz, CH), 114.39 (C_{quart}), 117.57 (d, ²J_{CF} = 21.5 Hz, CH), 122.37 (CH), 122.91 (d, ⁴J_{CF} = 2.5 Hz, CH), 123.25 (C_{quart}), 124.26 (CH), 125.39 (CH), 127.32 (CH), 130.20 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 132.48 (CH), 132.81 (C_{quart}), 136.25 (C_{quart}), 143.52 (d, ³J_{CF} = 6.3 Hz, C_{quart}), 153.75 (C_{quart}), 161.47 (C_{quart}), 162.56 - 164.18 (d, ¹J_{CF} = 245.2 Hz, C_{quart}), 184.63 (C_{quart}).

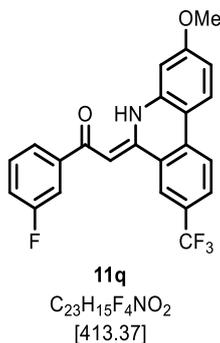
¹⁹F-NMR (565 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.8.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3073 (w), 2972 (w), 2941 (w), 2901 (w), 2845 (w), 1871 (w), 1618 (m), 1605 (m), 1541 (m), 1524 (m), 1489 (w), 1477 (m), 1450 (m), 1443 (w), 1420 (w), 1395 (w), 1354 (m), 1329 (m), 1319 (m), 1271 (m), 1248 (m), 1234 (w), 1194 (m), 1171 (m), 1159 (m), 1150 (m), 1099 (w), 1086 (w), 1049 (m), 1003 (w), 986 (w), 947 (w), 920 (m), 887 (m), 860 (m), 847 (m), 808 (w), 779 (m), 764 (s), 739 (s), 714 (m), 698 (w), 675 (m), 652 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₆FNO₂ + H]⁺: 346.1238; gef.: 346.1239.

EA: ber. für C₂₂H₁₆FNO₂ (345.37): C 76.51, H 4.67, N 4.06; gef.: C 76.34, H 4.55, N 3.94.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(3-methoxy-8-(trifluoromethyl)phenanthridin-6(5H)-yliden)ethan-1-on (11q)



Das Produkt wurde nach AAV3-B hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 15:1) wurden 305 mg (0.738 mmol, 72 %) **11q** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.35.

Smp: 207.5-208.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.88 (s, 3H), 6.63 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.88 (dd, ³J_{HH} = 8.9 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H), 7.21 (td, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H), 7.47 (td, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 1H), 7.70 (d, ³J_{HH} = 9.5 Hz, 1H), 7.82 (dd, ³J_{HH} = 13.1 Hz, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 8.01 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 1H), 8.22 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1H), 8.31 (s, 1H), 15.81 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 56.13 (CH₃), 85.67 (CH), 100.79 (CH), 113.25 (C_{quart}), 113.88 (CH), 114.12 (d, ²J_{CF} = 22.5 Hz, CH), 117.99 (d, ²J_{CF} = 21.5 Hz, CH), 122.72 (m, CH), 123.04 (d, ⁴J_{CF} = 2.6 Hz, CH), 123.19 (C_{quart}), 123.32 (CH), 124.83 (2xCH), 128.36 (m, CH), 128.78 (d, ²J_{CF} = 32.9 Hz, C_{quart}), 130.32 (d, ³J_{CF} = 7.7 Hz, CH), 135.55 (C_{quart}), 137.21 (C_{quart}), 142.92 (C_{quart}), 152.79 (C_{quart}), 161.76 - 165.02 (d, ¹J_{CF} = 245.8 Hz, C_{quart}), 162.45 (C_{quart}), 185.37 (C_{quart}).

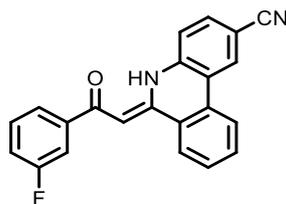
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.6, -62.6 (3xF).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3069 (w), 3046 (w), 3013 (w), 2843 (w), 1597 (m), 1549 (m), 1531 (m), 1491 (w), 1454 (m), 1439 (w), 1412 (w), 1362 (m), 1325 (m), 1312 (m), 1248 (m), 1229 (w), 1194 (w), 1177 (s), 1150 (s), 1132 (m), 1111 (s), 1094 (s), 1040 (m), 966 (w), 947 (w), 926 (w), 901 (m), 887 (m), 841 (m), 829 (m), 816 (s), 775 (s), 746 (m), 737 (w), 718 (w), 700 (w), 687 (m), 669 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₃H₁₅F₄NO₂ + H]⁺: 414.1112; gef.: 414.1112.

EA: ber. für C₂₃H₁₅F₄NO₂ (413.37): C 66.83, H 3.66, N 3.39; gef.: C 66.76, H 3.73, N 3.31.

(Z)-6-(2-(3-Fluorphenyl)-2-oxoethyliden)-5,6-dihydrophenanthridine-2-carbonitril (11r)



11r
 $C_{22}H_{13}FN_2O$
 [340.36]

Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt, allerdings wurde anstatt einer säulenchromatographischen Reinigung das Rohprodukt jeweils zweimal mit 20 mL n-Hexan, DCM, Methanol und Aceton und dest. Wasser gewaschen. Es wurden 226 mg (0.664 mmol, 67 %) **11r** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.29.

Smp: 268-269 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO): δ 7.22 (s, 1H), 7.36 - 7.47 (m, 1H), 7.52 - 7.65 (m, 1H), 7.77 (d, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 2H), 7.88 - 8.10 (m, 4H), 8.68 - 8.83 (m, 2H), 9.03 (s, 1H), 15.62 (s, 1H).

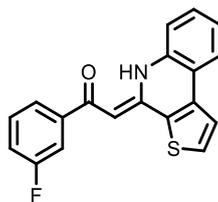
¹³C-NMR (151 MHz, DMSO): δ 86.82 (CH), 105.82 (C_{quart}), 113.85 (d, $^2J_{CF} = 22.3$ Hz, CH), 118.23 (d, $^2J_{CF} = 22.2$ Hz, CH), 119.03 (C_{quart}), 119.13 (CH), 120.38 (C_{quart}), 123.38 (CH), 123.68 (CH), 124.14 (C_{quart}), 126.29 (CH), 128.44 (CH), 129.64 (CH), 130.27 (C_{quart}), 130.53 (d, $^3J_{CF} = 8.0$ Hz, CH), 132.82 (CH), 133.11 (CH), 137.21 (C_{quart}), 141.75 (d, $^3J_{CF} = 7.5$ Hz, C_{quart}), 152.47 (C_{quart}), 161.60 - 163.22 (d, $^1J_{CF} = 243.9$ Hz, C_{quart}), 185.25 (C_{quart}).

¹⁹F-NMR (565 MHz, DMSO): δ -112.8.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3773 (w), 3728 (w), 3343 (w), 3183 (w), 3154 (w), 3123 (w), 3078 (w), 3063 (w), 1620 (m), 1601 (m), 1585 (m), 1545 (m), 1501 (w), 1479 (w), 1445 (w), 1433 (w), 1414 (w), 1389 (w), 1346 (m), 1335 (m), 1310 (w), 1240 (w), 1219 (m), 1186 (m), 1155 (w), 1134 (w), 976 (w), 943 (w), 895 (m), 866 (m), 804 (m), 783 (w), 762 (m), 743 (s), 721 (m), 698 (w), 671 (m), 646 (w), 621 (w), 606 (m).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₃FN₂O + H]⁺: 341.1085; gef.: 341.1073.

HPLC-MS: *t_R* = 6.4 min, >99.9 %.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(thieno[2,3-c]quinolin-4(5H)-yliden)ethan-1-on (11s)

11s
 $C_{19}H_{12}FNOS$
 [321.37]

Das Produkt wurde nach AAV3-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (*n*-Hexan/Aceton 10:1) wurden 193 mg (0.601 mmol, 60 %) **11s** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.33.

Smp: 163.5-164.5 °C.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.22 (s, 1H), 7.17 (td, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, $^4J_{HH} = 2.2$ Hz, 1H), 7.33 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 1H), 7.39 - 7.58 (m, 3H), 7.69 (d, $^3J_{HH} = 9.5$ Hz, 1H), 7.79 (q, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, 3H), 7.95 (d, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 1H), 15.61 (s, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 86.23 (CH), 113.93 (d, $^2J_{CF} = 21.9$ Hz, CH), 117.58 (d, $^2J_{CF} = 21.5$ Hz, CH), 118.75 (CH), 120.27 (C_{quart}), 122.84 (CH), 123.09 (CH), 123.92 (CH), 124.20 (CH), 129.81 (2xCH), 130.19 (d, $^3J_{CF} = 7.8$ Hz, CH), 132.30 (CH), 135.57 (C_{quart}), 141.23 (C_{quart}), 142.79 (d, $^3J_{CF} = 6.1$ Hz, C_{quart}), 149.97 (C_{quart}), 161.61 - 165.09 (d, $^1J_{CF} = 245.4$ Hz, C_{quart}), 183.73 (C_{quart}).

^{19}F -NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ -113.8.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3111 (w), 3067 (w), 3028 (w), 2988 (w), 2967 (w), 2959 (w), 2887 (w), 2886 (w), 2845 (w), 1780 (w), 1618 (m), 1584 (s), 1537 (s), 1530 (s), 1504 (m), 1483 (w), 1462 (m), 1447 (m), 1420 (m), 1393 (s), 1346 (s), 1310 (s), 1267 (m), 1240 (m), 1211 (m), 1173 (m), 1150 (m), 1105 (m), 1090 (m), 1067 (m), 1047 (w), 1032 (w), 986 (w), 972 (w), 939 (w), 889 (m), 866 (w), 847 (m), 824 (m), 808 (m), 794 (m), 777 (m), 731 (s), 679 (m), 656 (w).

HRMS-ESI ber. [$C_{19}H_{12}FNOS + H$] $^+$: 322.0696; gef.: 322.0694.

EA: ber. für $C_{19}H_{12}FNOS$ (321.37): C 71.01, H 3.76, N 4.36, S 9.98; gef.: C 70.82, H 3.81, N 4.23, S 10.12.

6.6 Synthese und analytische Daten der umgelagerten Phenanthridine 13

6.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV4

In einem sekurierten und ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 7.00 mg (0.0100 mmol, 1.00 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid und 4.00 mg (0.0200 mmol, 2.00 mol%) Kupfer(I)iodid in 4.00 mL 1,4-Dioxan vorgelegt. Anschließend wurden 1.00 mmol Säurechlorid **1**, 1.00 mmol Alkin **2** und 101 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) Triethylamin zugegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur (AAV4-A) oder bei 80 °C (AAV4-B) für 2 h gerührt. Anschließend wurden 1.00 mL dest. Wasser, 977 mg (3.00 mmol, 3.00 Äq.) Cs₂CO₃, 23.0 mg (0.0250 mmol, 2.50 mol%) Pd₂dba₃, 29.0 mg (0.100 mmol, 10.0 mol%) *Fu*-Salz und 1.00 mmol des Boronsäureesters **12** hinzugefügt und die Reaktionslösung auf 60 (AAV4-A1/B1) oder 80 °C (AAV4-A2/B2) für 1.5 h erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20.0 mL DCM verdünnt, in einen Scheidetrichter überführt und mit 30.0 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 20.0 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach der Filtration des Trockenmittels wurde das Produkt an Celite® adsorbiert und mit einer n-Hexan/Aceton-Mischung säulenchromatographisch getrennt.

Tabelle 21: Experimentelle Details zur Darstellung von umgelagerten Phenanthridinen **13**

Eintrag	Säurechlorid	Alkin	Boronsäureester	Produkt
1	1b 155 mg 0.978 mmol	2l 178 mg 0.983 mmol	12a 263 mg 1.01 mmol	13a 303 mg 87 %
2	1b 167 mg 1.05 mmol	2l 183 mg 1.01 mmol	12b 324 mg 1.00 mmol	13b 375 mg 88 %
3	1c 166 mg 1.00 mmol	2l 178 mg 0.983 mmol	12b 324 mg 1.00 mmol	13c 167 mg 40 %
4	1d 173 mg 1.01 mmol	2l 179 mg 0.989 mmol	12b 323 mg 1.00 mmol	13d 336 mg 79 %

Experimenteller Teil

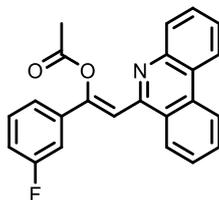
5	1f 141 mg 1.00 mmol	2l 186 mg 1.03 mmol	12b 330 mg 1.02 mmol	13e 341 mg 86 %
6	1h 157 mg 1.02 mmol	2l 184 mg 1.02 mmol	12b 323 mg 1.00 mmol	13f 347 mg 86 %
7	1i 194 mg 0.986 mmol	2l 186 mg 1.03 mmol	12b 323 mg 1.00 mmol	13g 390 mg 86 %
8	1b 162 mg 1.02 mmol	2o 214 mg 0.993 mmol	12b 328 mg 1.01 mmol	13h 396 mg 89 %
9	1b 162 mg 1.02 mmol	2p 193 mg 0.989 mmol	12b 320 mg 0.990 mmol	13i 315 mg 73 %
10	1b 162 mg 1.02 mmol	2s 217 mg 1.03 mmol	12b 327 mg 1.01 mmol	13j 415 mg 90 %
11	1b 162 mg 1.02 mmol	2u 228 mg 1.01 mmol	12b 325 mg 1.01 mmol	13k 463 mg 99 %
12	1b 154 mg 0.971 mmol	2l 185 mg 1.04 mmol	12c 357 mg 1.01 mmol	13l 433 mg 99 %
13	1b 162 mg 1.02 mmol	2l 180 mg 0.989 mmol	12d 348 mg 1.00 mmol	13m 368 mg 85 %
14	1b 162 mg 1.02 mmol	2l 179 mg 0.99 mmol	12e 320 mg 1.00 mmol	13n 297 mg 72 %
15	1f 143 mg 1.02 mmol	2l 184 mg 1.02 mmol	12e 321 mg 1.01 mmol	13o 385 mg 97 %
16	1b 163 mg 1.03 mmol	2l 178 mg 0.983 mmol	12f 276 mg 1.00 mmol	13p 288 mg 77 %

Experimenteller Teil

17	1b 162 mg 1.02 mmol	2l 180 mg 0.994 mmol	12g 372 mg 1.00 mmol	13q 302 mg 65 %
----	----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------

6.6.2 Spektroskopische Daten

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(phenanthridin-6-yl)vinylacetat (**13a**)



13a
C₂₃H₁₆FNO₂
[357.38]

Das Produkt wurde nach AAV4-A1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 303 mg (0.848 mmol, 87 %) **13a** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.28.

Smp: 153-154 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 2.30 (s, 3H), 7.12 (tdd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, 1H), 7.42 (ddt, ³J_{HH} = 9.3 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 3.8 Hz, 2H), 7.53 - 7.59 (m, 2H), 7.60 - 7.78 (m, 3H), 7.83 (ddd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 8.14 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 8.30 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 8.55 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H), 8.63 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 21.19 (CH₃), 112.61 (d, Hz, ²J_{CF} = 23.4 Hz, CH), 112.89 (CH), 116.51 (d, ²J_{CF} = 21.3 Hz, CH), 121.29 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, CH), 122.12 (CH), 122.48 (CH), 123.77 (C_{quart}), 125.56 (C_{quart}), 125.92 (CH), 127.23 (CH), 127.50 (CH), 128.87 (CH), 130.07 (CH), 130.44 (d, ³J_{CF} = 8.1 Hz, CH), 130.67 (CH), 132.96 (C_{quart}), 137.76 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, C_{quart}), 143.82 (C_{quart}), 149.81 (d, ⁴J_{CF} = 2.9 Hz, C_{quart}), 153.25 (C_{quart}), 161.49 - 164.75 (d, ¹J_{CF} = 246.1 Hz, C_{quart}), 168.74 (C_{quart}).

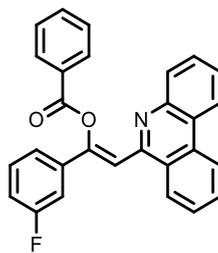
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -112.3.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3065 (w), 3026 (w), 2903 (w), 2857 (w), 1757 (m), 1713 (w), 1638 (w), 1609 (w), 1584 (w), 1558 (w), 1522 (w), 1485 (w), 1458 (w), 1439 (w), 1408 (w), 1362 (w), 1342 (w), 1308 (w), 1261 (w), 1200 (s), 1173 (m), 1159 (m), 1136 (w), 1113 (w), 1084 (w), 1061 (w), 1028 (m), 1007 (w), 937 (w), 910 (w), 874 (w), 864 (w), 847 (w), 818 (w), 793 (w), 773 (m), 758 (s), 719 (s), 704 (w), 683 (w), 648 (w), 640 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₃H₁₆FNO₂ + H]⁺: 358.1238; gef.: 358.1241.

EA: ber. für C₂₃H₁₆FNO₂ (357.38): C 77.30, H 4.51, N 3.92; gef.: C 77.16, H 4.44, N 3.85.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(phenanthridin-6-yl)vinylbenzoat (13b)



13b
 $C_{28}H_{18}FNO_2$
 [419.46]

Das Produkt wurde nach AAV4-A1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 375 mg (0.894 mmol, 88 %) **13b** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.30.

Smp: 179-180 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.18 (td, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 7.30 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H), 7.43 - 7.52 (m, 4H), 7.53 - 7.58 (m, 2H), 7.63 - 7.70 (m, 2H), 7.73 - 7.79 (m, 2H), 7.84 - 7.90 (m, 1H), 8.14 - 8.19 (m, 2H), 8.42 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 8.51 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H), 8.65 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H).

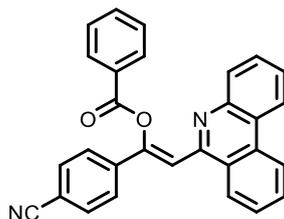
¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 112.64 (CH), 112.85 (d, ²J_{CF} = 23.6 Hz, CH), 116.79 (d, ²J_{CF} = 21.4 Hz, CH), 121.68 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, CH), 122.24 (CH), 122.85 (CH), 123.87 (C_{quart}), 125.88 (C_{quart}), 126.00 (CH), 127.36 (CH), 127.88 (CH), 128.89 (CH), 128.96 (2xCH), 130.11 (CH), 130.30 (C_{quart}), 130.71 (2xCH), 130.87 (CH), 130.92 (d, ⁴J_{CF} = 3.3 Hz, CH), 133.23 (C_{quart}), 133.84 (CH), 138.37 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, C_{quart}), 143.95 (C_{quart}), 150.41 (d, ⁴J_{CF} = 2.9 Hz, C_{quart}), 152.88 (C_{quart}), 162.72 - 164.34 (d, ¹J_{CF} = 245.4 Hz, C_{quart}), 164.93 (C_{quart}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.1.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3130 (w), 3103 (w), 3065 (w), 3028 (w), 2986 (w), 2972 (w), 2901 (w), 2812 (w), 1823 (w), 1732 (m), 1697 (w), 1638 (w), 1601 (w), 1578 (m), 1558 (w), 1537 (w), 1520 (w), 1483 (w), 1454 (w), 1439 (w), 1408 (w), 1393 (w), 1366 (w), 1317 (w), 1287 (w), 1248 (s), 1215 (m), 1169 (w), 1157 (m), 1140 (w), 1113 (w), 1086 (m), 1069 (s), 1051 (m), 1024 (m), 999 (w), 980 (w), 945 (w), 906 (w), 874 (w), 854 (w), 839 (m), 822 (w), 768 (m), 754 (s), 718 (m), 694 (s), 677 (m), 652 (m), 637 (w), 613 (m).

HRMS-ESI ber. [C₂₈H₁₈FNO₂ + H]⁺: 420.1394; gef.: 420.1401.

EA: ber. für C₂₈H₁₈FNO₂ (419.46): C 80.18, H 4.33, N 3.34; gef.: C 80.00, H 4.20, N 3.24.

(Z)-1-(4-Cyanophenyl)-2-(phenanthridin-6-yl)vinylbenzoat (13c)

13c
 $C_{29}H_{18}N_2O_2$
 [426.48]

Das Produkt wurde nach AAV4-B1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 12:1) wurden 167 mg (0.392 mmol, 40 %) **13c** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.35.

Smp: 202.5-203.5 °C.

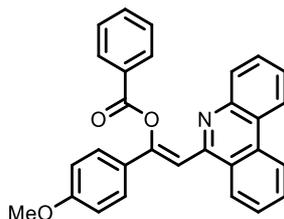
¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.30 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H), 7.43 - 7.49 (m, 1H), 7.51 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.54 - 7.60 (m, 1H), 7.63 - 7.70 (m, 1H), 7.72 - 7.79 (m, 3H), 7.82 (s, 1H), 7.84 - 7.90 (m, 1H), 7.94 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 8.16 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 2H), 8.40 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 8.52 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 8.65 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 113.24 (C_{quart}), 114.47 (CH), 118.86 (C_{quart}), 122.28 (CH), 122.89 (CH), 123.94 (C_{quart}), 125.83 (C_{quart}), 125.88 (CH), 126.38 (2xCH), 127.57 (CH), 127.93 (CH), 128.96 (CH), 129.00 (2xCH), 130.05 (C_{quart}), 130.15 (CH), 130.73 (2xCH), 130.99 (CH), 133.01 (2xCH), 133.24 (C_{quart}), 133.99 (CH), 140.20 (C_{quart}), 143.89 (C_{quart}), 149.85 (C_{quart}), 152.57 (C_{quart}), 164.91 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3393 (w), 3105 (w), 3061 (w), 3028 (w), 2222 (w), 1894 (w), 1734 (s), 1695 (w), 1634 (m), 1601 (w), 1578 (w), 1557 (w), 1522 (w), 1501 (w), 1489 (w), 1450 (w), 1406 (w), 1368 (w), 1354 (w), 1315 (w), 1288 (w), 1261 (m), 1234 (m), 1217 (m), 1173 (w), 1115 (w), 1084 (m), 1067 (m), 1055 (w), 1022 (m), 997 (w), 976 (w), 934 (w), 914 (w), 878 (w), 862 (w), 839 (m), 824 (m), 787 (w), 766 (m), 754 (s), 719 (m), 692 (s), 679 (m), 656 (w), 613 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₁₈N₂O₂ + H]⁺: 427.1441; gef.: 427.1438.

EA: ber. für C₂₉H₁₈N₂O₂ (426.48): C 81.67, H 4.25, N 6.57; gef.: C 81.43, H 4.31, N 6.36.

(Z)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(phenanthridin-6-yl)vinylbenzoat (13d)

13d
C₂₉H₂₁NO₃
[431.49]

Das Produkt wurde nach AAV4-A1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 12:1) wurden 336 mg (0.779 mmol, 79 %) **13d** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.21.

Smp: 143.5-144.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.87 (s, 3H), 6.97 - 7.07 (m, 2H), 7.28 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H), 7.39 - 7.59 (m, 4H), 7.61 - 7.79 (m, 3H), 7.76 - 7.90 (m, 3H), 8.16 - 8.25 (m, 2H), 8.47 (dd, ³J_{HH} = 12.9, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 8.63 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H).

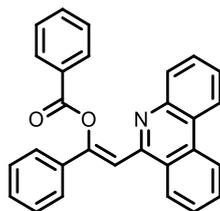
¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 55.80 (CH₃), 109.43 (CH), 114.59 (CH), 122.18 (CH), 122.75 (CH), 123.68 (C_{quart}), 125.93 (2xC_{quart}), 126.05 (CH), 126.98 (CH), 127.40 (CH), 127.73 (CH), 128.28 (C_{quart}), 128.76 (CH), 128.90 (CH), 129.97 (CH), 130.67 (CH), 133.18 (C_{quart}), 133.65 (CH), 144.05 (C_{quart}), 151.64 (C_{quart}), 153.37 (C_{quart}), 161.38 (C_{quart}), 165.03 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3362 (w), 3061 (w), 3003 (w), 2961 (w), 2920 (w), 2849 (w), 2839 (w), 1734 (m), 1647 (w), 1605 (m), 1578 (w), 1560 (w), 1510 (m), 1483 (w), 1441 (w), 1412 (w), 1364 (w), 1290 (w), 1242 (s), 1211 (m), 1169 (m), 1138 (w), 1113 (m), 1088 (s), 1067 (m), 1057 (m), 1024 (s), 995 (w), 941 (w), 905 (w), 893 (w), 876 (w), 827 (m), 808 (w), 797 (w), 748 (m), 719 (s), 702 (s), 691 (s), 640 (w), 606 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₂₁NO₃ + H]⁺: 432.1594; gef.: 432.1597.

EA: ber. für C₂₉H₂₁NO₃ (431.49): C 80.72, H 4.91, N 3.25; gef.: C 80.54, H 4.73, N 3.16.

(Z)-2-(Phenanthridin-6-yl)-1-phenylvinylbenzoat (13e)



13e
 $C_{28}H_{19}NO_2$
 [401.47]

Das Produkt wurde nach AAV4-A1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 341 mg (0.849 mmol, 86 %) **13e** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.28.

Smp: 167.5-168.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.34 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1H), 7.44 - 7.53 (m, 6H), 7.55 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H), 7.65 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H), 7.72 - 7.78 (m, 2H), 7.87 (s, 3H), 8.18 (s, 2H), 8.45 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 8.51 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 8.64 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H).

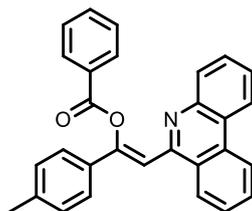
¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 111.59 (CH), 122.22 (CH), 122.80 (CH), 123.81 (2xC_{quart}), 125.90 (2xCH), 126.13 (CH), 127.20 (CH), 127.82 (CH), 128.85 (CH), 128.91 (2xCH), 129.22 (2xCH), 130.06 (2xCH), 130.51 (C_{quart}), 130.67 (2xCH), 130.84 (CH), 133.22 (C_{quart}), 133.71 (CH), 135.90 (C_{quart}), 144.00 (C_{quart}), 151.73 (C_{quart}), 153.26 (C_{quart}), 165.01 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3071 (w), 3046 (w), 1736 (m), 1641 (w), 1599 (w), 1580 (w), 1562 (w), 1524 (w), 1489 (w), 1445 (w), 1360 (w), 1315 (w), 1242 (s), 1211 (w), 1177 (w), 1159 (w), 1138 (w), 1090 (m), 1069 (m), 1055 (w), 1043 (w), 1024 (w), 999 (w), 989 (w), 953 (w), 907 (w), 872 (w), 853 (w), 831 (w), 797 (w), 758 (s), 723 (m), 692 (s), 650 (w), 637 (w), 613 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₈H₁₉NO₂ + H]⁺: 402.1489; gef.: 402.1490.

EA: ber. für C₂₈H₁₉NO₂ (401.47): C 83.77, H 4.77, N 3.49; gef.: C 83.42, H 4.60, N 3.42.

(Z)-2-(Phenanthridin-6-yl)-1-(p-tolyl)vinylbenzoat (13f)



13f
 $C_{29}H_{21}NO_2$
 [415.49]

Das Produkt wurde nach AAV4-A1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 8:1) wurden 347 mg (0.835 mmol, 86 %) **13f** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.28.

Smp: 160.5-161.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.44 (s, 3H), 7.31 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 3H), 7.40 - 7.60 (m, 4H), 7.61 - 7.81 (m, 5H), 7.83 - 7.92 (m, 1H), 8.13 - 8.28 (m, 2H), 8.45 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H), 8.51 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 8.64 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H).

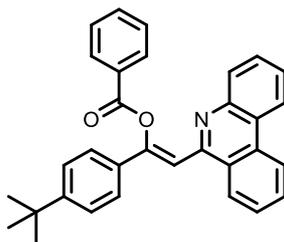
¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 21.51 (CH₃), 110.59 (CH), 122.21 (CH), 122.78 (CH), 123.76 (C_{quart}), 125.80 (2xCH), 126.13 (CH), 127.09 (CH), 127.78 (CH), 128.80 (CH), 128.90 (2xCH), 129.92 (2xCH), 130.05 (CH), 130.60 (C_{quart}), 130.66 (2xCH), 130.77 (CH), 133.03 (C_{quart}), 133.20 (C_{quart}), 133.66 (CH), 140.51 (2xC_{quart}), 144.05 (C_{quart}), 151.86 (C_{quart}), 153.36 (C_{quart}), 165.02 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3159 (w), 3059 (w), 3026 (w), 3001 (w), 2967 (w), 2911 (w), 2884 (w), 2849 (w), 2824 (w), 1994 (w), 1956 (w), 1927 (w), 1900 (w), 1821 (w), 1786 (w), 1730 (m), 1690 (w), 1636 (m), 1605 (w), 1576 (w), 1558 (w), 1522 (w), 1510 (w), 1485 (w), 1450 (w), 1408 (w), 1362 (w), 1348 (w), 1314 (w), 1302 (w), 1260 (m), 1242 (s), 1209 (w), 1188 (w), 1171 (m), 1126 (w), 1111 (w), 1086 (m), 1066 (m), 1055 (w), 1047 (w), 1026 (m), 999 (w), 978 (w), 949 (w), 935 (w), 910 (w), 856 (w), 839 (w), 827 (w), 812 (m), 791 (w), 758 (s), 723 (s), 700 (s), 677 (m), 656 (w), 638 (w), 613 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₂₁NO₂ + H]⁺: 416.1645; gef.: 416.1645.

EA: ber. für C₂₉H₂₁NO₂ (415.49): C 83.83, H 5.09, N 3.37; gef.: C 84.23, H 4.94, N 3.30.

(Z)-1-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-2-(phenanthridin-6-yl)vinylbenzoat (13g)



13g
 $C_{32}H_{27}NO_2$
 [457.57]

Das Produkt wurde nach AAV4-A1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 390 mg (0.852 mmol, 86 %) **13g** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.33.

Smp: 143-144 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 1.40 (s, 9H), 7.32 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H), 7.46 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 7.51 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 7.54 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 3H), 7.65 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.75 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H), 7.80 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.86 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H), 8.18 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H), 8.44 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H), 8.51 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 8.64 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H).

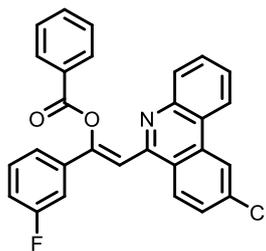
¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 31.36 (3xCH₃), 35.13 (C_{quart}), 110.82 (CH), 122.21 (CH), 122.79 (CH), 123.77 (C_{quart}), 125.63 (2xCH), 125.98 (C_{quart}), 126.13 (CH), 126.24 (2xCH), 127.11 (CH), 127.78 (CH), 128.81 (CH), 128.90 (2xCH), 130.07 (CH), 130.60 (C_{quart}), 130.67 (2xCH), 130.77 (CH), 133.01 (C_{quart}), 133.20 (C_{quart}), 133.66 (CH), 144.06 (C_{quart}), 151.84 (C_{quart}), 153.36 (C_{quart}), 153.58 (C_{quart}), 165.08 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3688 (w), 3661 (w), 3649 (w), 3061 (w), 2968 (m), 2930 (w), 2903 (w), 2808 (w), 1823 (w), 1784 (w), 1734 (m), 1695 (w), 1634 (m), 1601 (w), 1578 (w), 1557 (w), 1512 (w), 1485 (w), 1476 (w), 1450 (w), 1406 (w), 1395 (w), 1366 (w), 1315 (w), 1258 (s), 1242 (s), 1215 (m), 1204 (m), 1175 (w), 1113 (m), 1086 (s), 1067 (s), 1057 (s), 1024 (m), 1001 (w), 959 (w), 935 (w), 899 (w), 878 (w), 826 (m), 791 (w), 760 (s), 739 (m), 723 (m), 696 (s), 660 (w), 615 (w).

HRMS-ESI ber. [C₃₂H₂₇NO₂ + H]⁺: 458.2115; gef.: 458.2122.

EA: ber. für C₃₂H₂₇NO₂ (457.57): C 84.00, H 5.95, N 3.06; gef.: C 83.62, H 5.81, N 2.89.

(Z)-2-(9-Chlorphenanthridin-6-yl)-1-(3-fluorphenyl)vinylbenzoat (13h)



13h
 $C_{28}H_{17}ClFNO_2$
 [453.90]

Das Produkt wurde nach AAV4-B1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 396 mg (0.872 mmol, 89 %) **13h** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.30.

Smp: 185-186 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.17 (td, ³J_{HH} = 8.3, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 7.27 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 7.41 - 7.60 (m, 6H), 7.61 - 7.73 (m, 4H), 8.11 - 8.21 (m, 2H), 8.36 (dd, ³J_{HH} = 15.4, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H), 8.56 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 112.21 (CH), 112.87 (d, J = 23.6 Hz, CH), 116.92 (d, J = 21.4 Hz, CH), 121.69 (CH), 122.26 (CH), 122.50 (CH), 122.78 (C_{quart}), 127.63 (CH), 128.31 (CH), 128.99 (3xCH), 129.56 (2xC_{quart}), 130.15 (CH), 130.20 (C_{quart}), 130.71 (2xCH), 130.86 (CH), 130.97 (CH), 133.91 (CH), 134.55 (C_{quart}), 137.22 (C_{quart}), 144.30 (C_{quart}), 150.70 (C_{quart}), 152.42 (C_{quart}), 161.88 - 165.13 (d, J = 245.2 Hz, C_{quart}), 164.86 (C_{quart}).

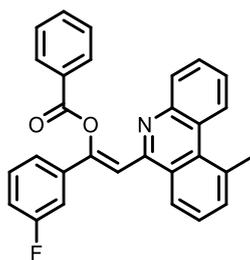
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.0.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3919 (w), 3667 (w), 3645 (w), 3541 (w), 3105 (w), 3073 (w), 2988 (w), 2970 (w), 2901 (w), 2886 (w), 1888 (w), 1728 (s), 1632 (w), 1601 (m), 1584 (w), 1574 (w), 1553 (w), 1508 (w), 1487 (m), 1447 (w), 1412 (w), 1369 (w), 1342 (w), 1315 (w), 1306 (w), 1252 (s), 1240 (m), 1211 (w), 1175 (m), 1161 (m), 1150 (w), 1115 (w), 1092 (s), 1067 (m), 1053 (m), 1016 (m), 1001 (w), 966 (w), 945 (w), 901 (w), 887 (w), 868 (w), 843 (m), 816 (m), 781 (m), 754 (s), 725 (w), 691 (s), 681 (s), 650 (w), 610 (m).

HRMS-ESI ber. [C₂₈H₁₇ClFNO₂ + H]⁺: 454.1005; gef.: 454.1010.

EA: ber. für C₂₈H₁₇ClFNO₂ (453.90): C 74.09, H 3.78, N 3.09; gef.: C 73.90, H 3.72, N 2.99.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(10-methylphenanthridin-6-yl)vinylbenzoat (13i)



13i

$C_{29}H_{20}FNO_2$
[433.48]

Das Produkt wurde nach AAV4-A1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (*n*-Hexan/Aceton 10:1) wurden 315 mg (0.727 mmol, 73 %) **13i** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.30.

Smp: 144-145 °C.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 2.15 (s, 3H), 7.15 (dt, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.4$ Hz, 1H), 7.21 - 7.40 (m, 7H), 7.42 - 7.51 (m, 5H), 7.54 - 7.63 (m, 2H), 7.78 (dd, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^5J_{HH} = 0.9$ Hz, 1H), 8.60 (d, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 1H).

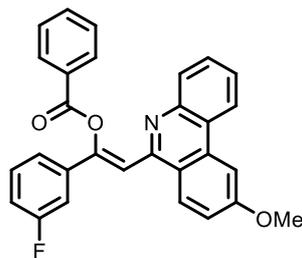
^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 20.24 (CH₃), 89.83 (CH), 91.75 (C_{quart}), 115.23 (d, $^2J_{CF} = 22.6$ Hz, CH), 121.06 (C_{quart}), 121.32 (d, $^2J_{CF} = 21.8$ Hz, CH), 121.73 (CH), 125.05 (CH), 126.27 (d, $^4J_{CF} = 2.9$ Hz, CH), 127.00 (CH), 129.15 (2xCH), 129.36 (CH), 129.73 (CH), 130.03 (C_{quart}), 130.35 (CH), 130.72 (CH), 130.82 (CH), 132.18 (CH), 133.11 (CH), 134.00 (CH), 135.13 (C_{quart}), 136.17 (C_{quart}), 138.95 (C_{quart}), 139.04 (C_{quart}), 141.16 (C_{quart}), 161.38 - 164.66 (d, $^1J_{CF} = 247.7$ Hz, C_{quart}), 165.20 (C_{quart}), 176.49 (d, $^4J_{CF} = 2.9$ Hz, C_{quart}).

^{19}F -NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ -112.3.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3374 (w), 3254 (w), 3067 (w), 1820 (w), 1670 (m), 1638 (s), 1607 (w), 1580 (m), 1518 (s), 1474 (m), 1462 (m), 1443 (s), 1425 (m), 1300 (s), 1269 (m), 1250 (s), 1234 (m), 1219 (w), 1179 (m), 1163 (m), 1150 (w), 1121 (w), 1099 (w), 1005 (w), 976 (w), 939 (w), 891 (w), 853 (s), 804 (m), 789 (m), 758 (s), 737 (s), 714 (s), 694 (m), 660 (w), 629 (m).

HRMS-ESI ber. [$C_{29}H_{20}FNO_2 + H$]⁺: 434.1551; gef.: 434.1559.

EA: ber. für $C_{29}H_{20}FNO_2$ (433.48): C 80.35, H 4.65, N 3.23; gef.: C 80.28, H 4.79, N 3.20.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(9-methoxyphenanthridin-6-yl)vinylbenzoat (13j)**13j**

$C_{29}H_{20}FNO_3$
[449.48]

Das Produkt wurde nach AAV4-A1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 415 mg (0.923 mmol, 90 %) **13j** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.21.

Smp: 143-144 °C.

1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ 4.02 (s, 3H), 7.17 (td, $^3J_{HH} = 8.3$, $^4J_{HH} = 2.3$ Hz, 1H), 7.27 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 1H), 7.32 (d, $^3J_{HH} = 8.9$ Hz, 1H), 7.41 - 7.56 (m, 6H), 7.63 - 7.68 (m, 3H), 7.92 (s, 1H), 8.17 (d, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 2H), 8.31 (d, $^3J_{HH} = 9.0$ Hz, 1H), 8.42 (d, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 1H).

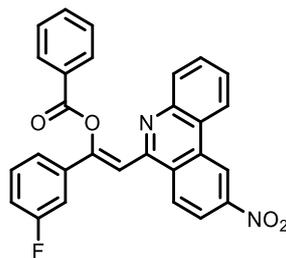
^{13}C -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ 55.97 (CH₃), 103.40 (CH), 112.79 (CH), 112.79 (d, $^2J_{CF} = 23.4$ Hz, CH), 116.70 (d, $^2J_{CF} = 21.4$ Hz, CH), 117.93 (CH), 120.80 (C_{quart}), 121.63 (d, $^4J_{CF} = 2.8$ Hz, CH), 122.27 (CH), 123.70 (C_{quart}), 126.79 (CH), 127.91 (CH), 128.93 (3xCH), 130.07 (CH), 130.34 (C_{quart}), 130.71 (2xCH), 130.86 (d, $^3J_{CF} = 8.4$ Hz, CH), 133.80 (CH), 135.37 (C_{quart}), 138.39 (d, $^3J_{CF} = 7.7$ Hz, C_{quart}), 144.35 (C_{quart}), 150.15 (C_{quart}), 152.33 (C_{quart}), 161.61 (C_{quart}), 162.69 - 164.32 (d, $^1J_{CF} = 245.4$ Hz, C_{quart}), 164.93 (C_{quart}).

^{19}F -NMR (565 MHz, CD_2Cl_2): δ -113.1.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3836 (w), 3073 (w), 1898 (w), 1732 (s), 1639 (w), 1611 (m), 1580 (m), 1560 (m), 1512 (w), 1487 (m), 1458 (m), 1445 (m), 1418 (w), 1410 (w), 1373 (m), 1348 (w), 1317 (w), 1275 (w), 1256 (s), 1236 (s), 1215 (m), 1175 (s), 1153 (m), 1142 (m), 1121 (w), 1088 (m), 1059 (m), 1020 (m), 1003 (m), 976(w), 957 (w), 932 (w), 907 (w), 887 (w), 862 (w), 839 (m), 820 (s), 800 (m), 783 (m), 758 (s), 733 (m), 692 (s), 671 (s), 648 (m), 638 (m), 619 (m).

HRMS-ESI ber. [$C_{29}H_{20}FNO_3 + H$]⁺: 450.1500; gef.: 450.1507.

EA: ber. für $C_{29}H_{20}FNO_3$ (449.48): C 77.49, H 4.49, N 3.12; gef.: C 77.71, H 4.44, N 3.05.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(9-nitrophenanthridin-6-yl)vinylbenzoat (13k)**13k**

$C_{28}H_{17}FN_2O_4$
[464.45]

Das Produkt wurde nach AAV4-B1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 8:1) wurden 463 mg (1.00 mmol, 99 %) **13k** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.28.

Smp: 220.5-221.5 °C.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.10 - 7.24 (m, 2H), 7.38 - 7.58 (m, 5H), 7.58 - 7.75 (m, 4H), 8.19 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H), 8.38 (d, $^3J_{HH} = 9.0$ Hz, 1H), 8.49 (dd, $^3J_{HH} = 14.4$ Hz, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, 2H), 9.32 (s, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 111.59 (CH), 112.94 (d, $^2J_{CF} = 23.7$ Hz, CH), 117.16 (d, $^2J_{CF} = 21.3$ Hz, CH), 118.82 (2xCH), 121.34 (CH), 121.76 (CH), 122.40 (CH), 123.16 (C_{quart}), 127.94 (CH), 128.21 (C_{quart}), 128.41 (CH), 129.08 (3xCH), 130.07 (C_{quart}), 130.31 (d, $^3J_{CF} = 9.2$ Hz, CH), 130.72 (2xCH), 133.47 (C_{quart}), 134.06 (CH), 137.90 (d, $^3J_{CF} = 7.8$ Hz, C_{quart}), 144.34 (C_{quart}), 148.60 (C_{quart}), 151.35 (C_{quart}), 152.17 (C_{quart}), 161.87 - 165.13 (d, $^1J_{CF} = 245.2$ Hz C_{quart}), 164.85 (C_{quart}).

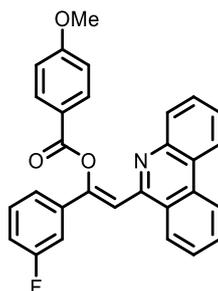
^{19}F -NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ -112.9.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3663 (w), 3073 (w), 2986 (w), 2972 (w), 2901 (w), 2887 (w), 2806 (w), 1821 (w), 1778 (w), 1728 (m), 1638 (w), 1611 (w), 1585 (w), 1560 (w), 1533 (m), 1508 (w), 1489 (w), 1445 (w), 1422 (w), 1344 (s), 1317 (w), 1248 (s), 1213 (m), 1177 (w), 1163 (w), 1150 (w), 1090 (m), 1069 (m), 1051 (w), 1022 (m), 999 (w), 978 (w), 951 (w), 934 (w), 891 (m), 880 (w), 849 (w), 824 (m), 812 (w), 775 (m), 760 (m), 748 (m), 702 (s), 673 (m), 648 (w), 621 (w), 604 (w).

HRMS-ESI ber. [$C_{28}H_{17}FN_2O_4 + H$] $^+$: 465.1245; gef.: 465.1243.

EA: ber. für $C_{28}H_{17}FN_2O_4$ (464.45): C 72.41, H 3.69, N 6.03; gef.: C 72.11, H 3.83, N 5.69.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(phenanthridin-6-yl)vinyl-4-methoxybenzoat (13I)



13I
 $C_{29}H_{20}FNO_3$
 [449.48]

Das Produkt wurde nach AAV4-A1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 433 mg (0.963 mmol, 99 %) **13I** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.21.

Smp: 168-169 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.88 (s, 3H), 6.92 - 7.03 (m, 2H), 7.17 (tdd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.6 Hz, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, 1H), 7.38 - 7.59 (m, 5H), 7.67 (ddd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1H), 7.70 - 7.77 (m, 2H), 7.85 (ddd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H), 8.05 - 8.17 (m, 2H), 8.37 - 8.44 (m, 1H), 8.50 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 8.63 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 55.94 (CH₃), 112.72 (CH), 112.87 (d, ²J_{CF} = 23.4 Hz, CH), 114.18 (2xCH), 116.68 (d, ²J_{CF} = 21.4 Hz, CH), 121.67 (d, ⁴J_{CF} = 2.7 Hz, CH), 122.24 (CH), 122.51 (C_{quart}), 122.79 (CH), 123.84 (C_{quart}), 125.85 (C_{quart}), 126.07 (CH), 127.30 (CH), 127.82 (CH), 128.91 (CH), 130.17 (CH), 130.78 (CH), 130.87 (d, ³J_{CF} = 3.4 Hz, CH), 132.77 (2xCH), 133.19 (C_{quart}), 138.55 (d, ³J_{CF} = 7.7 Hz, C_{quart}), 143.98 (C_{quart}), 150.46 (d, ⁴J_{CF} = 2.9 Hz, C_{quart}), 153.05 (C_{quart}), 161.87 - 165.13 (d, ¹J_{CF} = 245.5 Hz, C_{quart}), 164.27 (C_{quart}), 164.57 (C_{quart}).

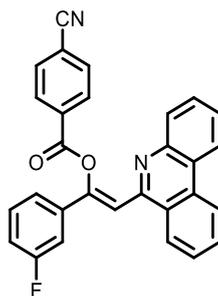
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.1.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3462 (w), 3069 (w), 2835 (w), 2806 (w), 1863 (w), 1842 (w), 1819 (w), 1788 (w), 1726 (m), 1670 (w), 1655 (w), 1626 (w), 1605 (m), 1582 (m), 1557 (w), 1508 (m), 1485 (w), 1458 (w), 1441 (w), 1420 (w), 1364 (w), 1342 (w), 1314 (w), 1246 (s), 1213 (m), 1167 (s), 1159 (m), 1115 (w), 1086 (m), 1072 (m), 1045 (w), 1022 (m), 1007 (w), 974 (w), 951 (w), 914 (w), 897 (m), 881 (w), 864 (w), 845 (m), 820 (w), 795 (w), 760 (s), 725 (s), 711 (w), 683 (m), 652 (m), 642 (w), 629 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₂₀FNO₃ + H]⁺: 450.1500; gef.: 450.1501.

EA: ber. für C₂₉H₂₀FNO₃ (415.46): C 77.49, H 4.49, N 3.12; gef.: C 77.45, H 4.48, N 3.01.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(phenanthridin-6-yl)vinyl-4-cyanobenzoat (13m)



13m
 $C_{29}H_{17}FN_2O_2$
 [444.46]

Das Produkt wurde nach AAV4-A1 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 368 mg (0.828 mmol, 85 %) **13m** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.19.

Smp: 167-168 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.19 (td, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 2H), 7.49 (ddd, ³J_{HH} = 17.7 Hz, ³J_{HH} = 13.9 Hz, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 3H), 7.58 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H), 7.65 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 7.74 - 7.79 (m, 2H), 7.81 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 7.88 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H), 8.27 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 8.41 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 8.52 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H), 8.66 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 112.54 (CH), 112.82 (d, ²J_{CF} = 23.6 Hz, CH), 117.02 (d, ²J_{CF} = 21.4 Hz, CH), 117.20 (C_{quart}), 118.38 (C_{quart}), 121.65 (d, ⁴J_{CF} = 2.7 Hz, CH), 122.34 (CH), 122.90 (CH), 123.92 (C_{quart}), 125.82 (CH), 125.85 (C_{quart}), 127.53 (CH), 127.98 (CH), 129.04 (CH), 129.79 (CH), 130.97 (CH), 131.03 (CH), 131.21 (2xCH), 132.86 (2xCH), 133.24 (C_{quart}), 134.14 (C_{quart}), 137.86 (d, ³J_{CF} = 7.7 Hz, C_{quart}), 143.76 (C_{quart}), 150.06 (C_{quart}), 152.57 (C_{quart}), 162.70 - 164.33 (d, ¹J_{CF} = 245.9 Hz, C_{quart}), 163.55 (C_{quart}).

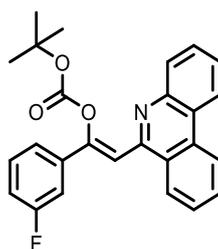
¹⁹F-NMR (565 MHz, CD₂Cl₂): δ -112.9.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3867 (w), 3833 (w), 3524 (w), 3073 (w), 3038 (w), 2226 (w), 1898 (w), 1809 (w), 1740 (m), 1701 (w), 1684 (w), 1636 (w), 1607 (w), 1578 (w), 1557 (w), 1522 (w), 1483 (w), 1458 (w), 1443 (w), 1404 (w), 1366 (w), 1344 (w), 1310 (w), 1292 (w), 1248 (m), 1236 (m), 1215 (w), 1173 (w), 1144 (w), 1115 (w), 1094 (m), 1061 (w), 1045 (w), 1016 (w), 997 (w), 984 (w), 947 (w), 897 (w), 851 (w), 843 (w), 820 (w), 783 (w), 756 (s), 721 (m), 712 (w), 687 (m), 675 (w), 658 (w), 648 (w), 637 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₉H₁₇FN₂O₂ + H]⁺: 445.1347; gef.: 445.1354.

EA: ber. für C₂₉H₁₇FN₂O₂ (444.46): C 78.37, H 3.86, N 6.30; gef.: C 78.25, H 3.72, N 6.23.

(Z)-tert-Butyl (1-(3-fluorphenyl)-2-(phenanthridin-6-yl)vinyl)carbonat (13n)



13n
 $C_{26}H_{22}FNO_3$
 [415.46]

Das Produkt wurde nach AAV4-A2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 8:1) wurden 297 mg (0.715 mmol, 72 %) **13n** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.35.

Smp: 115-116 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 1.36 (s, 9H), 7.17 (tdd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1H), 7.43 - 7.55 (m, 3H), 7.57 - 7.63 (m, 1H), 7.73 (dddd, ³J_{HH} = 13.7 Hz, ⁴J_{HH} = 12.0 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ⁴J_{HH} = 3.6 Hz, 3H), 7.83 - 7.95 (m, 1H), 8.11 - 8.20 (m, 1H), 8.32 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H), 8.56 - 8.65 (m, 1H), 8.70 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 27.69 (3xCH₃), 83.75 (C_{quart}), 112.74 (d, ²J_{CF} = 23.4 Hz, CH), 113.40 (CH), 116.70 (d, ²J_{CF} = 21.3 Hz, CH), 121.59 (d, ⁴J_{CF} = 2.9 Hz, CH), 122.43 (CH), 122.80 (CH), 124.04 (C_{quart}), 125.86 (C_{quart}), 126.36 (CH), 127.52 (CH), 127.87 (CH), 129.09 (CH), 130.55 (CH), 130.86 (d, ³J_{CF} = 8.4 Hz, CH), 131.01 (CH), 133.24 (C_{quart}), 138.32 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, C_{quart}), 144.21 (C_{quart}), 149.94 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 H, C_{quart}), 150.68 (C_{quart}), 153.79 (C_{quart}), 161.86 - 165.11 (d, ¹J_{CF} = 245.4 Hz, C_{quart}).

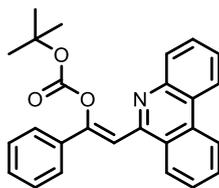
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.1.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3109 (w), 3071 (w), 3040 (w), 2978 (w), 2932 (w), 2866 (w), 1751 (m), 1632 (w), 1611 (w), 1584 (w), 1560 (w), 1522 (w), 1487 (w), 1458 (w), 1443 (w), 1410 (w), 1395 (w), 1368 (m), 1344 (w), 1315 (w), 1302 (w), 1242 (s), 1217 (w), 1190 (w), 1136 (s), 1115 (m), 1090 (m), 1055 (w), 1032 (w), 993 (w), 968 (w), 955 (w), 920 (w), 910 (w), 854 (m), 841 (m), 824 (w), 793 (m), 773 (m), 756 (s), 723 (s), 712 (m), 692 (w), 679 (w), 656 (w), 644 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₆H₂₂FNO₃ + H]⁺: 416.1656; gef.: 416.1657.

EA: ber. für C₂₆H₂₂FNO₃ (415.46): C 75.17, H 5.34, N 3.37; gef.: C 75.00, H 5.23, N 3.26.

(Z)-tert-Butyl-(2-(phenanthridin-6-yl)-1-phenylvinyl)carbonat (13o)



13o
C₂₆H₂₃NO₃
[397.47]

Das Produkt wurde nach AAV4-A2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 385 mg (0.969 mmol, 97 %) **13o** in Form eines orangen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.33.

Smp: 67-68 °C.

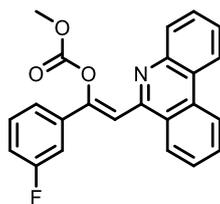
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 1.36 (s, 9H), 7.44 - 7.56 (m, 4H), 7.65 - 7.83 (m, 5H), 7.88 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H), 8.16 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H), 8.35 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 8.61 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H), 8.69 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 27.70 (3xCH₃), 83.47 (C_{quart}), 112.37 (CH), 122.42 (CH), 122.76 (CH), 123.99 (C_{quart}), 125.80 (2xCH), 125.91 (C_{quart}), 126.51 (CH), 127.38 (CH), 127.82 (CH), 129.05 (CH), 129.18 (2xCH), 129.95 (CH), 130.49 (CH), 130.95 (CH), 133.24 (C_{quart}), 135.86 (C_{quart}), 144.22 (C_{quart}), 150.85 (C_{quart}), 151.27 (C_{quart}), 154.16 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3661 (w), 3063 (w), 2978 (w), 2901 (w), 1755 (s), 1639 (w), 1610 (w), 1578 (w), 1562 (w), 1522 (w), 1483 (w), 1458 (w), 1458 (w), 1447 (w), 1408 (w), 1395 (w), 1368 (m), 1344 (w), 1314 (w), 1304 (w), 1234 (s), 1146 (s), 1115 (m), 1088 (s), 1057 (m), 1038 (m), 1028 (m), 999 (w), 986 (w), 955 (w), 908 (w), 872 (m), 829 (w), 760 (s), 723 (s), 691 (m), 654 (w), 638 (w), 613 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₆H₂₃NO₃ + H]⁺: 398.1751; gef.: 398.1753.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(phenanthridin-6-yl)vinylmethylcarbonat (13p)



13p
 $C_{23}H_{16}FNO_3$
 [373.38]

Das Produkt wurde nach AAV4-A2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 8:1) wurden 288 mg (0.771 mmol, 77%) **13p** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.23.

Smp: 173-174 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.90 (s, 3H), 7.18 (tdd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.6 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1H), 7.42 - 7.57 (m, 2H), 7.59 - 7.82 (m, 5H), 7.89 (ddd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 8.06 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H), 8.35 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 8.60 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H), 8.70 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H).

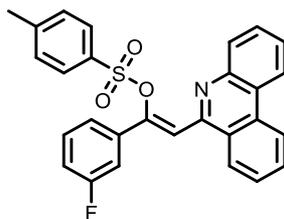
¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 55.87 (CH₃), 112.47 (CH), 112.85 (d, ²J_{CF} = 23.3 Hz, CH), 116.97 (d, ²J_{CF} = 21.4 Hz, CH), 121.69 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, CH), 122.47 (CH), 122.93 (2xCH), 123.98 (C_{quart}), 125.85 (CH), 127.67 (CH), 127.94 (CH), 129.27 (CH), 130.25 (CH), 130.87 (C_{quart}), 131.00 (d, ⁴J_{CF} = 2.9 Hz, CH), 133.26 (C_{quart}), 137.82 (C_{quart}), 144.03 (C_{quart}), 150.23 (C_{quart}), 152.94 (C_{quart}), 153.35 (C_{quart}), 161.87 - 165.13 (d, ¹J_{CF} = 245.7 Hz, C_{quart}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.0.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3952 (w), 3512 (w), 3070 (w), 2847 (w), 2805 (w), 1854 (w), 1765 (s), 1722 (w), 1651 (w), 1609 (w), 1580 (m), 1562 (w), 1522 (w), 1485 (m), 1458 (w), 1441 (m), 1362 (w), 1335 (w), 1317 (w), 1304 (w), 1271 (m), 1261 (w), 1236 (s), 1211 (w), 1163 (m), 1136 (w), 1107 (w), 1016 (m), 999 (w), 978 (w), 943 (m), 910 (m), 899 (w), 878 (w), 851 (m), 822 (w), 800 (s), 770 (s), 745 (s), 721 (s), 712 (m), 685 (m), 654 (w), 613 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₃H₁₆FNO₃ + H]⁺: 374.1187; gef.: 374.1191.

EA: ber. für C₂₃H₁₆FNO₃ (373.38): C 73.99, H 4.32, N 3.75; gef.: C 74.23, H 4.25, N 3.65.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(phenanthridin-6-yl)vinyl-4-methylbenzolsulfonat (13q)

13q
 $C_{28}H_{20}FNO_3S$
 [469.53]

Das Produkt wurde nach AAV4-A2 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 6:1) wurden 302 mg (0.643 mmol, 65 %) **13q** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 3:1): 0.32.

Smp: 237.5-238.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.37 (s, 3H), 7.04 - 7.23 (m, 5H), 7.45 (dd, ³J_{HH} = 14.8 Hz, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H), 7.57 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.62 - 7.78 (m, 3H), 7.89 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), 8.00 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 8.61 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H), 8.76 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 21.76 (CH₃), 75.45 (CH), 115.35 (d, ²J_{CF} = 22.9 Hz, CH), 120.86 (d, ²J_{CF} = 21.6 Hz, CH), 122.45 (CH), 123.27 (CH), 124.30 (CH), 125.50 (2xC_{quart}), 126.79 (CH), 128.65 (CH), 128.75 (CH), 129.05 (CH), 129.27 (2xCH), 129.40 (CH), 130.45 (CH), 130.85 (d, ³J_{CF} = 7.7 Hz, CH), 130.96 (CH), 131.81 (CH), 134.25 (C_{quart}), 134.91 (2xC_{quart}), 138.08 (d, ³J_{CF} = 6.3 Hz, C_{quart}), 145.74 (C_{quart}), 150.43 (C_{quart}), 162.23 - 163.87 (d, ¹J_{CF} = 248.1 Hz, C_{quart}), 187.96 (C_{quart}).

¹⁹F-NMR (585 MHz, CD₂Cl₂): δ -111.9.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3588 (w), 3075 (w), 1888 (w), 1829 (w), 1802 (w), 1701 (m), 1612 (w), 1591 (w), 1570 (w), 1528 (w), 1485 (w), 1458 (w), 1441 (m), 1356 (w), 1323 (s), 1306 (m), 1294 (w), 1273 (m), 1238 (w), 1219 (w), 1182 (w), 1149 (s), 959 (w), 905 (w), 806 (s), 791 (m), 779 (m), 760 (s), 746 (s), 731 (s), 704 (m), 689 (w), 671 (s), 658 (s), 629 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₈H₂₁FNO₃S + H]⁺: 470.1221; gef.: 470.1231.

HPLC-MS: *t_R* = 6.0 min, >99.9 %

6.7 Synthese und analytische Daten der Benzo[c]chromene 15

6.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV5

In einem sekurierten und ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 7.00 mg (0.0100 mmol, 1.00 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid und 4.00 mg (0.0200 mmol, 2.00 mol%) Kupfer(I)iodid in 4.00 mL 1,4-Dioxan vorgelegt. Anschließend wurden 1.00 mmol Säurechlorid **1**, 1.00 mmol Alkin **2** und 101 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) Triethylamin zugegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur (AAV5-A) oder bei 80 °C (AAV5-B) für 2 h gerührt. Anschließend wurden 1.00 mL dest. Wasser, 977 mg (3.00 mmol, 3.00 Äq.) Cs₂CO₃, 23.0 mg (0.0250 mmol, 2.50 mol%) Pd₂dba₃, 29.0 mg (0.100 mmol, 10.0 mol%) *Fu*-Salz und 1.00 mmol des Boronsäureesters **14** hinzugefügt und die Reaktionslösung auf 80 °C für 1.5 h erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20.0 mL DCM verdünnt, in einen Scheidetrichter überführt und mit 30.0 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 20.0 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach der Filtration des Trockenmittels wurde das Produkt an Celite[®] adsorbiert und mit einer n-Hexan/Aceton-Mischung säulenchromatographisch getrennt.

Tabelle 22: Experimentelle Details zur Darstellung von Benzo[c]chromenen **15**

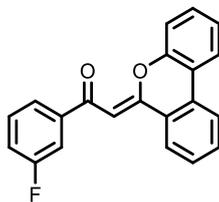
Eintrag	Säurechlorid	Alkin	Boronsäureester	Produkt
1	1b 176 mg 1.11 mmol	2l 183 mg 1.01 mmol	14a 227 mg 1.03 mmol	15a 275 mg 86 %
2	1c 167 mg 1.01 mmol	2l 189 mg 1.04 mmol	14a 214 mg 0.972 mmol	15b 221 mg 70 %
3	1d 170 mg 1.00 mmol	2l 188 mg 1.04 mmol	14a 225 mg 1.02 mmol	15c 251 mg 78 %
4	1e 138 mg 1.06 mmol	2l 178 mg 0.983 mmol	14a 220 mg 1.00 mmol	15d 235 mg 83%
5	1f 140 mg 1.00 mmol	2l 180 mg 1.00 mmol	14a 220 mg 1.00 mmol	15e 244 mg 82 %

Experimenteller Teil

6	1g 153 mg 1.04 mmol	2l 186 mg 1.03 mmol	14a 218 mg 0.991 mmol	15f 226 mg 75 %
7	1h 159 mg 1.03 mmol	2l 188 mg 1.04 mmol	14a 222 mg 1.01 mmol	15g 234 mg 77 %
8	1i 197 mg 1.00 mmol	2l 187 mg 1.03 mmol	14a 216 mg 0.982 mmol	15h 290 mg 82 %
9	1b 155 mg 0.978 mmol	2m 251 mg 1.01 mmol	14a 216 mg 0.982 mmol	15i 261 mg 69 %
10	1b 163 mg 1.03 mmol	2o 216 mg 1.00 mmol	14a 225 mg 1.02 mmol	15j 253 mg 72 %
11	1b 156 mg 0.984 mmol	2p 201 mg 1.03 mmol	14a 225 mg 1.02 mmol	15k 267 mg 83 %
12	1b 165 mg 1.04 mmol	2q 199 mg 1.02 mmol	14a 223 mg 1.01 mmol	15l 290 mg 86 %
13	1b 157 mg 0.990 mmol	2r 211 mg 1.00 mmol	14a 219 mg 1.00 mmol	15m 260 mg 76 %
14	1b 157 mg 0.990 mmol	2s 214 mg 1.01 mmol	14a 219 mg 1.00 mmol	15n 338 mg 99 %
15	1b 154 mg 0.971 mmol	2u 228 mg 1.01 mmol	14a 226 mg 1.03 mmol	15o 251 mg 72 %

6.7.2 Spektroskopische Daten

(Z)-2-(6H-Benzo[c]chromen-6-yliden)-1-(3-fluorphenyl)ethan-1-on (15a)



15a
C₂₁H₁₃FO₂
[316.33]

Das Produkt wurde nach AAV5-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 275 mg (0.869 mmol, 86 %) **15a** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.26.

Smp: 106.5-107.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.81 (s, 1H), 7.17 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 7.20 - 7.29 (m, 2H), 7.36 - 7.41 (m, 1H), 7.44 - 7.52 (m, 2H), 7.65 (dddd, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 5.7 Hz, ⁴J_{HH} = 3.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 2H), 7.76 (dt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H), 7.93 - 8.07 (m, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 96.72 (CH), 114.83 (d, ²J_{CF} = 22.3 Hz, CH), 117.54 (2xC_{quart}), 118.70 (d, ²J_{CF} = 22.7 Hz, CH), 122.48 (CH), 122.79 (CH), 123.83 (d, ⁴J_{CF} = 2.7 Hz, CH), 124.40 (CH), 124.48 (C_{quart}), 125.43 (CH), 129.36 (CH), 130.30 (CH), 130.40 (CH), 130.72 (CH), 132.84 (CH), 143.50 (d, ³J_{CF} = 6.1 Hz, C_{quart}), 150.62 (C_{quart}), 159.47 (C_{quart}), 161.58 - 164.85 (d, ¹J_{CF} = 246.2 Hz, C_{quart}), 187.00 (d, ⁴J_{CF} = 2.2 Hz, C_{quart}).

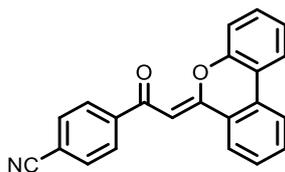
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.4.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3073 (w), 1829 (w), 1788 (w), 1736 (w), 1643 (w), 1614 (s), 1580 (s), 1487 (m), 1454 (m), 1437 (s), 1362 (w), 1335 (m), 1319 (m), 1277 (s), 1236 (s), 1196 (m), 1157 (w), 1128 (m), 1105 (m), 1090 (w), 1053 (w), 1028 (m), 1003 (w), 986 (w), 959 (w), 937 (w), 918 (w), 891 (m), 878 (w), 858 (w), 827 (m), 799 (m), 764 (s), 748 (s), 731 (m), 706 (m), 687 (m), 673 (w), 654 (w), 627 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₁H₁₃FO₂ + H]⁺: 317.0972; gef.: 317.0977.

EA: ber. für C₂₁H₁₃FO₂ (316.33): C 79.74, H 4.14; gef.: C 79.53, H 4.05.

(Z)-4-(2-(6H-benzo[c]chromen-6-yliden)acetyl)benzonitrile (15b)



15b
C₂₂H₁₃NO₂
[323.35]

Das Produkt wurde nach AAV5-B hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 12:1) wurden 221 mg (0.683 mmol, 70 %) **15b** in Form eines orangen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.15.

Smp: 169.5-170.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.76 (s, 1H), 7.05 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H), 7.24 (td, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 7.39 (td, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 7.49 (td, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 7.66 (td, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H), 7.72 - 7.82 (m, 2H), 7.91 - 8.09 (m, 5H).

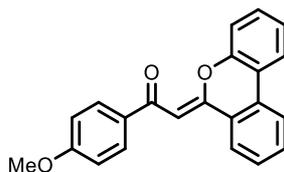
¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 96.86 (CH), 114.94 (C_{quart}), 117.42 (CH), 118.80 (2xC_{quart}), 122.53 (CH), 122.85 (CH), 124.17 (C_{quart}), 124.57 (CH), 125.52 (CH), 128.54 (2xCH), 129.43 (CH), 130.36 (C_{quart}), 130.81 (CH), 132.61 (2xCH), 133.09 (CH), 144.87 (C_{quart}), 150.42 (C_{quart}), 160.02 (C_{quart}), 187.40 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3073 (w), 3059 (w), 2228 (w), 1892 (w), 1641 (w), 1543 (s), 1499 (m), 1487 (m), 1456 (m), 1433 (m), 1368 (m), 1310 (m), 1279 (m), 1250 (w), 1225 (w), 1206 (m), 1173 (m), 1134 (w), 1115 (m), 1009 (m), 984 (m), 950 (m), 856 (m), 827 (m), 750 (m), 732 (s), 727 (m), 683 (m), 644 (m), 613 (m).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₃NO₂ + H]⁺: 324.1019; gef.: 324.1022.

EA: ber. für C₂₂H₁₃NO₂ (323.35): C 81.72, H 4.05, N 4.33; gef.: C 81.76, H 4.06, N 4.27.

(Z)-2-(6H-Benzo[c]chromen-6-yliden)-1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-on (15c)



15c
C₂₂H₁₆O₃
[328.11]

Das Produkt wurde nach AAV5-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 12:1) wurden 251 mg (0.765 mmol, 78 %) **15c** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.15.

Smp: 94.5-95.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.86 (s, 3H), 6.81 (s, 1H), 6.89 - 7.00 (m, 2H), 7.12 - 7.20 (m, 1H), 7.24 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 7.34 (ddd, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 7.37 - 7.46 (m, 1H), 7.53 - 7.59 (m, 1H), 7.86 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H), 7.92 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 7.96 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H), 7.97 - 8.03 (m, 2H).

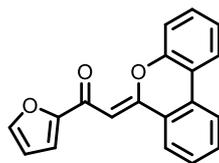
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 55.51 (CH₃), 96.93 (CH), 113.58 (CH), 117.65 (CH), 118.51 (C_{quart}), 122.09 (CH), 122.28 (CH), 123.83 (CH), 124.66 (C_{quart}), 124.97 (CH), 128.90 (2xCH), 129.94 (C_{quart}), 130.21 (2xCH), 130.30 (CH), 132.08 (CH), 133.43 (C_{quart}), 150.58 (C_{quart}), 158.09 (C_{quart}), 162.69 (C_{quart}), 187.56 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3453 (w), 3198 (w), 3071 (w), 2837 (w), 1730 (w), 1647 (m), 1595 (s), 1572 (s), 1551 (s), 1506 (m), 1487 (m), 1454 (m), 1437 (s), 1418 (w), 1358 (w), 1306 (s), 1277 (s), 1252 (s), 1231 (m), 1207 (s), 1165 (s), 1132 (m), 1109 (s), 1080 (w), 1055 (w), 1015 (s), 1001 (s), 935 (w), 905 (w), 843 (m), 824 (m), 797 (m), 760 (s), 746 (s), 714 (m), 687 (m), 633 (m), 610 (s).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₆O₃ + H]⁺: 329.1172; gef.: 329.1171.

HPLC-MS: *t_R* = 5.6 min, >99.9 %.

(Z)-2-(6H-Benzo[c]chromen-6-yliden)-1-(furan-2-yl)ethan-1-on (15d)



15d
 $C_{19}H_{12}O_3$
 [288.30]

Das Produkt wurde nach AAV5-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 235 mg (0.815 mmol, 83 %) **15d** in Form eines orangen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.15.

Smp: 139-140 °C.

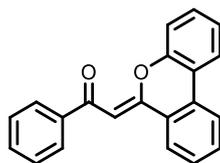
¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.57 (dd, ⁴J_{HH} = 3.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H), 6.91 (s, 1H), 7.19 (dd, ⁴J_{HH} = 3.5 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 1H), 7.21 - 7.28 (m, 1H), 7.34 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 7.39 - 7.45 (m, 1H), 7.45 - 7.51 (m, 1H), 7.60 (dd, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 1H), 7.64 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), 7.96 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H), 8.02 (dd, ³J_{HH} = 17.7 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 95.59 (CH), 112.56 (CH), 114.86 (CH), 117.73 (CH), 118.85 (C_{quart}), 122.43 (CH), 122.76 (CH), 124.35 (CH), 124.60 (C_{quart}), 125.43 (CH), 129.32 (CH), 130.30 (C_{quart}), 130.72 (CH), 132.76 (CH), 145.40 (CH), 150.82 (C_{quart}), 155.51 (C_{quart}), 159.32 (C_{quart}), 175.91 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3132 (w), 3107 (w), 3067 (w), 2903 (w), 2853 (w), 1641 (m), 1612 (w), 1570 (m), 1543 (s), 1470 (m), 1452 (m), 1437 (m), 1414 (w), 1385 (w), 1354 (w), 1308 (m), 1279 (m), 1254 (w), 1236 (m), 1221 (m), 1155 (m), 1130 (w), 1111 (w), 1090 (w), 1076 (w), 1055 (w), 1022 (m), 1009 (m), 937 (w), 912 (m), 881 (m), 872 (w), 853 (w), 804 (m), 779 (m), 762 (s), 743 (m), 710 (m), 671 (w), 646 (w).

HRMS-ESI ber. [C₁₉H₁₂O₃ + H]⁺: 289.0859; gef.: 289.0861.

EA: ber. für C₁₉H₁₂O₃ (288.30): C 79.16, H 4.20; gef.: C 78.98, H 4.08.

(Z)-2-(6H-Benzo[c]chromen-6-yliden)-1-phenylethan-1-on (15e)

15e
C₂₁H₁₄O₂
[298.34]

Das Produkt wurde nach AAV5-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 244 mg (0.818 mmol, 82 %) **15e** in Form eines gelben Öls erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.23.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.85 (s, 1H), 7.14 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H), 7.23 (ddd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H), 7.38 (ddd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H), 7.45 - 7.57 (m, 4H), 7.64 (td, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 7.93 - 8.07 (m, 5H).

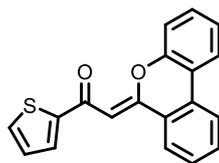
¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 97.40 (CH), 117.55 (CH), 118.92 (C_{quart}), 122.46 (CH), 122.78 (CH), 124.25 (CH), 124.81 (C_{quart}), 125.38 (CH), 128.13 (2xCH), 128.69 (2xCH), 129.34 (CH), 130.23 (C_{quart}), 130.67 (CH), 131.95 (CH), 132.61 (CH), 141.23 (C_{quart}), 150.78 (C_{quart}), 158.74 (C_{quart}), 188.75 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3460 (w), 3059 (w), 2801 (w), 1819 (w), 1757 (w), 1732 (w), 1651 (m), 1614 (m), 1595 (m), 1547 (s), 1501 (w), 1487 (m), 1454 (m), 1437 (m), 1391 (w), 1362 (w), 1337 (w), 1306 (s), 1277 (s), 1231 (m), 1206 (s), 1179 (m), 1157 (w), 1132 (w), 1109 (m), 1069 (w), 1055 (w), 1030 (w), 1009 (s), 937 (w), 854 (w), 820 (m), 750 (s), 698 (s), 650 (m), 635 (m), 613 (m).

HRMS-ESI ber. [C₂₁H₁₄O₂ + H]⁺: 299.1067; gef.: 299.1065.

HPLC-MS: *t_R* = 5.7 min, >99.9%.

(Z)-2-(6H-Benzo[c]chromen-6-yliden)-1-(thiophen-2-yl)ethan-1-on (15f)



15f

C₁₉H₁₂O₂S
[304.36]

Das Produkt wurde nach AAV5 hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 6:1) wurden 226 mg (0.743 mmol, 75 %) **15f** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.18.

Smp: 95.5-96.5 °C.

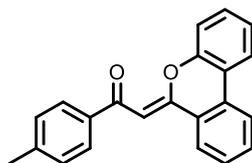
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.86 (s, 1H), 7.17 (dd, ³J_{HH} = 5.0 Hz, ⁴J_{HH} = 3.8 Hz, 1H), 7.26 (ddd, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H), 7.34 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H), 7.44 (ddd, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 7.51 (ddd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 7.62 (dd, ³J_{HH} = 5.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H), 7.64 - 7.70 (m, 1H), 7.78 (dd, ⁴J_{HH} = 3.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H), 7.97 - 8.05 (m, 2H), 8.08 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 96.10 (CH), 117.70 (CH), 118.83 (C_{quart}), 122.48 (CH), 122.77 (CH), 124.35 (CH), 124.56 (C_{quart}), 125.32 (CH), 128.35 (CH), 129.32 (CH), 129.85 (CH), 130.32 (C_{quart}), 130.75 (CH), 132.40 (CH), 132.76 (CH), 148.58 (C_{quart}), 150.83 (C_{quart}), 158.95 (C_{quart}), 179.83 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3084 (w), 3061 (w), 3034 (w), 3007 (w), 2918 (w), 2851 (w), 1734 (w), 1634 (m), 1611 (m), 1595 (w), 1555 (s), 1516 (m), 1503 (w), 1489 (w), 1454 (m), 1437 (m), 1414 (m), 1362 (w), 1352 (w), 1319 (m), 1306 (m), 1277 (s), 1244 (m), 1227 (m), 1207 (s), 1173 (w), 1157 (w), 1134 (w), 1107 (m), 1090 (w), 1078 (w), 1061 (m), 1047 (m), 1009 (w), 978 (s), 934 (w), 916 (w), 856 (m), 814 (m), 802 (m), 756 (s), 748 (s), 708 (s), 660 (m), 640 (m), 613 (m).

HRMS-ESI ber. [C₁₉H₁₂O₂S + H]⁺: 305.0631; gef.: 305.0634.

EA: ber. für C₁₉H₁₂O₂S (304.36): C 74.98, H 3.97, S 10.53; gef.: C 75.09, H 3.94, S 10.56.

(Z)-2-(6H-Benzo[c]chromen-6-yliden)-1-(p-tolyl)ethan-1-on (15g)

15g
C₂₂H₁₆O₂
[312.37]

Das Produkt wurde nach AAV5-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 8:1) wurden 234 mg (0.749 mmol, 77 %) **15g** in Form eines gelben Öls erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.21.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 2.41 (s, 3H), 6.83 (s, 1H), 7.16 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H), 7.21 - 7.28 (m, 3H), 7.30 - 7.37 (m, 1H), 7.40 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H), 7.56 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), 7.83 - 7.97 (m, 5H).

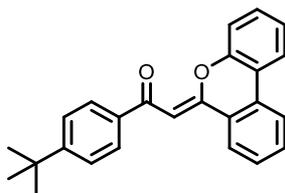
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 21.67 (CH₃), 96.84 (CH), 117.63 (CH), 118.45 (C_{quart}), 122.05 (CH), 122.25 (CH), 123.86 (CH), 124.51 (C_{quart}), 124.97 (CH), 128.08 (2xCH), 128.89 (CH), 129.09 (2xCH), 129.96 (C_{quart}), 130.28 (CH), 132.16 (CH), 138.07 (C_{quart}), 142.32 (C_{quart}), 150.49 (C_{quart}), 158.46 (C_{quart}), 188.38 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2967 (w), 1643 (m), 1614 (m), 1603 (m), 1560 (s), 1456 (w), 1439 (m), 1308 (m), 1277 (s), 1252 (w), 1234 (m), 1217 (m), 1202 (m), 1175 (m), 1109 (m), 1078 (w), 1057 (w), 1042 (w), 1024 (m), 1013 (s), 841 (w), 806 (m), 772 (m), 758 (s), 743 (s), 727 (m), 714 (s), 683 (m), 633 (w), 610 (m).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₆O₂ + H]⁺: 313.1223; gef.: 313.1229.

HPLC-MS: *t_R* = 6.1 min, >99.9 %.

(Z)-2-(6H-benzo[c]chromen-6-yliden)-1-(4-(tert-butyl)phenyl)ethan-1-on (15h)



15h
C₂₅H₂₂O₂
[354.45]

Das Produkt wurde nach AAV5-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 8:1) wurden 290 mg (0.818 mmol, 82 %) **15h** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.26.

Smp: 143.5-144.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 1.38 (s, 9H), 6.87 (s, 1H), 7.15 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 0.9 Hz, 1H), 7.22 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), 7.37 (q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H), 7.45 - 7.54 (m, 3H), 7.58 - 7.66 (m, 1H), 7.90 - 7.97 (m, 3H), 7.99 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 8.03 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H).

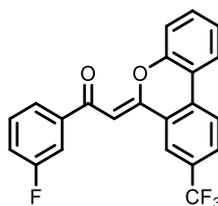
¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 31.33 (3xCH₃), 35.29 (C_{quart}), 97.45 (CH), 117.58 (CH), 118.96 (C_{quart}), 122.45 (CH), 122.78 (CH), 124.20 (CH), 124.95 (C_{quart}), 125.35 (CH), 125.68 (2xCH), 128.05 (2xCH), 129.32 (CH), 130.22 (C_{quart}), 130.63 (CH), 132.53 (CH), 138.45 (C_{quart}), 150.86 (C_{quart}), 155.69 (C_{quart}), 158.52 (C_{quart}), 188.31 (C_{quart}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3071 (w), 3034 (w), 2965 (w), 2924 (w), 2901 (w), 2868 (w), 2826 (w), 2803 (w), 1754 (w), 1639 (m), 1605 (m), 1562 (m), 1545 (s), 1510 (m), 1487 (m), 1456 (m), 1439 (m), 1406 (w), 1394 (w), 1377 (w), 1362 (w), 1306 (m), 1277 (s), 1254 (m), 1233 (m), 1213 (s), 1196 (m), 1173 (w), 1134 (w), 1121 (m), 1107 (s), 1082 (m), 1057 (m), 1022 (m), 1007 (s), 968 (w), 949 (w), 935 (w), 905 (w), 851 (w), 820 (m), 799 (m), 764 (s), 752 (s), 727 (m), 714 (m), 691 (m), 669 (w), 638 (w), 615 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₅H₂₂O₂ + H]⁺: 355.1693; gef.: 355.1694.

EA: ber. für C₂₅H₂₂O₂ (354.45): C 84.72, H 6.26; gef.: C 84.71, H 6.06.

**(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(8-(trifluormethyl)-6H-benzo[c]chromen-6-yliden)ethan-1-on
(15i)**



15i
C₂₂H₁₂F₄O₂
[384.33]

Das Produkt wurde nach AAV5-B hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 261 mg (0.679 mmol, 69 %) **15i** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.23.

Smp: 135.5-136.5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.79 (s, 1H), 7.15 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 7.22 - 7.32 (m, 2H), 7.40 - 7.53 (m, 2H), 7.63 - 7.69 (m, 1H), 7.76 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H), 7.84 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H), 7.91 - 8.00 (m, 1H), 8.09 - 8.21 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 98.25 (CH), 114.94 (d, ²J_{CF} = 22.2 Hz, CH), 117.74 (2xCH), 119.09 (d, ²J_{CF} = 21.6 Hz, CH), 122.56 (CH), 123.39 (CH), 123.44 (CH), 124.01 (d, ⁴J_{CF} = 3.0 Hz, CH), 124.68 (CH), 125.14 (C_{quart}), 128.88 (C_{quart}), 130.48 (d, ³J_{CF} = 7.7 Hz, CH), 131.01 (d, ²J_{CF} = 33.0 Hz, C_{quart}), 132.07 (2xCH), 133.49 (C_{quart}), 142.96 (C_{quart}), 151.18 (C_{quart}), 157.80 (C_{quart}), 161.64 - 164.90 (d, ¹J_{CF} = 246.4 Hz, C_{quart}), 187.15 (C_{quart}).

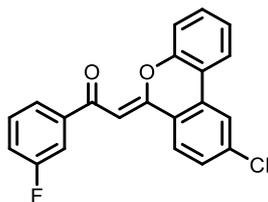
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.2, -63.2 (3xF).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3879 (w), 3832 (w), 3609 (w), 3302 (w), 3061 (w), 2986 (w), 2970 (w), 2957 (w), 2903 (w), 2889 (w), 2853 (w), 2587 (w), 1657 (m), 1616 (w), 1585 (w), 1557 (m), 1481 (w), 1460 (w), 1422 (m), 1356 (w), 1339 (m), 1304 (s), 1279 (m), 1269 (m), 1255 (m), 1234 (m), 1165 (m), 1144 (m), 1107 (s), 1092 (s), 1080 (m), 1028 (m), 1001 (w), 976 (w), 947 (m), 899 (m), 887 (m), 843 (m), 795 (s), 764 (s), 741 (m), 725 (m), 714 (m), 689 (m), 677 (m), 658 (w), 635 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₂F₄O₂ + H]⁺: 385.0846; gef.: 385.0843.

EA: ber. für C₂₂H₁₂F₄O₂ (384.33): C 68.75, H 3.15; gef.: C 68.82, H 3.15.

(Z)-2-(9-Chlor-6H-benzo[c]chromen-6-yliden)-1-(3-fluorphenyl)ethan-1-on (15j)



15j
 $C_{21}H_{12}ClFO_2$
 [350.77]

Das Produkt wurde nach AAV5-B hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 253 mg (0.721 mmol, 72 %) **15j** in Form eines orangen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.26.

Smp: 128.5-129.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.73 (s, 1H), 7.14 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 7.21 - 7.27 (m, 2H), 7.38 - 7.42 (m, 2H), 7.46 (td, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 1H), 7.61 - 7.66 (m, 1H), 7.73 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H), 7.84 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H), 7.88 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 1H), 7.95 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H).

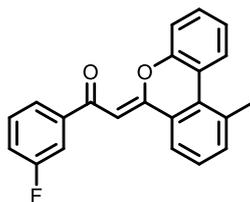
¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 97.11 (CH), 114.85 (d, ²J_{CF} = 22.3 Hz, CH), 117.66 (CH), 117.77 (C_{quart}), 118.84 (d, ²J_{CF} = 21.5 Hz, CH), 122.47 (CH), 122.88 (CH), 123.07 (C_{quart}), 123.85 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, CH), 124.56 (CH), 127.01 (CH), 129.51 (CH), 130.39 (d, ³J_{CF} = 7.7 Hz, CH), 131.49 (CH), 131.97 (C_{quart}), 139.19 (C_{quart}), 143.28 (d, ³J_{CF} = 6.1 Hz, C_{quart}), 150.87 (C_{quart}), 158.42 (C_{quart}), 162.24 - 164.05 (d, ¹J_{CF} = 246.3 Hz, C_{quart}), 186.88 (C_{quart}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.3.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3973 (w), 3829 (w), 3728 (w), 3113 (w), 3073 (w), 1865 (w), 1732 (w), 1680 (w), 1651 (w), 1587 (m), 1557 (m), 1483 (m), 1443 (m), 1402 (w), 1333 (w), 1296 (m), 1267 (m), 1246 (m), 1233 (m), 1169 (w), 1152 (m), 1107 (m), 1016 (w), 999 (w), 966 (w), 941 (w), 932 (w), 893 (w), 874 (w), 837 (m), 822 (m), 785 (s), 754 (s), 731 (m), 698 (w), 675 (m), 660 (w), 635 (w), 629 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₁H₁₂ClFO₂ + H]⁺: 351.0583; gef.: 351.0582.

EA: ber. für C₂₁H₁₂ClFO₂ (350.77): C 71.91, H 3.45; gef.: C 71.81, H 3.45.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(10-methyl-6H-benzo[c]chromen-6-yliden)ethan-1-on (15k)

15k
 $C_{22}H_{15}FO_2$
 [330.36]

Das Produkt wurde nach AAV5-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 267 mg (0.808 mmol, 83 %) **15a** in Form eines gelben Öls erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.26.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 2.76 (s, 3H), 6.74 (s, 1H), 7.13 - 7.24 (m, 3H), 7.27 - 7.37 (m, 2H), 7.37 - 7.45 (m, 2H), 7.64 (ddd, $^3J_{HH} = 9.6$ Hz, $^4J_{HH} = 2.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.6$ Hz, 1H), 7.72 (dt, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, 1H), 7.80 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 1H), 8.04 (dd, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 25.27 (CH_3), 97.61 (d, $^5J_{CF} = 2.9$ Hz, CH), 114.76 (d, $^2J_{CF} = 22.2$ Hz, CH), 117.61 (CH), 118.51 (d, $^2J_{CF} = 21.5$ Hz, CH), 120.12 (C_{quart}), 123.33 (CH), 123.51 (CH), 123.58 (d, $^4J_{CF} = 2.9$ Hz, CH), 126.48 (C_{quart}), 127.14 (CH), 128.18 (CH), 129.46 (C_{quart}), 129.62 (CH), 129.93 (d, $^3J_{CF} = 7.7$ Hz, CH), 135.40 (C_{quart}), 136.67 (CH), 143.06 (d, $^3J_{CF} = 6.1$ Hz, C_{quart}), 151.06 (C_{quart}), 160.47 (C_{quart}), 161.21 - 164.49 (d, $^1J_{CF} = 246.9$ Hz, C_{quart}), 187.52 (d, $^4J_{CF} = 2.1$ Hz, C_{quart}).

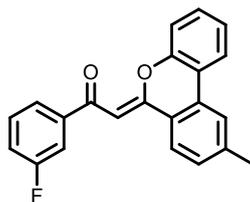
^{19}F -NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ -112.6.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3408 (w), 3292 (w), 3069 (w), 2959 (w), 2930 (w), 2916 (w), 2872 (w), 1873 (w), 1794 (w), 1649 (m), 1614 (m), 1584 (m), 1547 (s), 1481 (m), 1460 (m), 1439 (s), 1425 (m), 1377 (w), 1360 (w), 1298 (s), 1265 (m), 1236 (s), 1219 (m), 1182 (m), 1165 (m), 1155 (m), 1128 (w), 1105 (m), 1076 (w), 1051 (m), 1040 (m), 1003 (w), 976 (w), 949 (w), 922 (m), 895 (w), 843 (m), 766 (s), 748 (s), 710 (m), 671 (m), 654 (w), 638 (m).

HRMS-ESI ber. [$C_{22}H_{15}FO_2 + H$] $^+$: 331.1129; gef.: 331.1129.

HPLC-MS: $t_R = 6.4$ min, >99.9 %.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(9-methyl-6H-benzo[c]chromen-6-yliden)ethan-1-on (15I)



15I
C₂₂H₁₅FO₂
[330.36]

Das Produkt wurde nach AAV5-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 9:1) wurden 290 mg (0.879 mmol, 86 %) **15I** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.36.

Smp: 140-141 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.48 (s, 3H), 6.76 (s, 1H), 7.14 - 7.32 (m, 4H), 7.38 (ddd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 7.46 (td, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 1H), 7.65 (ddd, ³J_{HH} = 9.8 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H), 7.75 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.86 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H), 7.93 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 21.99 (CH₃), 95.75 (CH), 114.79 (d, ²J_{CF} = 22.4 Hz, CH), 117.56 (CH), 118.55 (d, ²J_{CF} = 21.5 Hz, CH), 118.89 (C_{quart}), 121.86 (C_{quart}), 122.69 (CH), 123.78 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, CH), 124.35 (CH), 125.40 (CH), 130.19 (C_{quart}), 130.31 (d, ³J_{CF} = 7.7 Hz, CH), 130.57 (2xCH), 130.59 (CH), 143.87 (2xC_{quart}), 150.73 (C_{quart}), 159.85 (C_{quart}), 161.61 - 164.87 (d, ¹J_{CF} = 245.8 Hz, C_{quart}), 186.79 (C_{quart}).

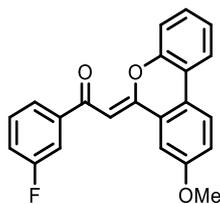
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.5.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3586 (w), 3073 (w), 3051 (w), 1896 (w), 1865 (w), 1842 (w), 1778 (w), 1738 (w), 1655 (m), 1616 (m), 1595 (m), 1557 (s), 1499 (m), 1481 (m), 1445 (m), 1360 (w), 1337 (w), 1308 (s), 1283 (s), 1271 (m), 1233 (s), 1198 (w), 1150 (m), 1113 (m), 1082 (w), 1032 (w), 1020 (m), 1003 (w), 974 (w), 945 (w), 934 (w), 887 (m), 870 (w), 851 (w), 826 (m), 791 (s), 754 (s), 741 (s), 727 (s), 712 (m), 673 (m), 654 (m), 642 (m), 617 (m).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₅FO₂ + H]⁺: 331.1129; gef.: 331.1132.

EA: ber. für C₂₂H₁₅FO₂ (330.36): C 79.99, H 4.58; gef.: C 79.60, H 4.53.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(8-methoxy-6H-benzo[c]chromen-6-yliden)ethan-1-on (15m)



15m
C₂₂H₁₅FO₃
[346.36]

Das Produkt wurde nach AAV5-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 10:1) wurden 260 mg (0.751 mmol, 76 %) **15m** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.21.

Smp: 147-148 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.91 (s, 3H), 6.72 (s, 1H), 7.12 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 7.17 - 7.28 (m, 3H), 7.32 (ddd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.46 (td, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 1H), 7.64 (ddd, ³J_{HH} = 9.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 7.72 - 7.77 (m, 1H), 7.86 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H), 7.95 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 56.05 (CH₃), 96.81 (CH), 108.56 (CH), 114.86 (d, ²J_{CF} = 22.2 Hz, CH), 117.32 (CH), 118.65 (d, ²J_{CF} = 21.5 Hz, CH), 118.93 (C_{quart}), 120.37 (CH), 122.19 (CH), 123.58 (C_{quart}), 123.88 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, CH), 124.18 (CH), 124.36 (CH), 125.67 (C_{quart}), 129.59 (CH), 130.33 (d, ³J_{CF} = 7.7 Hz, CH), 143.59 (d, ³J_{CF} = 6.1 Hz, C_{quart}), 149.83 (C_{quart}), 159.25 (C_{quart}), 160.43 (C_{quart}), 162.40 - 164.04 (d, ¹J_{CF} = 246.1 Hz, C_{quart}), 187.24 (d, ⁴J_{CF} = 2.0 Hz, C_{quart}).

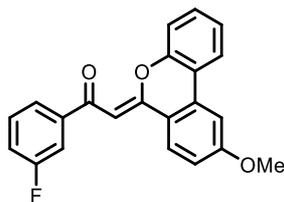
¹⁹F-NMR (565 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.5.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3102 (w), 3061 (w), 1886 (w), 1800 (w), 1603 (m), 1589 (m), 1557 (s), 1514 (m), 1483 (m), 1458 (m), 1435 (m), 1418 (w), 1339 (m), 1300 (s), 1269 (m), 1225 (m), 1200 (s), 1186 (m), 1158 (m), 1136 (w), 1096 (w), 1032 (m), 1003 (w), 978 (w), 951 (m), 901 (m), 868 (w), 858 (w), 835 (s), 812 (m), 790 (s), 764 (s), 748 (m), 725 (m), 700 (m), 691 (m), 667 (w), 654 (w), 633 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₅FO₃ + H]⁺: 347.1078; gef.: 347.1082.

EA: ber. für C₂₂H₁₅FO₃ (346.36): C 76.29, H 4.37; gef.: C 76.24, H 4.23.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(9-methoxy-6H-benzo[c]chromen-6-yliden)ethan-1-on (15n)



15n
C₂₂H₁₅FO₃
[346.36]

Das Produkt wurde nach AAV5-A hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 8:1) wurden 338 mg (0.976 mmol, 99 %) **15n** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.21.

Smp: 154.5-155.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.95 (s, 3H), 6.69 (s, 1H), 7.03 (dd, ³J_{HH} = 9.0 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, 1H), 7.20 (dd, ³J_{HH} = 8.2, Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1H), 7.21 - 7.26 (m, 2H), 7.38 - 7.43 (m, 1H), 7.43 - 7.49 (m, 2H), 7.64 (ddd, ³J_{HH} = 9.8 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H), 7.74 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H), 7.91 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H), 7.94 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 1H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 56.07 (CH₃), 94.88 (CH), 105.80 (CH), 114.74 (d, ²J_{CF} = 22.2 Hz, CH), 116.88 (CH), 117.37 (C_{quart}), 117.67 (CH), 118.41 (d, ²J_{CF} = 21.5 Hz, CH), 118.78 (C_{quart}), 122.80 (CH), 123.71 (d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, CH), 124.34 (CH), 127.69 (CH), 130.28 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 130.92 (CH), 132.35 (C_{quart}), 143.94 (d, ³J_{CF} = 6.0 Hz, C_{quart}), 150.87 (C_{quart}), 160.00 (C_{quart}), 163.58 (C_{quart}), 162.42 - 164.05 (d, ¹J_{CF} = 246.4 Hz, C_{quart}), 186.53 (d, ⁴J_{CF} = 1.9 Hz, C_{quart}).

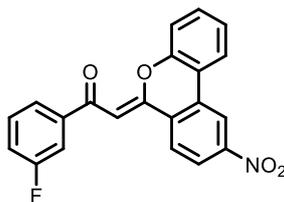
¹⁹F-NMR (565 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.6.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3991 (w), 3937 (w), 3715 (w), 3287 (w), 3219 (w), 3069 (w), 3038 (w), 2947 (w), 2843 (w), 1715 (w), 1655 (w), 1612 (m), 1589 (w), 1557 (s), 1501 (m), 1483 (w), 1431 (m), 1360 (w), 1312 (m), 1300 (m), 1283 (m), 1273 (w), 1234 (s), 1225 (s), 1182 (m), 1165 (m), 1148 (m), 1115 (w), 1086 (w), 1043 (w), 1015 (m), 1003 (w), 974 (w), 945 (w), 935 (w), 897 (w), 866 (m), 831 (m), 793 (m), 777 (m), 754 (s), 743 (m), 716 (m), 677 (w), 648 (m), 613 (w).

HRMS-ESI ber. [C₂₂H₁₅FO₃ + H]⁺: 347.1078; gef.: 347.1081.

EA: ber. für C₂₂H₁₅FO₃ (346.36): C 76.29, H 4.37; gef.: C 76.26, H 4.33.

(Z)-1-(3-Fluorphenyl)-2-(9-nitro-6H-benzo[c]chromen-6-yliden)ethan-1-on (15o)



15o
C₂₁H₁₂FNO₄
[361.33]

Das Produkt wurde nach AAV5-B hergestellt. Nach säulenchromatischer Trennung (n-Hexan/Aceton 8:1) wurden 251 mg (0.695 mmol, 72 %) **15o** in Form eines braunen Feststoffs erhalten.

R_f (n-Hexan/Aceton 5:1): 0.21.

Smp: 198-199 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.81 (s, 1H), 7.11 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 7.23 - 7.32 (m, 2H), 7.40 - 7.53 (m, 2H), 7.64 (ddd, ³J_{HH} = 9.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H), 7.75 (dt, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 7.96 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H), 8.07 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 1H), 8.20 (dd, ³J_{HH} = 8.9 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H), 8.76 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 100.22 (C_{quart}), 114.97 (d, ²J_{CF} = 22.4 Hz, CH), 117.42 (CH), 117.69 (2xCH), 117.76 (CH), 119.32 (d, ²J_{CF} = 21.6 Hz, CH), 123.29 (d, ³J_{CF} = 5.6 Hz, CH), 124.03 (CH), 124.83 (CH), 126.89 (CH), 129.92 (C_{quart}), 130.55 (d, ³J_{CF} = 7.8 Hz, CH), 131.88 (C_{quart}), 132.22 (CH), 142.59 (d, ³J_{CF} = 6.1 Hz, C_{quart}), 150.34 (C_{quart}), 150.93 (C_{quart}), 156.65 (C_{quart}), 161.62 - 164.88 (d, ¹J_{CF} = 246.5 Hz, C_{quart}), 187.15 (C_{quart}).

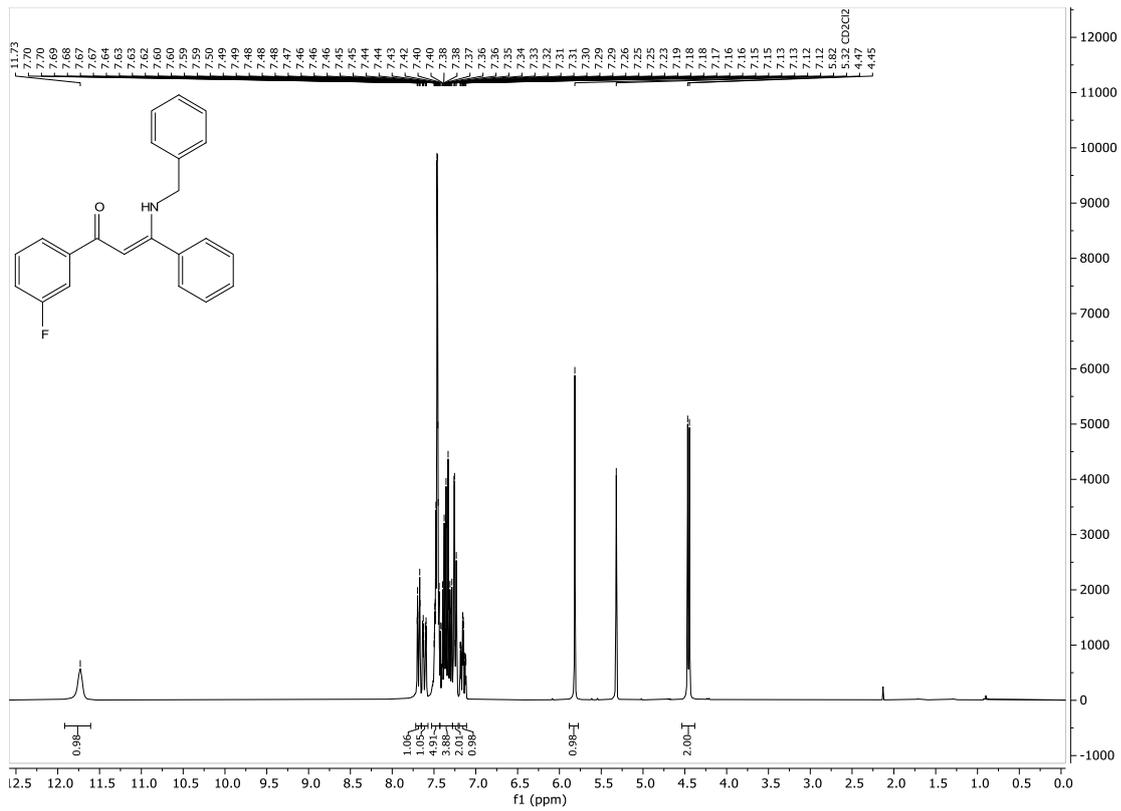
¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -113.1.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3100 (w), 3073 (w), 3044 (w), 3019 (w), 2909 (w), 1651 (m), 1616 (w), 1557 (s), 1520 (s), 1483 (m), 1445 (m), 1425 (w), 1368 (w), 1342 (s), 1331 (m), 1298 (s), 1267 (m), 1250 (m), 1233 (s), 1169 (m), 1153 (m), 1148 (m), 1105 (m), 1072 (w), 1032 (m), 1015 (m), 1001 (w), 978 (w), 941 (m), 891 (s), 839 (w), 831 (w), 802 (m), 768 (s), 745 (s), 721 (m), 704 (m), 696 (w), 671 (w), 660 (w), 629 (w).

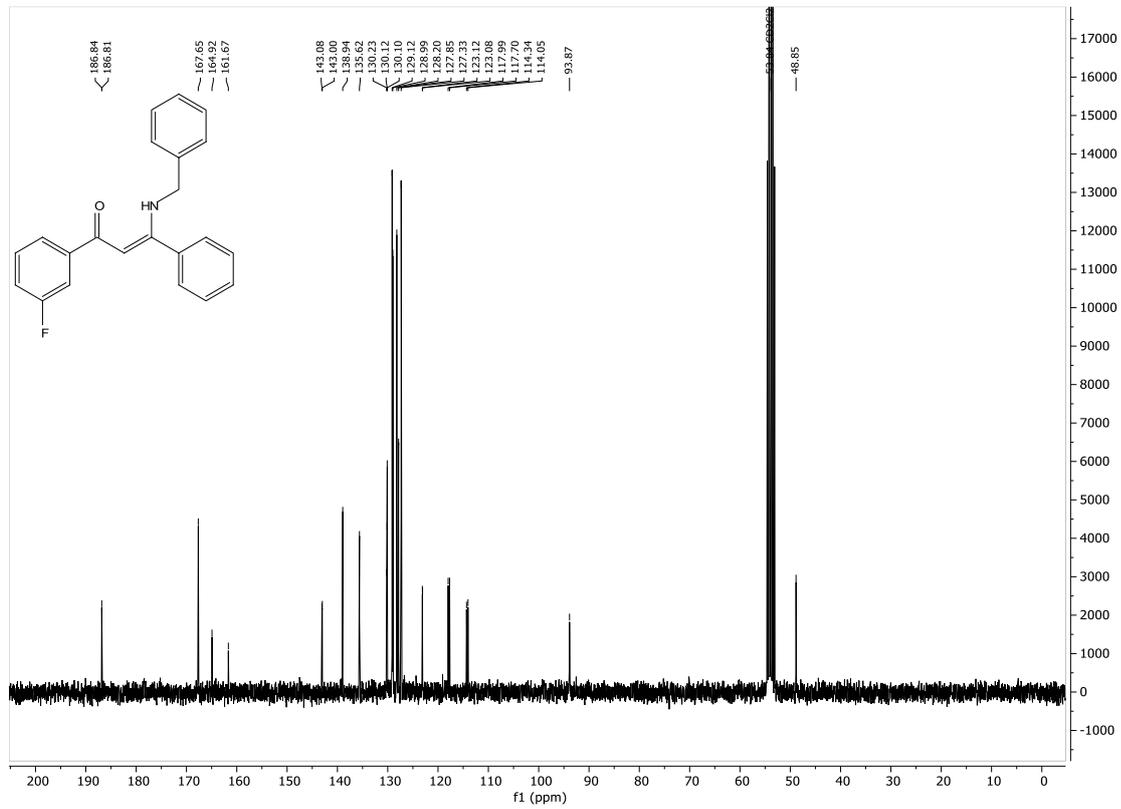
HRMS-ESI ber. [C₂₁H₁₂FNO₄ + H]⁺: 362.0823; gef.: 362.0822.

EA: ber. für C₂₁H₁₂FNO₄ (361.33): C 69.81, H 3.35, N 3.88; gef.: C 69.86, H 3.44, N 3.81.

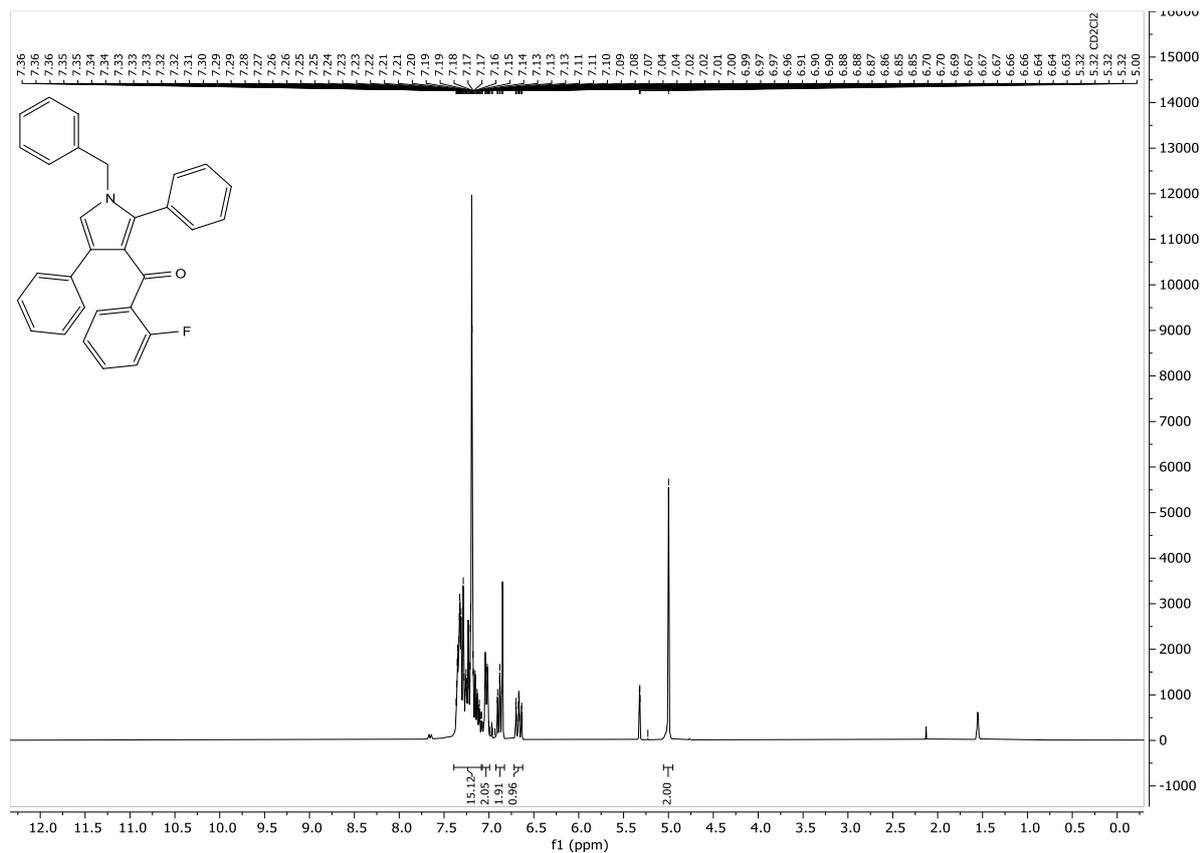
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **4b**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



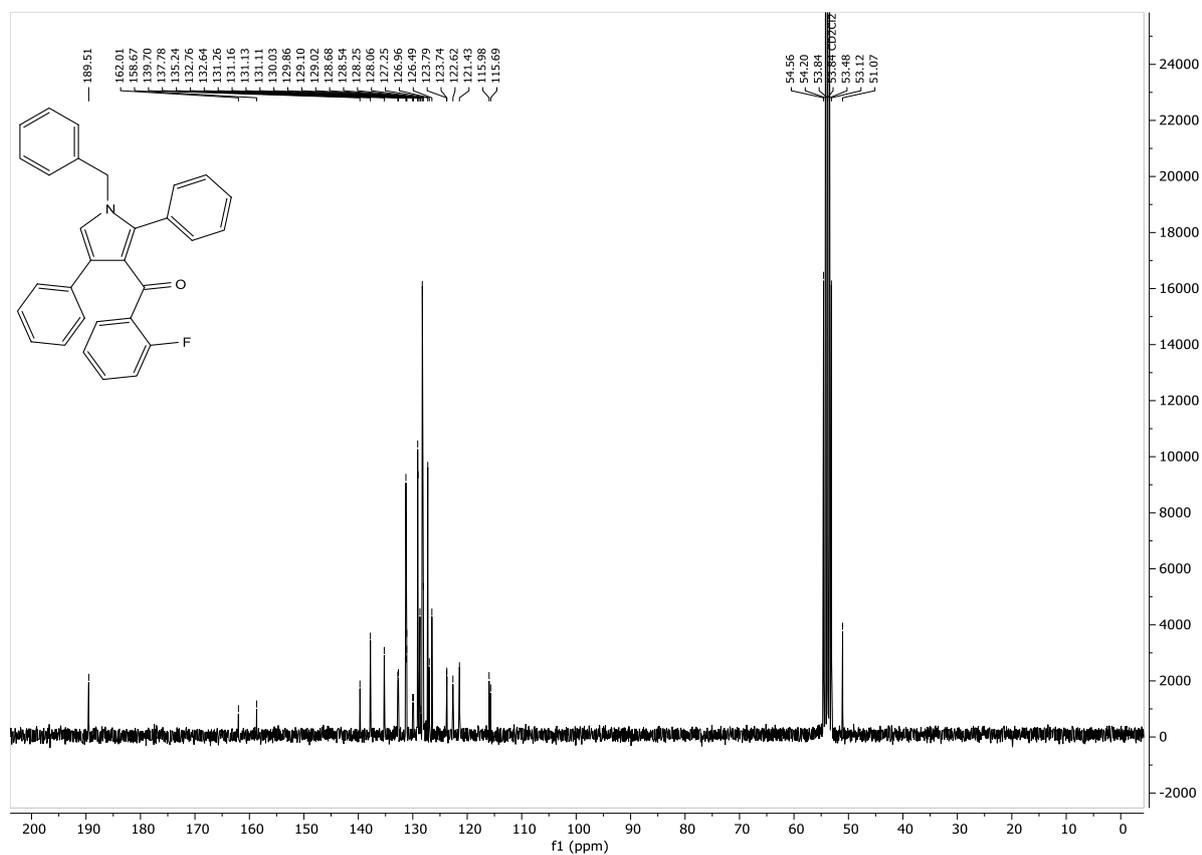
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **4b**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



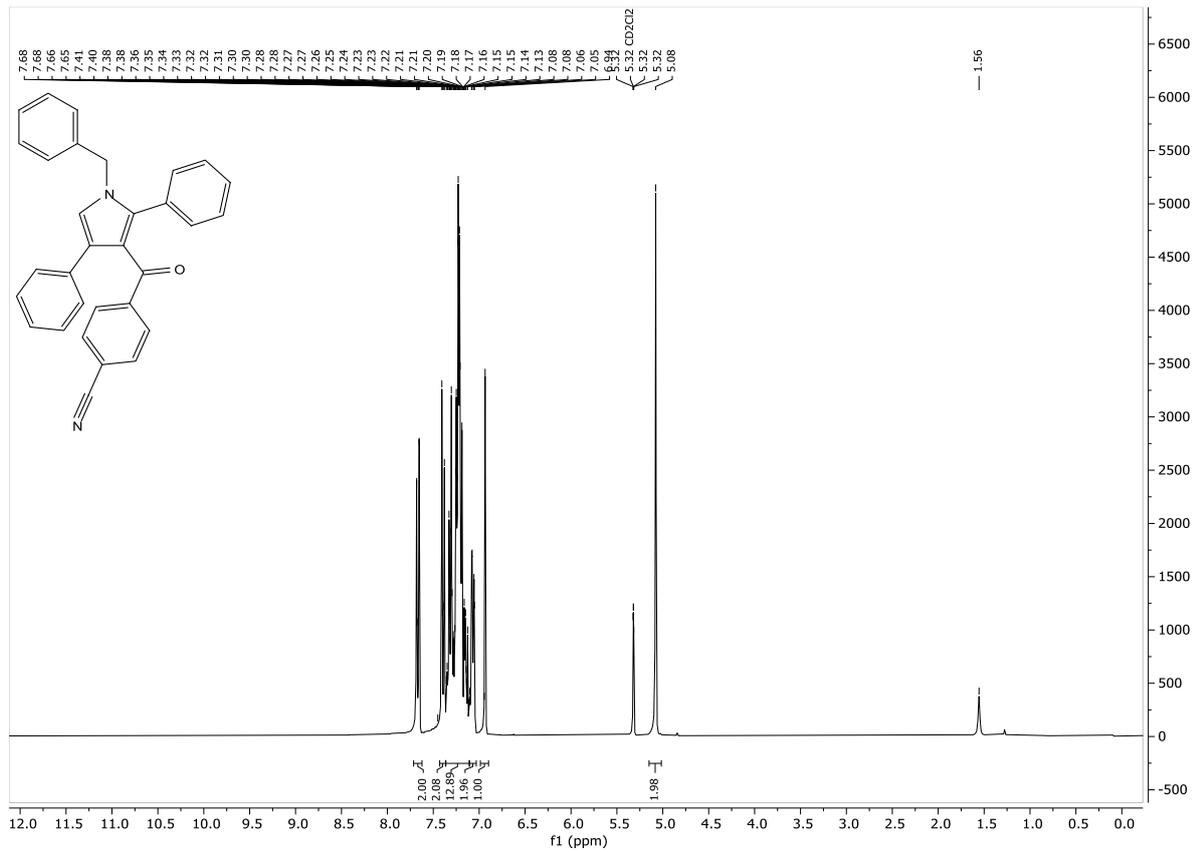
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **6a**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



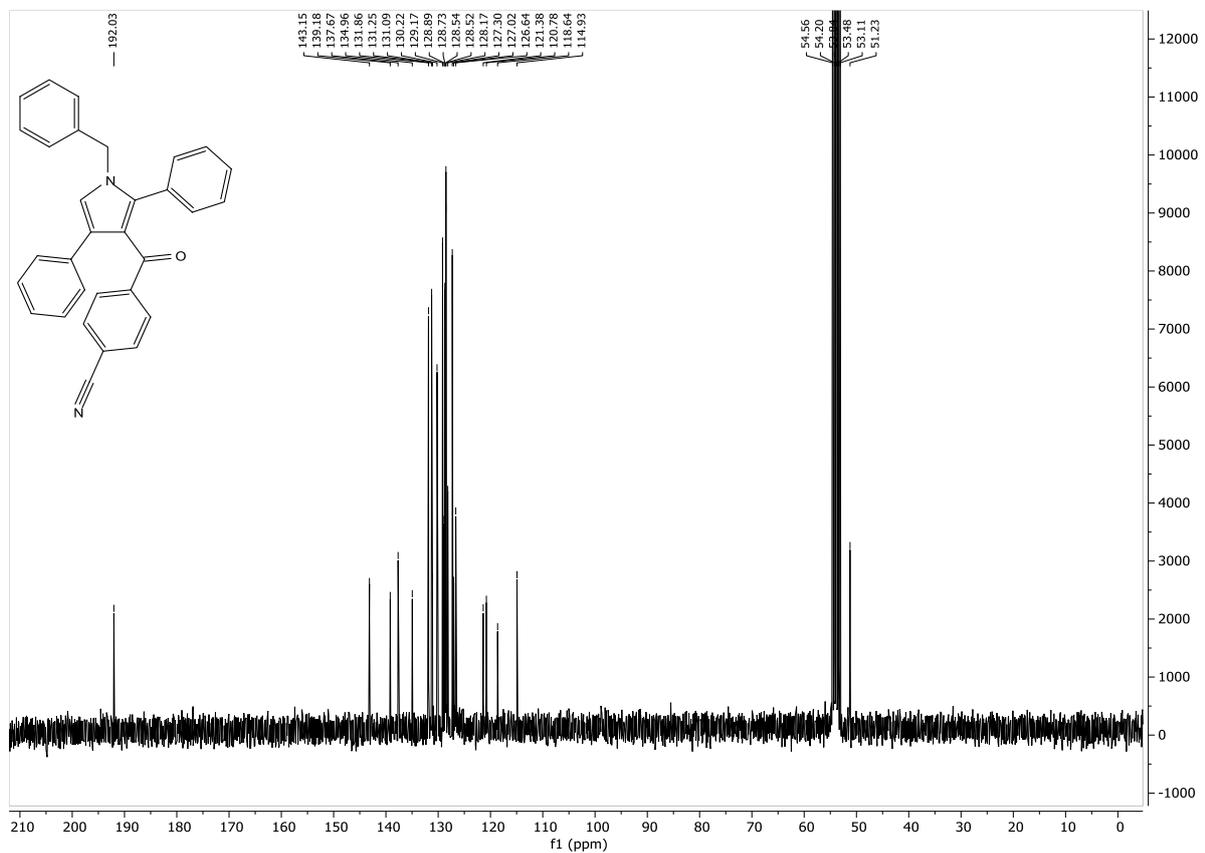
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **6a**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



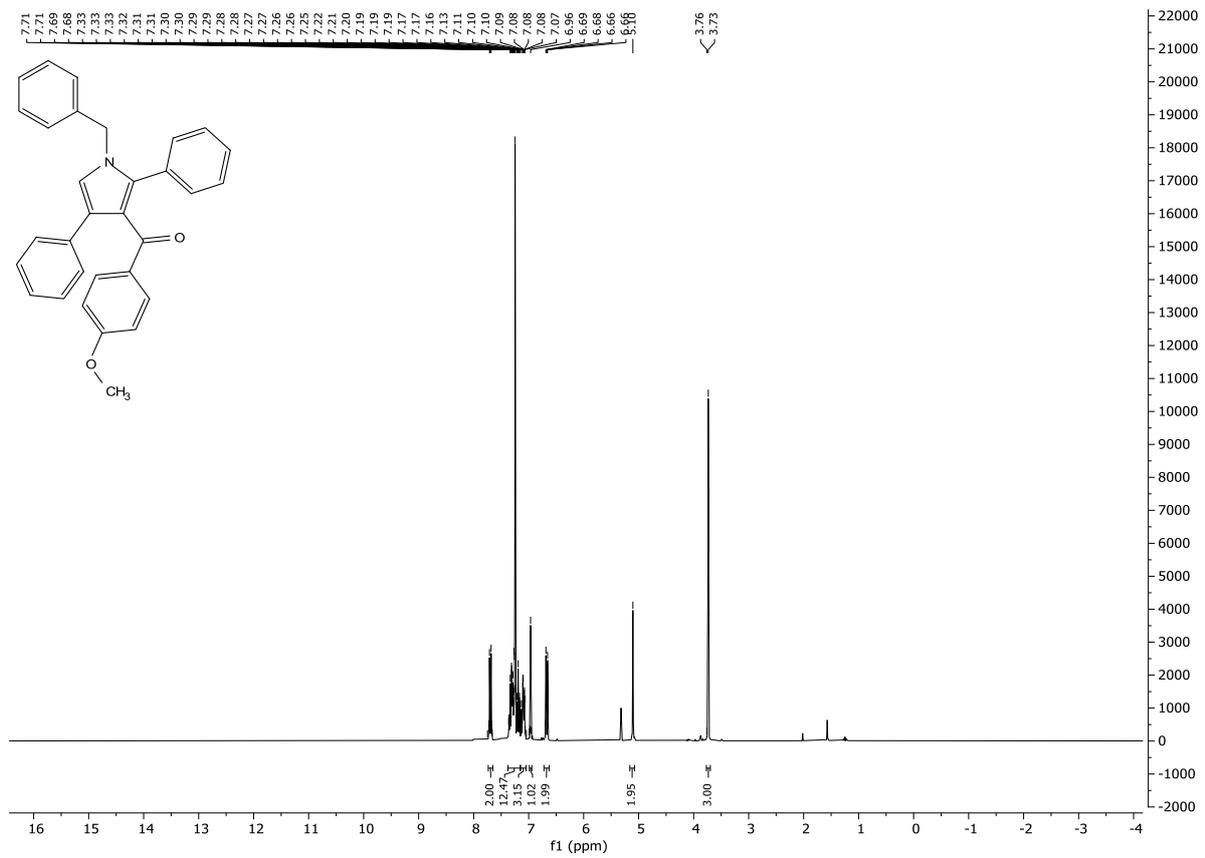
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **6c**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



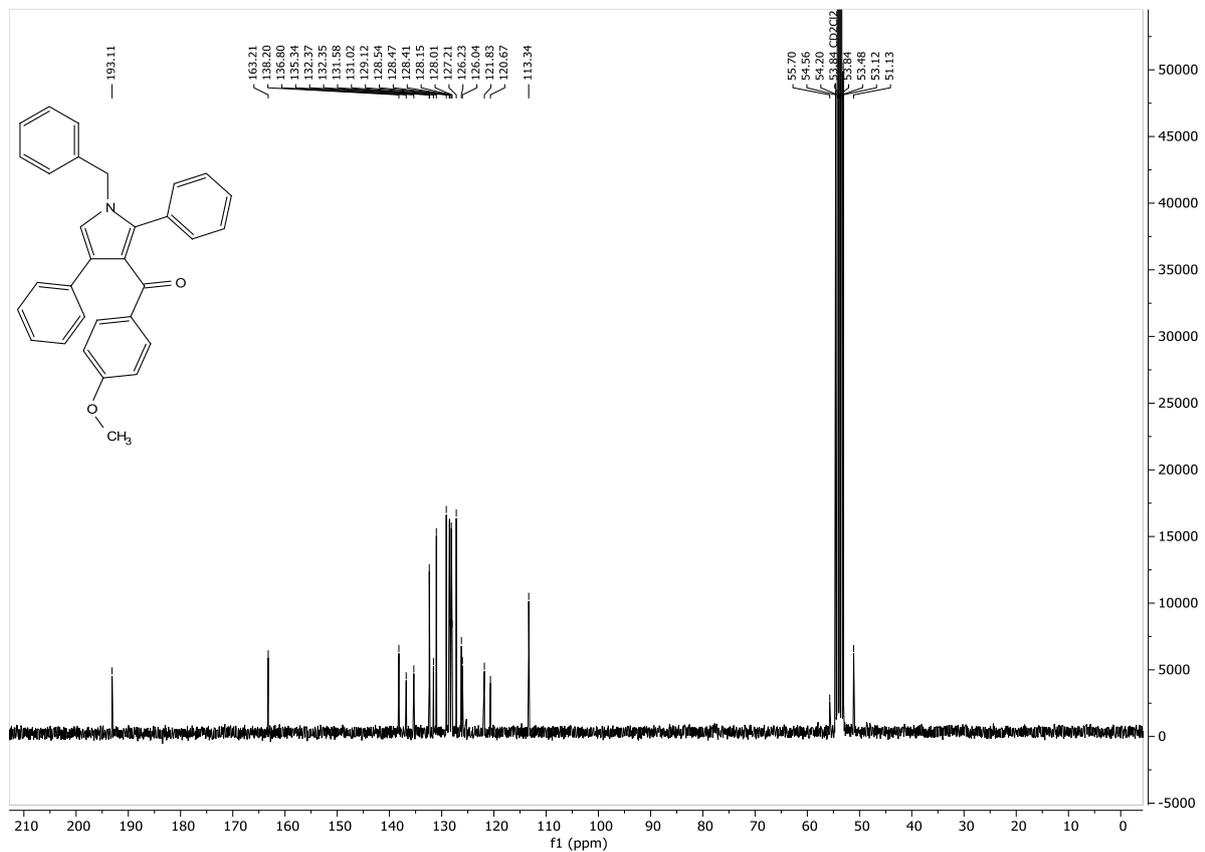
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **6c**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



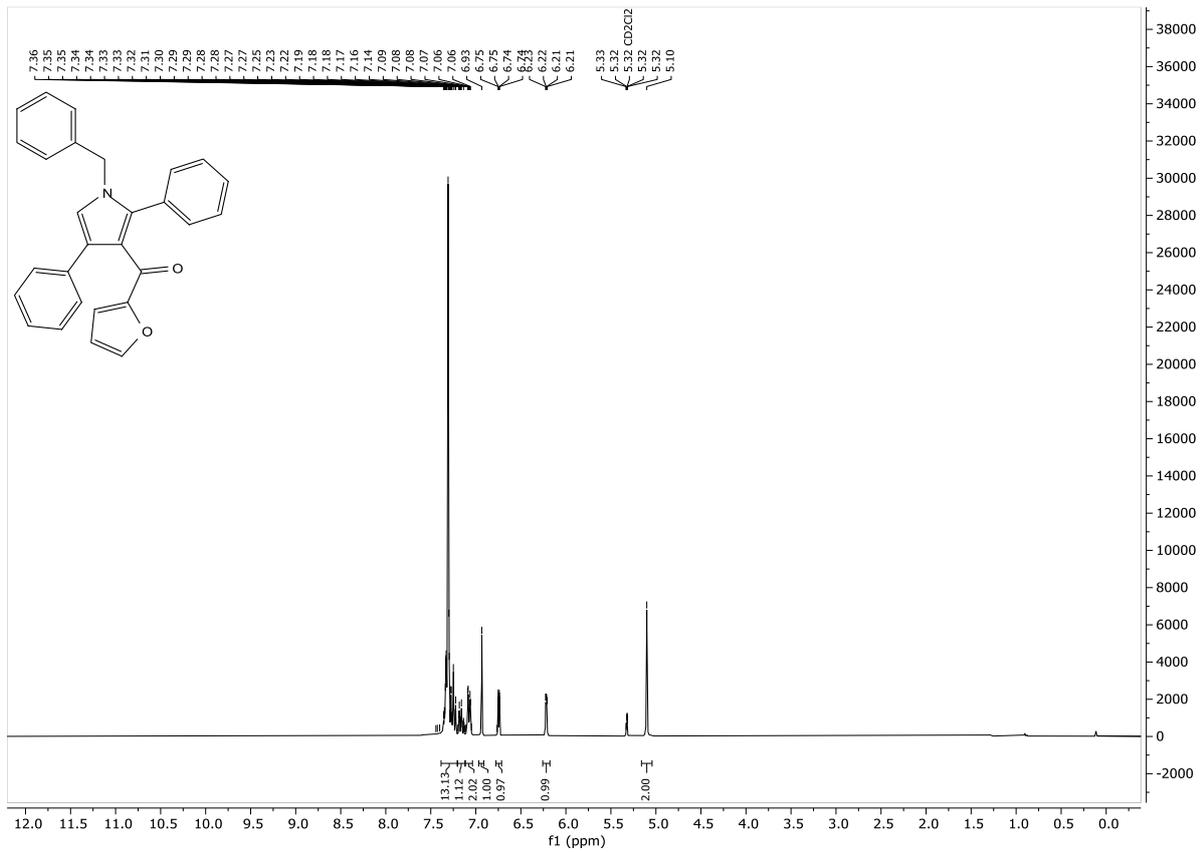
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **6d**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



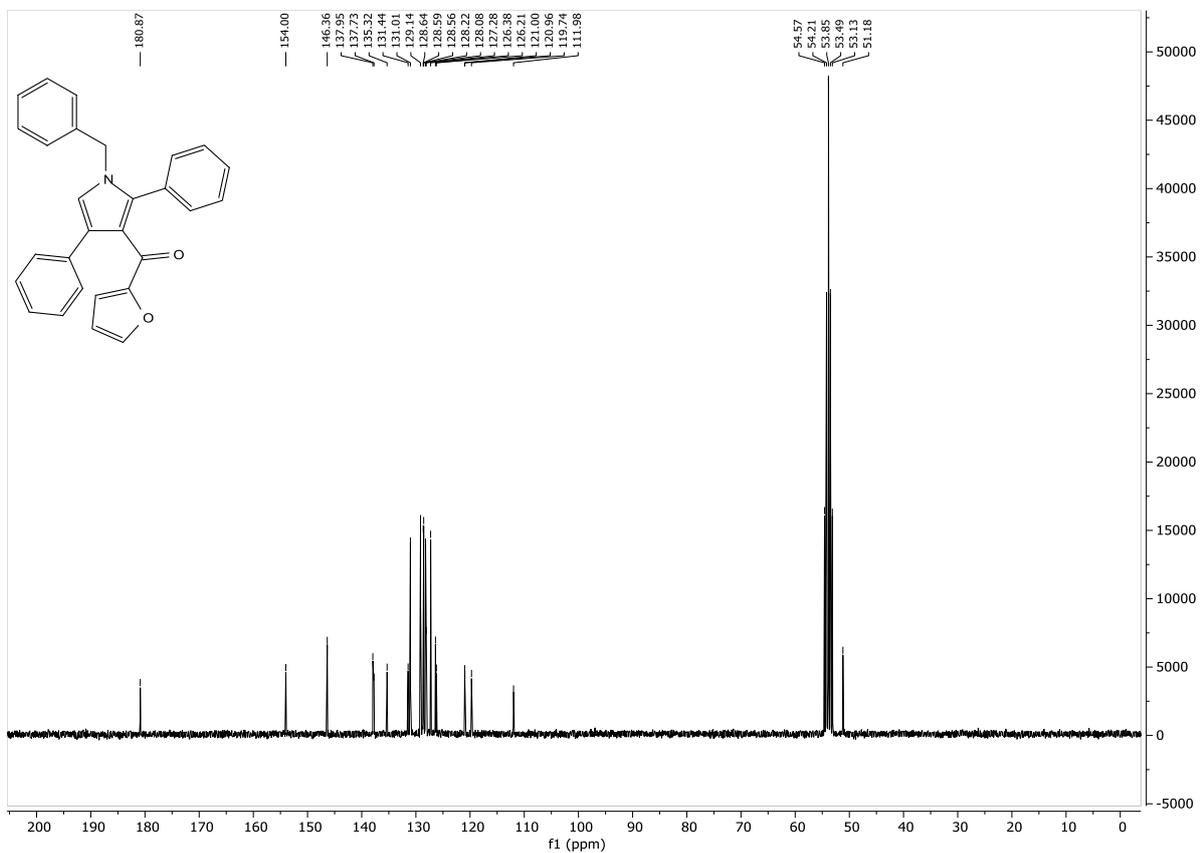
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **6d**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



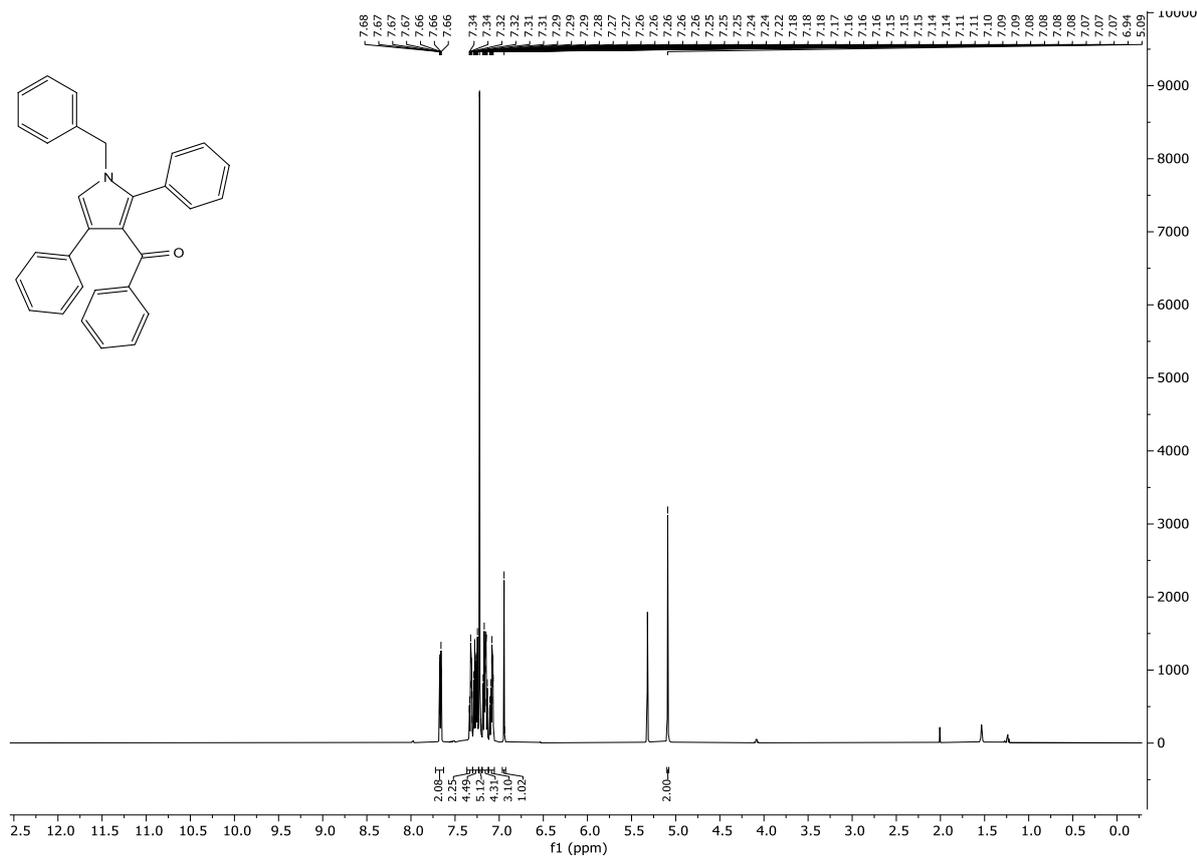
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **6e**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



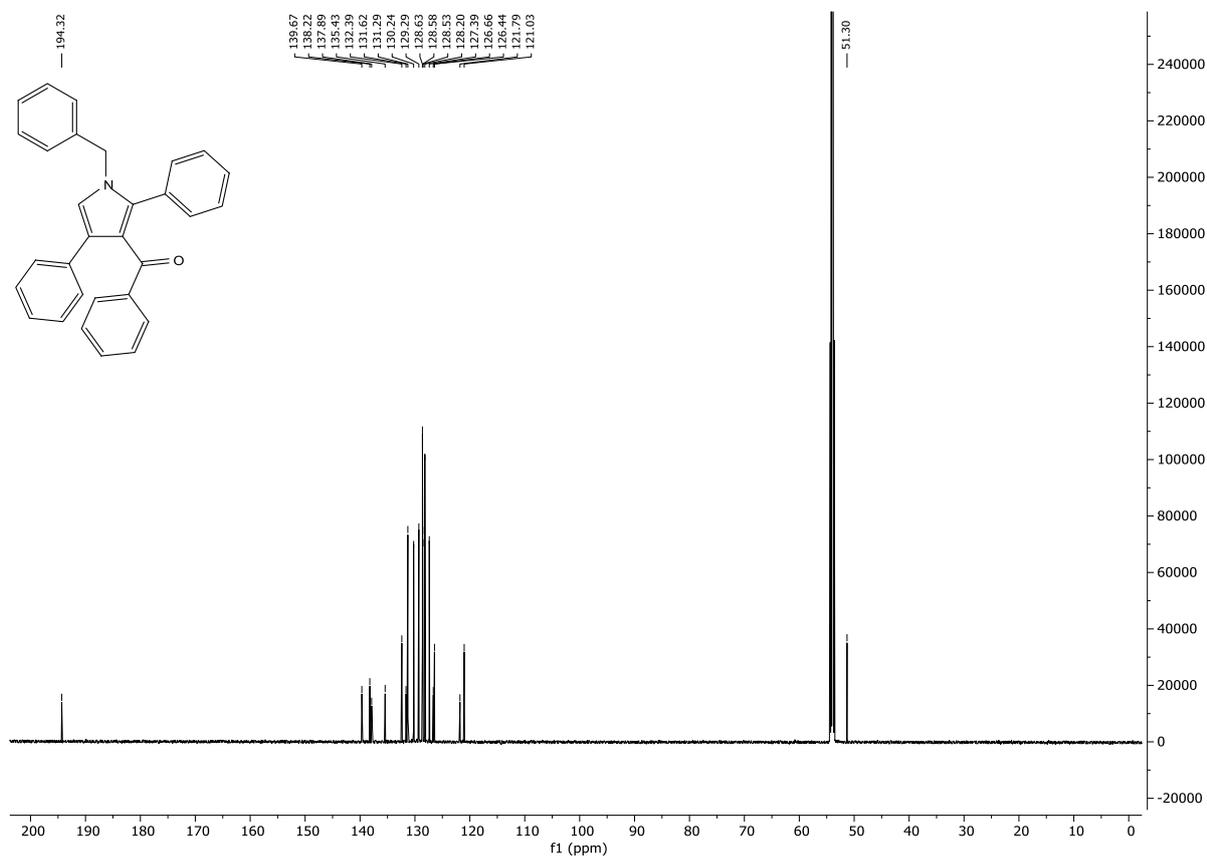
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **6e**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



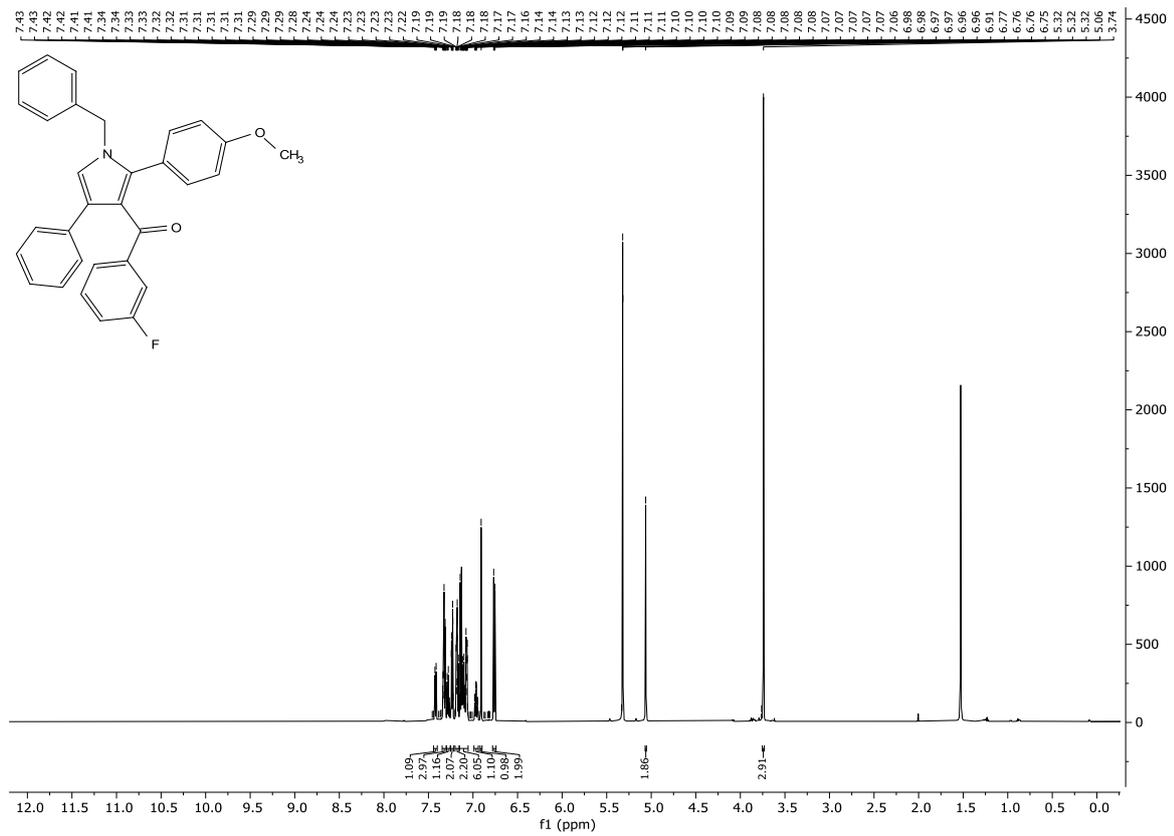
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **6f**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



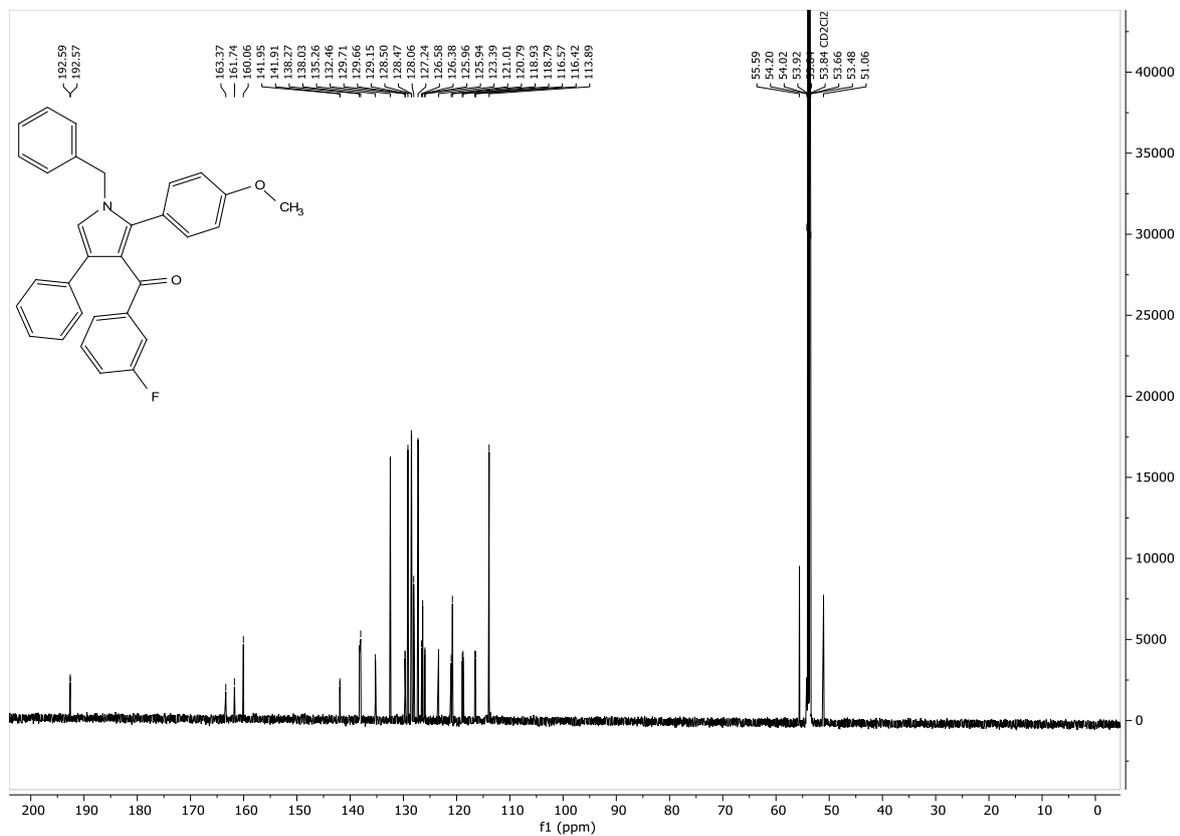
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **6f**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



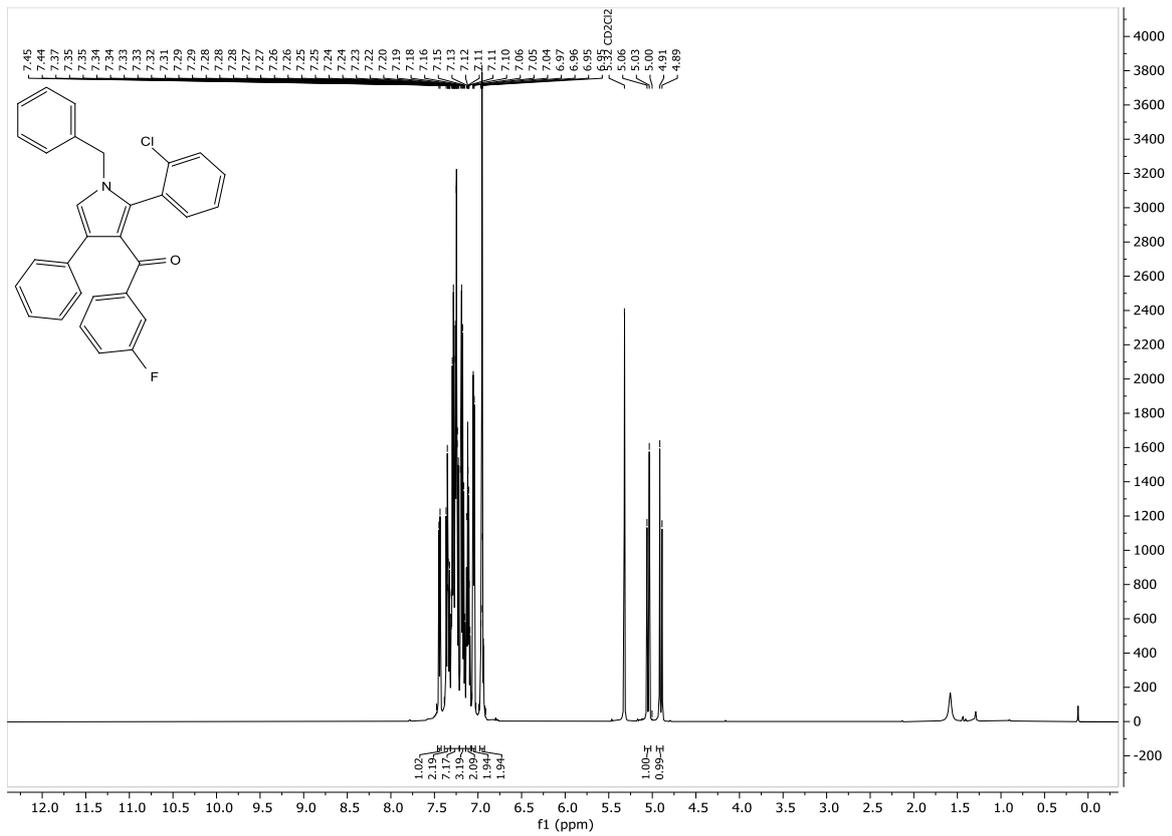
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **6h**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



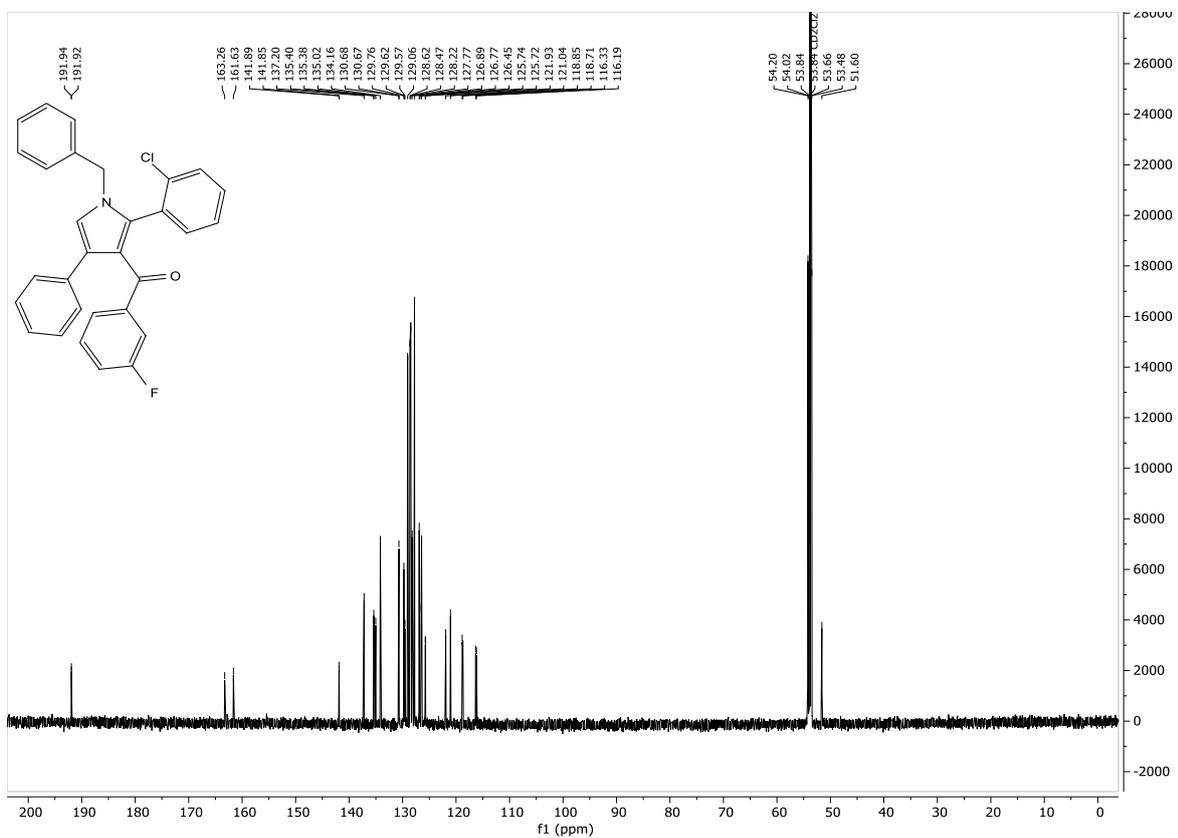
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **6h**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



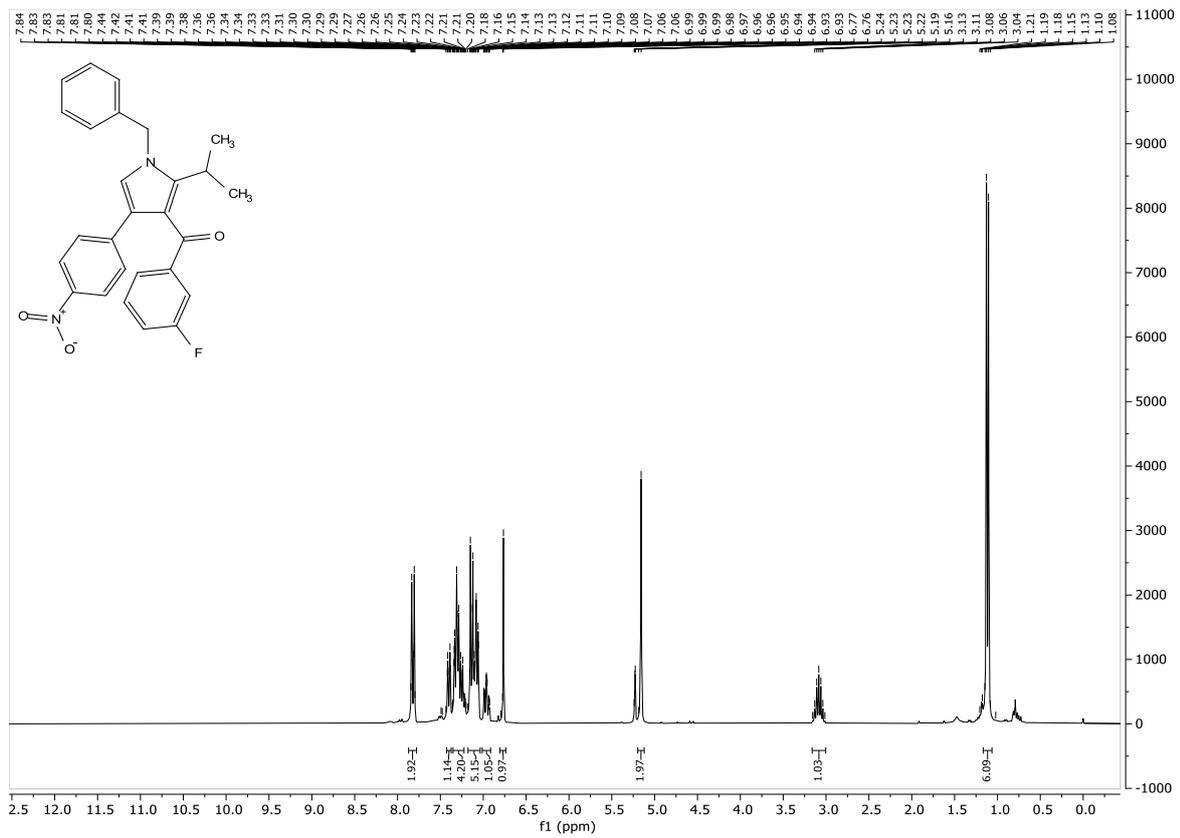
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **6i**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K



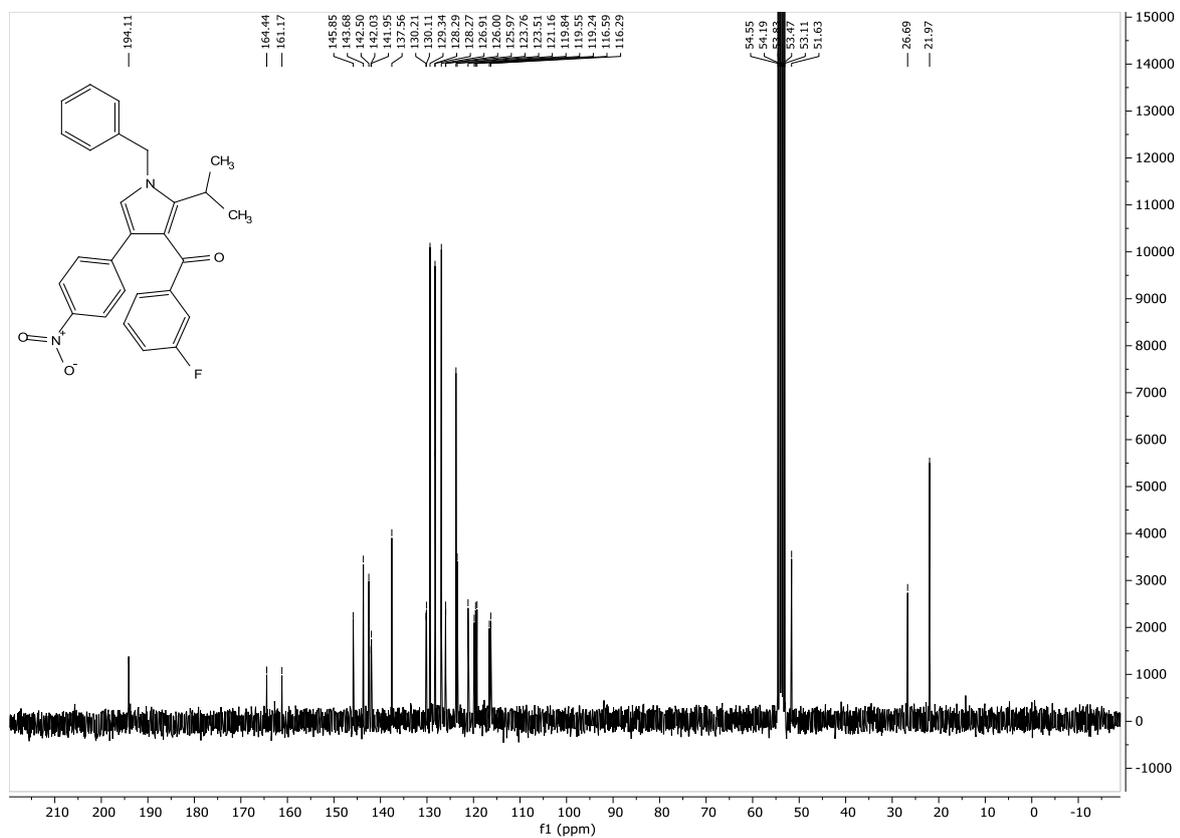
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **6i**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



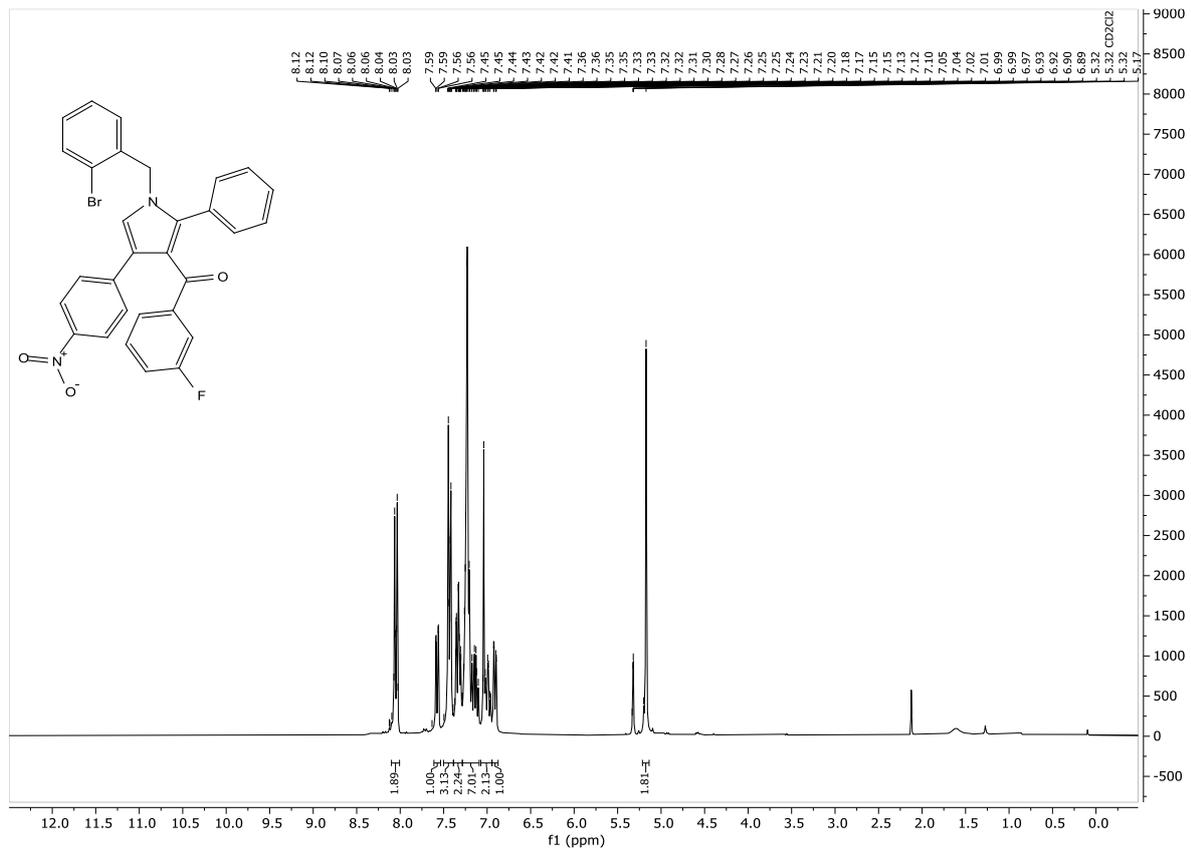
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **6j**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



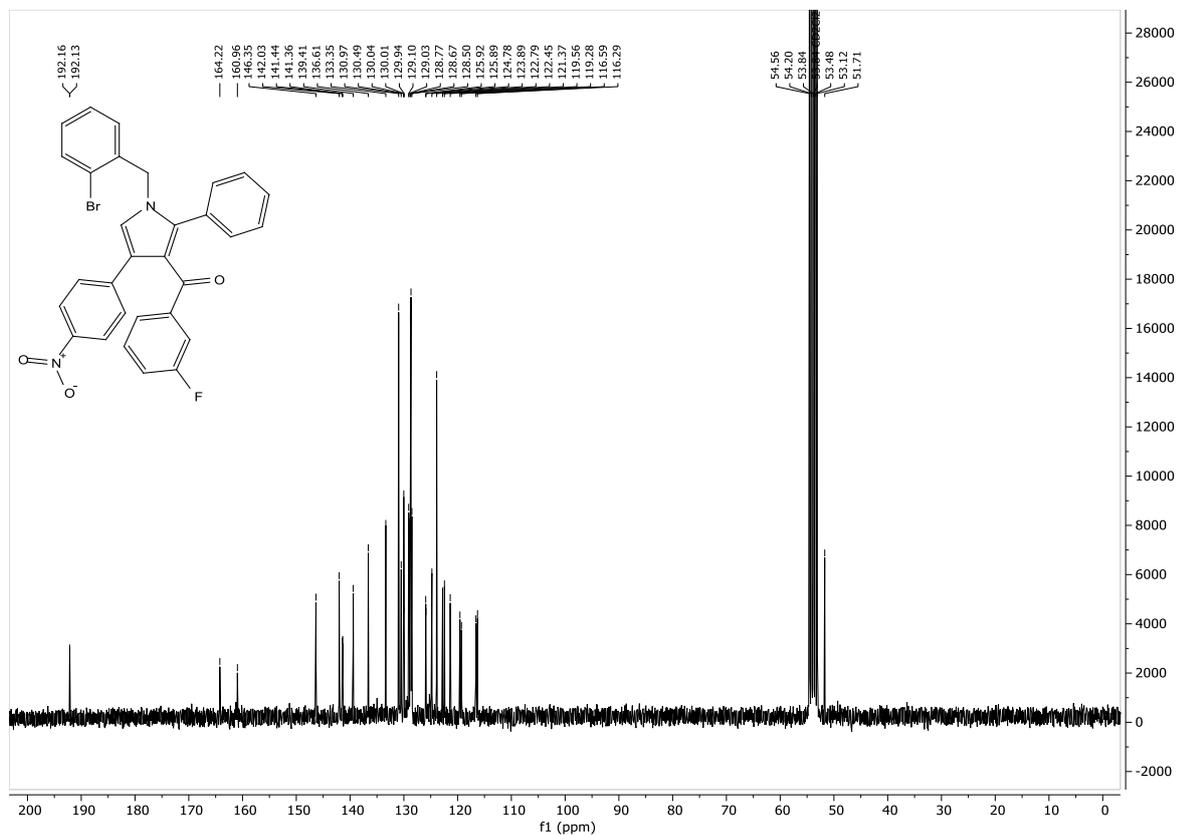
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **6j**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



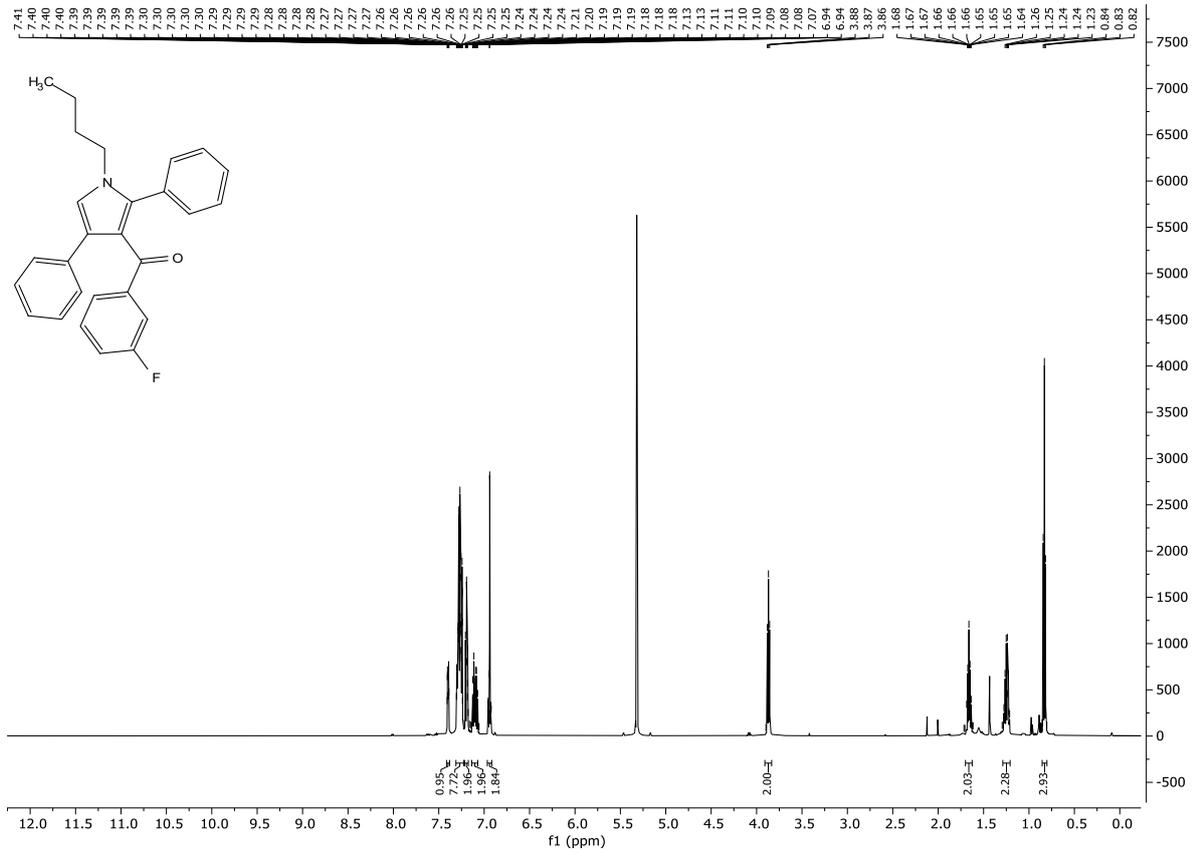
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **6k**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



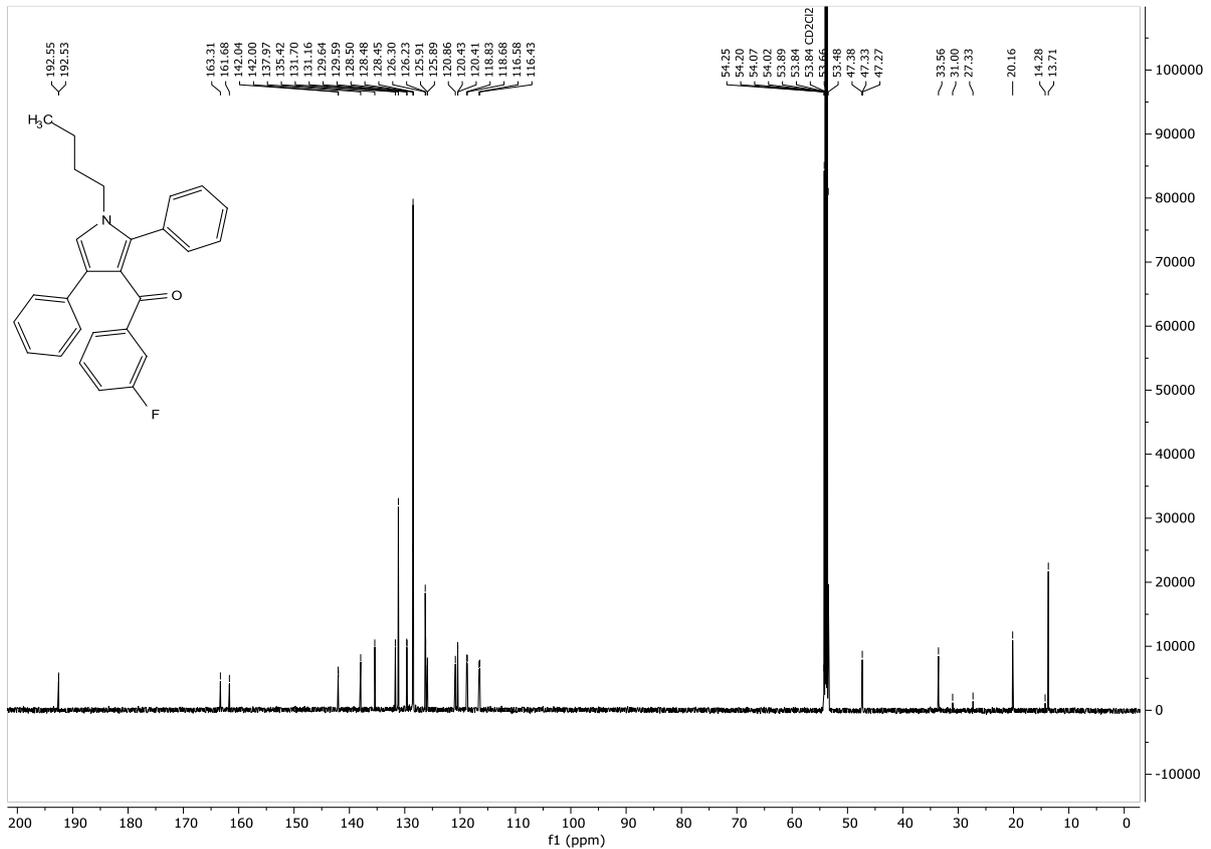
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **6k**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



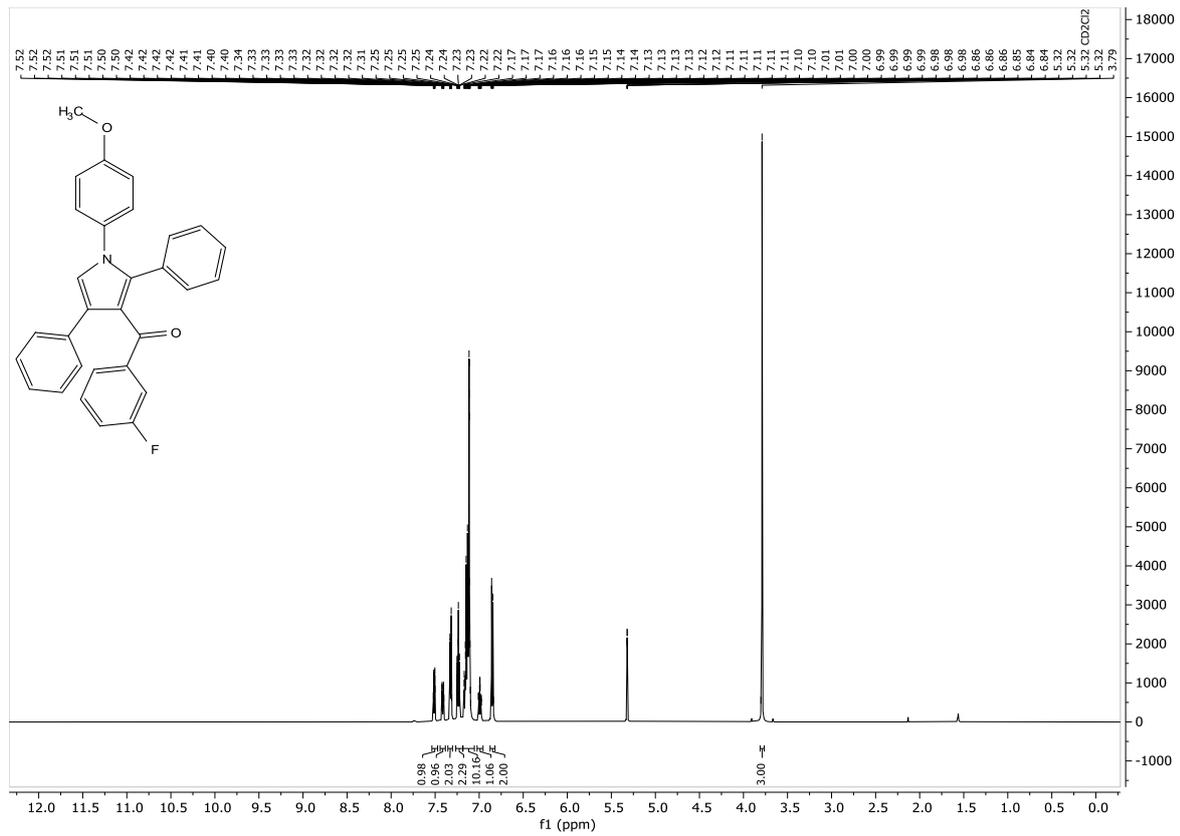
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **6I**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



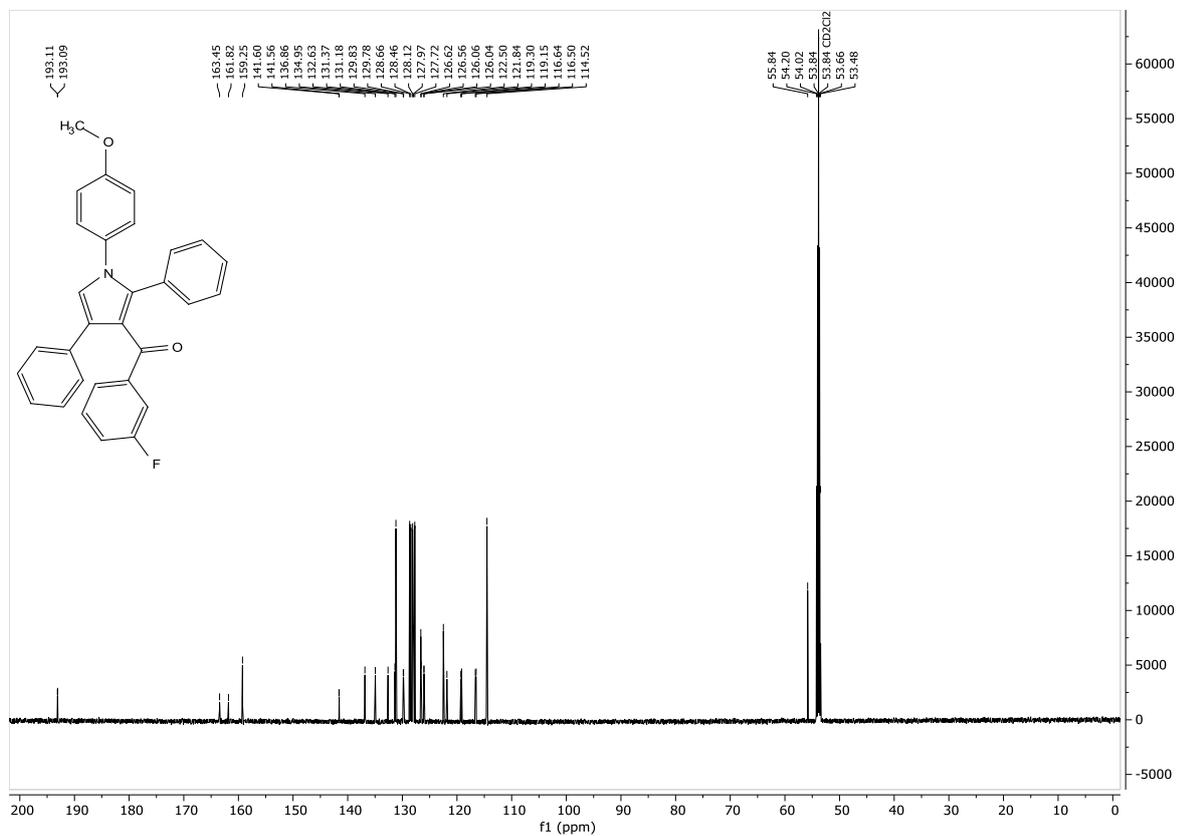
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **6I**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



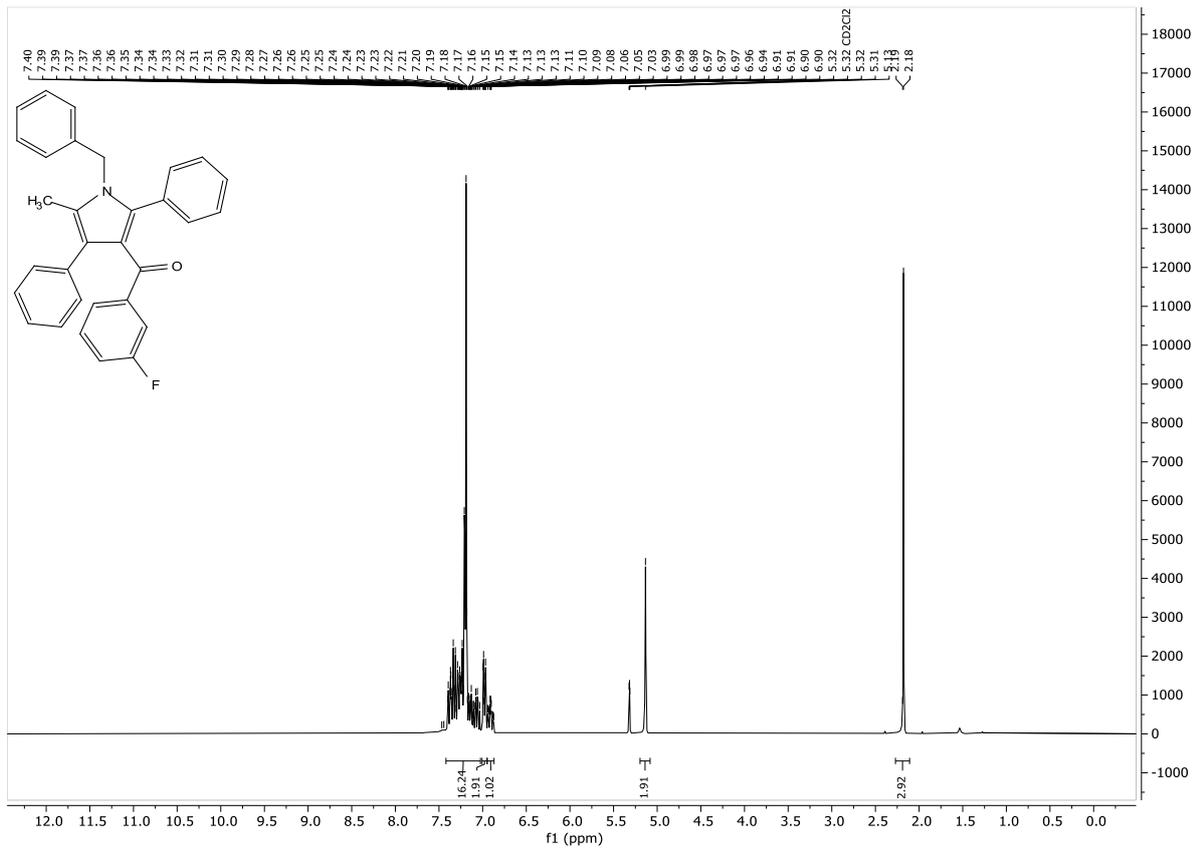
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **6m**, Dichlormethan- d_2 , 600 MHz, 298 K.



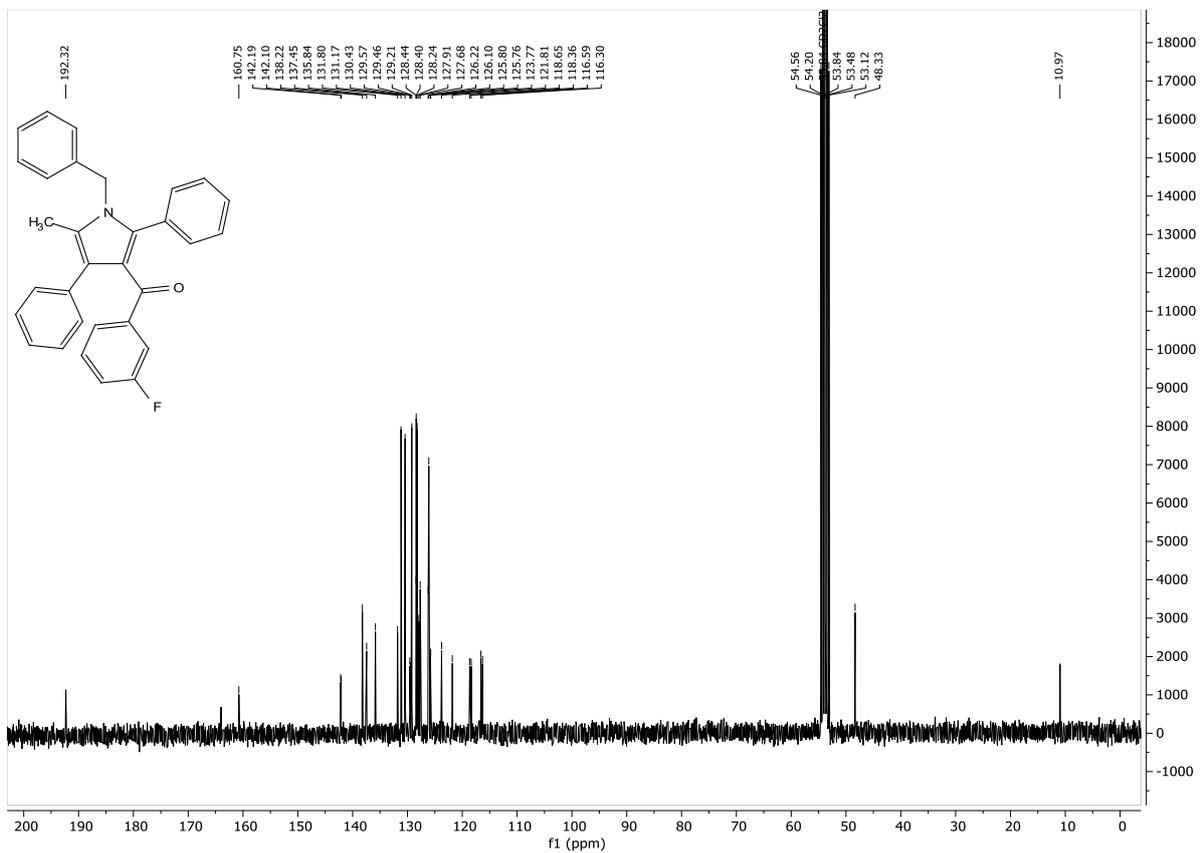
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **6m**, Dichlormethan- d_2 , 151 MHz, 298 K.



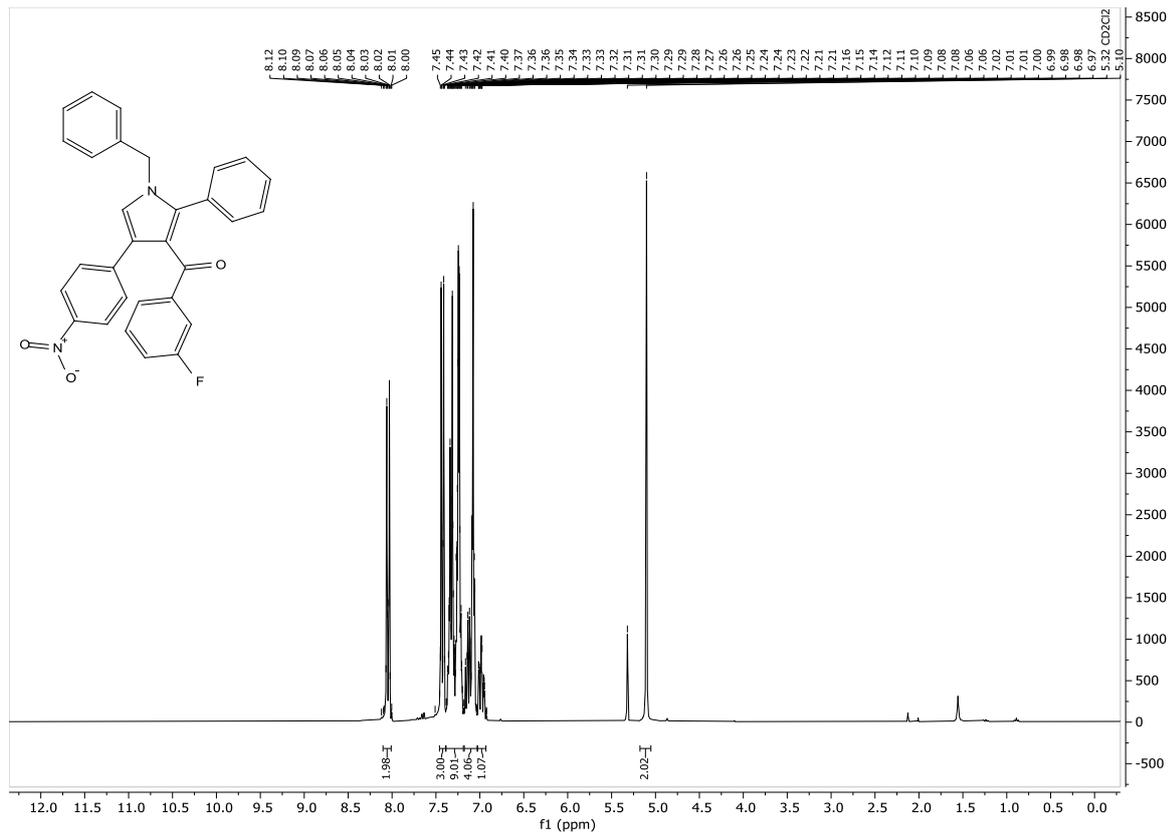
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **6o**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



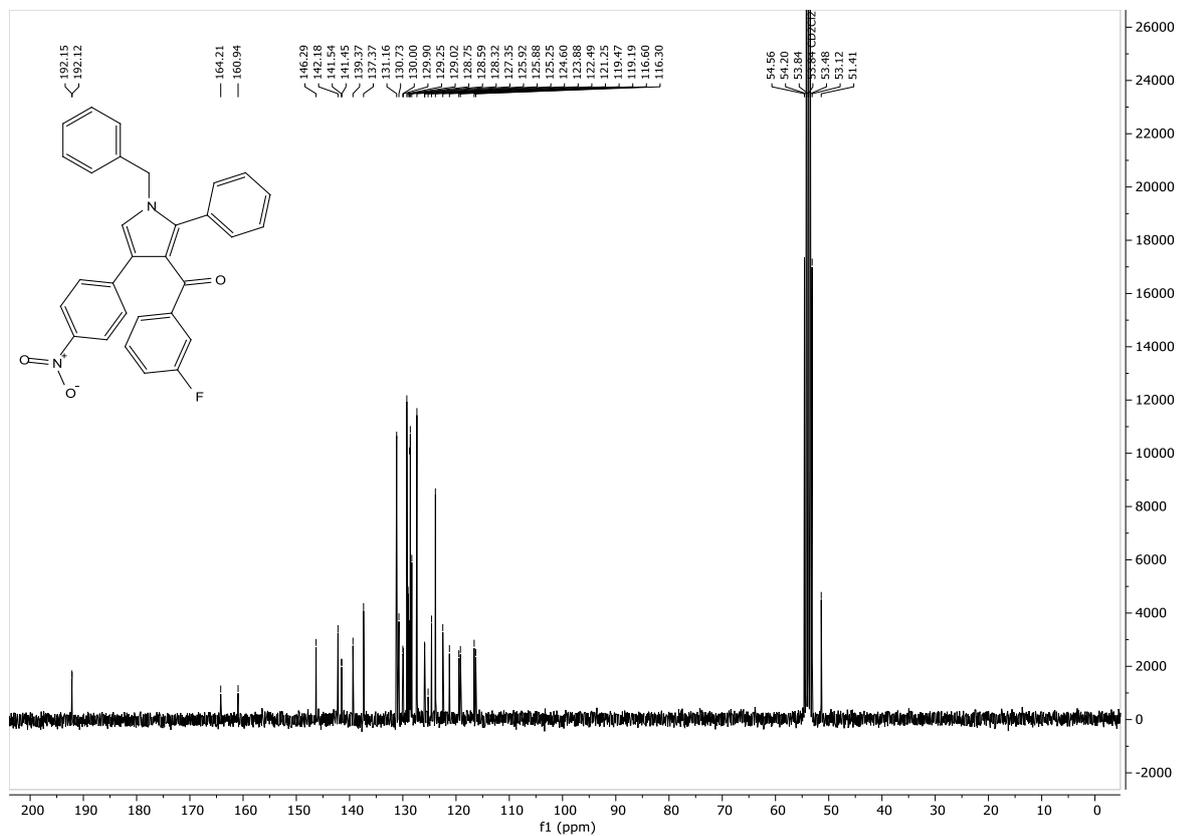
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **6o**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



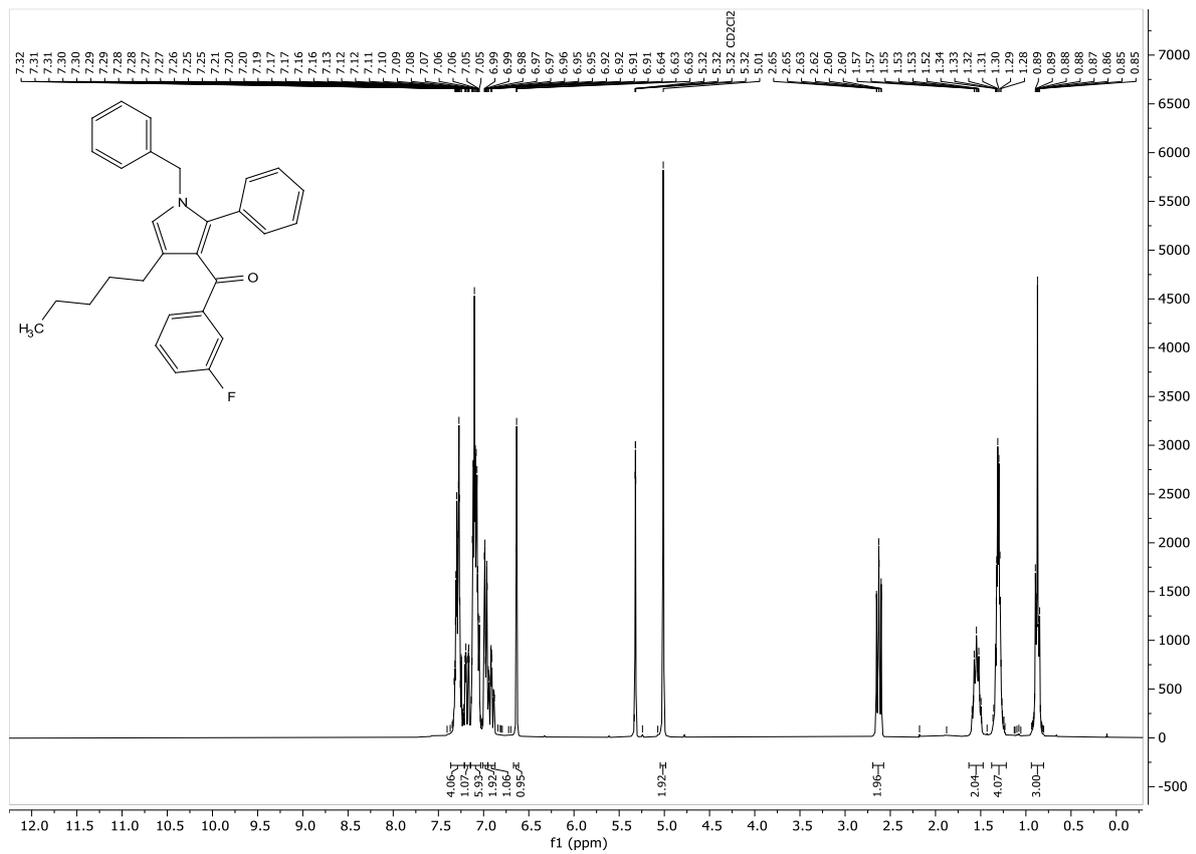
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **6p**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



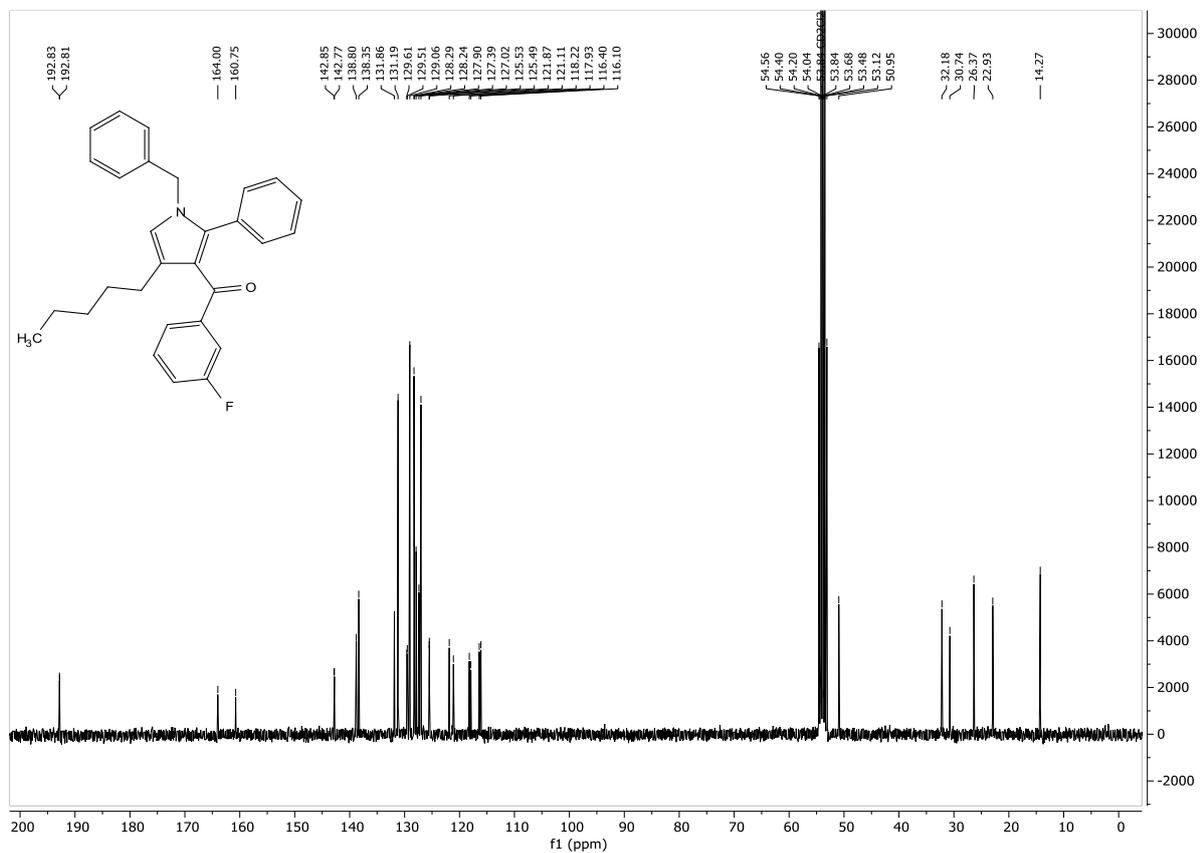
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **6p**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



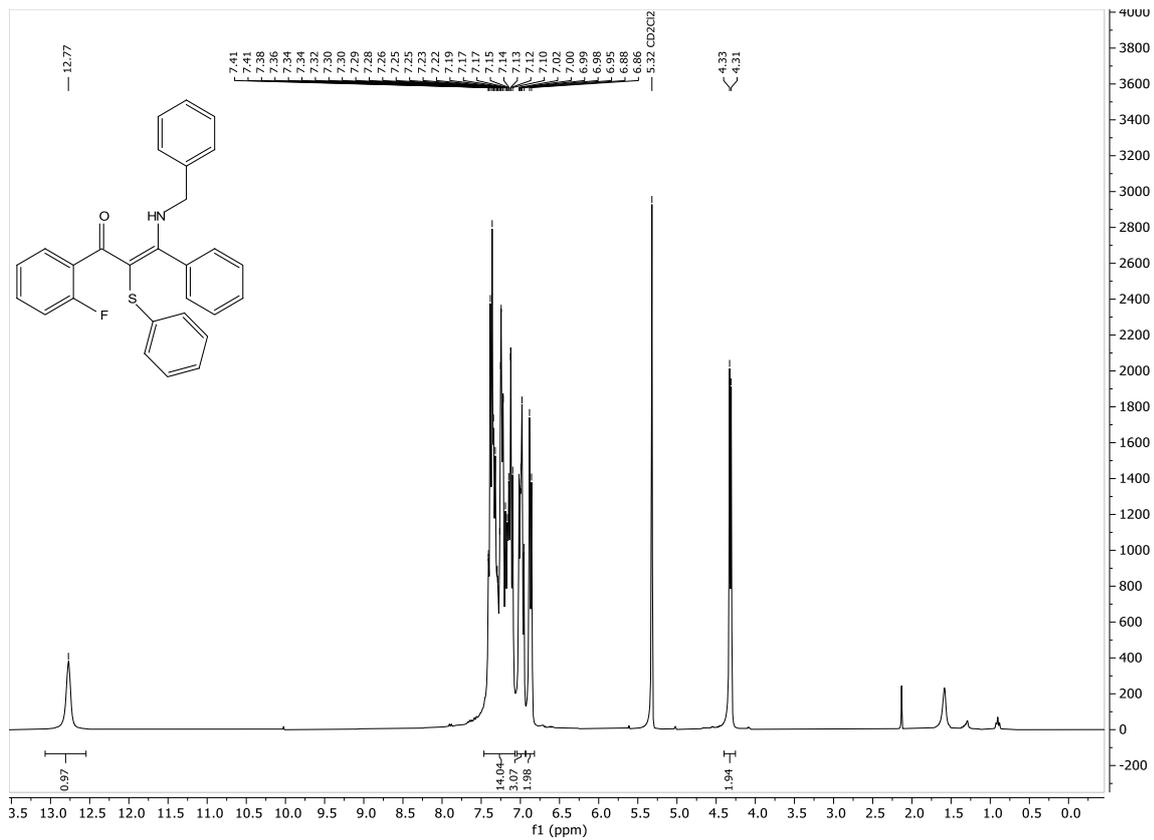
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **6q**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



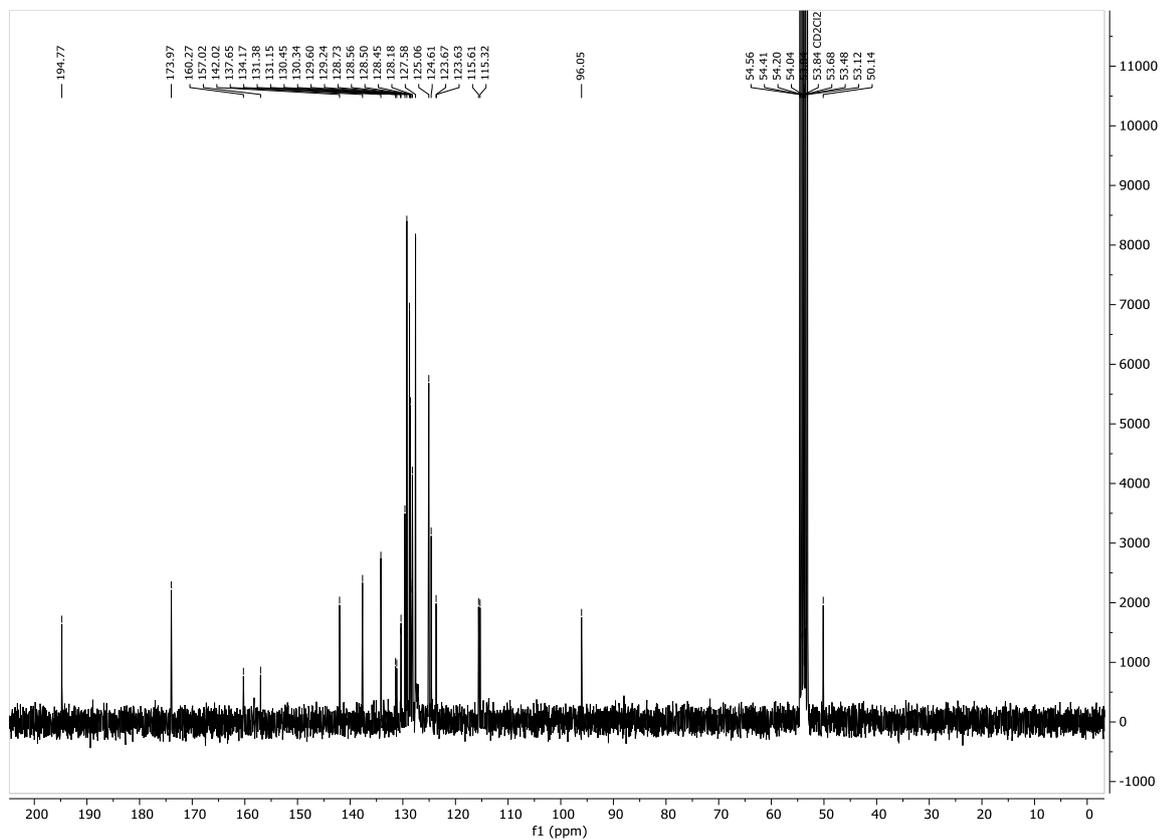
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **6q**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



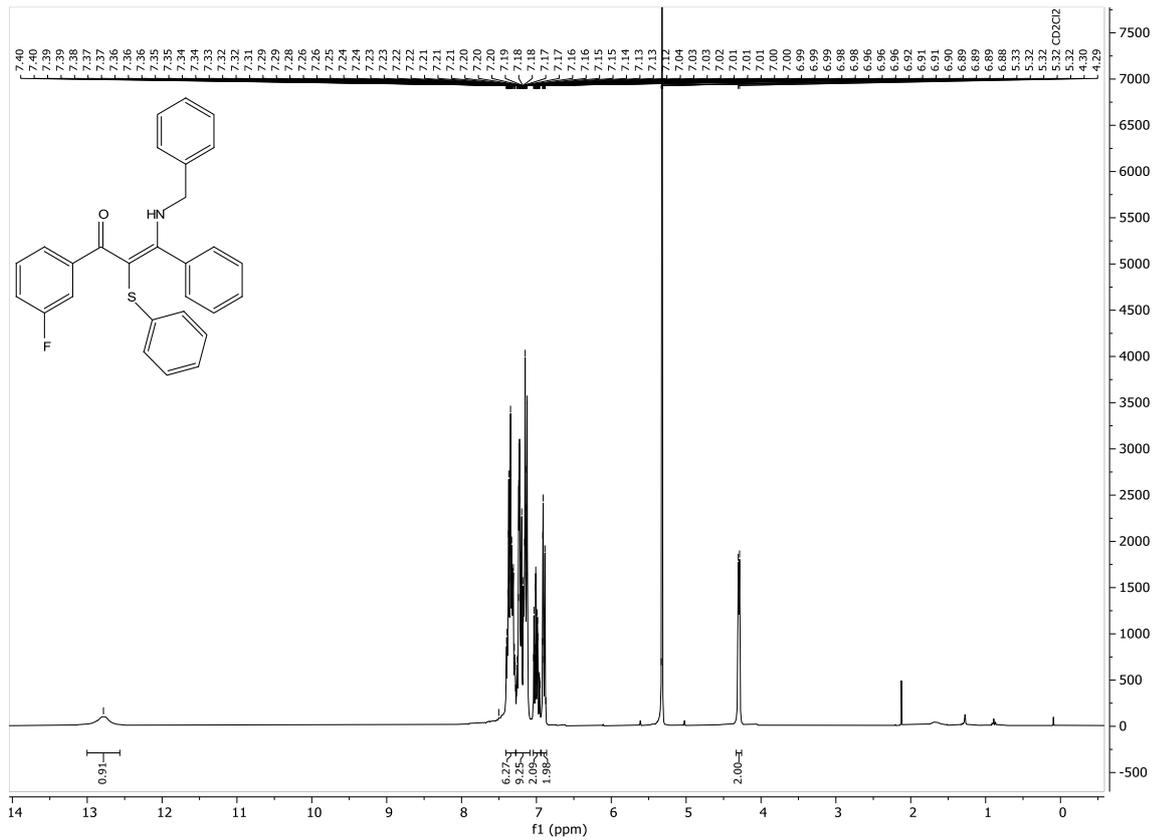
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8a**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



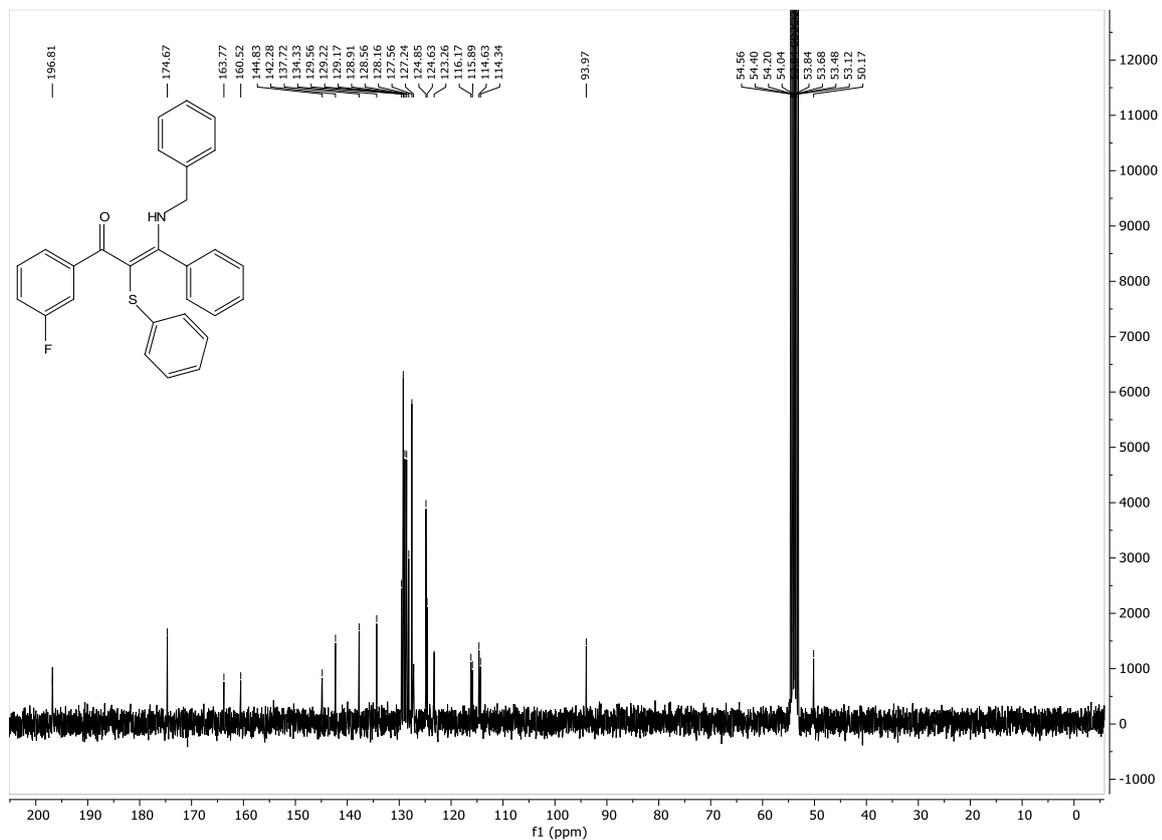
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8a**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



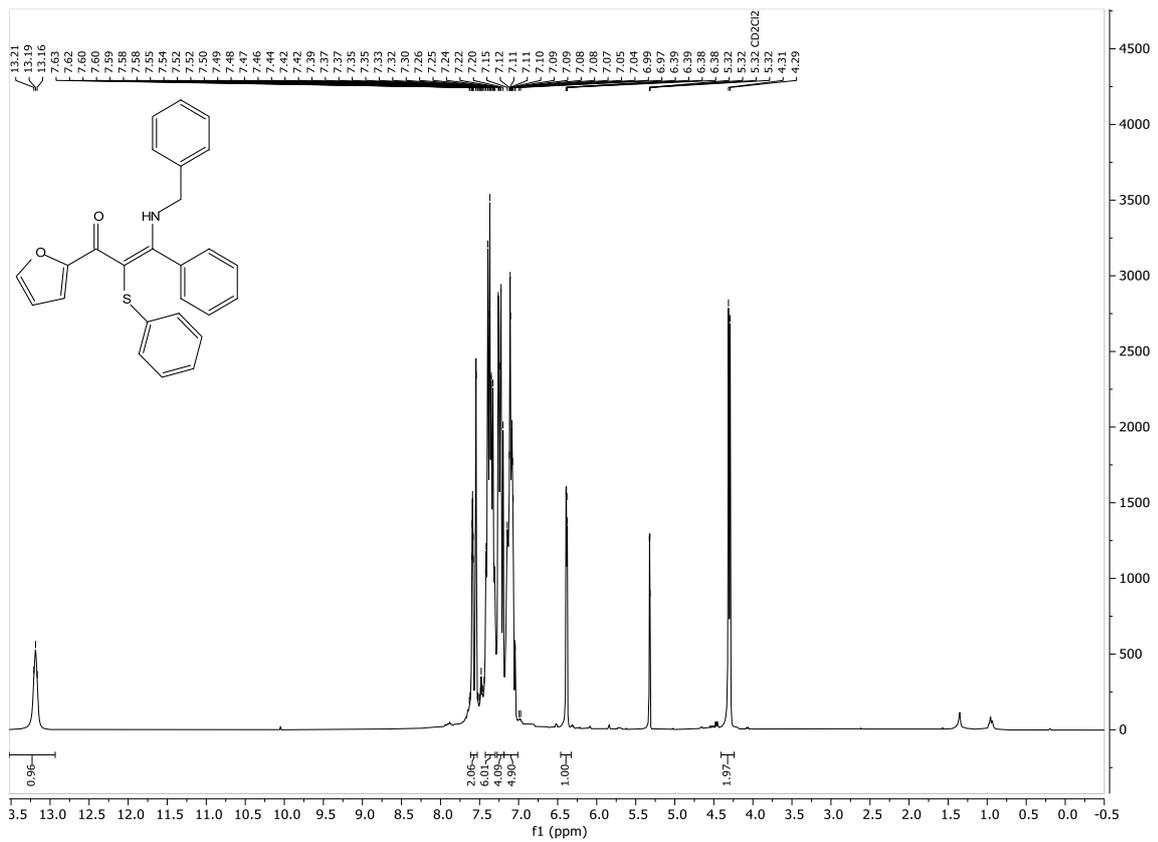
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8b**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



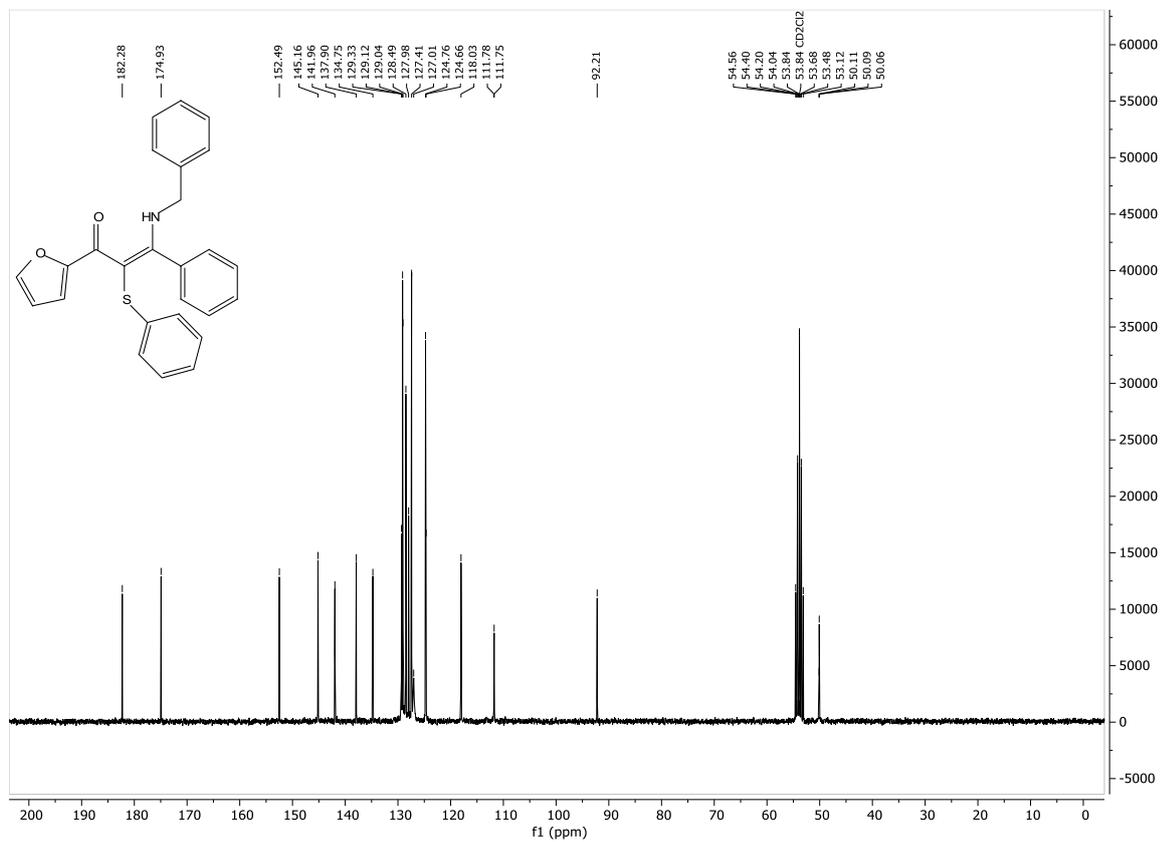
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8b**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



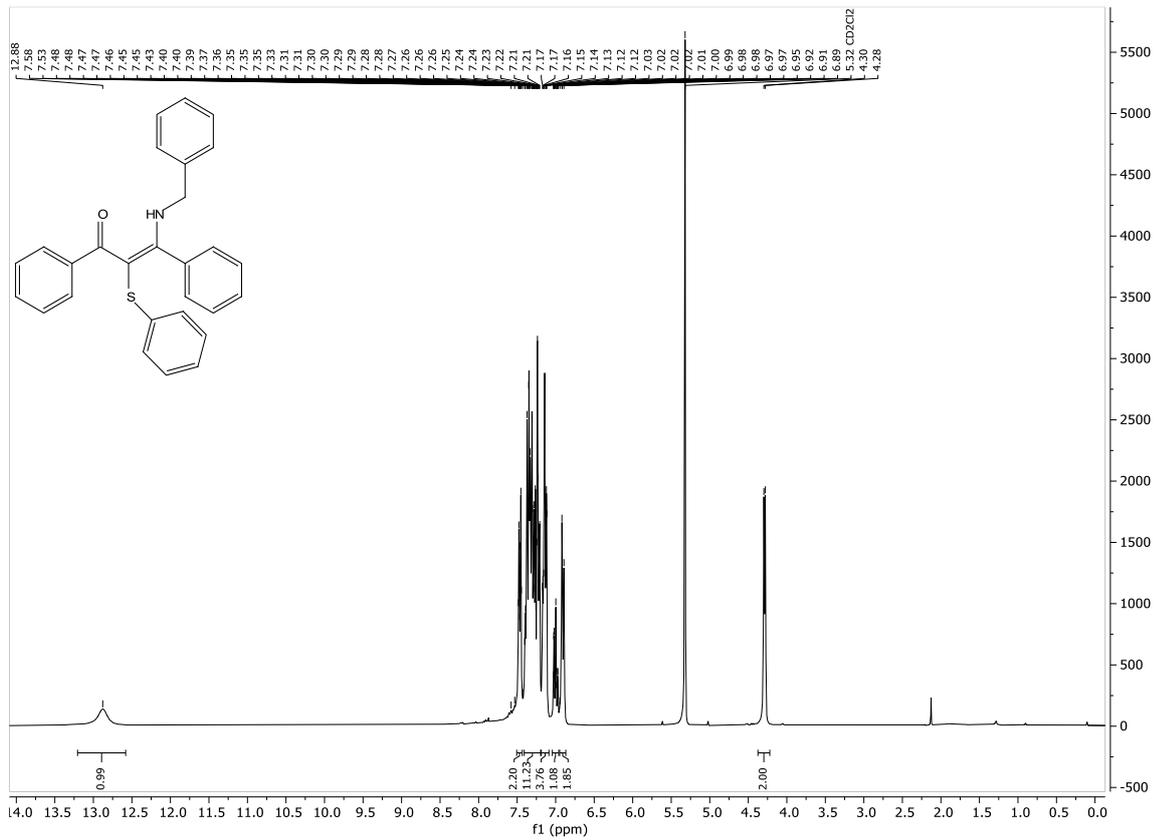
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8e**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



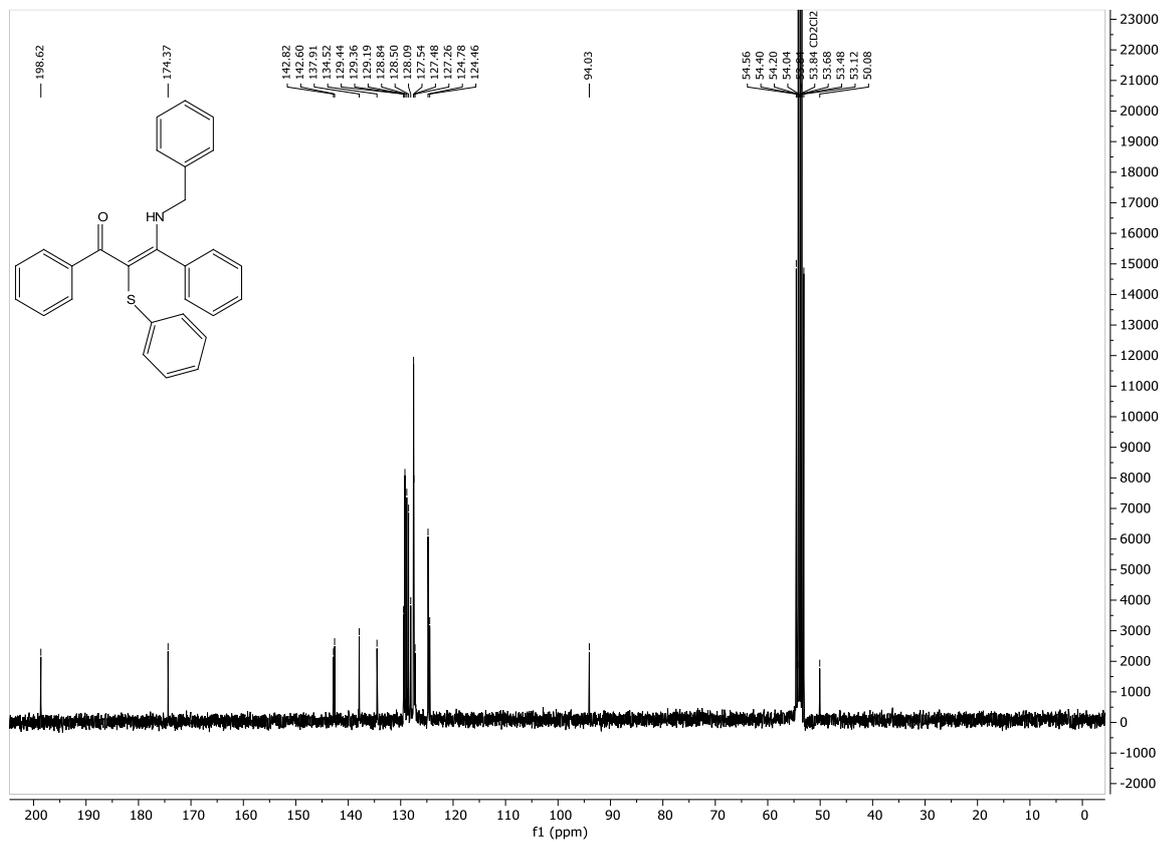
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8e**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



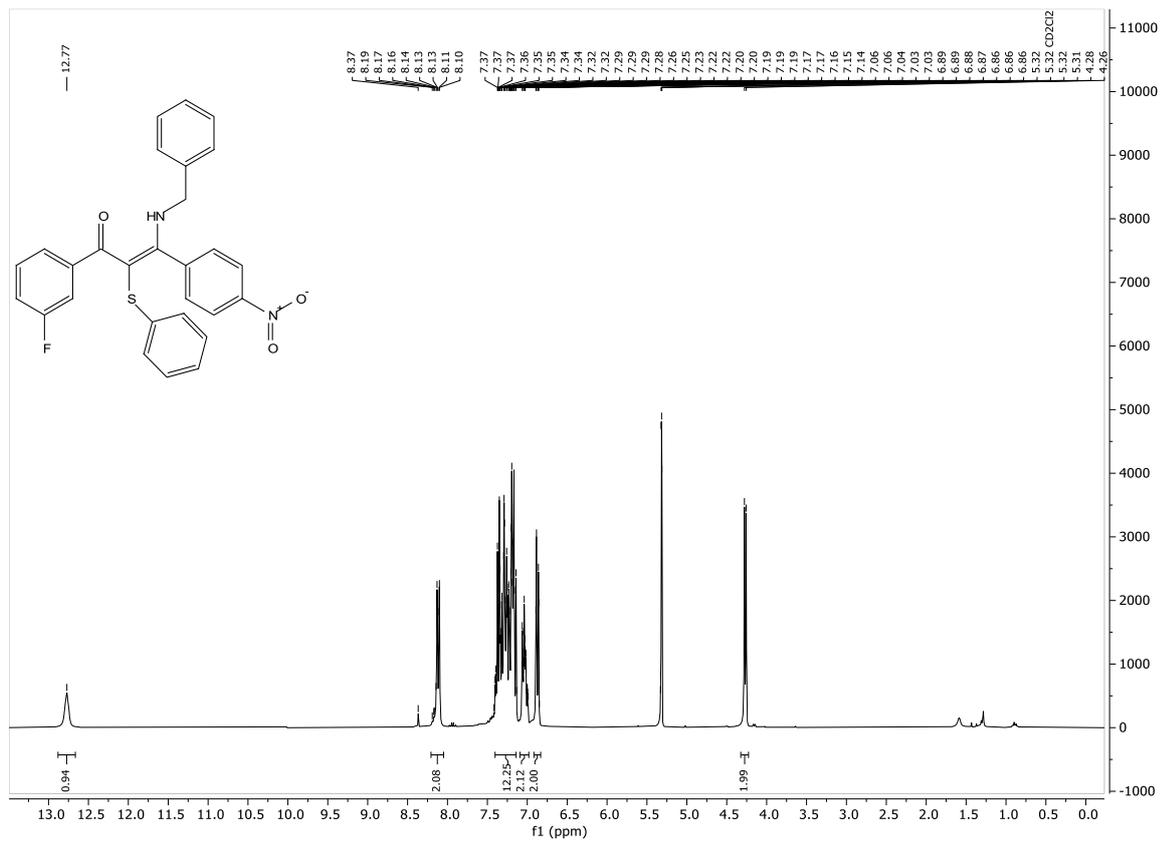
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8f**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



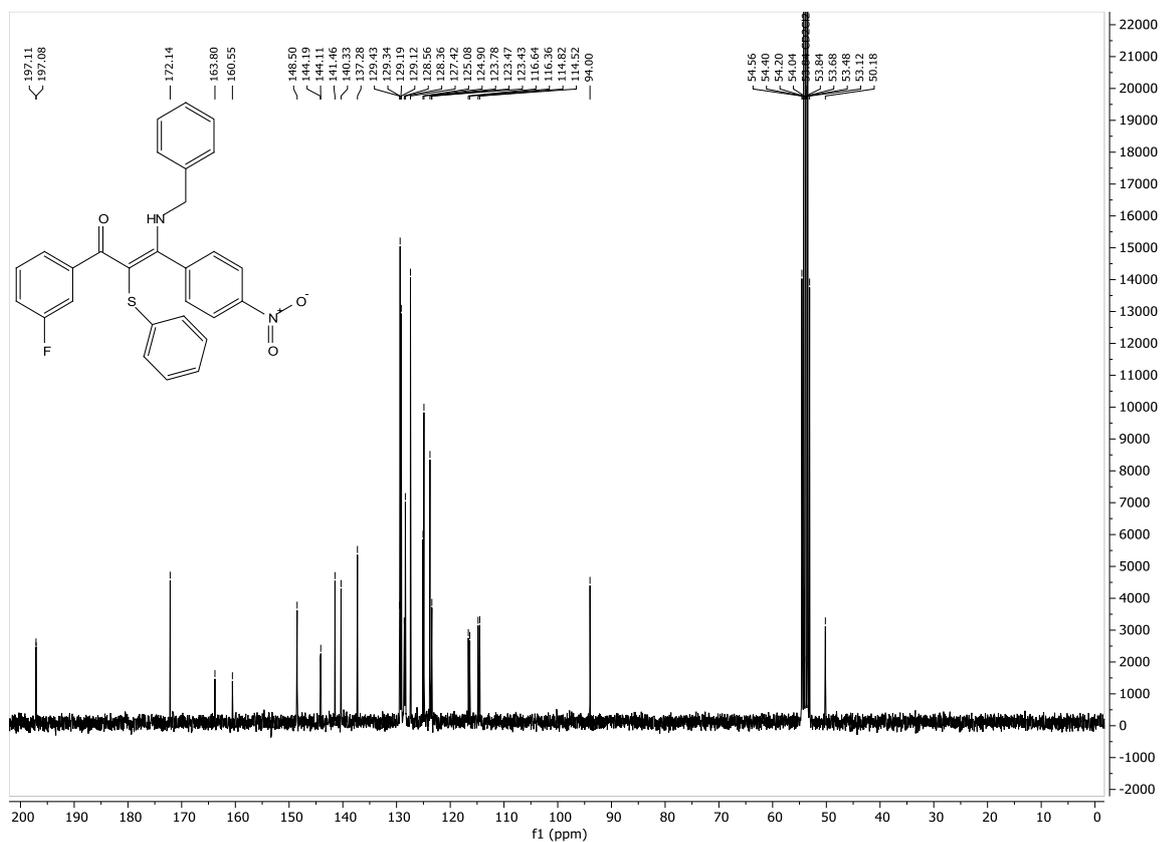
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8f**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



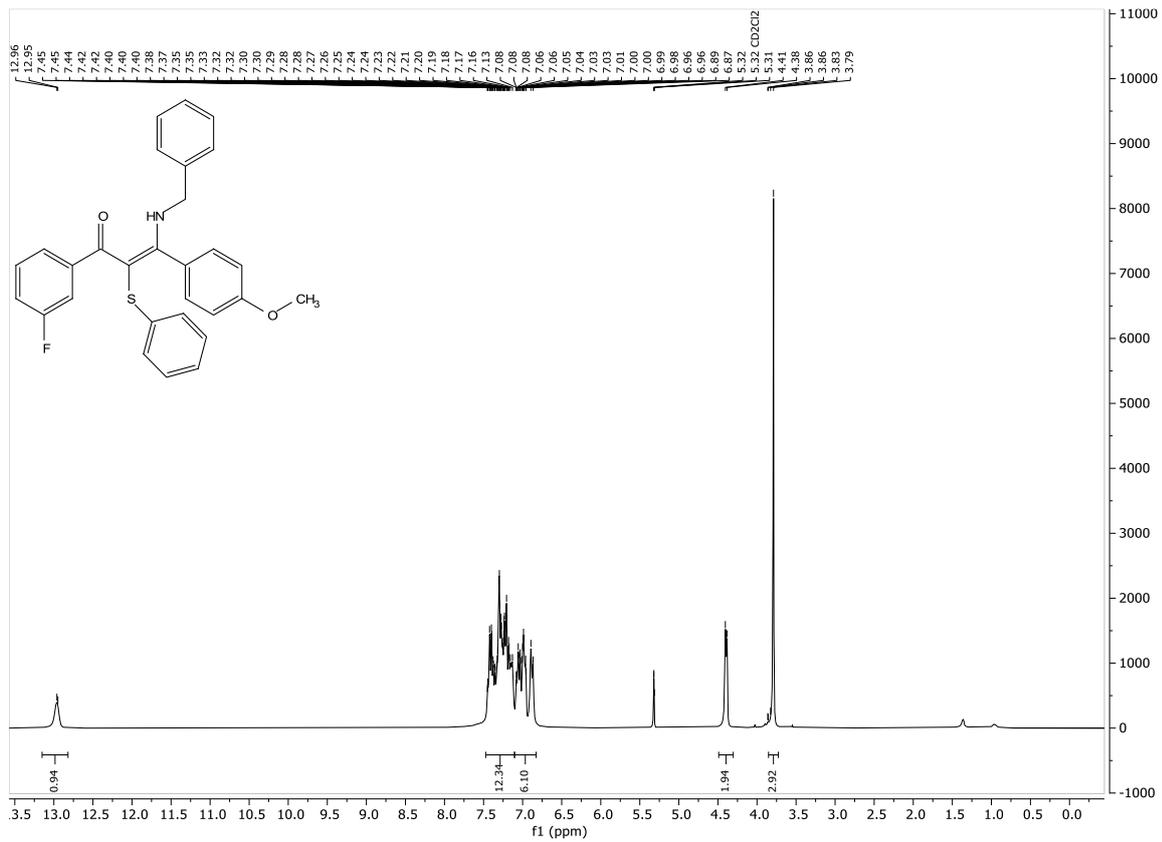
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8g**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



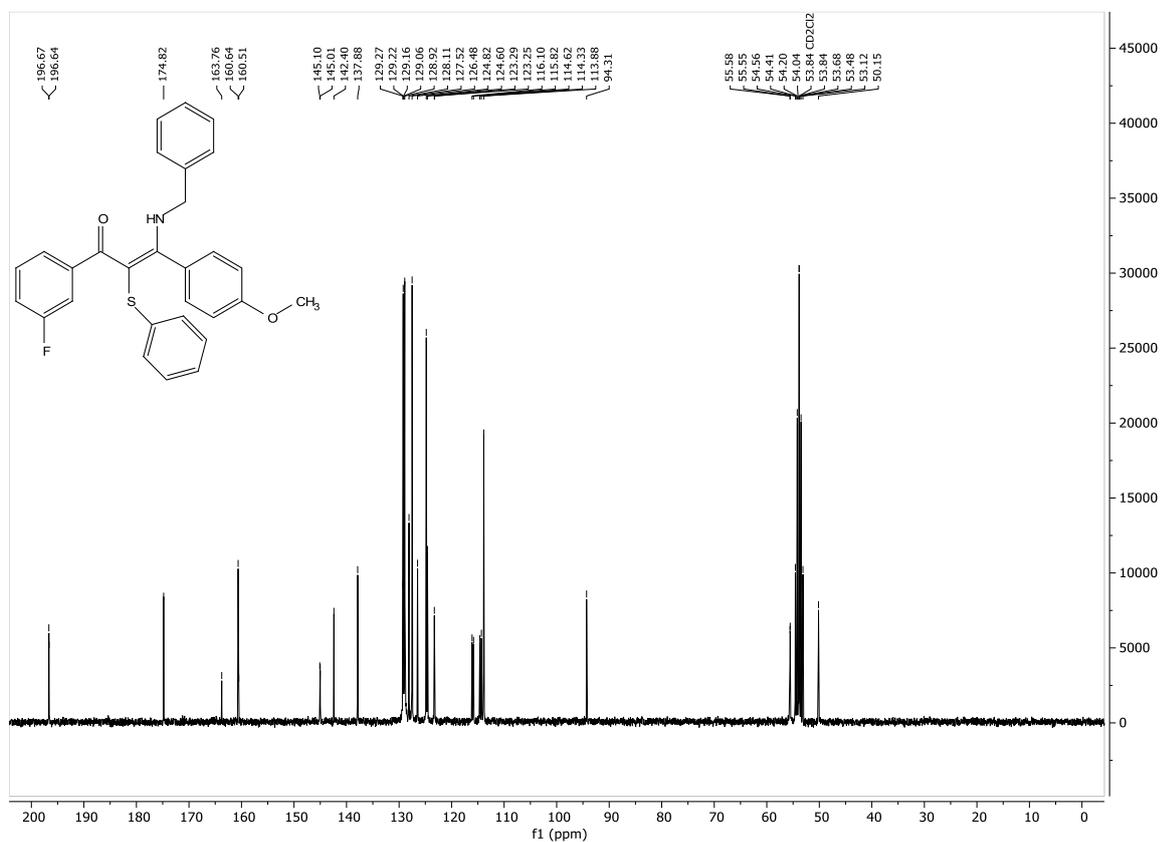
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8g**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



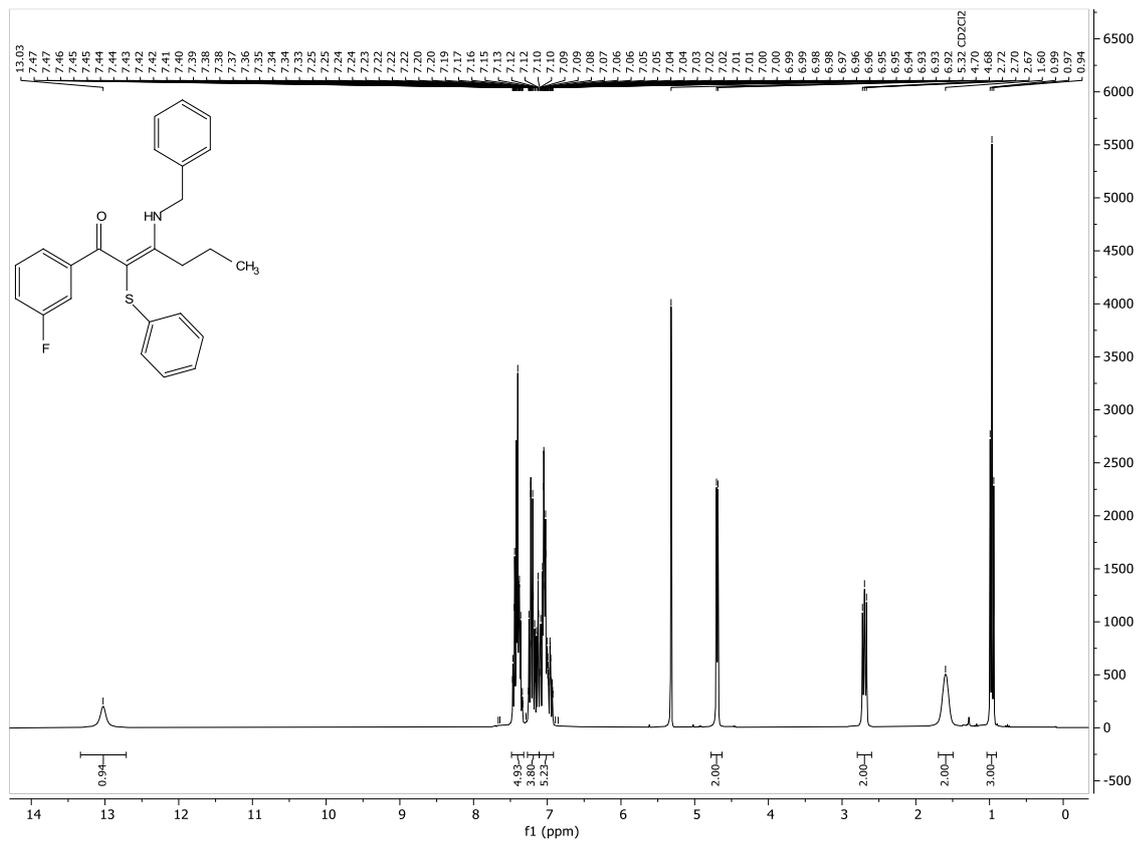
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8h**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



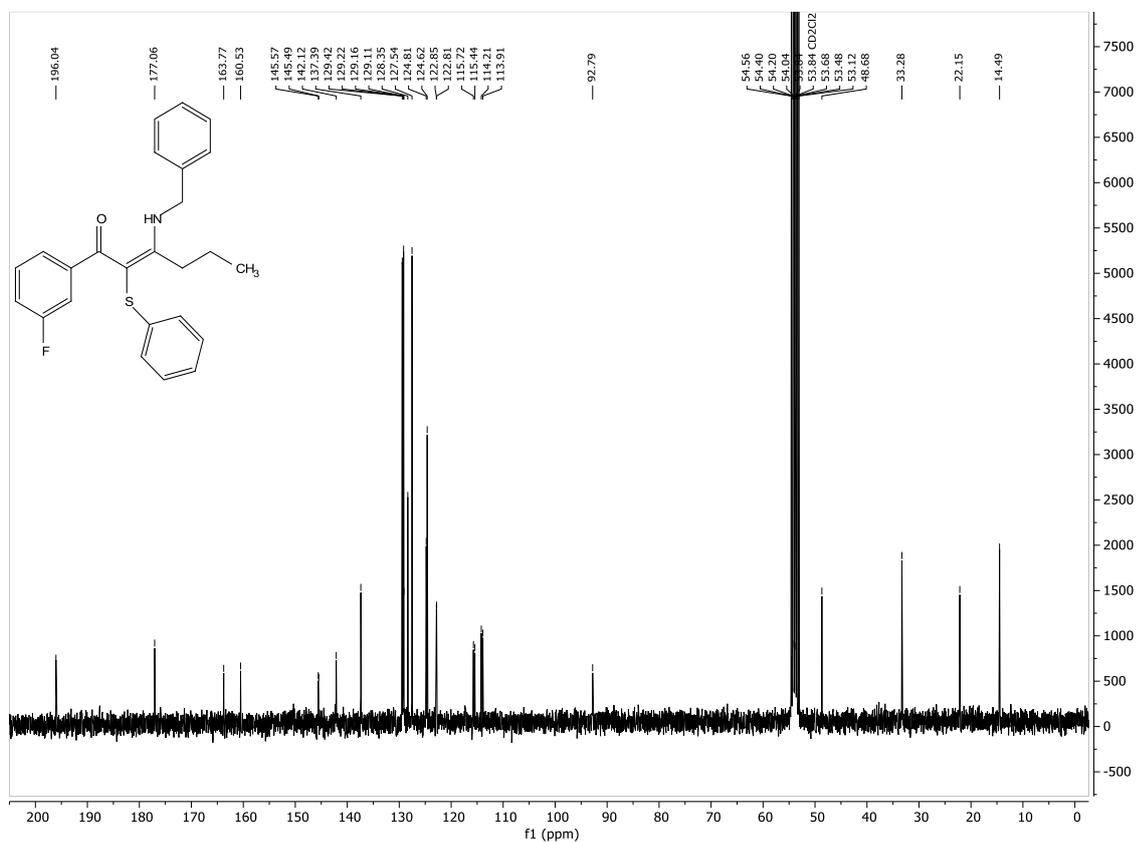
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8h**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



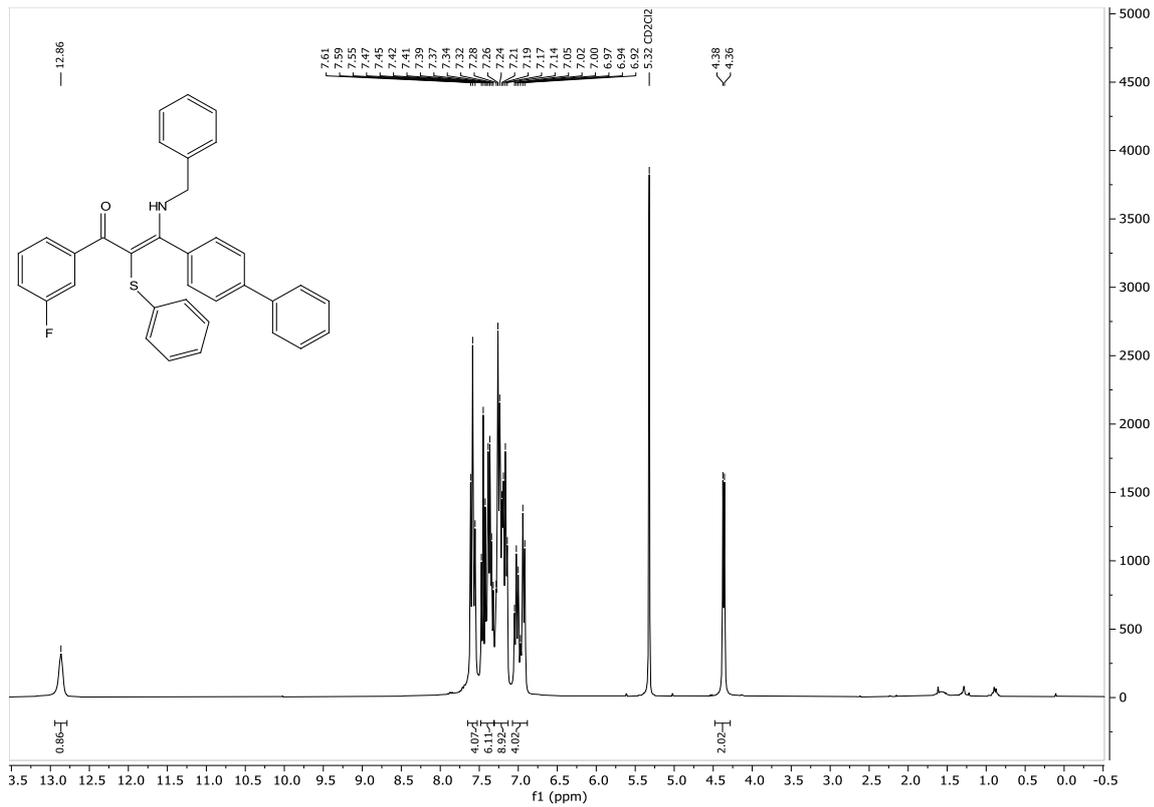
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8i**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



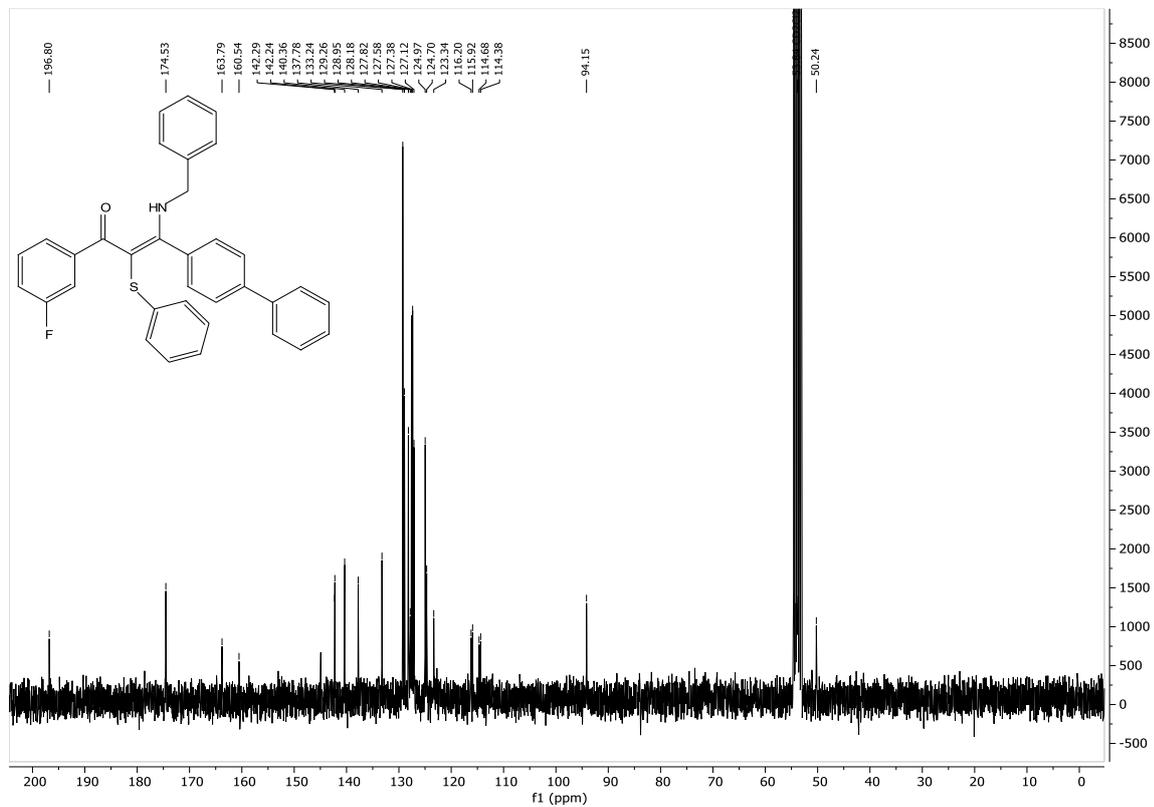
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8i**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



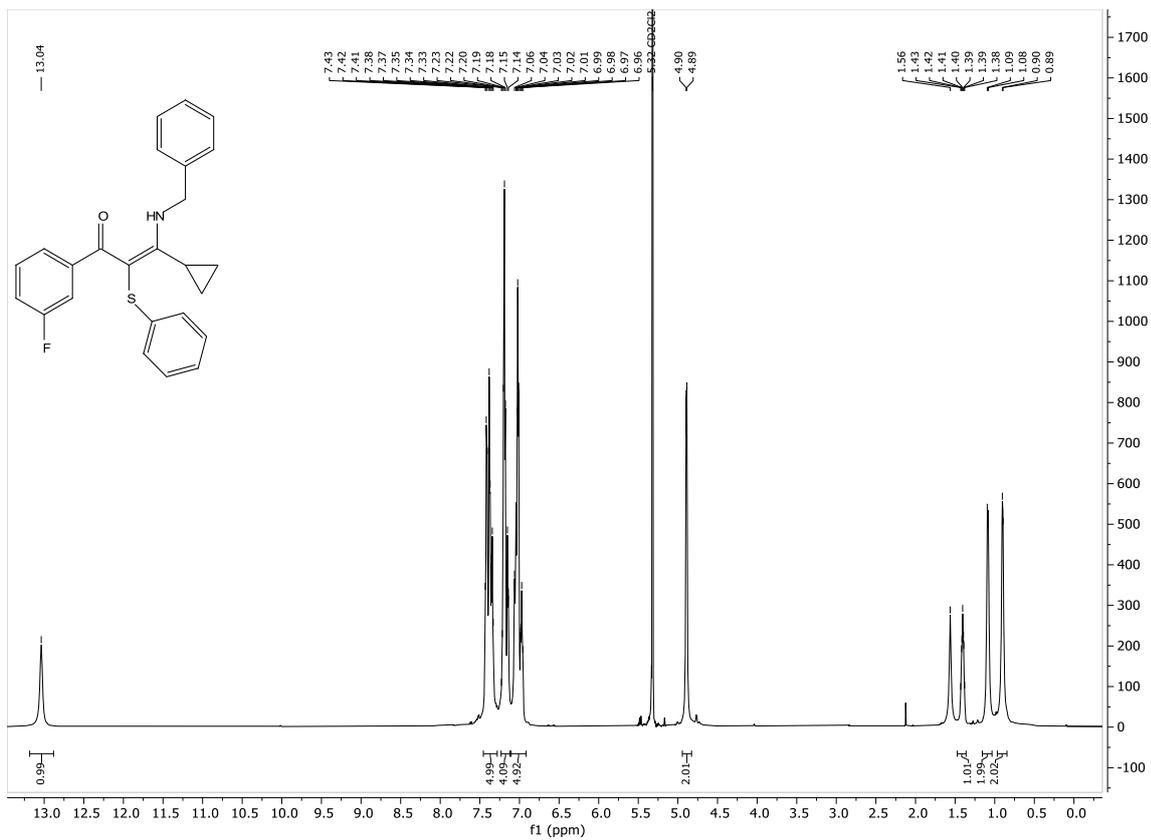
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8j**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



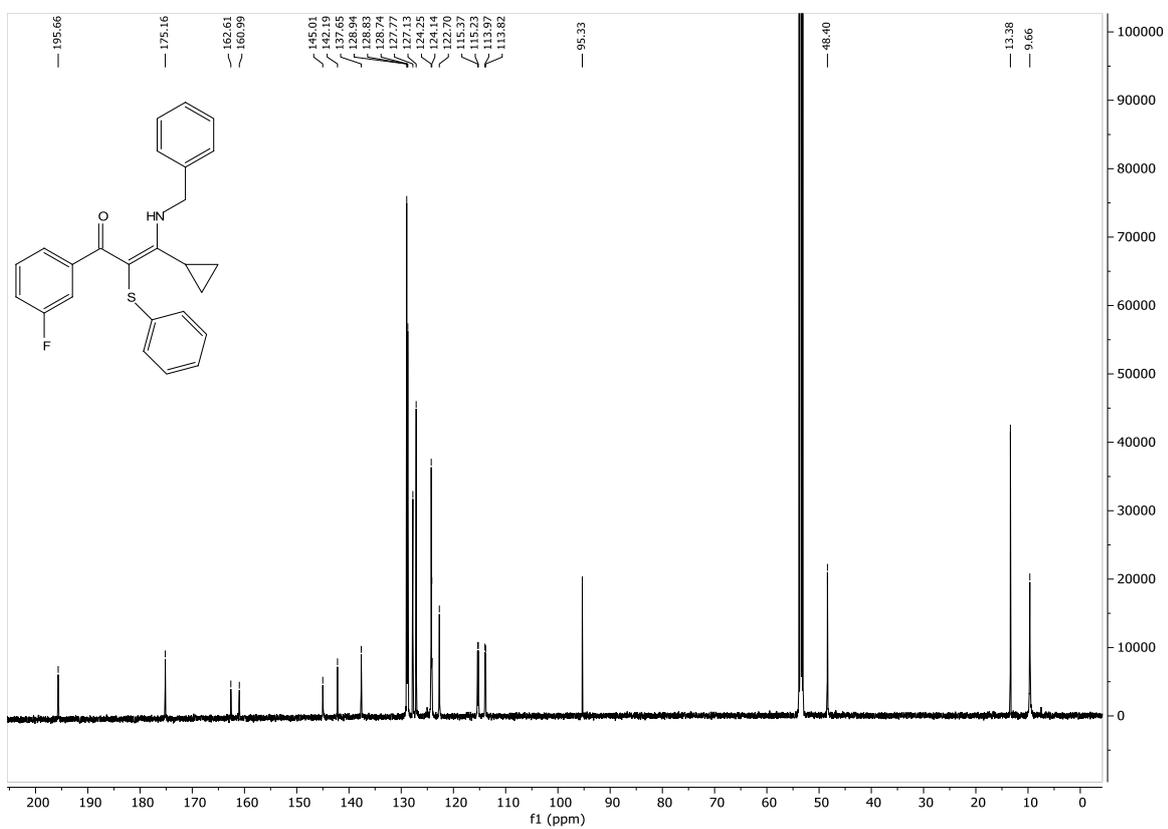
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8j**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



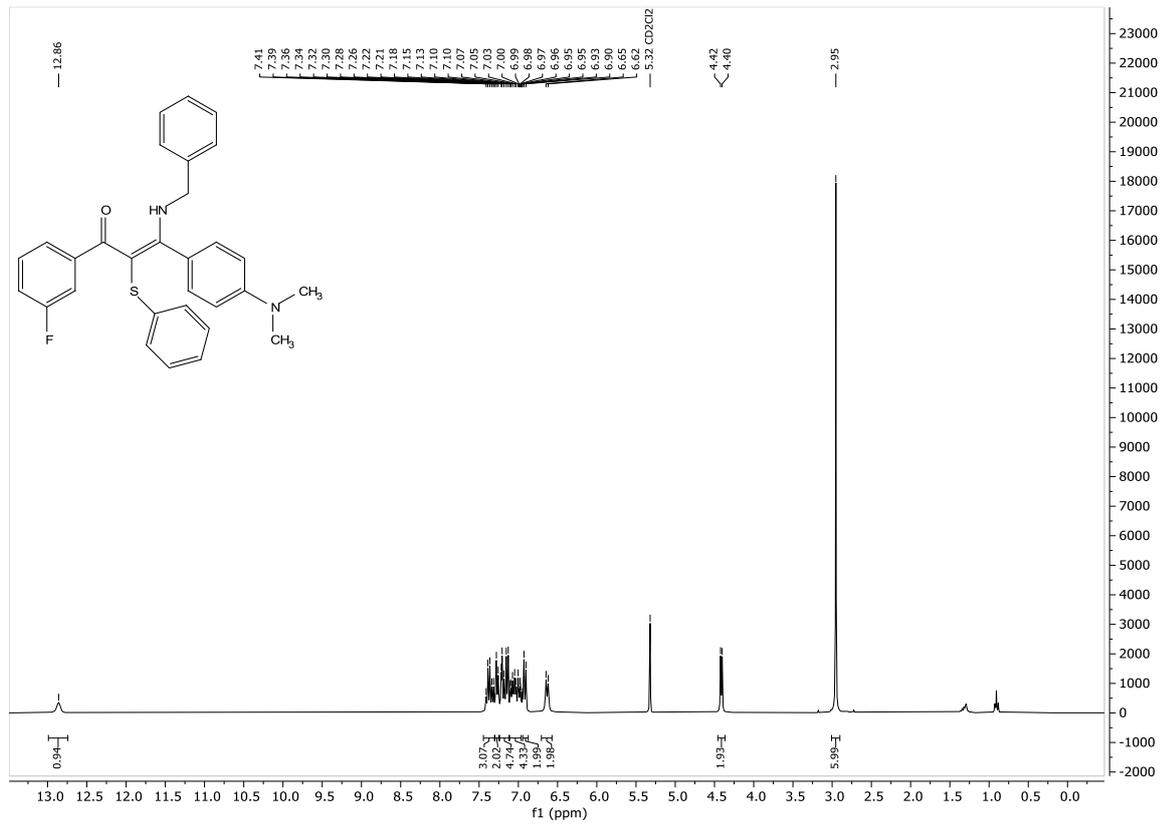
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8k**, Dichlormethan- d_2 , 600 MHz, 298 K.



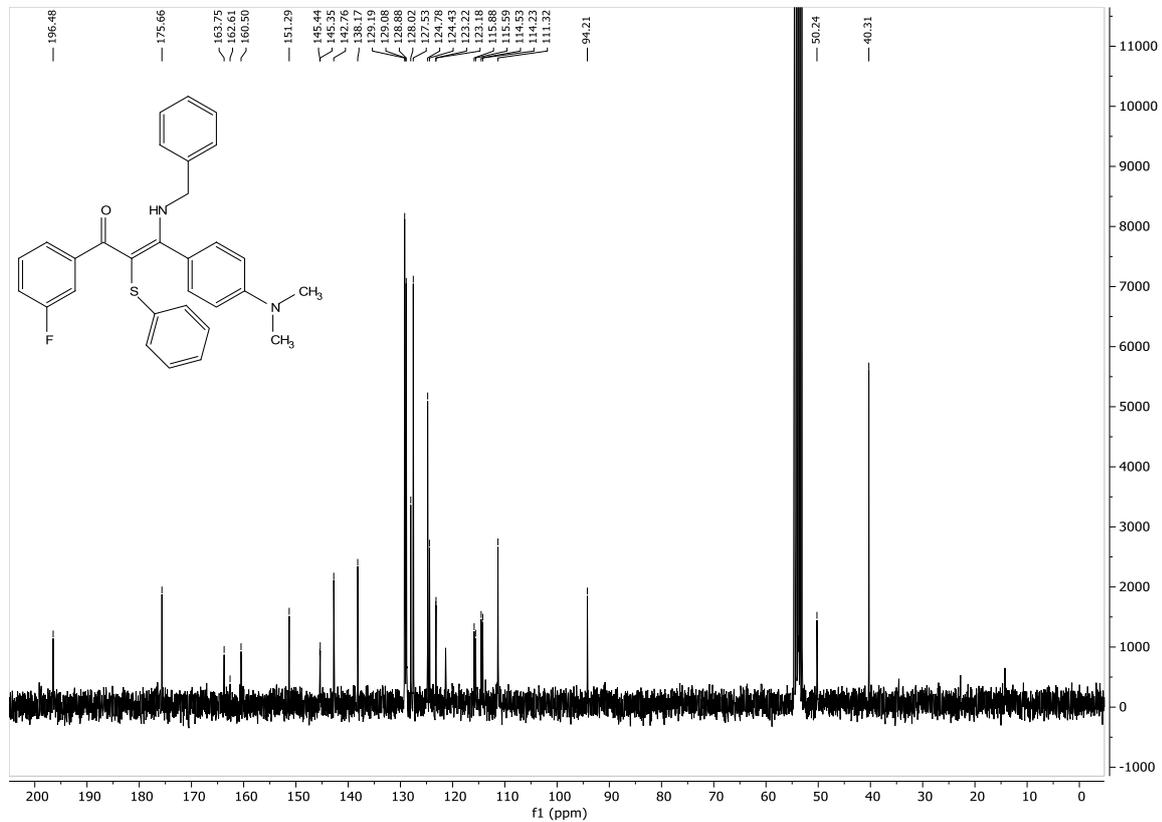
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8k**, Dichlormethan- d_2 , 151 MHz, 298 K.



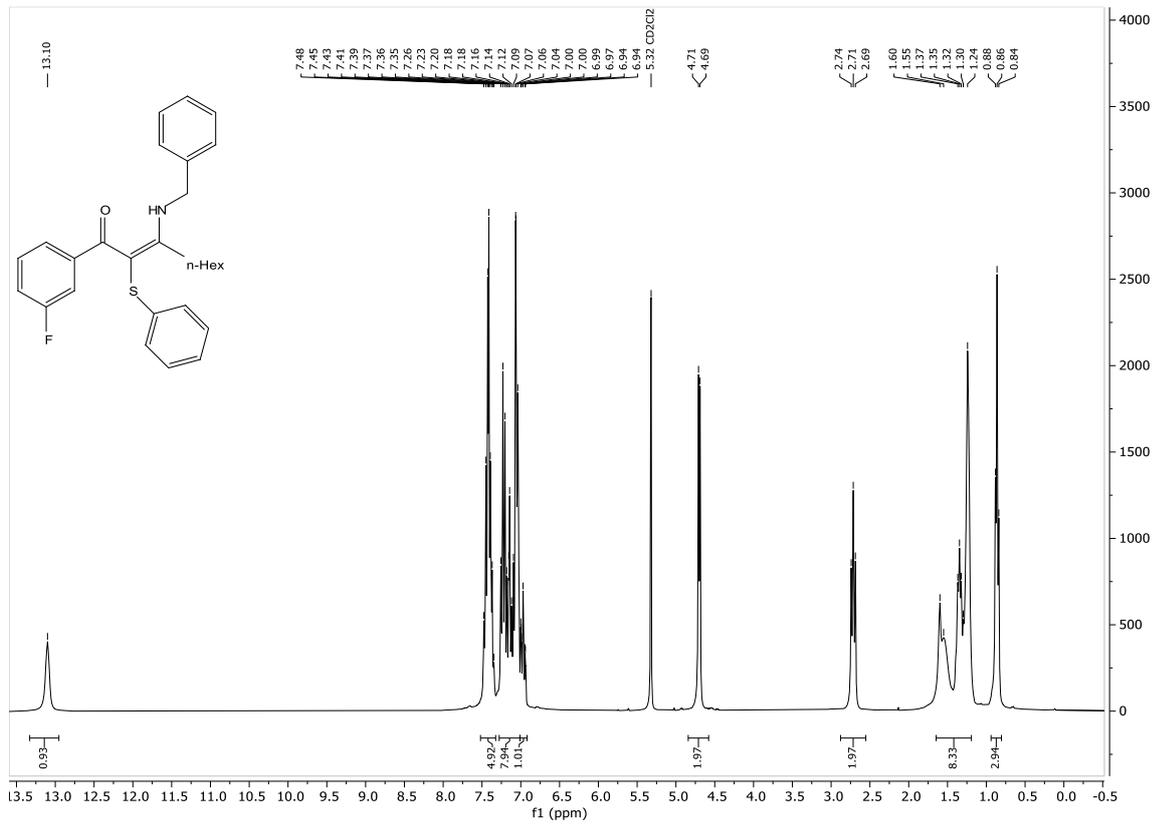
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8I**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



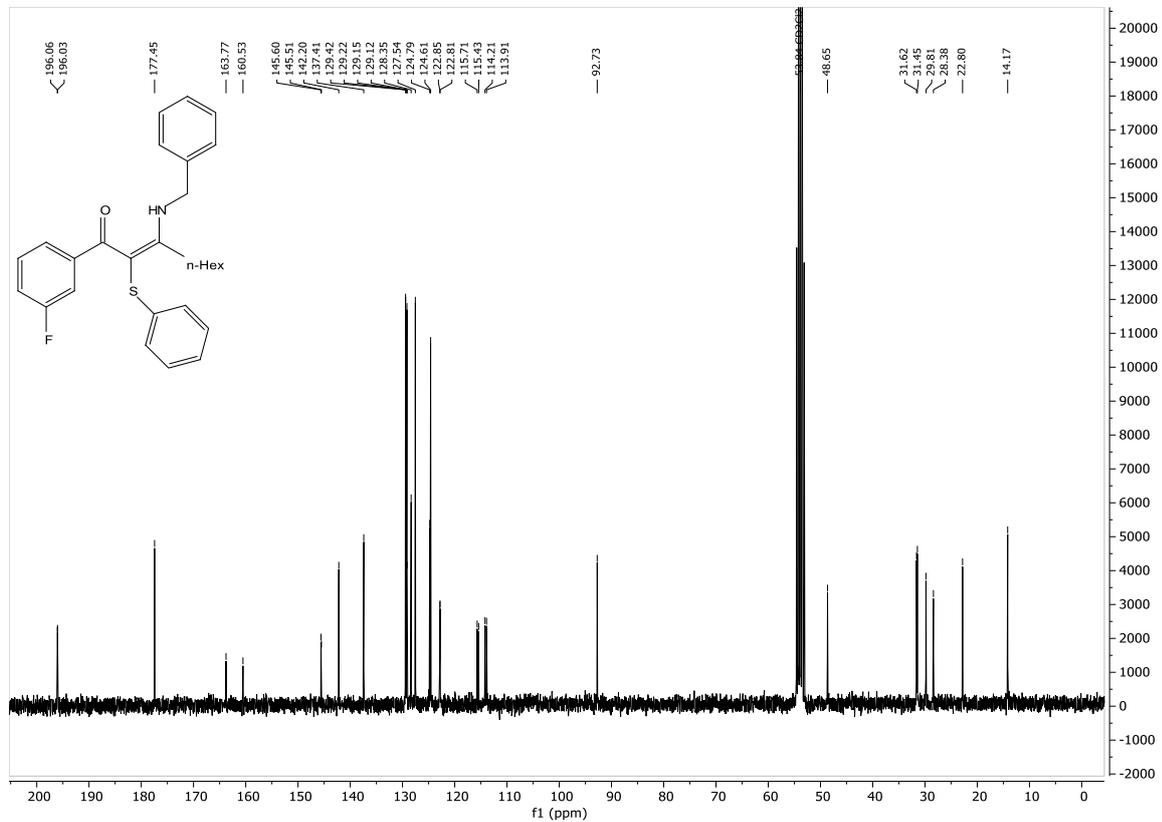
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8I**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



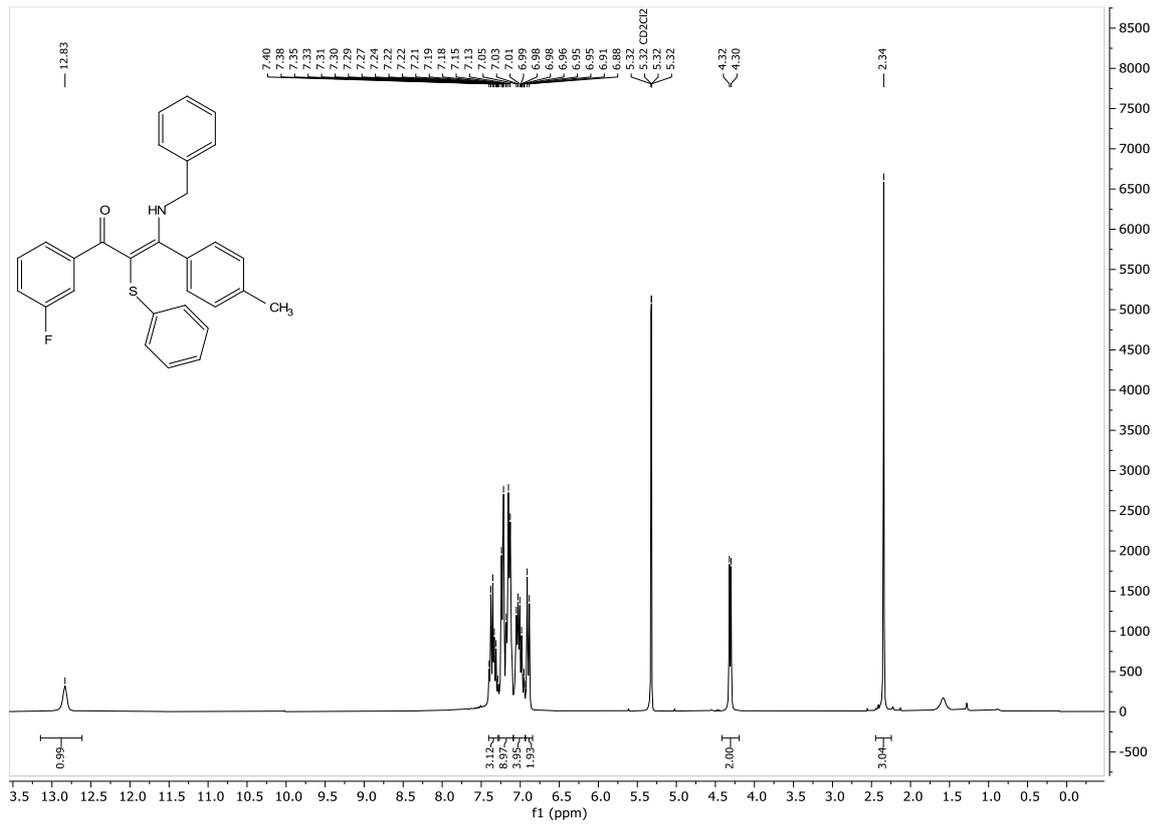
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8m**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



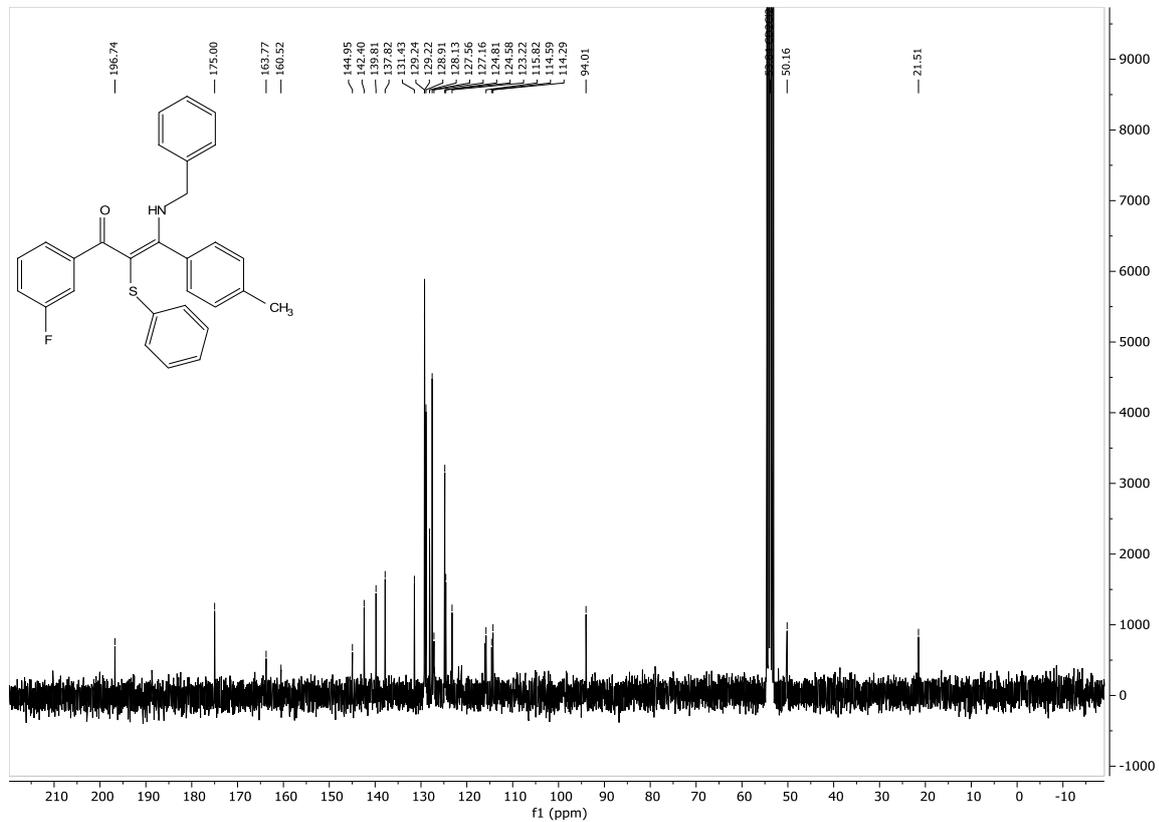
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8m**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



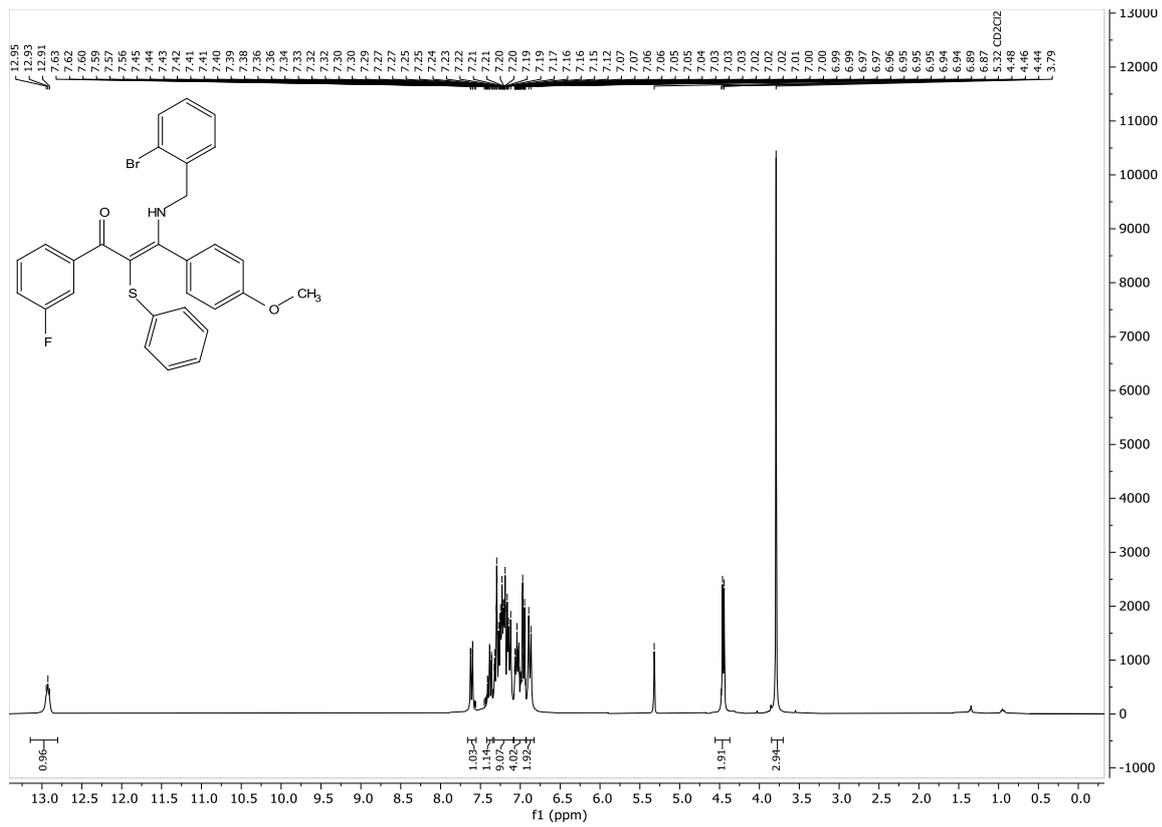
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8n**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



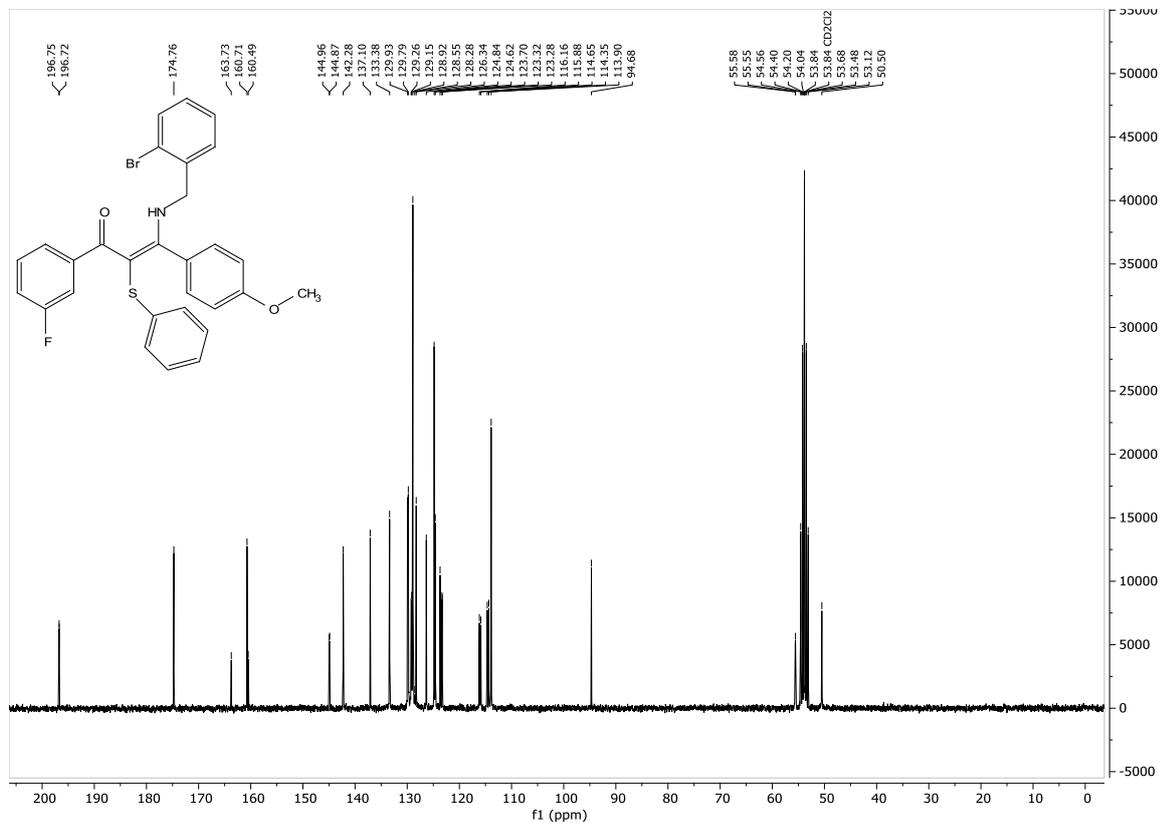
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8n**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



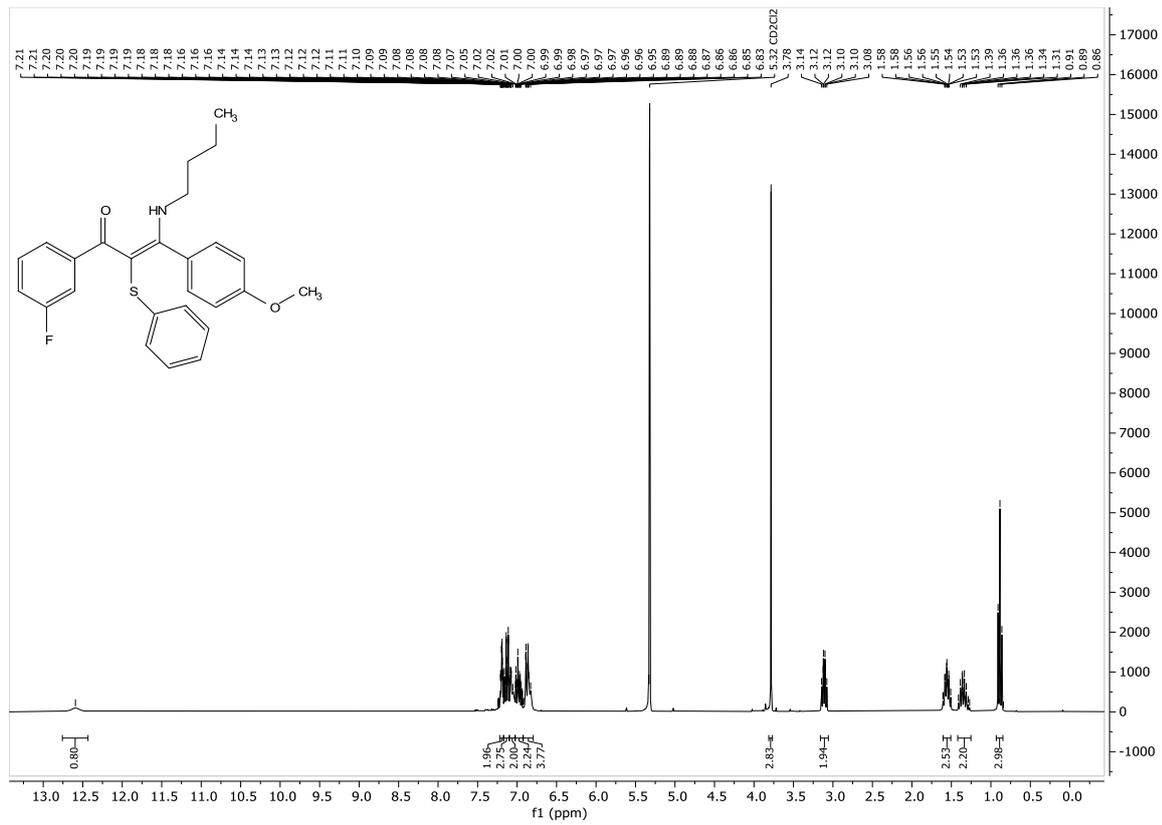
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8o**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



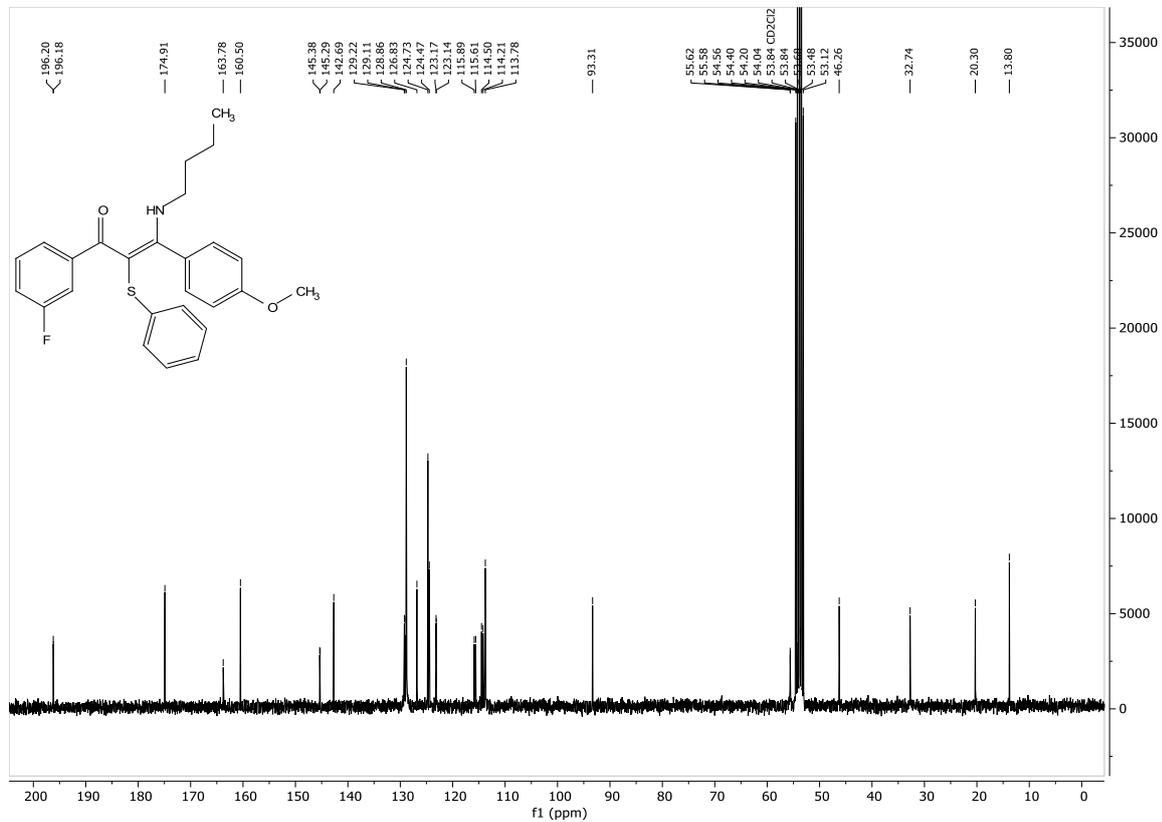
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8o**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



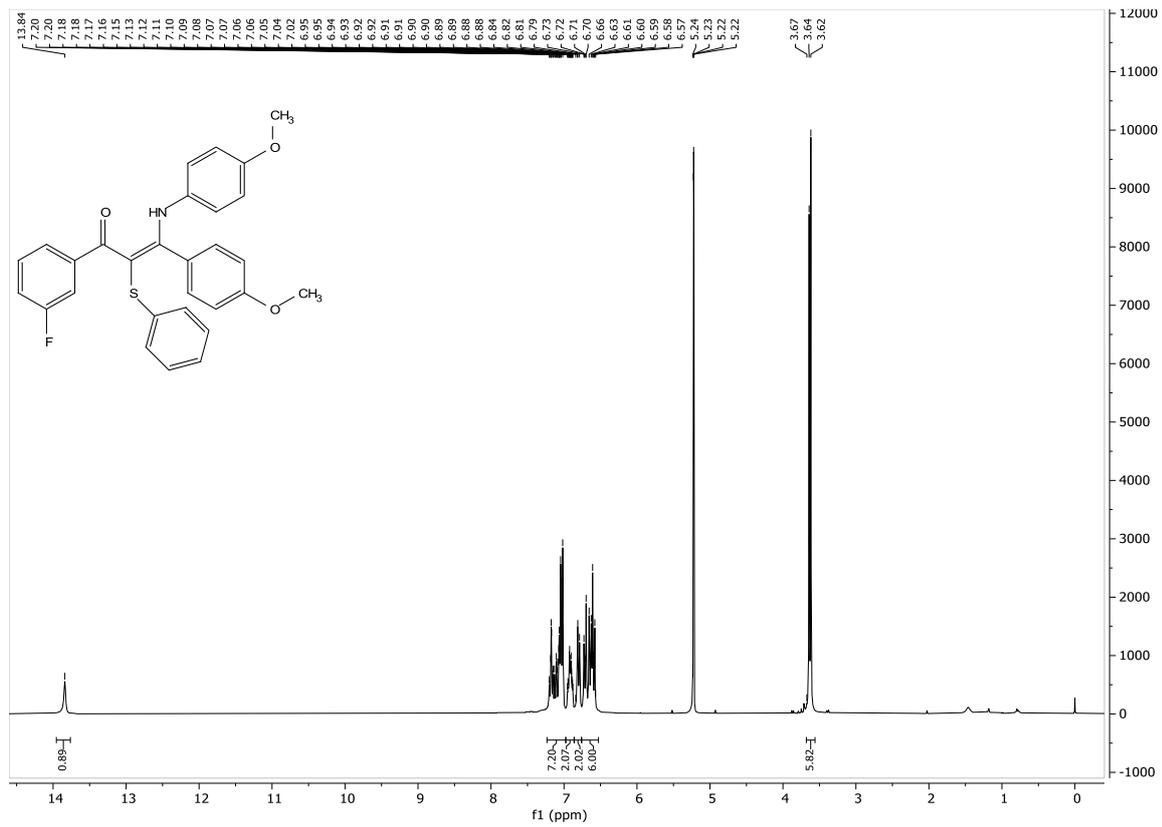
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8p**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



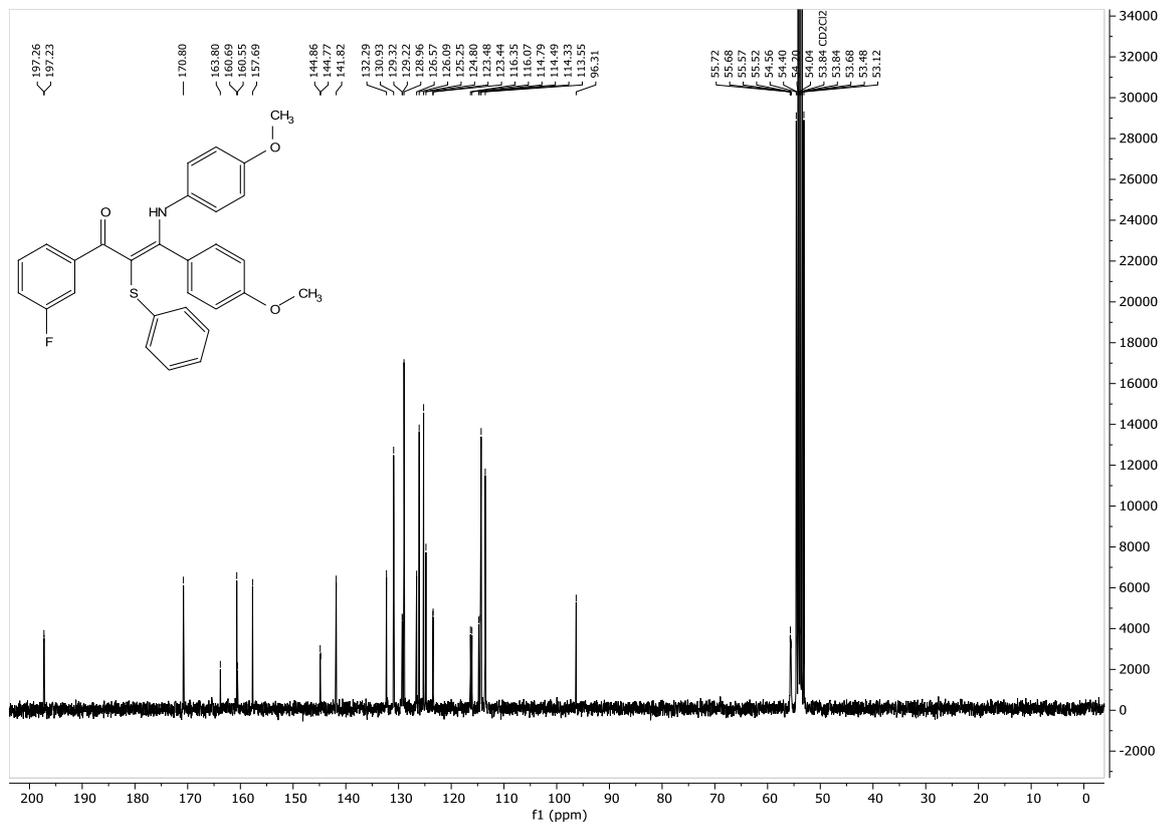
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8p**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



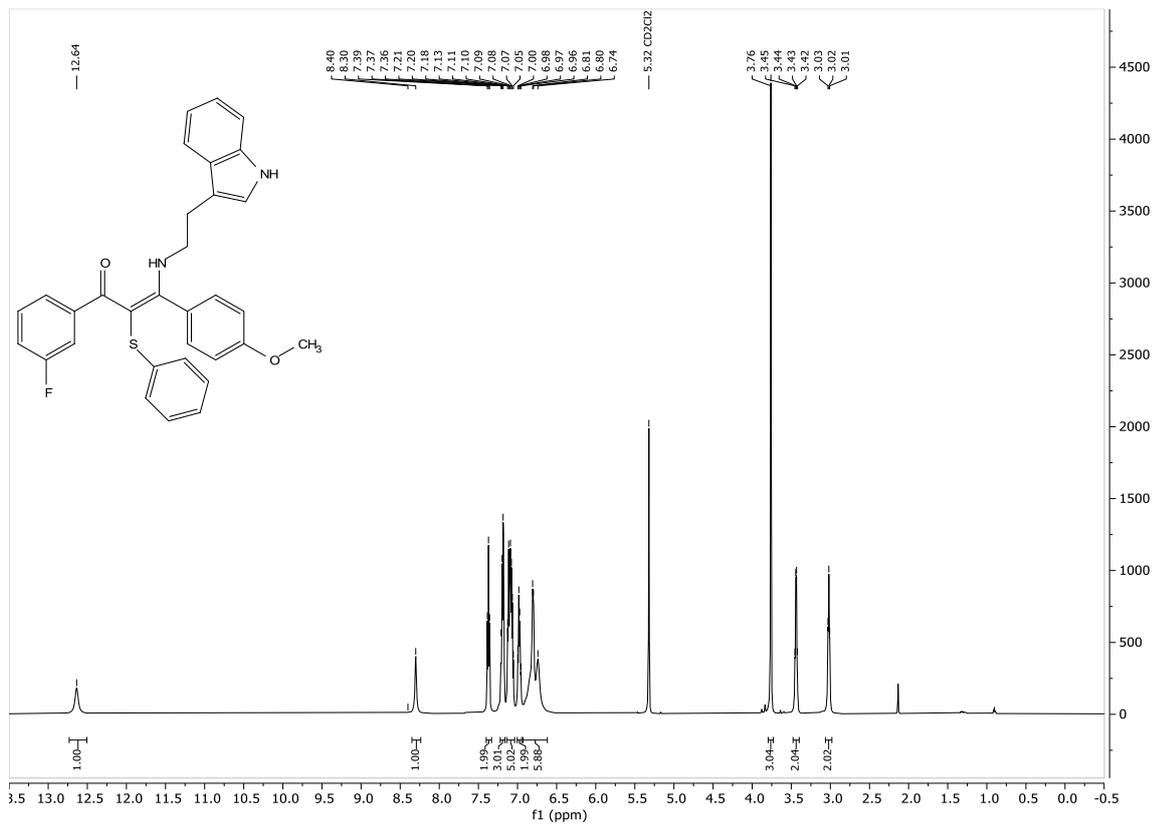
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8q**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



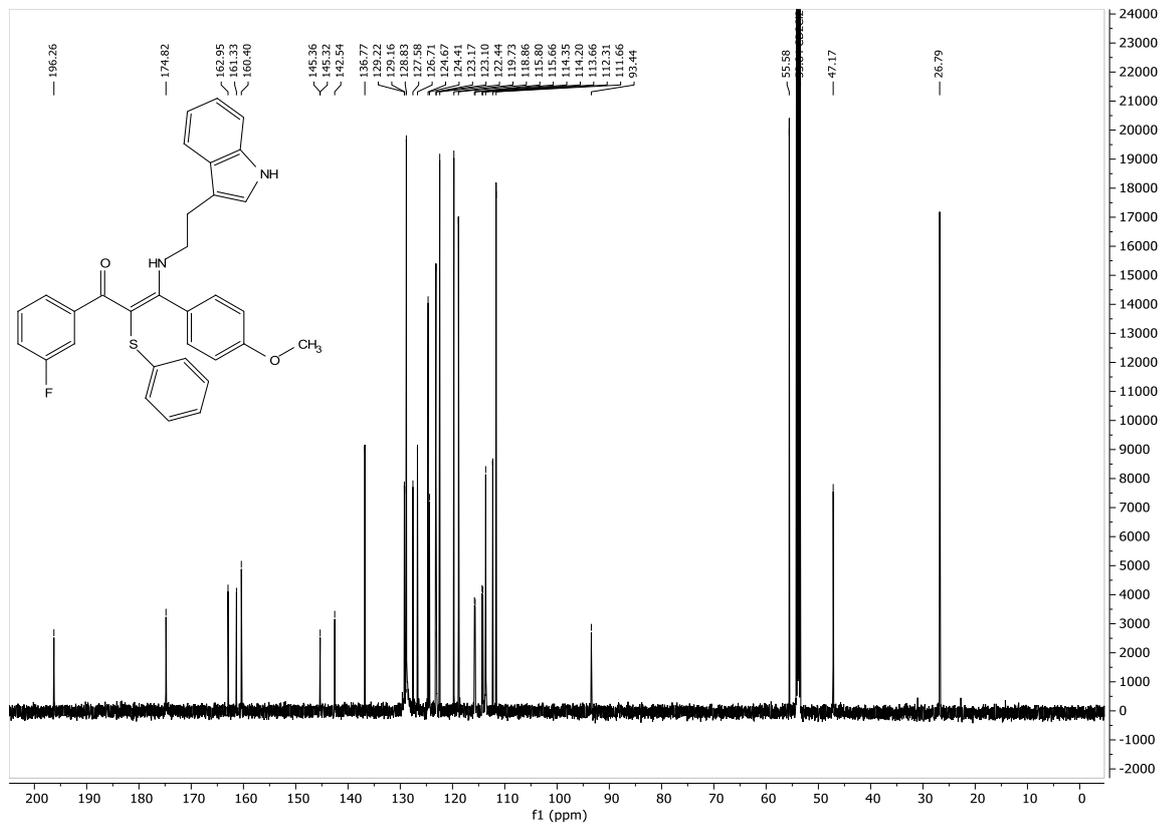
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8q**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



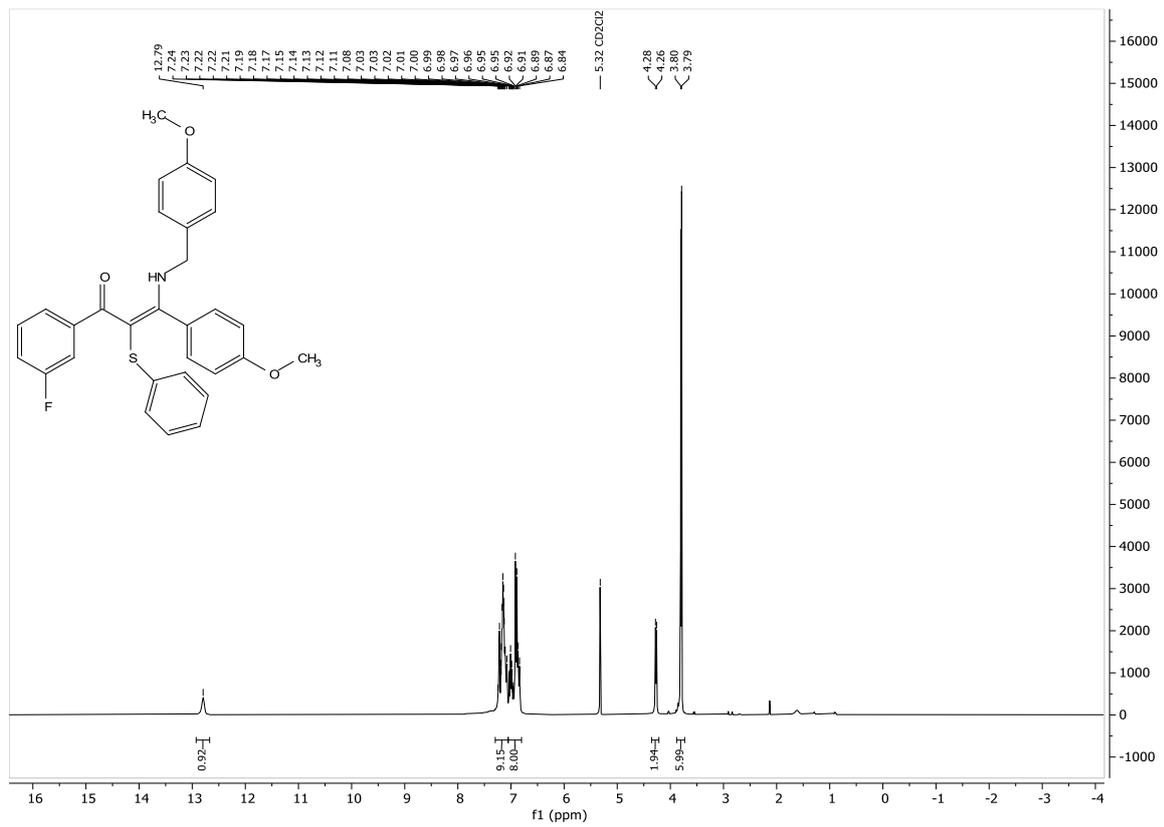
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8t**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



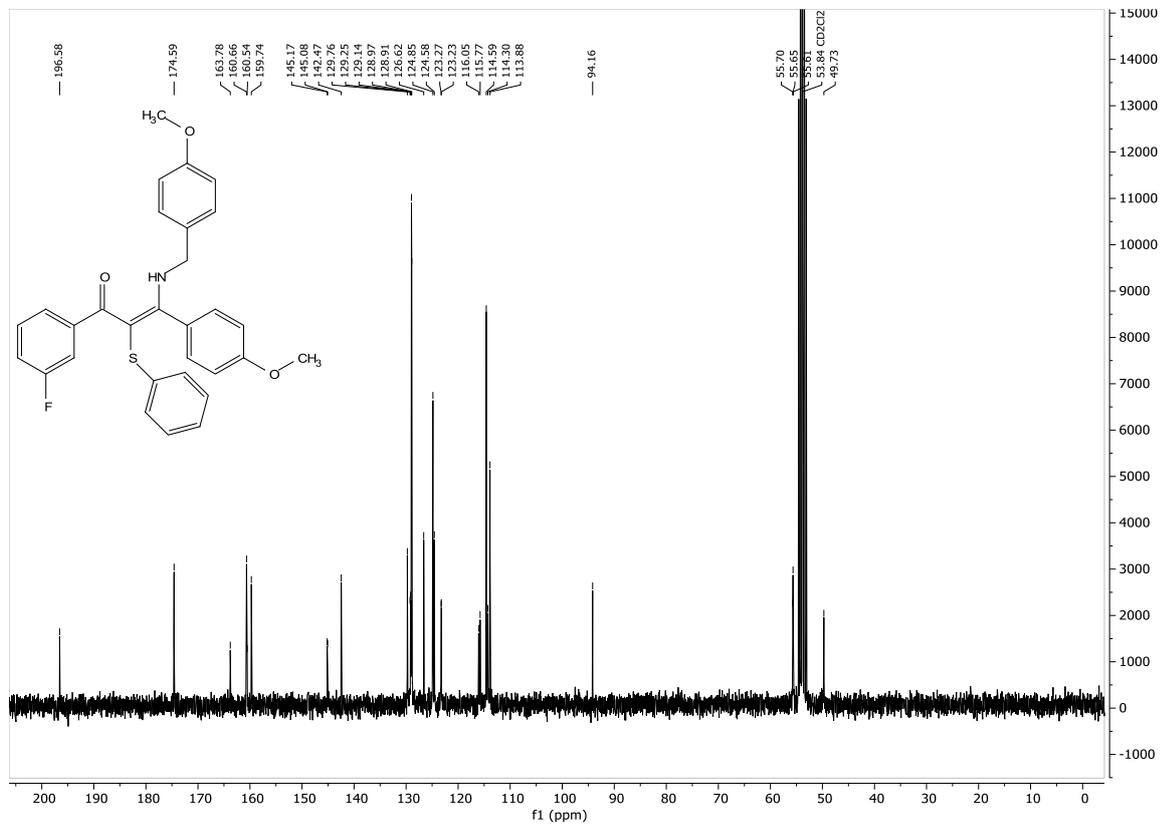
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8t**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



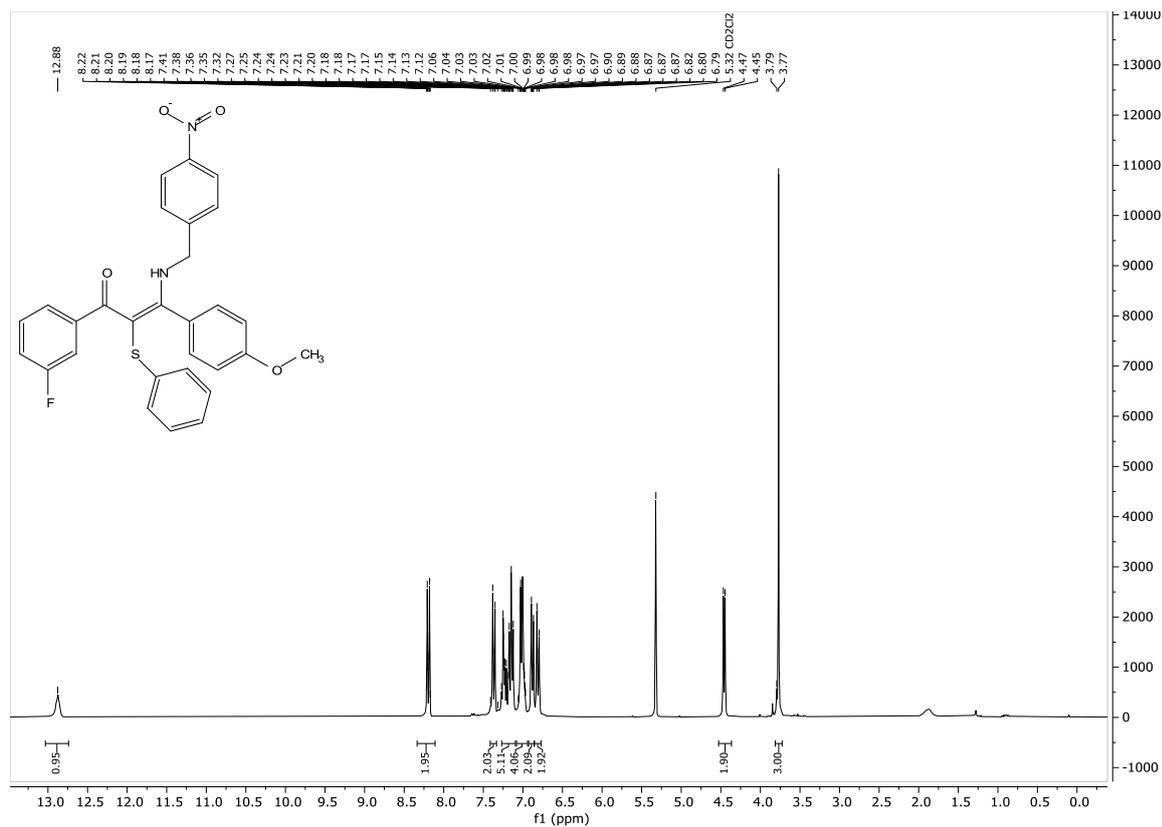
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8u**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



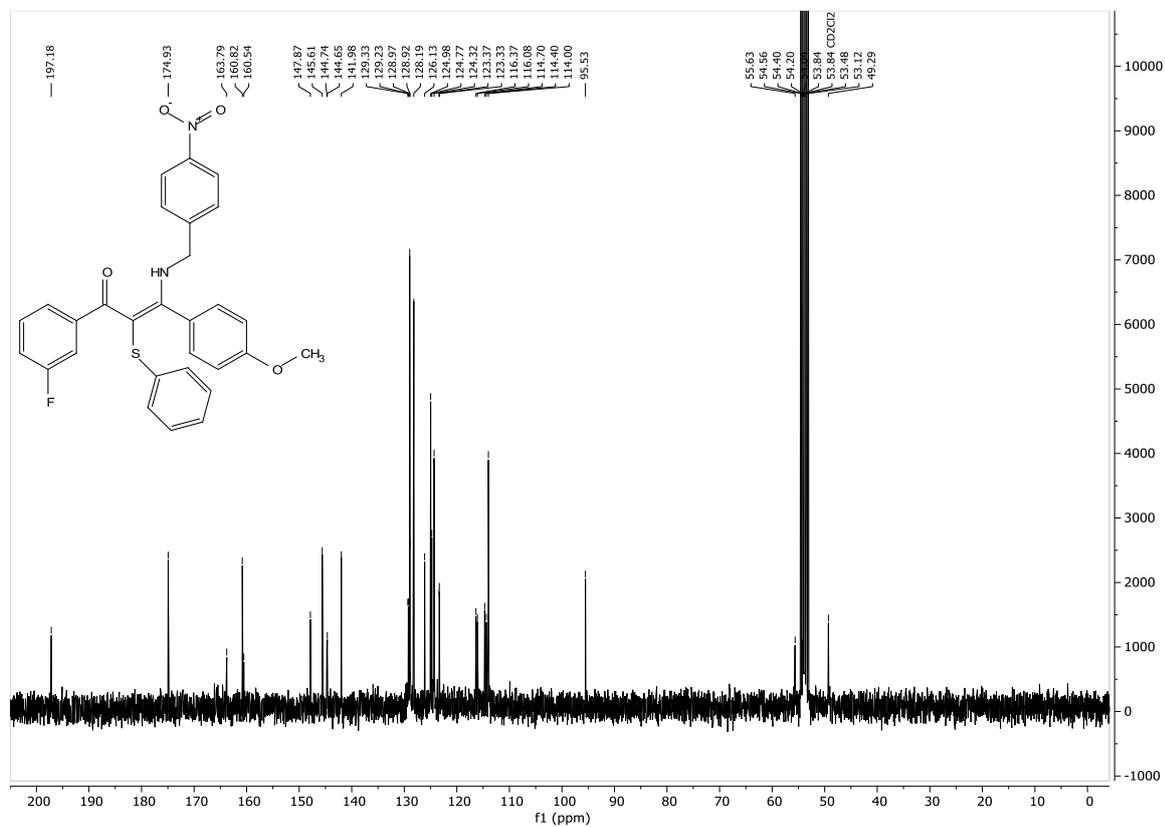
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8u**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K



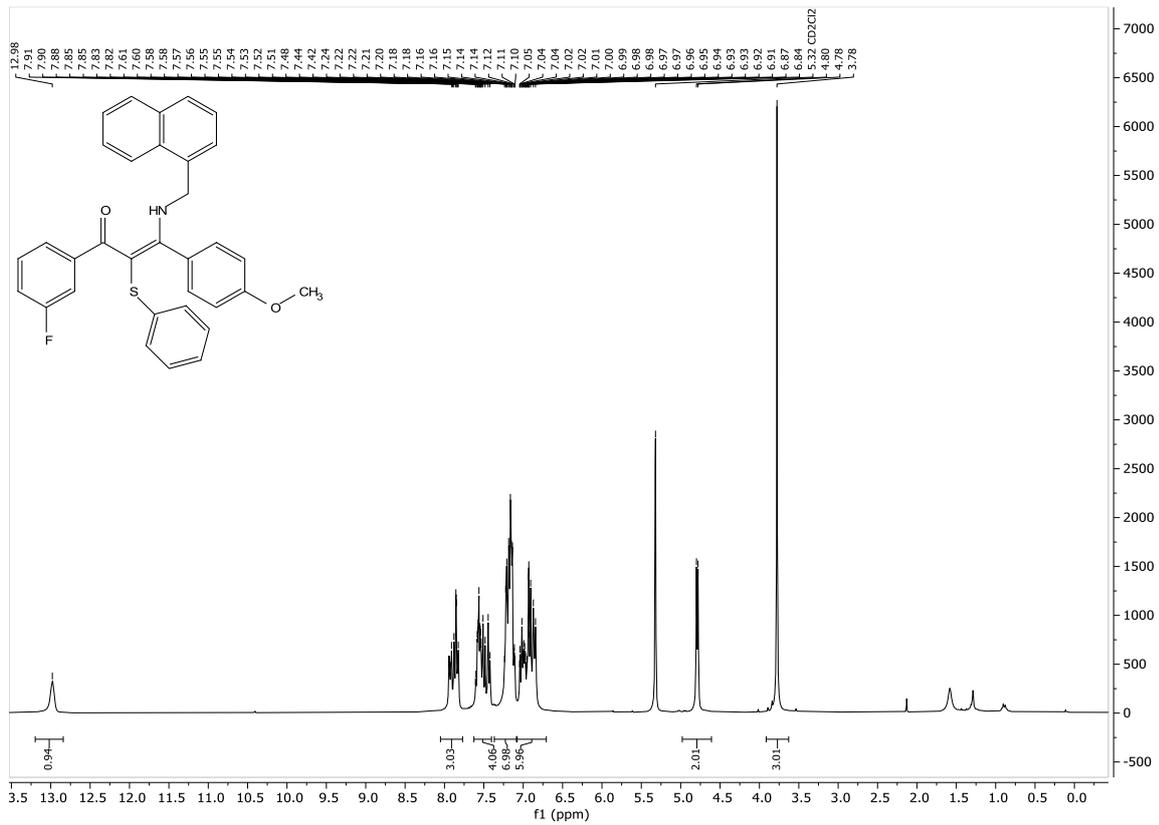
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8v**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



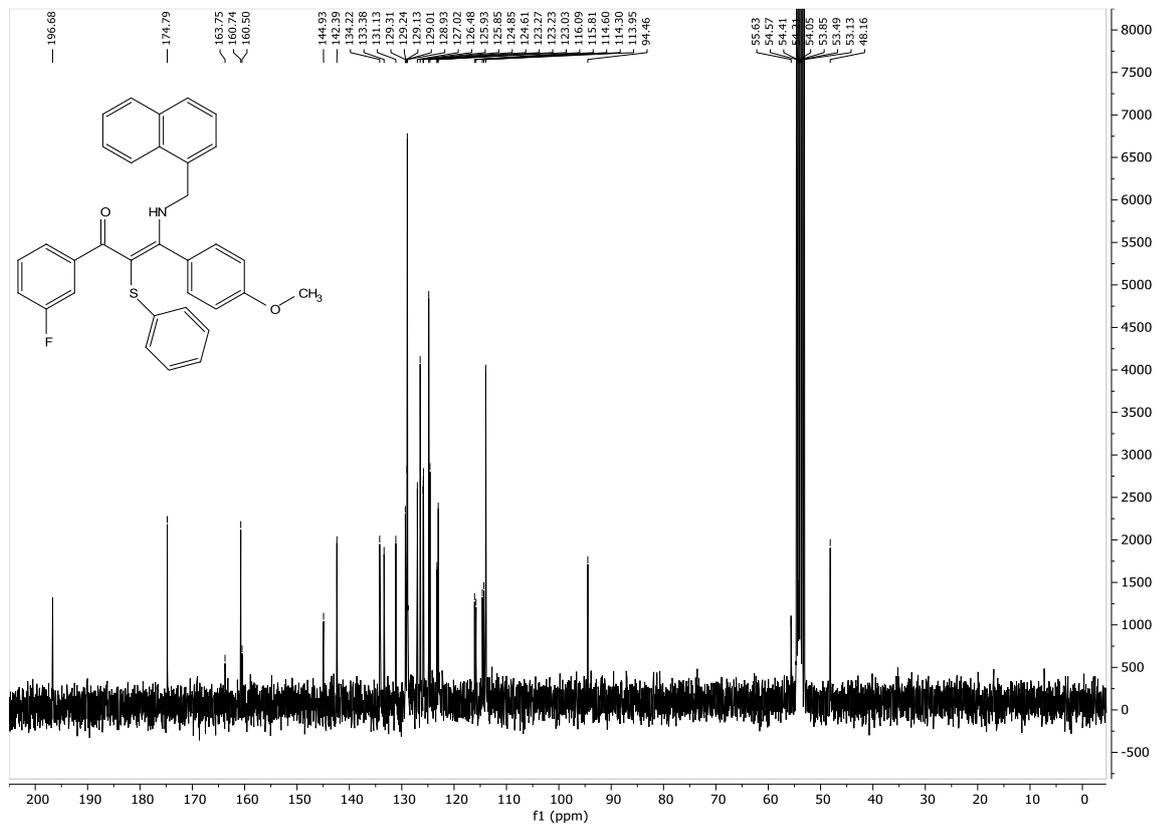
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8v**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



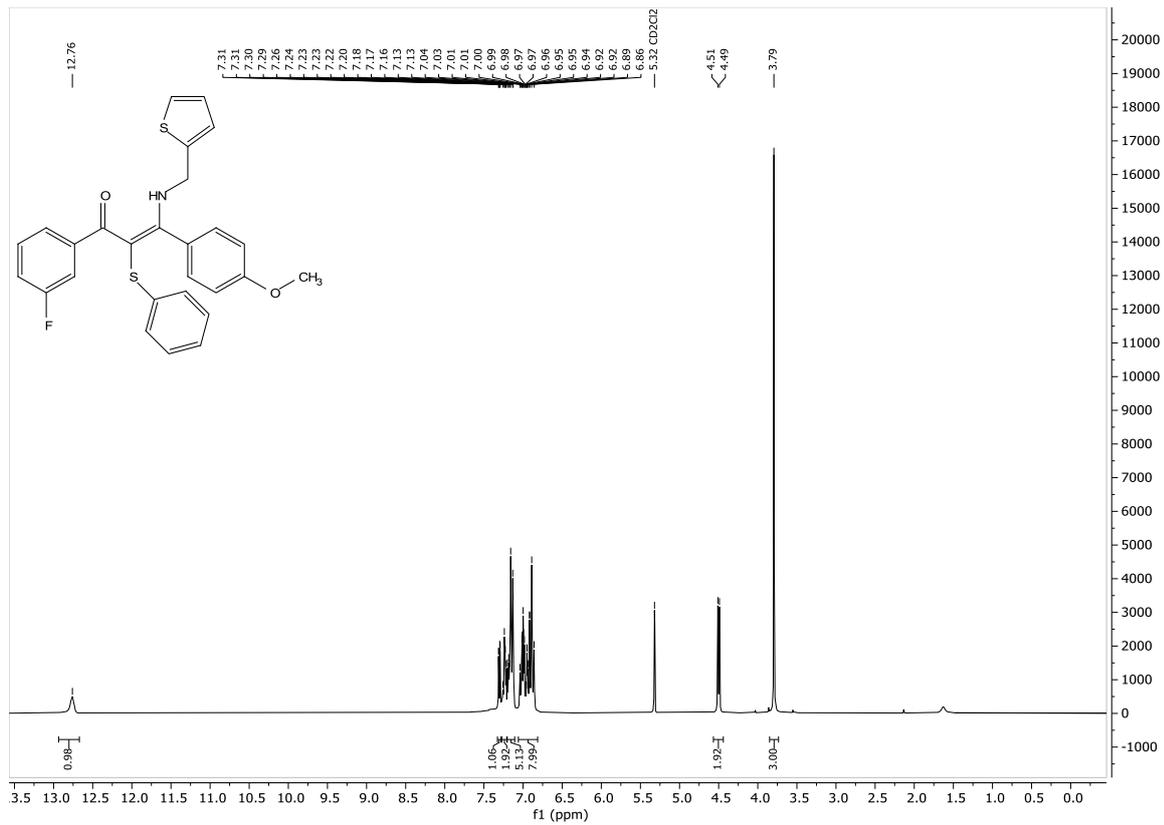
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8w**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



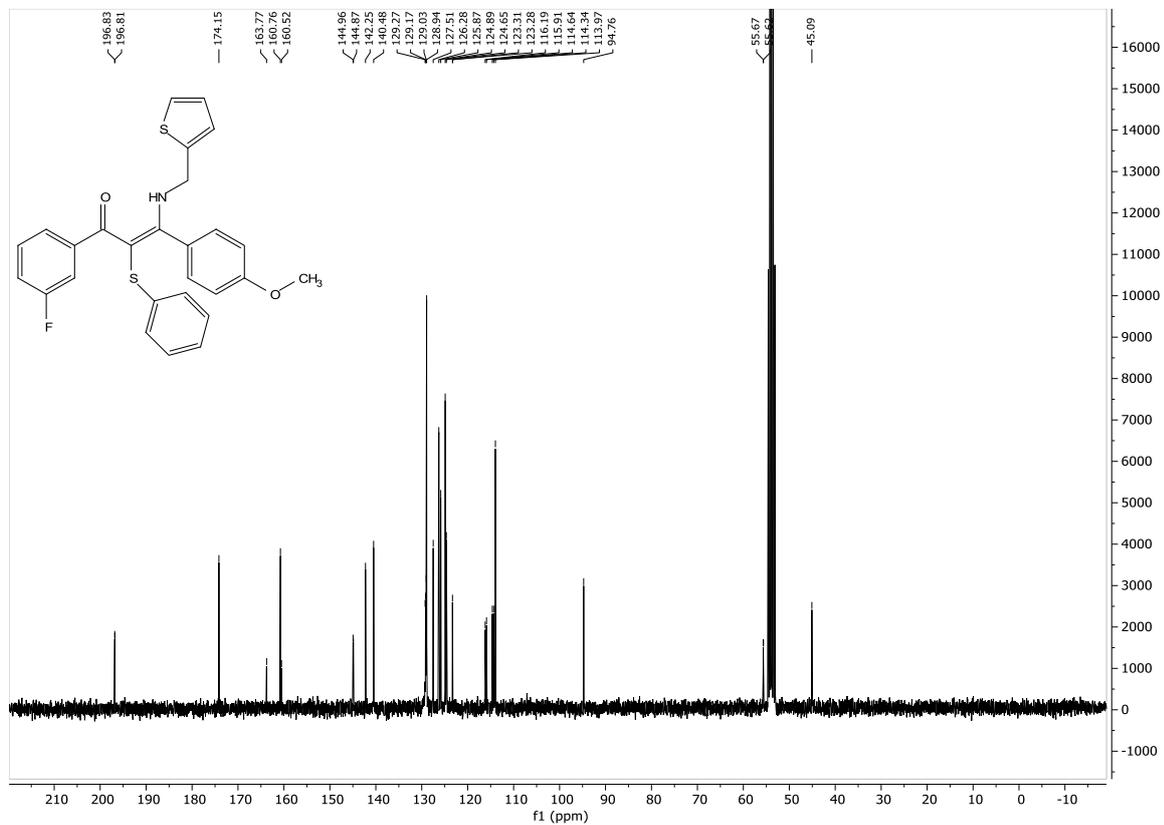
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8w**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



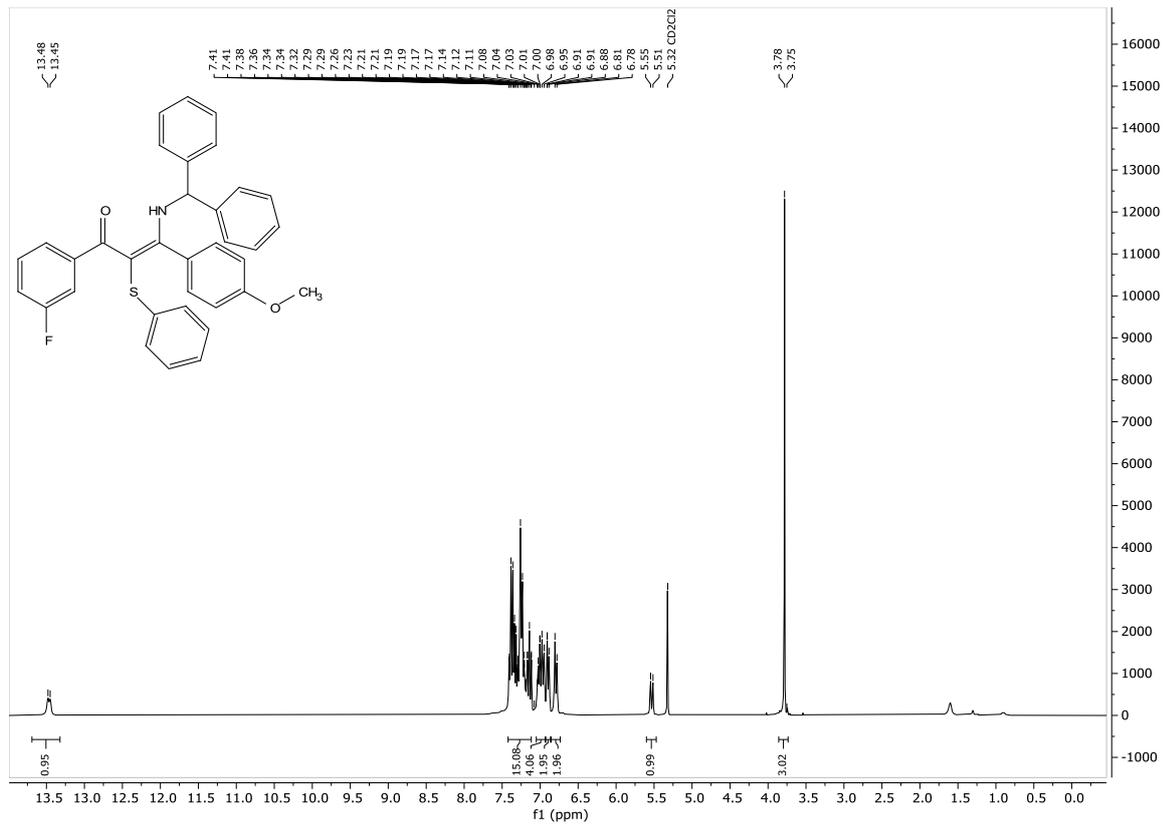
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8x**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



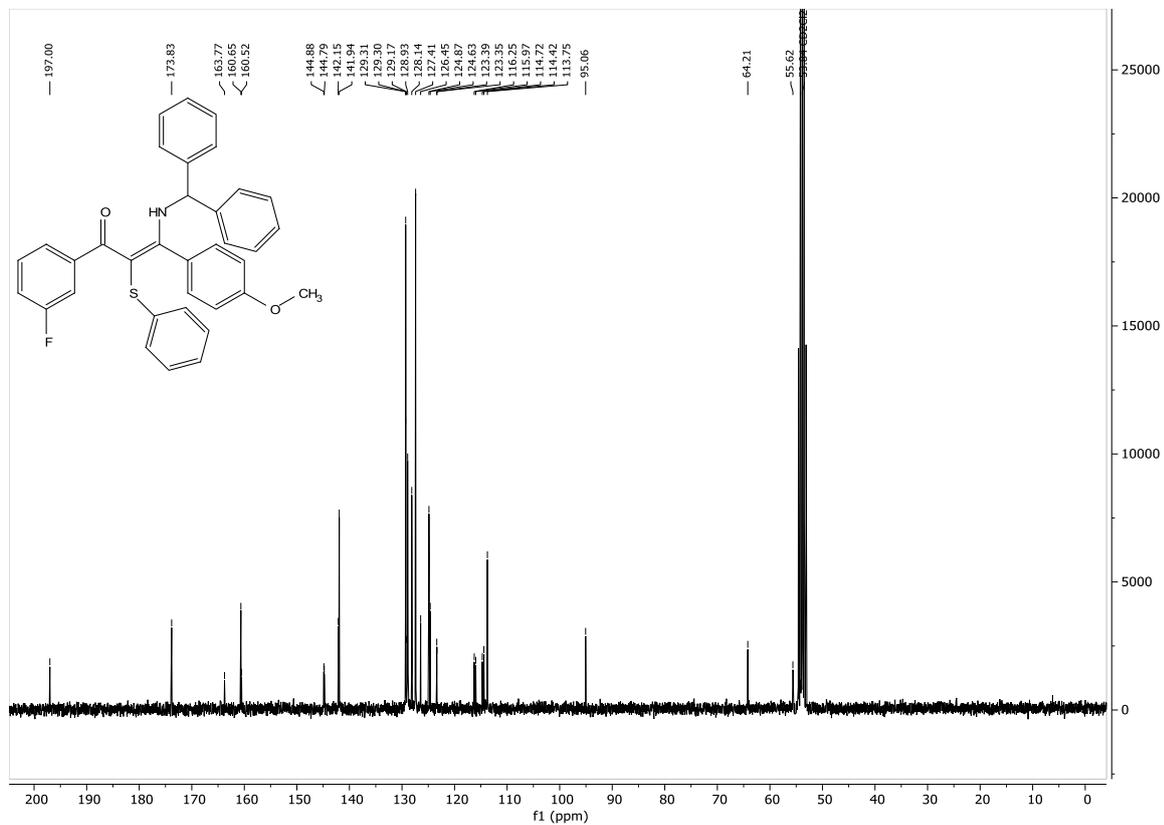
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8x**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



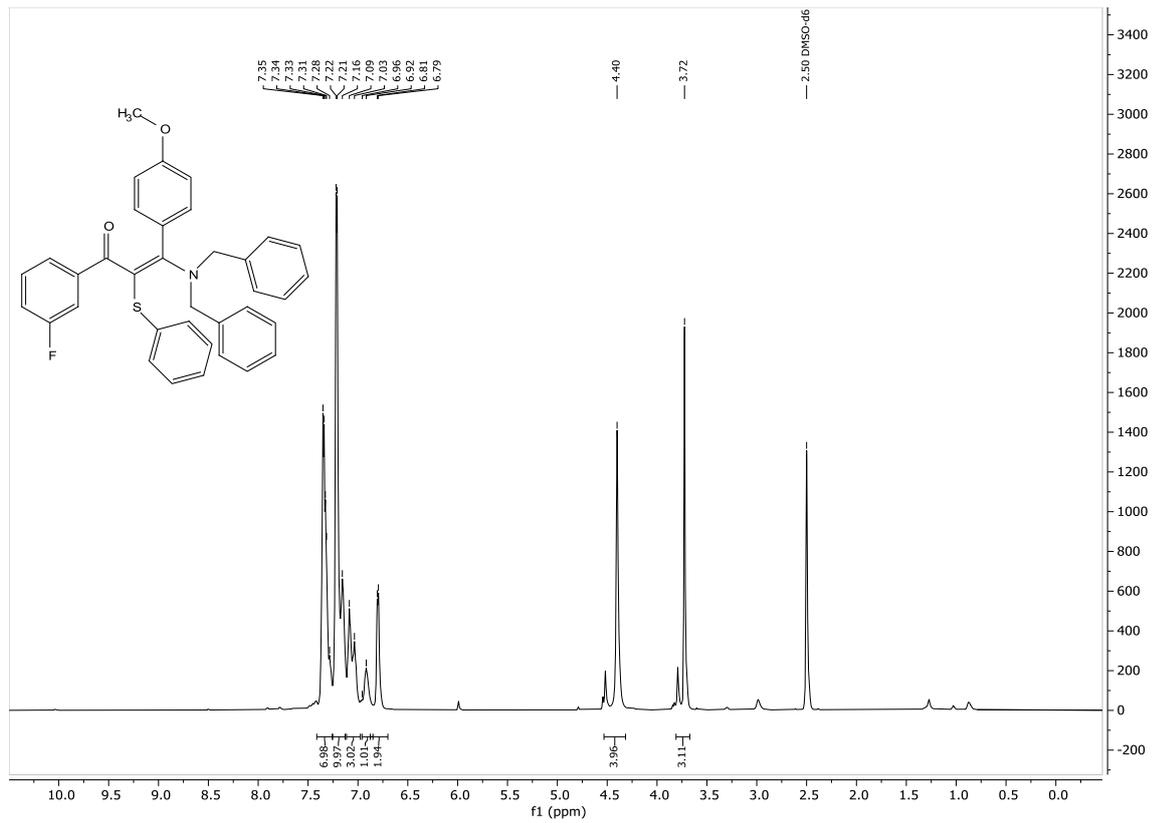
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8y**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



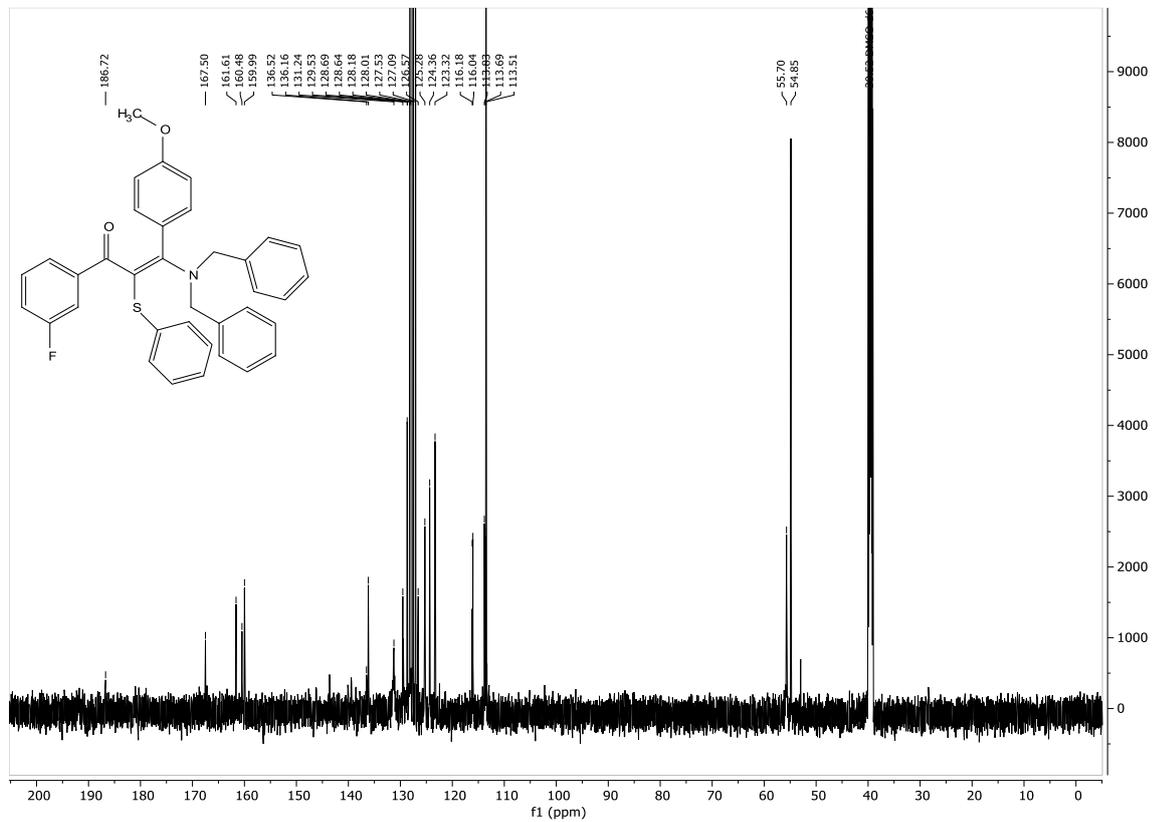
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8y**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



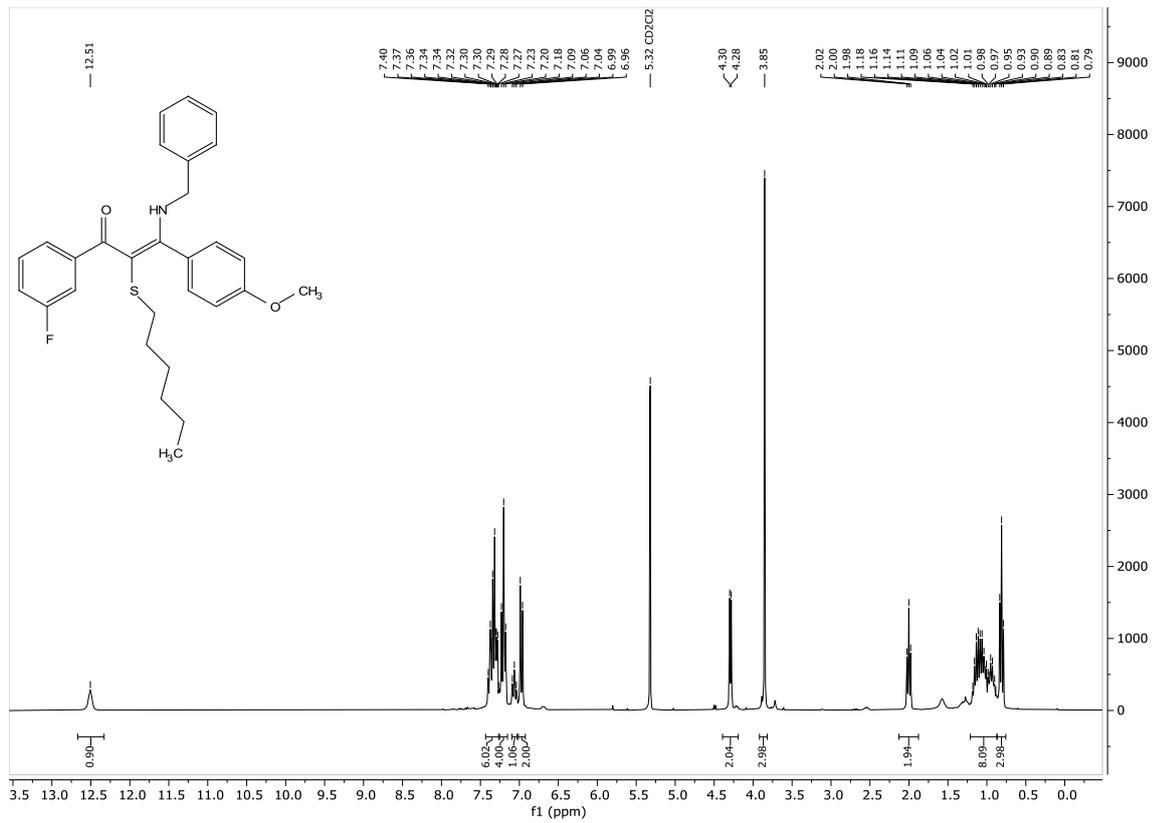
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8z**, Dimethylsulfoxid-d₆, 600 MHz, 373 K.



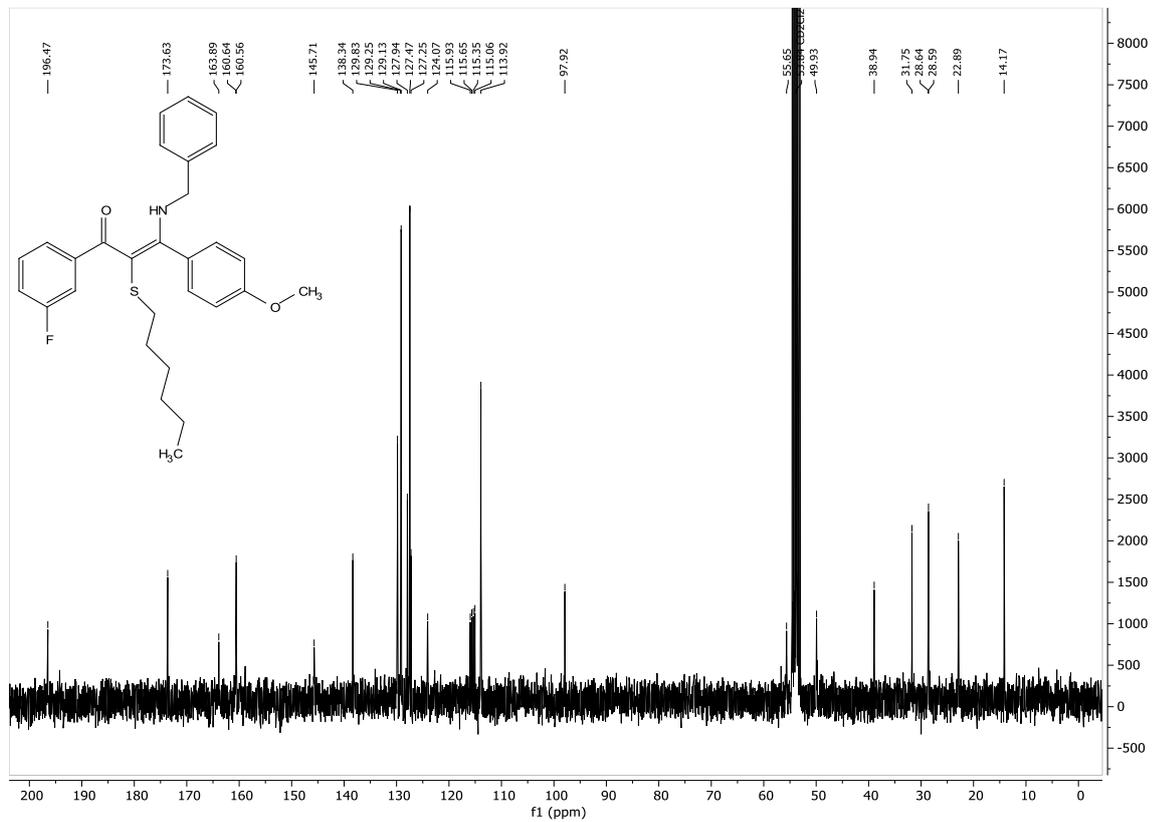
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8z**, Dimethylsulfoxid-d₆, 151 MHz, 373 K.



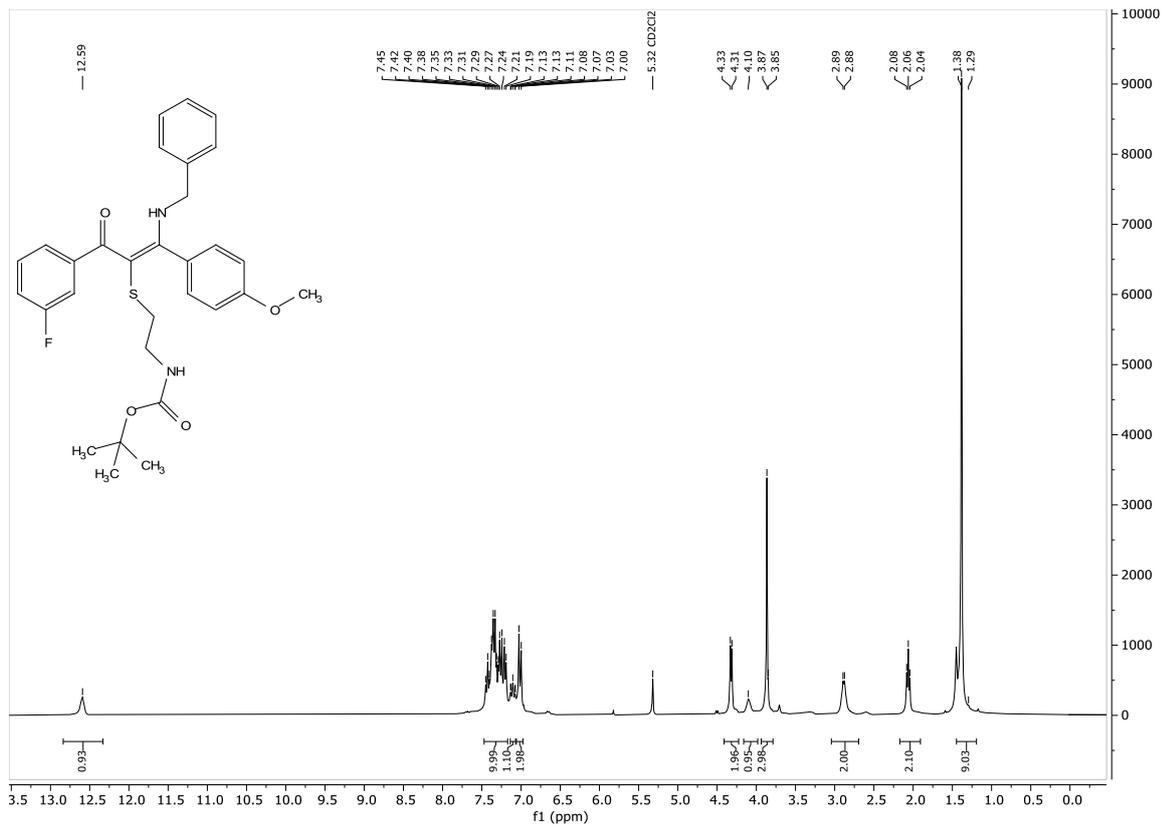
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8ac**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



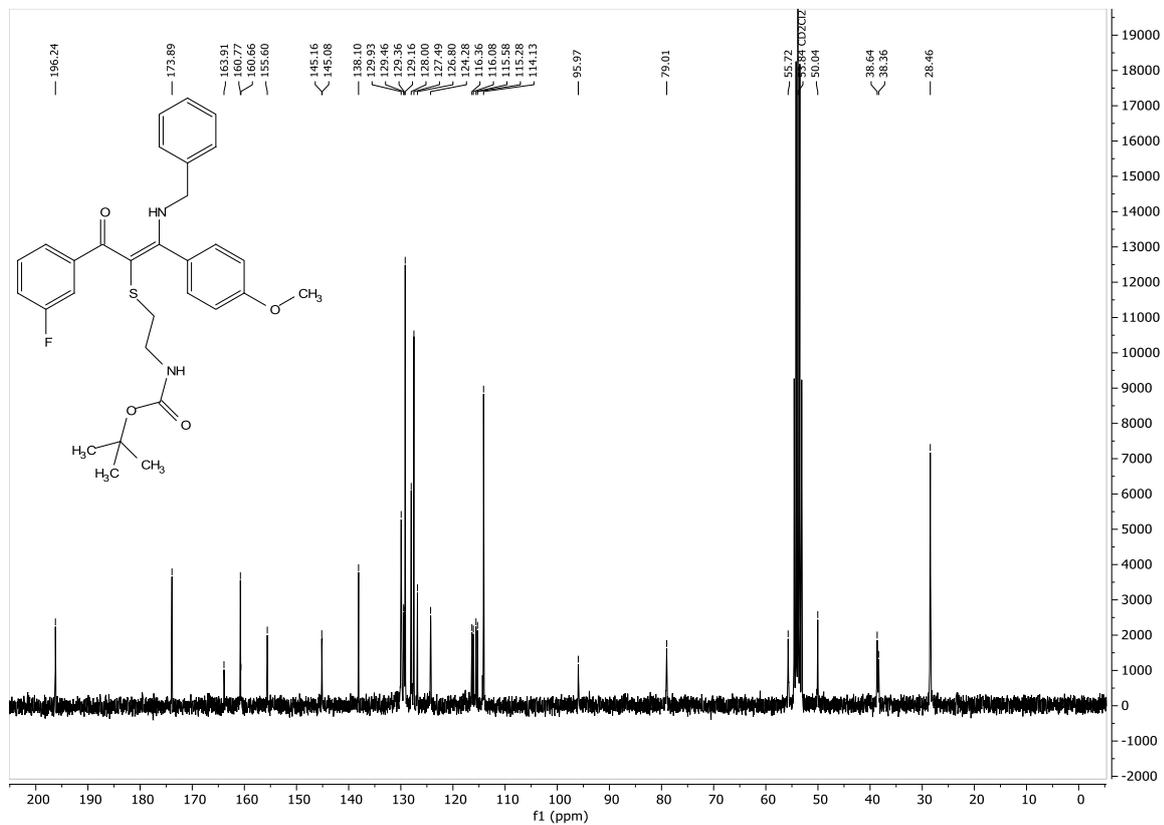
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8ac**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



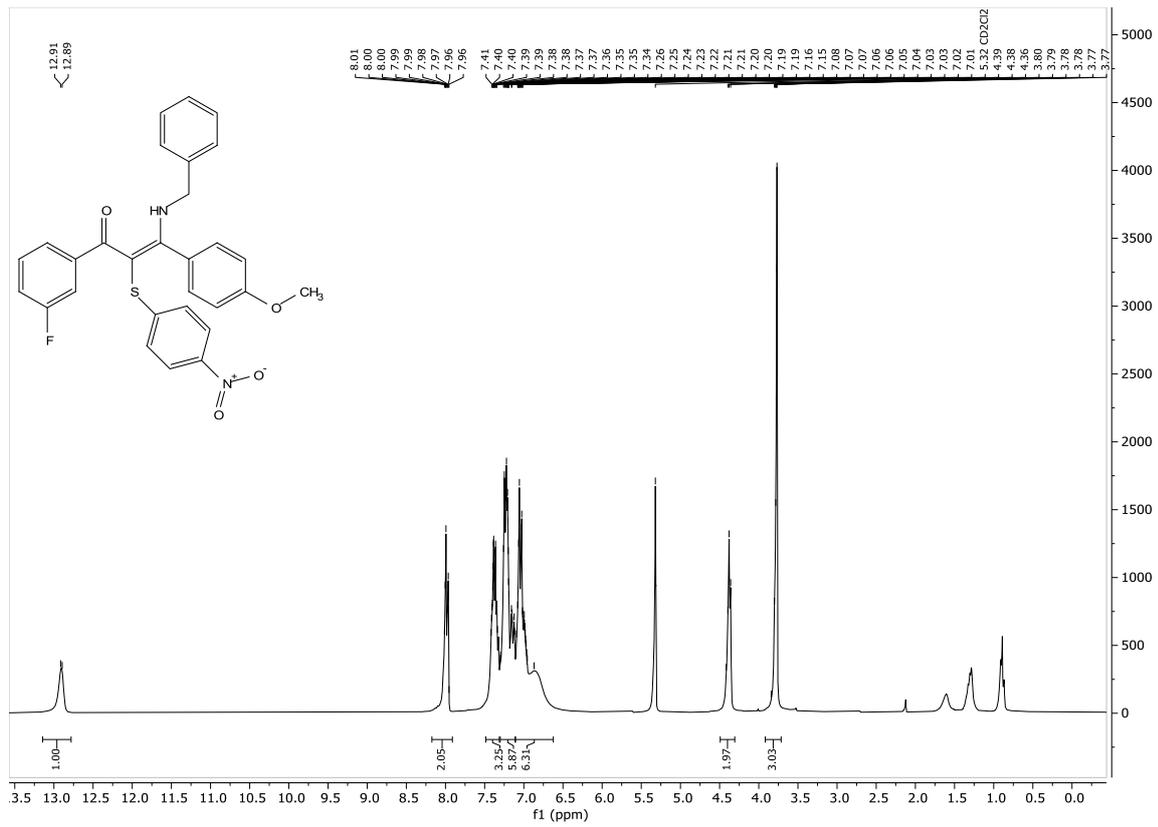
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8ad**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



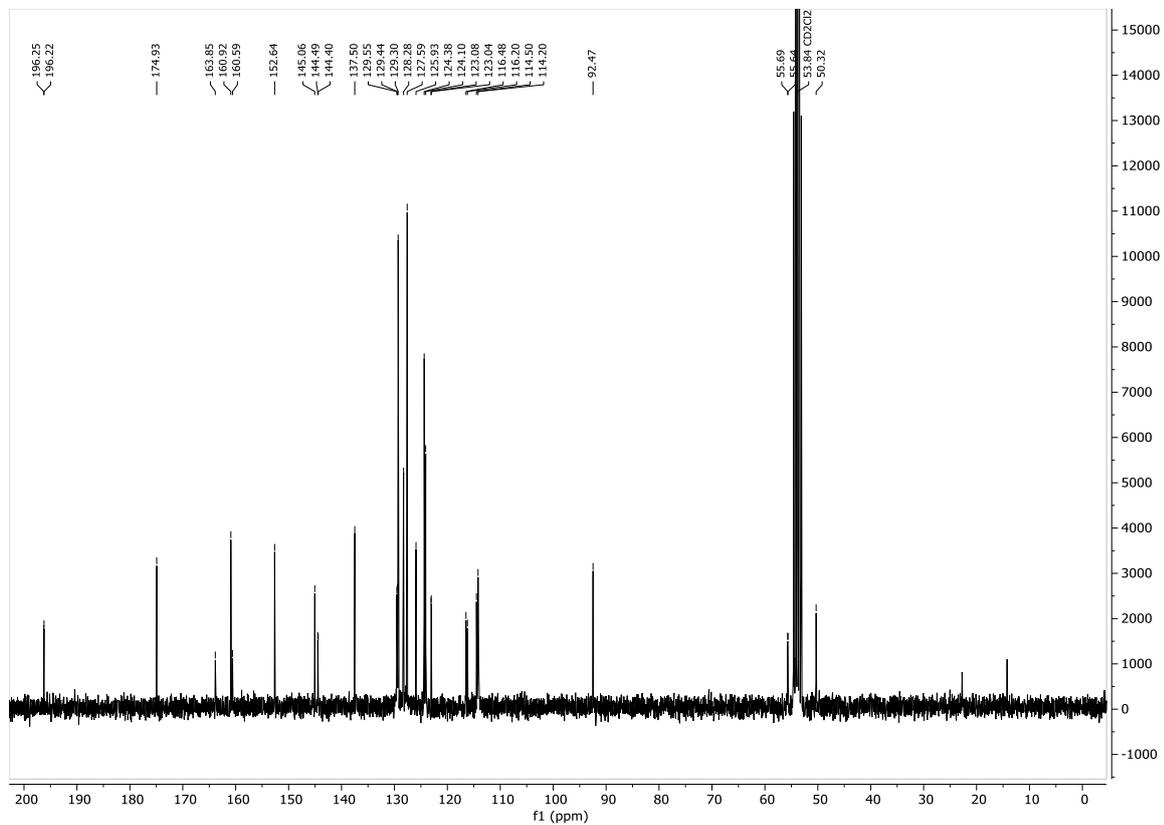
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8ad**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



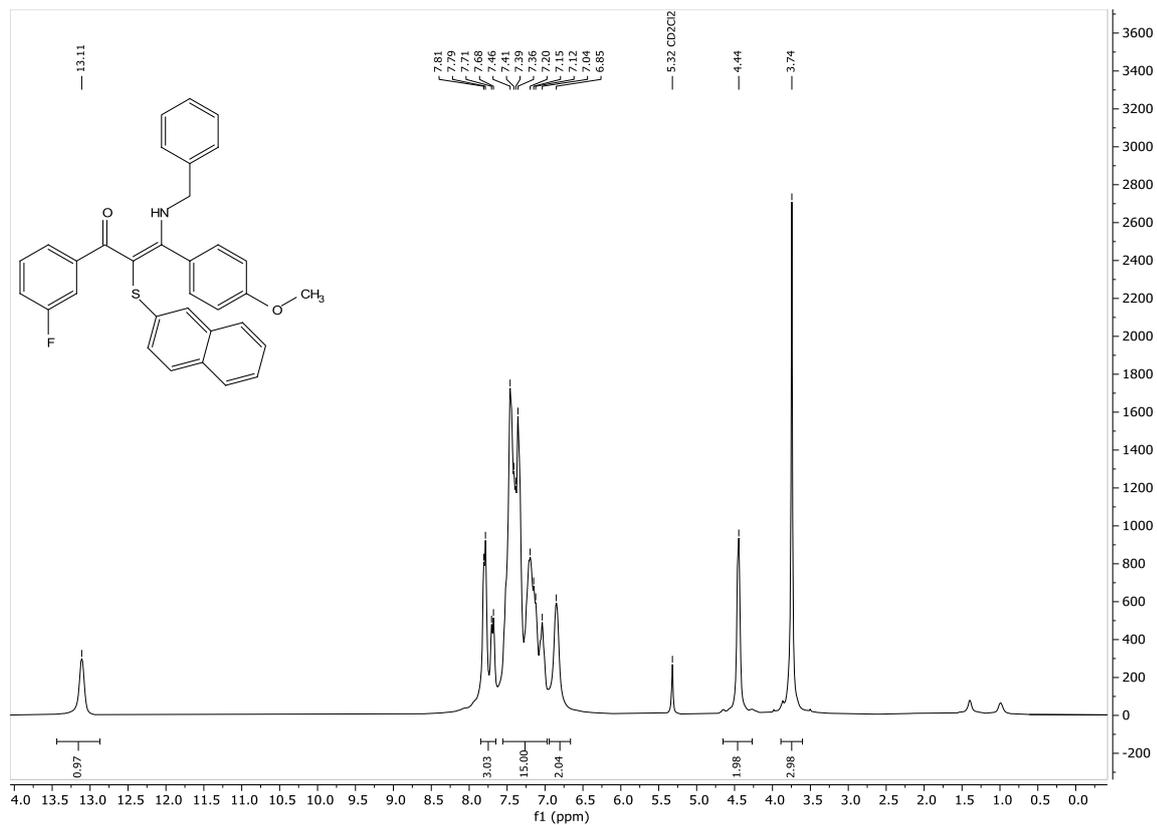
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8ae**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



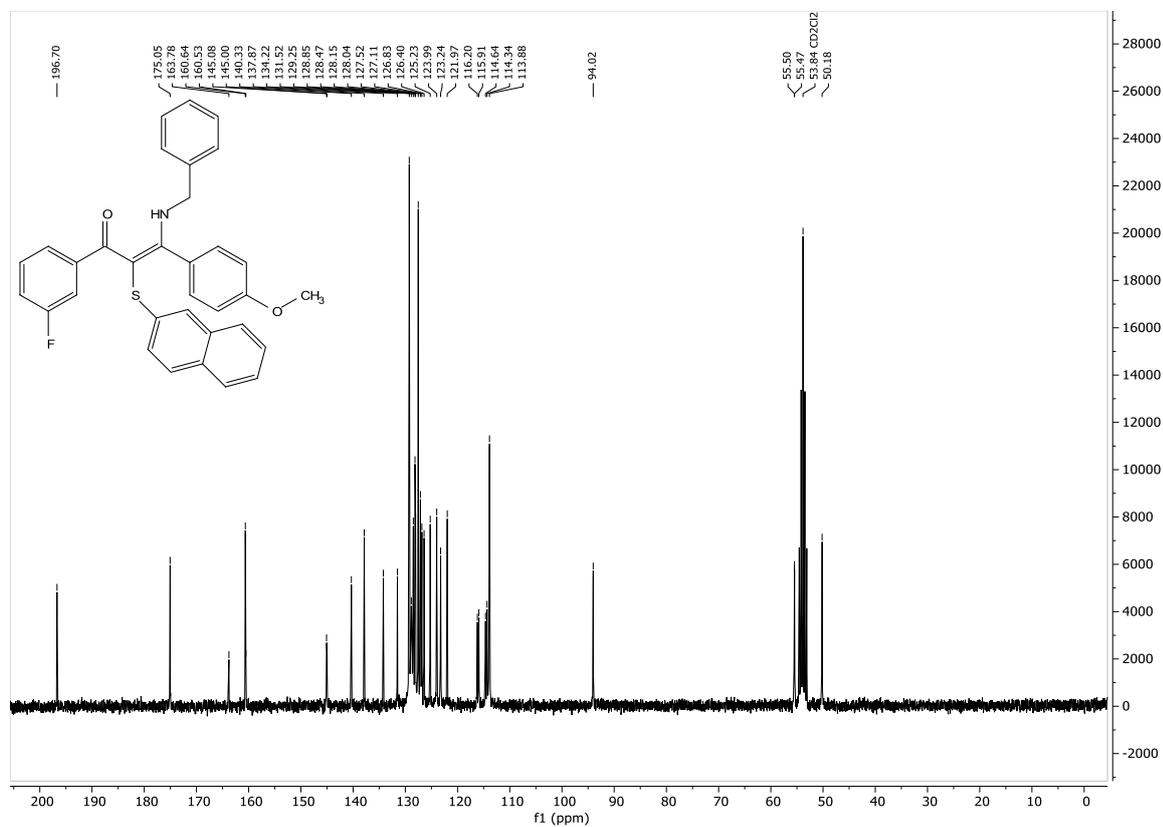
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8ae**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



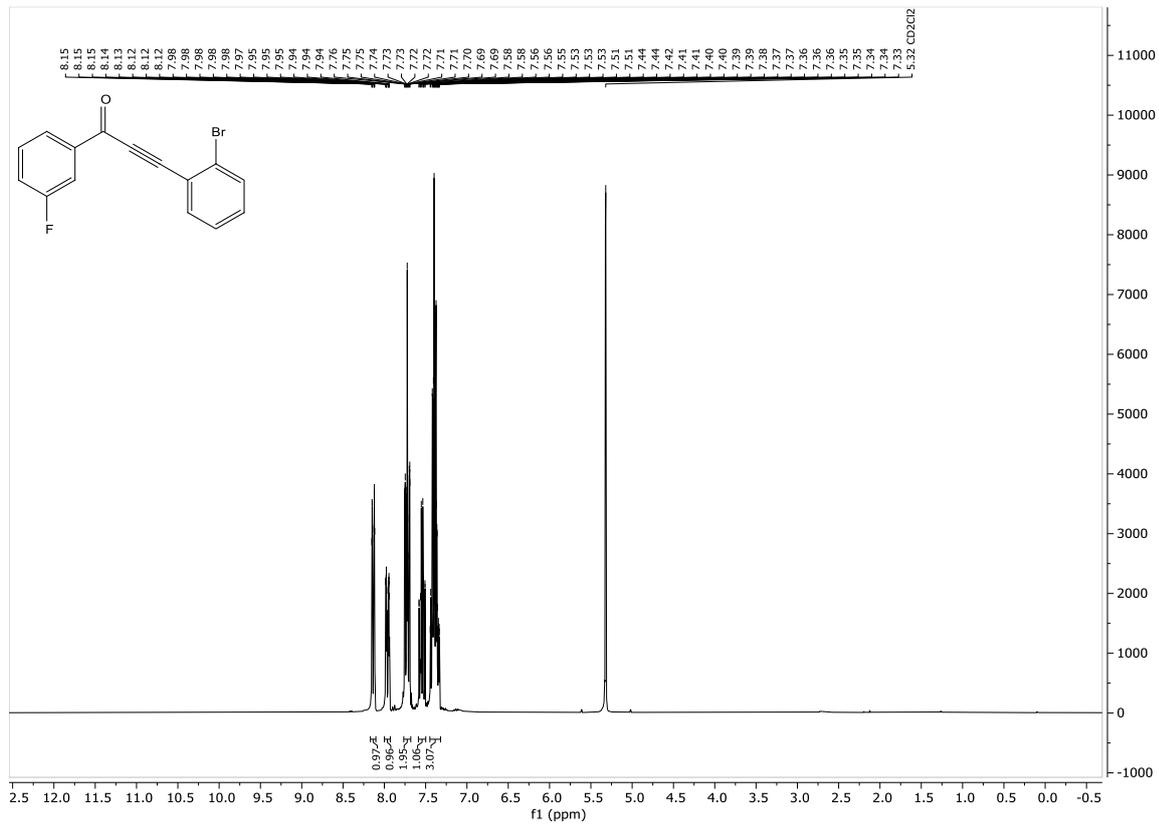
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8af**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



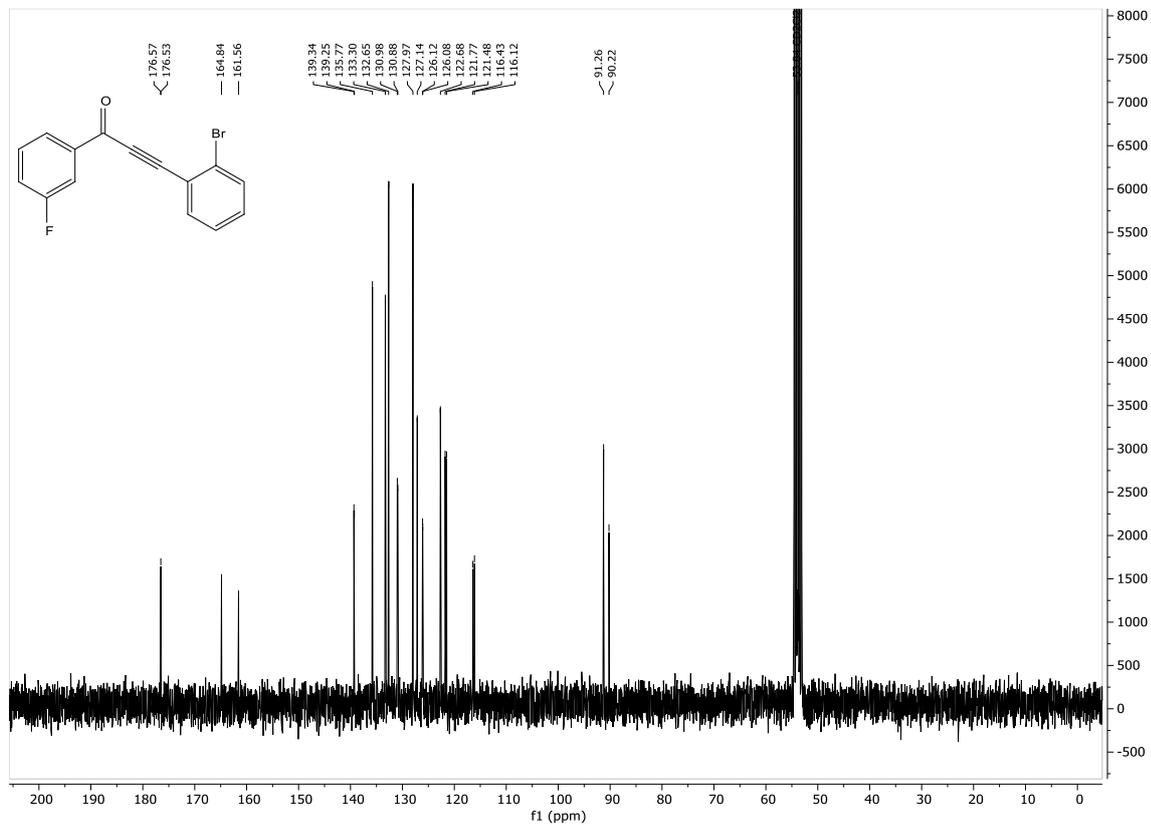
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8af**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



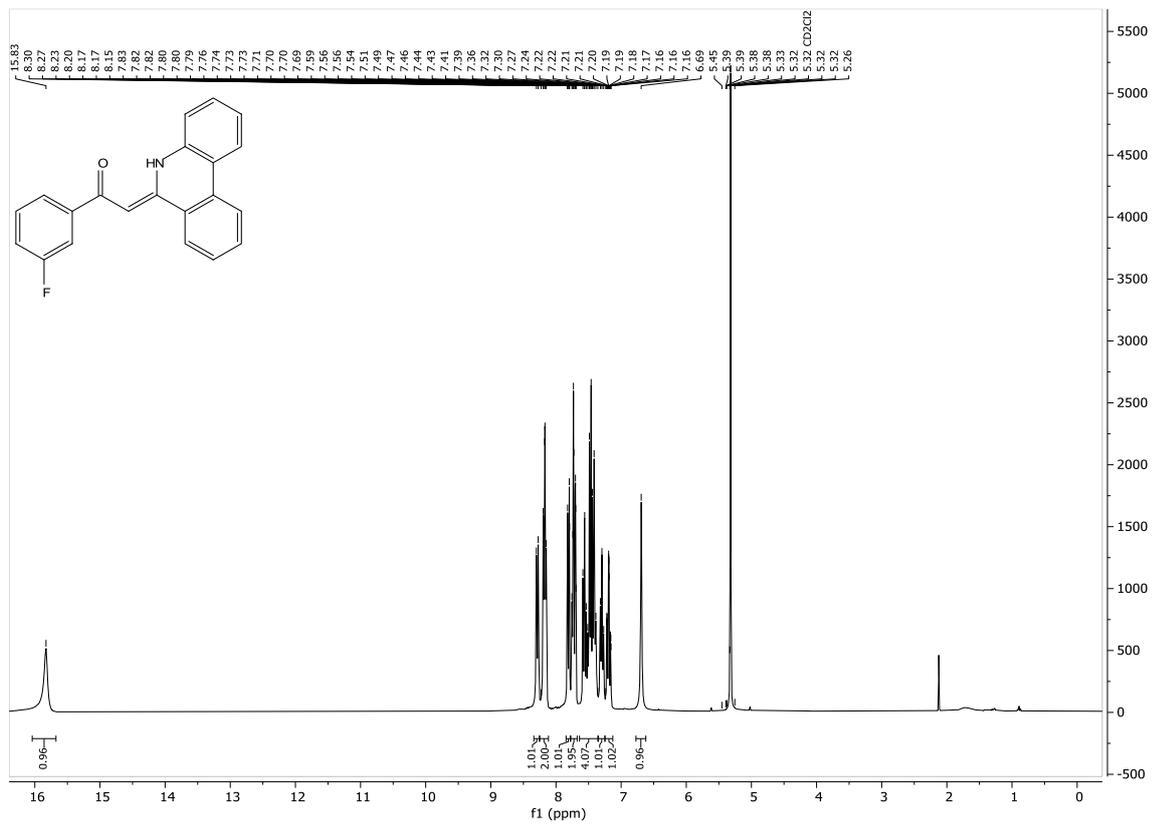
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **9a**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



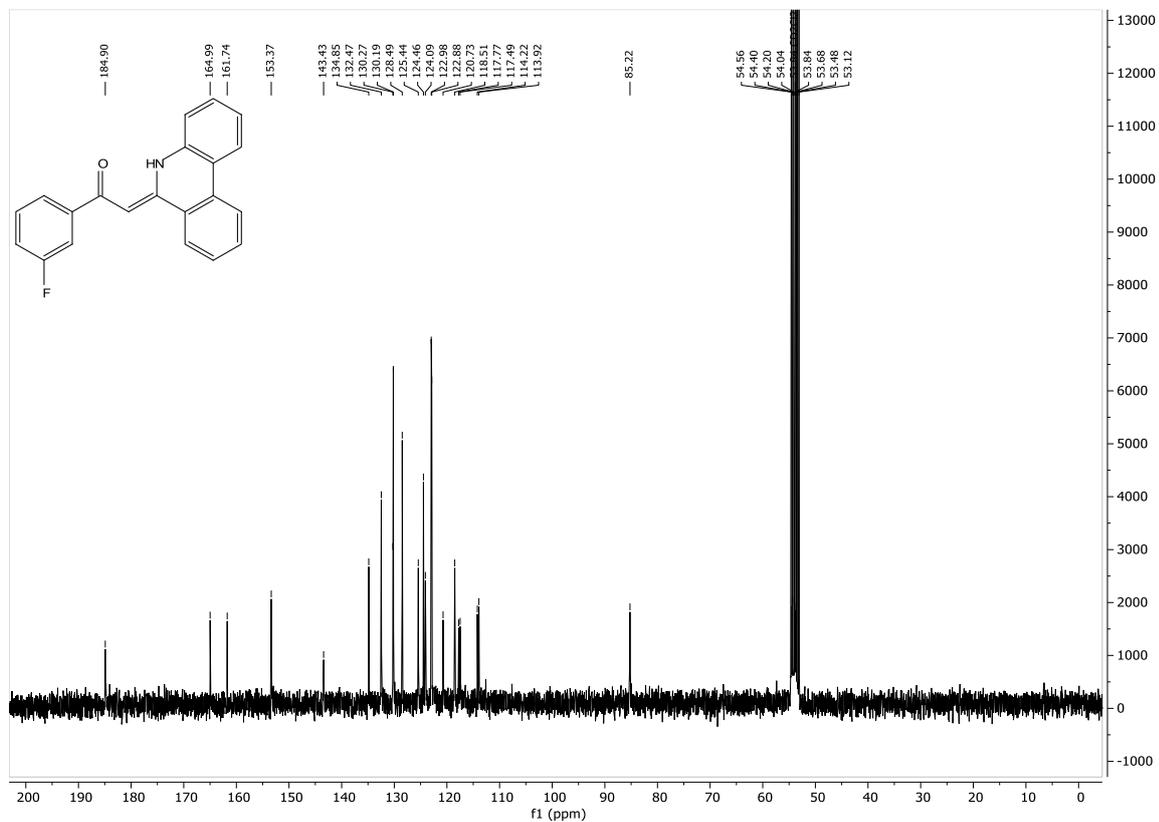
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **9a**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



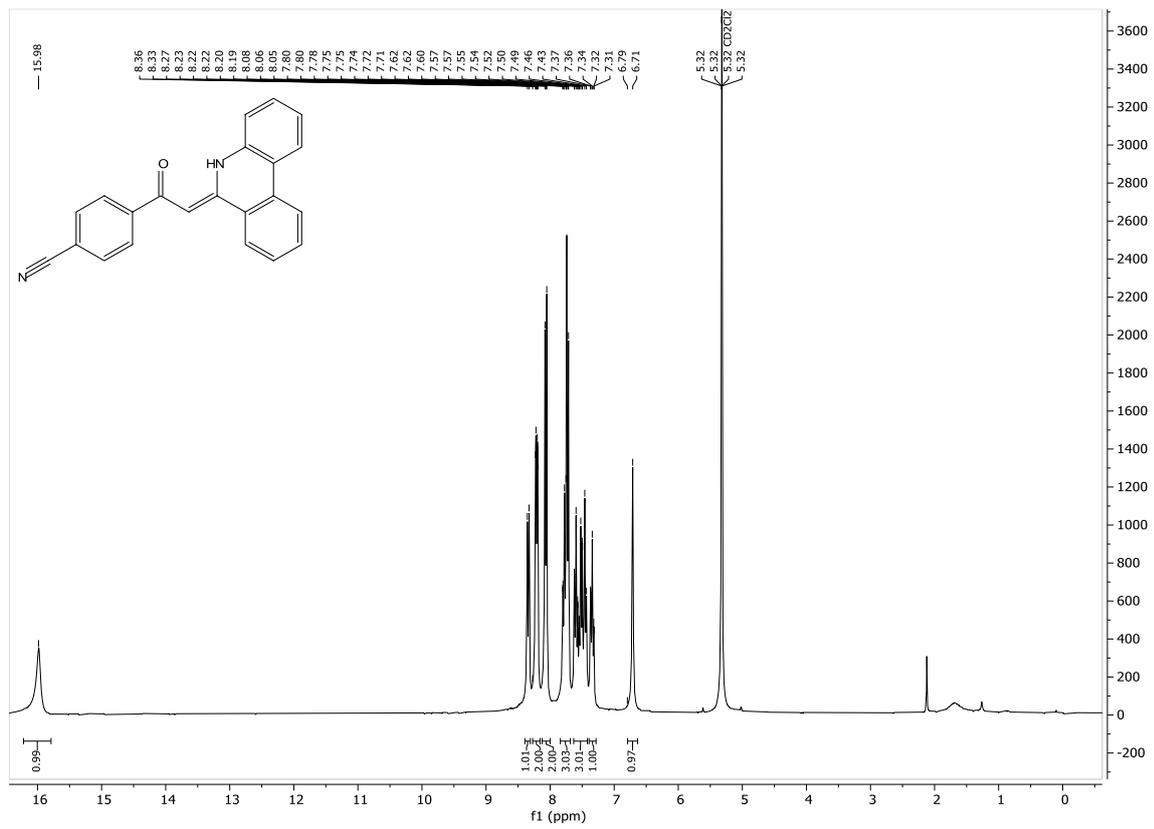
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11a**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



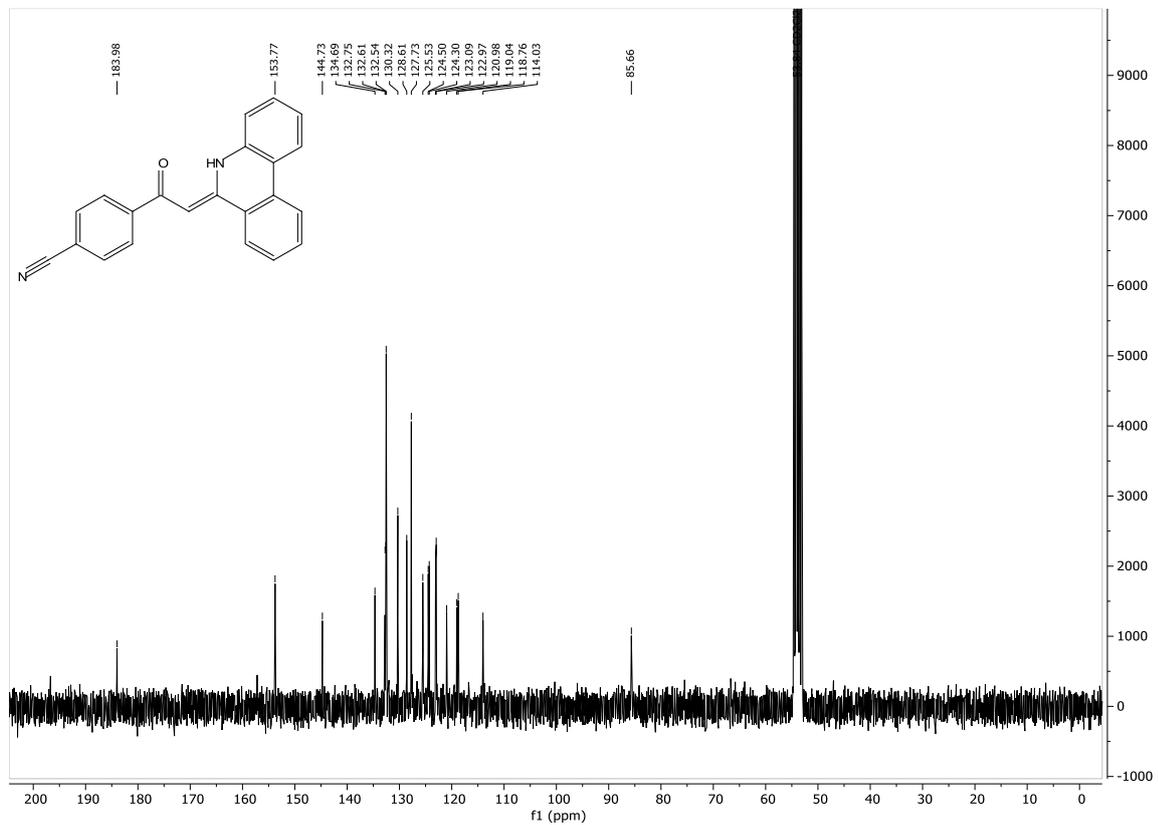
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11a**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



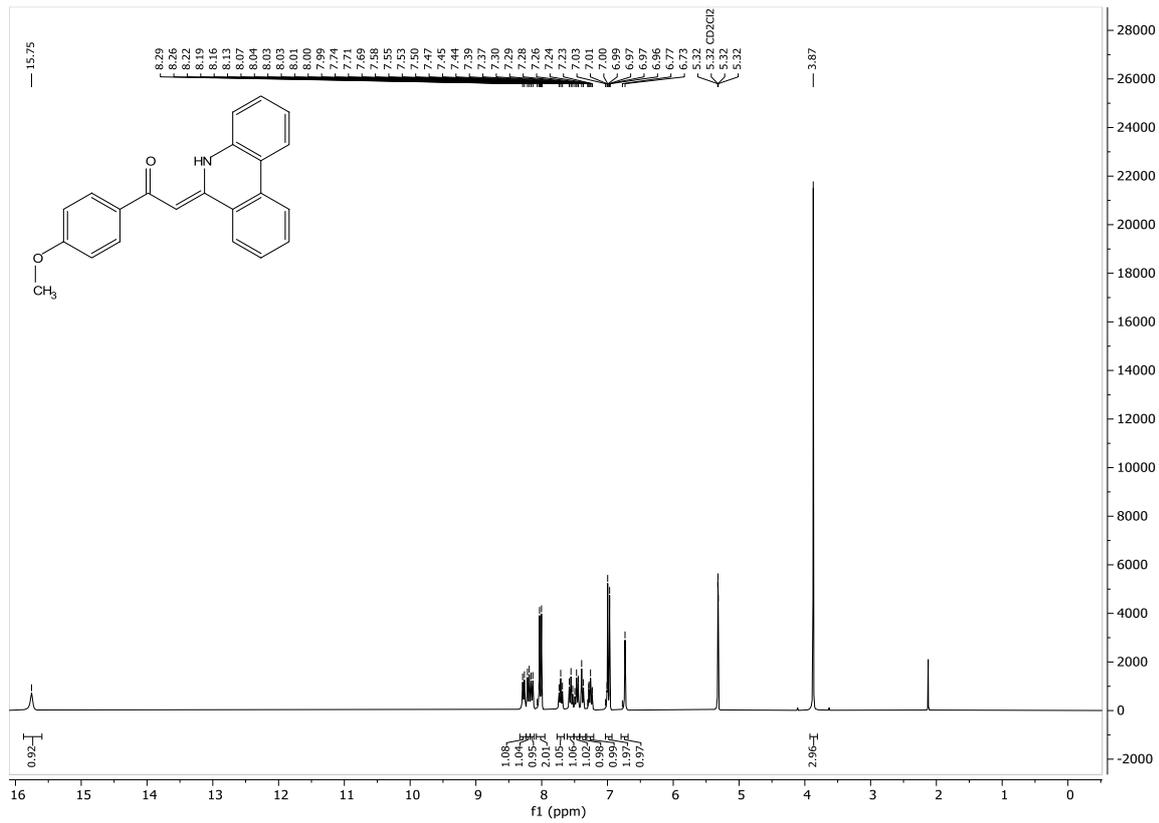
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **11b**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



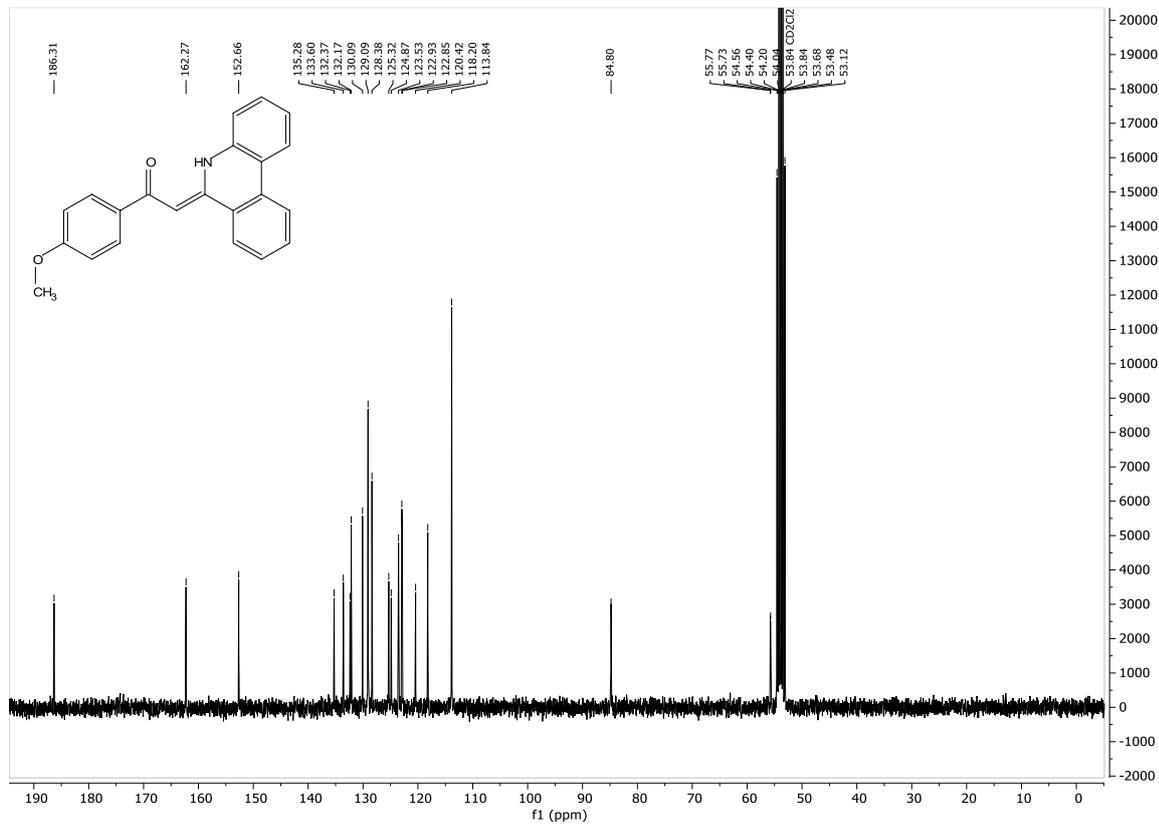
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **11b**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



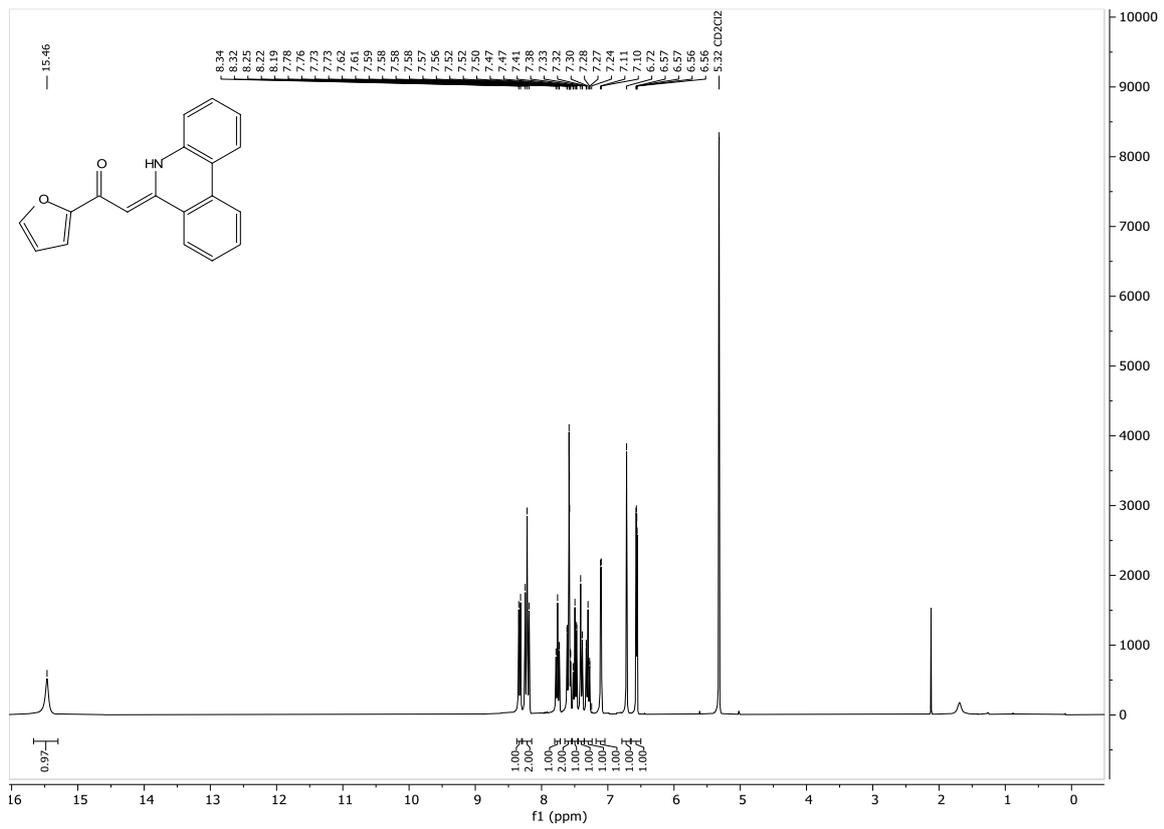
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11c**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



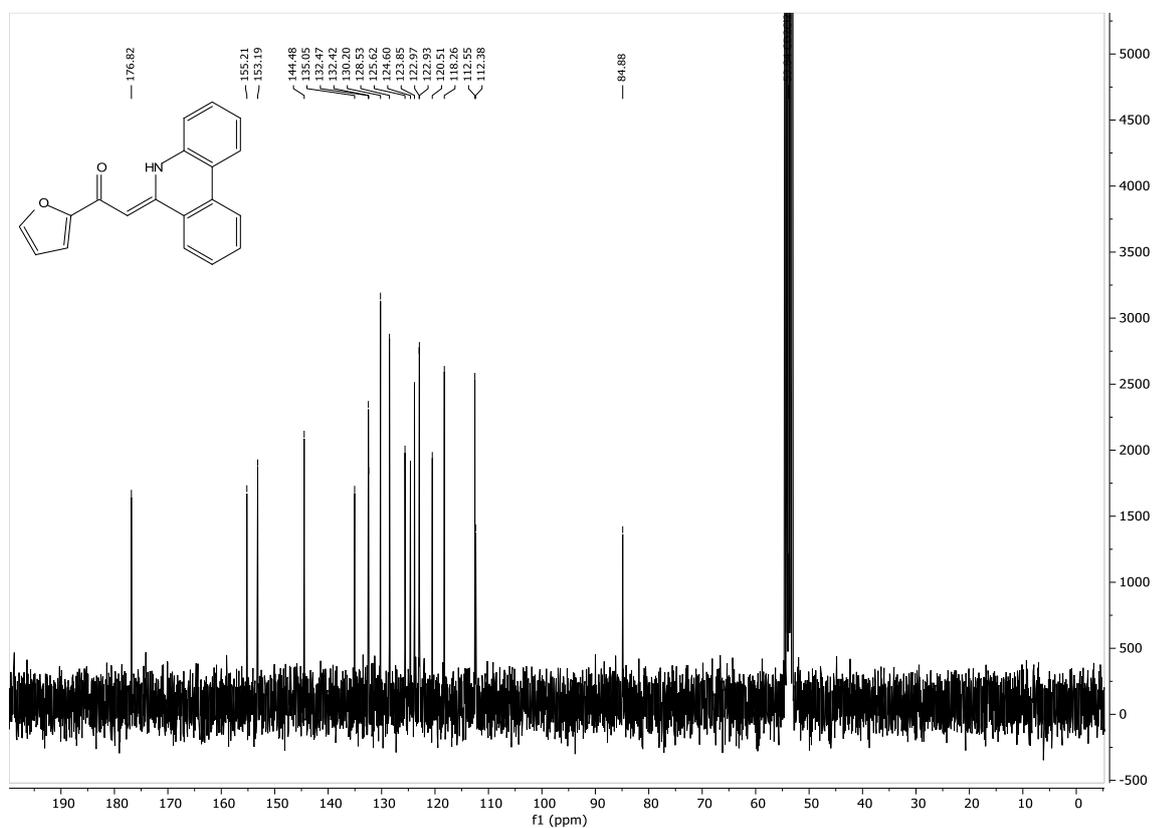
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11c**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



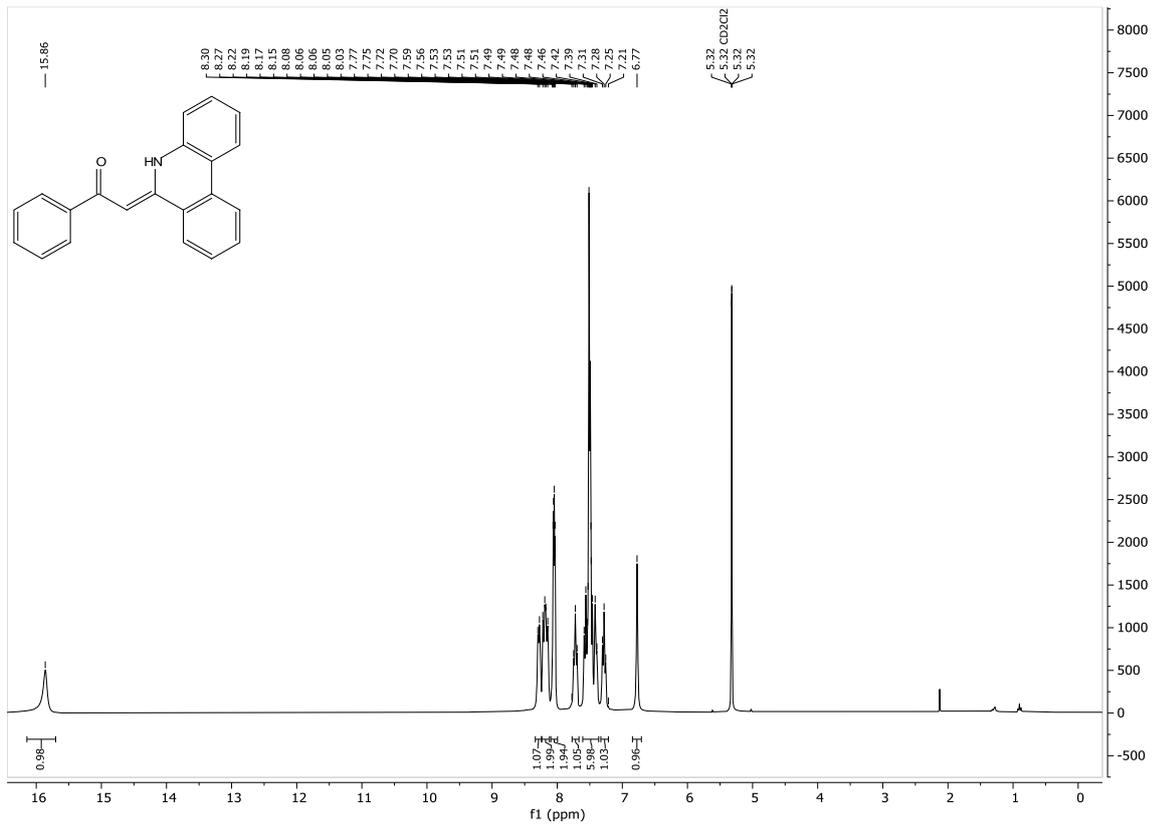
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11d**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



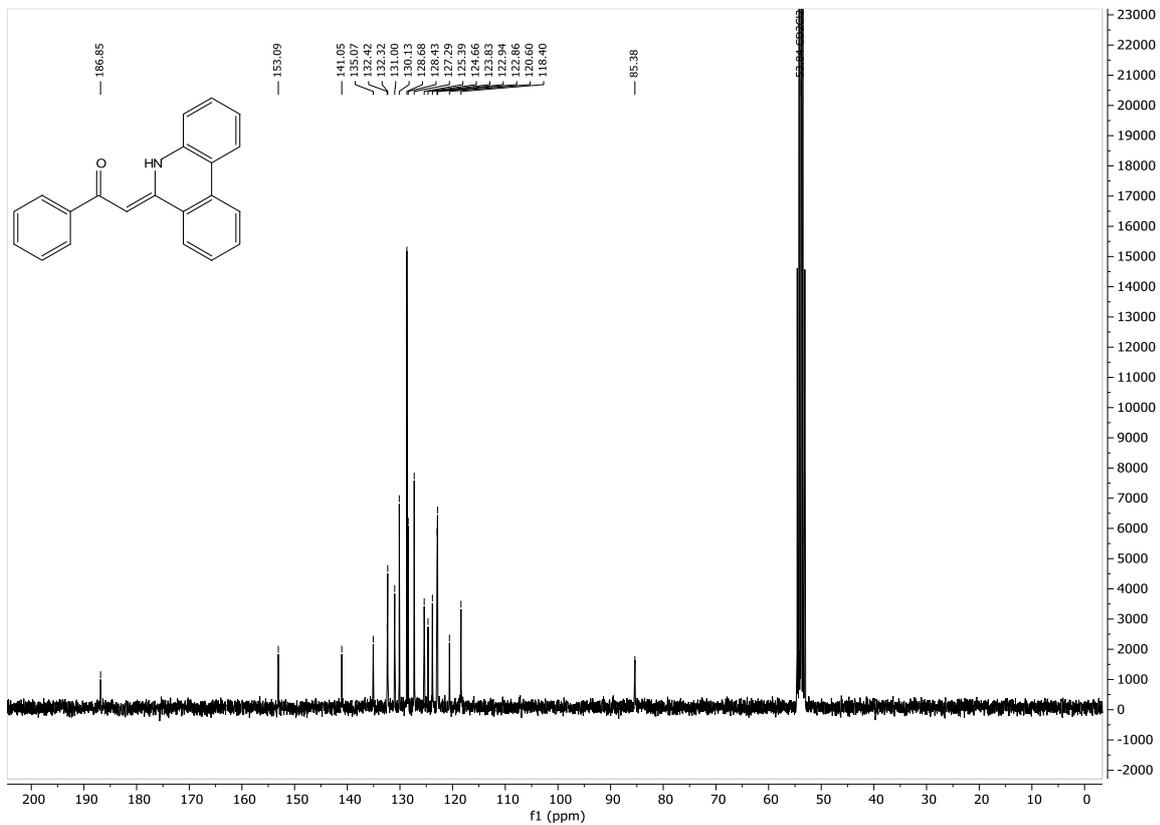
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11d**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



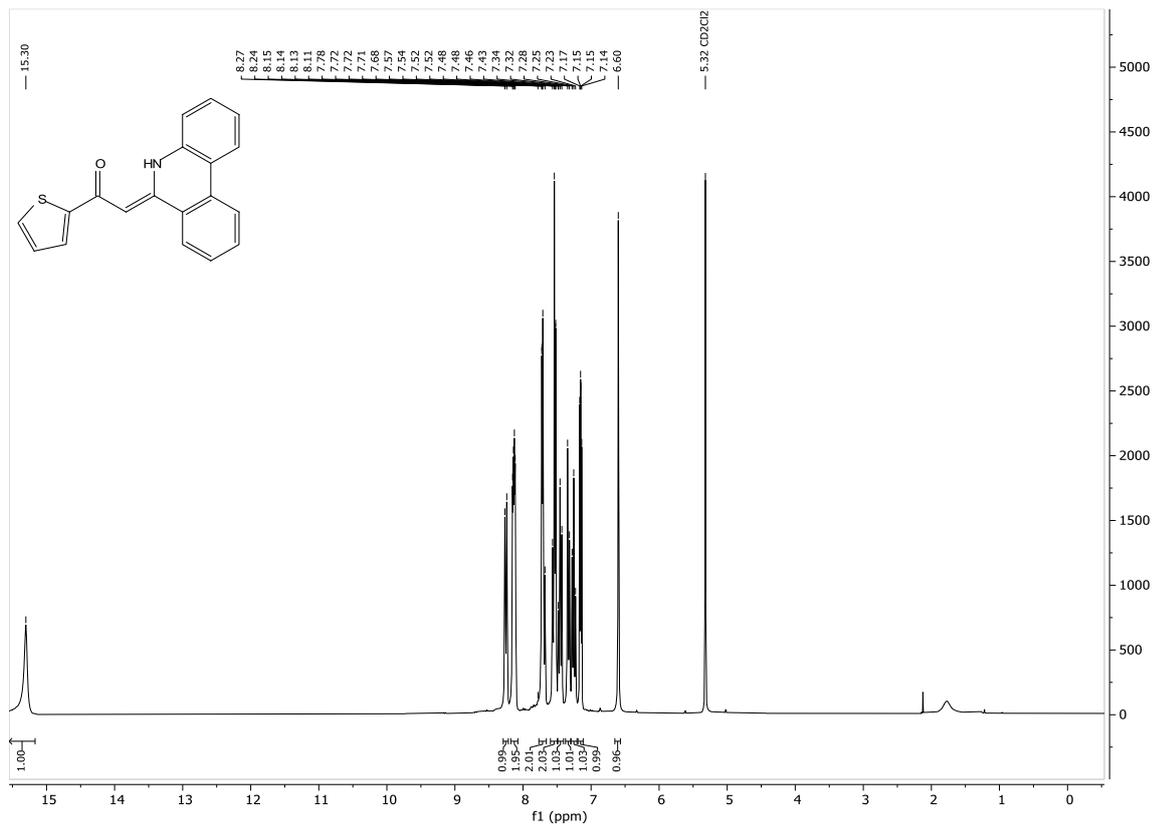
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11e**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



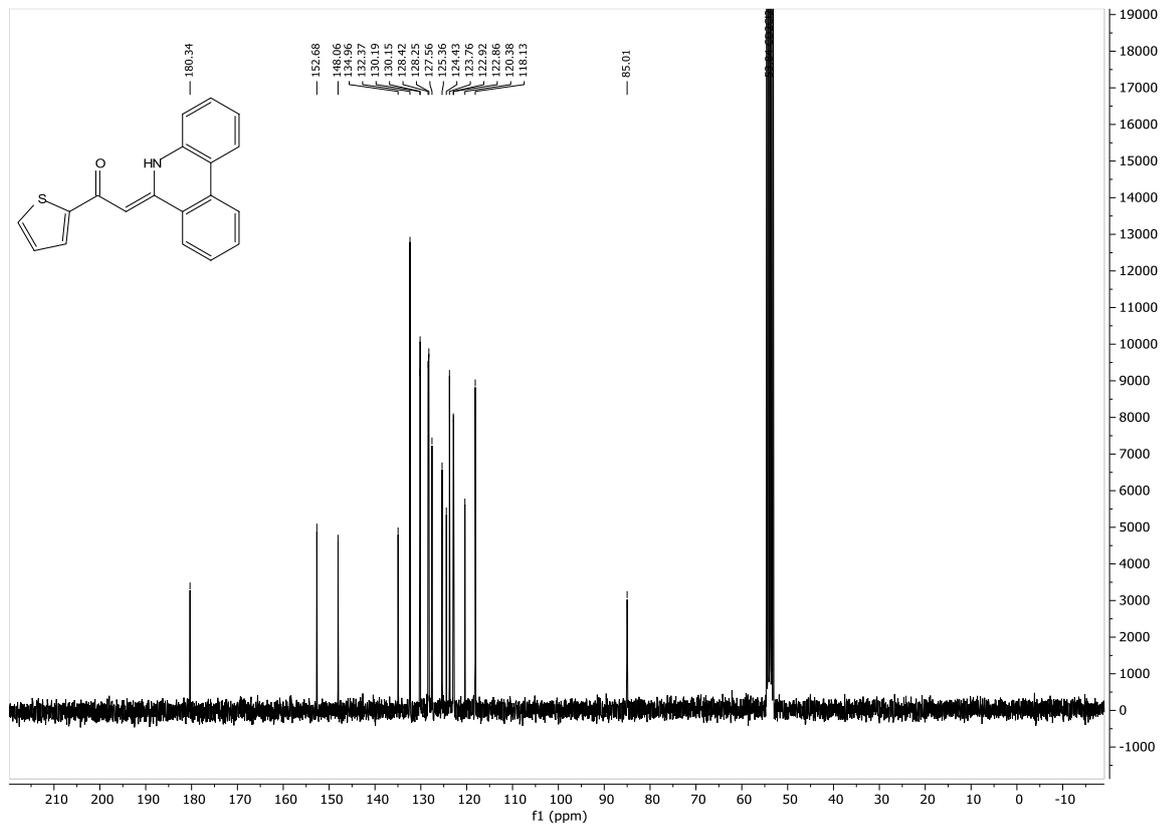
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11e**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



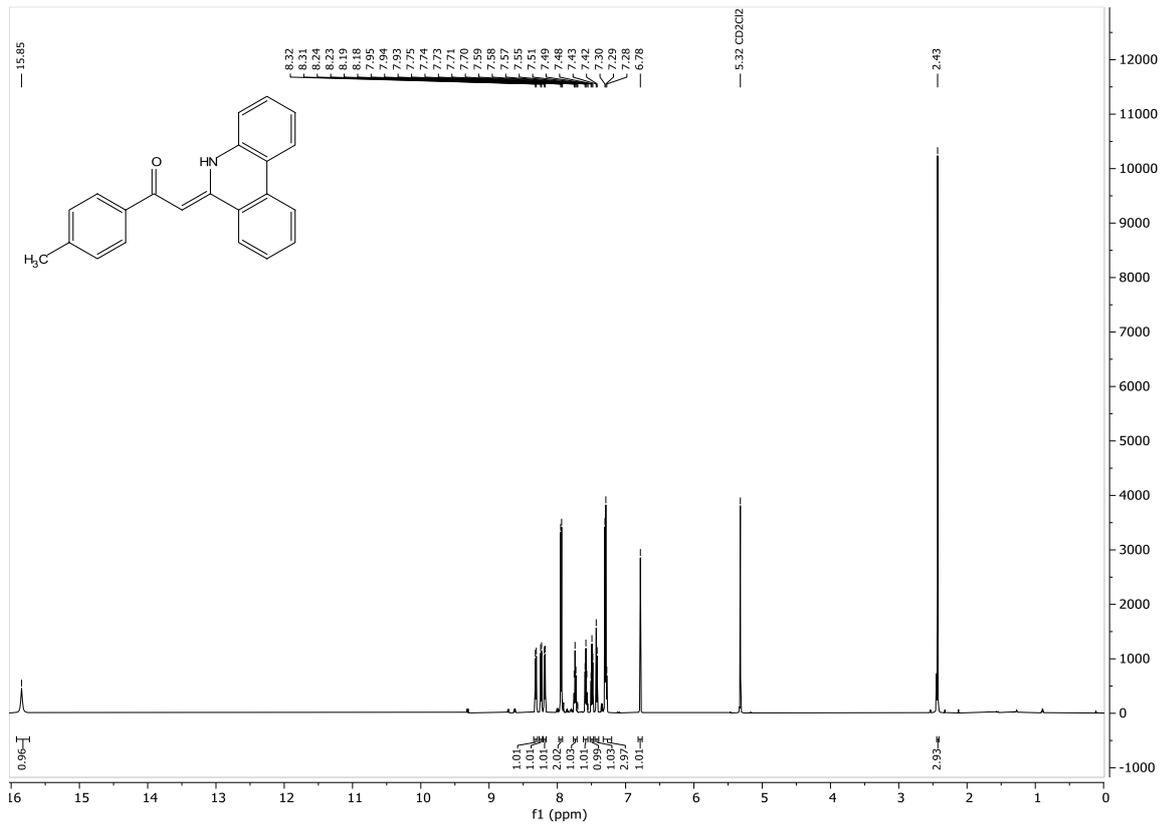
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11f**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



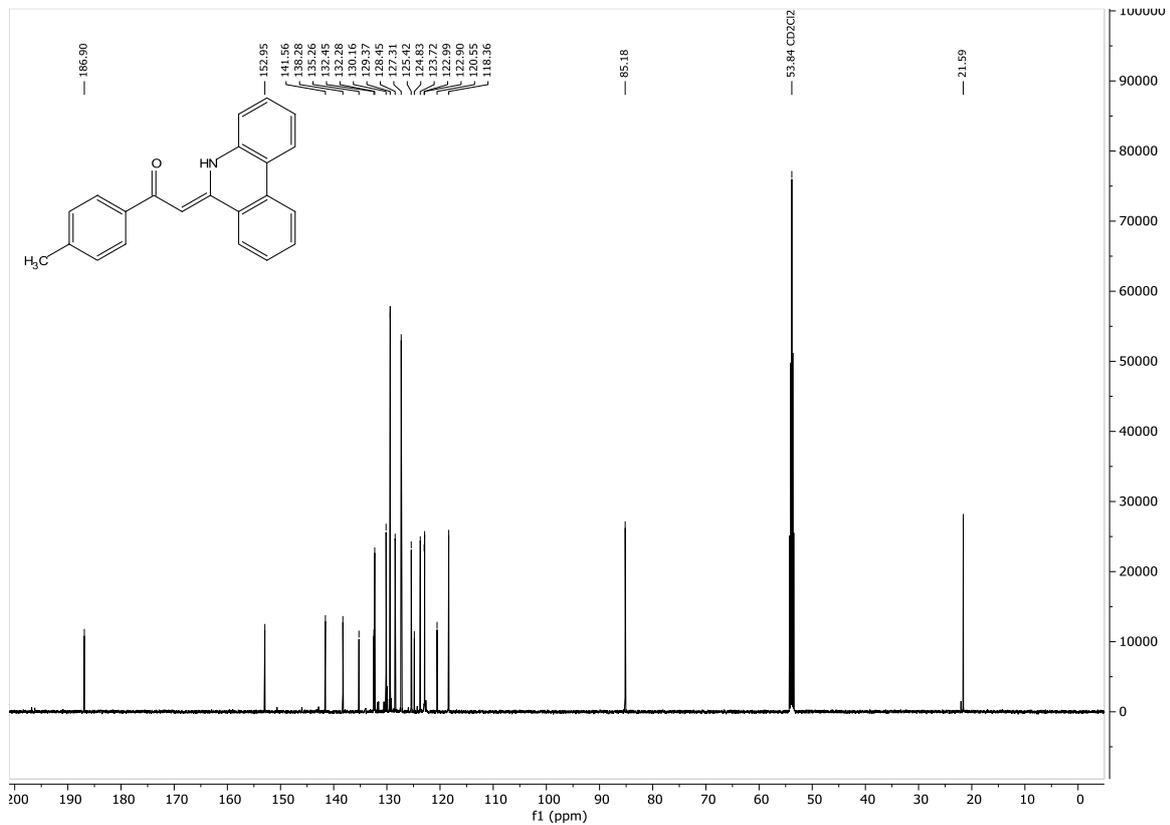
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11f**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



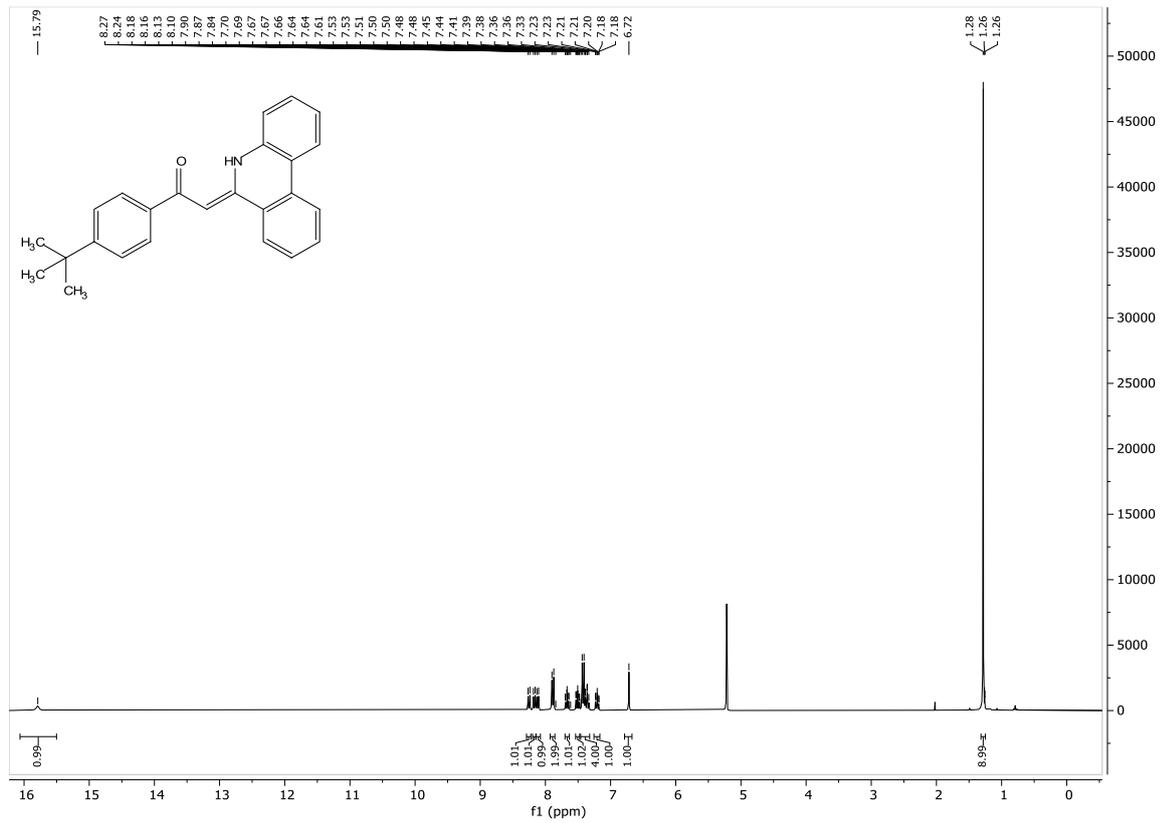
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11g**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



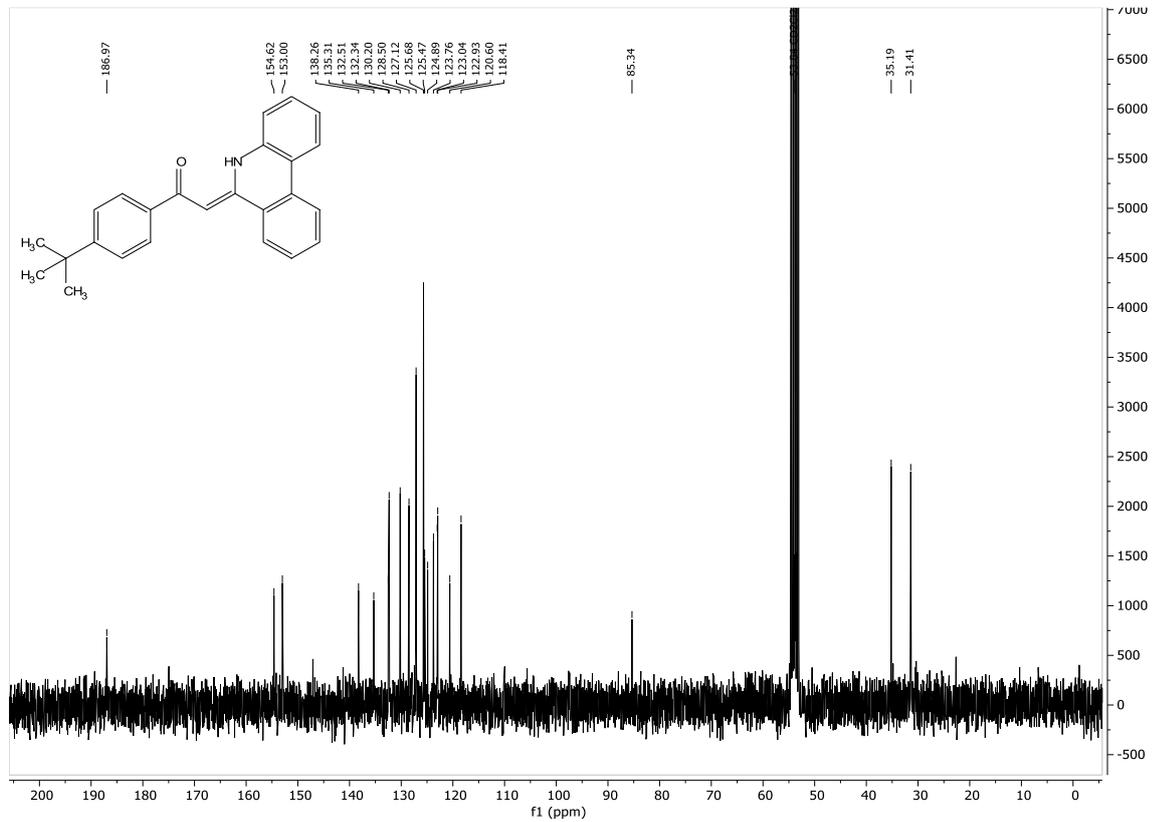
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11g**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



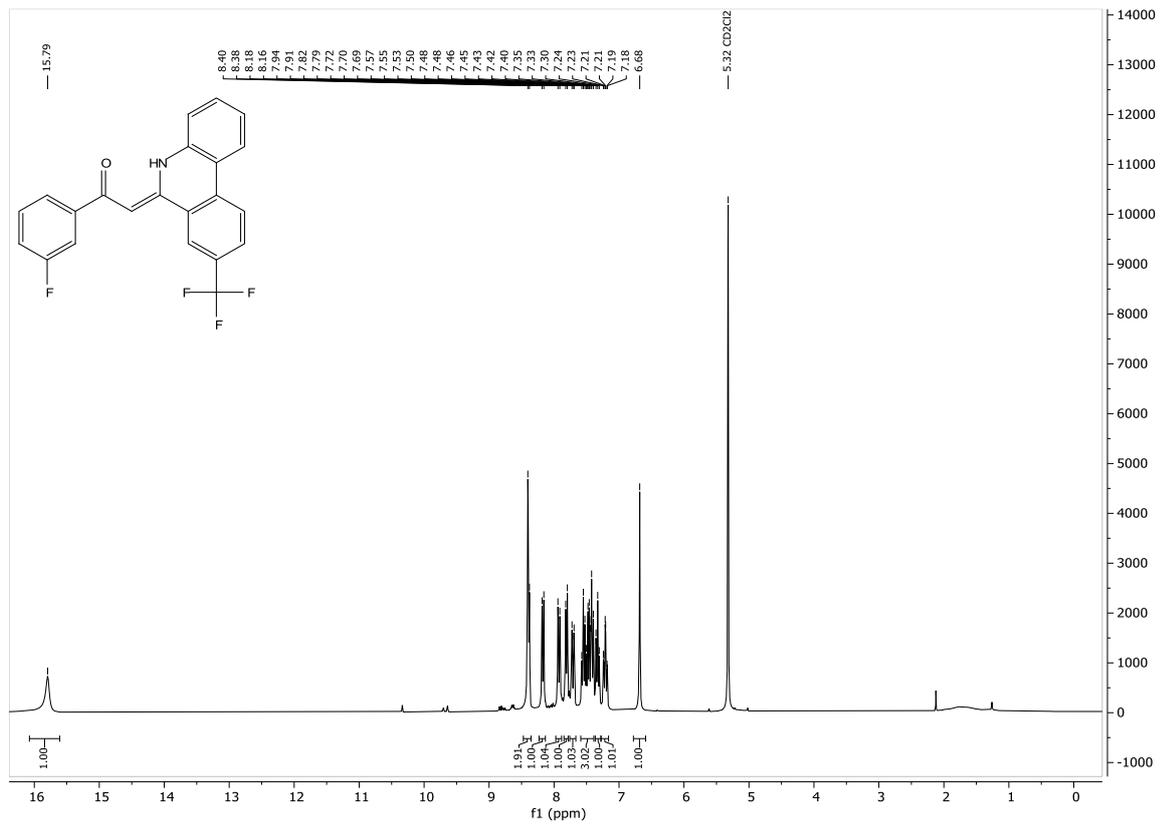
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11h**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



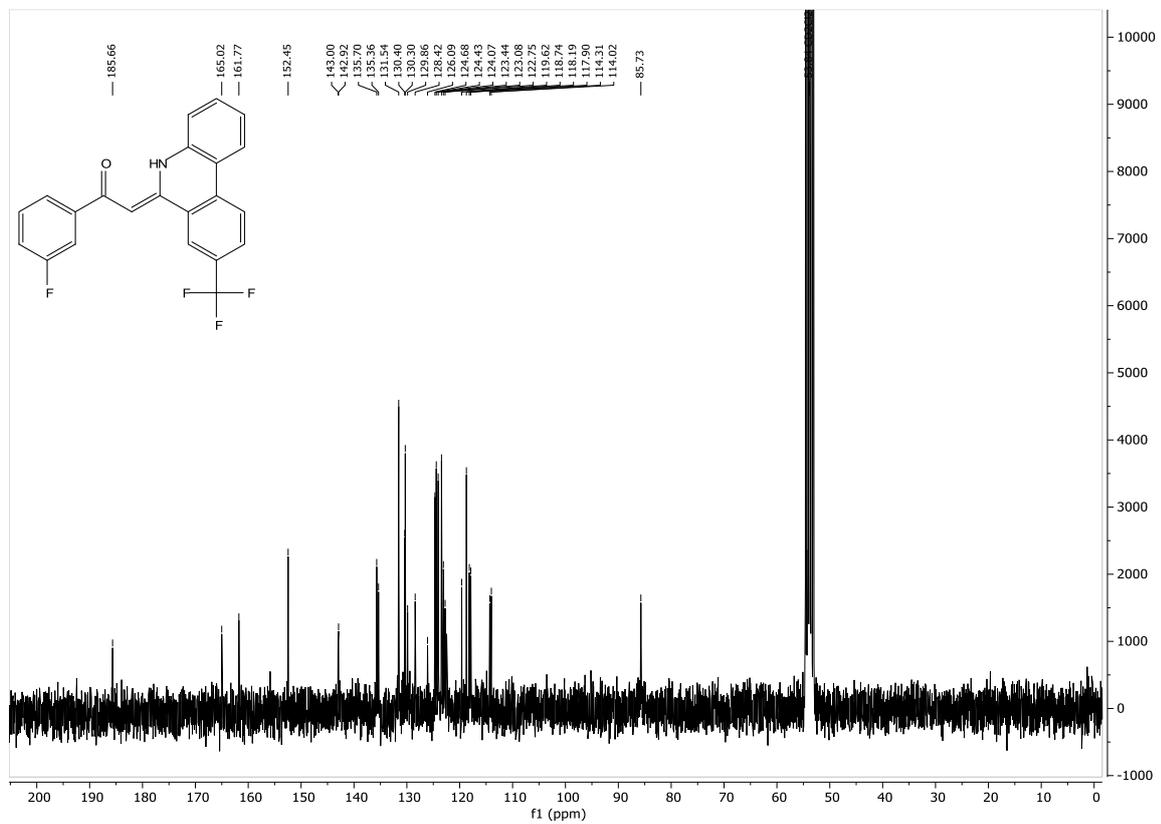
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11h**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



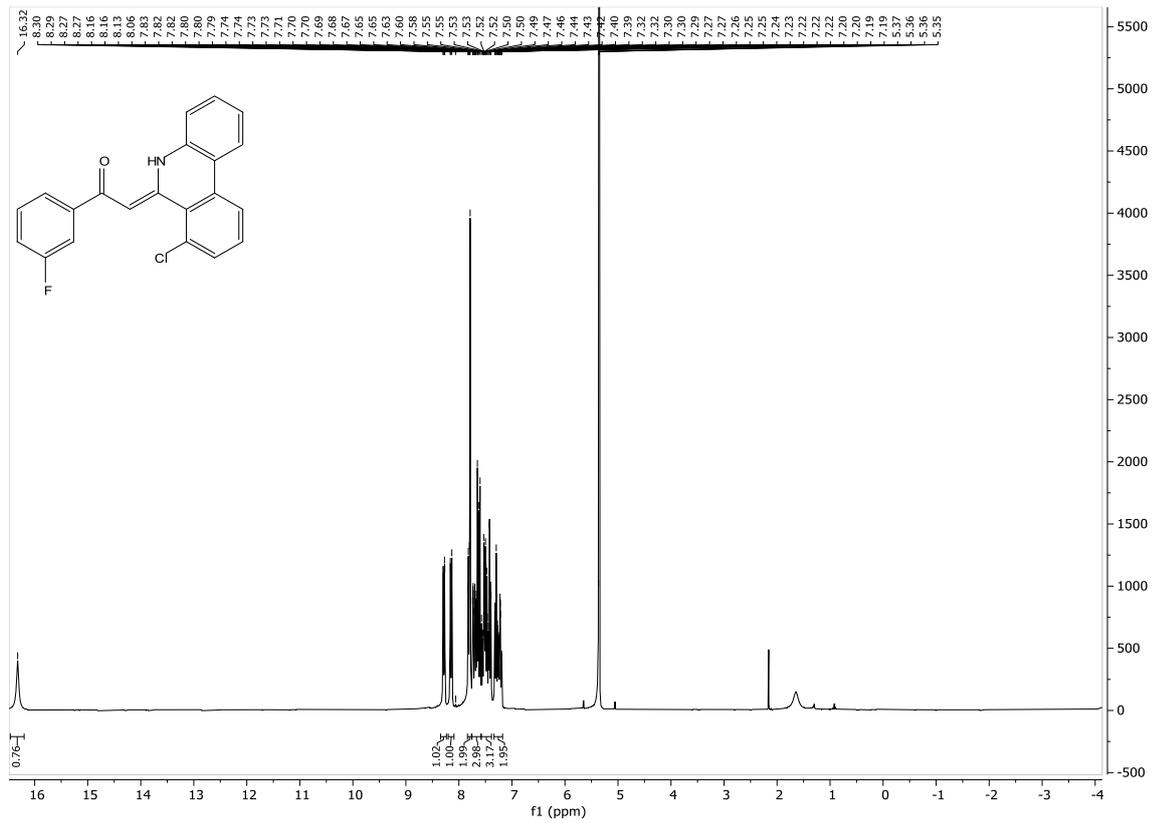
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11i**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



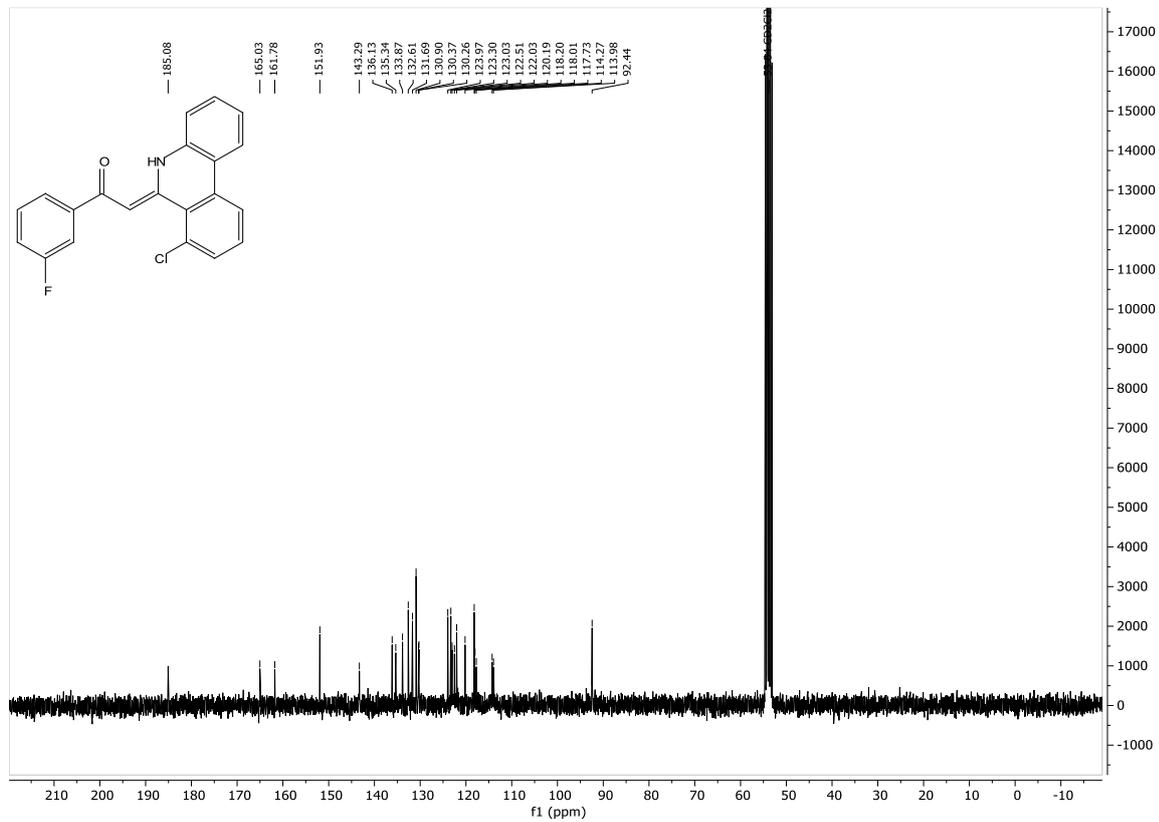
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11i**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



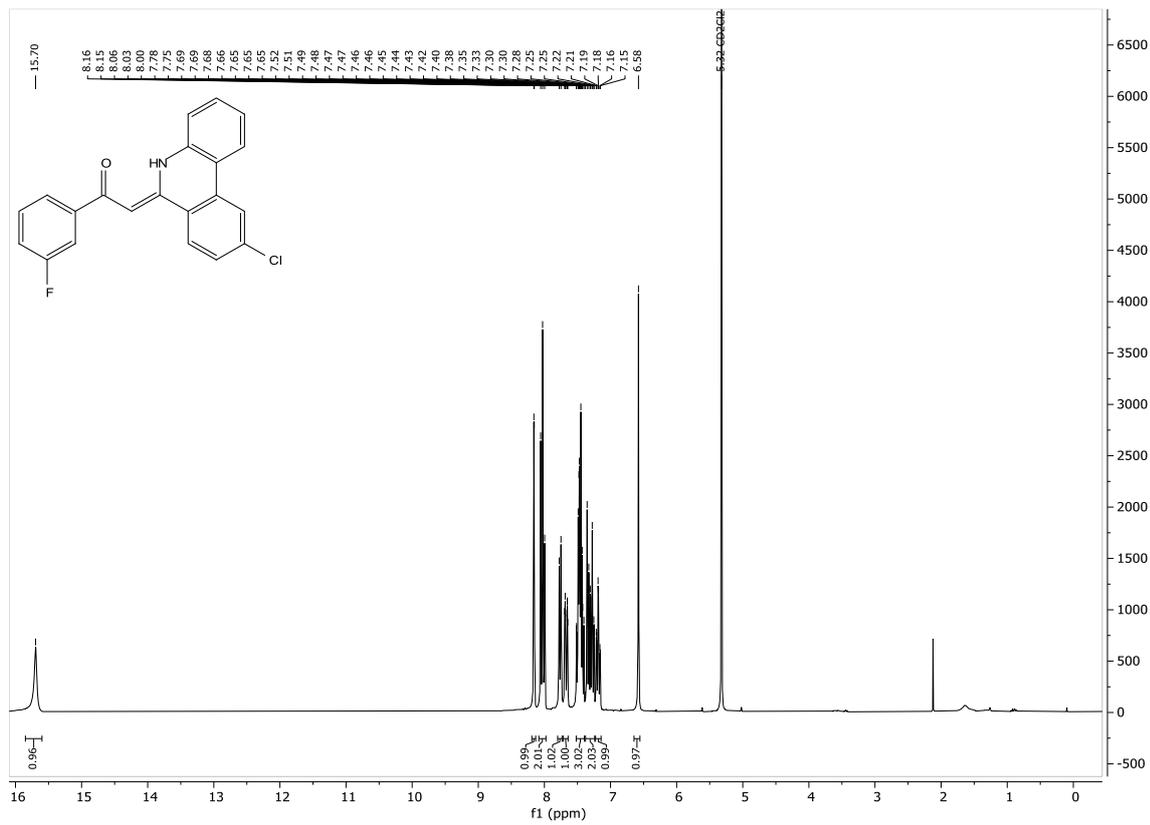
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11j**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



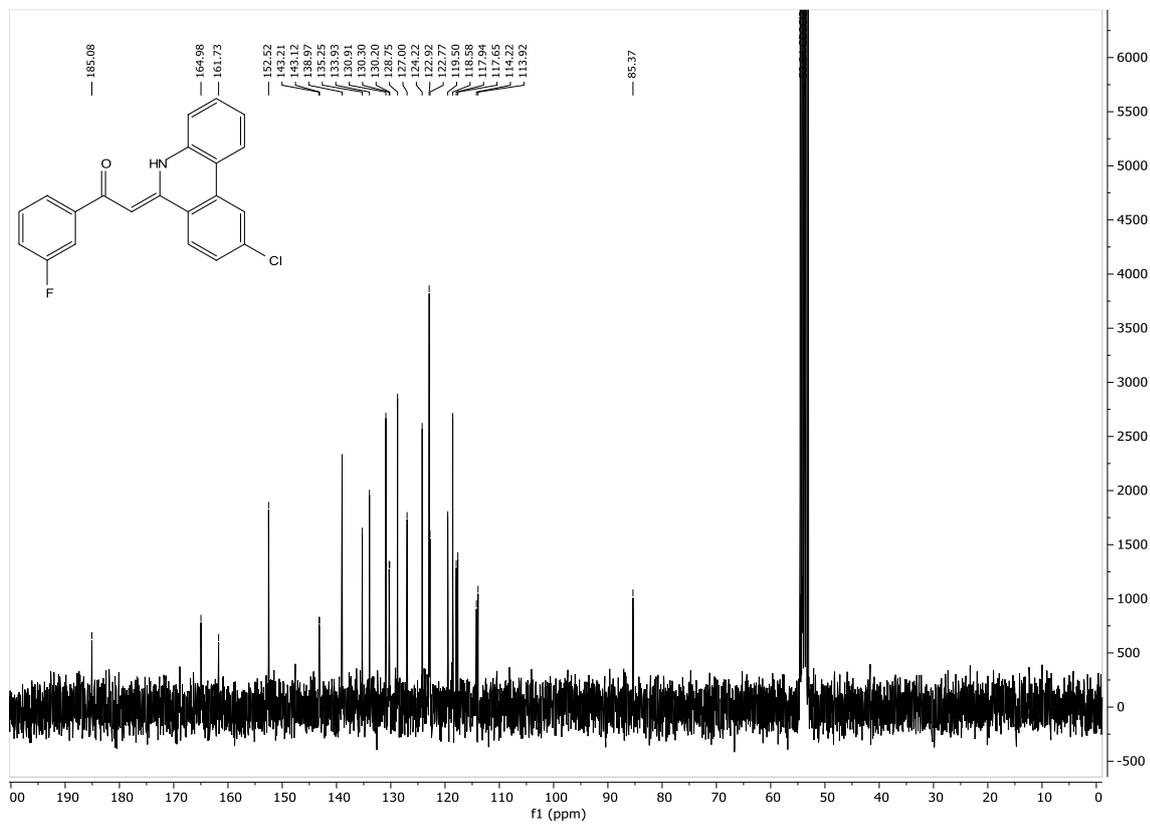
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11j**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



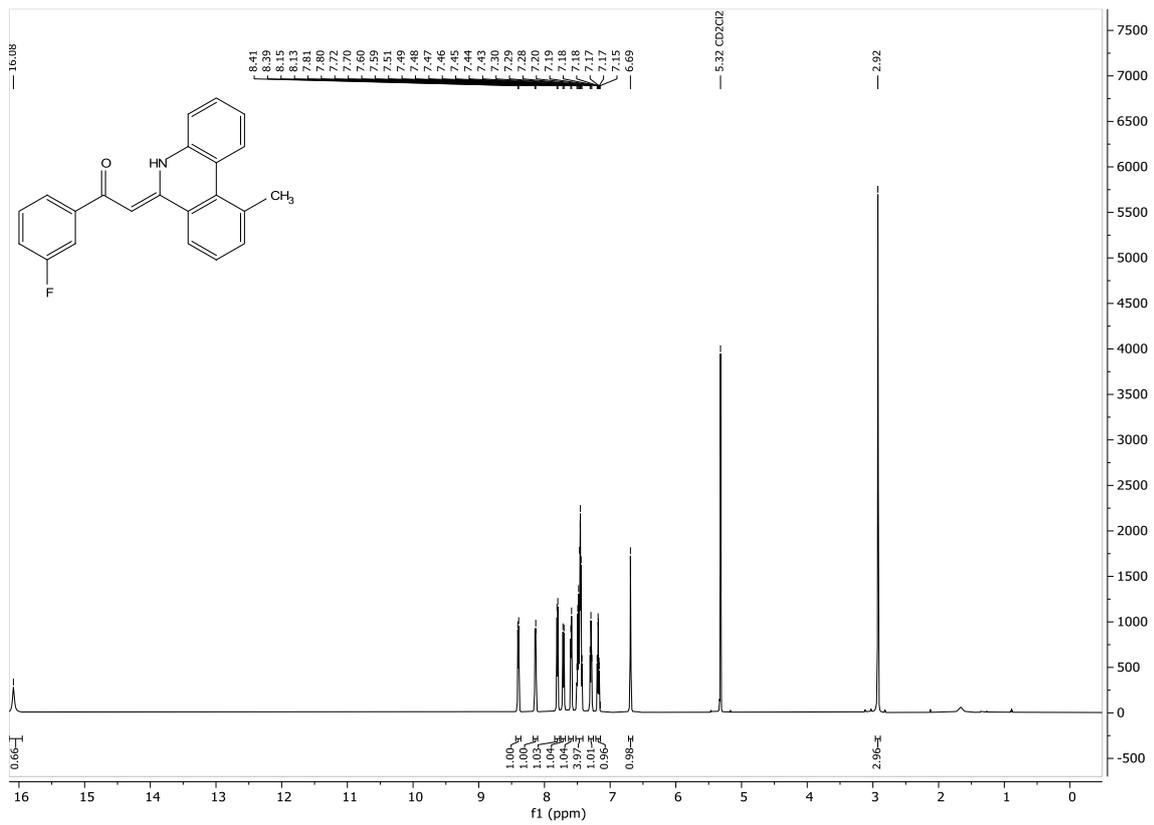
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11k**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



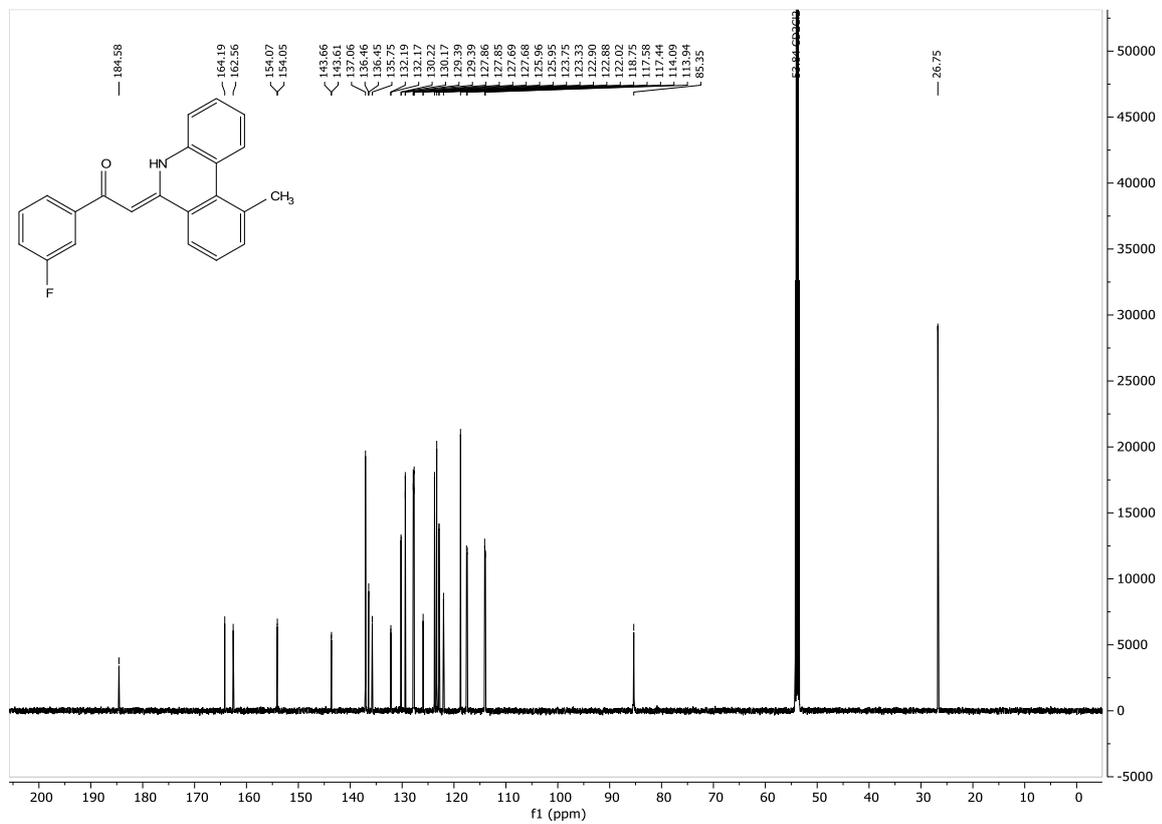
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11k**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



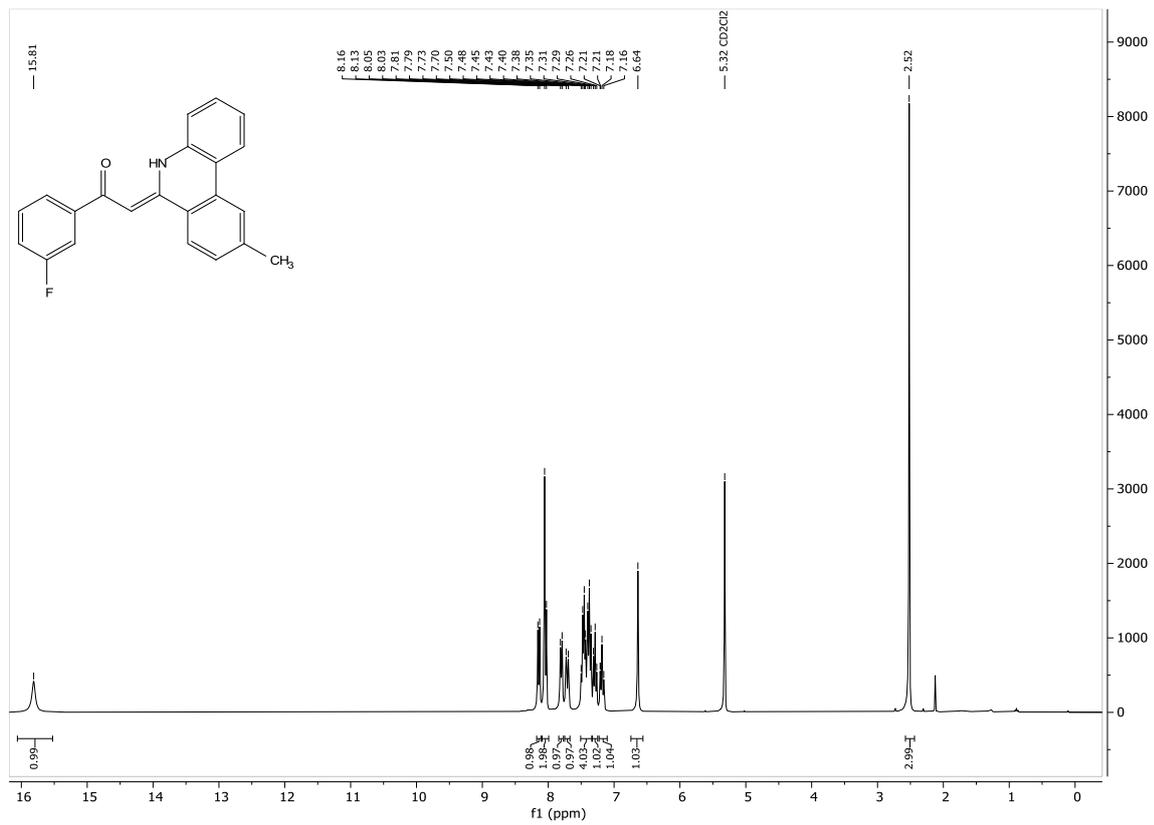
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11i**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



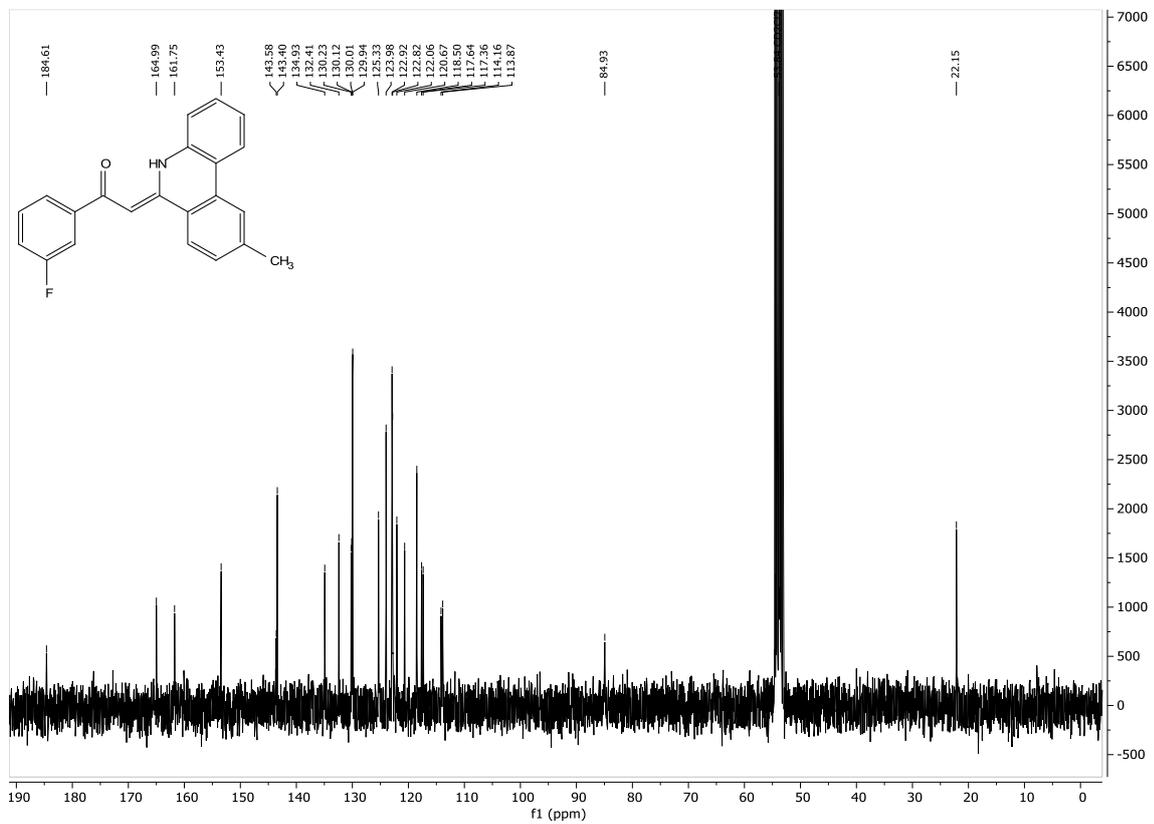
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11i**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



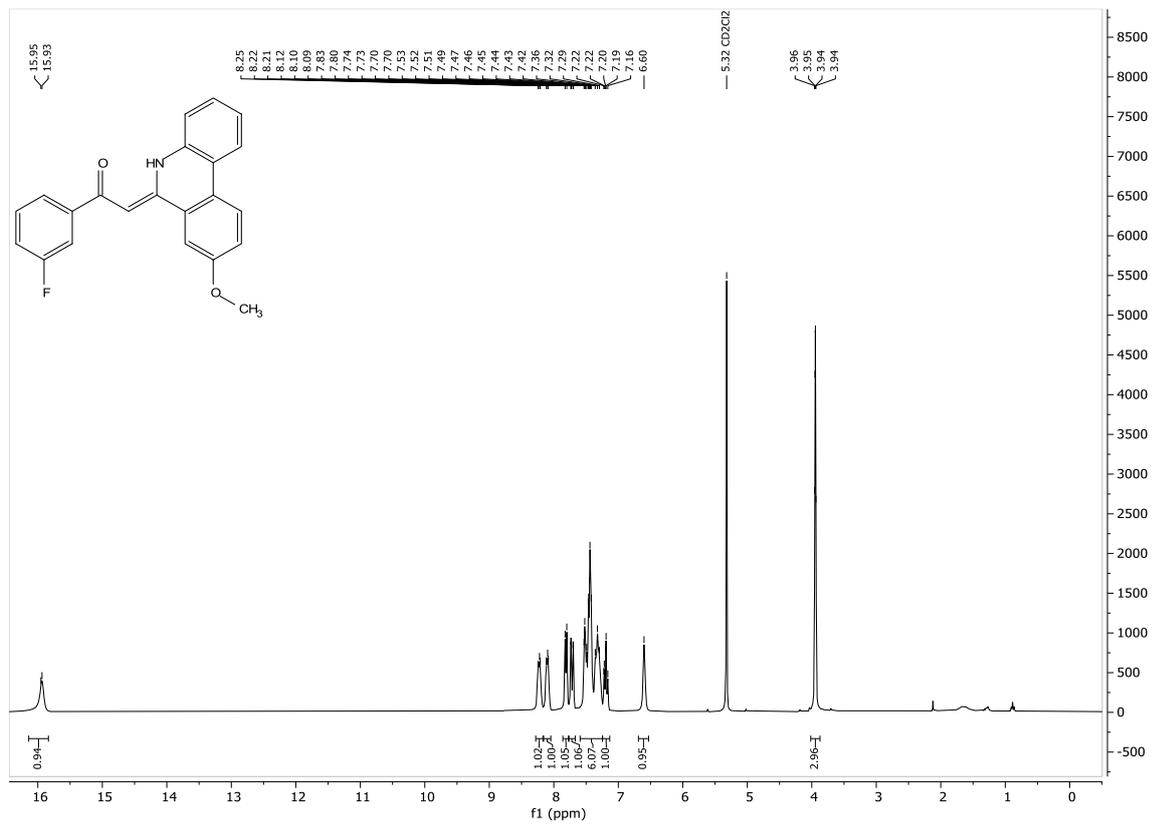
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11m**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



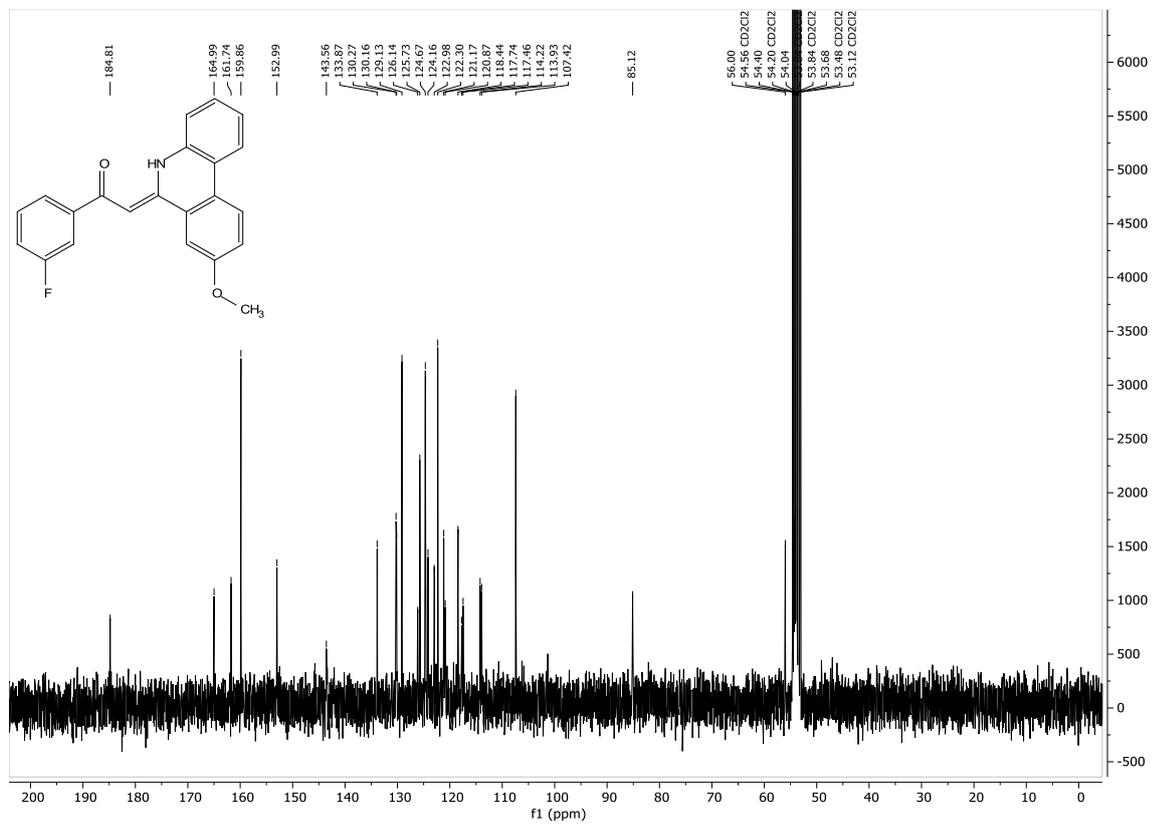
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11m**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



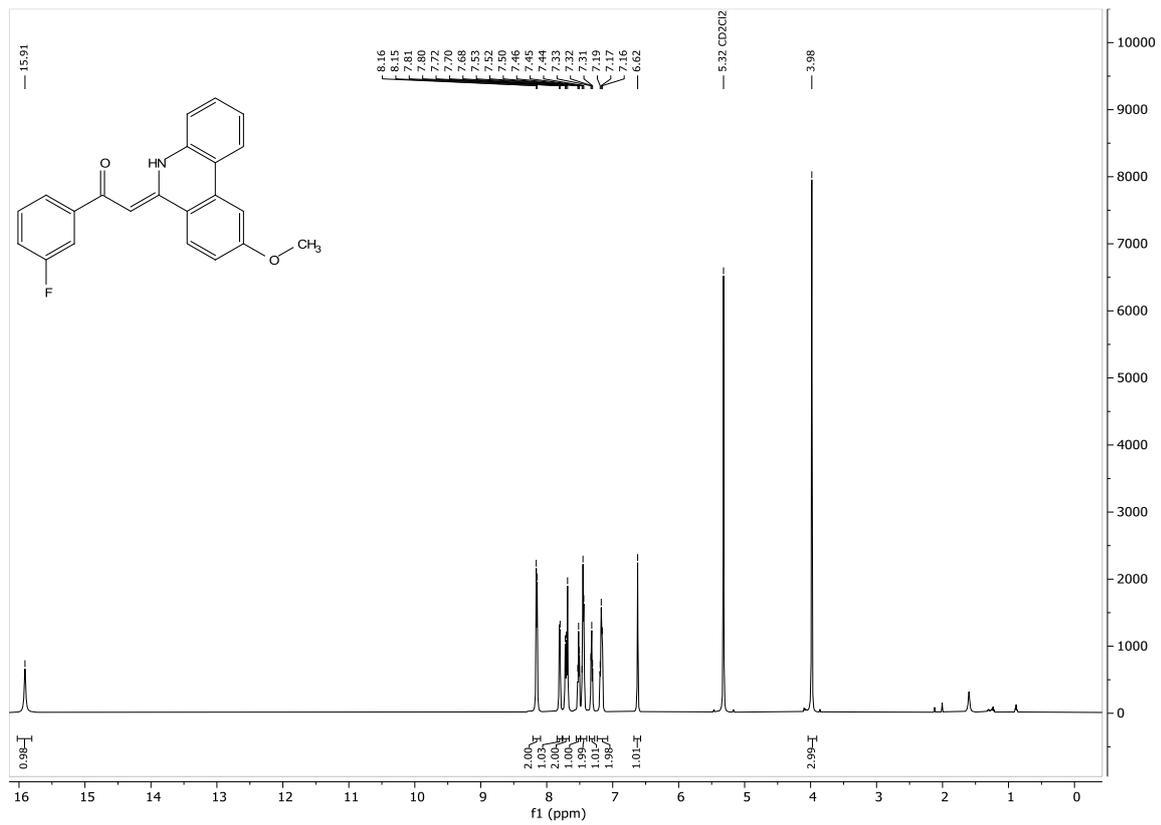
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11n**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



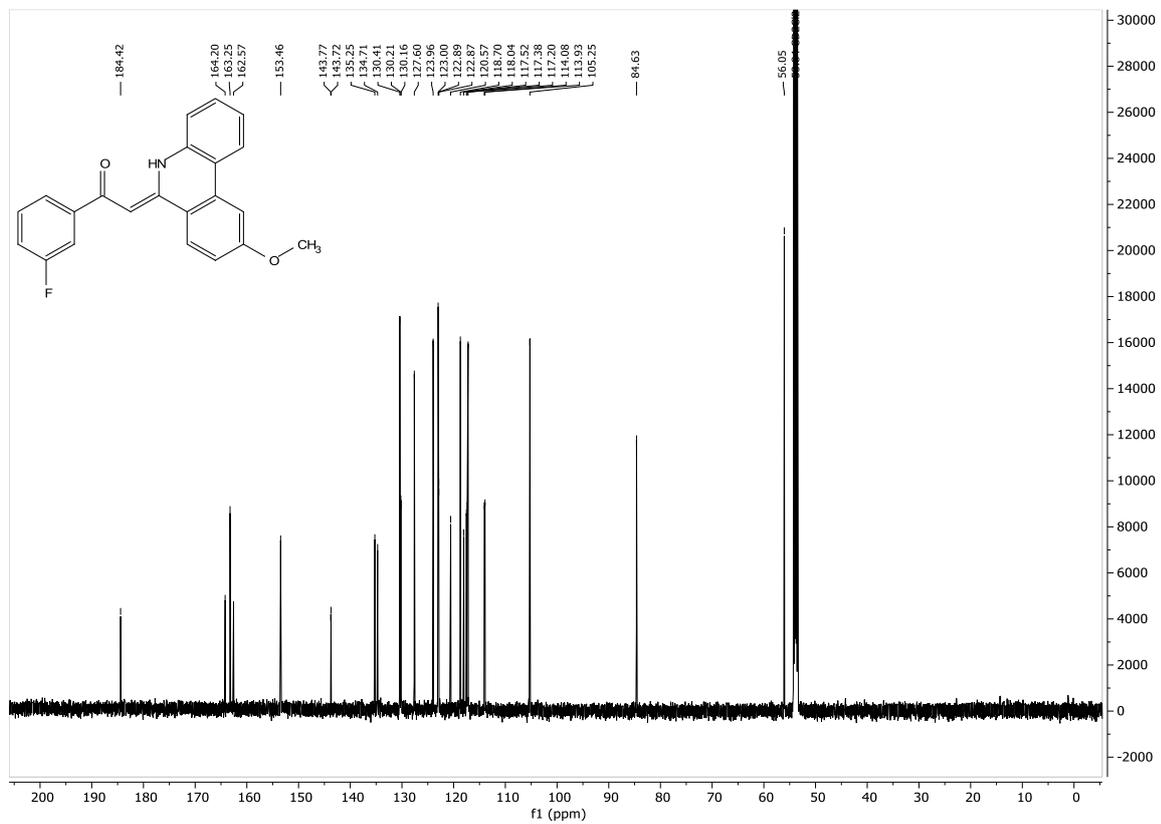
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11n**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



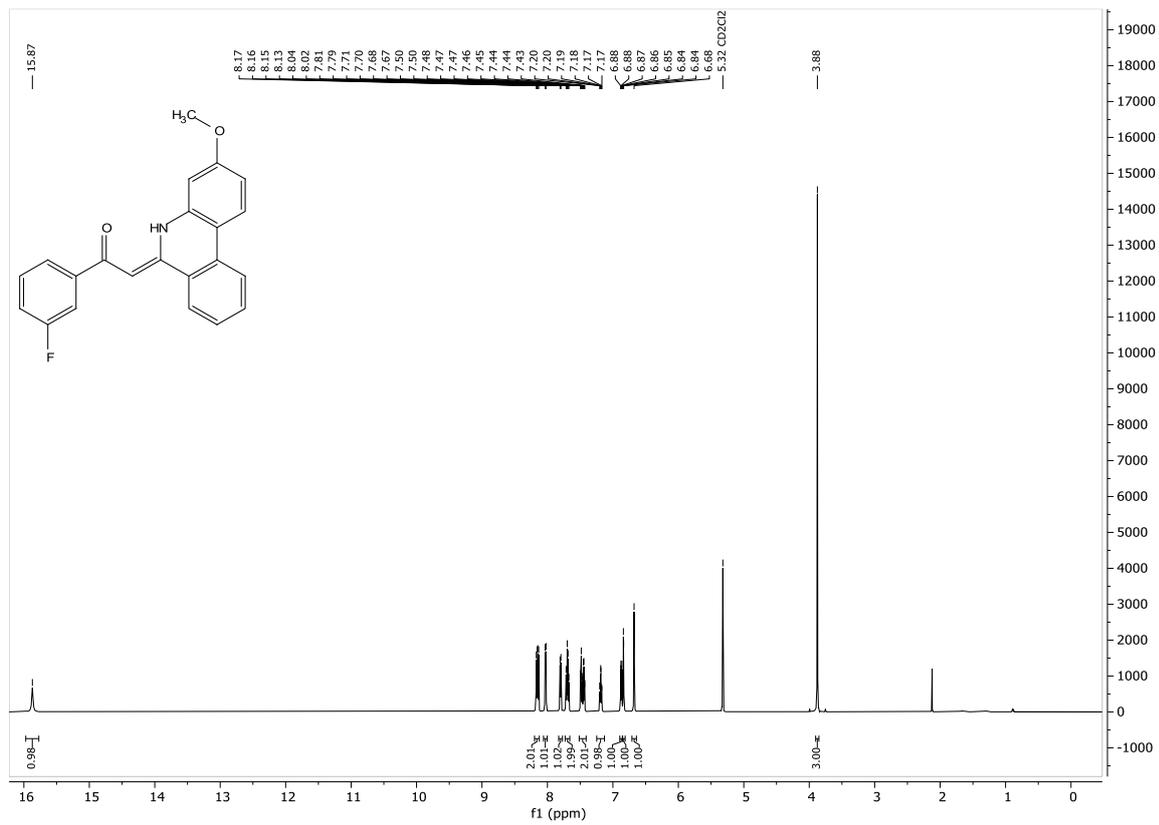
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11o**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



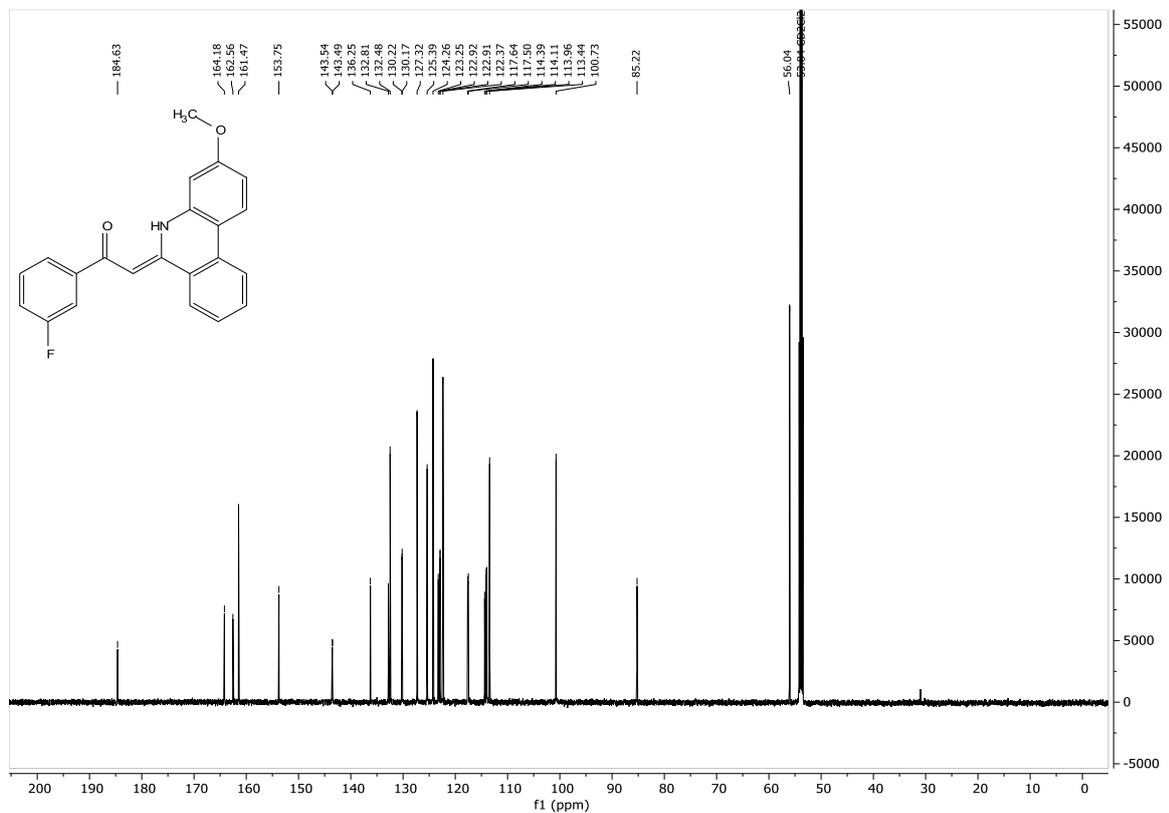
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11o**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



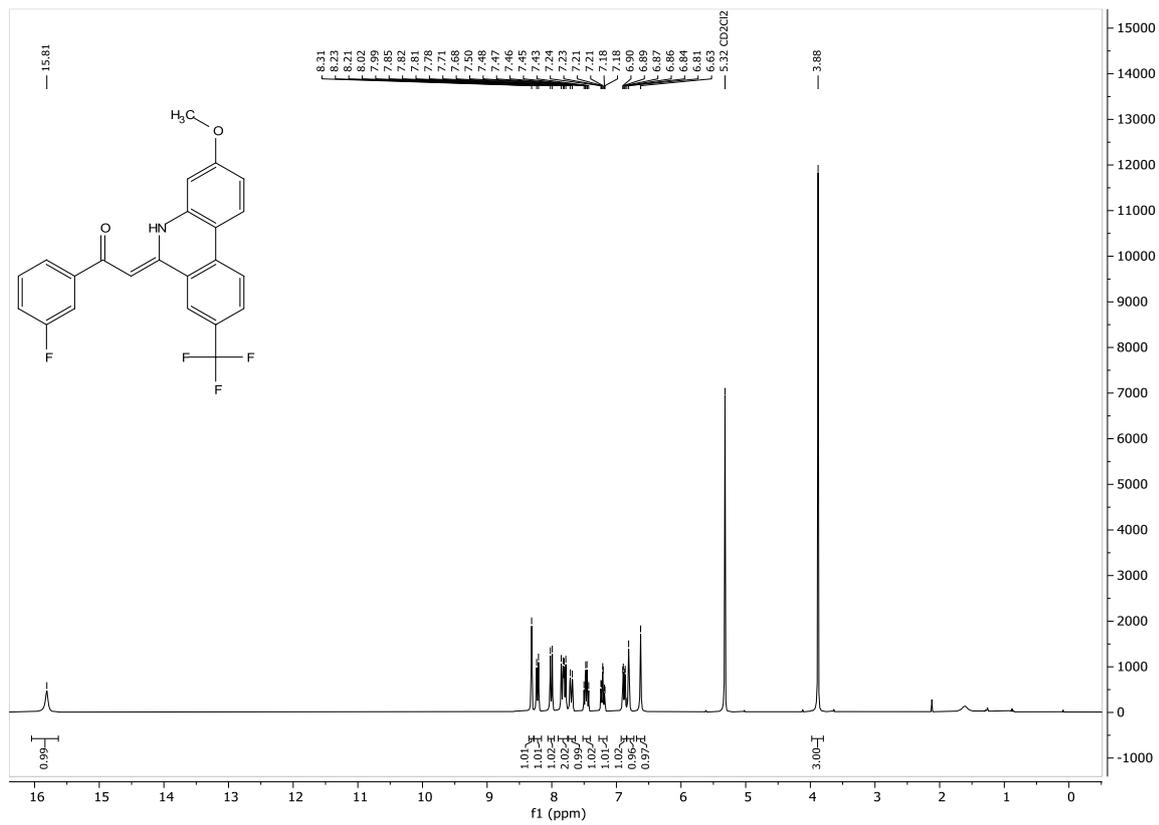
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11p**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



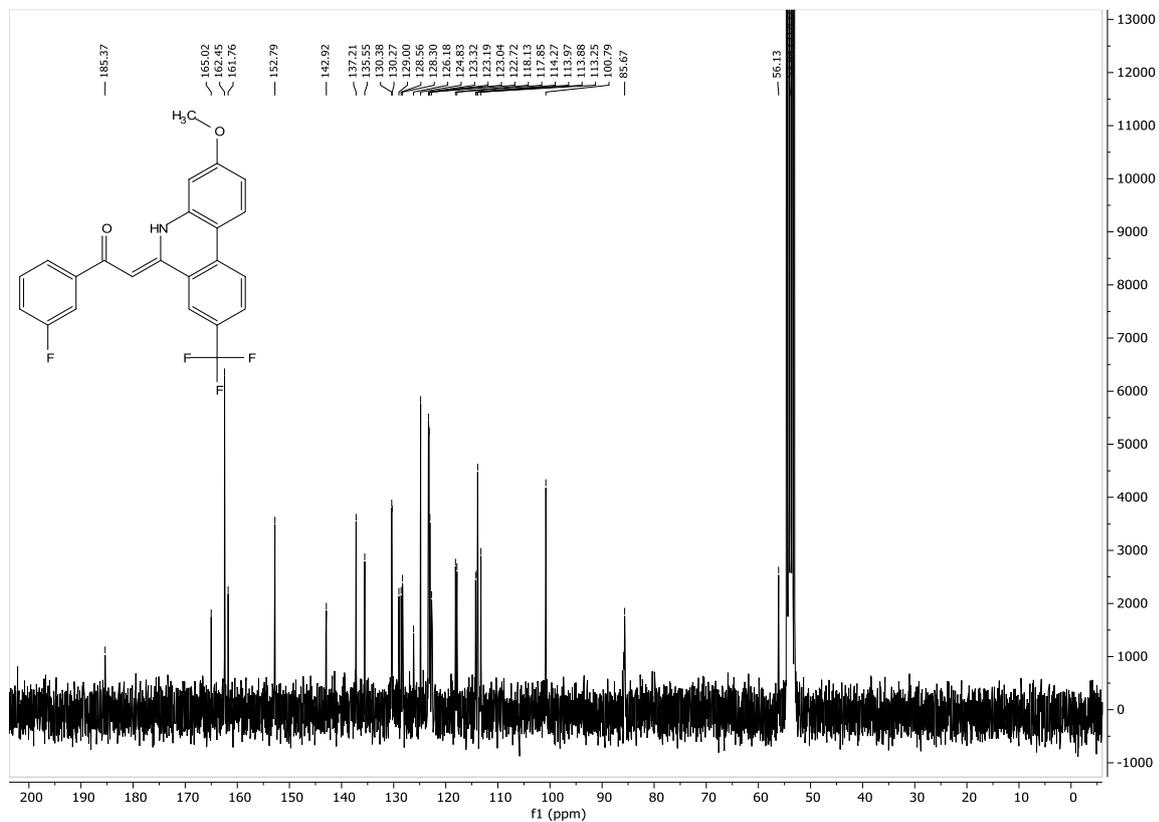
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **11p**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



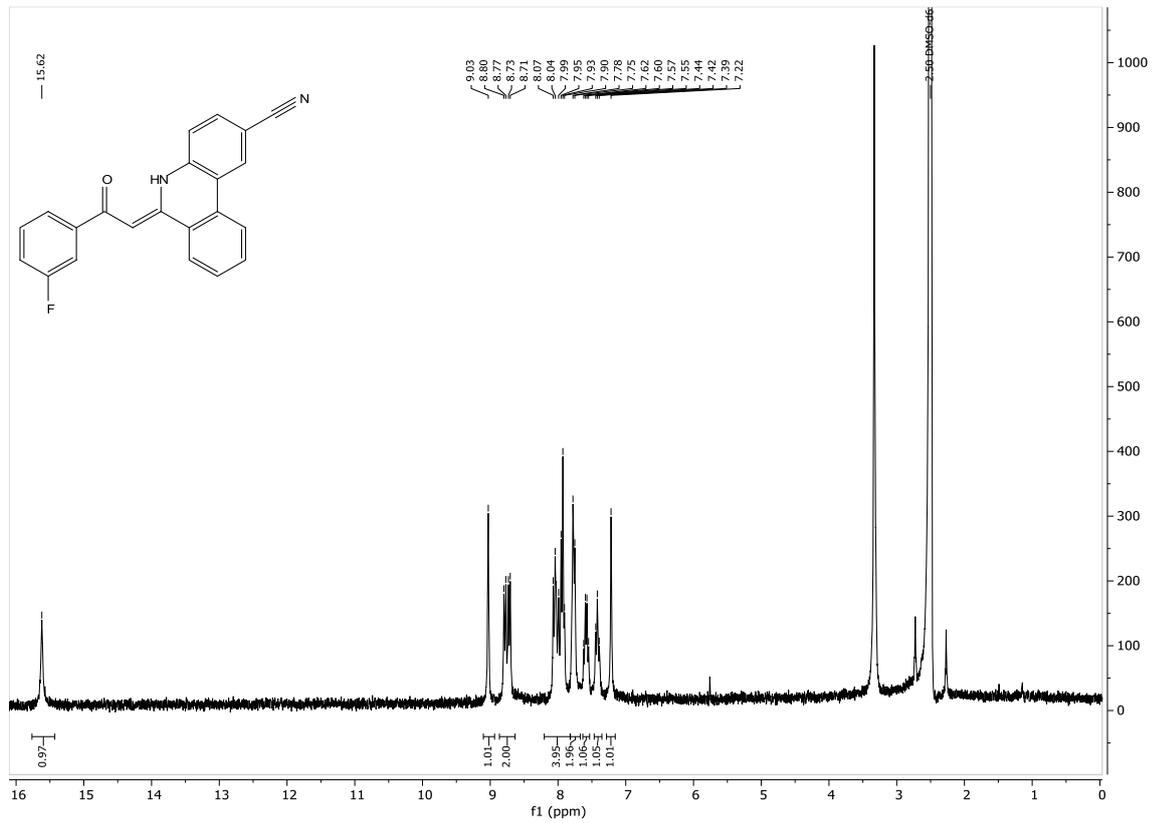
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **11q**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



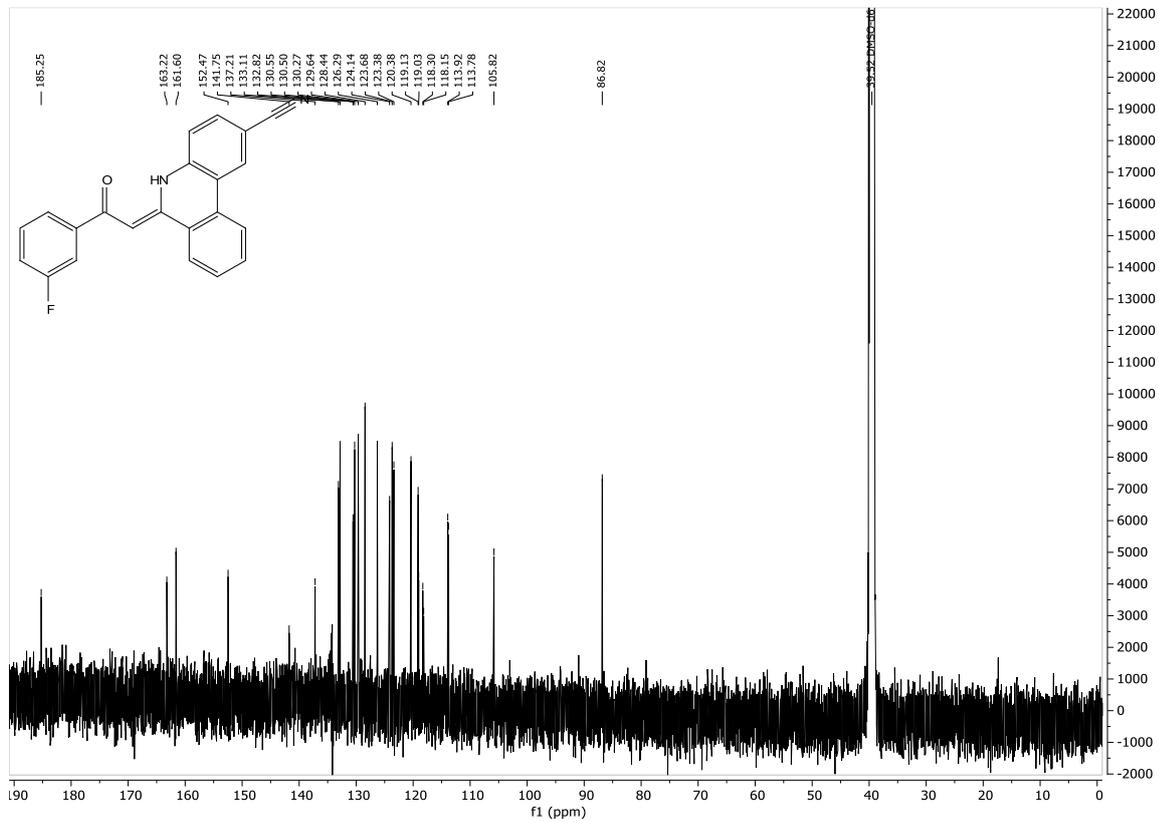
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **11q**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



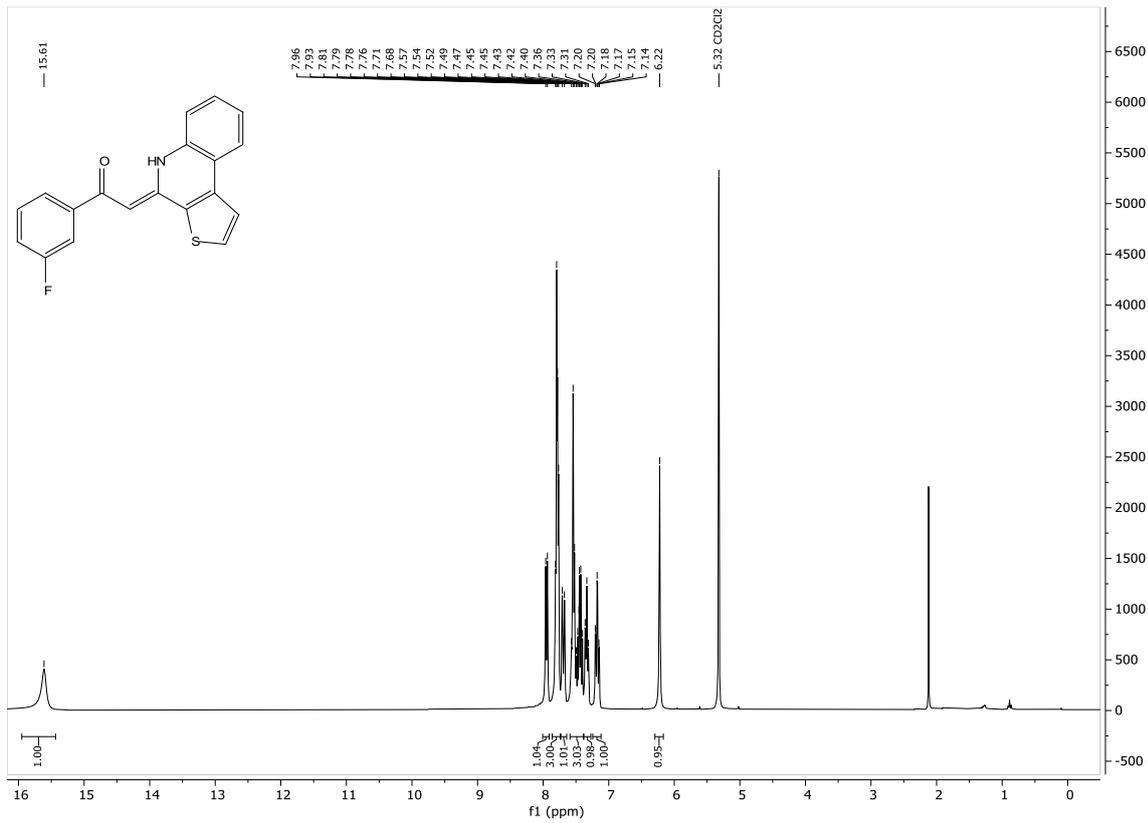
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **11r**, Dimethylsulfoxid- d_6 , 300 MHz, 298 K.



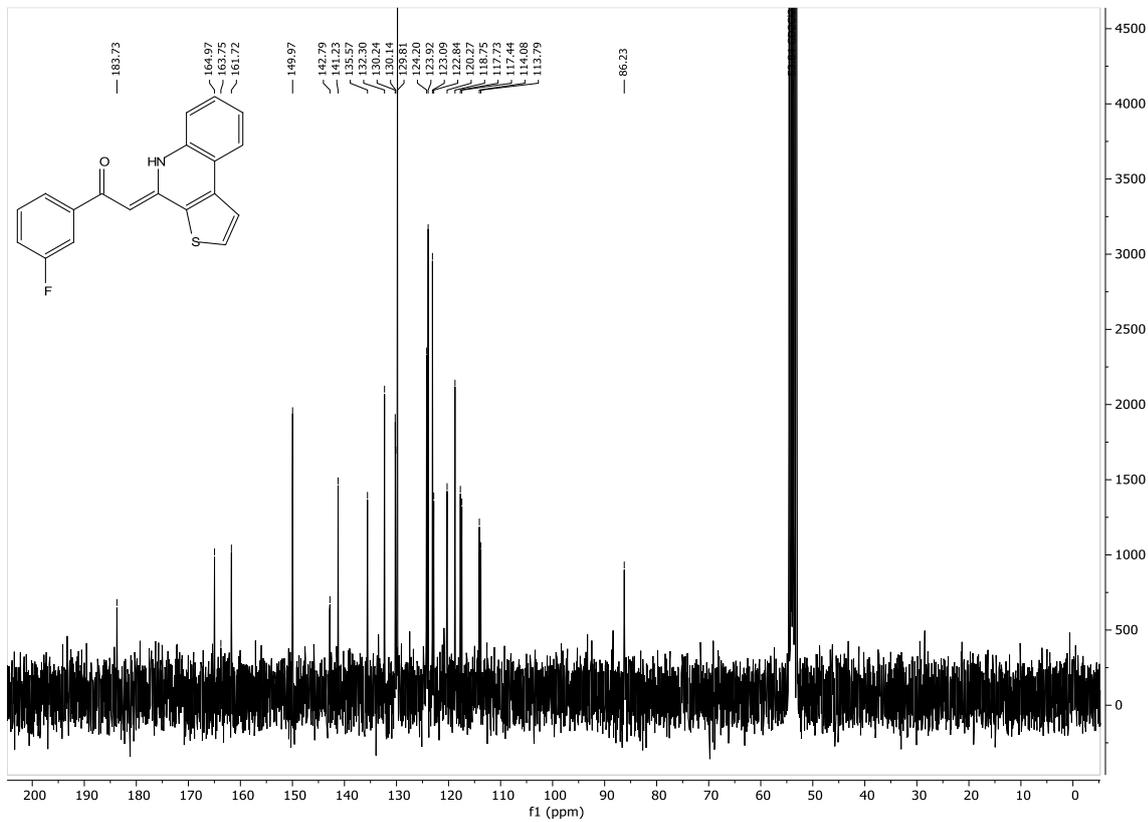
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **11r**, Dimethylsulfoxid- d_6 , 75 MHz, 298 K.



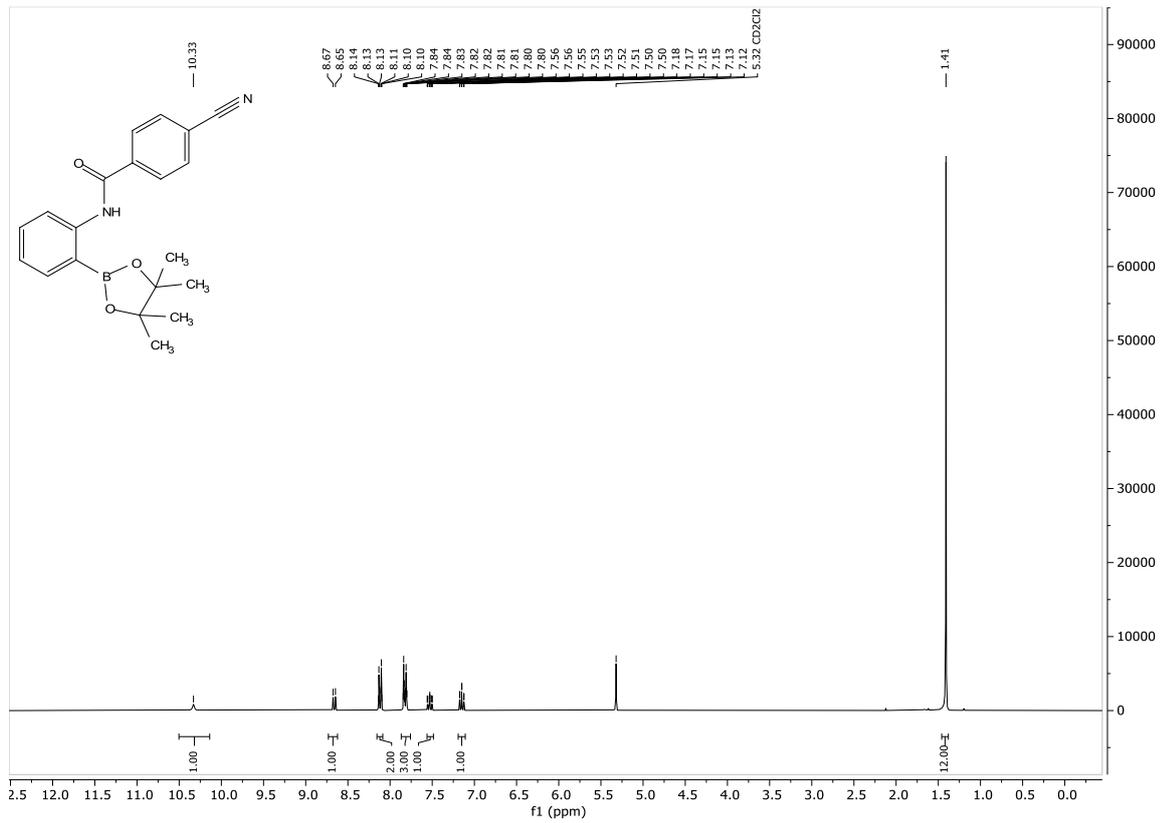
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **11s**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



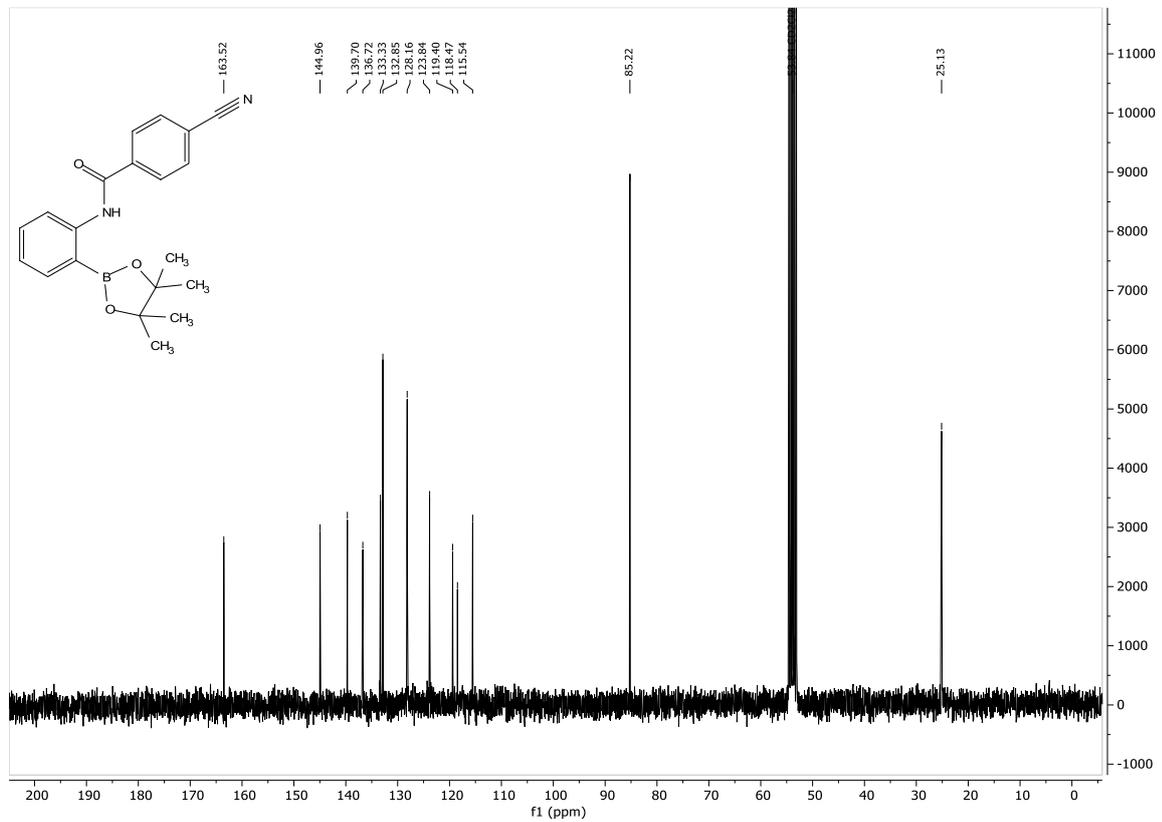
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **11s**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



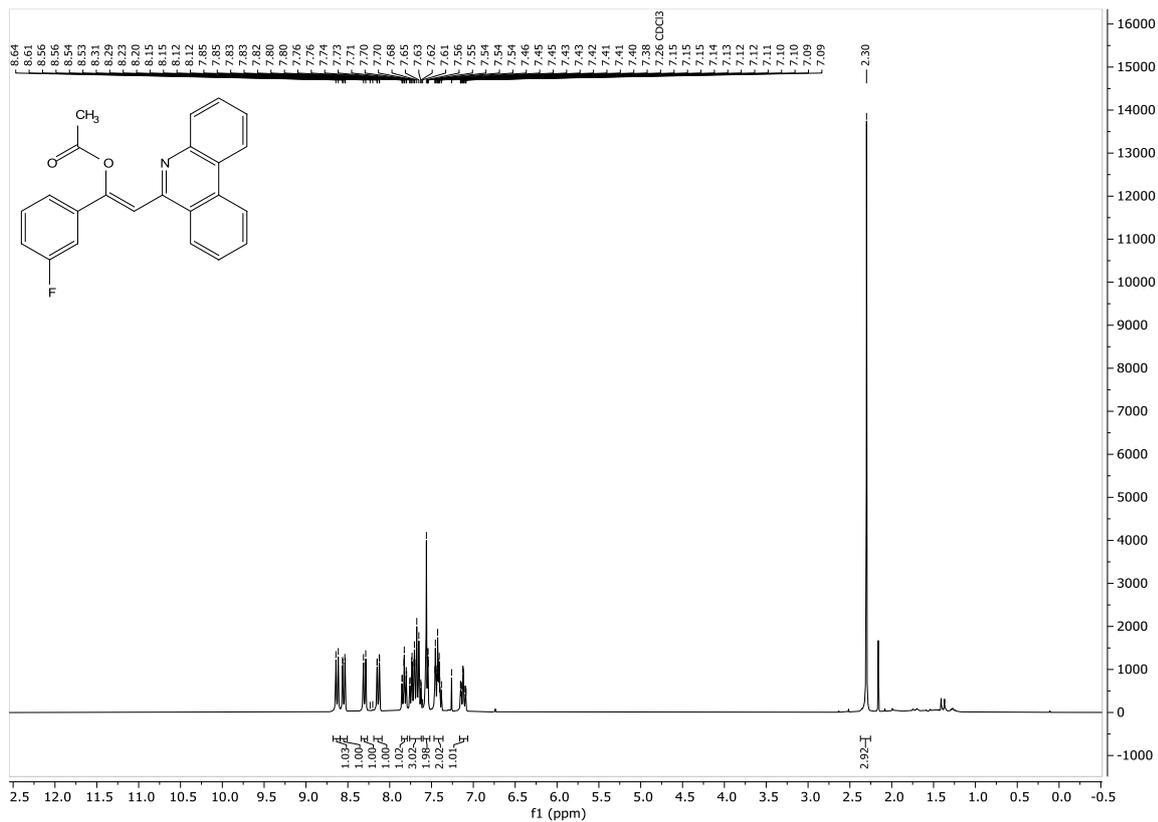
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **12d**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



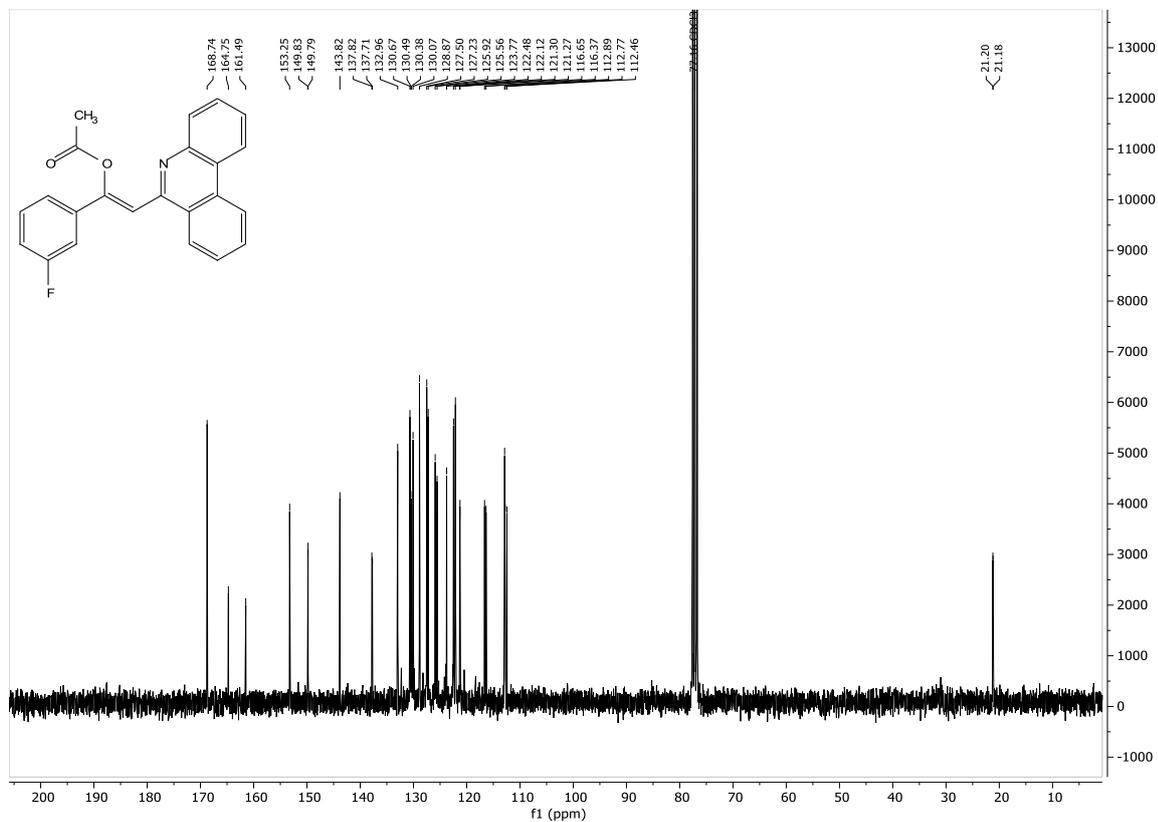
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **12d**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



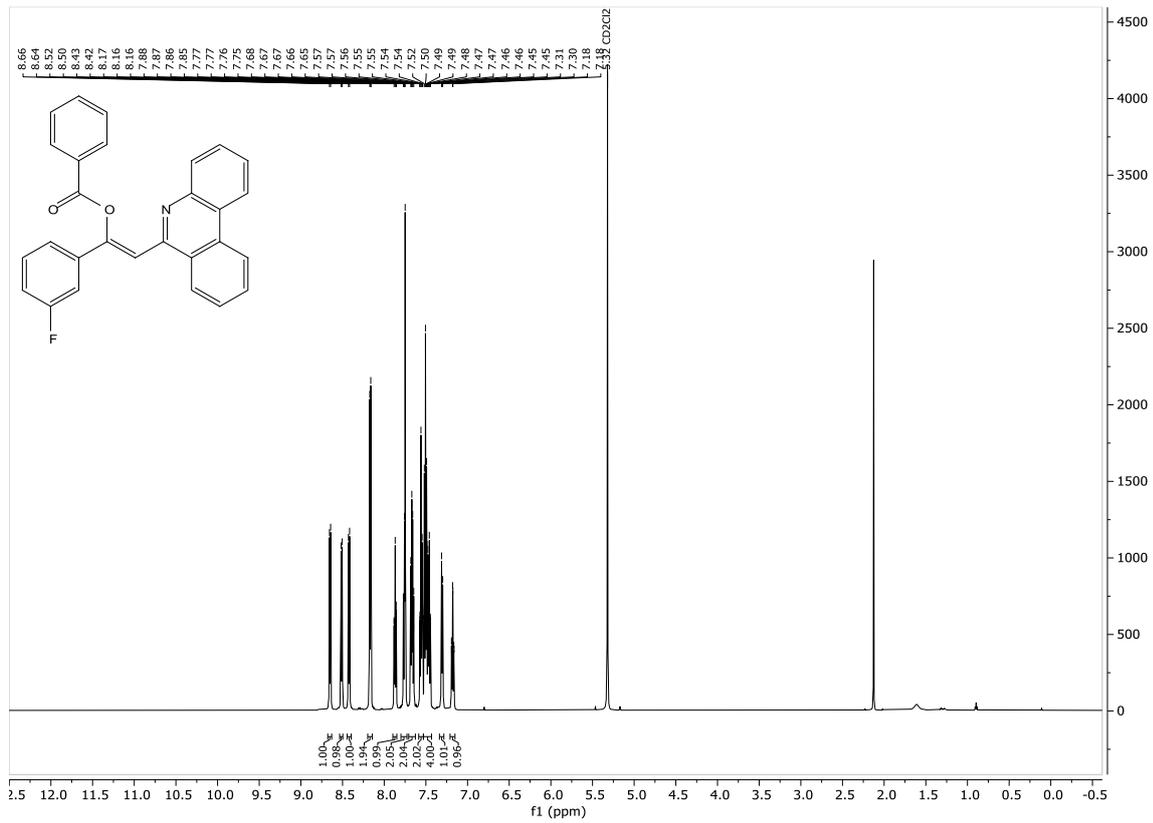
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **13a**, Chloroform-d, 300 MHz, 298 K.



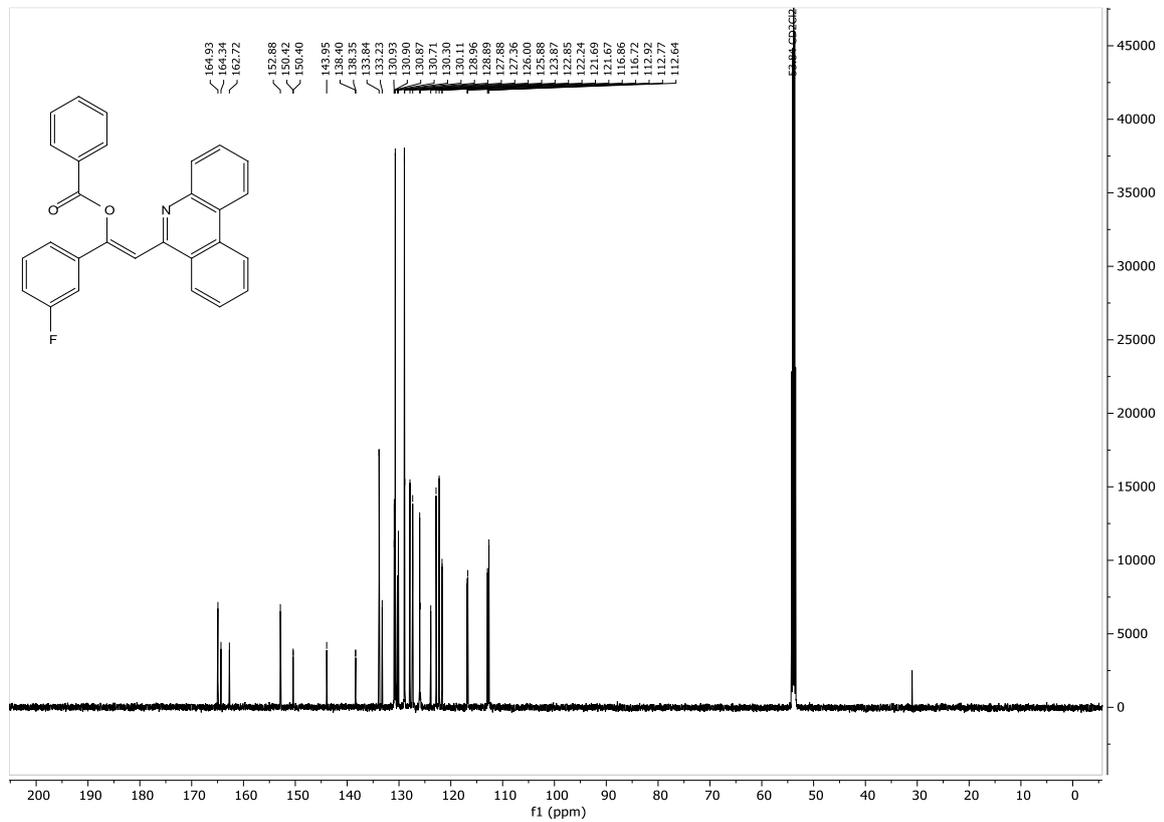
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **13a**, Chloroform-d, 75 MHz, 298 K.



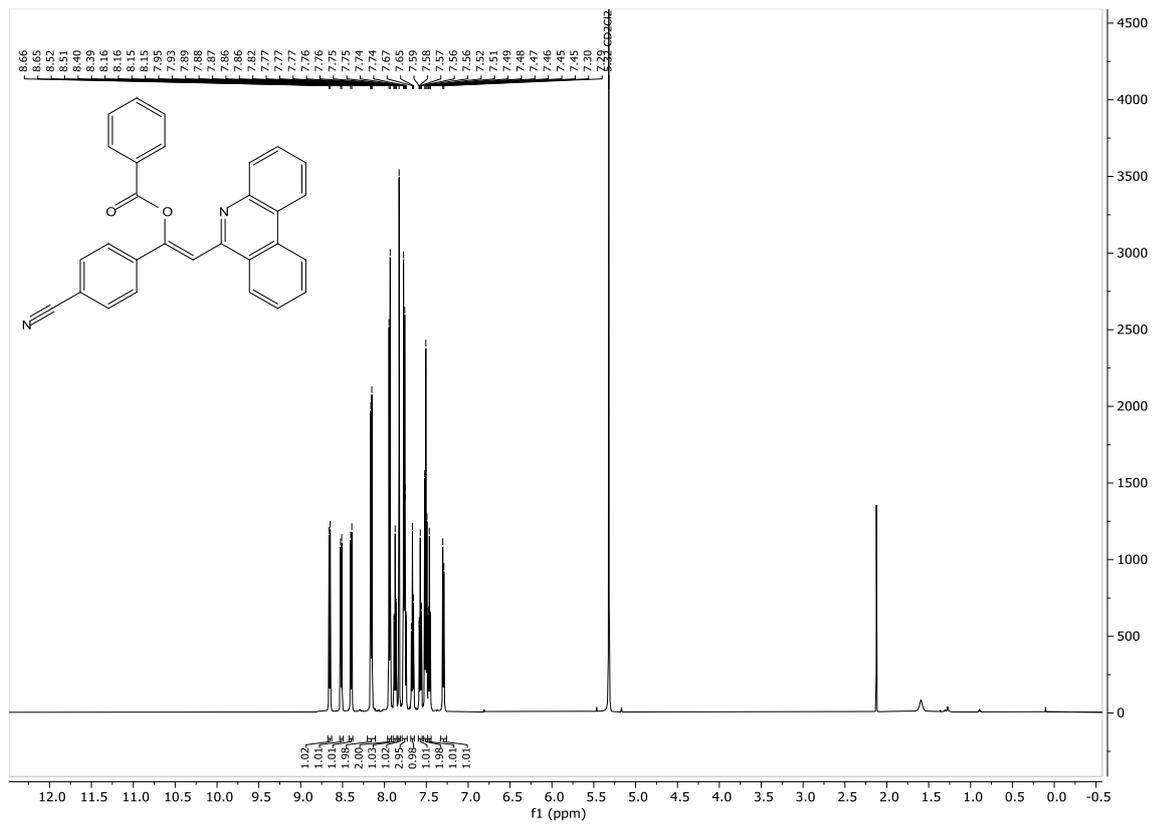
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **13b**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



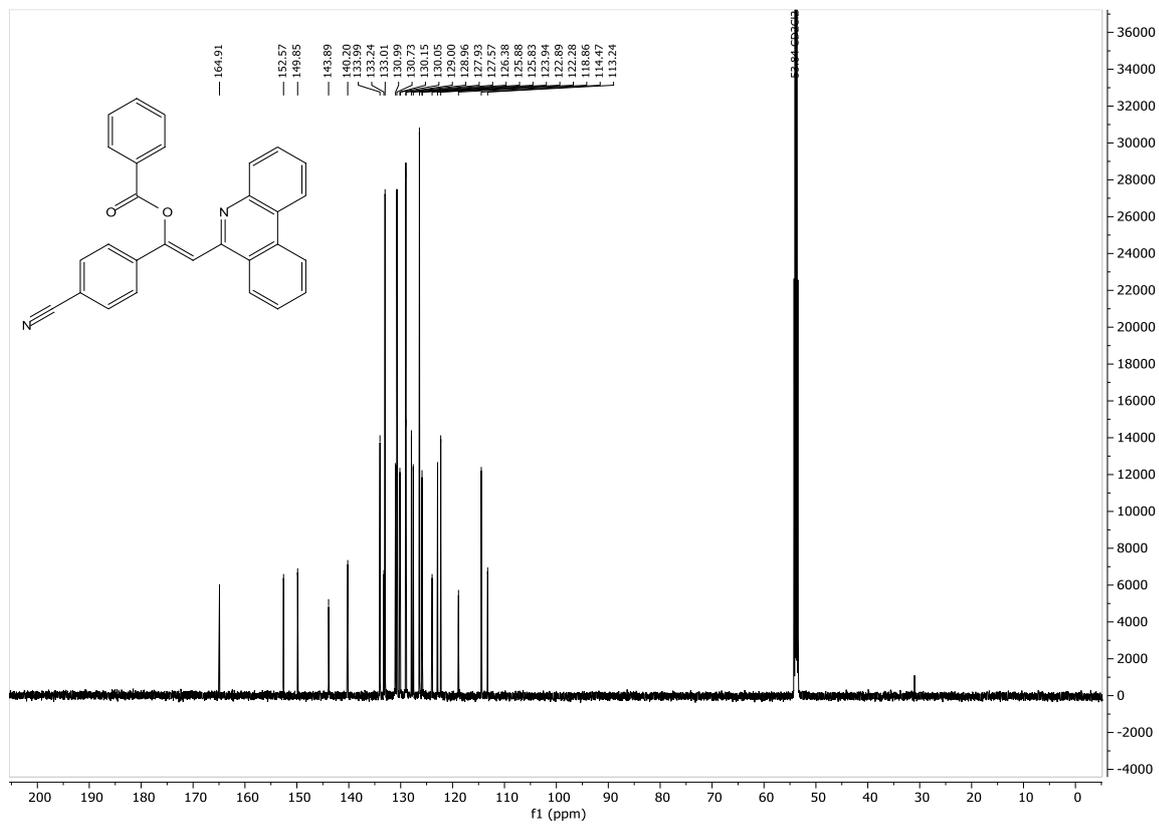
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **13b**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



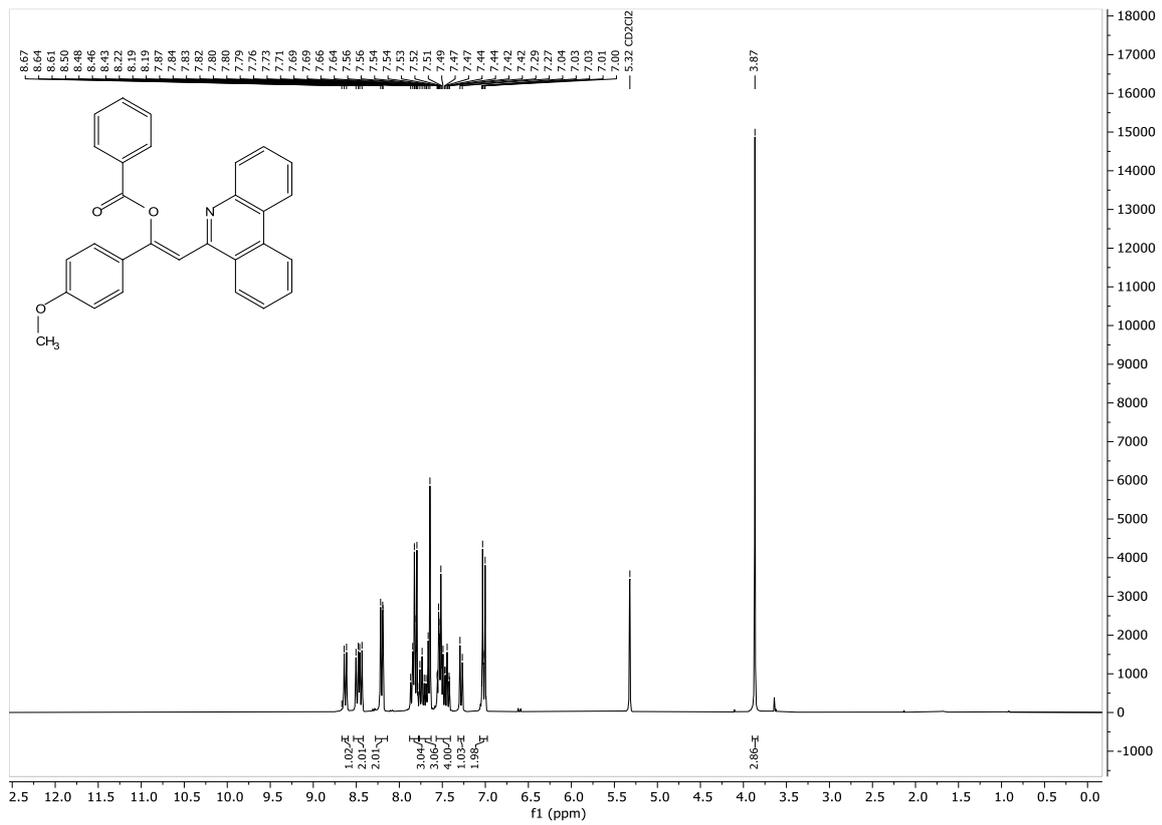
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **13c**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



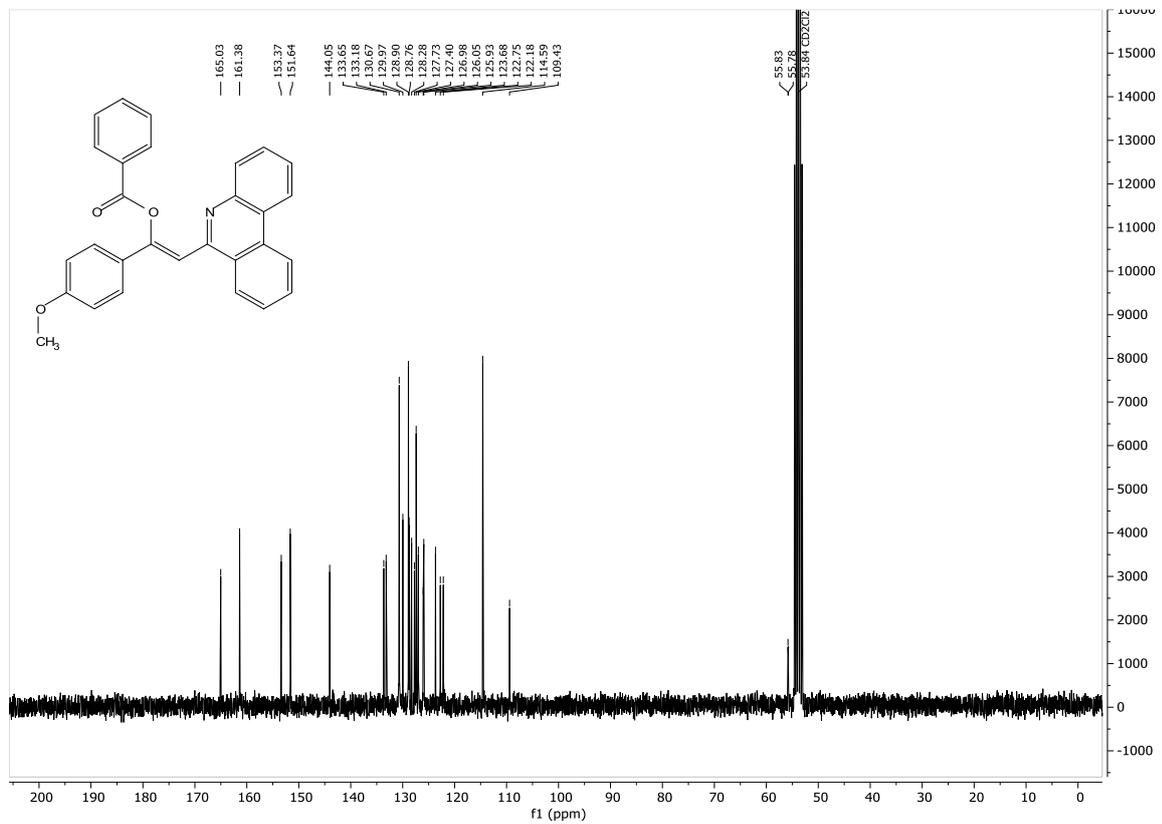
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **13c**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



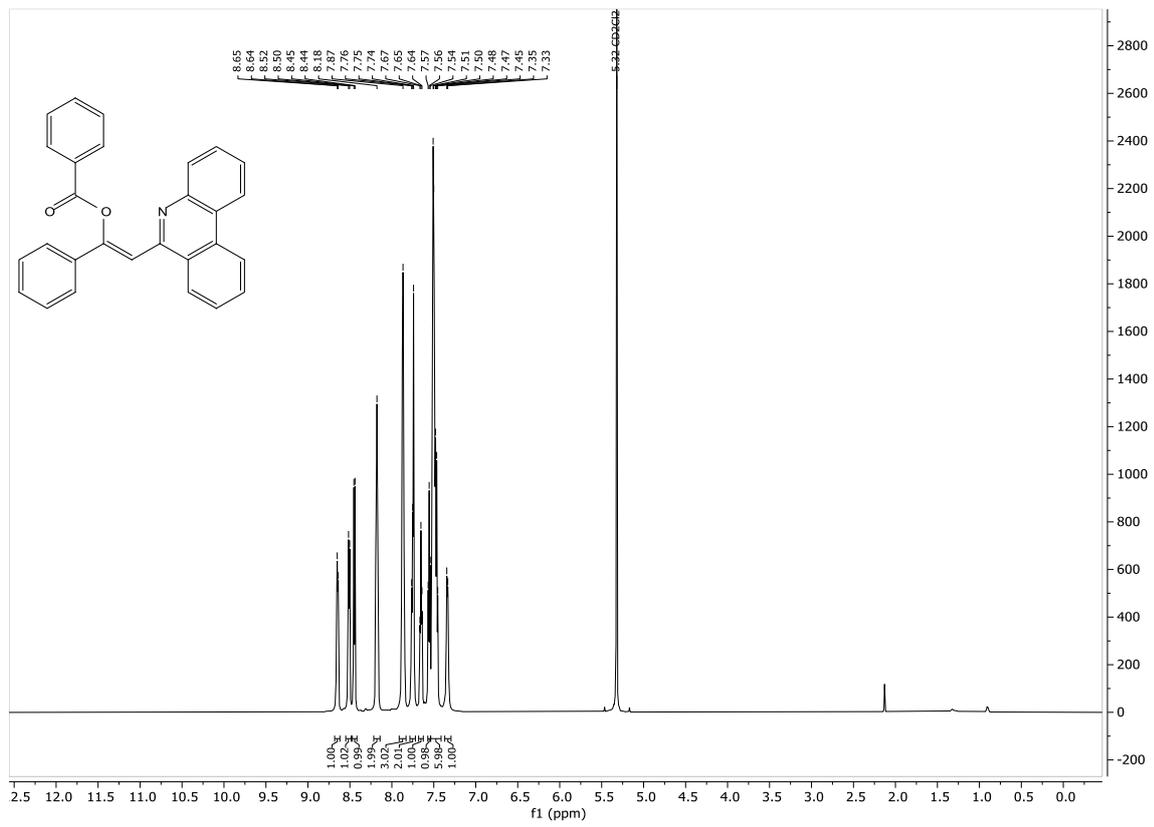
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **13d**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



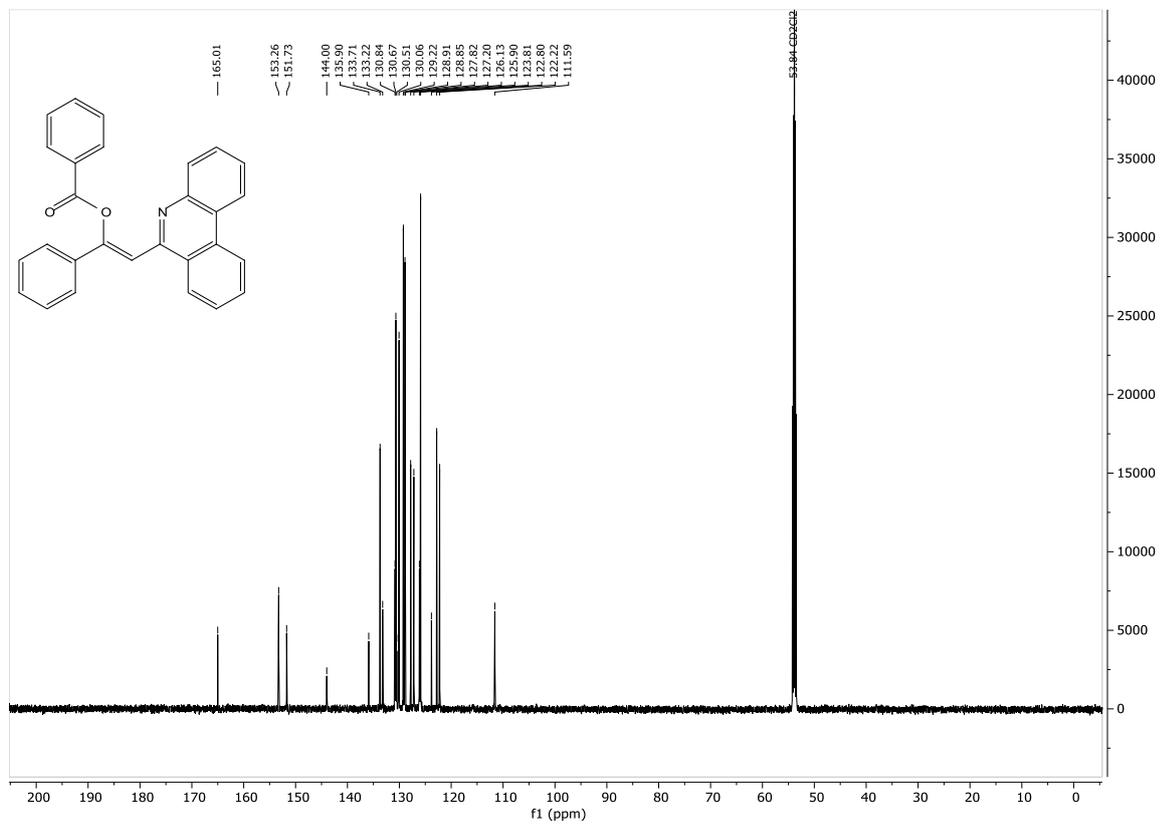
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **13d**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



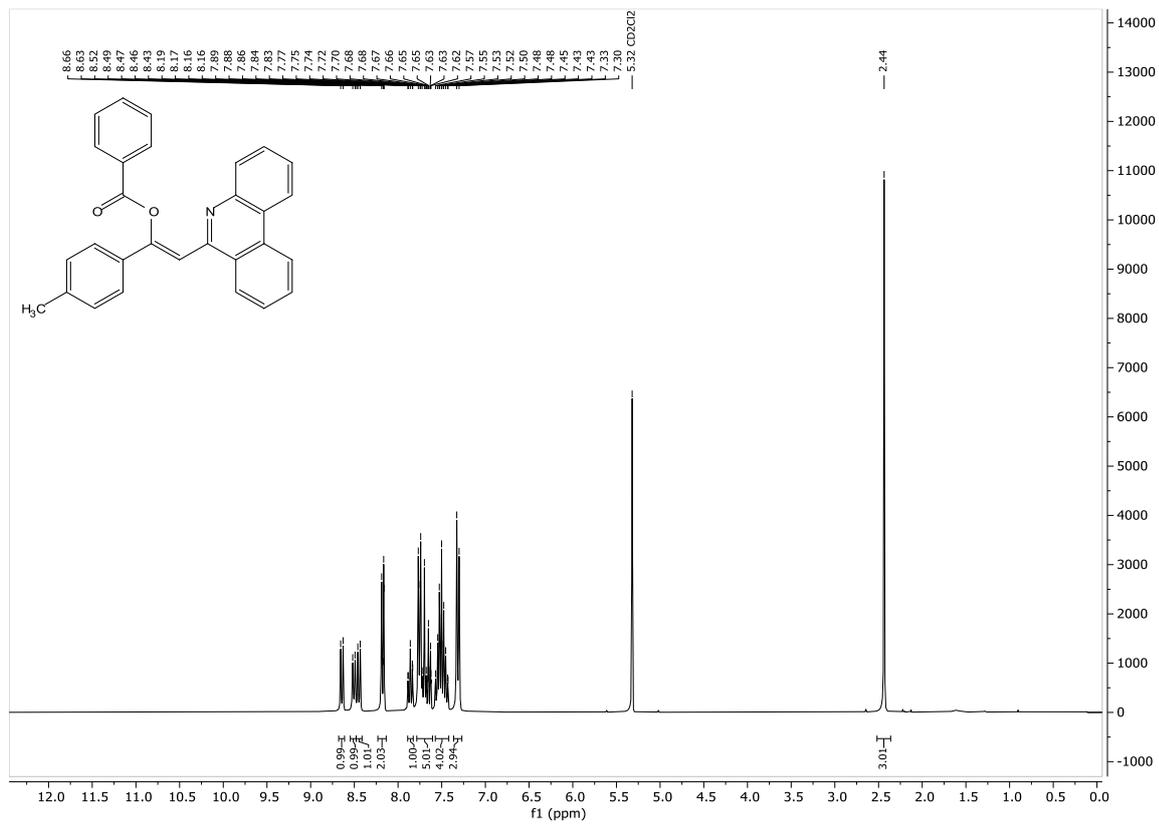
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **13e**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



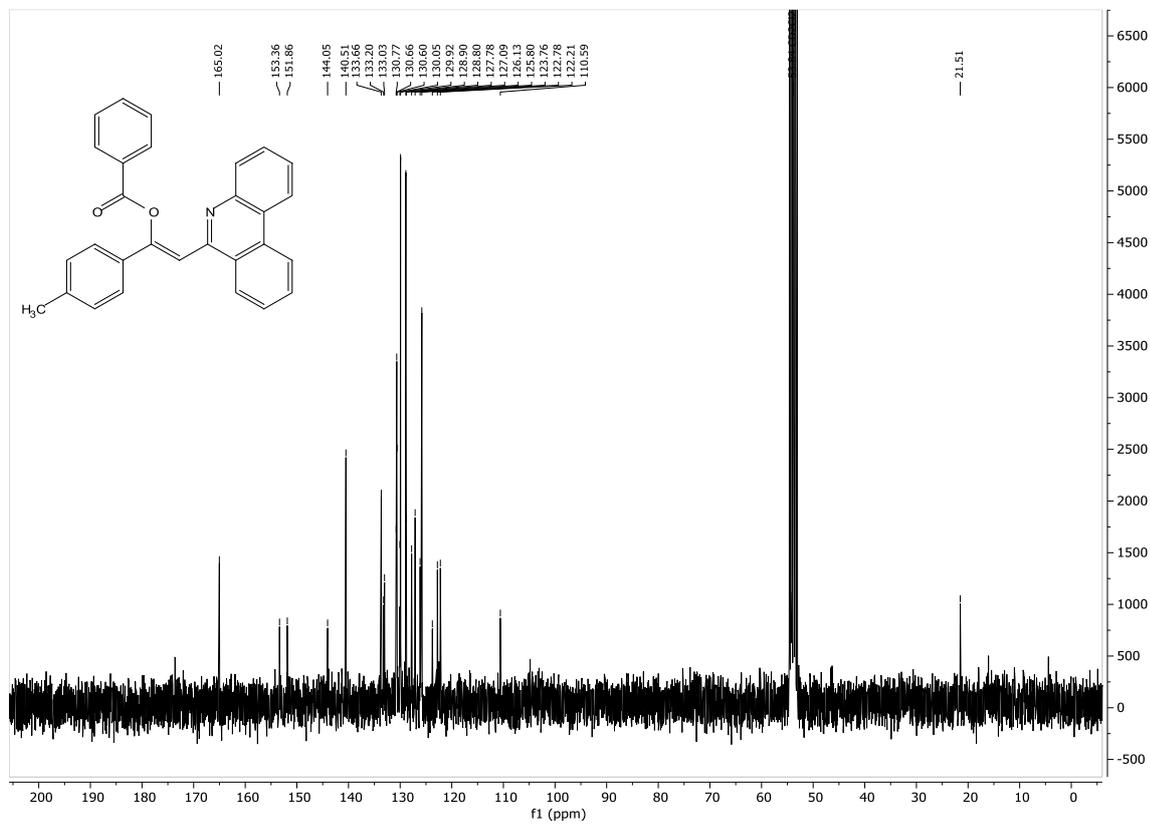
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **13e**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



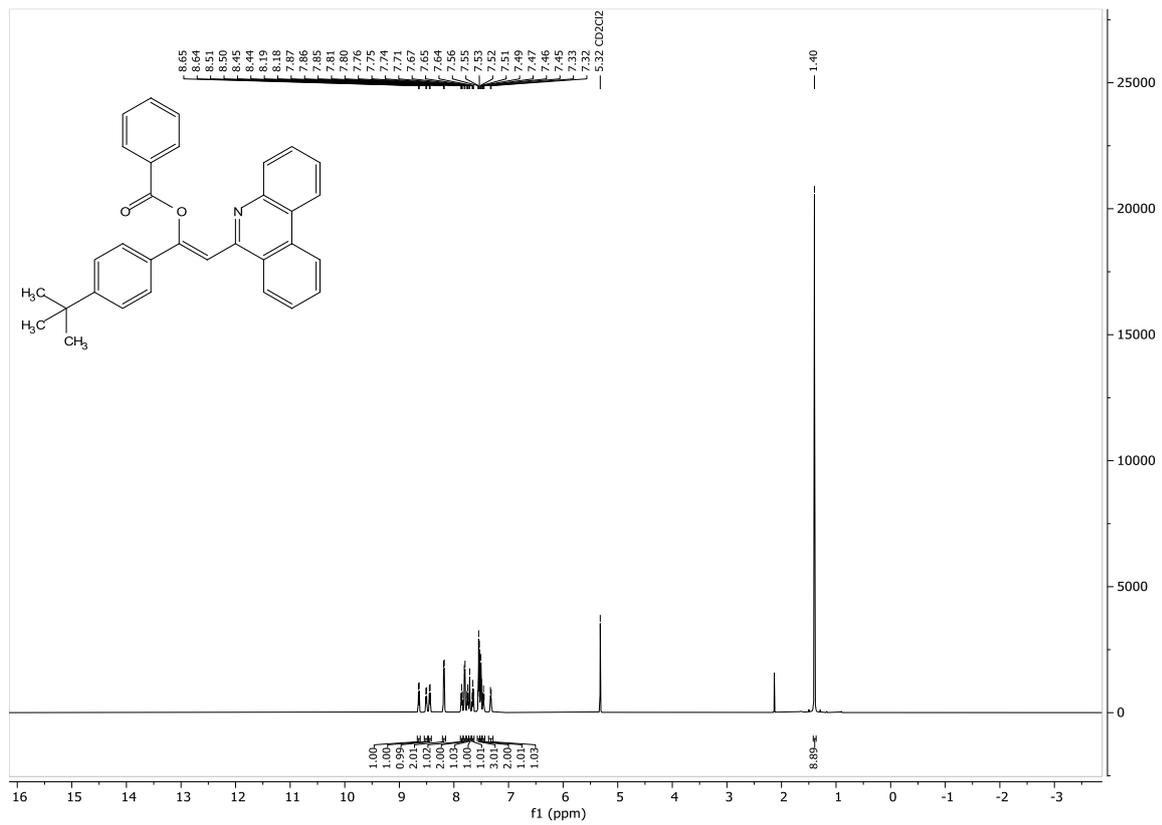
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **13f**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



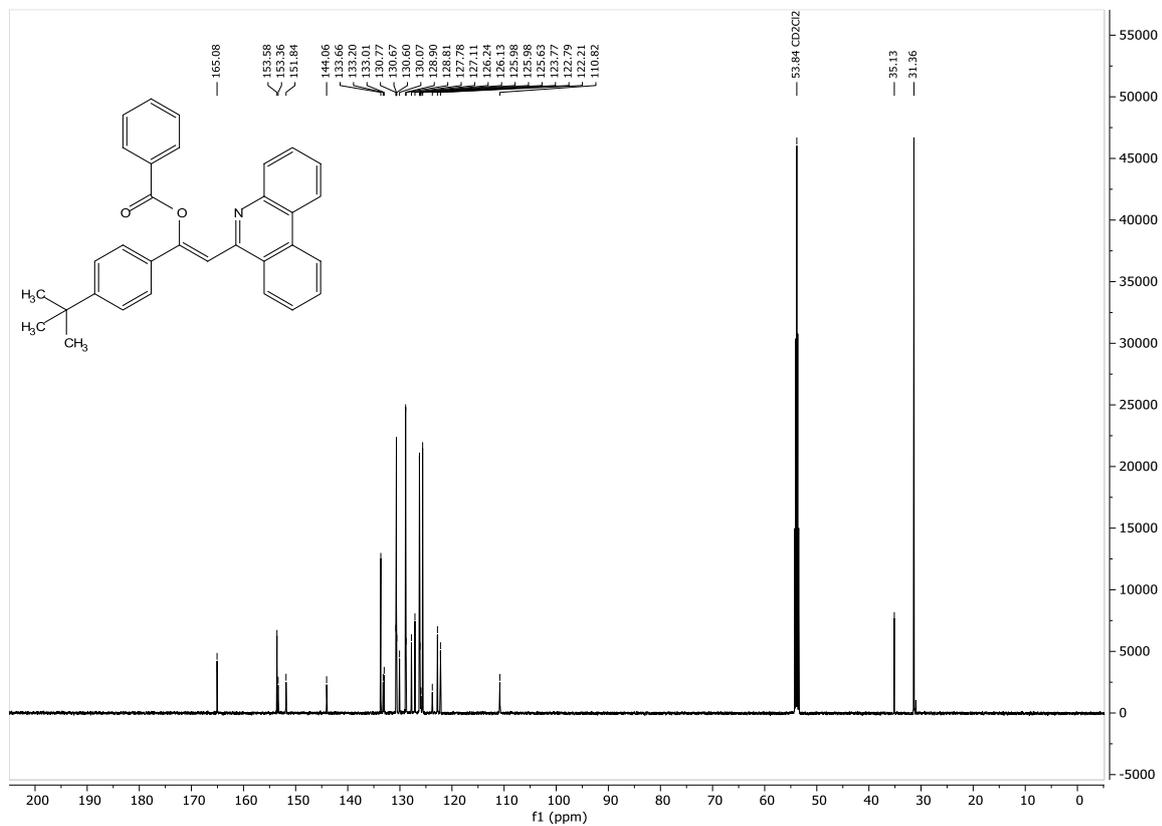
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **13f**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



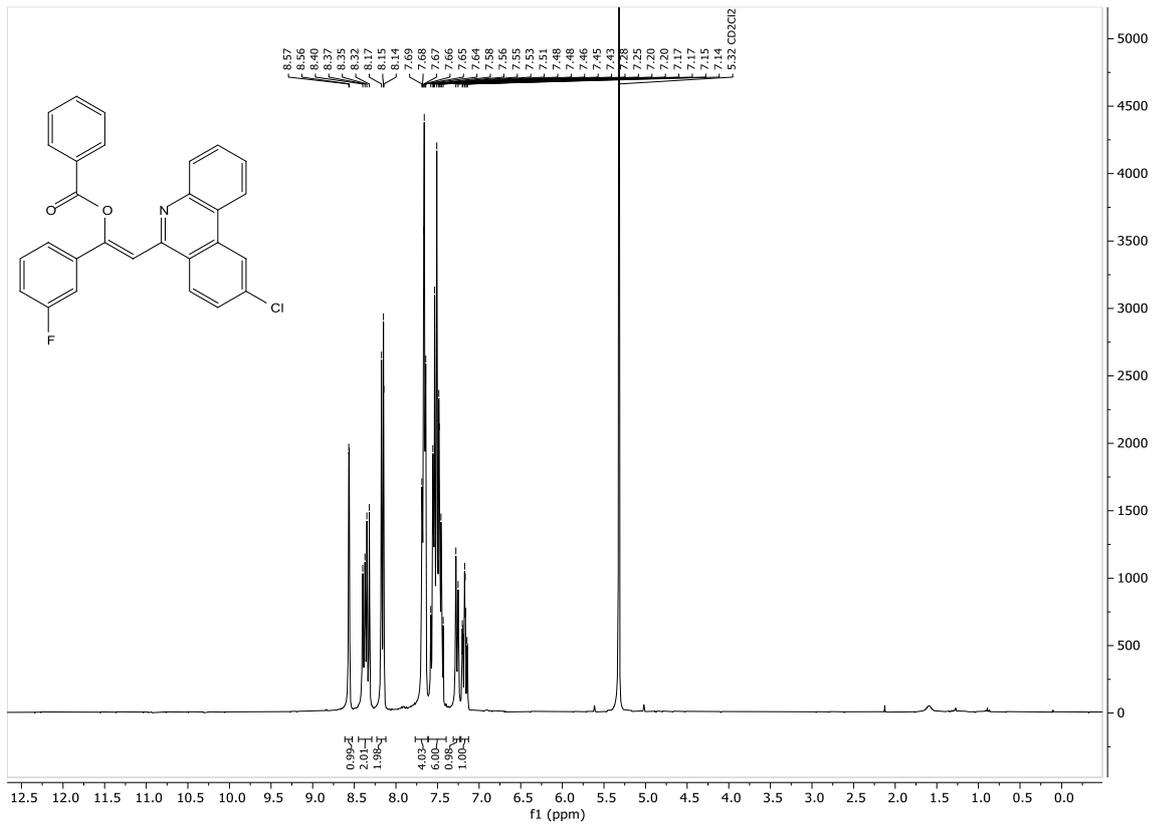
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **13g**, Dichlormethan- d_2 , 600 MHz, 298 K.



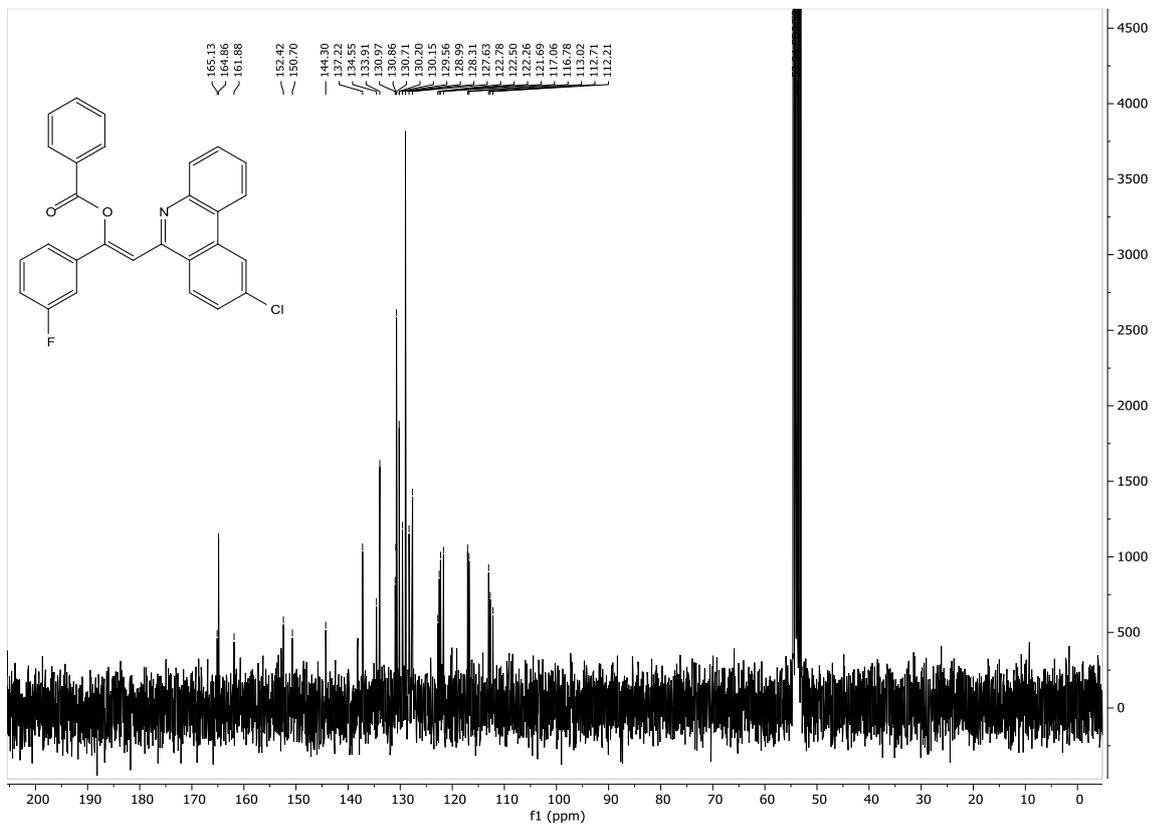
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **13g**, Dichlormethan- d_2 , 151 MHz, 298 K.



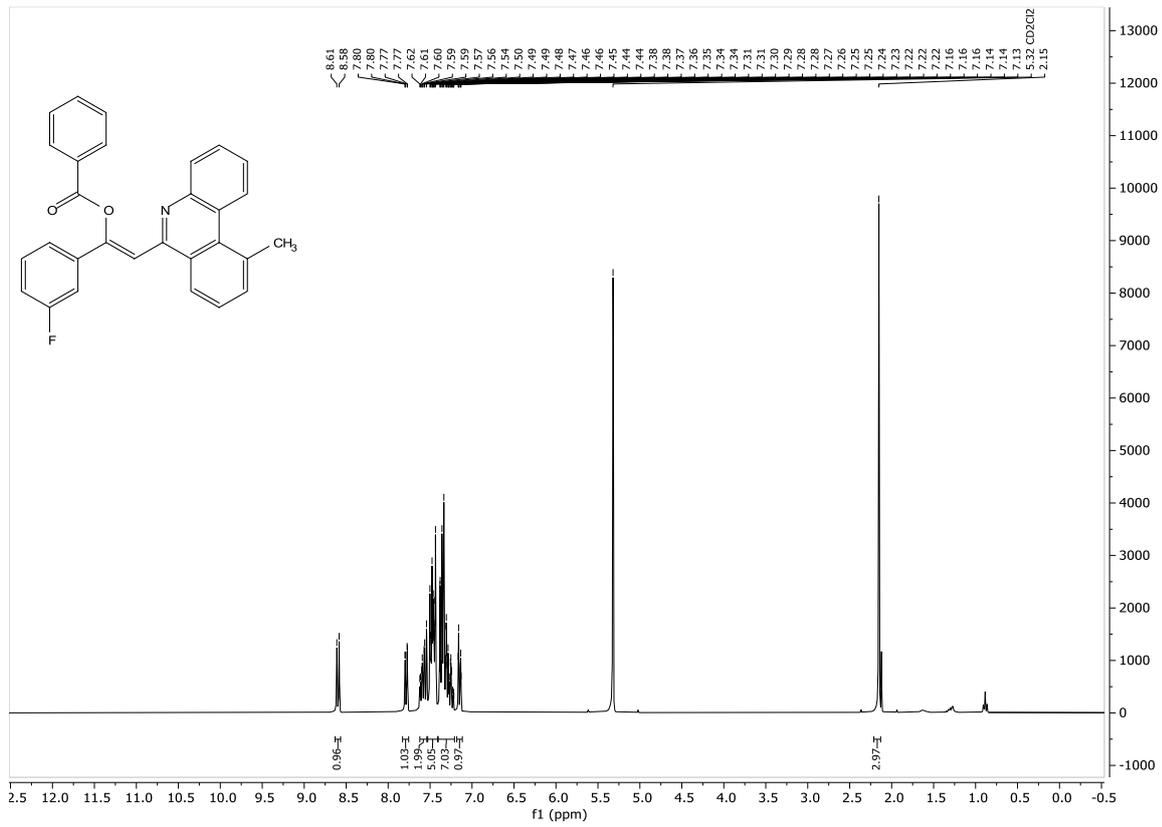
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **13h**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



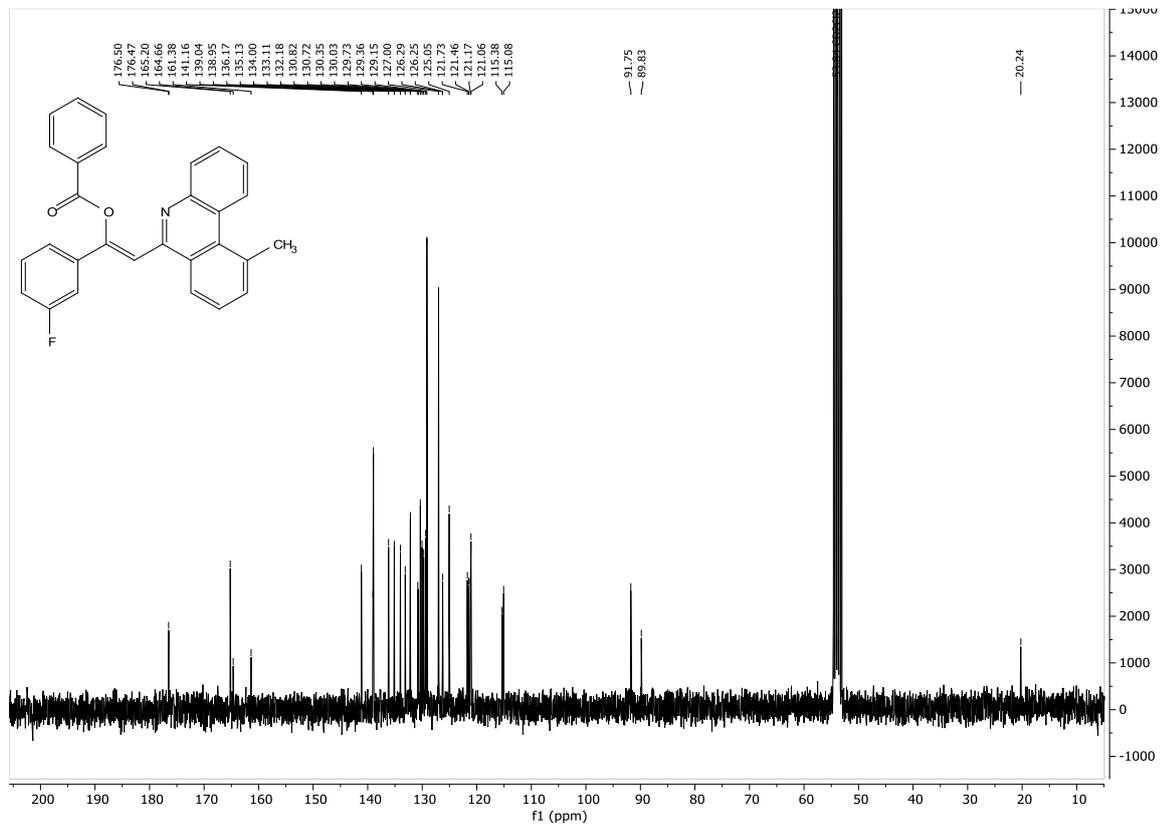
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **13h**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



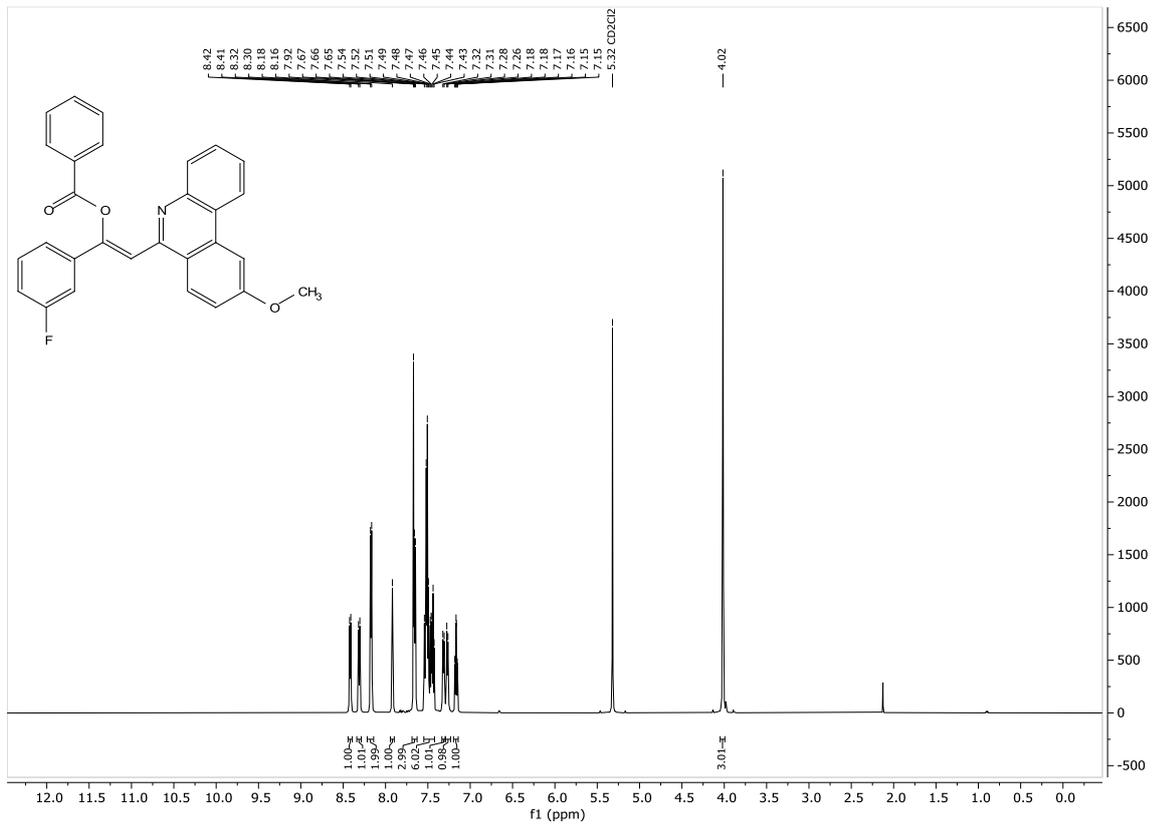
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **13i**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



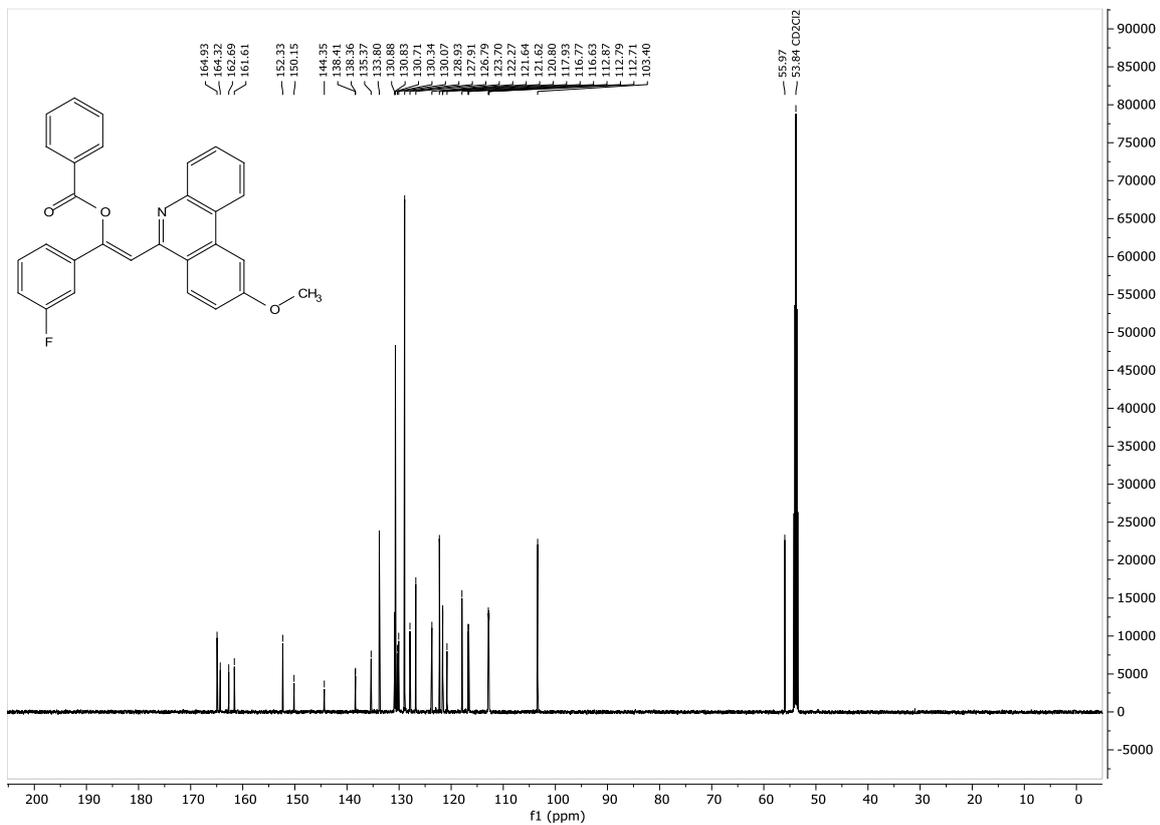
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **13i**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



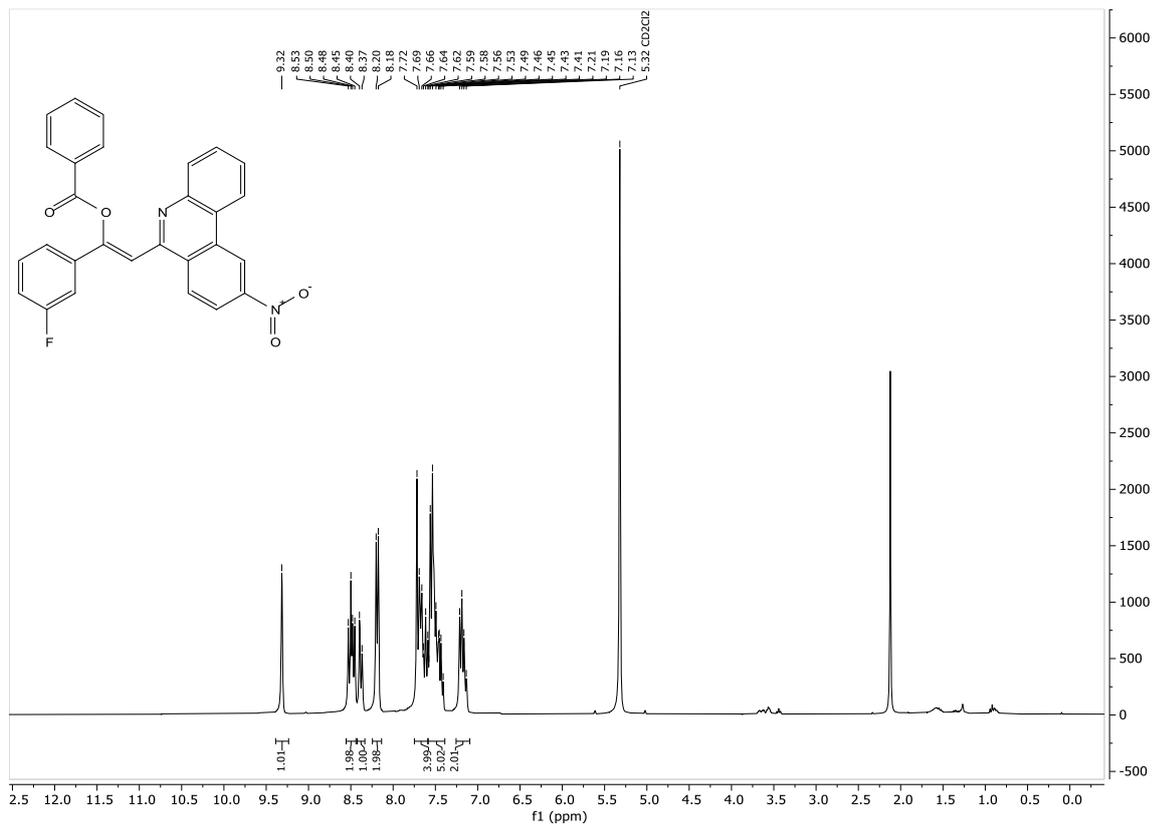
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **13j**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



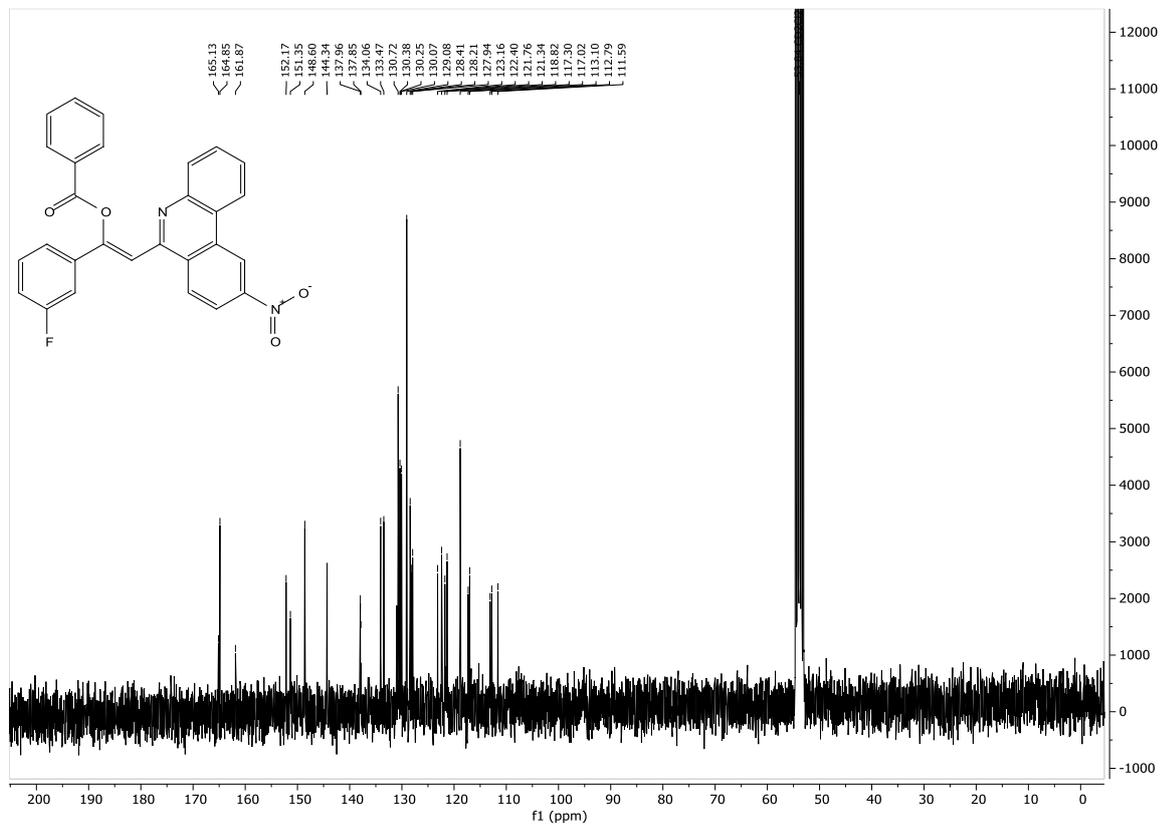
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **13j**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



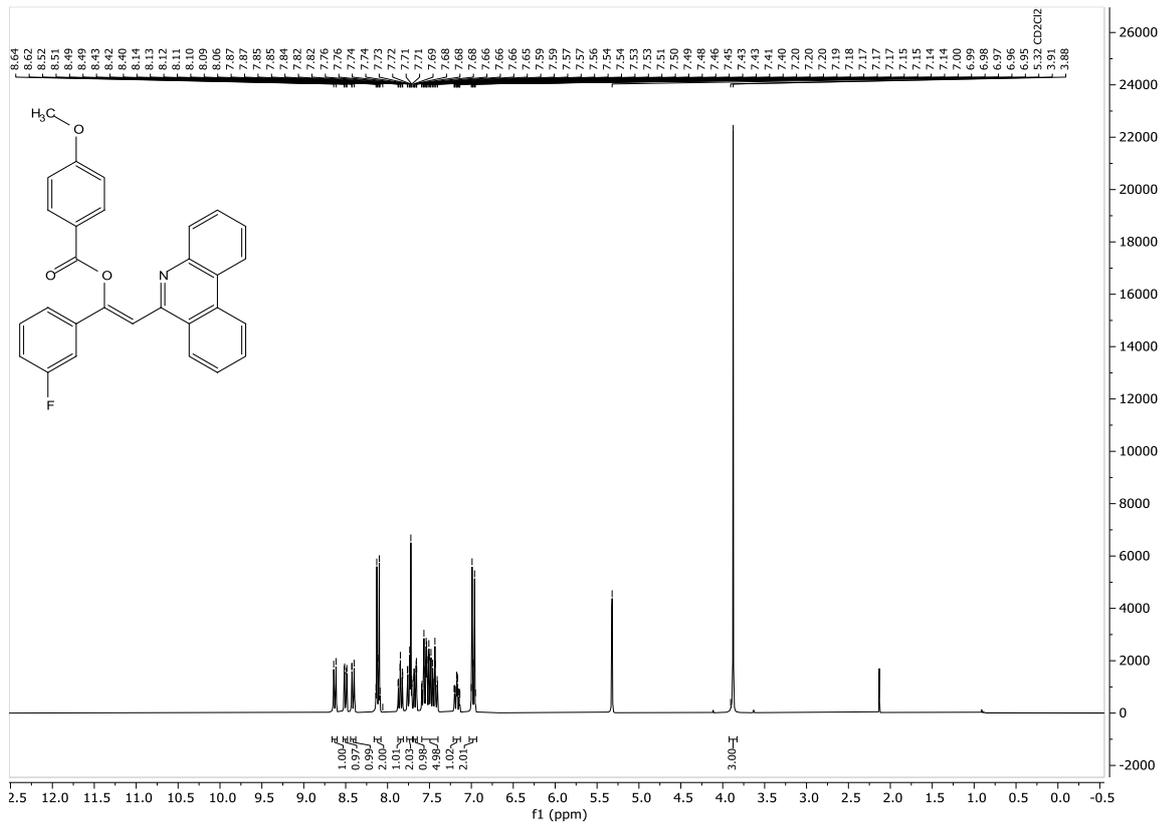
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **13k**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



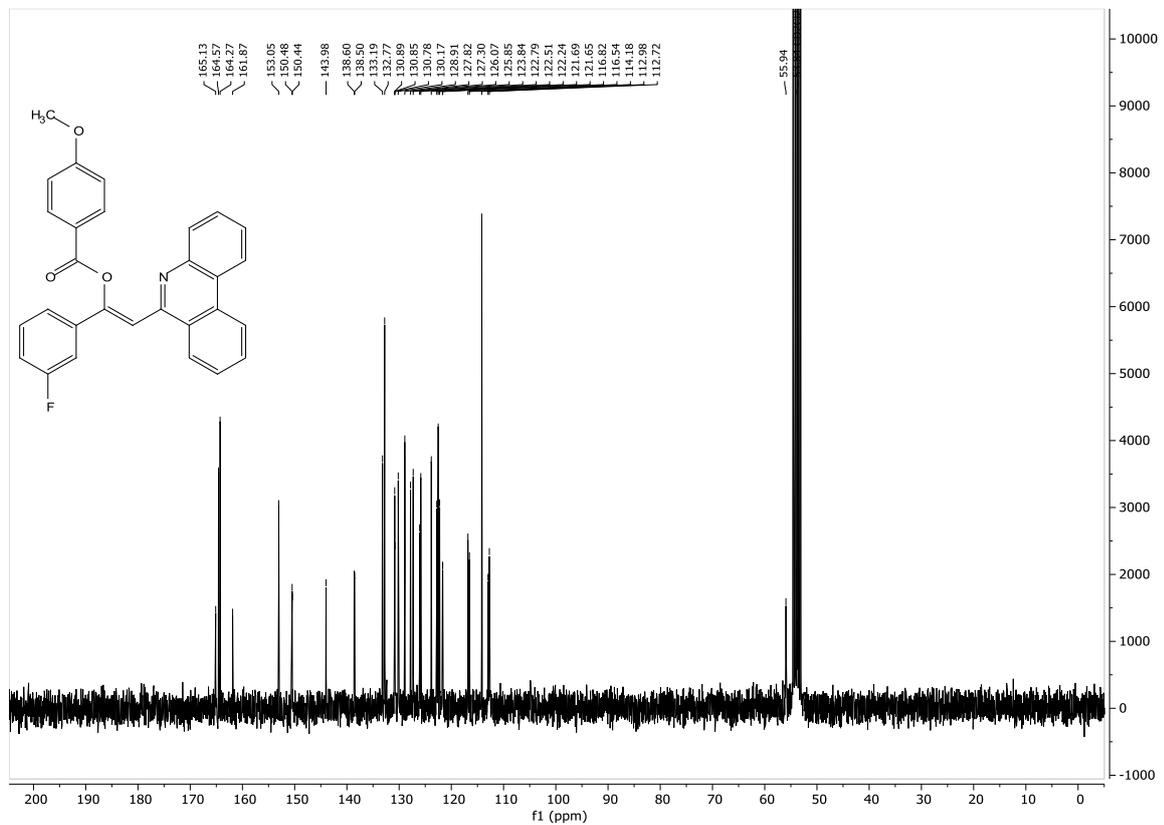
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **13k**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



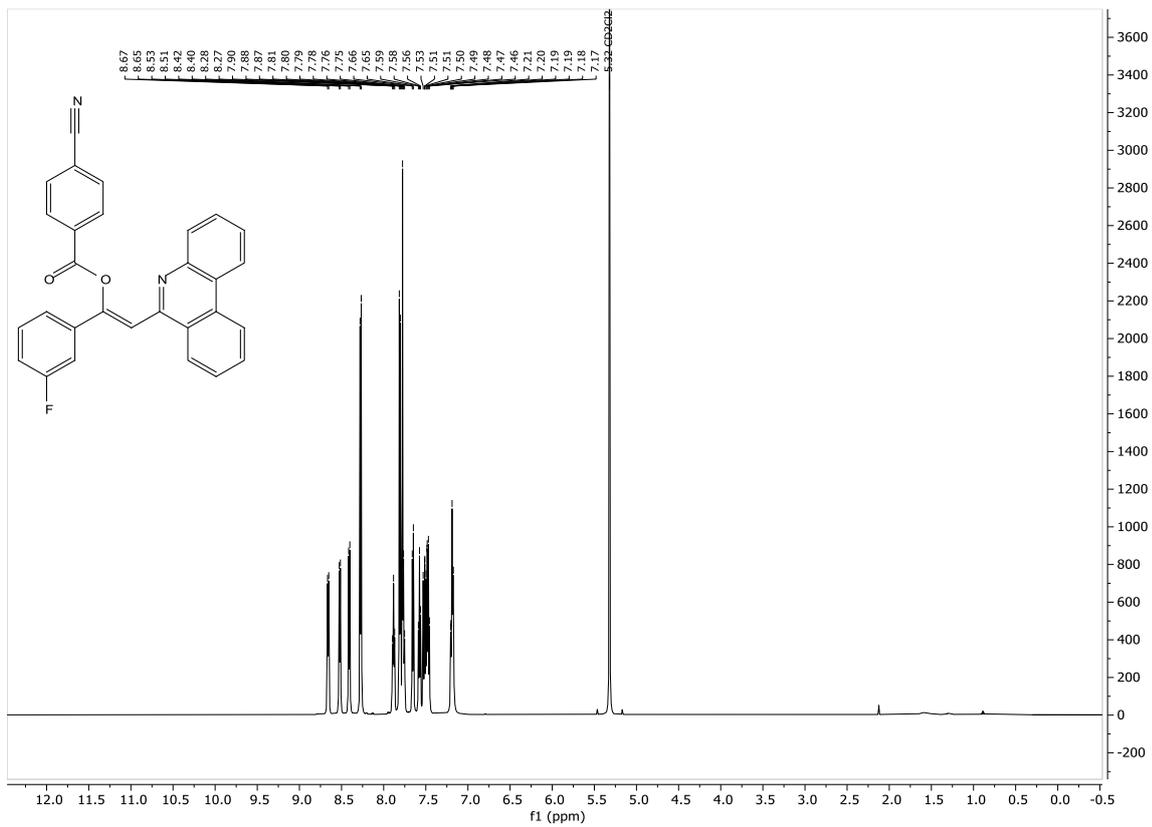
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **13I**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



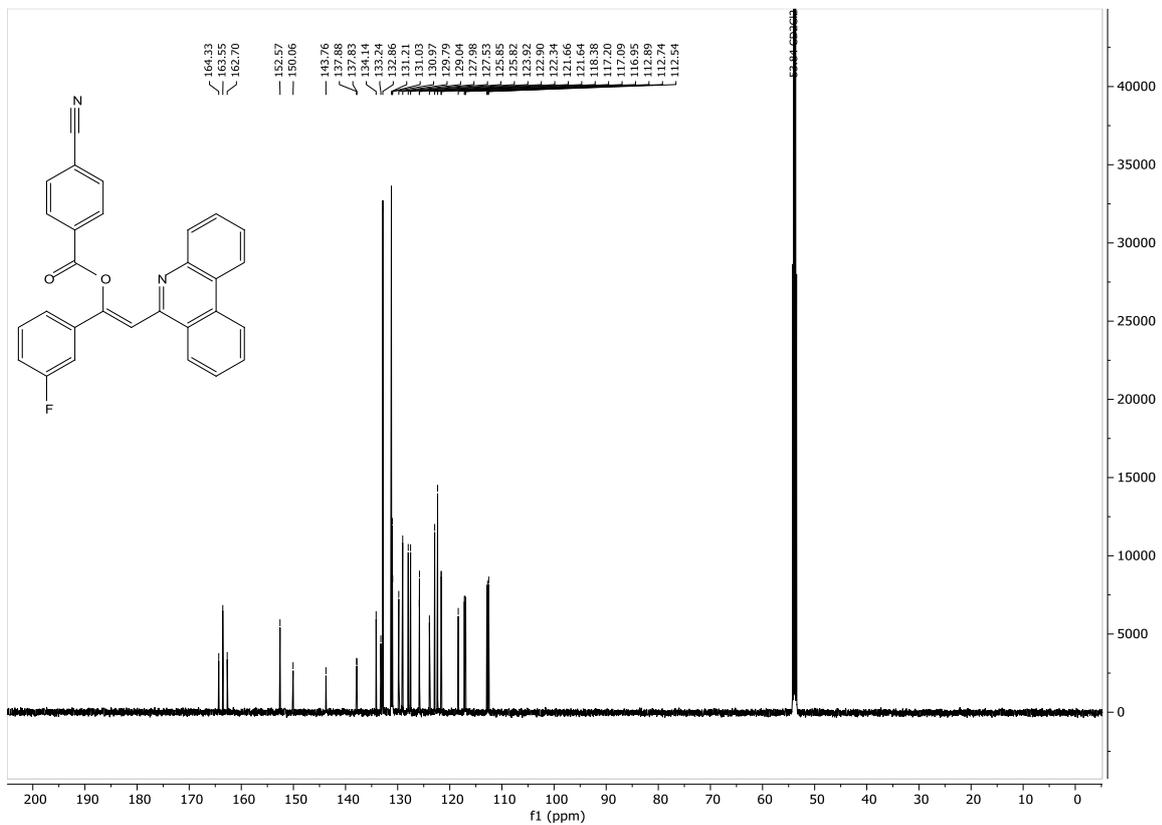
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **13I**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



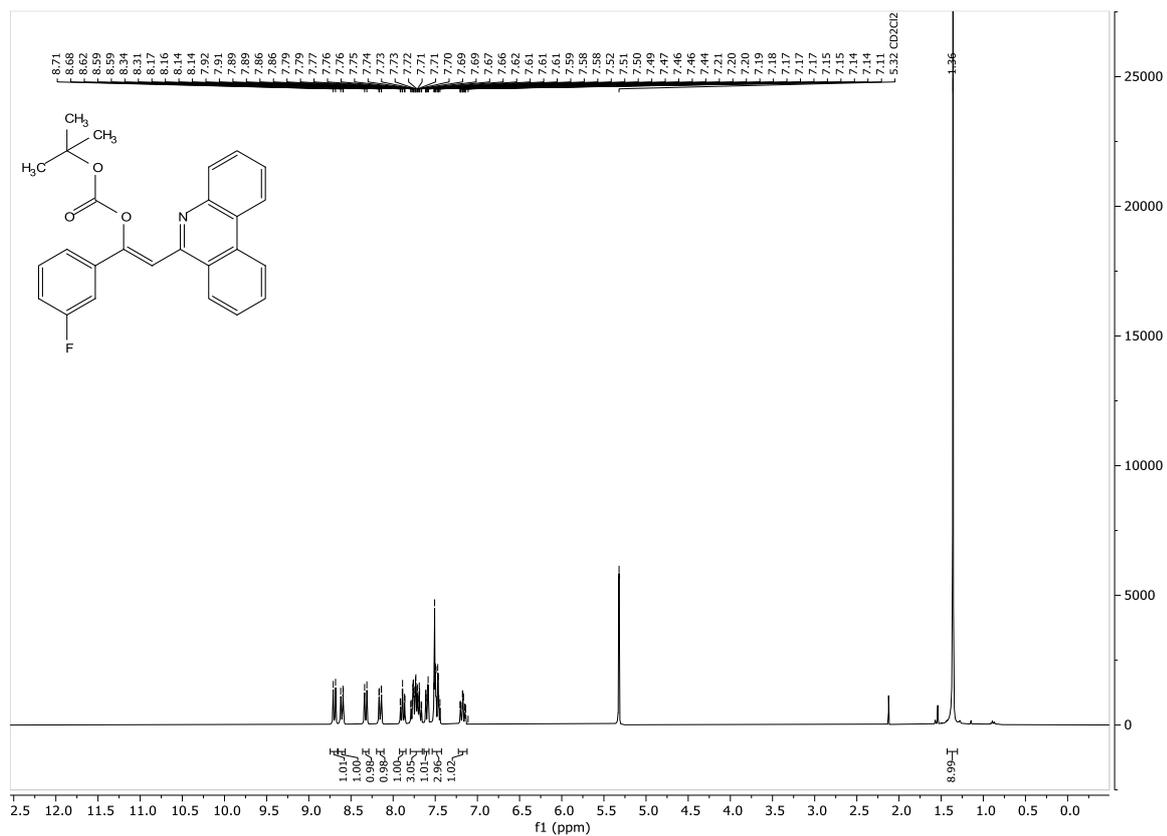
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **13m**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



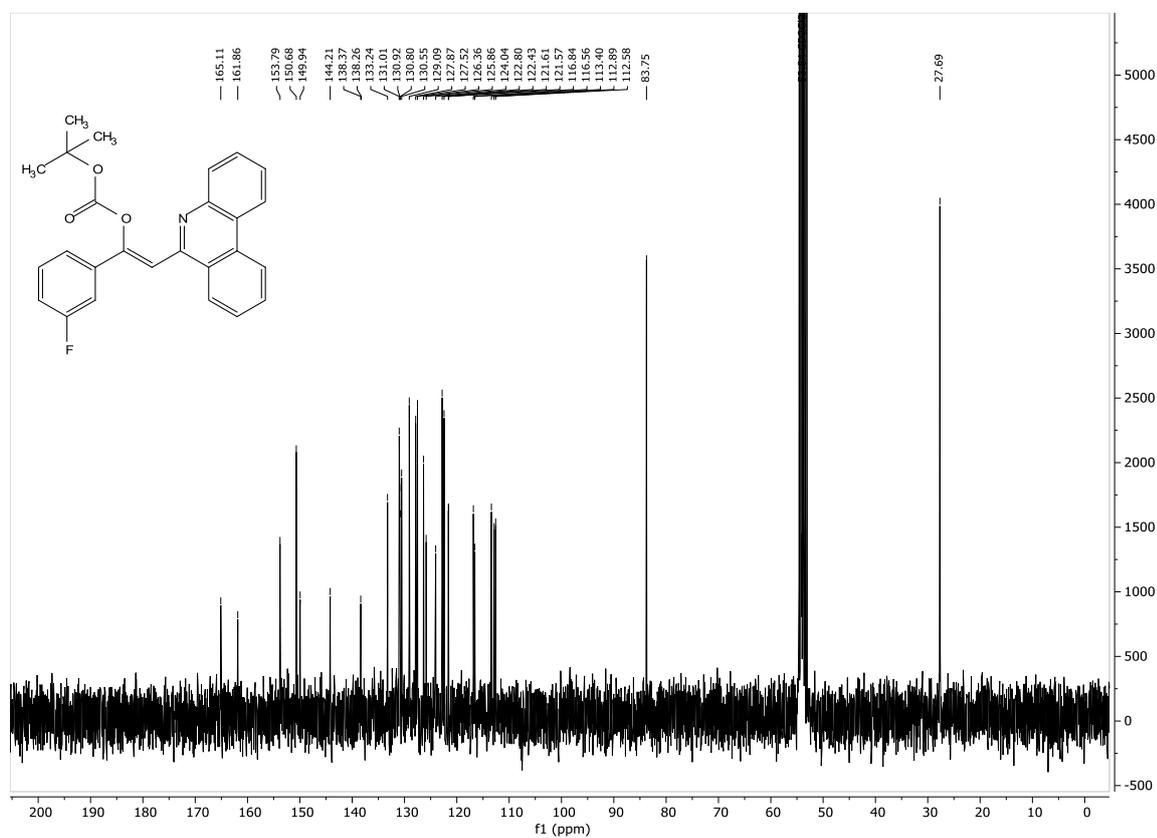
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **13m**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



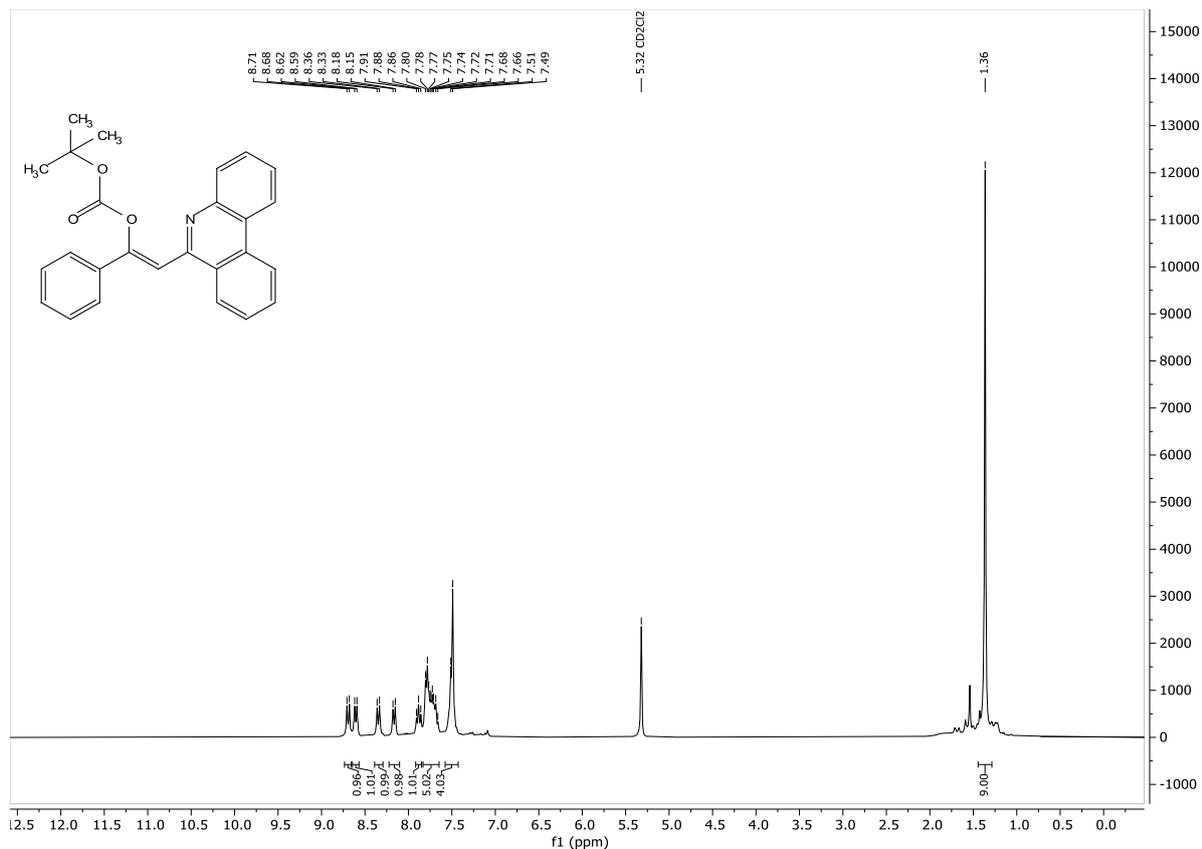
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **13n**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



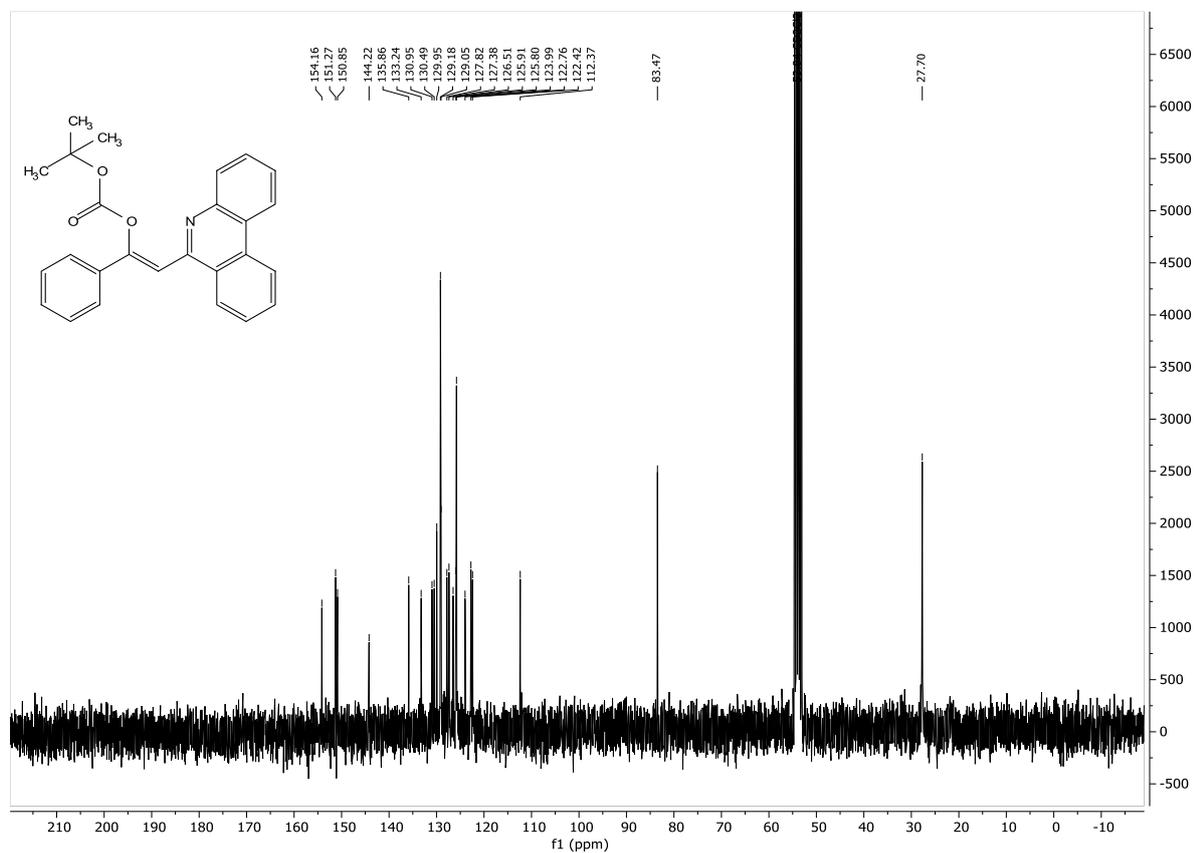
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **13n**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



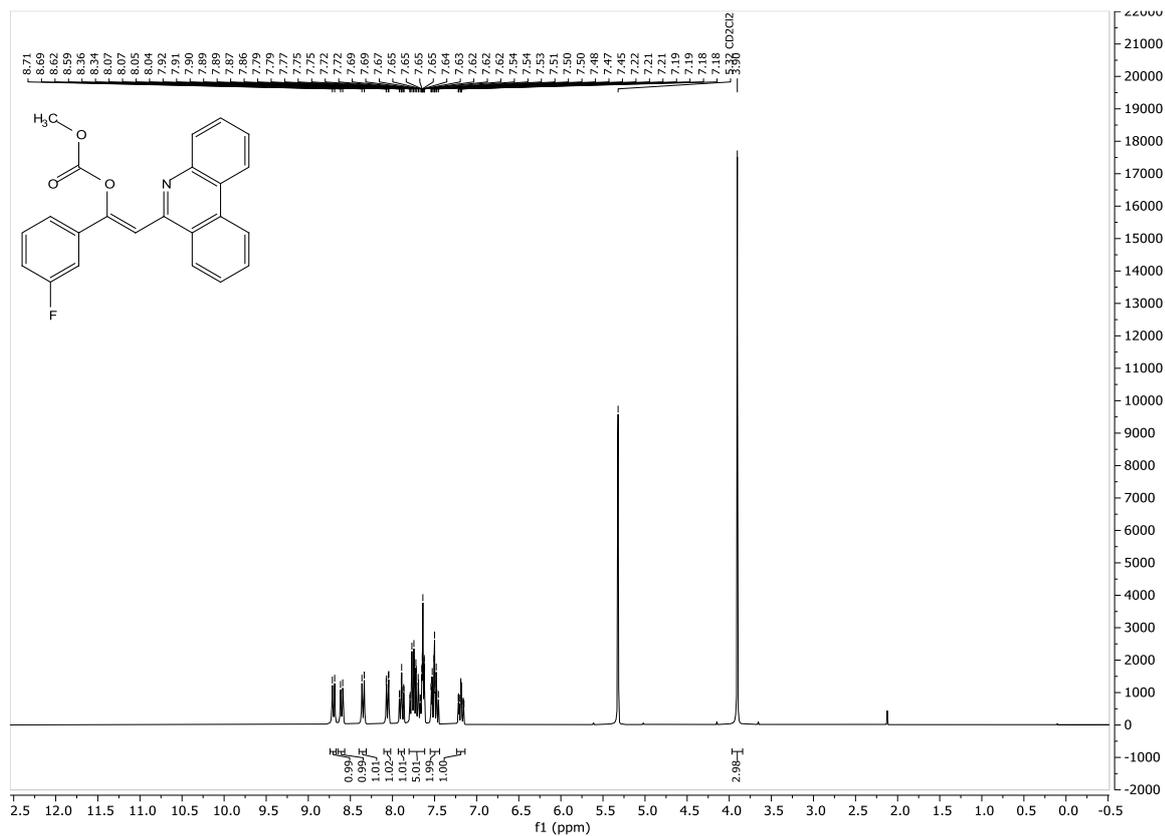
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **13o**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



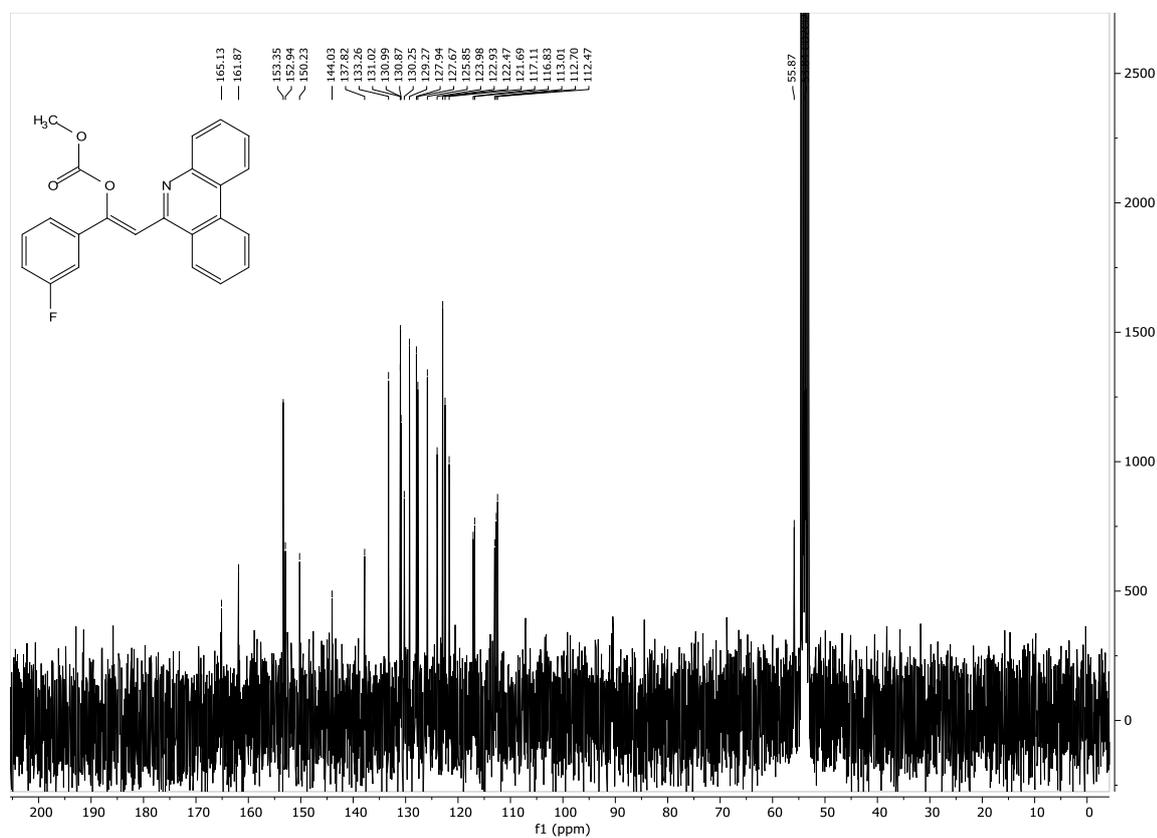
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **13o**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



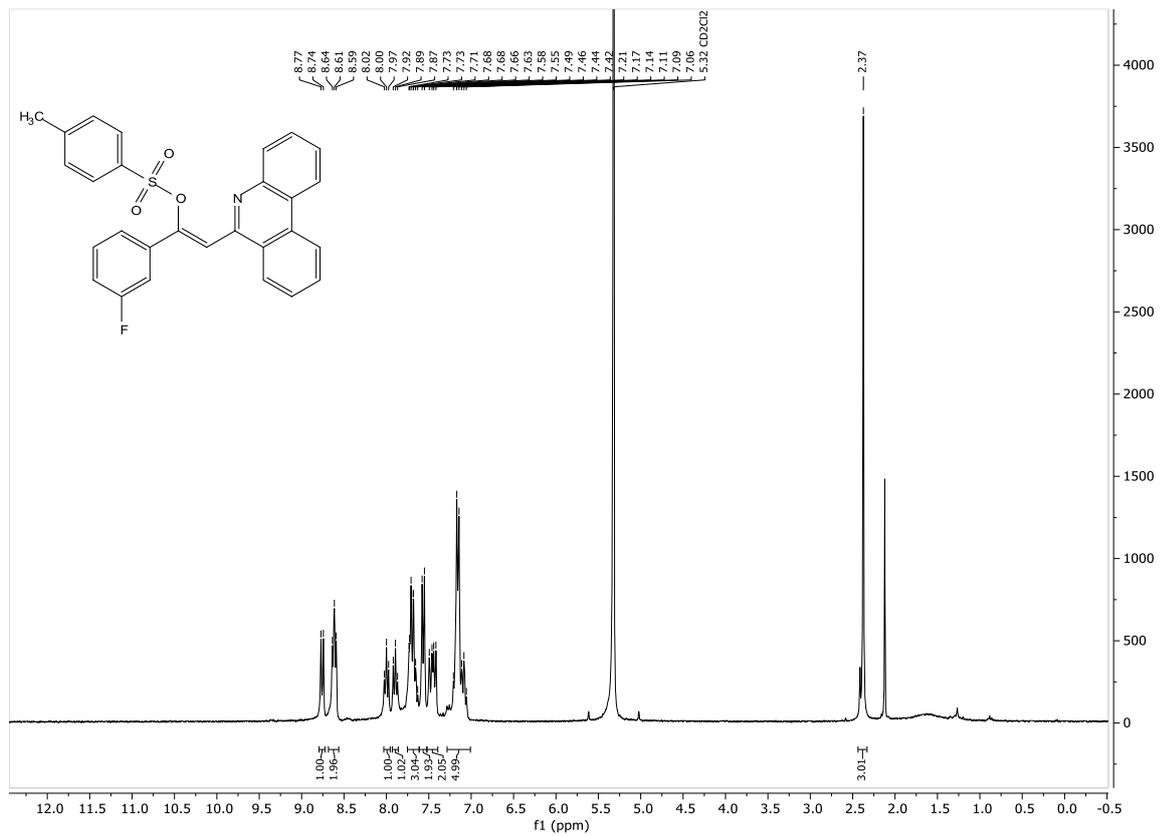
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **13p**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



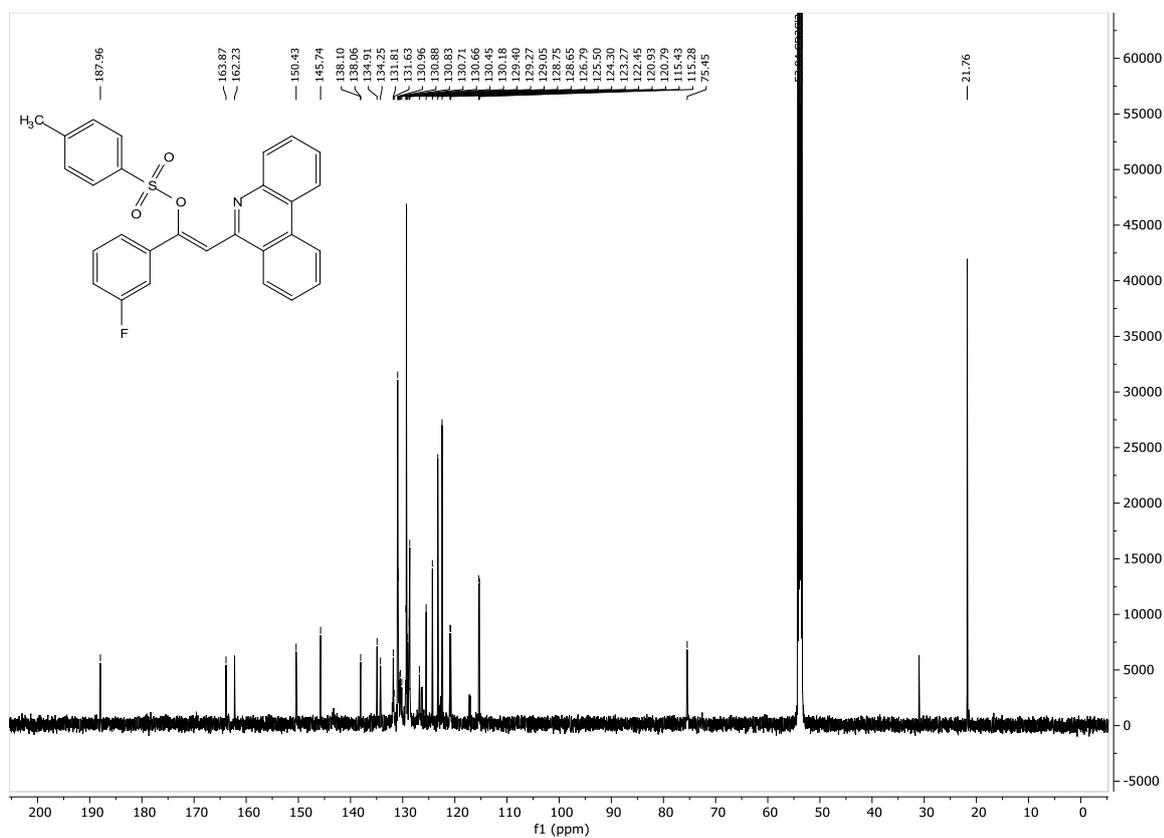
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **13p**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



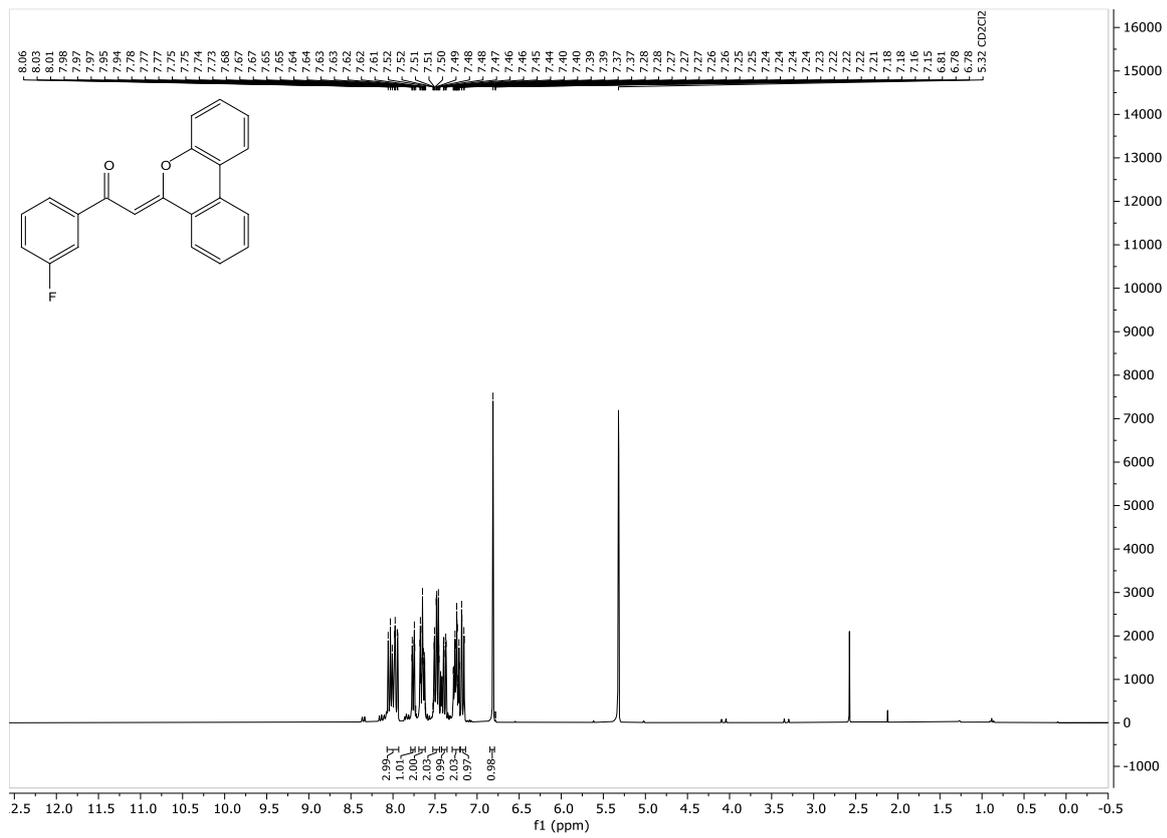
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **13q**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



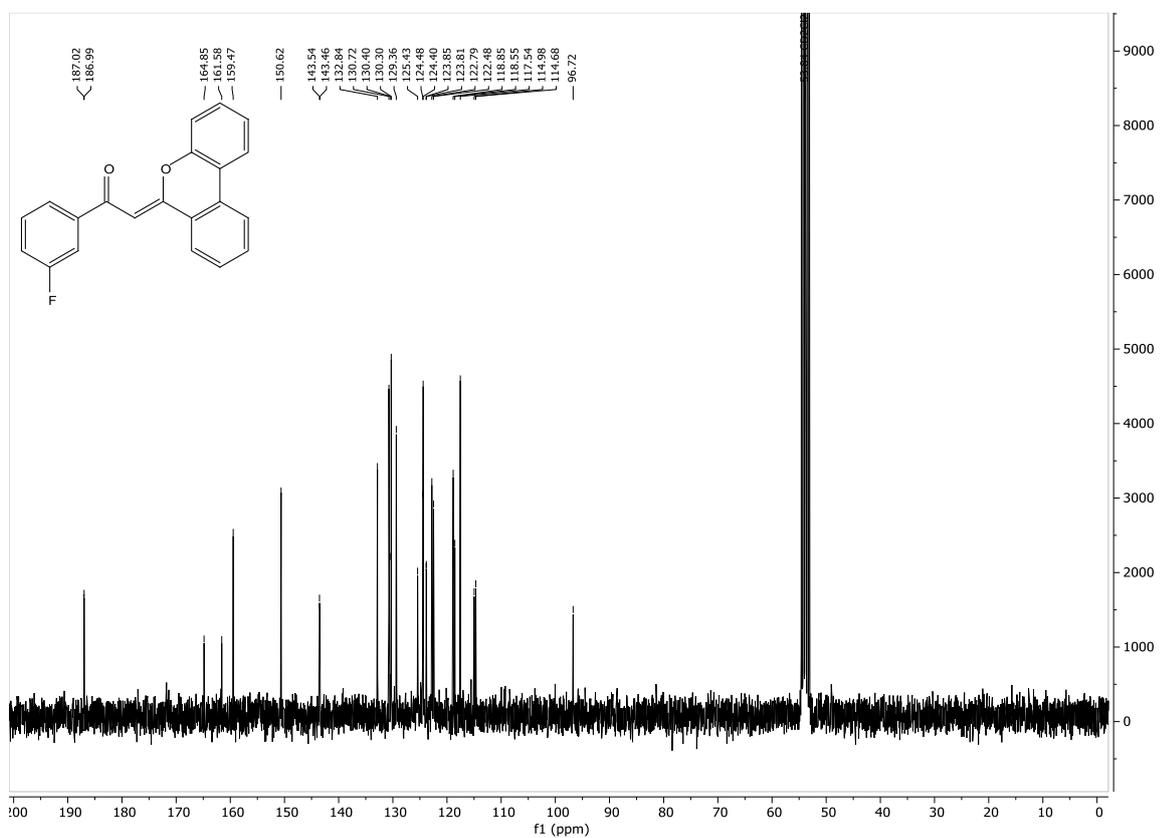
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **13q**, Dichlormethan- d_2 , 151 MHz, 298 K.



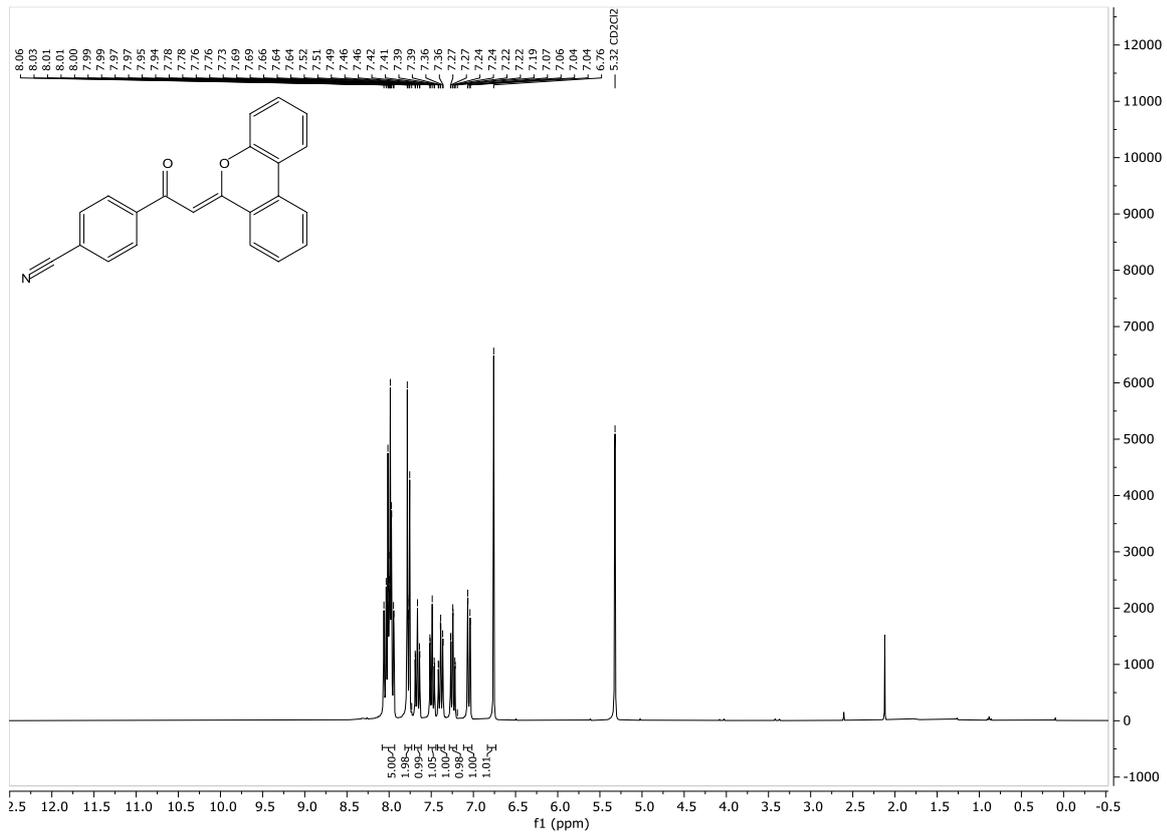
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **15a**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



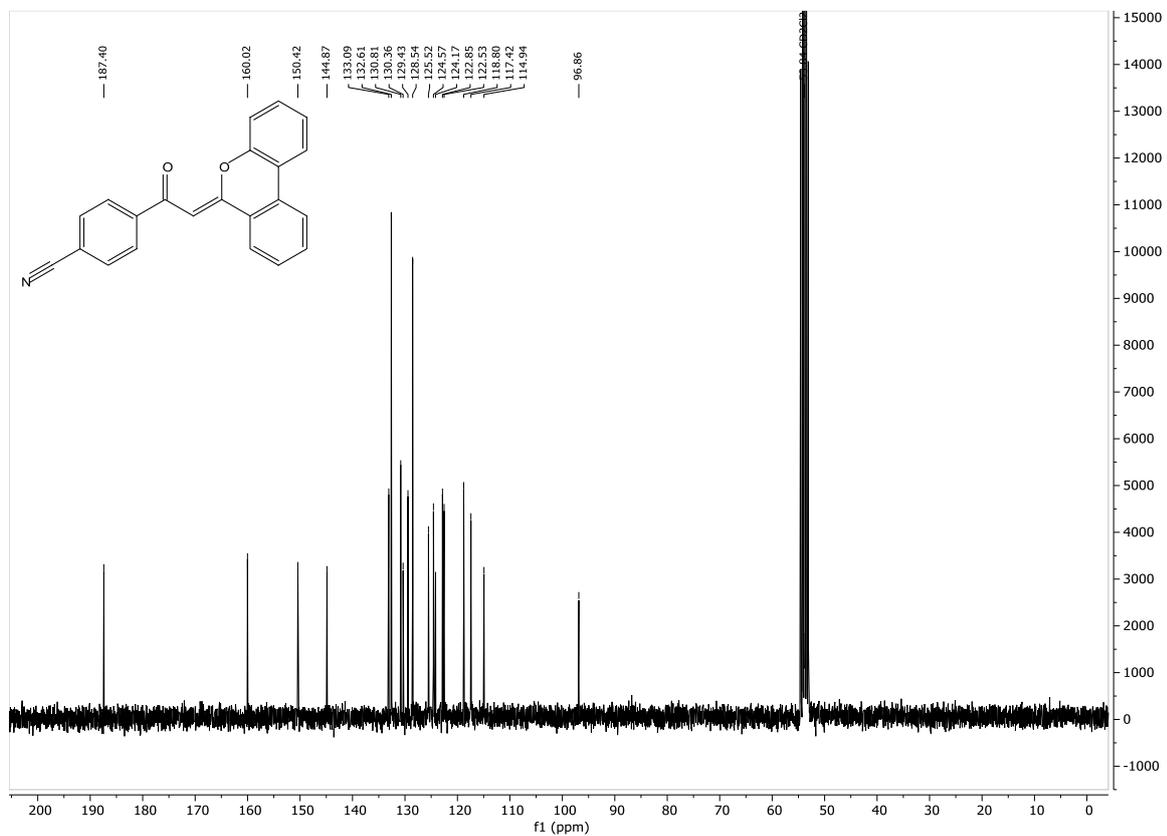
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **15a**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



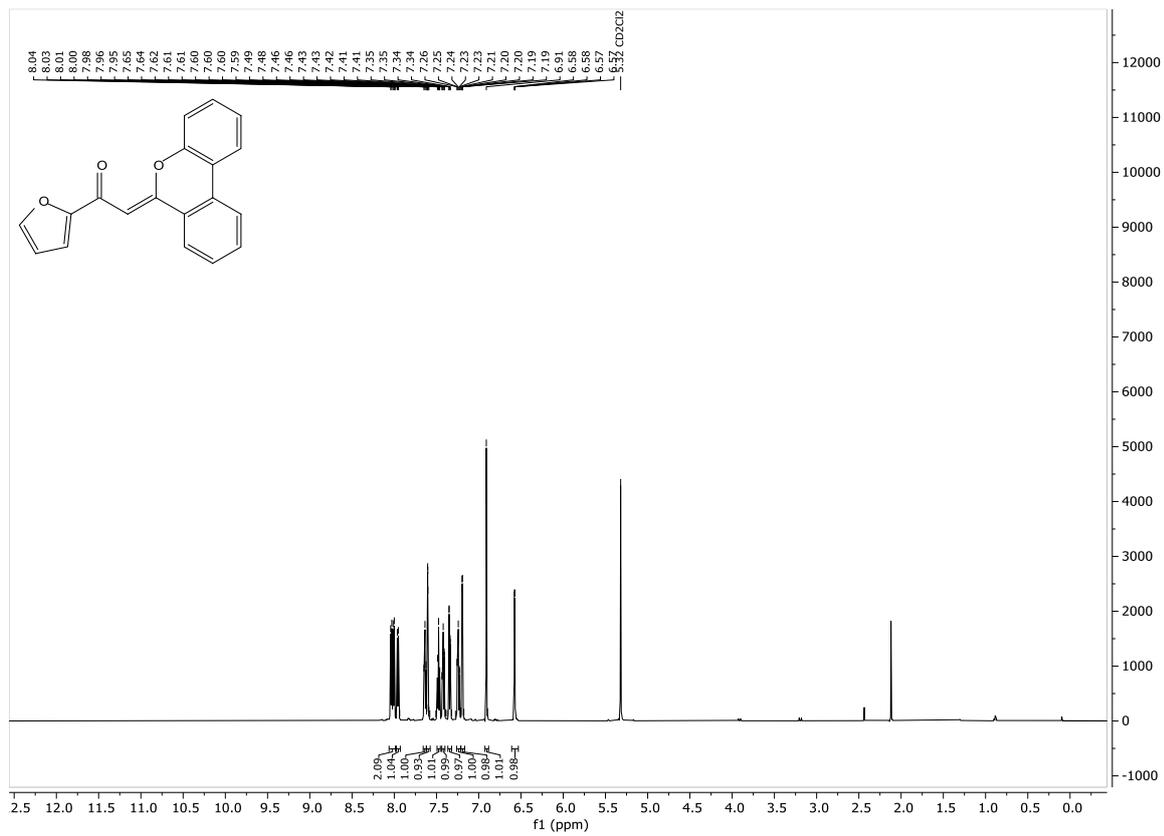
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **15b**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



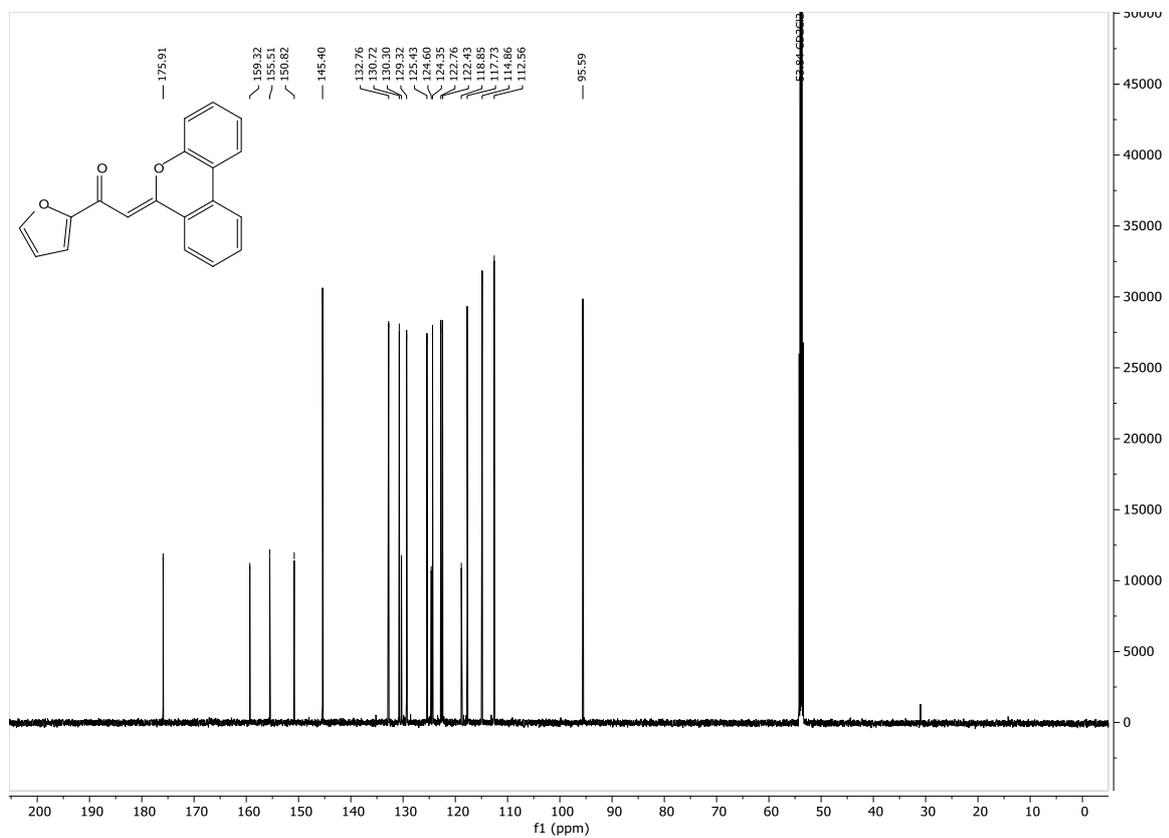
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **15b**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



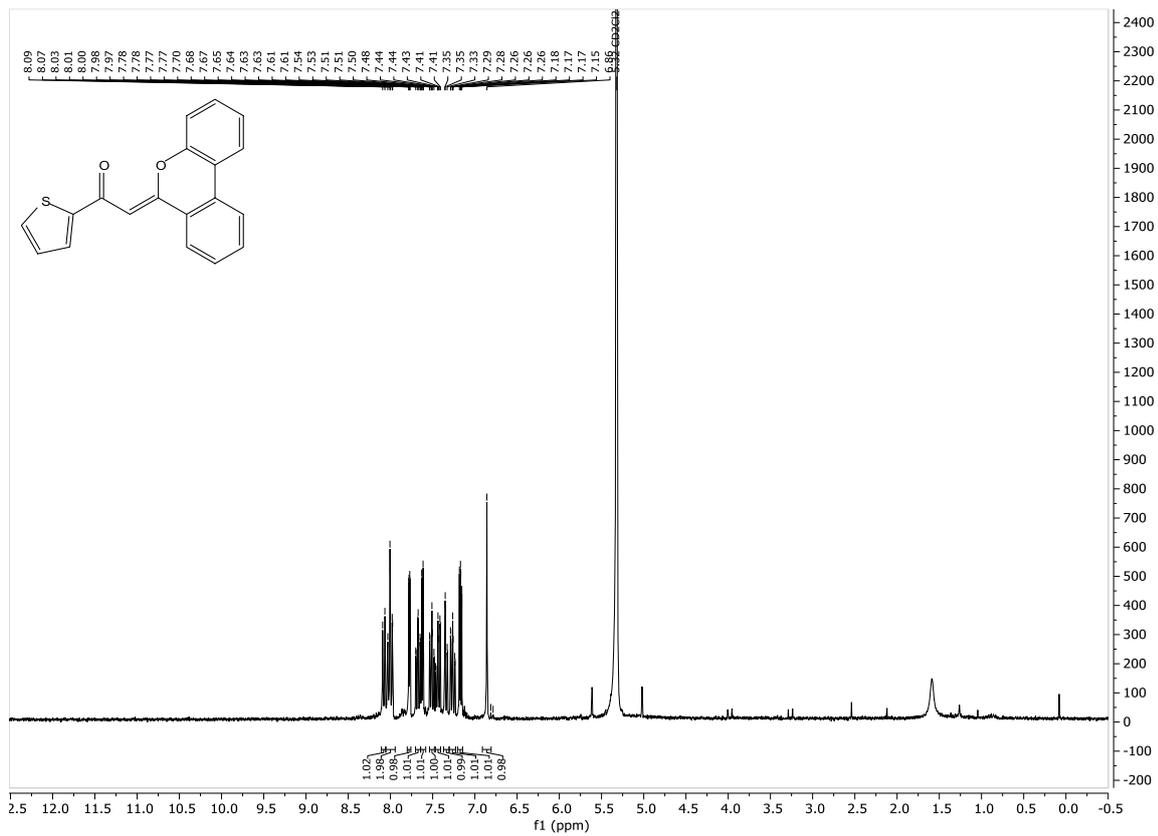
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **15d**, Dichlormethan- d_2 , 600 MHz, 298 K.



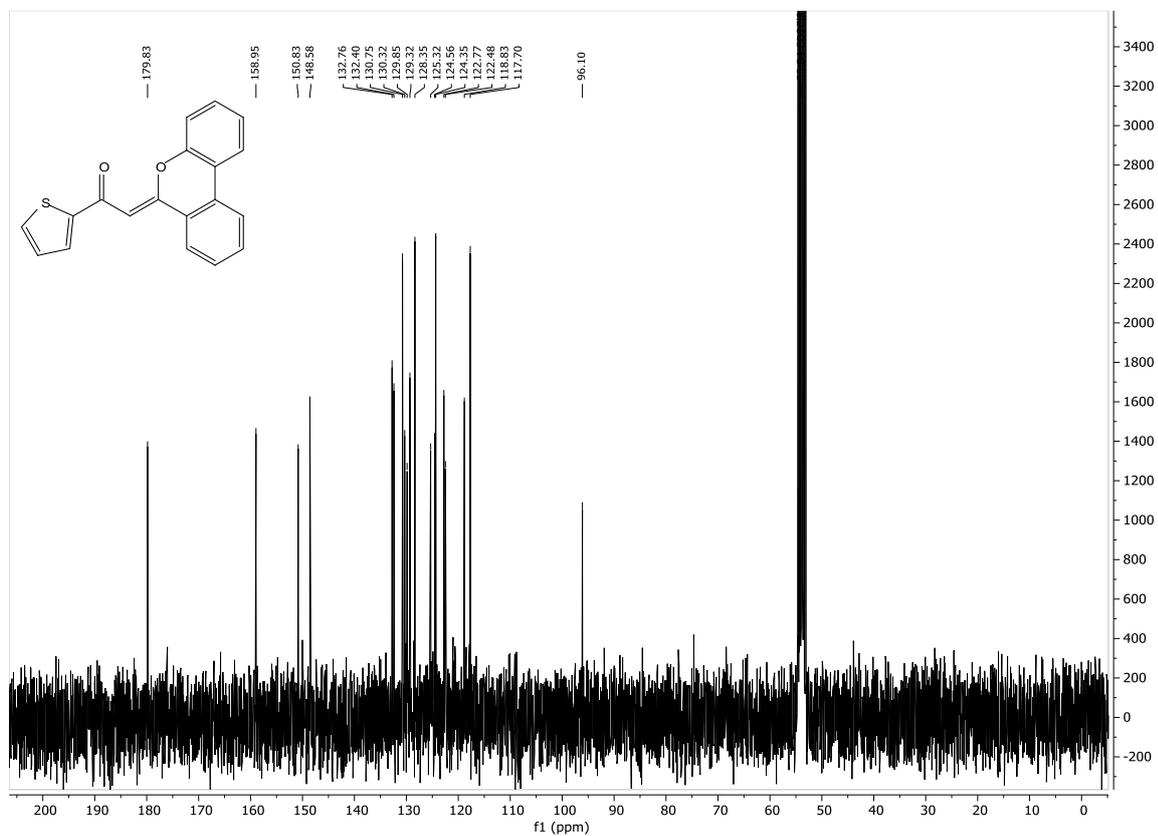
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **15d**, Dichlormethan- d_2 , 151 MHz, 298 K.



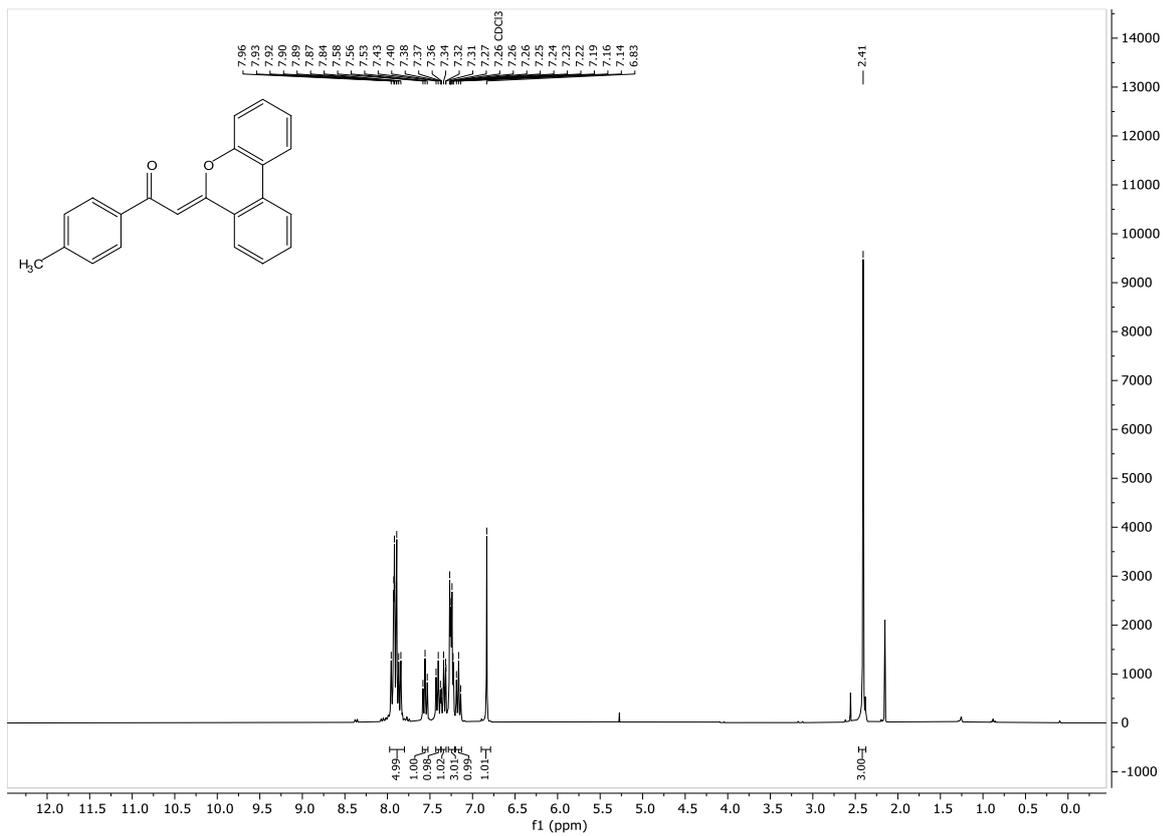
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **15f**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



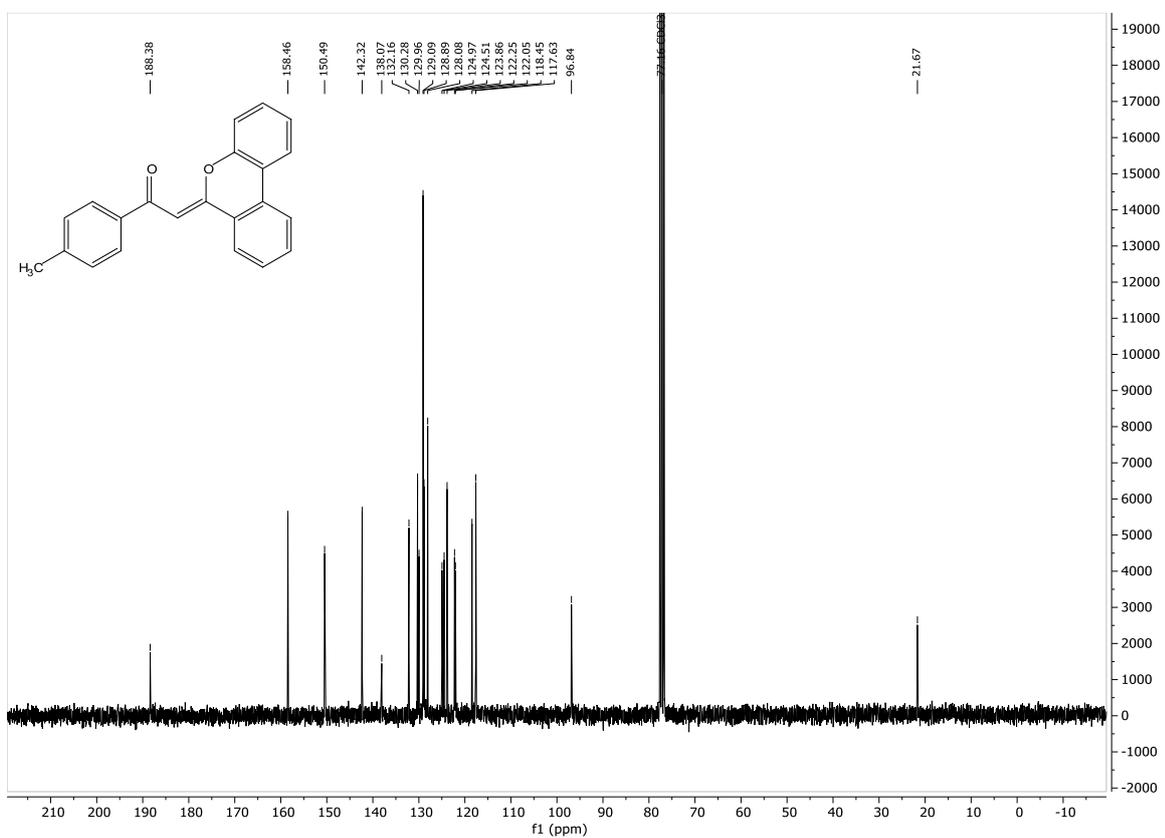
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **15f**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



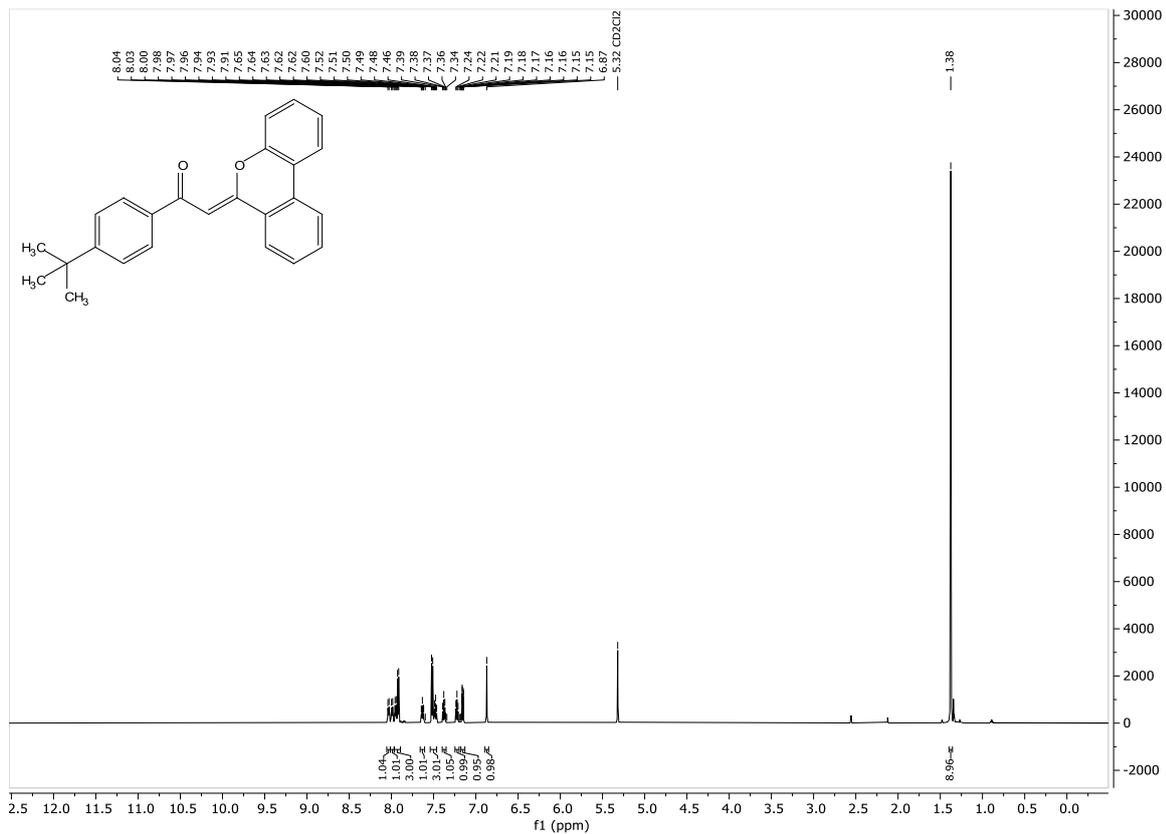
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **15g**, Chloroform- d_3 , 300 MHz, 298 K.



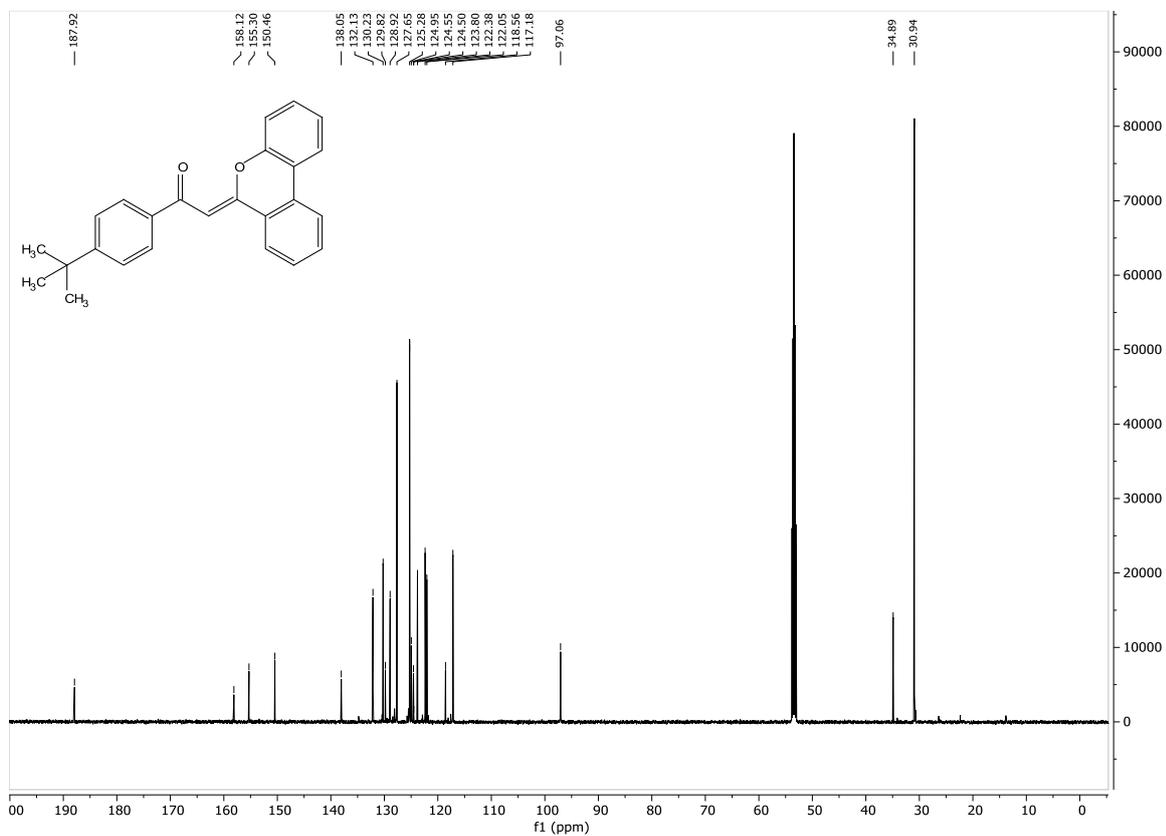
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **15g**, Chloroform- d_3 , 75 MHz, 298 K.



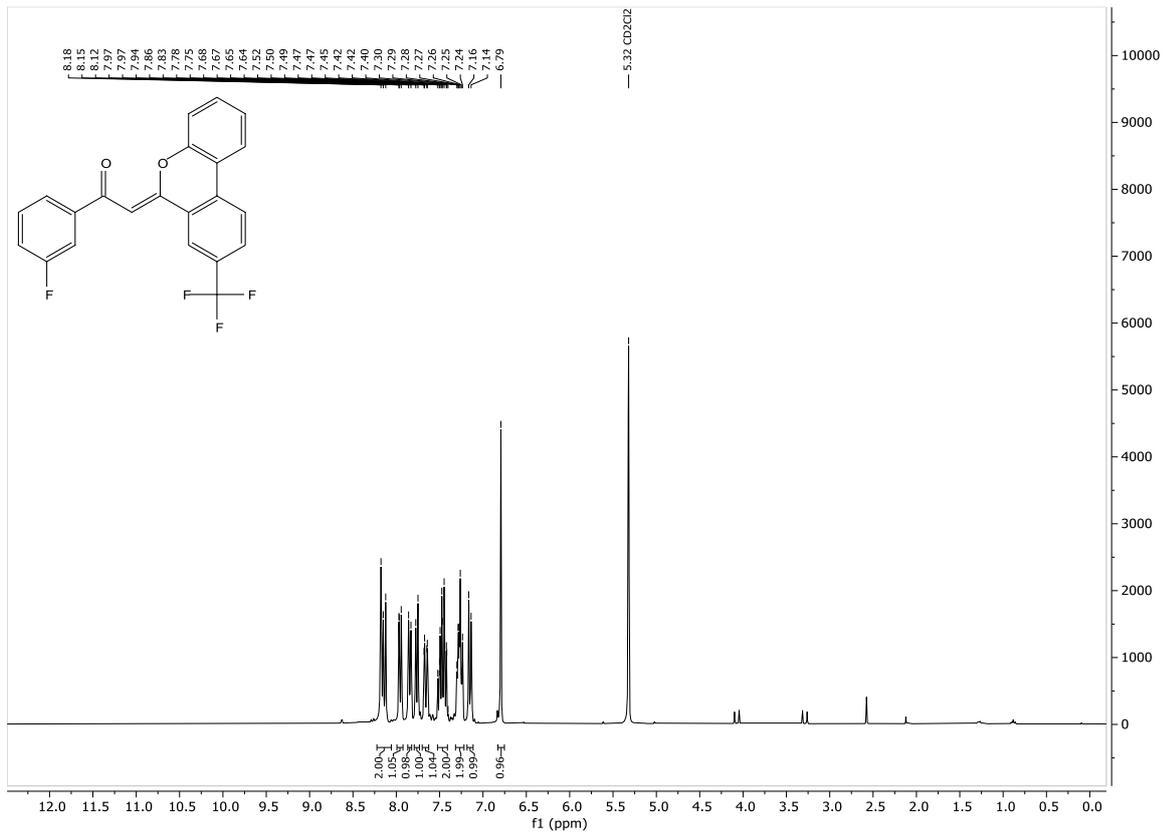
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **15h**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



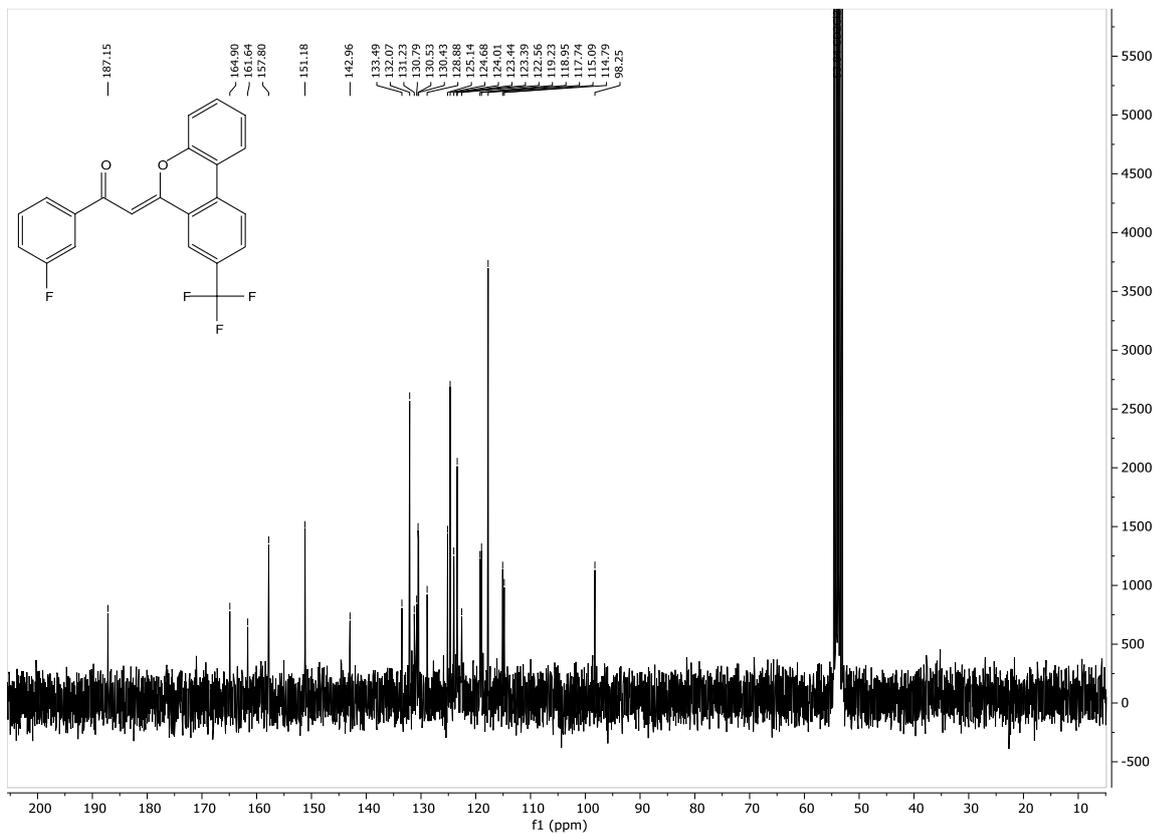
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **15h**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



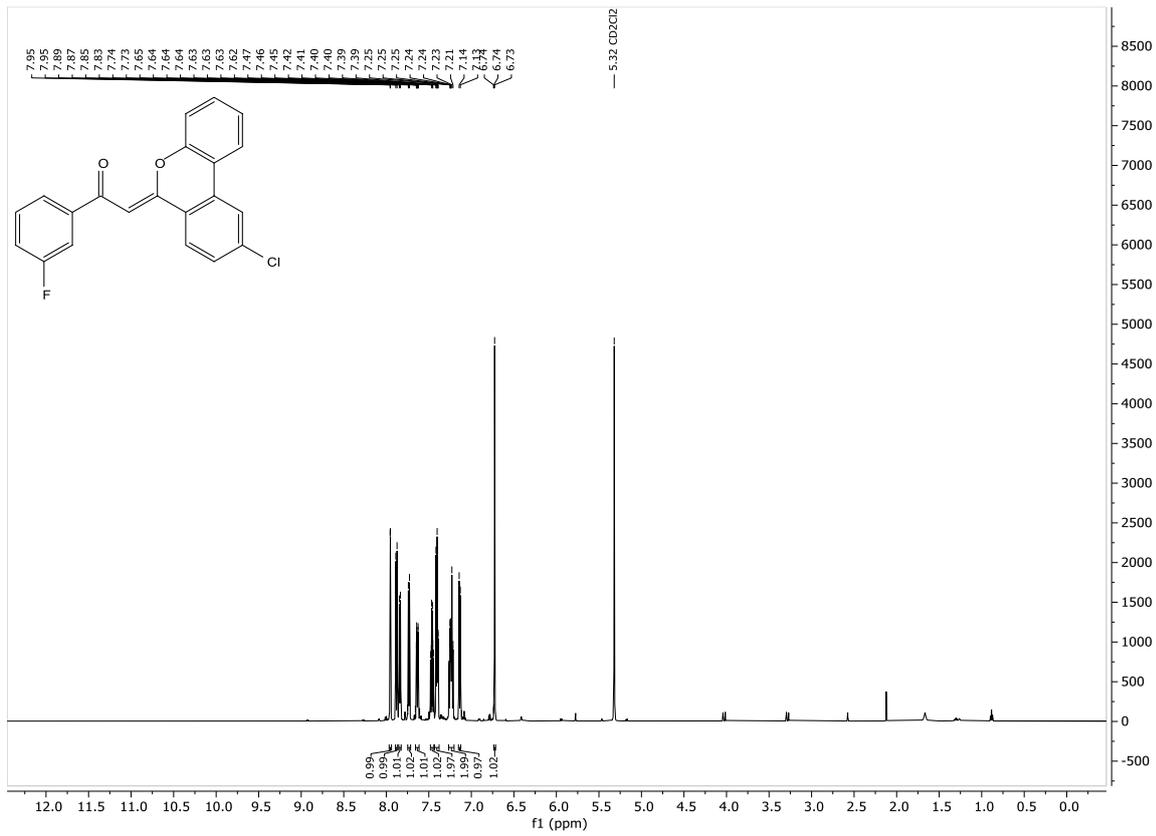
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **15i**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



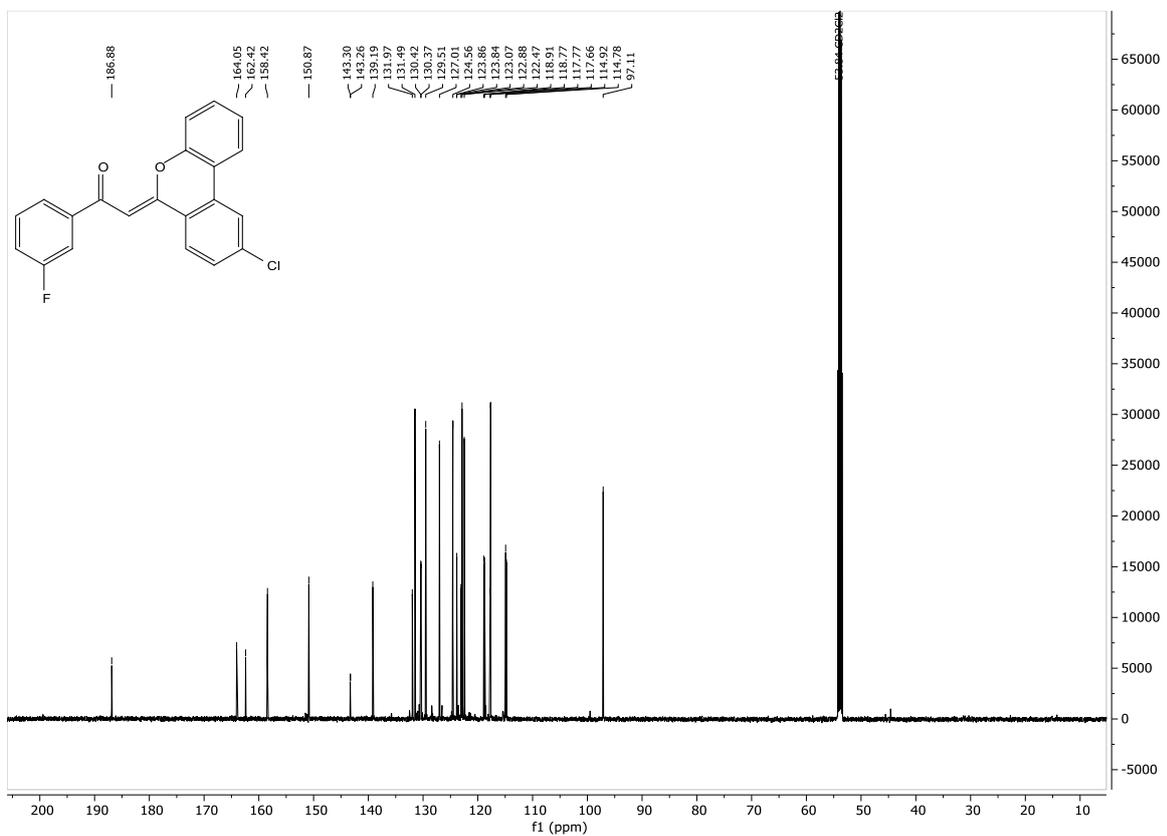
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **15i**, Dichlormethan- d_2 , 75 MHz, 298 K.



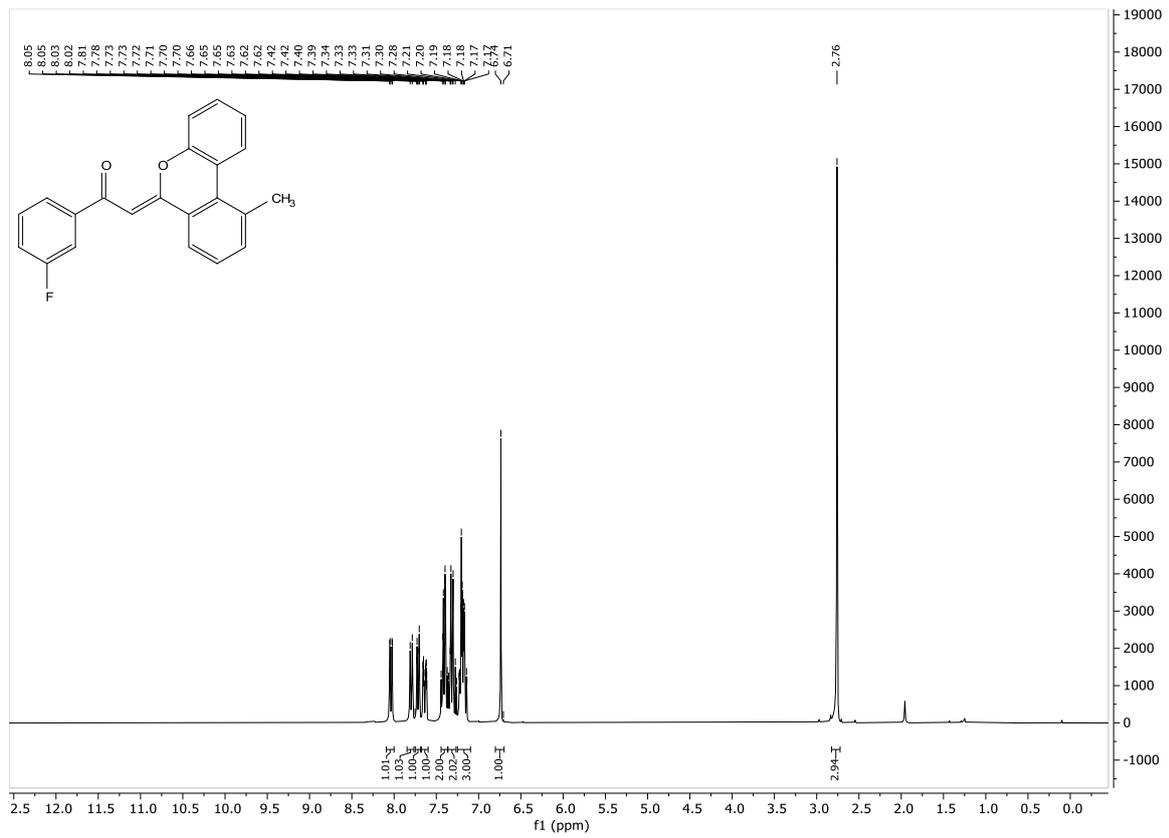
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **15j**, Dichlormethan- d_2 , 300 MHz, 298 K.



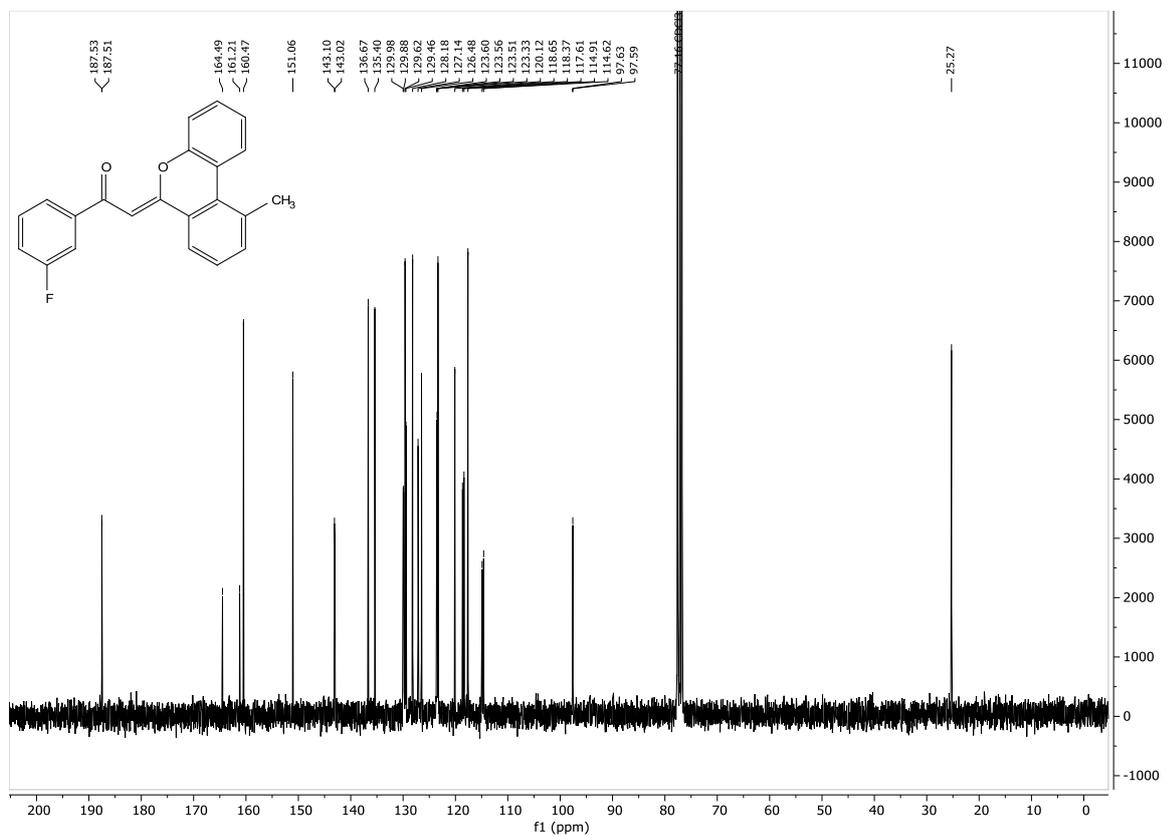
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **15j**, Dichlormethan- d_2 , 151 MHz, 298 K.



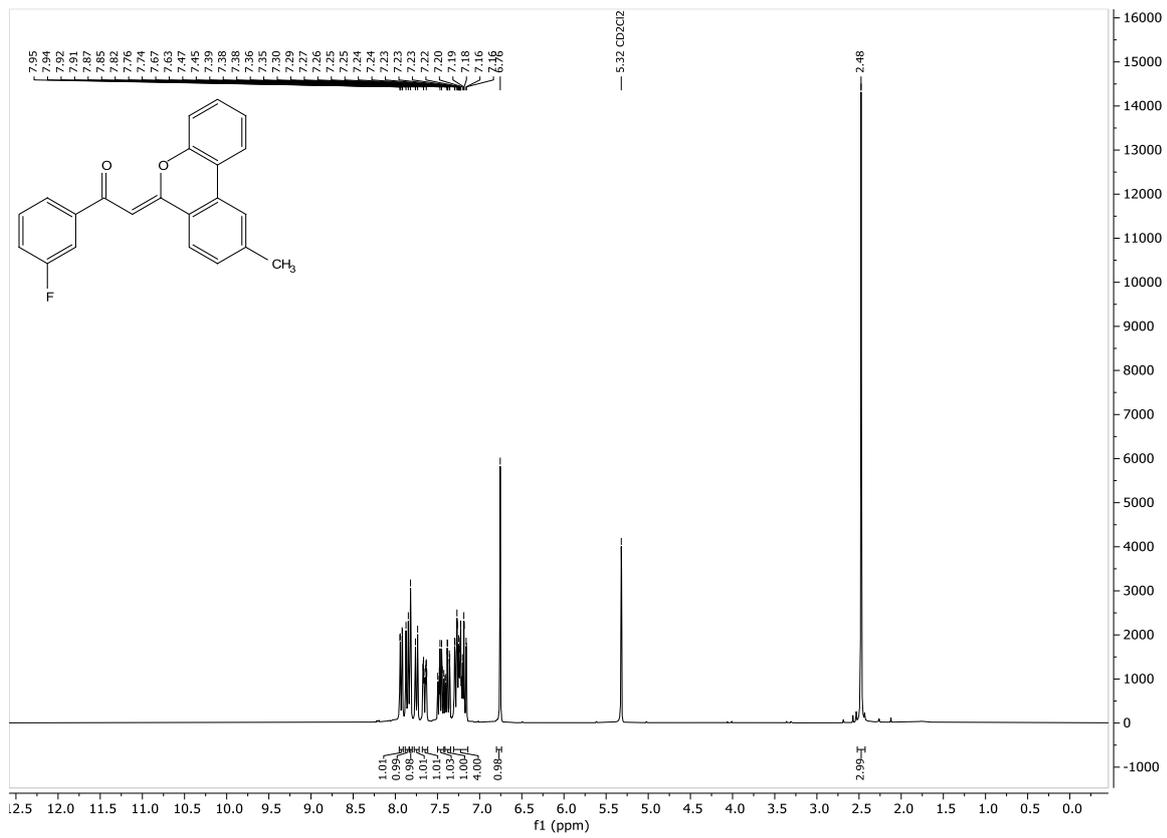
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **15k**, Chloroform-d₃, 300 MHz, 298 K.



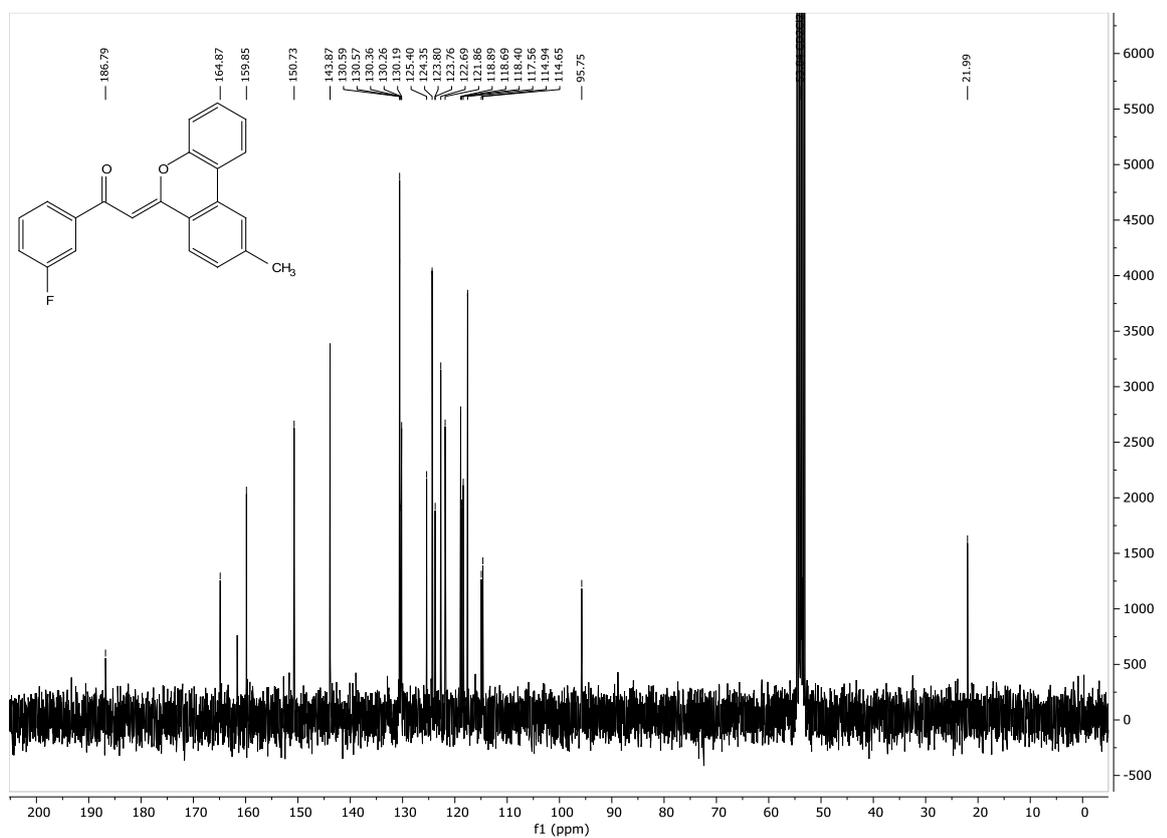
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **15k**, Chloroform-d₃, 75 MHz, 298 K.



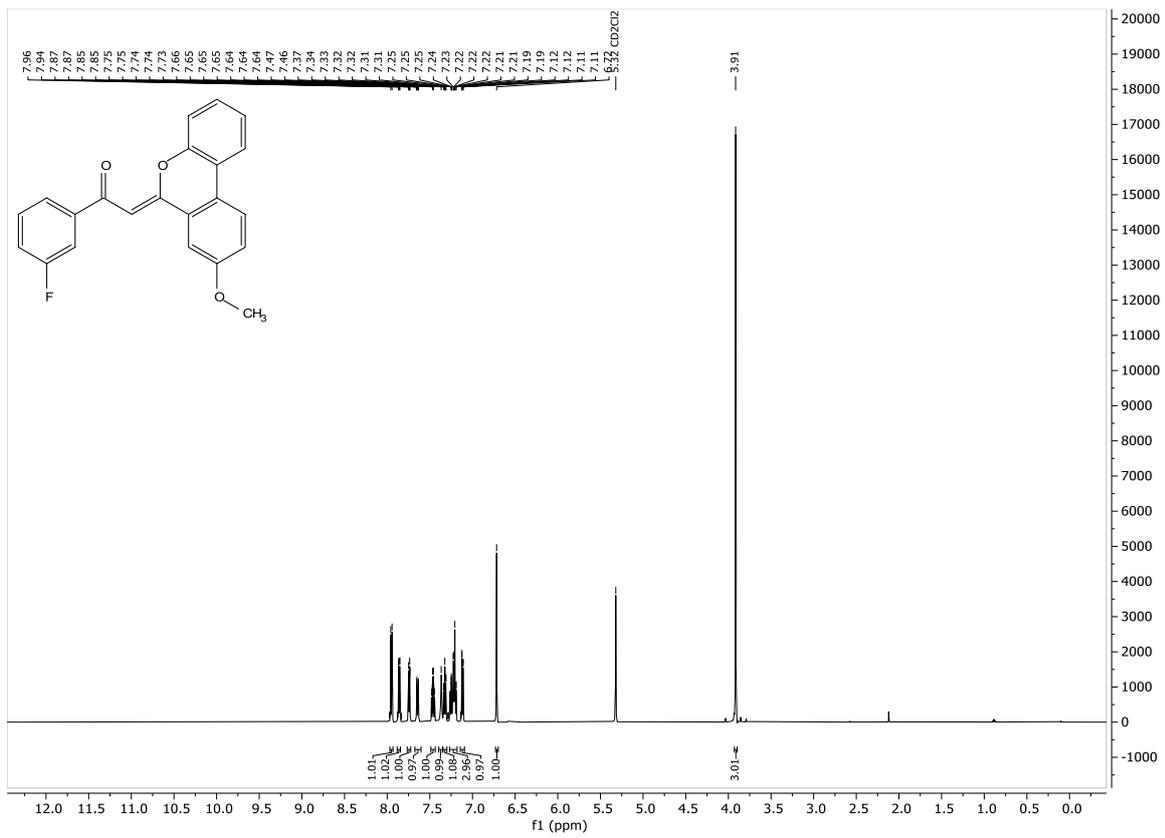
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **15I**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



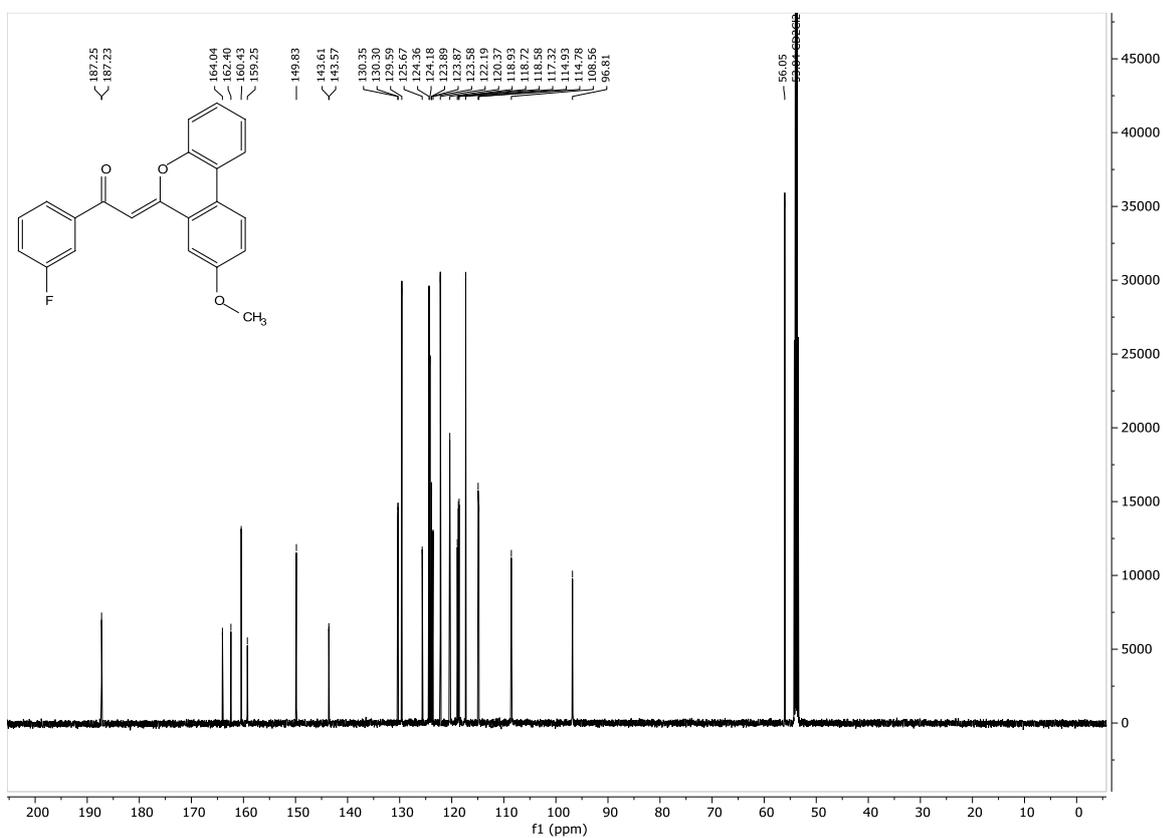
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **15I**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



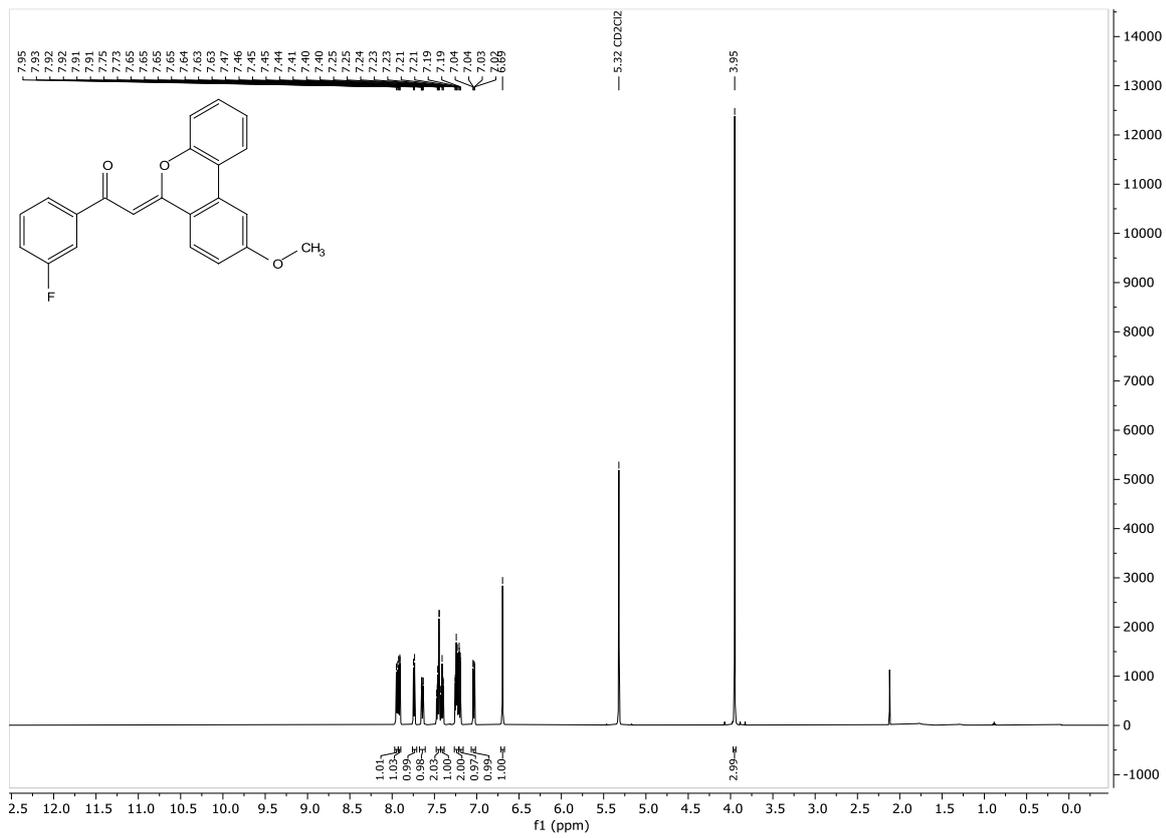
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **15m**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



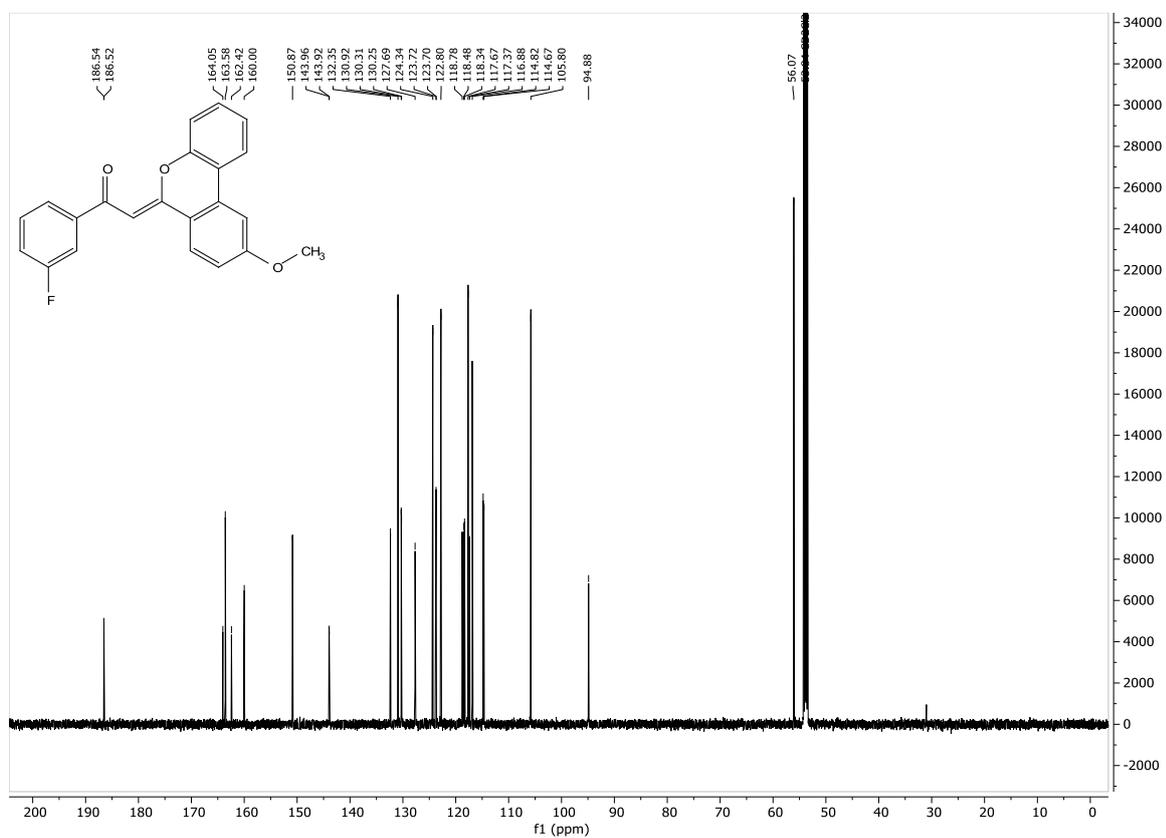
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **15m**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



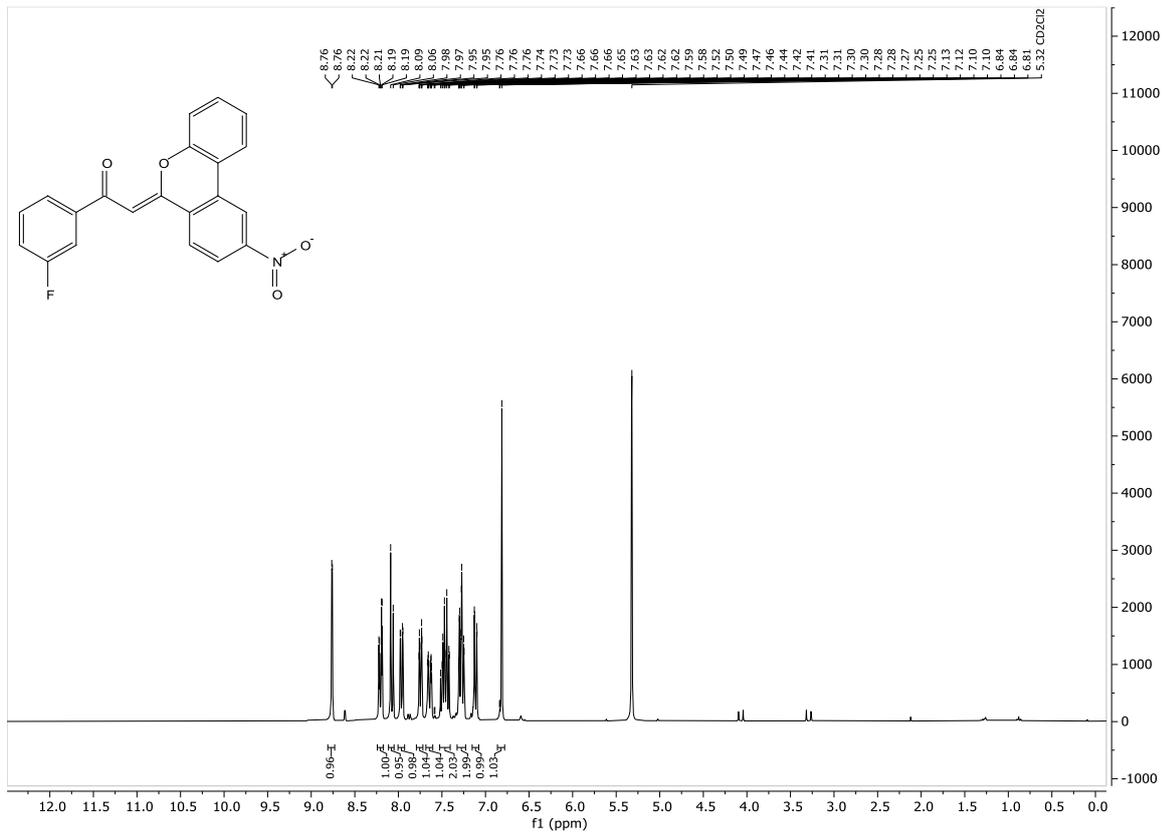
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **15n**, Dichlormethan-d₂, 600 MHz, 298 K.



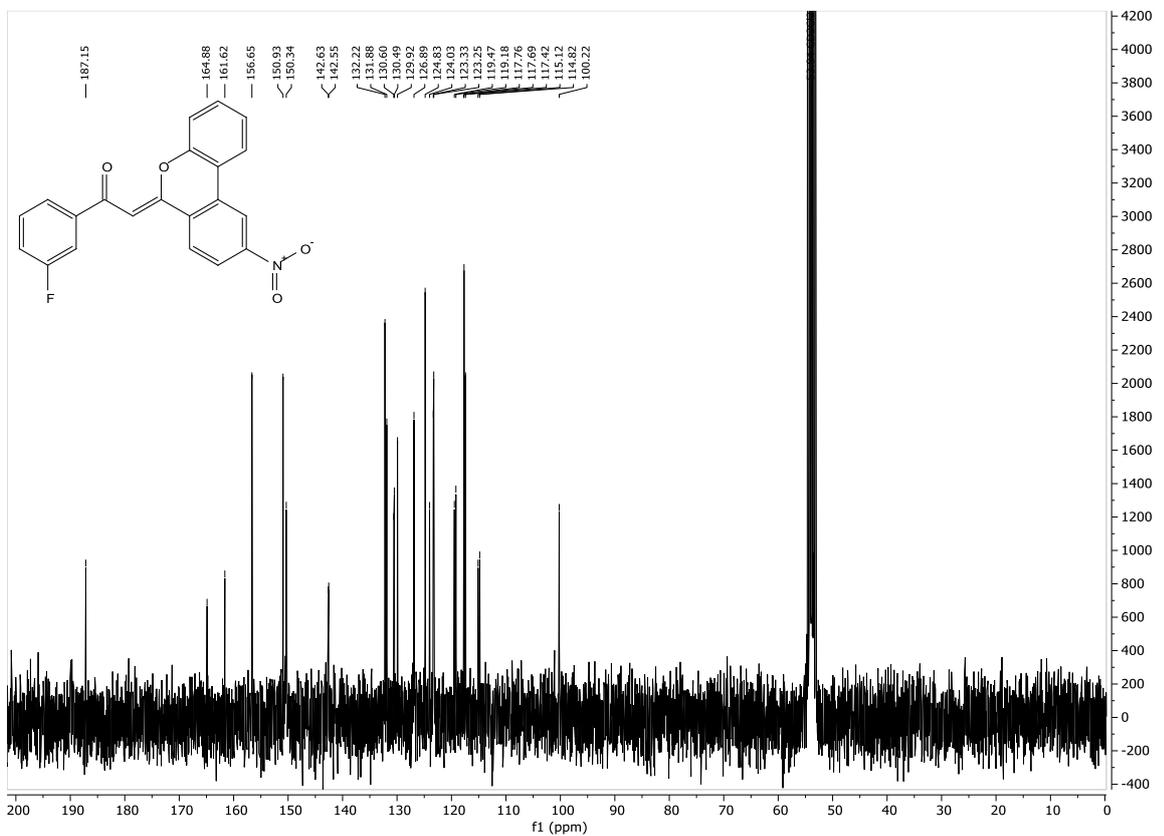
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **15n**, Dichlormethan-d₂, 151 MHz, 298 K.



¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **15o**, Dichlormethan-d₂, 300 MHz, 298 K.



¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **15o**, Dichlormethan-d₂, 75 MHz, 298 K.



8. Literaturverzeichnis

- [1] R+V Versicherung, *Aktuelle Ergebnisse: Die Ängste-Zahlen im Überblick*, **2014**, <https://www.ruv.de/newsroom/themenspezial-die-aengste-der-deutschen/grafiken-zahlen-ueberblick>, Aufgerufen am 14.10.2024 um 15:39.
- [2] IPCC, 2023: Sections. In: *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, pp. 35-115, DOI: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.
- [3] United Nations, *Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*, **1998**, <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>, Besucht am 15.10.2024 um 09:23.
- [4] United Nations, *Paris Agreement*, **2015**, https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf, Besucht am 15.10.2024 um 09:26.
- [5] GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel, *Der Meeresspiegelanstieg nimmt an Fahrt auf! Wo ist Endstation?*, **2024**, <https://www.geomar.de/entdecken/meeresspiegel>, Besucht am 15.10.2024 um 14:58.
- [6] Friedlingstein, P.; O'Sullivan, M.; Jones, M. W.; Andrew, R. M.; Bakker, D. C. E.; Hauck, J.; Landschützer, P.; Le Quéré, C.; Lujckx, I. T.; Peters, G. P.; Peters, W.; Pongratz, J.; Schwingshackl, C.; Sitch, S.; Canadell, J. G.; Ciais, P.; Jackson, R. B.; Alin, S. R.; Anthoni, P.; Barbero, L.; Bates, N. R.; Becker, M.; Bellouin, N.; Decharme, B.; Bopp, L.; Brasika, I. B. M.; Cadule, P.; Chamberlain, M. A.; Chandra, N.; Chau, T.-T.-T.; Chevallier, F.; Chini, L. P.; Cronin, M.; Dou, X.; Enyo, K.; Evans, W.; Falk, S.; Feely, R. A.; Feng, L.; Ford, D. J.; Gasser, T.; Ghattas, J.; Gkritzalis, T.; Grassi, G.; Gregor, L.; Gruber, N.; Gürses, Ö.; Harris, I.; Hefner, M.; Heinke, J.; Houghton, R. A.; Hurtt, G. C.; Iida, Y.; Ilyina, T.; Jacobson, A. R.; Jain, A.; Jarníková, T.; Jersild, A.; Jiang, F.; Jin, Z.; Joos, F.; Kato, E.; Keeling, R. F.; Kennedy, D.; Klein Goldewijk, K.; Knauer, J.; Korsbakken, J. I.; Körtzinger, A.; Lan, X.; Lefèvre, N.; Li, H.; Liu, J.; Liu, Z.; Ma, L.; Marland, G.; Mayot, N.; McGuire, P. C.; McKinley, G. A.; Meyer, G.; Morgan, E. J.; Munro, D. R.; Nakaoka, S.-I.; Niwa, Y.; O'Brien, K. M.; Olsen, A.; Omar, A. M.; Ono, T.; Paulsen, M.; Pierrot, D.; Pocock, K.; Poulter, B.; Powis, C. M.; Rehder, G.; Resplandy, L.; Robertson, E.; Rödenbeck, C.; Rosan, T. M.; Schwinger, J.; Séférian, R.; Smallman, T. L.; Smith, S. M.; Sospedra-Alfonso, R.; Sun, Q.; Sutton, A. J.; Sweeney, C.; Takao, S.; Tans, P. P.; Tian, H.; Tilbrook, B.; Tsujino, H.; Tubiello, F.; van der Werf, G. R.; van Ooijen, E.; Wanninkhof, R.; Watanabe, M.; Wimart-Rousseau, C.; Yang, D.; Yang, X.;

- Yuan, W.; Yue, X.; Zaehle, S.; Zeng, J.; Zheng, B. *Global Carbon Budget 2023*, *Earth Syst. Sci. Data* **2023**, *15*, 5301-5369, DOI: 10.5194/essd-15-5301-2023.
- [7] Umweltbundesamt, *Treibhausgas-Emissionen in Deutschland* **2024**, <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/treibhausgas-emissionen-in-deutschland#emissionsentwicklung>, Besucht am 15.10.2024 um 14:44.
- [8] Verband der Chemischen Industrie e.V., *Chemiewirtschaft in Zahlen*, **2024**, <https://www.vci.de/vci/downloads-vci/publikation/chiz-historisch/chemiewirtschaft-in-zahlen-2024.pdf>, Besucht am 16.10.2024 um 13:58.
- [9] BASF SE, *Wir denken Chemie neu BASF Bericht 2023*, **2023**, <https://bericht.basf.com/2023/de/>, Besucht am 16.10.2024 um 14:40.
- [10] Bayer AG, *Klima-Programm* **2022**, **2022**, <https://www.bayer.com/sites/default/files/Bayer%20-%20Klima-Programm%202022.pdf>, Besucht am 16.10.2024 um 15:08.
- [11] Henkel AG & Co. KGaA, *Henkel Nachhaltigkeitsbericht 2023*, **2023**, <https://www.henkel.de/resource/blob/1935252/2c9c095603c1a34e9cab144c14a787fd/data/2023-nachhaltigkeitsbericht.pdf>, Besucht am 16.10.2024 um 15:09.
- [12] LyondellBasell, *Unlocking Possibilities, 2022 Sustainability Report*, **2022**, <https://www.lyondellbasell.com/498cad/globalassets/sustainability/2022-lyb-sustainability-report.pdf>, Besucht am 14.11.2024 um 10:05.
- [13] Evonik Industries AG, *Nachhaltige Unternehmensstrategie* **2024**, <https://www.evonik.com/de/sustainability/Sustainable-Corporate-Strategy.html#accordion-8ad4aa1ba2-item-5d2652e5e0>, Besucht am 16.10.2024 um 14:50.
- [14] Hendrickson, J. B. *Systematic synthesis design. IV. Numerical codification of construction reactions*, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5784-5800, DOI: 10.1021/ja00853a023.
- [15] Wender, P. A.; Ternansky, R. J. *Synthetic studies on arene-olefin cycloadditions-VII:1 a three-step total synthesis of (±)-silphinene*, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2625-2628, DOI: 10.1016/S0040-4039(00)98120-6.
- [16] Müller, T. J. J.; D'Souza, D. M. *Diversity-oriented syntheses of functional π -systems by multicomponent and domino reactions*, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 609-620, DOI: 10.1351/pac200880030609.
- [17] Cores, Á.; Clerigué, J.; Orocio-Rodríguez, E.; Menéndez, J. C. *Multicomponent Reactions for the Synthesis of Active Pharmaceutical Ingredients*, *Pharmaceuticals* **2022**, *15*, DOI: 10.3390/ph15081009.

- [18] Tietze, L. F.; Beifuss, U. *Sequentielle Transformationen in der Organischen Chemie eine Synthesestrategie mit Zukunft*, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137-170, DOI: 10.1002/ange.19931050204.
Tietze, L. F.; Beifuss, U. *Sequential Transformations in Organic Chemistry: A Synthetic Strategy with a Future*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 131-163, DOI: 10.1002/anie.199301313.
- [19] Wahby, Y.; Abdel-Hamid, H.; Ayoup, M. S. *Two decades of recent advances of Passerini reactions: synthetic and potential pharmaceutical applications*, *New J. Chem.* **2022**, *46*, 1445-1468, DOI: 10.1039/d1nj03832j.
- [20] Fouad, M. A.; Abdel-Hamid, H.; Ayoup, M. S. *Two decades of recent advances of Ugi reactions: synthetic and pharmaceutical applications*, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 42644-42681, DOI: 10.1039/d0ra07501a.
- [21] Roomi, M. W.; MacDonald, S. F. *The Hantzsch pyrrole synthesis*, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 1689-1697, DOI: 10.1139/v70-279.
- [22] Zhdankin, V. V.; Cai, X.-H.; Xie, B. *Recent advances on asymmetric Strecker reactions*, *Arkivoc* **2014**, *2014*, 205-248, DOI: 10.3998/ark.5550190.p008.487.
- [23] Thompson, B. B. *The Mannich reaction. Mechanistic and technological considerations*, *J. Pharm. Sci.* **1968**, *57*, 715-733, DOI: 10.1002/jps.2600570501.
- [24] Zhdankin, V. V.; Suresh; Sandhu, J. S. *Past, present and future of the Biginelli reaction: a critical perspective*, *Arkivoc* **2011**, *2012*, 66-133, DOI: 10.3998/ark.5550190.0013.103.
- [25] Shaabani, S.; Domling, A. *Die katalytische enantioselektive Ugi-Vierkomponentenreaktionen*, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 16502-16504, DOI: 10.1002/ange.201811129.
Shaabani, S.; Domling, A. *The Catalytic Enantioselective Ugi Four-Component Reactions*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16266-16268, DOI: 10.1002/anie.201811129.
- [26] D'Souza, D. M.; Muschelkautz, C.; Rominger, F.; Müller, T. J. J. *Unusual Solid-State Luminescent Push-Pull Indolones: A General One-Pot Three-component Approach*, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3364-3367, DOI: 10.1021/ol101165m.
- [27] Willy, B.; Rominger, F.; Müller, T. J. J. *Novel Microwave-Assisted One-Pot Synthesis of Isoxazoles by a Three-Component Coupling-Cycloaddition Sequence*, *Synthesis* **2008**, *2008*, 293-303, DOI: 10.1055/s-2007-1000856.
- [28] Willy, B.; Müller, T. J. J. *Regioselective Three-Component Synthesis of Highly Fluorescent 1,3,5-Trisubstituted Pyrazoles*, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 4157-4168, DOI: 10.1002/ejoc.200800444.

- [29] Willy, B.; Dallos, T.; Rominger, F.; Schönhaber, J.; Müller, T. J. J. *Three-Component Synthesis of Cryofluorescent 2,4-Disubstituted 3H-1,5-Benzodiazepines – Conformational Control of -Emission Properties*, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 4796-4805, DOI: 10.1002/ejoc.200800619.
- [30] Willy, B.; Müller, T. J. J. *Three-component synthesis of benzo[b][1,5]thiazepines via coupling-addition-cyclocondensation sequence*, *Mol. Divers.* **2010**, 14, 443-453, DOI: 10.1007/s11030-009-9223-z.
- [31] Karpov, A. S.; Müller, T. J. J. *Straightforward Novel One-Pot Enaminone and Pyrimidine Syntheses by Coupling-Addition-Cyclocondensation Sequences*, *Synthesis* **2003**, 2815-2826, DOI: 10.1055/s-2003-42480.
- [32] (a) Nordmann, J.; Müller, T. J. J. *Anilines as Substrates in Consecutive Four-Component Synthesis of Novel 1-Aryl-5-benzoyl-6-phenyl-3,4-dihydropyridin-2(1H)-ones*, *Synthesis* **2013**, 46, 522-530, DOI: 10.1055/s-0033-1338574. (b) Nordmann, J.; Eierhoff, S.; Denißen, M.; Mayer, B.; Müller, T. J. J. *Two-Step Synthesis of Blue Luminescent (Pyrrol-3-yl)-1H-(aza)indazoles Based on a Three-Component Coupling–Cyclocondensation Sequence*, *European Journal of Organic Chemistry* **2015**, 2015, 5128-5142, DOI: 10.1002/ejoc.201500575.
- [33] Ries, K., *Ein-Topf-Synthese von Tetrahydro- β -carbolinen auf Basis der modifizierten Dreikomponenten-Enaminonsynthese*, *Inaugural-Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2023**.
- [34] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467-4470, DOI: 10.1016/S0040-4039(00)91094-3.
- [35] Stephens, R. D.; Castro, C. E. *The Substitution of Aryl Iodides with Cuprous Acetylides. A Synthesis of Tolanes and Heterocyclics*, *J. Org. Chem* **1963**, 28, 3313-3315, DOI: 10.1021/jo01047a008.
- [36] Burdon, J.; Coe, P. L.; Marsh, C. R.; Tatlow, J. C. *Reactions of organocopper compounds with halogeno-olefins*, *Chem. Commun.* **1967**, 1967, 1259-1260 DOI: 10.1039/C19670001259.
- [37] Dieck, H. A.; Heck, F. R. *Palladium catalyzed synthesis of aryl, heterocyclic and vinylic acetylene derivatives*, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 259-263, DOI: 10.1016/S0022-328X(00)94049-X.
- [38] Chinchilla, R.; Najera, C. *Recent advances in Sonogashira reactions*, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5084-5121, DOI: 10.1039/c1cs15071e.

- [39] Karak, M.; Barbosa, L. C. A.; Hargaden, G. C. *Recent mechanistic developments and next generation catalysts for the Sonogashira coupling reaction*, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 53442-53466, DOI: 10.1039/c4ra09105a.
- [40] Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Acetylenkupplungen: eine leistungsfähige Methode für den Aufbau von Molekülen*, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2740-2767, DOI: 10.1002/1521-3757(20000804)112:15<2740::Aid-ange2740>3.0.Co;2-f.
Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Acetylenic Coupling: A Powerful Tool in Molecular Construction*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632-2657, DOI: 10.1002/1521-3773(20000804)39:15<2632::AID-ANIE2632>3.0.CO;2-F.
- [41] Chinchilla, R.; Nájera, C. *The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry*, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922, DOI: 10.1021/cr050992x.
- [42] Mohajer, F.; Heravi, M. M.; Zadsirjan, V.; Poormohammad, N. *Copper-free Sonogashira cross-coupling reactions: an overview*, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 6885-6925, DOI: 10.1039/d0ra10575a.
- [43] Tougerti, A.; Negri, S.; Jutand, A. *Mechanism of the copper-free palladium-catalyzed Sonogashira reactions: multiple role of amines*, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 666-676, DOI: 10.1002/chem.200600574.
- [44] Mohjer, F.; Mofatehnia, P.; Rangraz, Y.; Heravi, M. M. *Pd-free, Sonogashira cross-coupling reaction. An update*, *J. Organomet. Chem.* **2021**, 936, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121712.
- [45] Hajipour, A. R.; Khorsandi, Z.; Mohammadi, B. *Cobalt-Catalyzed Three-Component Synthesis of Propargylamine Derivatives and Sonogashira Reaction: A Comparative Study between Co-NPs and Co-NHC@MWCNTs*, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 4598-4603, DOI: 10.1002/slct.201803586.
- [46] Rao Volla, C. M.; Vogel, P. *Iron/copper-catalyzed C–C cross-coupling of aryl iodides with terminal alkynes*, *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 5961-5964, DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.07.151.
- [47] Corma, A.; Juarez, R.; Boronat, M.; Sanchez, F.; Iglesias, M.; Garcia, H. *Gold catalyzes the Sonogashira coupling reaction without the requirement of palladium impurities*, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1446-1448, DOI: 10.1039/c0cc04564k.
- [48] Daryanavard, M.; Ataei, A.; Rafiee, E.; Joshaghani, M. *Ni(acac)₂/2,6-bis(diphenylphosphino)pyridine/CuI: A highly efficient palladium-free homogeneous catalyst for the Sonogashira cross-coupling reaction*, *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, *122*, DOI: 10.1016/j.inoche.2020.108274.

- [49] Park, S.; Kim, M.; Koo, D. H.; Chang, S. *Use of Ruthenium/Alumina as a Convenient Catalyst for Copper-Free Sonogashira Coupling Reactions*, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1638-1640, DOI: 10.1002/adsc.200404189.
- [50] Fang, G.; Bi, X. *Silver-catalysed reactions of alkynes: recent advances*, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8124-8173, DOI: 10.1039/c5cs00027k.
- [51] Najera, C.; Sydnes, L. K.; Yus, M. *Conjugated Ynones in Organic Synthesis*, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 11110-11244, DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00277.
- [52] Gardiner, J. M.; Giles, P. E.; Martín Martín, M. L. *An approach towards C12 oxo analogues of the side chain of pumiliotoxin B/allopumiliotoxin 339A and B*, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5415-5418, DOI: 10.1016/S0040-4039(02)01071-7.
- [53] Yoshimatsu, M.; Oh-Ishi, K.; Tanabe, G.; Muraoka, O. *The first isolation and characterization of sulfonylbuta-1,3-diyne*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, *2002*, 1413-1416, DOI: 10.1039/b203913n.
- [54] Huang, H.; Zhang, G.; Chen, Y. *Dual Hypervalent Iodine(III) Reagents and Photoredox Catalysis Enable Decarboxylative Ynylation under Mild Conditions*, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7983-7987, DOI: 10.1002/ange.201502369.
Huang, H.; Zhang, G.; Chen, Y. *Dual Hypervalent Iodine(III) Reagents and Photoredox Catalysis Enable Decarboxylative Ynylation under Mild Conditions*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7872-7876, DOI: 10.1002/anie.201502369.
- [55] Ho, H. E.; James, M. J.; O'Brien, P.; Taylor, R. J. K.; Unsworth, W. P. *Ag(I)-Catalyzed Synthesis of Azabicyclic Alkaloid Frameworks from Ketimine-Tethered Ynones: Total Synthesis of Indolizidine 209D*, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1439-1443, DOI: 10.1021/acs.orglett.8b00225.
- [56] Hsieh, M.-T.; Lin, H.-C.; Kuo, S.-C. *Synthesis of fluazolate via the application of regioselective [3+2] cyclocondensation and nucleophilic substitution-cyclization strategies*, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 5880-5885, DOI: 10.1016/j.tet.2016.08.021.
- [57] Tang, S.; Zeng, L.; Liu, Y.; Lei, A. *Zinc-Catalyzed Dehydrogenative Cross-Coupling of Terminal Alkynes with Aldehydes: Access to Ynones*, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 16076-16079, DOI: 10.1002/ange.201509042.
Tang, S.; Zeng, L.; Liu, Y.; Lei, A. *Zinc-Catalyzed Dehydrogenative Cross-Coupling of Terminal Alkynes with Aldehydes: Access to Ynones*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15850-15853, DOI: 10.1002/anie.201509042.
- [58] Mohamed Ahmed, M. S.; Mori, A. *Carbonylative Sonogashira Coupling of Terminal Alkynes with Aqueous Ammonia*, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3057-3060, DOI: 10.1021/ol035007a.
- [59] He, X.; Li, Y.; Wang, M.; Chen, H. X.; Chen, B.; Liang, H.; Zhang, Y.; Pang, J.; Qiu, L. *Highly efficient synthesis of benzodioxins with a 2-site quaternary carbon structure by*

- secondary amine-catalyzed dual Michael cascade reactions*, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 5533-5538, DOI: 10.1039/c8ob01029c.
- [60] Tohda, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *A Convenient Synthesis of 1-Alkynyl Ketones and 2-Alkynamides*, *Synthesis* **1977**, 1977, 777-778, DOI: 10.1055/s-1977-24574.
- [61] Meng, J.; Wu, D.; Shi, Y.; Yu, X.; Deng, W.-P. *Construction of 1H-pyrrol-2-ylphosphonates via [3+2] cycloaddition of phosphate azomethine ylides with ynones*, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 1074-1079, DOI: 10.1016/j.tet.2014.12.091.
- [62] Payette, J. N.; Yamamoto, H. *Cationic-oxazaborolidine-catalyzed enantioselective Diels-Alder reaction of alpha,beta-unsaturated acetylenic ketones*, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8204-8206, DOI: 10.1002/ange.200904339.
- Payette, J. N.; Yamamoto, H. *Cationic-oxazaborolidine-catalyzed enantioselective Diels-Alder reaction of alpha,beta-unsaturated acetylenic ketones*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8060-8062, DOI: 10.1002/anie.200904339.
- [63] Sydnnes, L. K.; Holmelid, B.; Kvernenes, O. H.; Valdernes, S.; Hodne, M.; Boman, K. *Stereospecific synthesis of allylic and homoallylic alcohols from functionalized propargylic alcohols*, *Arkivoc* **2008**, XIV, 242-268, DOI: 10.3998/ark.5550190.0009.e23.
- [64] Ramasamy, M.; Lin, H.-C.; Kuo, S.-C.; Hsieh, M.-T. *Lewis Acid-Catalyzed Rearrangement of Fluoroalkylated Propargylic Alcohols: An Alternative Approach to β -Fluoroalkyl- α,β -enones*, *Synlett* **2019**, *30*, 356-360, DOI: 10.1055/s-0037-1611694.
- [65] Pan, C.; Huang, B.; Hu, W.; Feng, X.; Yu, J. T. *Metal-Free Radical Oxidative Annulation of Ynones with Alkanes To Access Indenones*, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2087-2093, DOI: 10.1021/acs.joc.6b00072.
- [66] Friel, D. K.; Snapper, M. L.; Hoveyda, A. H. *Aluminum-Catalyzed Asymmetric Alkylations of Pyridyl-Substituted Alkynyl Ketones with Dialkylzinc Reagents*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9942-9951, DOI: 10.1021/ja802935w.
- [67] da Silva, V. A. F.; da Silva, G. P.; Matsuo, B. T.; Ali, A.; Davis, R. L.; Zukerman-Schpector, J.; Correa, A. G.; Paixao, M. W. *Synthesis of (Z)-beta-halo alpha,beta-unsaturated carbonyl systems via the combination of halotrimethylsilane and tetrafluoroboric acid*, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 519-526, DOI: 10.1039/c8ob02110d.
- [68] Yamazaki, T.; Nakajima, Y.; Iida, M.; Kawasaki-Takasuka, T. *Facile preparation and conversion of 4,4,4-trifluorobut-2-yn-1-ones to aromatic and heteroaromatic compounds*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2021**, *17*, 132-138, DOI: 10.3762/bjoc.17.14.
- [69] Belyaeva, K. V.; Nikitina, L. P.; Afonin, A. V.; Trofimov, B. A. *Acylacetylenes in multiple functionalization of hydroxyquinolines and quinolones*, *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131523, DOI: 10.1016/j.tet.2020.131523.

- [70] Kakinuma, T.; Oriyama, T. *Double Michael addition of dithiols to acetylenic carbonyl compounds under the influence of molecular sieve and dimethyl sulfoxide*, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 290-292, DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.11.002.
- [71] Schmitz, G. H.; Lampiri, P.; Müller, T. J. J. *Synthesis of Highly Substituted 3-Acylpyrroles by a Four-Component Sonogashira Alkynylation–Amine Addition–Nitroalkene Michael Addition–Cyclocondensation*, *Synlett* **2023**, *34*, 1781-1786, DOI: 10.1055/a-2077-4955.
- [72] Michael, A. *Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren*, *J. Prakt. Chem.* **2004**, *35*, 349-356, DOI: 10.1002/prac.18870350136.
- [73] Vicario, J. L.; Badía, D.; Carrillo, L.; Etxebarria, J.; Reyes, E.; Ruiz, N. *The Asymmetricaza-Michael Reaction. A Review*, *Org. Prep. Proced. Int.* **2005**, *37*, 513-538, DOI: 10.1080/00304940509354981.
- [74] Carey, F. A.; Sundberg, R. J., *Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis*, 5th Edition, Springer Science+Business Media, New York, **2007**
- [75] Yoshida, M.; Ohno, Y.; Hara, S. *Organocatalytic asymmetric thio-Michael addition of arylmethyl mercaptans to cyclic enones by a primary amino acid*, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5134-5136, DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.07.089.
- [76] Baszczyński, O.; Jansa, P.; Dračinský, M.; Kaiser, M. M.; Špaček, P.; Janeba, Z. *An efficient oxa-Michael addition to diethyl vinylphosphonate under mild reaction conditions*, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 1282-1284, DOI: 10.1039/c2ra00938b.
- [77] Enders, D.; Saint-Dizier, A.; Lannou, M. I.; Lenzen, A. *The Phospha-Michael Addition in Organic Synthesis*, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2006*, 29-49, DOI: 10.1002/ejoc.200500593.
- [78] Rulev, A. Y. *Aza-Michael Reaction: A Decade Later – Is the Research Over?*, *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, *26*, DOI: 10.1002/ejoc.202300451.
- [79] (a) Wang, Y.; Zhang, C.; Li, S.; Liu, L.; Feng, X. *Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Synthesis of β -Enaminones and β -Enaminoesters*, *ChemistrySelect* **2022**, *7*, DOI: 10.1002/slct.202103345. (b) Amaye, I. J.; Haywood, R. D.; Mandzo, E. M.; Wirick, J. J.; Jackson-Ayotunde, P. L. *Enaminones as building blocks in drug development: Recent advances in their chemistry, synthesis, and biological properties*, *Tetrahedron* **2021**, *83*, DOI: 10.1016/j.tet.2021.131984. (c) Elassar, A.-Z. A.; El-Khair, A. A. *Recent developments in the chemistry of enaminones*, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8463-8480, DOI: 10.1016/s0040-4020(03)01201-8.
- [80] (a) Epifano, F.; Genovese, S.; Curini, M. *Ytterbium triflate catalyzed synthesis of β -enaminones*, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2717-2720, DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.02.064. (b) Kidwai, M.; Bhardwaj, S.; Mishra, N. K.; Bansal, V.;

- Kumar, A.; Mozumdar, S. *A novel method for the synthesis of β -enaminones using Cu-nanoparticles as catalyst*, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1514-1517, DOI: 10.1016/j.catcom.2009.04.006. (c) Laskar, R. A.; Begum, N. A.; Hedayetullah Mir, M.; Ali, S.; Khan, A. T. *Vanadium(IV) acetylacetonate catalyzed stereoselective synthesis of β -enaminoesters and β -enaminones*, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 436-440, DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.11.051.
- [81] Venkov, A. P.; Angelov, P. A. *Synthesis of Unsymmetrical β -Enamino Ketones*, *Synthesis* **2003**, 2221-2225, DOI: 10.1055/s-2003-41067.
- [82] Chopin, N.; Decamps, S.; Gouger, A.; Médebielle, M.; Picot, S.; Bienvenu, A.-L.; Pilet, G. *ClickEnam. 1. Synthesis of novel 1,4-disubstituted-[1,2,3]-triazole-derived β -aminovinyl trifluoromethylated ketones and their copper(II) complexes*, *J. Fluor. Chem.* **2011**, *132*, 850-857, DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.05.011.
- [83] Hojo, M.; Masuda, R.; Okada, E.; Sakaguchi, S.; Narumiya, H.; Morimoto, K. *O-N, S-N and N-N exchange reactions at olefinic carbon atoms: Facile synthetic method for β -trifluoroacetylvinyamines*, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6173-6176, DOI: 10.1016/S0040-4039(01)93334-9.
- [84] Peng, J.; Chen, C.; Wang, Y.; Liang, H.; Wang, D. *One-Pot Synthesis of Quinolin-4(1H)-one Derivatives by a Sequential Michael Addition–Elimination/Palladium-Catalyzed Buchwald–Hartwig Amination Reaction*, *Synthesis* **2015**, *47*, 1851-1860, DOI: 10.1055/s-0034-1380496.
- [85] Levchenko, K. S.; Semenova, I. S.; Yarovenko, V. N.; Shmelin, P. S.; Krayushkin, M. M. *Facile syntheses of 2-substituted 3-cyanochromones*, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3630-3632, DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.05.031.
- [86] Yu, X.; Wang, L.; Feng, X.; Bao, M.; Yamamoto, Y. *Copper-catalyzed aldol-type addition of ketones to aromatic nitriles: a simple approach to enaminone synthesis*, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2885-2887, DOI: 10.1039/c3cc40466h.
- [87] Ye, W. P.; Mu, H. L.; Shi, X. C.; Cheng, Y. X.; Li, Y. S. *Synthesis and characterization of the titanium complexes bearing two regioisomeric trifluoromethyl-containing enaminoketonato ligands and their behavior in ethylene polymerization*, *Dalton Trans.* **2009**, 9452-9465, DOI: 10.1039/b906854f.
- [88] Calvo, L. A.; González-Nogal, A. M.; González-Ortega, A.; Sañudo, M. C. *Synthesis of silylated β -enaminones and applications to the synthesis of silyl heterocycles*, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8981-8984, DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01966-9.
- [89] Wu, W.; Wang, Z.; Shen, Q.; Liu, Q.; Chen, H. *Fe-Catalyzed enaminone synthesis from ketones and amines*, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 6753-6756, DOI: 10.1039/c9ob01137d.

- [90] Cui, H. L.; Peng, L. J.; Zhou, H. L.; You, X. L.; Jiang, X. J. *Stereoselective synthesis of enamino ketones through an aza-Michael/hydrolysis cascade reaction*, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 5121-5125, DOI: 10.1039/c7ob01032j.
- [91] Sharaf, S. M.; El-Sadany, S. K.; Hamed, E. A.; Youssef, A.-H. A. *Stereochemistry and kinetics of amines addition to acetylenic esters*, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1445-1449, DOI: 10.1139/v91-213
- [92] Li, B.; Yuan, J.; Ye, X.; Zhang, R.; Li, J.; Wang, Y.; Hu, J.; Dong, D. *PIFA-Mediated Tandem Hofmann-Type Rearrangement and Cyclization Reaction of alpha-Acyl-beta-aminoacrylamides: Access to Polysubstituted Oxazol-2(3H)-ones*, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 17944-17954, DOI: 10.1021/acs.joc.1c02276.
- [93] Cunha, S.; Bastos, R. M.; Silva, P. d. O.; Nobre Costa, G. A.; Vencato, I.; Lariucci, C.; Napolitano, H. B.; de Oliveira, C. M. A.; Kato, L.; da Silva, C. C.; Menezes, D.; Vannier-Santos, M. A. *Synthesis and Structural Studies of 4-Thioxopyrimidines with Antimicrobial Activities*, *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 111-119, DOI: 10.1007/s00706-006-0577-y.
- [94] Savarin, C. G.; Murry, J. A.; Dormer, P. G. *An Expedient Synthesis of Highly Functionalized Naphthyridones and Quinolines from a Common N-Aryl Pyridinone Template*, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2071-2074, DOI: 10.1021/ol025950z.
- [95] Cunha, S.; Serafim, J. C.; de Santana, L. L. B.; Damasceno, F.; Correia, J. T. M.; Santos, A. O.; Oliveira, M.; Ribeiro, J.; Amparo, J.; Costa, S. L. *One-Step Synthesis of 3,4-Diphenyl-2-pyrrolinones by Solvent-Free and Bi₂O₃-Catalyzed Approaches and Cytotoxicity Screening Against Glioma Cells*, *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, *54*, 3700-3710, DOI: 10.1002/jhet.2921.
- [96] Eberlin, M. N.; Kascheres, C. *Catalyzed reaction of diazodiphenylethanone and related diazo ketones with enamines as a source of pyrroles*, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2084-2086, DOI: 10.1021/jo00244a042.
- [97] Satta, G.; Usala, E.; Solinas, A.; Römer, M.; Livesi, M.; Pira, G. M.; Beccu, A.; Carboni, S.; Gaspa, S.; De Luca, L.; Pisano, L.; Azzena, U.; Carraro, M. *Nenitzescu Synthesis of 5-Hydroxyindoles with Zinc, Iron and Magnesium Salts in Cyclopentyl Methyl Ether*, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 5835-5842, DOI: 10.1002/ejoc.202101045.
- [98] Allen Jr., G. R.; Pidacks, C.; Weiss, M. J. *The Mitomycin Antibiotics. Synthetic Studies. XIV.1 The Nenitzescu Indole Synthesis. Formation of Isomeric Indoles and Reaction Mechanism*, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2536-2544, DOI: 10.1021/ja00963a032.
- [99] Karpov, A. S.; Rominger, F.; Müller, T. J. J. *A diversity oriented four-component approach to tetrahydro- β -carbolines initiated by Sonogashira coupling*, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, DOI: 10.1039/b511861a.

- [100] Alberola, A.; Andres, J. M.; Ganzalez, A.; Pedrosa, R.; Vicente, M. *THE REACTION OF β -AMINOENONES WITH α -AMINO DERIVATIVES. SYNTHESIS OF 2-FUNCTIONALIZED PYRROLES*, *Heterocycles* **1990**, *31*, 1049-1058,
- [101] Teng, Q. h.; Xu, Y. l.; Liang, Y.; Wang, H. s.; Wang, Y. c.; Pan, Y. m. *Transition Metal-Free Synthesis of 3-Alkynylpyrrole-2-carboxylates via Michael Addition/Intramolecular Cyclodehydration*, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 1897-1902, DOI: 10.1002/adsc.201501073.
- [102] Shen, J.; Cheng, G.; Cui, X. *"One pot" regiospecific synthesis of polysubstituted pyrroles from benzylamines and ynones under metal free conditions*, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10641-10643, DOI: 10.1039/c3cc43844a.
- [103] Hinderer, F., *UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie* Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2020**
- [104] Skoog, D. A.; Leary, J. J., *Instrumentelle Analytik Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **1996**
- [105] Bienz, S.; Bigler, L.; Fox, T., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 9. Auflage, Thieme, Stuttgart, **2016**
- [106] Gey, M. H., *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2008**
- [107] Parker, C. A.; Rees, W. T. *Fluorescence Spectrometry A Review*, *Analyst* **1962**, *87*, 83-111, DOI: 10.1039/AN9628700083.
- [108] Prieto, L.; Neuburger, M.; Spingler, B.; Zelder, F. *Inorganic Cyanide as Protecting Group in the Stereospecific Reconstitution of Vitamin B(12) from an Artificial Green Secocorrinoid*, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5292-5295, DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02611.
- [109] Walsh, C. T.; Garneau-Tsodikova, S.; Howard-Jones, A. R. *Biological formation of pyrroles: nature's logic and enzymatic machinery*, *Nat. Prod. Rep.* **2006**, *23*, 517-531, DOI: 10.1039/b605245m.
- [110] Poulos, T. L. *Heme enzyme structure and function*, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3919-3962, DOI: 10.1021/cr400415k.
- [111] Sahu, B.; Sahu, R.; Gidwani, B.; Mishra, A. *Pyrrole: An Essential Framework in the Development of Therapeutic Agents and Insightful Analysis of Structure-Active Relationships*, *ChemistrySelect* **2024**, *9*, DOI: 10.1002/slct.202401604.
- [112] Müller, D.; Rambo, C. R.; D.O.S.Recouvreux; Porto, L. M.; Barra, G. M. O. *Chemical in situ polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers*, *Synth. Met.* **2011**, *161*, 106-111, DOI: 10.1016/j.synthmet.2010.11.005.
- [113] Chen, J. J.; Xu, Y. C.; Gan, Z. L.; Peng, X.; Yi, X. Y. *Zinc Complexes with Tridentate Pyridyl-Pyrrole Ligands and their Use as Catalysts in CO₂ Fixation into Cyclic*

- Carbonates*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019, 1733-1739, DOI: 10.1002/ejic.201801246.
- [114] N'Guessan, R.; Boko, P.; Odjo, A.; Akogbeto, M.; Yates, A.; Rowland, M. *Chlorfenapyr: a pyrrole insecticide for the control of pyrethroid or DDT resistant Anopheles gambiae (Diptera: Culicidae) mosquitoes*, *Acta. Trop.* **2007**, 102, 69-78, DOI: 10.1016/j.actatropica.2007.03.003.
- [115] Bulumulla, C.; Gunawardhana, R.; Gamage, P. L.; Miller, J. T.; Kularatne, R. N.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. *Pyrrole-Containing Semiconducting Materials: Synthesis and Applications in Organic Photovoltaics and Organic Field-Effect Transistors*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 32209-32232, DOI: 10.1021/acsami.0c07161.
- [116] Runge, F. F. *Ueber einige Produkte der Steinkohlendestillation*, *Ann. Phys.* **1834**, 107, 65-78, DOI: 10.1002/andp.18341070502.
- [117] Barton, D. H. R.; Zard, S. Z. *A new synthesis of pyrroles from nitroalkenes*, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1985**, 1985, 1098-1100, DOI: 10.1039/C39850001098.
- [118] Clauson-Kaas, N.; Tyle, Z. *Preparation of Cis- and Trans 2,5-Dimethoxy-2-(acetamidomethyl)-2,5-dihydrofuran, of Cis- and Trans 2,5-Dimethoxy-2-(acetamidomethyl)-tetrahydrofuran and of 1-Phenyl-2-(acetamidomethyl)-pyrrole.*, *Acta Chem. Scand.* **1952**, 6, 667-670, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.06-0667.
- [119] Singh, D. K.; Kumar, R. *Clauson-Kaas pyrrole synthesis using diverse catalysts: a transition from conventional to greener approach*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2023**, 19, 928-955, DOI: 10.3762/bjoc.19.71.
- [120] Hantzsch, A. *Neue Bildungsweise von Pyrrolderivaten*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 1474-1476, DOI: 10.1002/cber.189002301243.
- [121] Menéndez, J.; Leonardi, M.; Estévez, V.; Villacampa, M. *The Hantzsch Pyrrole Synthesis: Non-conventional Variations and Applications of a Neglected Classical Reaction*, *Synthesis* **2018**, 51, 816-828, DOI: 10.1055/s-0037-1610320.
- [122] Huisgen, R.; Gotthardt, H.; Bayer, H. O.; Schaefer, F. C. *Eine neue Klasse mesoionischer Aromaten und ihre 1,3-Dipolaren Cycloadditionen mit Acetylderivaten*, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 185-186, DOI: 10.1002/ange.19640760408.
- Huisgen, R.; Gotthardt, H.; Bayer, H. O.; Schaefer, F. C. *A New Type of Mesoionic Aromatic Compound and Its 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions with Acetylene Derivatives*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 136-137, DOI: 10.1002/anie.196401361.
- [123] Knorr, L. *Synthese von Pyrrolderivaten*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, 17, 1635-1642, DOI: 10.1002/cber.18840170220.

- [124] Fabiano, E.; Golding, B. T. *On the mechanism of pyrrole formation in the Knorr pyrrole synthesis and by porphobilinogen synthase* *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 1991, 3371-3375, DOI: 10.1039/P19910003371.
- [125] (a) Knorr, L. *Einwirkung des Diacetylbernsteinsäureesters auf Ammoniak und primäre Aminbasen*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, 18, 299-311, DOI: 10.1002/cber.18850180154. (b) Paal, C. *Synthese von Thiophen- und Pyrrolderivaten*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, 18, 367-371, DOI: 10.1002/cber.18850180175.
- [126] Robinson, G. M.; Robinson, R. *LIV.—A new synthesis of tetraphenylpyrrole*, *J. Chem. Soc., Trans.* **1918**, 113, 639-645, DOI: 10.1039/CT9181300639
- [127] Leeper, F. J.; Kelly, J. M. *Synthesis of 3,4-Disubstituted Pyrroles. A Review*, *Org. Prep. Proced. Int.* **2013**, 45, 171-210, DOI: 10.1080/00304948.2013.786590.
- [128] Abdukader, A.; Xue, Q.; Lin, A.; Zhang, M.; Cheng, Y.; Zhu, C. *Gold-catalyzed cascade C–C and C–N bond formation: synthesis of polysubstituted indolequinones and pyrroles*, *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 5898-5900, DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.08.100.
- [129] Ghabraie, E.; Balalaie, S.; Bararjanian, M.; Bijanzadeh, H. R.; Rominger, F. *An efficient one-pot synthesis of tetra-substituted pyrroles*, *Tetrahedron* **2011**, 67, 5415-5420, DOI: 10.1016/j.tet.2011.05.076.
- [130] Cui, H.-L.; Xiao, X.; Chen, X.-H.; Wang, X.-X.; Li, W.-Z. *Iron-Catalyzed One-Pot Synthesis of Indole-Tethered Tetrasubstituted Pyrroles and Their Transformations to Indolizino[8,7-b]indole Derivatives*, *Synthesis* **2021**, 54, 2019-2030, DOI: 10.1055/a-1681-7480.
- [131] Schmitz, G. H., *Konzeption einer Pyrrolsynthese über eine Enaminon-Zwischenstufe*, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2020**.
- [132] Rosenau, C. P.; Jelier, B. J.; Gossert, A. D.; Togni, A. *Fluor-NMR-Spektroskopie rekaliert*, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 9672-9677, DOI: 10.1002/ange.201802620.
Rosenau, C. P.; Jelier, B. J.; Gossert, A. D.; Togni, A. *Exposing the Origins of Irreproducibility in Fluorine NMR Spectroscopy*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 9528-9533, DOI: 10.1002/anie.201802620.
- [133] Reichardt, C.; Welton, T., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Fourth Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**, 455-461.
- [134] Paull, D. H.; Weatherwax, A.; Lectka, T. *Catalytic, asymmetric reactions of ketenes and ketene enolates*, *Tetrahedron* **2009**, 65, 3771-6803, DOI: 10.1016/j.tet.2009.05.079.
- [135] Srivastava, A.; Shukla, G.; Nagaraju, A.; Verma, G. K.; Raghuvanshi, K.; Jones, R. C.; Singh, M. S. *In(OTf)₃-catalysed one-pot versatile pyrrole synthesis through domino annulation of alpha-oxoketene-N,S-acetals with nitroolefins*, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 5484-5491, DOI: 10.1039/c4ob00781f.

- [136] Meera, G.; Rohit, K. R.; Saranya, S.; Anilkumar, G. *Microwave assisted synthesis of five membered nitrogen heterocycles*, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 36031-36041, DOI: 10.1039/d0ra05150k.
- [137] Shen, D.; Hensley, K.; Denton, T. T. *An overview of sulfur-containing compounds originating from natural metabolites: Lanthionine ketimine and its analogues*, *Anal. Biochem.* **2020**, *591*, 113543, DOI: 10.1016/j.ab.2019.113543.
- [138] Boyd, D. A. *Schwefel in der modernen Materialwissenschaft*, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15712-15729, DOI: 10.1002/ange.201604615.
Boyd, D. A. *Sulfur and Its Role In Modern Materials Science*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15486-15502, DOI: 10.1002/anie.201604615.
- [139] Cherumukkil, S.; Agrawal, S.; Jasra, R. V. *Sulfur Polymer as Emerging Advanced Materials: Synthesis and Applications*, *ChemistrySelect* **2023**, *8*, DOI: 10.1002/slct.202204428.
- [140] Kano, N.; Morofuji, T. *Recent Progress in C(sp²)-C(sp²) Bond Formation Using Ligand Coupling on Sulfur(IV)*, *Synthesis* **2022**, *54*, 5186-5191, DOI: 10.1055/a-1912-1029.
- [141] Guo, F. W.; Zhang, Q.; Gu, Y. C.; Shao, C. L. *Sulfur-containing marine natural products as leads for drug discovery and development*, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2023**, *75*, 102330, DOI: 10.1016/j.cbpa.2023.102330.
- [142] Chen, Y.; Tortorici, M. A.; Garrett, M.; Hee, B.; Klamerus, K. J.; Pithavala, Y. K. *Clinical pharmacology of axitinib*, *Clin. Pharmacokinet.* **2013**, *52*, 713-725, DOI: 10.1007/s40262-013-0068-3.
- [143] (a) Sheehan, J. C.; Henery-Logan, K. R. *The Total Synthesis of Penicillin V*, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3089-3094, DOI: 10.1021/ja01521a044. (b) Fernandes, R.; Amador, P.; Prudêncio, C. *β -Lactams: chemical structure, mode of action and mechanisms of resistance*, *Rev. Med. Microbiol.* **2013**, *24*, 7-17, DOI: 10.1097/MRM.0b013e3283587727.
- [144] Rahate, A. S.; Nemade, K. R.; Waghuley, S. A. *Polyphenylene sulfide (PPS): state of the art and applications*, *Rev. Chem. Eng.* **2013**, *29*, DOI: 10.1515/revce-2012-0021.
- [145] (a) Lee, C. F.; Liu, Y. C.; Badsara, S. S. *Transition-metal-catalyzed C-S bond coupling reaction*, *Chem. Asian. J.* **2014**, *9*, 706-722, DOI: 10.1002/asia.201301500. (b) Beletskaya, I. P.; Ananikov, V. P. *Transition-metal-catalyzed C-S, C-Se, and C-Te bond formation via cross-coupling and atom-economic addition reactions*, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1596-1636, DOI: 10.1021/cr100347k.
- [146] Wang, Z.; Zhao, B.; Liu, Y.; Wan, J. P. *Recent Advances in Reactions Using Enaminone in Water or Aqueous Medium*, *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *364*, 1508-1521, DOI: 10.1002/adsc.202200144.

- [147] (a) Kolasa, A. *The reaction of β -dicarbonyl compounds with trifluoromethylsulphenyl chloride. Part I. CF₃S-substituted esters, anilides of β -keto acids, and their Schiff bases: Synthesis and stability*, *J. Fluor. Chem.* **1987**, *36*, 29-40, DOI: 10.1039/C39790000866. (b) Kostyuk, A. N.; Svyaschenko, Y. V.; Volochnyuk, D. M.; Lysenko, N. V.; Tolmachev, A. A.; Pinchuk, A. M. *Structural sensitivity in phosphorylation of enamines-derivatives of β -aminocrotonic acid with diphenylchlorophosphine*, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6487-6491, DOI: 10.1016/s0040-4039(03)01546-6. (c) Grohe, K.; Heitzer, H. *Enhydrazine, I. Acylierung von tautomeriefähigen Enhydrazinen*, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, *1982*, 884-893, DOI: 10.1002/jlac.198219820507. (d) Kelgokmen, Y.; Korkmaz, E.; Zora, M. *A facile synthesis of 6-[(4-nitrophenyl)thio]-substituted 2-methylene-2,3-dihydro-1,4-oxazepines from N-propargylic β -enaminones*, *Synth. Commun.* **2020**, *51*, 541-552, DOI: 10.1080/00397911.2020.1837171.
- [148] Siddaraju, Y.; Prabhu, K. R. *Iodine-Catalyzed Cross Dehydrogenative Coupling Reaction: Sulfenylation of Enaminones Using Dimethyl Sulfoxide as an Oxidant*, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 3084-3093, DOI: 10.1021/acs.joc.7b00073.
- [149] Wu, Y. X.; Wu, S. Y.; Dong, Z. B. *Green and Practical Synthesis of Thioenamines and Chromones via Iodine-Catalyzed Cross-Dehydrogenation Coupling Reaction*, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 15350-15357, DOI: 10.1021/acs.joc.2c01924.
- [150] Wan, J. P.; Zhong, S.; Xie, L.; Cao, X.; Liu, Y.; Wei, L. *KIO₃-Catalyzed Aerobic Cross-Coupling Reactions of Enaminones and Thiophenols: Synthesis of Polyfunctionalized Alkenes by Metal-Free C-H Sulfenylation*, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 584-587, DOI: 10.1021/acs.orglett.5b03608.
- [151] Zhang, C.; Luo, J.; Zhang, J.; Chen, L.; Zhu, X.; Guo, M.; Shen, C.; Li, Z.; Wang, W. *Tf₂O-Mediated Regioselective C(sp²)-H Sulfenylation of Enaminones Using Methyl Sulfoxides as Sulfur Sources*, *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, DOI: 10.1002/ajoc.202200014.
- [152] (a) Wang, J.; Jia, S.; Okuyama, K.; Huang, Z.; Tokunaga, E.; Sumii, Y.; Shibata, N. *Synthesis of Sulfur Perfluorophenyl Compounds Using a Pentafluorobenzenesulfonyl Hypervalent Iodonium Ylide*, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11939-11945, DOI: 10.1021/acs.joc.7b01908. (b) Yang, Y. D.; Azuma, A.; Tokunaga, E.; Yamasaki, M.; Shiro, M.; Shibata, N. *Trifluoromethanesulfonyl hypervalent iodonium ylide for copper-catalyzed trifluoromethylthiolation of enamines, indoles, and beta-keto esters*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8782-8785, DOI: 10.1021/ja402455f.
- [153] Huang, Z.; Okuyama, K.; Wang, C.; Tokunaga, E.; Li, X.; Shibata, N. *2-Diazo-1-phenyl-2-((trifluoromethyl)sulfonyl)ethan-1-one: Another Utility for Electrophilic*

- Trifluoromethylthiolation Reactions, ChemistryOpen* **2016**, *5*, 188-191, DOI: 10.1002/open.201500225.
- [154] Hu, B.; Zhou, P.; Rao, K.; Yang, J.; Li, L.; Yan, S.; Yu, F. *Copper-catalyzed direct oxidative C(sp²)-H α -sulfenylation of enaminones with disulfides or thiophenols: Synthesis of polyfunctionalized aminothioalkenes, Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 1438-1442, DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.02.079.
- [155] Sun, J.; Zhang-Negrerie, D.; Du, Y. *Oxidative Coupling of Enamines and Disulfides via Tetrabutylammonium Iodide/tert-Butyl Hydroperoxide-Mediated Intermolecular Oxidative C(sp²)-S Bond Formation Under Transition Metal-Free Conditions, Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2035-2040, DOI: 10.1002/adsc.201501099.
- [156] Mukherjee, S.; Pramanik, A. *Mild and Expedient Synthesis of Sulfenyl Enaminones of α -Amino Esters and Aryl/Alkyl Amines through NCS-Mediated Sulfenylation, ACS Omega* **2021**, *6*, 33805-33821, DOI: 10.1021/acsomega.1c05058.
- [157] Kesavan, A.; Anbarasan, P. *Catalytic enantioselective oxysulfenylation of *o*-vinylanilides, Chem. Commun.* **2021**, *58*, 282-285, DOI: 10.1039/d1cc05835e.
- [158] Liu, J. T.; Brandes, D. S.; Greenwood, N. S.; Ellman, J. A. *Synthesis of *N*-Acylsulfenamides from Amides and *N*-Thiosuccinimides, Synthesis* **2023**, *55*, 2353-2360, DOI: 10.1055/s-0041-1738430.
- [159] Wang, P.; Li, S.; Wen, H.; Lei, Y.; Huang, S.; Wang, Z.; Su, J.; Guan, W.; Lei, J. *Thiosuccinimide enabled S-N bond formation to access *N*-sulfenylated sulfonamide derivatives with synthetic diversity, Org. Biomol. Chem.* **2024**, *22*, 990-997, DOI: 10.1039/d3ob01848b.
- [160] Wang, G.; Zhou, L.; Li, N.; Zeng, Q. *Green and Efficient Synthesis of Thiophosphinates, Thiophosphates, and Thiophosphinites in Water, ChemistrySelect* **2019**, *4*, 13899-13903, DOI: 10.1002/slct.201903995.
- [161] Li, Y. F.; Wei, Y. F.; Tian, J.; Zhang, J.; Chang, H. H.; Gao, W. C. **N*-Thiohydroxy Succinimide Esters (NTSEs): Versatile Reagents for Selective Acyl and Acylthio Transfer, Org. Lett.* **2022**, *24*, 5736-5740, DOI: 10.1021/acs.orglett.2c02160.
- [162] Saravanan, P.; Anbarasan, P. *Palladium catalyzed aryl(alkyl)thiolation of unactivated arenes, Org. Lett.* **2014**, *16*, 848-851, DOI: 10.1021/ol4036209.
- [163] Xiao, Q.; Zhong, J.-J. *The radical chemistry of *N*-sulfenyl phthalimides/succinimides for C-S bonds formation, Tetrahedron Lett.* **2024**, *144*, DOI: 10.1016/j.tetlet.2024.155153.
- [164] Dodds, A. C.; Sutherland, A. *Regioselective C-H Thioarylation of Electron-Rich Arenes by Iron(III) Triflimide Catalysis, J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 5922-5932, DOI: 10.1021/acs.joc.1c00448.
- [165] Nalbandian, C. J.; Miller, E. M.; Toenjes, S. T.; Gustafson, J. L. *A conjugate Lewis base-Bronsted acid catalyst for the sulfenylation of nitrogen containing heterocycles*

- under mild conditions*, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 1494-1497, DOI: 10.1039/c6cc09998j.
- [166] Hostier, T.; Ferey, V.; Ricci, G.; Gomez Pardo, D.; Cossy, J. *Synthesis of Aryl Sulfides: Metal-Free C-H Sulfonylation of Electron-Rich Arenes*, *Org. Lett.* **2015**, 17, 3898-3901, DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01889.
- [167] Monfared, A.; Khalili, G. *Novel synthesis of dihydroquinoxaline, thiocyanatomaleate, uracil, pyridinium ylide, and S-aryl carbamimidothioate derivatives*, *Monatsh. Chem.* **2022**, 153, 1235-1241, DOI: 10.1007/s00706-022-02992-y.
- [168] Toum, V.; Dechoux, L.; Kadouri-Puchot, C.; Hamon, L.; Lhommet, G.; Mouriès-Mansuy, V.; Vanucci-Bacqué, C. *N-Bromosuccinimide-Promoted Cyclization of β -Carboxymethyl Enamino Esters; Synthesis of Functionalized 4-Amino-2(5H)-Furanones*, *Synthesis* **2011**, 2011, 2781-2788, DOI: 10.1055/s-0030-1260132.
- [169] O'Brien, M.; Cooper, D. *Continuous Flow Liquid-Liquid Separation Using a Computer-Vision Control System: The Bromination of Enaminones with N-Bromosuccinimide*, *Synlett* **2015**, 27, 164-168, DOI: 10.1055/s-0035-1560975.
- [170] Pu, X.; Zhang, Y.; He, X.; Zhang, X.; Jiang, L.; Cao, R.; Kin Tse, M.; Qiu, L. *Synthesis of N-Substituted 4-Quinolones via Palladium-Catalyzed Enantioselective C-N Coupling and Base-Promoted Reactions*, *Adv. Synth. Catal.* **2023**, 365, 1152-1157, DOI: 10.1002/adsc.202300153.
- [171] Hostier, T.; Ferey, V.; Ricci, G.; Gomez Pardo, D.; Cossy, J. *TFA-promoted direct C-H sulfonylation at the C2 position of non-protected indoles*, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 13898-13901, DOI: 10.1039/c5cc05421d.
- [172] Tian, H.; Zhu, C.; Yang, H.; Fu, H. *Iron or boron-catalyzed C-H arylthiation of substituted phenols at room temperature*, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8875-8877, DOI: 10.1039/c4cc03600j.
- [173] Hammett, L. P. *The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives*, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96-103, DOI: 10.1021/ja01280a022.
- [174] Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters*, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165-195, DOI: 10.1021/cr00002a004.
- [175] Shorter, J. *Die Hammett-Gleichung – und was daraus in fünfzig Jahren wurde*, *Chem. unserer Zeit* **2004**, 19, 197-208, DOI: 10.1002/ciuz.19850190604.
- [176] Wells, P. R. *Linear Free Energy Relationships*, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 171-219, DOI: 10.1021/cr60222a005.
- [177] Brown, H. C.; Okamoto, Y. *Substituent Constants for Aromatic Substitution*, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1913-1917, DOI: 10.1021/ja01565a039.

- [178] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; G. E. Scuseria; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; V. Barone; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; X. Li, M. C.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; J. A. Montgomery, J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J., *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**
- [179] Chai, J. D.; Head-Gordon, M. *Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615-6620, DOI: 10.1039/b810189b.
- [180] Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr*, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577, DOI: 10.1063/1.463096.
- [181] Scalmani, G.; Frisch, M. J. *Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism*, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110, DOI: 10.1063/1.3359469.
- [182] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst* *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 866-867, DOI: 10.1039/C39790000866.
- [183] Johansson Seechurn, C. C. C.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. *Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen: eine historische Perspektive im Kontext der Nobel-Preise 2010*, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5150-5174, DOI: 10.1002/ange.201107017.
Johansson Seechurn, C. C. C.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. *Palladium-catalyzed cross-coupling: a historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062-5085, DOI: 10.1002/anie.201107017.
- [184] Suzuki, A. *Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998*, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168, DOI: 10.1016/S0022-328X(98)01055-9.
- [185] Beletskaya, I. P.; Alonso, F.; Tyurin, V. *The Suzuki-Miyaura reaction after the Nobel prize*, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *385*, 137-173, DOI: 10.1016/j.ccr.2019.01.012.

- [186] Torborg, C.; Beller, M. *Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries*, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027-3043, DOI: 10.1002/adsc.200900587.
- [187] Martin, A. R.; Yang, Y. *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboronic Acids with Organic Electrophiles*, *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 221-230, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.47-0221.
- [188] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds*, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483, DOI: 10.1021/cr00039a007.
- [189] Browning, C. H.; Morgan, G. T.; Robb, J. V. M.; Walls, L. P. *The trypanocidal action of certain phenanthridinium compounds*, *J. Pathol. Bacteriol.* **1938**, *46*, 203-204, DOI: 10.1002/path.1700460121.
- [190] Bondarev, S. L.; Knyukshto, V. N.; Tikhomirov, S. A.; Pyrko, A. N. *Picosecond dynamics of singlet excited states of oxotetrahydrobenzo[c]phenanthridine in protic and aprotic solvents*, *Opt. Spectrosc.* **2006**, *100*, 386-393, DOI: 10.1134/s0030400x06030131.
- [191] Park, G. Y.; Wilson, J. J.; Song, Y.; Lippard, S. J. *Phenanthriplatin, a monofunctional DNA-binding platinum anticancer drug candidate with unusual potency and cellular activity profile*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 11987-11992, DOI: 10.1073/pnas.1207670109.
- [192] Eun, J. P.; Koh, G. Y. *Suppression of angiogenesis by the plant alkaloid, sanguinarine*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2004**, *317*, 618-624, DOI: 10.1016/j.bbrc.2004.03.077.
- [193] Eles, J.; Beke, G.; Vago, I.; Bozo, E.; Huszar, J.; Tarcsay, A.; Kolok, S.; Schmidt, E.; Vastag, M.; Hornok, K.; Farkas, S.; Domany, G.; Keseru, G. M. *Quinoliny- and phenantridinyl-acetamides as bradykinin B1 receptor antagonists*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 3095-3099, DOI: 10.1016/j.bmcl.2012.03.065.
- [194] Talukdar, V.; Vijayan, A.; Kumar Katari, N.; Radhakrishnan, K. V.; Das, P. *Recent Trends in the Synthesis and Mechanistic Implications of Phenanthridines*, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 1202-1245, DOI: 10.1002/adsc.202001236.
- [195] Pictet, A.; Ankersmit, H. J. *Ueber Phenanthridin*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, *22*, 3339-3344, DOI: 10.1002/cber.188902202286.
- [196] Pictet, A.; Hubert, A. *Ueber eine neue Synthese der Phenanthridinbasen*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 1182-1189, DOI: 10.1002/cber.18960290206.
- [197] Morgan, G. T.; Walls, L. P. CCCXXXV.—*Researches in the phenanthridine series. Part I. A new synthesis of phenanthridine homologues and derivatives* *J. Chem. Soc.* **1931**, *1931*, 2447-2456, DOI: 10.1039/JR9310002447.

- [198] Tumir, L. M.; Radic Stojkovic, M.; Piantanida, I. *Come-back of phenanthridine and phenanthridinium derivatives in the 21st century*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 2930-2954, DOI: 10.3762/bjoc.10.312.
- [199] Liang, Z.; Ju, L.; Xie, Y.; Huang, L.; Zhang, Y. *Free-amine-directed alkenylation of C(sp²)-H and cycloamination by palladium catalysis*, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15816-15821, DOI: 10.1002/chem.201202672.
- [200] Chowdhury, D.; Dana, S.; Mandal, A.; Baidya, M. *A ruthenium-catalyzed free amine directed (5+1) annulation of anilines with olefins: diverse synthesis of phenanthridine derivatives*, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11908-11911, DOI: 10.1039/c9cc05717j.
- [201] Mao, L.-L.; Quan, L.-X.; Zhu, X.-H.; Ji, C.-B.; Zhou, A.-X.; Chen, F.; Zheng, D.-G. *Visible-Light-Mediated Tandem Sulfonylation/Cyclization of Vinyl Azides with Sulfonyl Hydrazines for the Synthesis of 6-(Sulfonylmethyl)phenanthridines under Mild Conditions*, *Synlett* **2019**, *30*, 955-960, DOI: 10.1055/s-0037-1611758.
- [202] Chen, F.; Quan, L. X.; Zhou, A.; Ji, C.; Li, Y.; Zhu, X.; Mao, L. L.; Wan, J. P. *Tandem Sulfonylation/Cyclization of Vinyl Azides with Aryldiazonium Tetrafluoroborates and SO₂*, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *26*, DOI: 10.1002/ejoc.202201269.
- [203] Wu, D.-E.; Lu, X.-L.; Xia, M. *Study on the solution and solid-state fluorescence of novel BF₂complexes with (Z)-2-[phenanthridin-6(5H)-ylidene]-1-phenylethanone and its derivatives as ligands*, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 6465-6473, DOI: 10.1039/c5nj00926j.
- [204] Gawinecki, R.; Kolehmainen, E.; Loghmani-Khouzani, H.; Ośmiałowski, B.; Lovász, T.; Rosa, P. *Effect of π -Electron Delocalization on Tautomeric Equilibria – Benzoannulated 2-Phenacylpyridines*, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 2817-2824, DOI: 10.1002/ejoc.200500840.
- [205] Cao, J. J.; Wang, X.; Wang, S. Y.; Ji, S. J. *Mn(III)-mediated reactions of 2-isocyanobiaryl with 1,3-dicarbonyl compounds: efficient synthesis of 6-alkylated and 6-monofluoro-alkylated phenanthridines*, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12892-12895, DOI: 10.1039/c4cc05324a.
- [206] Ye, H. B.; Zhou, X. Y.; Li, L.; He, X. K.; Xuan, J. *Photochemical Synthesis of Succinic Ester-Containing Phenanthridines from Diazo Compounds as 1,4-Dicarbonyl Precursors*, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6018-6023, DOI: 10.1021/acs.orglett.2c02313.
- [207] Lopez-Mendoza, P.; Miranda, L. D. *Photocatalytic xanthate-based radical addition/cyclization reaction sequence toward 2-biphenyl isocyanides: synthesis of 6-alkylated phenanthridines*, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 3487-3491, DOI: 10.1039/d0ob00136h.
- [208] (a) Fu, W.; Zhu, M.; Xu, C.; Zou, G.; Wang, Z.; Ji, B. *Visible-light-mediated trifluoroethylation of 2-isocyanobiaryl with trifluoroethyl iodide: Synthesis of 6-trifluoroethyl-phenanthridines*, *J. Fluor. Chem.* **2014**, *168*, 50-54, DOI:

- 10.1016/j.jfluchem.2014.08.022. (b) Li, Q.; Zhou, C. Y.; Wang, C. *Divergent Construction of Heterocycles by SOMOphilic Isocyanide Insertion under N-Heterocyclic Carbene Catalysis*, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 7654-7658, DOI: 10.1021/acs.orglett.2c03148.
- [209] Zhu, Z. F.; Zhang, M. M.; Liu, F. *Radical alkylation of isocyanides with amino acid-/peptide-derived Katritzky salts via photoredox catalysis*, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1531-1534, DOI: 10.1039/c8ob02786b.
- [210] Nagode, S. B.; Kant, R.; Rastogi, N. *Hantzsch Ester-Mediated Synthesis of Phenanthridines under Visible-Light Irradiation*, *Chem. Asian. J.* **2020**, *15*, 3513-3518, DOI: 10.1002/asia.202000888.
- [211] Kim, T.; Kim, K. *Practical method for synthesis of 2,3-disubstituted indole derivatives promoted by β -(benzotriazol-1-yl)allylic O-stannyl ketyl radicals*, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 868-871, DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.12.030.
- [212] (a) Simon-Levert, A.; Menniti, C.; Soulere, L.; Geneviere, A. M.; Barthomeuf, C.; Banaigs, B.; Witczak, A. *Marine natural meroterpenes: synthesis and antiproliferative activity*, *Mar. Drugs.* **2010**, *8*, 347-358, DOI: 10.3390/md8020347. (b) Mahadevan, A.; Siegel, C.; Martin, B. R.; Abood, M. E.; Beletskaya, I.; Razdan, R. K. *Novel Cannabinol Probes for CB1 and CB2 Cannabinoid Receptors*, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 3778-3785, DOI: 10.1021/jm0001572. (c) Galal, A. M.; Slade, D.; Gul, W.; El-Alfy, A. T.; Ferreira, D.; Elsohly, M. A. *Naturally Occurring and Related Synthetic Cannabinoids and their Potential Therapeutic Applications*, *Recent Patents on CNS Drug Discovery* **2009**, *4*, 112-136, DOI: 10.2174/157488909788453031.
- [213] Sun, W.; Cama, L. D.; Birzin, E. T.; Warriar, S.; Locco, L.; Mosley, R.; Hammond, M. L.; Rohrer, S. P. *6H-Benzo[c]chromen-6-one derivatives as selective ERbeta agonists*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 1468-1472, DOI: 10.1016/j.bmcl.2005.12.057.
- [214] Erosa-Rejón, G. J.; Yam-Puc, A.; Chan-Bacab, M. J.; Giménez-Turbax, A.; Salamanca, E.; Peña-Rodríguez, L. M.; Sterner, O. *Benzochromenes from the roots of *Bourreria pulchra**, *Phytochem. Lett.* **2010**, *3*, 9-12, DOI: 10.1016/j.phytol.2009.10.002.
- [215] Coghlan, M. J.; Jacobson, P. B.; Lane, B.; Nakane, M.; Lin, C. W.; Elmore, S. W.; Kym, P. R.; Luly, J. R.; Carter, G. W.; Turner, R.; Tyree, C. M.; Hu, J.; Elgort, M.; Rosen, J.; Miner, J. N. *A novel antiinflammatory maintains glucocorticoid efficacy with reduced side effects*, *J. Mol. Endocrinol.* **2003**, *17*, 860-869, DOI: 10.1210/me.2002-0355.
- [216] Burstein, S. H. *The Cannabinoid Acids: Nonpsychoactive Derivatives with Therapeutic Potential*, *Pharmacol. Ther.* **1999**, *82*, 87-96, DOI: 10.1016/S0163-7258(98)00069-2.
- [217] (a) Villamizar, M. C. O.; Zubkov, F. I.; Galvis, C. E. P.; Méndez, L. Y. V.; Kouznetsov, V. V. *The study of metal-free and palladium-catalysed synthesis of benzochromenes via direct C-H arylation using unactivated aryl benzyl ethers derived from essential oils as raw materials*, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1736-1744, DOI: 10.1039/c7qo00232g.

- (b) Diaz-Vazquez, E. D.; Cuellar, M. A.; Heredia, M. D.; Barolo, S. M.; Gonzalez-Bakker, A.; Padron, J. M.; Buden, M. E.; Martin, S. E.; Uberman, P. M. *Palladium nanoparticles for the synthesis of phenanthridinones and benzo[c]chromenes via C-H activation reaction*, *RSC Adv.* **2024**, *14*, 18703-18715, DOI: 10.1039/d4ra02835j. (c) Sun, W.; Wilding-Steele, L.; Brown, R. C. D.; Harrowven, D. C. *Aryl-aryl cross-coupling reactions without reagents or catalysts: photocyclization of ortho-iodoaryl ethers and related compounds via triplet aryl cation intermediates*, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 10797-10800, DOI: 10.1039/d3cc03271j. (d) Heredia, M. D.; Puiatti, M.; Rossi, R. A.; Buden, M. E. *Visible light mediated synthesis of 6H-benzo[c]chromenes: transition-metal-free intramolecular direct C-H arylation*, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *20*, 228-239, DOI: 10.1039/d1ob01673c.
- [218] (a) Zhou, J.; Huang, L.-Z.; Li, Y.-Q.; Du, Z.-T. *Synthesis of substituted 6H-benzo[c]chromenes: a palladium promoted ring closure of diazonium tetrafluoroborates*, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 7036-7039, DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.10.038. (b) He, J.-Y.; Bai, Q.-F.; Jin, C.; Feng, G. *Organic Photoredox Catalysis for Pschorr Reaction: A Metal-Free and Mild Approach to 6H-Benzo[c]chromenes*, *Synlett* **2018**, *29*, 2311-2315, DOI: 10.1055/s-0037-1610279.
- [219] Karreman, S.; Karnbrock, S. B. H.; Kolle, S.; Golz, C.; Alcarazo, M. *Synthesis of 6H-Benzo[c]chromene Scaffolds from O-Benzylated Phenols through a C-H Sulfonylation/Radical Cyclization Sequence*, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1991-1995, DOI: 10.1021/acs.orglett.1c00087.
- [220] He, Y.; Zhang, X.; Cui, L.; Wang, J.; Fan, X. *Catalyst-free synthesis of diversely substituted 6H-benzo[c]chromenes and 6H-benzo[c]chromen-6-ones in aqueous media under MWI*, *Green Chem.* **2012**, *14*, DOI: 10.1039/c2gc36379h.
- [221] Ballarotto, M.; Solinas, M.; Temperini, A. *A straightforward synthesis of functionalized 6H-benzo[c]chromenes from 3-alkenyl chromenes by intermolecular Diels-Alder/aromatization sequence*, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 10359-10375, DOI: 10.1039/d1ob01967h.
- [222] Ji, L.; Deng, Q.; Liu, P.; Sun, P. *BPO-promoted direct oxidative C-H functionalization of unactivated alkanes into 6-alkyl-6H-benzo[c]chromenes under transition-metal-free conditions*, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 7715-7722, DOI: 10.1039/c9ob01396b.
- [223] Shekhar, C.; Satyanarayana, G. *Palladium-Catalyzed Suzuki Coupling and NIS-Mediated Dehydrogenative Cylcoetherification: A Concise Approach to 6,6-Disubstituted 6H-benzo[c]chromenes and Total Synthesis of Didehydroconicol*, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, DOI: 10.1002/ejoc.202101444.
- [224] Norseeda, K.; Tummatorn, J.; Krajangsri, S.; Thongsornkleeb, C.; Ruchirawat, S. *Synthesis of 6-Alkyl-6 H-benzo[c]chromene Derivatives by Cyclization/Selective Ether*

- Cleavage in One Pot: Total Synthesis of Cannabinol*, *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 792-800, DOI: 10.1002/ajoc.201600095.
- [225] Wang, F.; Liu, Y.; Chen, F.; Qu, M.; Shi, M. *Highly palladium catalyzed chemoselective domino reaction: a practical way to the synthesis of 6H-benzo[c]chromenes and spiro[benzo[c]chromene-6,2'-chroman]s*, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 2393-2396, DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.02.052.
- [226] Oonishi, Y.; Gomez-Suarez, A.; Martin, A. R.; Makida, Y.; Slawin, A. M.; Nolan, S. P. *[Au]/[Pd] Multicatalytic processes: direct one-pot access to benzo[c]chromenes and benzo[b]furans*, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13507-13510, DOI: 10.1002/chem.201404630.
- [227] Mo, H.; Pan, C.; Chen, D.; Chen, D.; Gao, J.; Yang, J. *Phosphine/palladium-catalyzed one-pot synthesis of functionalized 6H-benzo[c]chromenes*, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 57462-57468, DOI: 10.1039/c5ra10550a.
- [228] Zhu, Q.; Wang, X.; Xu, Y. *Palladium-Catalyzed Tandem Reactions of β -(2-Bromophenyl)- α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds with 2-Hydroxyphenylboronic Acid: A New Route to Benzo[c]chromenes*, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 1112-1114, DOI: 10.1002/ejoc.201101670.
- [229] Ahmed, A.; Nuree, Y.; Ray, J. K. *Aerobic ligand-free domino Suzuki coupling—Michael addition reaction catalyzed by in situ generated palladium nanoparticles in water: a general method for the synthesis of benzo[c]chromene derivatives*, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 665-668, DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.12.005.
- [230] (a) Das, S.; Hong, D.; Chen, Z.; She, Z.; Hersh, W. H.; Subramaniam, G.; Chen, Y. *Auto-Tandem Palladium Catalysis: From Isoxazole to 2-Azafluorenone*, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5578-5581, DOI: 10.1021/acs.orglett.5b02731. (b) Madden, K. S.; Laroche, B.; David, S.; Batsanov, A. S.; Thompson, D.; Knowles, J. P.; Whiting, A. *Approaches to Styrenyl Building Blocks for the Synthesis of Polyene Xanthomonadin and its Analogues*, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 5312-5322, DOI: 10.1002/ejoc.201800540.
- [231] Ohtomo, Y.; Ishiwata, K.; Hashimoto, S.; Kuroiwa, T.; Tahara, K. *Revisiting Dehydrothiopheno[12]annulenes: Synthesis, Electronic Properties, and Aromaticity*, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 13198-13211, DOI: 10.1021/acs.joc.1c00888.
- [232] Jalal, S.; Sarkar, S.; Bera, K.; Maiti, S.; Jana, U. *Synthesis of Nitroalkenes Involving a Cooperative Catalytic Action of Iron(III) and Piperidine: A One-Pot Synthetic Strategy to 3-Alkylindoles, 2H-Chromenes and N-Arylpyrrole*, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4823-4828, DOI: 10.1002/ejoc.201300172.
- [233] Zhou, F.; Driver, T. G. *Efficient synthesis of 3H-indoles enabled by the lead-mediated α -arylation of β -ketoesters or γ -lactams using aryl azides*, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2916-2919, DOI: 10.1021/ol5010615.

- [234] Håheim, K. S.; Lund, B. A.; Sydnnes, M. O. *Regiodivergent Synthesis of 11H-Indolo[3,2-c]quinolines and Neocryptolepine from a Common Starting Material*, *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, 26, DOI: 10.1002/ejoc.202300137.
- [235] Wang, Y. M.; Wu, J.; Hoong, C.; Rauniyar, V.; Toste, F. D. *Enantioselective halocyclization using reagents tailored for chiral anion phase-transfer catalysis*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12928-12931, DOI: 10.1021/ja305795x.
- [236] Hu, Q.; Zhu, C.; Hankins, R. A.; Murmello, A. R.; Marrs, G. S.; Lukesh, J. C., 3rd. *An ROS-Responsive Donor That Self-Reports Its H(2)S Delivery by Forming a Benzoxazole-Based Fluorophore*, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 25486-25494, DOI: 10.1021/jacs.3c10446.
- [237] Halford-McGuff, J. M.; Israel, E. M.; West, M. J.; Vantourout, J. C.; Watson, A. J. B. *Direct Chan–Lam Amination and Etherification of Aryl BMIDA Reagents*, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 2022, DOI: 10.1002/ejoc.202200993.
- [238] Youn, S. W.; Ko, T. Y.; Jang, Y. H. *Palladium-Catalyzed Regioselective Synthesis of 3-Arylindoles from N-Ts-Anilines and Styrenes*, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 6736-6740, DOI: 10.1002/ange.201702205.
Youn, S. W.; Ko, T. Y.; Jang, Y. H. *Palladium-Catalyzed Regioselective Synthesis of 3-Arylindoles from N-Ts-Anilines and Styrenes*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 6636-6640, DOI: 10.1002/anie.201702205.
- [239] (a) Liu, Y.; Zhou, B.; Jin, H.; Liu, D. *One-Pot Copper-Catalyzed Three-Component Reaction of Sulfonyl Azides, Alkynes, and Allylamines To Access 2,3-Dihydro-1H-imi-dazo[1,2-a]indoles*, *Synthesis* **2020**, 52, 1417-1424, DOI: 10.1055/s-0037-1610739. (b) Marsella, M. J.; Wang, Z.-Q.; Reid, R. J.; Yoon, K. *Synthesis of Acetylenic Cyclophanes via Intramolecular Self-Assembly: Evidence of Perfluorophenyl–Phenyl Quadrupole Interactions in the Solution State*, *Org. Lett.* **2001**, 3, 885-887, DOI: 10.1021/ol015511k. (c) Yoo, J.; Kuruvilla, D. J.; D'Mello, S. R.; Salem, A. K.; Bowden, N. B. *New class of biodegradable polymers formed from reactions of an inorganic functional group*, *Macromolecules* **2012**, 45, 2292-2300, DOI: 10.1021/ma300190b. (d) Eitzinger, A.; Otevrel, J.; Haider, V.; Macchia, A.; Massa, A.; Faust, K.; Spingler, B.; Berkessel, A.; Waser, M. *Enantioselective Bifunctional Ammonium Salt-Catalyzed Syntheses of 3-CF(3)S-, 3-RS-, and 3-F-Substituted Isoindolinones*, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, 363, 1955-1962, DOI: 10.1002/adsc.202100029.
- [240] Zhang, J.; Wang, Y.; Zhou, X. *Lanthanide-catalyzed deamidative cyclization of secondary amides and ynones through tandem C–H and C–N activation*, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 3253-3256, DOI: 10.1039/d3cc00216k.