

**Stereodivergente ionische und radikalische
Silylzinkierungen von α -heteroatomsubstituierten
C–C-Dreifachbindungen**

vorgelegt von
Master of Science
Carolin Fopp
geb. in Esslingen am Neckar

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Martin Kaupp

Gutachter: Prof. Dr. Martin Oestreich

Gutachter: Prof. Dr. Hermann A. Wegner

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 17. Oktober 2017

Berlin 2018

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin in der Zeit von November 2013 bis August 2017 unter Anleitung von Prof. Dr. MARTIN OESTREICH angefertigt.

Prof. Dr. MARTIN OESTREICH danke ich für die herausfordernde und interessante Themenstellung sowie für die ausgezeichnete Betreuung in einem äußerst großen, kreativen Freiraum. Ich genoss eine ausgezeichnete Ausbildung durch ihn.

Prof. Dr. HERMANN WEGNER danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Bei Prof. Dr. MARTIN KAUPP bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bei Dr. ALEJANDRO PEREZ-LUNA, Dr. ELISE ROMAIN und Dr. KEVIN ISAAC möchte ich mich für die äußerst fruchtbare Zusammenarbeit bedanken. Dem gesamten Team ROCS gilt mein Dank für die freundliche Aufnahme während meines Aufenthalts in Paris.

Ich danke der gesamten analytischen Serviceabteilung der Technischen Universität Berlin. Hier seien besonders Dr. SEBASTIAN KEMPER und SAMANTHA VOGES von der NMR-Spektroskopischen Abteilung sowie Dr. MARIA SCHLANGEN-AHL und MARC GRIFFEL von der Massenspektrometrischen Abteilung für ihre Hilfsbereitschaft hervorgehoben. Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen weiteren Mitgliedern des Instituts für Chemie für die gute Zusammenarbeit.

Weiterhin möchte ich dem gesamten Arbeitskreis OESTREICH für die stete Hilfsbereitschaft, angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielen chemischen Diskussionen danken. Besonders möchte ich LARS SÜSSE, PHILLIP POMMERENING, SIMON WÜBBOLT und FRANCIS FORSTER für das sorgfältige und schnelle Korrekturlesen meiner Arbeit danken. Besonderer Dank gebührt meinen Mitarbeitern aus Labor C154 für die schöne gemeinsame Zeit, die ich gerne in Erinnerung behalten werde. Dr. HENDRIK KLARE danke ich für die hilfreichen, wissenschaftlichen Diskussionen.

Ich danke allen meinen Freunden und Bekannten für die tolle Unterstützung während der letzten Jahren.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, NATALIA und meinen Großeltern, ohne deren Rat und Zuspruch ich diesen Weg nicht hätte gehen können. Danke für euer Vertrauen und für eure Unterstützung, auf die ich mich immer verlassen konnte!

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- [1] „*Stereodivergent Silylzincation of α -Heteroatom-Substituted Alkynes*“,
C. Fopp, E. Romain, K. Isaac, F. Chemla, F. Ferreira, O. Jackowski, M. Oestreich, A. Perez-Luna,
Org. Lett. **2016**, *18*, 2054–2057.
- [2] „*Stereodivergent Synthesis of β -Heteroatom-Substituted Vinylsilanes by Sequential Silylzincation–Cu(I)-Mediated Electrophilic Substitution*“,
C. Fopp, K. Isaac, E. Romain, F. Chemla, F. Ferreira, O. Jackowski, M. Oestreich, A. Perez-Luna,
Synthesis **2017**, *49*, 724–735.

Mitarbeit an anderen Projekten:

- [3] „*Copper(I)-Catalyzed Regioselective Addition of Nucleophilic Silicon Across Terminal and Internal Carbon–Carbon Triple Bonds*“,
C. K. Hazra, C. Fopp, M. Oestreich,
Chem. Asian. J. **2014**, *9*, 3005–3010.
- [4] „*Trans-Selective Radical Silylzincation of Ynamides*“
E. Romain, C. Fopp, F. Chemla, F. Ferreira, O. Jackowski, M. Oestreich, A. Perez-Luna,
Angew. Chem. **2014**, *126*, 11515–11519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11333–11337.

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der stereodivergenten Silylzinkierung von α -heteroatomsubstituierten C–C-Dreifachbindungen. In enger Zusammenarbeit mit der Gruppe um PEREZ-LUNA wurden α -stickstoff-, α -phosphor-, α -sauerstoff- und α -schwefelsubstituierte terminale Alkine mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}/\text{Et}_2\text{Zn}$ oder $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}/\text{Et}_2\text{Zn}$ sowie mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ umgesetzt. Die Addition in die C–C-Dreifachbindung verlief generell β -selektiv, wobei die Diastereoselektivität variiert werden konnte: Mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}/\text{Et}_2\text{Zn}$ oder $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}/\text{Et}_2\text{Zn}$ wurde erstmals eine *trans*-selektive Addition zu β -(Z)-Vinylsilanen beobachtet, wohingegen mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ eine *cis*-Silylzinkierung zu den entsprechenden β -(E)-Vinylsilanen erfolgte. Anschließend wurden diese Silylzinkierungen in Eintopfreaktionen mit kupfervermittelten elektrophilen Substitutionen der intermediär gebildeten $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--Zn}$ -Bindung kombiniert. Die Funktionalisierungen erfolgten mit verschiedenen kohlenstoff- oder zinnbasierten Elektrophilen und zeigten eine Abhängigkeit von der eingesetzten Disilylzinkverbindung: Die Silylzinkierung mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}/\text{Et}_2\text{Zn}$ oder $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}/\text{Et}_2\text{Zn}$ tolerierte alle eingesetzten Elektrophile und lieferte unter einer moderaten bis exzellenten Stereokontrolle die entsprechenden trisubstituierten β -(Z)-Vinylsilane in mäßigen bis hohen Ausbeuten. Dagegen wurden mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ nur α -stickstoffsubstituierte C–C-Dreifachbindungen mit verschiedenen kohlenstoffbasierten Elektrophilen umgesetzt. Aufgrund der sterischen Abschirmung der $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--Zn}$ -Bindung durch die *cis*-ständige Silylgruppe wurde mit zinnbasierten Elektrophilen keine Umsetzung beobachtet. α -Phosphor- und α -schwefelsubstituierte Alkine reagierten in der kupfervermittelten elektrophilen Substitution nur mit Allylbromid, wohingegen mit α -sauerstoffsubstituierten Alkinen die Reaktion ausblieb.

Die Stereodivergenz wurde durch die unterschiedliche Natur der Disilylzinkverbindungen induziert. Die Si–Zn-Bindung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ wird bereits mit Spuren von Sauerstoff homolytisch gespalten, sodass erstmals eine *trans*-selektive Silylmetallierung nach einem stufenweisen radikalischen Mechanismus erfolgte. Die Silylzinkierung mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ verlief dagegen nach einem *cis*-selektiven ionischen, einstufigen Mechanismus. Diese Disilylzinkverbindung wurde zuvor von AUER und OESTREICH in der kupferkatalysierten Silylierung von Alkinen eingesetzt. In dieser vorliegenden Dissertation wird erstmals die katalysatorfreie Silylzinkierung von α -heteroatomsubstituierten C–C-Dreifachbindungen mit Disilylzinkverbindungen beschrieben.

ABSTRACT

The present work investigates the stereodivergent silylzincation of α -heteroatom-substituted C–C triple bonds. In close collaboration with the group of PEREZ-LUNA, α -nitrogen-, α -phosphor-, α -oxygen-, and α -sulfur-substituted terminal alkynes were reacted with $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}/\text{Et}_2\text{Zn}$ or $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}/\text{Et}_2\text{Zn}$ as well as $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$. The addition of these reagents to the C–C triple bonds generally occurred with high β selectivity, and the diastereoselectivity could be controlled: With $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}/\text{Et}_2\text{Zn}$ or $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}/\text{Et}_2\text{Zn}$, a novel *trans*-selective addition to β -(*Z*)-vinylsilanes was observed whereas with $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ a *cis*-silylzincation to the corresponding β -(*E*)-vinylsilanes occurred. Furthermore, the silylzincation was combined with a subsequent one-pot copper-mediated electrophilic substitution of the intermediate $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--Zn}$ bond. The functionalization reactions were performed with different carbon- or tin-based electrophiles and showed a dependence on the disilylzinc reagent: The silylzincation with $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}/\text{Et}_2\text{Zn}$ or $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}/\text{Et}_2\text{Zn}$ tolerated all electrophiles and led, under moderate to excellent stereocontrol, to the corresponding trisubstituted β -(*Z*)-vinylsilanes in moderate to high yields. Conversely, only α -nitrogen-substituted alkynes were able to react with $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ and different carbon-based electrophiles. Due to the steric hindrance imparted by the *cis*-silicon group of the α -zinc- β -silyl alkene intermediate, electrophilic substitution with tin-based electrophiles did not lead to the desired products. α -Phosphor- or α -sulfur-substituted alkynes reacted in the sequential silylzincation–copper(I)-mediated electrophilic substitution protocol only with allyl bromide whereas α -oxygen-substituted alkynes failed to react.

The stereodivergence was induced by the different nature of the disilylzinc reagents. The Si–Zn bond of $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ is cleaved homolytically with traces of oxygen leading to a stepwise radical-based *trans*-selective silylmetalation. In contrast, the silylzincation with $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ follows a *cis*-selective polar mechanism. This disilylzinc reagent was previously used by AUER and OESTREICH in a copper(I)-catalyzed silylation of alkynes. The present work describes the first catalyst-free silylzincation of C–C triple bonds with $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$.

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

1	EINLEITUNG	1
1.1	Radikalische Silylierung von C–C-Dreifachbindungen	4
1.1.1	Bildung von Silylradikalen.....	4
1.1.2	Addition von Silylradikalen an C–C-Dreifachbindungen.....	6
1.1.3	Mechanismus der radikalischen Hydrosilylierung von C–C-Dreifachbindungen.....	14
1.1.4	Addition von Trialkylsilylradikalen an C–C-Dreifachbindungen	16
1.2	Silylmetallierung von C–C-Dreifachbindungen	18
1.2.1	Darstellung von Siliciumnukleophilen durch reduktive Metallierung	19
1.2.2	Addition von Silylmagnesiumverbindungen an C–C-Dreifachbindungen.....	20
1.2.3	Addition von Silylzinkverbindungen an C–C-Dreifachbindungen.....	22
1.2.3.1	Kupferkatalysierte Silylierungen von C–C-Dreifachbindungen mit Silylzinkverbindungen	22
1.2.3.2	Katalysatorfreie Silylzinkierungen von C–C-Dreifachbindungen.....	25
1.2.4	Addition von Silylkupferverbindungen an C–C-Dreifachbindungen.....	27
1.2.4.1	Kupferkatalysierte Silylierung von C–C-Dreifachbindungen mit Silylboronsäureestern	27
1.2.4.2	Abfangen der C(sp ²)–Cu-Bindungen mit Elektrophilen.....	32
1.3	Nukleophile Silylierung von α-heteroatomsubstituierten C–C-Dreifachbindungen	35
1.4	Stereodivergente Silylzinkierung von α-heteroatomsubstituierten Alkinen – Ausgangspunkt und Zielsetzung	38
2	RADIKALISCHE SILYLZINKIERUNG VON TERMINALEN INAMIDEN.....	41
2.1	Radikalische Silylzinkierung des terminalen Inamids 124 mit (Me ₃ Si) ₃ SiH/Et ₂ Zn	42
2.2	Funktionalisierung der C–Zn- und der C–Si-Bindung.....	46
3	RADIKALISCHE SILYLZINKIERUNG VON TERMINALEN INAMIDEN MIT SUPERSILYLZINK.....	51
3.1	Radikalische Silylzinkierung des terminalen Inamids 124 mit [(Me ₃ Si) ₃ Si] ₂ Zn	52
3.2	Funktionalisierung der C(sp ²)–Zn-Bindung	53
3.3	Mechanismus der radikalischen Silylzinkierung von Inamiden mit Supersilylzink und Et ₂ Zn	56
3.4	Fazit	57
4	IONISCHE SILYLZINKIERUNG VON TERMINALEN INAMIDEN.....	59
4.1	Ionische Silylzinkierung des Inamids 124 mit (Me ₂ PhSi) ₂ Zn·4LiCl.....	60
4.2	Funktionalisierung der C(sp ²)–Zn-Bindung	62
4.3	Fazit	64

5	ERWEITERUNG DES SUBSTRATSPEKTRUMS DER SILYLZINKIERUNG	65
5.1	Ionische und radikalische Silylzinkierung von terminalen α -heteroatomsubstituierten Alkinen.....	66
5.2	Funktionalisierung der C(sp ²)-Zn-Bindungen	69
5.2.1	Abfangen der C(sp ²)-Zn-Bindung aus der ionischen Silylzinkierung mit Allylbromid	71
5.2.1.1	Exkurs: Untersuchung der Bildung der Nebenprodukte 179–182	75
5.2.1.2	Untersuchungen zur Stabilität der intermediär gebildeten KNOCHEL-Cuprate	76
5.2.2	Abfangen der C(sp ²)-Zn-Bindung aus der ionischen Silylzinkierung mit weiteren Elektrophilen	77
5.2.3	Abfangen der C(sp ²)-Zn-Bindung aus der radikalischen Silylzinkierung mit Elektrophilen	80
5.3	Fazit	82
6	SILYLZINKIERUNG VON INTERNEN ALKINEN	85
6.1	Radikalische Silylzinkierung von internen Alkinen.....	85
6.2	Ionische Silylzinkierung von internen Alkinen.....	87
6.3	Fazit	87
7	NACHWEIS DES VINYLRAKIALS DURCH EINE RADIKALISCHE ARBUZOV-REAKTION	89
7.1	Abfangen des Vinylradikals durch eine radikalische ARBUZOV-Reaktion	90
7.2	Fazit	94
8	ZUSAMMENFASSUNG	95
EXPERIMENTAL PART		
9	GENERAL INFORMATION	103
10	GENERAL PROCEDURES	107
10.1	Frequently used chemicals	107
10.1.1	Preparation of anhydrous ZnCl ₂	107
10.1.2	Preparation of Me ₂ PhSiLi.....	107
10.1.3	Preparation of (Me ₂ PhSi) ₂ Zn·4LiCl.....	107
10.1.4	Preparation of [(Me ₃ Si) ₃ Si] ₂ Zn.....	107
10.1.5	Preparation of CuCN·2LiCl	108
10.2	General Procedures.....	108
10.2.1	General Procedure for Ionic Silylzincation of Alkynes Using (Me ₂ PhSi) ₂ Zn·4LiCl (GP1).....	108

10.2.2	General Procedure for Ionic Silylzincation of Alkynes Using $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ Followed by Deuteration (GP2).....	108
10.2.3	General Procedure for Ionic Silylzincation and Electrophilic Trapping Using $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ (GP3).....	109
10.2.4	General Procedure for Radical Silylzincation of Alkynes Using $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (GP4).....	109
10.2.5	General Procedure for Radical Silylzincation of Alkynes Using $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ Followed by Deuteration (GP5).....	109
10.2.6	General Procedure for Radical Silylzincation and Electrophilic Trapping Using $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (GP6).....	110
11	DESCRIPTION OF EXPERIMENTS	111
11.1	Preparation of Starting Materials.....	111
11.1.1	4,4-Dimethyloxazolidin-2-one (209)	111
11.1.2	(Bromoethynyl)triisopropylsilane (210).....	112
11.1.3	4,4-Dimethyl-3-((triisopropylsilyl)ethynyl)oxazolidin-2-one (211)	112
11.1.4	3-Ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (124).....	113
11.1.5	Methyl 2-(hydroxymethyl)acrylate (212)	114
11.1.6	Methyl 2-(bromomethyl)acrylate (213)	114
11.1.7	Ethynyl(phenyl)sulfane (156)	115
11.1.8	(<i>R</i>)-Ethynyl <i>p</i> -tolyl sulfoxide [(<i>R</i>)- 157]	116
11.1.9	Ethynyl <i>p</i> -tolyl sulfone (158).....	117
11.1.10	2,2,2-Tribromoethyl diisopropylcarbamate (214)	118
11.1.11	Ethynyl diisopropylcarbamate (165)	118
11.1.12	1-(1,2-Dichlorovinyl)-4-methoxybenzene (215)	119
11.1.13	1-(Ethynyloxy)-4-methoxybenzene (166).....	120
11.1.14	Diethyl ethynylphosphonate (167)	121
11.1.15	Hex-1-ynyl(<i>p</i> -tolyl)sulfane (199).....	122
11.1.16	(<i>R</i>)-1-(Hex-1-ynylsulfinyl)-4-methylbenzene [(<i>R</i>)- 200]	123
11.1.17	1-(Hex-1-ynylsulfonyl)-4-methylbenzene (202).....	124
11.1.18	Ethynyldimethyl(phenyl)silane (183).....	125
11.1.19	Dimethyl(pent-4-en-1-ynyl)(phenyl)silane (179).....	125
11.2	Ionic Silylzincation of Alkynes	127
11.2.1	(<i>E</i>)-3-{2-[Dimethyl(phenyl)silyl]vinyl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(<i>E</i>)- 149)	127
11.2.2	(<i>E</i>)-3-{2-[Dimethyl(phenyl)silyl]vinyl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one ($[\text{2H}]\text{-}\beta$ -(<i>E</i>)- 149)	128
11.2.3	(<i>E</i>)-Dimethyl(phenyl)[2-(phenylthio)vinyl]silane (β -(<i>E</i>)- 159).....	128

11.2.4	(<i>E</i>)-Dimethyl(phenyl)[2-(phenylthio)vinyl]silane ($[^2\text{H}]$ - β -(<i>E</i>)- 159).....	129
11.2.5	(<i>R,E</i>)-Dimethyl(phenyl)[2-(<i>p</i> -tolylsulfinyl)vinyl]silane (β -(<i>E</i>)-(<i>R</i>)- 161).....	130
11.2.6	(<i>R,E</i>)-Dimethyl(phenyl)[2-(<i>p</i> -tolylsulfinyl)vinyl]silane ($[^2\text{H}]$ - β -(<i>E</i>)-(<i>R</i>)- 161).....	131
11.2.7	(<i>E</i>)-Dimethyl(phenyl)(2-tosylvinyl)silane (β -(<i>E</i>)- 163).....	132
11.2.8	(<i>E</i>)-Dimethyl(phenyl)(2-tosylvinyl)silane ($[^2\text{H}]$ - β -(<i>E</i>)- 163).....	133
11.2.9	(<i>E</i>)-2-[Dimethyl(phenyl)silyl]vinyl diisopropylcarbamate (β -(<i>E</i>)- 168).....	133
11.2.10	(<i>E</i>)-2-[Dimethyl(phenyl)silyl]vinyl diisopropylcarbamate ($[^2\text{H}]$ - β -(<i>E</i>)- 168).....	135
11.2.11	(<i>E</i>)-[2-(4-Methoxyphenoxy)vinyl]dimethyl(phenyl)silane (β -(<i>E</i>)- 170).....	136
11.2.12	(<i>E</i>)-Diethyl 2-[dimethyl(phenyl)silyl]vinylphosphonate (β -(<i>E</i>)- 172).....	137
11.2.13	(<i>E</i>)-Diethyl 2-[dimethyl(phenyl)silyl]vinylphosphonate ($[^2\text{H}]$ - β -(<i>E</i>)- 172).....	138
11.2.14	(<i>E</i>)-3-{1-[Dimethyl(phenyl)silyl]penta-1,4-dien-2-yl}-4,4-dimethyl-oxazolidin-2-one (β -(<i>E</i>)- 151).....	138
11.2.15	(<i>E</i>)-Dimethyl(phenyl)[2-(phenylthio)penta-1,4-dienyl]silane (β -(<i>E</i>)- 174).....	140
11.2.16	(<i>R,E</i>)-Dimethyl(phenyl)[2-(<i>p</i> -tolylsulfinyl)penta-1,4-dienyl]silane (β -(<i>E</i>)-(<i>R</i>)- 175).....	141
11.2.17	(<i>E</i>)-Dimethyl(phenyl)(2-tosylpenta-1,4-dienyl)silane (β -(<i>E</i>)- 176).....	142
11.2.18	(<i>E</i>)-Diethyl 1-[dimethyl(phenyl)silyl]penta-1,4-dien-2-ylphosphonate (β -(<i>E</i>)- 177).....	143
11.2.19	(<i>E</i>)-1-[Dimethyl(phenyl)silyl]penta-1,4-dien-2-yl diisopropylcarbamate (β -(<i>E</i>)- 178).....	144
11.2.20	(<i>E</i>)-Methyl 5-[dimethyl(phenyl)silyl]-4-(4,4-dimethyl-2-oxooxazolidin-3-yl)-2-methylenepent-4-enoate (β -(<i>E</i>)- 152).....	145
11.2.21	(<i>E</i>)-3-{1-[Dimethyl(phenyl)silyl]penta-1,3,4-trien-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(<i>E</i>)- 153).....	146
11.2.22	(<i>E</i>)-3-{1-[Dimethyl(phenyl)silyl]-3-oxo-3-phenylprop-1-en-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(<i>E</i>)- 154).....	147
11.2.23	(<i>E</i>)-3-{1-[Dimethyl(phenyl)silyl]-5-methyl-3-oxohexa-1,4-dien-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(<i>E</i>)- 155).....	148
11.3	Radical Silylzincation of Terminal Alkynes.....	150
11.3.1	(<i>Z</i>)-3-{2-[1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]vinyl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-on (β -(<i>Z</i>)- 126).....	150
11.3.2	(<i>Z</i>)-1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-[2-(phenylthio)vinyl]-2-(trimethylsilyl)trisilane (β -(<i>Z</i>)- 160).....	151
11.3.3	(<i>Z</i>)-1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-[2-(phenylthio)vinyl]-2-(trimethylsilyl)trisilane ($[^2\text{H}]$ - β -(<i>Z</i>)- 160).....	152
11.3.4	(<i>Z</i>)-3-{1-[1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]prop-1-en-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(<i>Z</i>)- 133).....	152

11.3.5	(Z)-3-{1-[1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]penta-1,4-dien-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(Z)- 134)	153
11.3.6	Methyl (Z)-4-(4,4-dimethyl-2-oxooxazolidin-3-yl)-5-[1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]-2-methylenepent-4-enoate (β -(Z)- 135)	154
11.3.7	(Z)-3-{1-[Cyclohex-2-enyl]-2-(1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]vinyl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(Z)- 136)	155
11.3.8	(Z)-3-{1-[1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]penta-1,3,4-trien-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(Z)- 137)	156
11.3.9	(Z)-3-{1-[1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]-3-oxo-3-phenylprop-1-en-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(Z)- 139).....	157
11.3.10	(Z)-3-{1-[1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]-3-oxohept-1-en-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(Z)- 140)	159
11.3.11	(Z)-3-{1-[1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]-5-methyl-3-oxohexa-1,4-dien-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(Z)- 141)	159
11.3.12	(E)-3-{2-[1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]-1-(tributylstannyl)vinyl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(E)- 148)	161

ANHANG

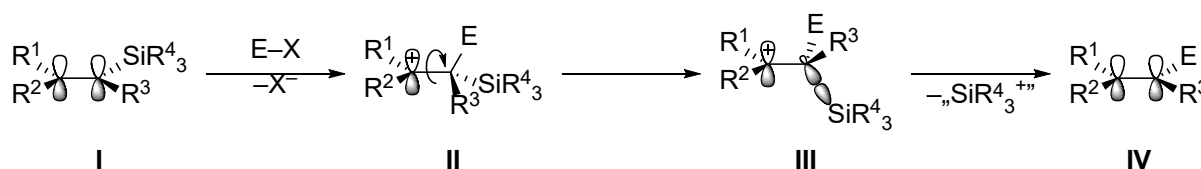
A1	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	167
A2	LITERATURVERZEICHNIS	171
A3	LEBENS LAUF	182

THEORETISCHER TEIL

1 EINLEITUNG

Organosiliciumverbindungen, insbesondere Vinylsilane,^[1] sind wichtige Synthesebausteine in der organischen Chemie und fanden Anwendung in zahlreichen Naturstoffsynthesen.^[2,3,4] Dabei dient die Silylgruppe oftmals als stereochemisches Kontrollelement,^[5] welches sich im Vergleich zu anderen funktionellen Gruppen durch eine relativ hohe Robustheit gegenüber verschiedenen Reaktionsbedingungen auszeichnet und sich leicht durch Protodesilylierung oder Oxidation abspalten lässt.

Charakteristisch für die Reaktivität von Vinylsilanen ist der Erhalt der stereochemischen Information der C–C-Doppelbindung in elektrophilen Substitutionsreaktionen, welche nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus verlaufen (Schema 1.1).^[6] Diese findet am siliciumtragenden Kohlenstoffatom **I** statt, wobei das intermediär gebildete β -Carbeniumion **II** durch den β -Silyleffekt stabilisiert wird. Durch eine Rotation um die C–C-Einfachbindung wird das thermodynamisch stabilere Carbeniumion **III** gebildet, bei dem das p_z -Orbital des Carbeniumions durch Hyperkonjugation mit der σ -C–Si-Bindung stabilisiert wird [$\sigma(\text{Si}-\text{C}_\alpha) \rightarrow p_z(\text{C}_\beta)$]. Daher wird nach einer Eliminierung des „Silyliumions“ das Alken **IV** diastereospezifisch gebildet.

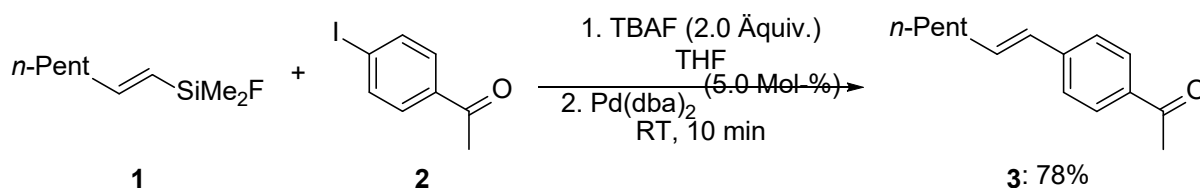


Schema 1.1: Allgemeiner Additions-Eliminierungs-Mechanismus der Vinylsilane.

Eine weitere wichtige Syntheseanwendung von Vinylsilanen ist die übergangsmetallkatalysierte HIYAMA–DENMARK-Kupplung zur C–C-Bindungsverknüpfung

- [1] a) E. A. Anderson, D. S. W. Lim in *Science of Synthesis, Knowledge Update* 2015/1 (Hrsg.: M. Oestreich, C. Ramsden, T. Wirth), Thieme, Stuttgart, **2015**, S. 59–157; b) K. Oshima in *Science of Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: S. V. Ley, I. Fleming), Thieme, Stuttgart, **2002**, S. 713–756.
- [2] *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**; b) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **2001**.
- [3] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**.
- [4] a) T. H. Chan, I. Fleming, *Synthesis* **1979**, 761–786; b) E. Langkopf, D. Schinzer, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1375–1408.
- [5] a) R. J.-R. Hwu, S.-C. Tsay, B.-L. Cheng in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1998**, S. 431–494; b) I. Fleming, A. Barbero, D. Walter, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2063–2192.
- [6] I. Fleming, J. Dunoguès, R. Smithers, *Org. React.* **1989**, 37, 57–575.

(Gleichung 1.1).^[7] Dabei werden Vinylsilane **1** palladiumkatalysiert mit Alkenyl-, Alkyl- oder Arylhalogeniden **2** zu Alkenen **3** verknüpft.^[7a]



Gleichung 1.1: Darstellung des Alkens **3** über eine palladiumkatalysierte HIYAMA-DENMARK-Kreuzkupplung des Vinylsilans **1** mit einem Iodbenzolderivat **2**.

Zur Darstellung von Vinylsilanen gibt es zahlreiche Methoden.^[1] Hier sind vor allem die Reduktion von Alkynylsilanen durch Hydrierung (H–H),^[8] Hydrometallierung (H–M)^[9] oder Carbometallierung (C–M)^[10] (Schema 1.2, oben links), die nukleophile Addition von Vinylnukleophilen an elektrophile Siliciumverbindungen (Schema 1.2, oben rechts)^[11] sowie die Silylmetallierung (Schema 1.2, unten rechts) und die Hydrosilylierung^[12,13] von Alkinen zu nennen (Schema 1.2, unten links). Im Folgenden werden die radikalische Hydrosilylierung (Kapitel 1.1) und die Silylmetallierung von Alkinen (Kapitel 1.2) näher vorgestellt.

^[7] Für Übersichtsartikel siehe: a) S. E. Denmark, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2915–2927; b) S. E. Denmark, R. F. Sweis in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 163–213; c) S. E. Denmark, M. H. Ober, *Aldrichim. Acta* **2003**, 36, 75–85; d) T. Hiyama in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 421–453; e) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Synlett* **1991**, 845–853.

^[8] Für eine ausgewählte stereoselektive Reduktion eines Alkynylsilans durch ein Diimidtransferreagenz siehe: B. M. Trost, M. U. Frederiksen, J. P. N. Papillon, P. E. Harrington, S. Shin, B. T. Shireman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3666–3667.

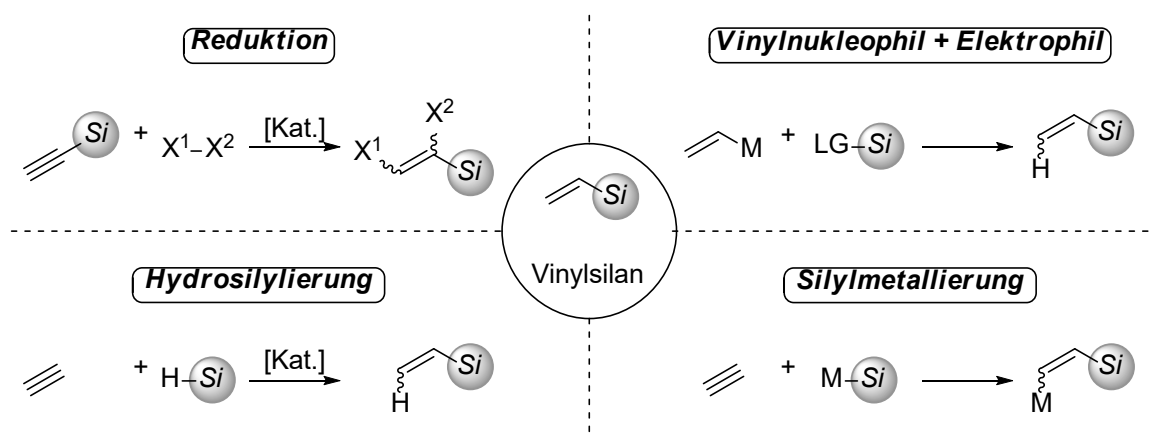
^[9] Für ausgewählte Beispiele siehe: a) J. A. Soderquist, B. Santiago, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5113–5116; b) J. C. Anderson, R. H. Munday, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8971–8974.

^[10] Für ein repräsentatives Beispiel siehe: T. Kamei, K. Itami, J.-i. Yoshida, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1824–1835.

^[11] Für ausgewählte Beispiele siehe: a) H. Shinokubo, H. Miki, T. Yokoo, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron* **1995**, 51, 11681–11692; b) K. Murakami, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1415–1417.

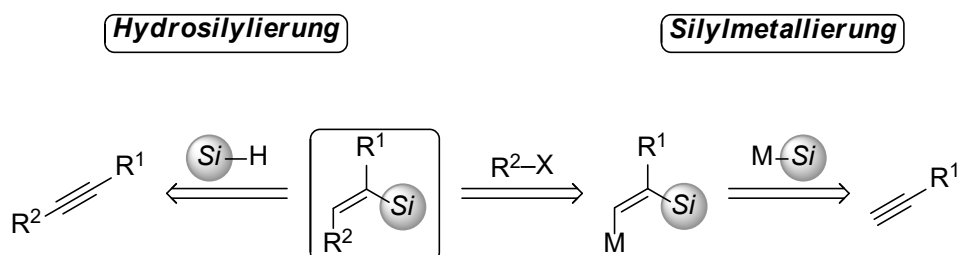
^[12] *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances* (Hrsg.: B. Marciniec), Springer, **2009**.

^[13] Für kürzlich erschienene Übersichtsartikel zu übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierungen von C–C-Mehrfachbindungen siehe: a) M. Zaranek, B. Marciniec, P. Pawluc, *Org. Chem. Front.* **2016**, 3, 1337–1344; b) J. Sun, L. Deng, *ACS Catal.* **2016**, 6, 290–300; c) B. M. Trost, Z. T. Ball, *Synthesis* **2005**, 853–887; d) B. Marciniec, *Silicon Chem.* **2002**, 1, 155–175.



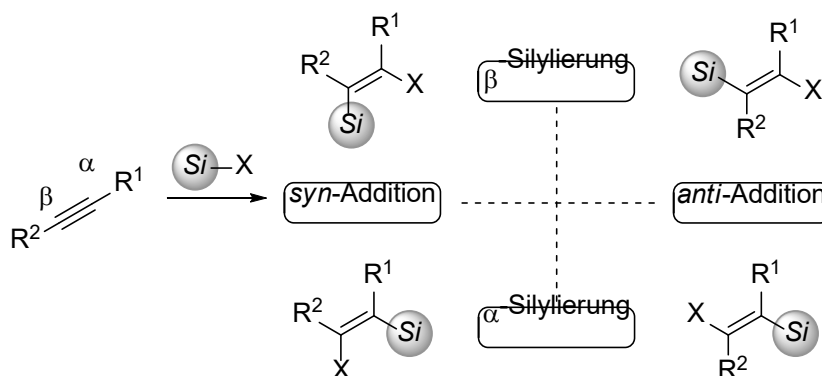
Schema 1.2: Übersicht über die wichtigsten Darstellungsmethoden von Vinylsilanen. Si = SiR₃, LG = Abgangsgruppe

In den vergangenen Jahrzehnten wurden zahlreiche Hydrosilylierungen von Alkinen beschrieben.^[12,13] Durch die Variation des eingesetzten Katalysatorsystems können unter hoher Regio- und Stereokontrolle alle Isomere von terminalen Vinylsilanen synthetisiert werden. Dennoch bergen Hydrosilylierungen den Nachteil, dass interne Alkine oft nur ohne Regiokontrolle eingesetzt werden können. Dies macht die stereoselektive Synthese von internen Vinylsilanen durch Hydrosilylierungen problematisch (Schema 1.3, links). Einen entscheidenden Vorteil bietet die Silylmetallierung von Alkinen. Durch die Bildung einer C–M-Bindung ist eine weitere Funktionalisierung mit Elektrophilen zur C–C-Bindungsknüpfung möglich. Dies ermöglicht die Synthese von internen Vinylsilanen ausgehend von terminalen C–C-Dreifachbindungen (Schema 1.3, rechts). Diese Silylmetallierungen verlaufen allgemein unter einer hohen Regiokontrolle. Eine weitere Funktionalisierung der C–M-Bindung liefert regioselektiv das entsprechende interne Vinylsilan.



Schema 1.3: Darstellung interner Vinylsilane durch Hydrosilylierung oder Silylmetallierung. Si = SiR₃, M = Metall

Sowohl bei Hydrosilylierungen als auch bei Silylmetallierungen entscheiden die Regio- und Stereokontrolle über den synthetischen Nutzen der jeweiligen Methode (Schema 1.4). Durch *syn*-Additionen werden (*E*)-Vinylsilane (für X = H) erhalten, wohingegen *anti*-Additionen zu den entsprechenden (*Z*)-Isomeren (für X = H) führen. Außerdem sind entweder eine α-Silylierung oder eine β-Silylierung möglich.



Schema 1.4: Übersicht aller möglichen Vinylsilanisomere, welche durch Silylmetallierung oder Hydrosilylierung von internen C–C-Dreifachbindungen gebildet werden können. Si = SiR₃, X = H, Metall

Dieses Kapitel widmet sich der Darstellung von Vinylsilanen ausgehend von terminalen und internen Alkinen. Der Fokus liegt dabei zunächst auf der Hydrosilylierung unter radikalischen Reaktionsbedingungen. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden die Additionen von Silylmagnesium-, Silylzink- und Silylkupferverbindungen an C–C-Dreifachbindungen als Beispiele für die Silylmetallierung vorgestellt.

1.1 Radikalische Silylierung von C–C-Dreifachbindungen

1.1.1 Bildung von Silylradikalen

Silylradikale **VII** können durch eine homolytische Si–H- oder Si–Si-Bindungsspaltung gebildet werden.^[14,15] Zum einen können Hydrosilane **V** durch den Zusatz eines weiteren Radikals **VI** gespalten werden (Schema 1.5, oben),^[16] zum anderen können auch Disilane **VIII** durch eine Photolyse zur Bildung von Silylradikalen **VII** eingesetzt werden (Schema 1.5, unten).^[17,18]

[14] Für die Darstellung langlebiger Silylradikale durch Einelektronenoxidationen von Silylmetallverbindungen siehe: a) M. Kira, T. Obata, I. Kon, H. Hashimoto, M. Ichinohe, H. Sakurai, S. Kyushin, H. Matsumoto, *Chem. Lett.* **1998**, 1097–1098; b) A. Sekiguchi, T. Fukawa, M. Nakamoto, V. Y. Lee, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9865–9869.

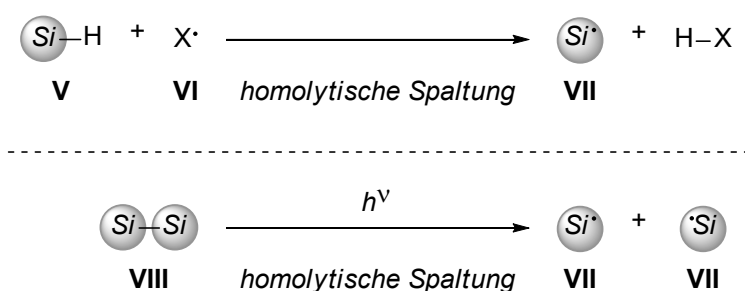
[15] Für die Darstellung von Silylradikalen durch photolytische Si–B-Bindungshomolyse siehe: A. Matsumoto, Y. Ito, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5707–5711.

[16] Für Übersichtsartikel zu Silylradikalen siehe: a) Y. Landais in *Science of Synthesis, Knowledge Update* 2013/3 (Hrsg.: K. Banert, A. P. Dobbs, D. G. Hall, M. North, M. Oestreich), Thieme, Stuttgart, **2013**, S. 43–92; b) C. Chatgililoglu, *Organosilanes in Radical Chemistry*, Wiley, Chichester, **2004**; c) C. Chatgililoglu, C. H. Schiesser in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, **2001**, S. 341–390; d) C. Chatgililoglu, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1229–1251.

[17] M. G. Steinmetz, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1527–1588.

[18] Für die photolytische Spaltung von Silan siehe: D. G. White, E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3897–3902.

Gängige eingesetzte Radikalstarter **VI** sind unter anderem kohlenstoff-, sauerstoff-, stickstoff-, oder schwefelzentriert.^[19]

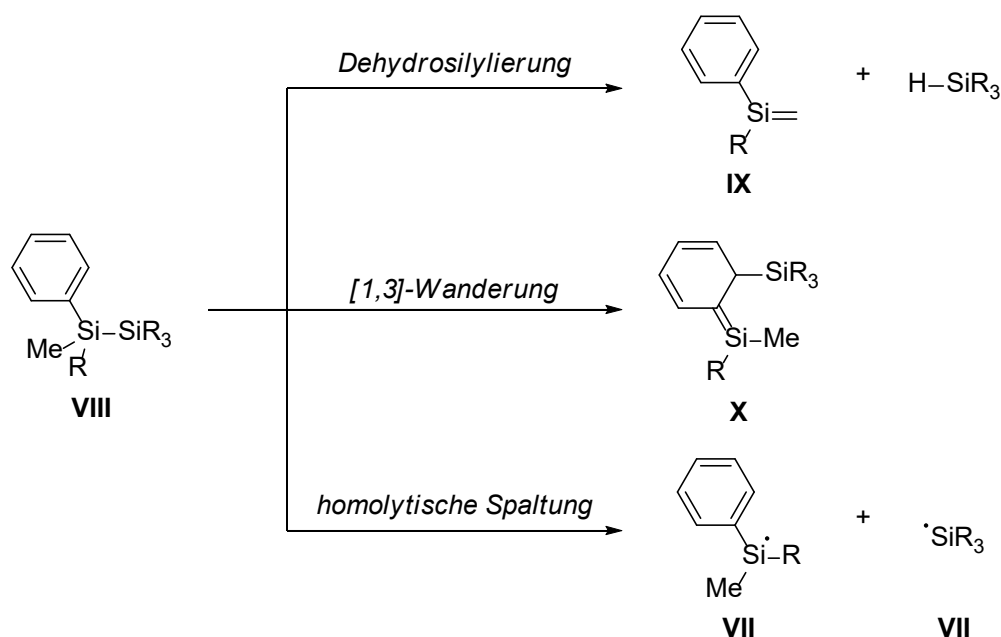


Schema 1.5: Homolytische Spaltung von Hydrosilanen **V** oder Disilanen **VIII** zur Darstellung von Silylradikalen **VII**. Si = SiR₃, X = Radikalstarter

Die Photolyse von Disilanen ist jedoch nur auf ein enges Substratspektrum begrenzt.^[20] Als Nebenreaktionen können Dehydrosilylierungen zu Silenen **IX** oder [1,3]-Wanderungen zu Silatrienen **X** auftreten. Die Dehydrosilylierung ist gegenüber der Homolyse bevorzugt, wenn eine der Silylgruppen einen Methylsubstituenten trägt und die zweite Silylgruppe sterisch möglichst anspruchsvoll ist (Schema 1.6, oben). Dagegen tritt bei phenylsubstituierten Disilanen mit einem sterisch leicht zugänglichen zweiten Silylrest die [1,3]-Wanderung als Nebenreaktion auf (Schema 1.6, mittig). Die Homolyse kann jedoch durch radikalstabilisierende Substituenten begünstigt werden (Schema 1.6, unten).^[20a-c]

^[19] C. Chatgililoglu, M. Newcomb, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 44, 67–112.

^[20] a) G. W. Sluggett, W. J. Leigh, *Organometallics* **1992**, 11, 3731–3736; b) W. J. Leigh, G. W. Sluggett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7531–7532; c) W. J. Leigh, G. W. Sluggett, *Organometallics* **1994**, 13, 269–281; d) G. W. Sluggett, W. J. Leigh, *Organometallics* **1994**, 13, 1005–1013.



Schema 1.6: Dehydrosilylierung und [1,3]-Wanderung als mögliche Nebenreaktionen bei der homolytischen Spaltung von Disilanen **VIII** durch Photolyse.

1.1.2 Addition von Silylradikalen an C–C-Dreifachbindungen

Die radikalische Hydrosilylierung^[21] von Alkinen wurde erstmals 1947 von BURKHARD und KRIEBLE beschrieben (Schema 1.7, oben links).^[22] Neben der Hydrosilylierung von verschiedenen Alkenen gelang in Spuren die radikalische Disilylierung von Acetylen (**XI**, $R^1 = \text{H}$) zu 1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan (**4**). Einen anderen Ansatz nutzen dagegen WHITE und ROCHOW mit dem Einsatz einer Quecksilberdampflampe zur photolytischen Aktivierung von SiH_4 (Schema 1.7, oben rechts).^[18] So gelang es, Acetylen (**XI**, $R^1 = \text{H}$) zu Vinylsilan **5** umzusetzen. BENKESER und HICKNER ließen sich im Jahre 1958 von der bereits bekannten radikalischen Hydrosilylierung von Alkenen^[23] inspirieren und setzten erstmals höhersiedende alkylsubstituierte Alkine **XI** ein (Schema 1.7, unten links).^[24] Die sterisch leicht zugänglichen Alkylalkyne **XI** ($R^1 = n\text{-Pr}$, $n\text{-Pent}$, $n\text{-Hex}$) lieferten mit Trichlorsilan und DBPO unter moderater Stereokontrolle die entsprechenden β -(Z)-Vinylsilane **XII** in mäßigen Ausbeuten. Wenige Jahre später wurde im Rahmen einer genaueren Betrachtung der Diastereoselektivität 3,3-Dimethylbut-1-in (**XI**, $R^1 = t\text{-Bu}$) als Substrat eingesetzt (Schema 1.7, unten rechts).^[25]

^[21] Für einen Übersichtsartikel zu Additionen von Silylradikalen an ungesättigte Verbindungen siehe: A. Alberti, G. F. Pedulli, *Rev. Chem. Intermed.* **1987**, 8, 207–246.

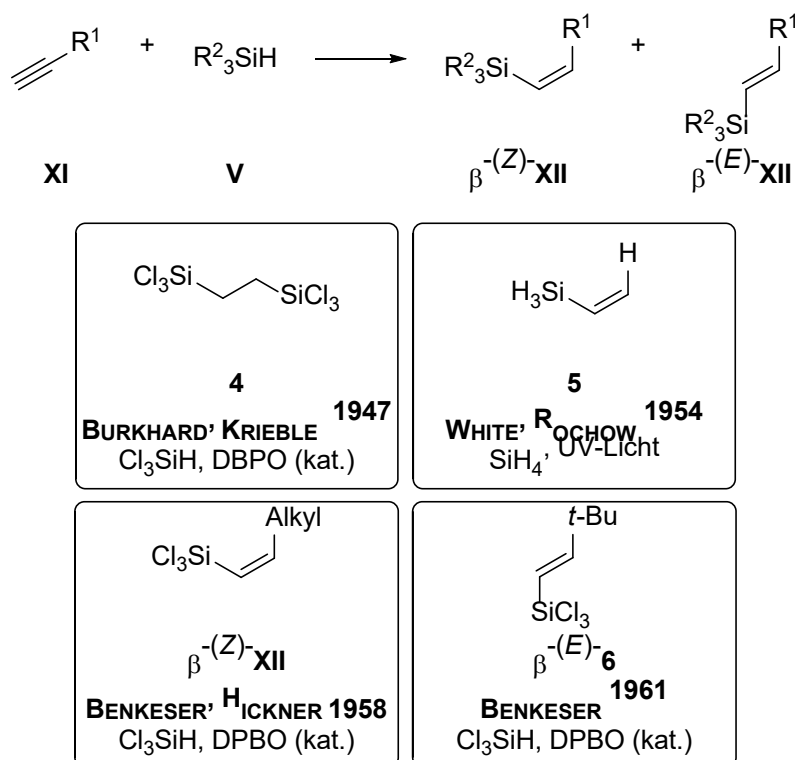
^[22] C. A. Burkhard, R. H. Krieble, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2687–2689.

^[23] Für ausgewählte Beispiele aus der Literatur siehe: a) L. H. Sommer, F. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 188–188; b) F. W. Pietrusza, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 484–486.

^[24] R. A. Benkeser, R. A. Hickner, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5298–5300.

^[25] R. A. Benkeser, M. L. Burrous, L. E. Nelson, J. V. Swisher, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4385–4389.

Aufgrund der sterischen Abstoßungen zwischen der *tert*-Butylgruppe und der Silylgruppe wurde dabei stereoselektiv das β -(*E*)-Isomer **6** erhalten.



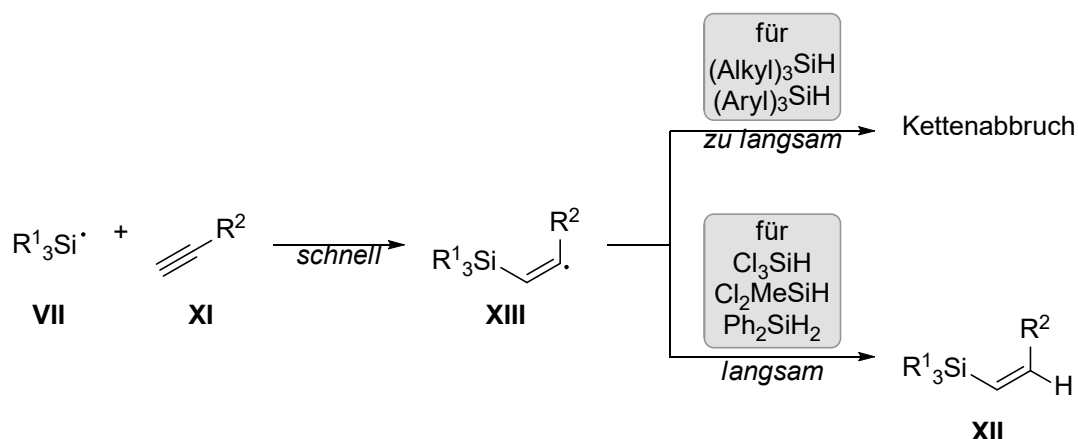
Schema 1.7: Radikalische Hydrosilylierungen von terminalen Alkinen **XI** mit Chlorsilanen oder Monosilan.

Im Allgemeinen ist die Addition eines Silylradikals **VII** an eine C–C-Dreifachbindung **XI** eine kinetisch begünstigte Reaktion (Schema 1.8).^[26,27] Die Reaktionsgeschwindigkeit der darauffolgenden Wasserstoffübertragung vom Hydrosilan auf das Vinylradikal **XIII** ist dagegen abhängig von der Si–H-Bindungsstärke.^[28] Bei Hydrosilanen mit einer starken Si–H-Bindung, wie beispielsweise Trialkyl- oder Triarylsilane, ist dieser Schritt so langsam, dass zuvor der Kettenabbruch durch die Rekombination zweier Radikale geschieht (Schema 1.8, oben). Nur mit reaktiveren Hydrosilanen mit schwächeren Si–H-Bindungen wird das Vinylsilan **XII** gebildet, da die Reduktion gegenüber dem Kettenabbruch kinetisch begünstigt wird (Schema 1.8, unten). So eignen sich für die radikalische Hydrosilylierung von C–C-Mehrfachbindungen^[22–25] Trichlorsilan, Dichlormethylsilan und Diphenylsilan, welche schwache Si–H-Bindungen aufweisen.

[26] Für EPR-spektroskopische Untersuchungen von silylsubstituierten Vinylradikalen siehe: a) D. Griller, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6203–6205; b) J. W. Cooper, D. Griller, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 233–235; c) D. Griller, J. W. Cooper, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4269–4275.

[27] C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3292–3296.

[28] N. M. K. El-Durini, R. A. Jackson, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 117–121.



Schema 1.8: Die radikalische Hydrosilylierung von Alkinen **XI** erfordert Hydrosilane mit einer schwachen Si–H-Bindung, da sonst die Kettenabbruchreaktion schneller ist als die Reduktion zum Vinylsilan **XII**.

Eine wegweisende Arbeit zur Stabilität von Silylradikalen wurde von CHATGILIALOGLU und Mitarbeitern präsentiert.^[29,30] Sie erkannten, dass weitere Silylreste zur Stabilisierung von Silylradikalen beitragen, wobei die Si–H-Bindung geschwächt wird. So wurde in (Me₃Si)₃SiH eine niedrigere Bindungsdissoziationsenergie als in (Alkyl)₃SiH gemessen.^[29,31,32] Aufgrund der schwachen Si–H-Bindung überträgt (Me₃Si)₃SiH effizient Wasserstoffatome auf Alkyl- oder Alkenylradikale.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen setzten CHATGILIALOGLU und Mitarbeiter alkyl- und estersubstituierte terminale Alkine **7–9** mit (Me₃Si)₃SiH und AIBN oder Triethylboran zu den entsprechenden Vinylsilanen **10–12** um (Tabelle 1.1).^[33] Die Reaktion mit Oct-1-in (**7**) führte mit AIBN als Radikalstarter zum β-(*E*)-Vinylsilan **10** mit einer niedrigen Diastereoselektivität von 45:55 (Eintrag 1). Im Vergleich dazu lieferte die radikalische Hydrosilylierung mit Triethylboran das β-(*Z*)-Vinylsilan **10** mit einer höheren Diastereoselektivität von 77:23 (Eintrag 2). Der Ester **8** reagierte mit AIBN mit einer moderaten Diastereoselektivität von 84:16 zum β-(*Z*)-Vinylsilan **11** (Eintrag 3). Mit Triethylboran wurde dagegen fast ausschließlich das β-(*Z*)-Vinylsilan **11** gebildet (Eintrag 4). Das sterisch anspruchsvolle *tert*-butylsubstituierte Alkin **9** führte sowohl mit AIBN als auch mit Triethylboran unter hoher Stereokontrolle zur Bildung des entsprechenden β-(*E*)-Vinylsilans **12** (Einträge 5

[29] J. M. Kanabus-Kaminska, J. A. Hawari, D. Griller, C. Chatgililoglu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5267–5268.

[30] Für einen Übersichtsartikel zu langlebigen und stabilen Silylradikalen siehe: B. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig in *Encyclopedia of radicals in chemistry, biology, and materials* (Hrsg.: C. Chatgililoglu, A. Studer), Wiley, Chichester, **2012**, S. 2117–2146.

[31] BDE (Si–H) Et₃Si–H: 90.1 kcal/mol; BDE (Si–H) (Me₃Si)₃Si–H: 79.0 kcal/mol. Siehe Lit. [29].

[32] Für Übersichtsartikel zu (Me₃Si)₃SiH siehe: a) C. Chatgililoglu, J. Lalevée, *Molecules* **2012**, *17*, 527–555; b) C. Chatgililoglu, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2310–2320; c) C. Chatgililoglu, C. Ferreri, T. Gimisis in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, **1998**, S. 1539–1579.

[33] B. Kopping, C. Chatgililoglu, M. Zehnder, B. Giese, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3994–4000.

und 6). Aufgrund des sterischen Anspruchs der *tert*-Butylgruppe wird hierbei ein *syn*-Angriff verhindert. Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits von BENKESER mit Trichlorsilan und DBPO beobachtet (Schema 1.7).^[25]

Tabelle 1.1: Radikalische Hydrosilylierung von den terminalen Alkinen **7–9** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ und AIBN oder Triethylboran als Radikalstarter.

$\text{R-C}\equiv\text{C-H}$ (7-9) $\xrightarrow[\text{Toluol, 60-70 } ^\circ\text{C}]{\begin{smallmatrix} (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH (1.2-1.3 \u00c4quiv.) \\ \text{AIBN (0.24 \u00c4quiv.) oder} \\ \text{Et}_3\text{B/O}_2 \text{ (0.20 \u00c4quiv.)} \end{smallmatrix}}$ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-CH=CH-R}$ (β -(Z)-**10-12**) + $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-CH=CH-R}$ (β -(E)-**10-12**)

Eintrag	R	Radikalstarter	Ausbeute [%]	Z:E
1	<i>n</i> -Hex (7)	AIBN	10 : 87	45:55
2	<i>n</i> -Hex (7)	Et ₃ B	10 : 87	77:23
3	CO ₂ Et (8)	AIBN	11 : 87	84:16
4	CO ₂ Et (8)	Et ₃ B	11 : 89	97:3
5	<i>t</i> -Bu (9)	AIBN	12 : 89	1:99
6	<i>t</i> -Bu (9)	Et ₃ B	12 : 79	1:99

Diese Reaktionsvorschriften ermöglichten sogar die regioselektive Umsetzung von internen Phenylacetylderivaten **13–15** zu den entsprechenden Vinylsilanen **16–18** (Tabelle 1.2).^[33] Die Reaktion mit dem *n*-pentylsubstituierten Phenylacetylen **13** führte mit AIBN als Radikalstarter unter niedriger Stereokontrolle zum (*E*)-Vinylsilan **16** (Eintrag 1). Im Vergleich dazu lieferte die Reaktion des Alkins **13** mit Triethylboran als Radikalstarter unter einer m\u00e4\u00dfigen Stereokontrolle das (*Z*)-Vinylsilan **16** in einer niedrigen Ausbeute (Eintrag 2). Das Nitril **14** wurde mit sowohl mit AIBN als auch mit Triethylboran nur unter einer moderaten Stereokontrolle zum (*Z*)-Vinylsilan **17** umgesetzt (Eintr\u00e4ge 3 und 4). Ausgehend vom Ester **15** wurde das (*E*)-Vinylsilan **18** mit AIBN oder Triethylboran unter einer hohen Stereokontrolle gebildet (Eintr\u00e4ge 5 und 6). Als m\u00f6glichen Grund f\u00fcr die Umkehr der Diastereoselektivit\u00e4t f\u00fchren die Autoren einen abschirmenden Effekt des Substituenten R an, welcher beim *n*-pentylsubstituierten Phenylacetylen **13** und vor allem beim Ester **15** einen *anti*-Angriff beg\u00fcnstigt.^[33]

Tabelle 1.2: Radikalische Hydrosilylierung von internen Phenylacetylenen **13–15** mit AIBN und Triethylboran als Radikalstarter.

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ (13–15) $\xrightarrow[\text{Toluol, 60–70 } ^\circ\text{C}]{\begin{smallmatrix} (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH (1.2–1.3 \AAquiv.)} \\ \text{AIBN (0.24 \AAquiv.) oder} \\ \text{Et}_3\text{B/O}_2 \text{ (0.20 \AAquiv.)} \end{smallmatrix}}$ $\text{(Me}_3\text{Si)}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ (Z)-16–18 + $\text{(Me}_3\text{Si)}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ (E)-16–18

Eintrag	R	Radikalstarter	Ausbeute [%]	Z:E
1	<i>n</i> -Pent (13)	AIBN	16 : 60	45:55
2	<i>n</i> -Pent (13)	Et ₃ B	16 : 23	61:39
3	CN (14)	AIBN	17 : 84	65:35
4	CN (14)	Et ₃ B	17 : 62	89:11
5	CO ₂ Et (15)	AIBN	18 : 85	1:99
6	CO ₂ Et (15)	Et ₃ B	18 : 58	1:99

Fast zeitgleich zu CHATGILIALOGLUS Arbeiten veröffentlichten die Gruppen um OSHIMA und UTIMOTO einen Vergleich von verschiedenen Hydrosilanen in der radikalischen Hydrosilylierung von Dodec-1-in (**19**) mit Triethylboran als Radikalstarter (Tabelle 1.3).^[34] Mit Triphenylsilan und Diphenylsilan wurden die β-(Z)-Vinylsilane **20** und **21** unter moderater bis hoher Stereokontrolle in niedrigen Ausbeuten gebildet (Einträge 1 und 2). Diese radikalischen Hydrosilylierungen erforderten jedoch eine lange Reaktionszeit und einen Überschuss an Hydrosilan und Radikalstarter.

Tabelle 1.3: Untersuchungen zur Reaktivität verschiedener Hydrosilane in der radikalischen Hydrosilylierung von Dodec-1-in (**19**).

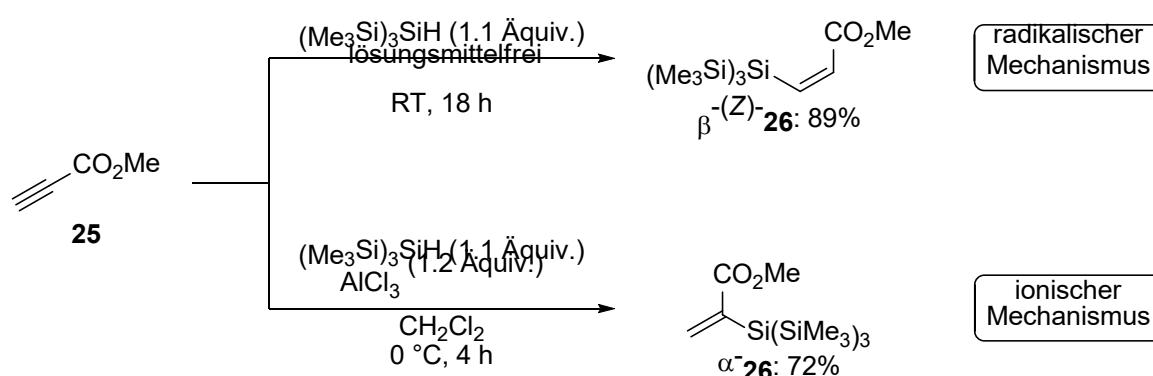
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$ (**19**) $\xrightarrow[\text{Benzol, RT, t}]{\begin{smallmatrix} \text{Si-H (\AAquiv.)} \\ \text{Et}_3\text{B (\AAquiv.)} \end{smallmatrix}}$ $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ β-(Z)-**20–24** + $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ β-(E)-**20–24**

Eintrag	Si–H [Äquiv.]	Et ₃ B [Äquiv.]	Zeit [h]	Ausbeute [%]	Z:E
1	Ph ₃ SiH (2.0)	2.0	88	20 : 42	92:8
2	Ph ₂ SiH ₂ (2.0)	2.0	75	21 : 20	71:29
3	Me ₃ SiSiPh ₂ H (1.1)	1.0	44	22 : 78	94:6
4	(Me ₃ Si) ₂ SiPhH (1.1)	0.10	12	23 : 74	94:6
5	(Me ₃ Si) ₃ SiH (1.1)	0.10	3	24 : 98	94:6

^[34] K. Miura, K. Oshima, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 2356–2364.

Durch die Einführung eines Trimethylsilylsubstituenten gelang es, die Reaktionszeit und die Anzahl der Äquivalente der Reagenzien zu halbieren (Tabelle 1.3, Eintrag 3). Das β -(Z)-Vinylsilan **22** wurde diastereoselektiv in einer zufriedenstellenden Ausbeute erhalten. Ein ähnliches Resultat wurde mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PhSiH}$ beobachtet (Eintrag 4). Dabei wurde mit katalytischen Mengen Triethylboran das β -(Z)-Vinylsilan **23** bereits nach zwölf Stunden gebildet. Die Umsetzung von Dodec-1-in (**19**) mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ lieferte bereits nach drei Stunden unter hoher Stereokontrolle das β -(Z)-Vinylsilan **24** in einer nahezu quantitativen Ausbeute (Eintrag 5). Diese Beobachtungen stimmen mit CHATGILIALOGLUS Untersuchungen zur Stabilität von Silylradikalen überein.^[29]

Aufbauend auf den Ergebnissen von CHATGILIALOGLU^[33] widmeten sich LIU, YAMAZAKI und YAMABE der regioselektiven Hydrosilylierung von Propiolsäurederivaten (Schema 1.9).^[35] Eine lösungsmittelfreie Reaktion des Esters **25** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ lieferte unter hoher Regio- und Stereokontrolle das β -(Z)-Vinylsilan β -(Z)-**26** in einer Ausbeute von 89% (Schema 1.9, oben). Obwohl der Reaktionsmischung kein Radikalstarter^[36] zugefügt wurde, gehen die Autoren dennoch von einem radikalischen Mechanismus aus und untermauern dies mit theoretischen Rechnungen. Als Kettenstart wird eine Autoxidation des Hydrosilans vermutet (Schema 1.10). Durch die Zugabe des Radikalfängers 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (0.1 Äquiv.) wurde die Reaktion verlangsamt, was weitere Hinweise auf einen radikalischen Mechanismus lieferte. Durch die Zugabe einer LEWIS-Säure konnte die Regioselektivität der Hydrosilylierung beeinflusst werden (Schema 1.9, unten). Mit einem Überschuss Aluminiumtrichlorid wurde selektiv das α -Vinylsilan α -**26** in einer Ausbeute von 72% erhalten. Die LEWIS-Säure führte vermutlich zu einer Aktivierung des Carbonylsauerstoffs, wodurch ein ionischer Mechanismus begünstigt ist.

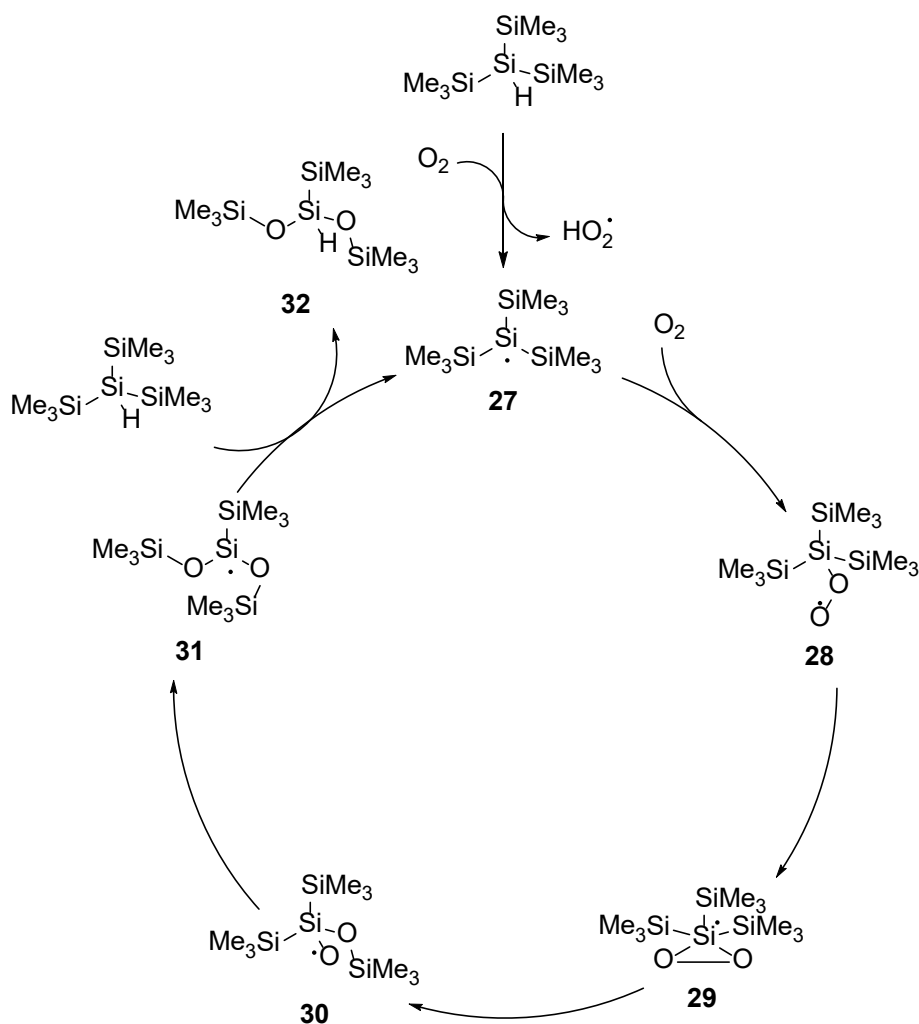


Schema 1.9: Regioselektive Hydrosilylierung des terminalen Propiolsäureesters **25**.

^[35] Y. Liu, S. Yamazaki, S. Yamabe, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 556–561.

^[36] Für ein weiteres Beispiel einer radikalischen Hydrosilylierung von terminalen Alkinen mit Sauerstoff als Radikalstarter siehe: J. Wang, Z. Zhu, W. Huang M. Deng, X. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 639, 2188–2192.

Die Autoxidation wurde zuvor von der Gruppe um CHATGILIALOGLU beschrieben und verläuft bereits mit Spuren von Sauerstoff.^[37] CHATGILIALOGLU und Mitarbeiter schlugen einen möglichen Mechanismus für die Autoxidation vor (Schema 1.10):^[37] Zum Kettenstart wird ein Wasserstoffatom von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ auf Triplett-Sauerstoff übertragen, wobei ein Peroxidradikal und das Supersilylradikal **27** gebildet werden. Unter YAMAZAKI's Reaktionsbedingungen erfolgt mit dem Supersilylradikal **27** nun die radikalische Hydrosilylierung des Alkins **25** (Schema 1.9). Bei der Autoxidation wird dagegen das Supersilylradikal **27** zum Silylperoxidradikal **28** oxidiert. In einer anschließenden Umlagerung über das pentakoordinierte Peroxidradikal **29** und das Silylradikal **30** wird das Siloxanradikal **31** gebildet. Durch eine darauffolgende Wasserstoffabstraktion eines weiteren Moleküls $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ wird das Siloxan **32** freigesetzt und die Kette mit der Bildung des Silylradikals **27** fortgesetzt. Das Siloxan **32** ist unter den radikalischen Bedingungen nicht reaktiv.^[32b,37]

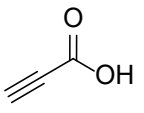


Schema 1.10: Vorgeschlagener Mechanismus der Autoxidation von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ durch Triplett-Sauerstoff.

^[37] A. B. Zaborovskiy, D. S. Lutsyk, R. E. Prystansky, V. I. Kopylets, V. I. Timokhin, C. Chatgililoglu, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2912–2919.

Nachdem die radikalischen Hydrosilylierung von Alkinen in organischen Lösungsmitteln etabliert war, präsentierten CHATGILIALOGLU und Mitarbeiter eine Variante mit Wasser als Lösungsmittel (Tabelle 1.4).^[38] Vorausgegangen war ein Bericht von der Gruppe um SHARPLESS zum positiven Einfluss von wässrigen Medien auf Reaktionen mit wasserunlöslichen organischen Verbindungen.^[39] Dieser Effekt wurde bereits in radikalischen Transformationen von funktionellen Gruppen oder radikalischen C–C-Bindungsverknüpfungen beobachtet.^[40] Für die radikalische Hydrosilylierung von Alkinen wurden zunächst wasserunlösliche und wasserlösliche terminale Alkine mit (Me₃Si)₃SiH und ACCN als Radikalstarter umgesetzt. Als weitere Radikalstarter wurden die Photolyse bei 254 nm und die Autoxidation mit Sauerstoff untersucht.^[41]

Tabelle 1.4: Radikalische Hydrosilylierung von den terminalen Alkinen **7** und **33** in Wasser.

$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{C} \equiv \text{C} \\ \text{7, 33} \end{array} \xrightarrow[\text{Temperatur, Zeit}]{\begin{array}{c} \text{(Me}_3\text{Si)}_3\text{SiH (1.2–2.0 Äquiv.)} \\ \text{Radikalstarter} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array}} \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{C} = \text{C} - \text{Si}(\text{Me}_3)_3 \\ \beta\text{-(Z)-10, } \beta\text{-(Z)-34} \end{array} + \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{C} = \text{C} - \text{Si}(\text{Me}_3)_3 \\ \beta\text{-(E)-10, } \beta\text{-(Z)-34} \end{array} $				
ACCN (3.0 Mol-%) 100 °C, 4 h $h\nu$ (254 nm) RT, 2 h O_2 (Ballon) RT, 24 h				
Eintrag	Alkin	Radikalstarter	Ausbeute [%]	Z:E
1	n -Hex	ACCN	10 : 95	90:10
2		$h\nu$	10 : 90	91:9
3	7	O_2	10 : 92	>99:1
4		ACCN	34 : 95	>99:1
5	33	$h\nu$	34 : 95	97:3
6	33	O_2	34 : 99	>99:1

Mit ACCN oder photolytisch wurde das wasserunlösliche Oct-1-in (**7**) in hohen Ausbeuten und mit zufriedenstellenden Diastereoselektivitäten in das β -(Z)-Vinylsilan **10** umgesetzt (Tabelle 1.4, Einträge 1 und 2). Sauerstoff als Radikalstarter lieferte sogar ausschließlich das β -(Z)-Isomer **10** in einer hohen Ausbeute (Eintrag 3). Dies ist eine deutliche Steigerung zur radikalischen Hydrosilylierung von Oct-1-in (**7**) mit AIBN in Toluol, wobei bevorzugt das

^[38] A. Postigo, S. Kopsov, C. Ferreri, C. Chatgililoglu, *Org. Lett.* **2007**, 9, 5159–5162.

^[39] S. Narayan, J. Muldoon, M. G. Finn, V. V. Fokin, H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3275–3279.

^[40] Für einen Übersichtsartikel zu synthetischen Radikalreaktionen in wässrigen Medien siehe: H. Yorimitsu, H. Shinokubo, K. Oshima, *Synlett* **2002**, 674–686.

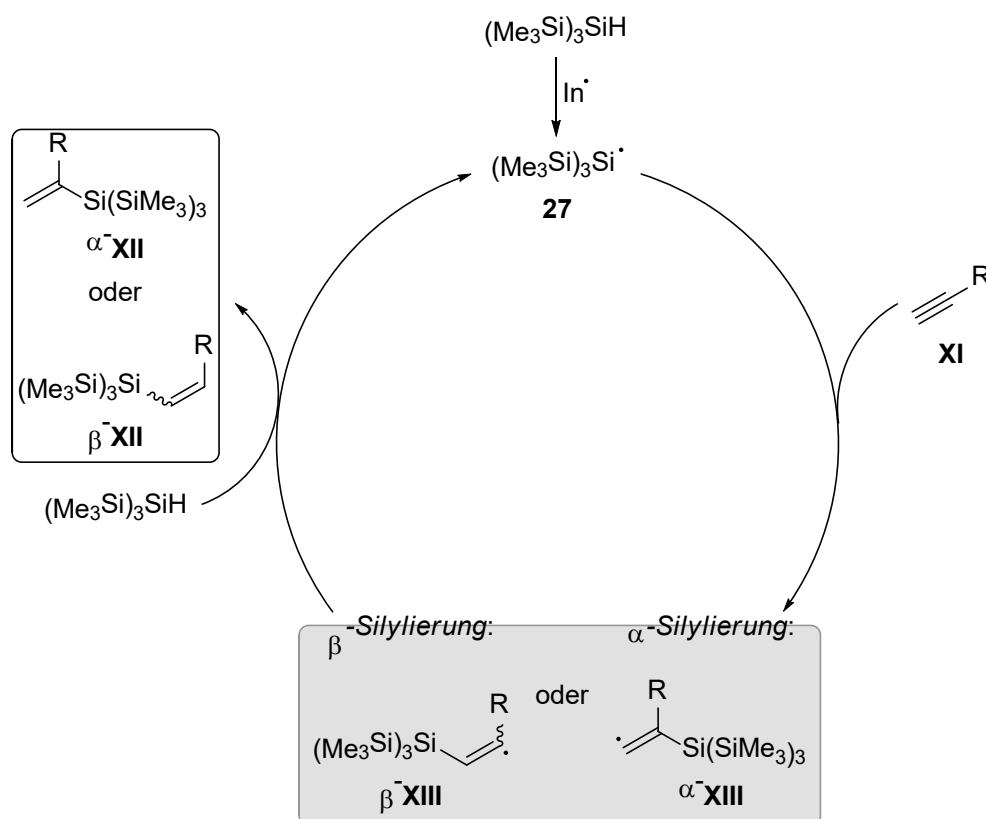
^[41] A. Postigo, S. Kopsov, S. S. Zlotzky, C. Ferreri, C. Chatgililoglu, *Organometallics* **2009**, 28, 3282–3287.

β -(*E*)-Isomer **10** mit einer niedrigen Diastereoselektivität gebildet wurde (Tabelle 1.1, Eintrag 1). Die wasserlösliche Propiolsäure (**33**) führte unter allen Bedingungen unter einer hohen Stereokontrolle und in ausgezeichneten Ausbeuten zum β -(*Z*)-Vinylsilan **34** (Einträge 4–6). Diese Ergebnisse zeigen, dass unabhängig von der Wasserlöslichkeit der Edukte gute Resultate erhalten werden. Durch starkes Rühren wird eine Suspension gebildet, in der die Reaktanden dennoch miteinander wechselwirken können. Die Autoren vermuten, dass die Reaktion durch eine vergrößerte Kontaktfläche zwischen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ und ACCN positiv beeinflusst wird.

1.1.3 Mechanismus der radikalischen Hydrosilylierung von C–C-Dreifachbindungen

Die radikalische Hydrosilylierung von Alkinen verläuft nach einem Kettenfortpflanzungsmechanismus (Schema 1.11).^[16,32] Zunächst wird die Si–H-Bindung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ durch einen Radikalstarter, wie beispielsweise AIBN, Triethylboran oder Triplett-Sauerstoff, homolytisch gespalten und so die Reaktion initiiert. Durch die Addition des Supersilylradikals **27** an die C–C-Dreifachbindung des Alkins **XI** wird ein β -Silylvinylradikal **XIII** gebildet, welches durch ein weiteres Molekül $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ reduziert wird. Dabei wird das Vinylsilan **XII** freigesetzt und das Silylradikal **27** zurückgebildet.^[16,32]

Die Regioselektivität der radikalischen Hydrosilylierung wird durch die Bildung des energetisch günstigsten Vinylradikals **XIII** kontrolliert (Schema 1.11). Hierbei ist das terminale Vinylradikal α -**XIII** lediglich durch eine Hyperkonjugation mit der σ -C–Si-Bindung und durch den Rest (für $R \neq H$) stabilisiert. Die Stabilisierung des internen Vinylradikals β -**XIII** erfolgt ebenfalls durch den β -Silyleffekt sowie durch eine Hyperkonjugation mit der σ -C–H-Bindung und durch den Rest (für $R \neq H$). Somit sind interne Vinylradikale β -**XIII** besser stabilisiert als die terminalen Vinylradikale α -**XIII**, sodass bei radikalischen Hydrosilylierungen unter einer hohen Regiokontrolle die entsprechenden β -Vinylsilane β -**XII** gebildet werden.^[16,32]



Schema 1.11: Vorgeschlagener Mechanismus der radikalischen Hydrosilylierung von Alkinen **XI**.
 In = Radikalstarter

Dahingegen wird die Diastereoselektivität des Produkts erst während der Reduktion des β -Silylvinylradikals **XIII** zum Vinylsilan **XII** bestimmt (Schema 1.12). Diese Radikale liegen in Abhängigkeit von den Resten R entweder als lineare π -Radikale oder als gewinkelte σ -Radikale vor.^[42,43] Mit π -Donorsubstituenten, wie beispielsweise Phenyl- oder Carboxylgruppen, liegt das Vinylradikal **XIII** als lineares π -Radikal vor (Schema 1.12, links).^[44] Das halb gefüllte p_z -Orbital wird dabei durch eine Delokalisation mit dem π -System des Substituenten stabilisiert. Die Konfiguration des Produkts wird daher durch die sterische Abstoßung zwischen dem Substituenten in β -Position und dem Wasserstoffatomdonor bestimmt.^[45] Im Falle des β -Silylvinylradikals **XIII** wird die *anti*-Wasserstoffatomübertragung durch die sterische Abschirmung des Supersilylrests verhindert, sodass Reduktion von der entgegengesetzten Seite zum entsprechenden (*Z*)-Vinylsilan begünstigt ist. Dagegen liegen Vinylradikale **XIII** mit Alkyl-, Alkoxy- oder Halogensubstituenten in α -Position als

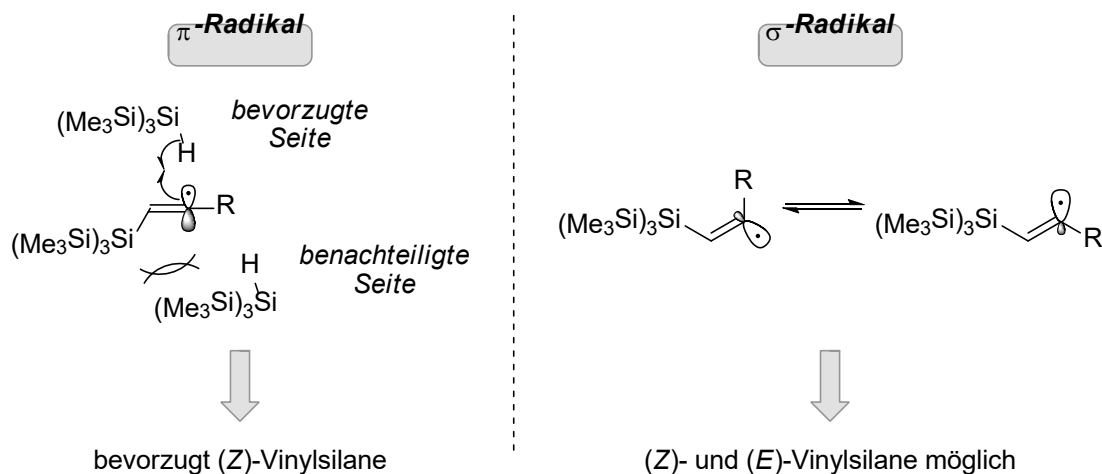
[42] a) T. P. M. Goumans, K. van Alem, G. Lodder, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 435–443; b) C. Galli, A. Guarnieri, H. Koch, P. Mencarelli, Z. Rappoport, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4072–4077.

[43] a) G. D. Sargent, M. W. Browne, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2788–2790; b) P. R. Jenkins, M. C. R. Symons, S. E. Booth, C. J. Swain, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 3543–3546.

[44] a) L. Bonazzola, S. Fenistein, R. Marx, *Mol. Phys.* **1971**, 22, 689–695; b) G. W. Neilson, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1973**, 1405–1410.

[45] B. Giese, J. A. González-Gómez, S. Lachhein, J. O. Metzger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 479–480.

sp^2 -hybridisierte gewinkelte Radikale mit niedrigen Inversionsbarrieren vor (Schema 1.12, rechts).^[46] Hierbei wird die Konfiguration des Produkts durch die Gleichgewichtskonstante der beiden invertierenden Vinylradikale und der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion beeinflusst. Oftmals führt die Reduktion von σ -Radikalen **XIII** daher zu niedrigeren Diastereoselektivitäten.^[16,32]



Schema 1.12: Die Struktur des Vinylradikals **XIII** wird beeinflusst durch den Rest *R*.

1.1.4 Addition von Trialkylsilylradikalen an C–C-Dreifachbindungen

Während sich die radikalische Hydrosilylierung von C–C-Dreifachbindungen mit $(Me_3Si)_3SiH$ etablierte, blieb der Einsatz von Trialkylsilanen weiterhin unzugänglich. Aufgrund der starken Si–H-Bindung ist die homolytische Spaltung dieser Hydrosilane kinetisch benachteiligt, sodass eine radikalische Hydrosilylierung nicht stattfindet. Eine wichtige Arbeit zur Lösung dieses Problems wurde im Jahr 2000 von AMREIN und STUDER veröffentlicht (Schema 1.13).^[47,48] Mit den *t*-BuMe₂Si- oder Me₂PhSi-substituierten Cyclohexa-1,4-dienen **37** oder **38** und AIBN als Radikalstarter gelang die radikalische Hydrosilylierung von terminalen Alkinen.^[49,50] Die Umsetzung von Phenylacetylen (**35**) mit den Cyclohexa-1,4-dienen **37** und **38** führte unter hoher Stereokontrolle zu den entsprechenden β -(*Z*)-Vinylsilanen **39** und **40**. Dagegen wurde Hex-1-in (**36**) nur in moderaten Diastereoselektivitäten zu den entsprechenden

^[46] a) L. A. Singer in *Selective Organic Transformations*, Vol. 2 (Hrsg.: B. S. Thyagarajan), Wiley, **1972**, S. 239–268; b) A. L. J. Beckwith, K. U. Ingold in *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 1 (Hrsg.: P. De Mayo), Academic Press, **1980**, S. 580–310; c) O. Simumara, *Top. Stereochem.* **1969**, 4, 1–37; d) C. Galli, Z. Rappoport, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 580–587.

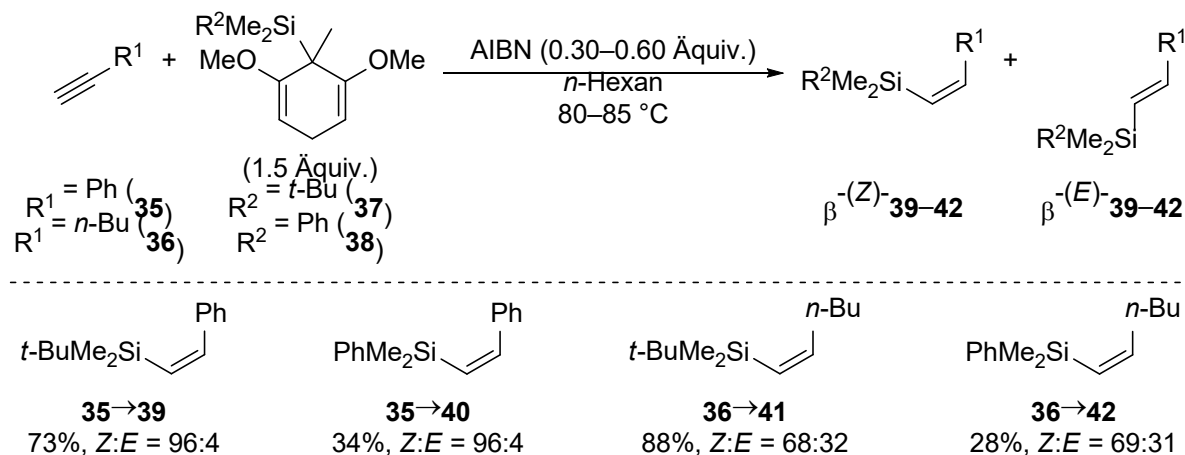
^[47] A. Studer, S. Amrein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3080–3082.

^[48] Für einen Übersichtsartikel zu cyclohexa-1,4-dienbasierten Reagenzien siehe: J. C. Walton, A. Studer, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 794–802.

^[49] S. Amrein, A. Studer, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 3559–3574.

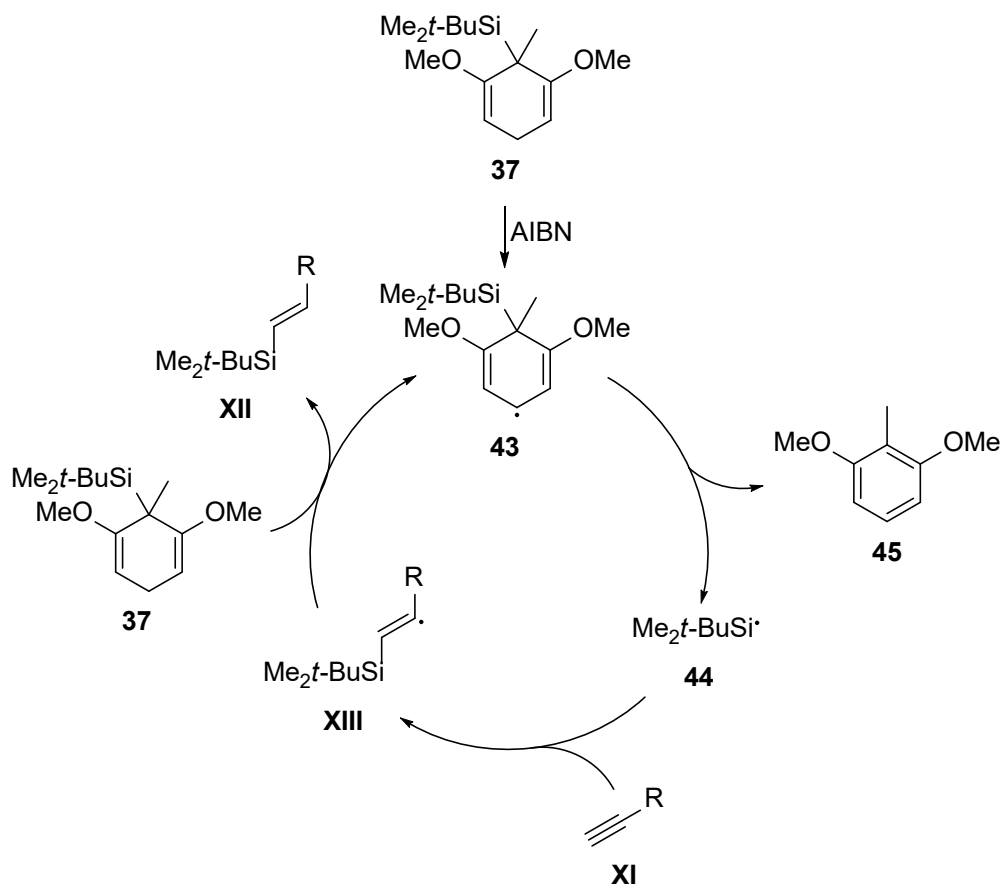
^[50] Für eine intramolekulare radikalische Hydrosilylierung durch eine 5-*endo-dig*-Zyklisierung siehe: S. Amrein, A. Studer, *Chem. Commun.* **2002**, 1592–1593.

β -(Z)-Vinylsilanen **41** und **42** umgesetzt. Die β -(Z)-Vinylsilane **39** und **41**, welche mit dem *t*-BuMe₂Si-substituierten Cyclohexa-1,4-dien **37** gebildet wurden, wurden in hohen Ausbeuten isoliert. Demgegenüber wurden mit dem Me₂PhSi-substituierten Cyclohexa-1,4-dien **38** die β -(Z)-Vinylsilane **40** und **42** nur in niedrigen Ausbeuten erhalten. Als mögliche Erklärung für die niedrigere Reaktivität des Cyclohexa-1,4-diens **38** vermuten die Autoren eine intramolekulare Nebenreaktion des Phenylrests des Me₂PhSi-Substituenten mit dem Vinylradikal, welche zu einem Abbruch der Kettenreaktion führt.^[49]



Schema 1.13: Radikalische Hydrosilylierung von terminalen Alkinen **35** und **36** mit den silylsubstituierten Cyclohexa-1,4-dienen **38** und **39** nach STUDER und AMREIN.

Als Mechanismus wird von AMREIN und STUDER eine Transferhydrosilylierung vorgeschlagen (Schema 1.14).^[48] Diese wird mit AIBN durch eine C–H-Bindungshomolyse der allylischen Methylengruppe des Cyclohexa-1,4-diens **37** initiiert. Eine darauffolgende Abspaltung des Silylradikals **44** f\u00fchrt zu einer Rearomatisierung des Cyclohexa-1,4-dienylradikals **43** zum Aromaten **45**. Durch die Addition des Silylradikals **44** an die C–C-Dreifachbindung des Alkins **XI** wird das Vinylradikal **XIII** gebildet. Der Zyklus wird mit einer Wasserstoffatom\u00fcbertragung des Cyclohexa-1,4-diens **37** auf das Vinylradikal **XIII** geschlossen. Dabei wird das Vinylsilan **XII** freigesetzt und erneut ein Cyclohexa-1,4-dienylradikal **43** gebildet.



Schema 1.14: Vorgeschlagener Mechanismus der radikalischen Hydrosilylierung von terminalen Alkinen **XI** nach STUDER.^[48]

1.2 Silylmetallierung von C–C-Dreifachbindungen

Wie in dem vorangegangenen Kapitel beschrieben führt die radikalische Hydrosilylierung von Alkinen meistens zu den entsprechenden β -(Z)-Vinylsilanen. Aufgrund des radikalischen Mechanismus wird dabei generell eine hohe Regiokontrolle beobachtet. Die Konfiguration des Produkts wird dagegen von der Struktur der Vinylradikalzwischenstufe und den sterischen Abschirmungen während des Wasserstoffatomtransfers beeinflusst. Gewöhnlich werden die entsprechenden (Z)-Isomere gebildet, jedoch wird mit Alkinen ohne π -Donorsubstituenten oftmals eine niedrigere Stereokontrolle erzielt. Im Gegensatz dazu verlaufen ionische Silylmetallierungen nach einem *syn*-selektiven Mechanismus und liefern unter hoher Stereokontrolle die entsprechenden (E)-Vinylsilane. Dadurch wird neben dem β -Vinylsilan auch das α -Produkt möglich, weshalb eine Kontrolle der Regioselektivität erforderlich ist. Dieses Kapitel widmet sich zunächst der Darstellung von Siliciumnukleophilen. Anschließend werden die Additionen von Silylmagnesium-, Silylzink- und Silylkupferverbindungen an C–C-Dreifachbindungen vorgestellt.

1.2.1 Darstellung von Siliciumnukleophilen durch reduktive Metallierung

Allgemein werden Siliciumpronukleophile durch eine reduktive Metallierung dargestellt (Schema 1.15). Dabei etablierte sich die Methode nach GILMAN,^[51] bei der Triorganosilylchloride mit Lithium umgesetzt werden (**XIV**→**XV**, Schema 1.15 oben). Zuvor waren bereits reduktive Metallierungen mit Natrium^[52] oder Kalium^[53] bekannt, welche jedoch etwas aufwendiger sind.

Die reduktive Lithiierung verläuft über *Single-Electron-Transfer*-Prozesse (SETs), wobei der genaue Mechanismus dieses Prozesses bisher nicht vollständig aufgeklärt ist. Üblicherweise wird dabei zunächst das Disilan **VIII** gebildet, welches wahrscheinlich durch einen nukleophilen Angriff der lithiierten Spezies an überschüssiges Silylchlorid **XIV** entsteht. Anschließend führt Lithium zur reduktiven Spaltung des Disilans (**VIII**→**XV**). Dieser Schritt erfolgt allerdings ausschließlich an Disilanen mit Arylresten. Im Falle von Hexaalkyldisilanen liegt das σ^* -Si-Si-Orbital, welches das LUMO ist, energetisch zu hoch, was somit eine Elektronenaufnahme vom Lithium unmöglich macht (nicht gezeigt).^[52,53,54] Trialkylsilyllithiumverbindungen **XV**, wie beispielsweise Trimethylsilyllithium, werden daher ausgehend vom Disilan **VIII** durch Umsetzung mit Methyllithium in HMPA dargestellt (Schema 1.15 unten)^[55] oder durch Transmetallierung ausgehend von Bis(trimethylsilyl)quecksilber mit Lithium (nicht gezeigt).^[56] Silyllithiumverbindungen **XV** sind harte, basische Nukleophile,^[57] welche nur wenige funktionelle Gruppen tolerieren.^[58] Transmetallierungen auf Erdalkalimetalle oder Übergangsmetalle wie Kupfer oder Zink generieren weichere nukleophile Silylspezies **XVI**, welche in der organischen Synthesechemie eingesetzt werden können.^[59]

^[51] a) H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 608–611; b) M. V. George, D. J. Peterson, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 403–406.

^[52] H. Sakurai, A. Okada, M. Kira, K. Yonezawa, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1511–1514.

^[53] a) R. A. Benkeser, R. G. Severson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1424–1427; b) M. A. Ring, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 802–805; für die Anwendung der Interkalationsverbindung C₈K siehe: c) A. Fürstner, H. Weidmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 15–21.

^[54] a) D. E. Seitz, L. Ferreira, *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 451–456; b) P. Boudjouk, B. H. Han, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 3813–3814; c) P. D. Lickiss, R. Lucas, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 25–28.

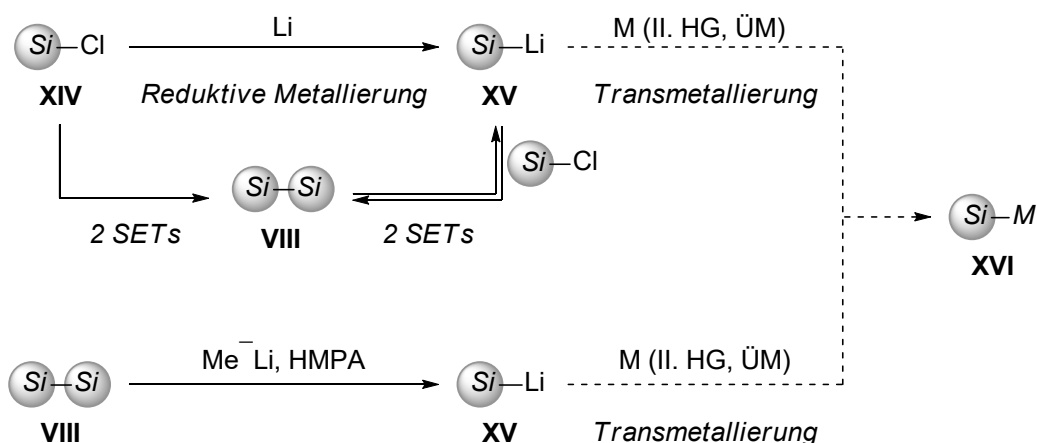
^[55] W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063–3064.

^[56] E. Hengge, N. Holtschmidt, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P5–P7.

^[57] *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, New York, **2004**.

^[58] a) R. D. Singer in *Science of Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: I. Fleming, S. V. Ley), Thieme, Stuttgart, **2002**, S. 237–246; b) I. Fleming in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (Hrsg.: N. Auner, U. King), Thieme, Stuttgart, **1996**, S. 167–169.

^[59] a) B. H. Lipshutz in *Organometallic Reactions in Synthesis: A Manual* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 665–815; b) R. K. Dieter in *Modern Organocopper Chemistry* (Hrsg.: N. Krause), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 79–144; c) R. D. Singer in *Science of Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: I. Fleming, S. V. Ley), Thieme, Stuttgart, **2002**, S. 231–236; d) I. Fleming in *Organocopper Reagents: A Practical Approach* (Hrsg.: R. J. K. Taylor), University Press, Oxford, **1994**, S. 257–292; e) K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 1–58.

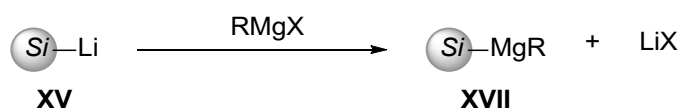


Schema 1.15: Darstellung von Siliciumnukleophilen durch reduktive Metallierung von Chlorsilanen **XIV** oder durch ionische Spaltung von Disilanen **VIII**. HG = Hauptgruppe, ÜM = Übergangsmetall

Die direkte Addition von Silyllithiumverbindungen an C–C-Dreifachbindungen ist unbekannt. Eine Ausnahme stellen 1,4-Additionen an α,β -ungesättigte Carbonyl- oder Carboxylverbindungen dar.^[55,60] Zur Silylmethylierung von unreaktiveren Alkinen ist daher eine Transmetallierung auf ein anderes Metall, wie Magnesium, Zink oder Kupfer vonnöten.

1.2.2 Addition von Silylmagnesiumverbindungen an C–C-Dreifachbindungen

Im Allgemeinen erfolgt die Darstellung von Silylmagnesiumverbindungen **XVII** durch eine Salzmetathese der entsprechenden Silyllithiumspezies **XV** mit einer GRIGNARD-Verbindung (Schema 1.16).^[61] Silylmagnesiumverbindungen **XVII** sind generell weicher als die entsprechenden Silyllithiumspezies **XV** und eignen sich daher für Silylierungen von Alkinen.



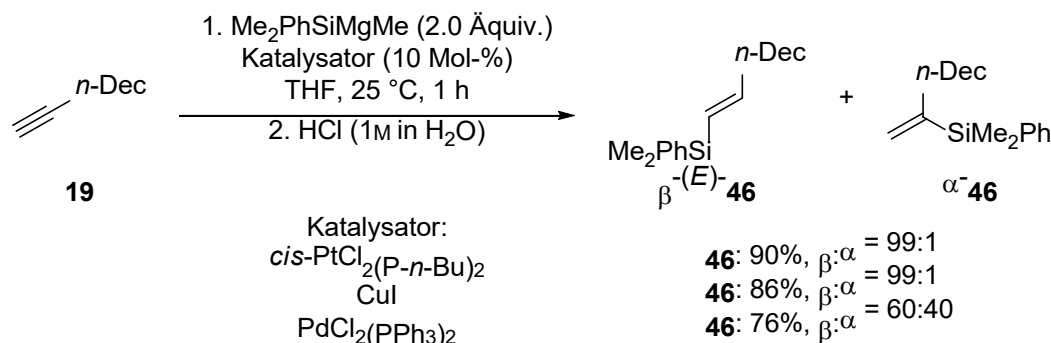
Schema 1.16: Darstellung von Silylmagnesiumverbindungen **XVII** ausgehend von der entsprechenden Silyllithiumspezies **XV** mit einer GRIGNARD-Verbindung.

Die Silylierung von terminalen C–C-Dreifachbindungen mit Silylmagnesiumverbindungen wurde im Jahr 1983 von der Gruppe um OSHIMA berichtet (Schema 1.17).^[61] Dazu wurde Dodec-1-in (**19**) unter Übergangsmetallkatalyse mit $\text{Me}_2\text{PhSiMgMe}$ umgesetzt. Die Regioselektivität dieser Silylierung war abhängig vom eingesetzten Katalysator. Mit einem

^[60] Für ein repräsentatives Beispiel siehe: I. Fleming, E. Marangon, C. Roni, M. G. Russell, S. T. Chamudis, *Can. J. Chem.* **2004**, 82, 325–332.

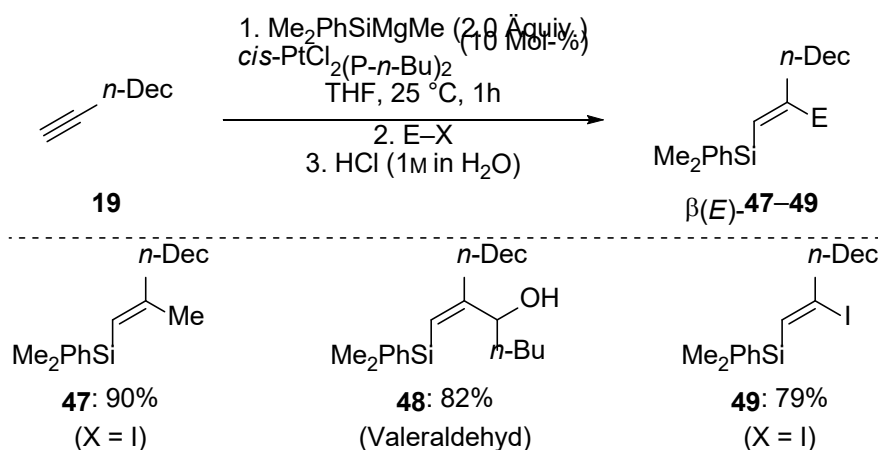
^[61] H. Hayami, M. Sato, S. Kanemoto, Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4491–4492.

Platin- oder Kupferkatalysator^[62] wurde unter hoher Regiokontrolle das β -(*E*)-Vinylsilan **46** in sehr guten Ausbeuten gebildet. Der Einsatz eines Palladiumkatalysators lieferte das β -(*E*)-Vinylsilan **46** dagegen mit geringerer Regioselektivität.



Schema 1.17: Übergangsmetallkatalysierte Addition einer Silylmagnesiumverbindung an Dodec-1-in (**19**).

Nach der erfolgreichen übergangsmetallkatalysierten Silylierung von Dodec-1-in (**19**) wurde die Zwischenstufe mit verschiedenen Elektrophilen abgefangen (Schema 1.18).^[61,63] Diese C–C-Bindungsverknüpfung führte zu disubstituierten Vinylsilanen. Mit Methyljodid, Valeraldehyd oder Iod wurden die entsprechenden Vinylsilane **47–49** in hohen Ausbeuten erhalten.



Schema 1.18: Abfangen der Zwischenstufe mit verschiedenen Elektrophilen.

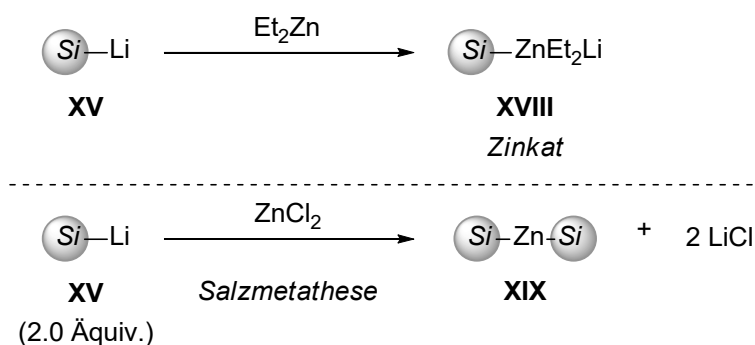
^[62] Mechanistische Studien von der Gruppe um BÄCKVALL zeigen, dass bei der kupferkatalysierten Silylmagnesierung die aktive Spezies ein Silylcuprat des Typs $\text{Me}_2\text{PhSiCu}\cdot\text{MeMgX}$ (X = I, CN) ist. Dieses Cuprat bildet mit dem Alkin zunächst einen π -Komplex und addiert anschließend oxidativ in die C–C-Dreifachbindung. Siehe: V. Liepins, A. S. E. Karlström, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2136–2143.

^[63] Für eine intramolekulare nukleophile Substitution siehe: Y. Okuda, Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2483–2486.

Des Weiteren können Silylmagnesiumverbindungen mit Manganchlorid zu einer Silylmanganspezies umgesetzt werden (nicht gezeigt).^[64] Diese wurden von der Gruppe um OSHIMA ebenfalls mit terminalen Alkinen umgesetzt, wobei jedoch eine Disilylierung beobachtet wurde (nicht gezeigt). Allerdings verläuft diese Reaktion nur unter einer niedrigen Stereokontrolle, daher wurde diese Silylmetallierung nicht weiterverfolgt.

1.2.3 Addition von Silylzinkverbindungen an C–C-Dreifachbindungen

Silylzinkverbindungen können ebenfalls ausgehend von den entsprechenden Silyllithiumspezies **XV** dargestellt werden. Die Umsetzungen von Silyllithiumverbindungen **XV** mit Zinkorganylen, wie Et_2Zn , führen zu Zinkaten **XVIII** (Schema 1.19, oben).^[65] Dagegen liefern Salzmetathesen der Silyllithiumspezies **XV** mit Zinksalzen, wie Zinkchlorid, die weniger reaktiven Disilylzinkverbindungen **XIX** (Schema 1.19, unten).^[66,67]



Schema 1.19: Darstellung von Silylzinkverbindungen ausgehend von einer Silyllithiumverbindung **XV**.

1.2.3.1 Kupferkatalysierte Silylierungen von C–C-Dreifachbindungen mit Silylzinkverbindungen

Neben der übergangsmetallkatalysierten Addition von Silylmagnesiumverbindungen^[61] an C–C-Dreifachbindungen widmete sich die Gruppe um OSHIMA auch der kupferkatalysierten Silylierung von Alkinen mit Silylzinkaten.^[65,68] Dazu wurde Dodec-1-in (**19**) kupferkatalysiert mit

^[64] a) J.-i. Hibino, S. Nakatsukasa, K. Fugami, S. Matsubara, K. Oshima, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6416–6417; b) K. Fugami, J.-i. Hibino, S. Nakatsukasa, S. Matsubara, K. Oshima, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4277–4292.

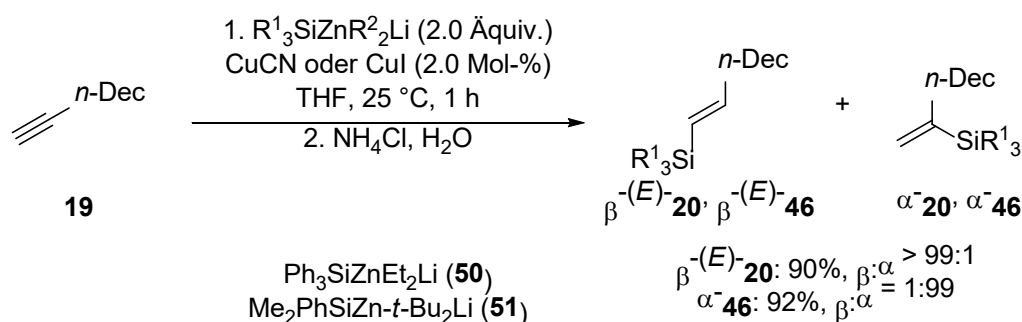
^[65] Y. Okuda, K. Wakamatsu, W. Tückmantel, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4629–4632.

^[66] Y. Morizawa, H. Oda, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1163–1166.

^[67] Für einen Übersichtsartikel zu Reaktionen mit Disilylzinkverbindungen oder Silylcupraten siehe: A. Weickgenannt, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 402–412.

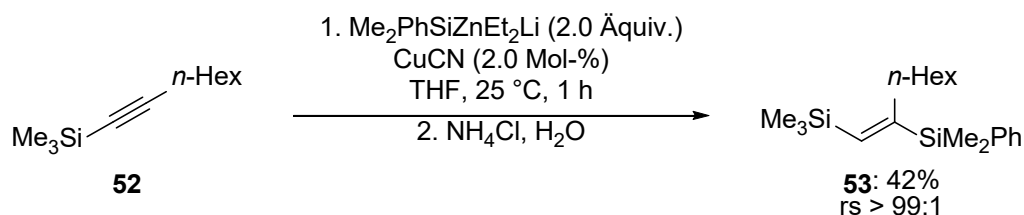
^[68] K. Wakamatsu, T. Nonaka, Y. Okuda, W. Tückmantel, K. Oshima, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4427–4436.

den verschiedenen sterisch anspruchsvollen gemischten Silylzinkaten **50** und **51** zu den entsprechenden Vinylsilanen **20** und **46** umgesetzt (Schema 1.20). Die Regioselektivität dieser neuen Methode wies eine Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des eingesetzten Silylzinkats auf. Das sterisch leichter zugängliche Silylzinkat **50** lieferte mit Kupferiodid als Katalysator unter hoher Regiokontrolle das β -(*E*)-Vinylsilan β -(*E*)-**20**. Dieses wurde in einer sehr guten Ausbeute von 90% isoliert. Dagegen wurde mit Kupfercyanid als Katalysator und einem sterisch anspruchsvolleren *tert*-butylsubstituierten Silylzinkat **51** ausschließlich das α -Vinylsilan α -**46** in einer ebenfalls hohen Ausbeute generiert.^[65,68]



Schema 1.20: Sterischer Einfluss der gemischten Silylzinkate **50** und **51** auf die Regioselektivität.

Diese neuartigen Silylzinkatkomplexe wiesen eine höhere Reaktivität als die entsprechenden Silylmagnesiumverbindungen auf. Daher wurde erstmals die nukleophile Silylmetallierung von internen Alkinen machbar. Das interne Alkin **52** führte unter hoher Regiokontrolle zum Vinylsilan **53** (Gleichung 1.2). Dabei wurde jedoch nur eine mäßige Ausbeute erzielt. Die weitere Substratbreite war allerdings auf symmetrisch alkylsubstituierte Alkine sowie Homopropargyl- oder Propargylalkohole mit einem zweiten Methyl- oder *n*-Propylrest begrenzt (nicht gezeigt).^[65,68]



Gleichung 1.2: Kupferkatalysierte Silylzinkierung des internen Alkins **52** zum Vinylsilan **53**.

2006 widmeten sich AUER und OESTREICH erstmals der kupferkatalysierten Silylierung von terminalen und internen Alkinen mit Disilylzinkverbindungen **XIX** (Tabelle 1.5).^[69] Diese waren zuvor bereits von der Gruppe um OSHIMA im Rahmen eines intensiven Reagenzscreenings für die nukleophile Silylmetallierung von Allenen eingesetzt worden (nicht gezeigt).^[66] Zunächst

^[69] G. Auer, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2006**, 311–313.

untersuchten AUER und OESTREICH diese neuartige Silylierung an symmetrisch substituierten internen Alkinen. Diphenylethin (**54**) und Hex-3-in (**55**) wurden mit Kupferiodid als Katalysator mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ in sehr guten Ausbeuten zu den Vinylsilanen **57** und **58** umgesetzt (Einträge 1 und 2). Dagegen war Bis(trimethylsilyl)acetylen (**56**) inert gegenüber den Reaktionsbedingungen und führte nicht zum entsprechenden Vinylsilan **59** (Eintrag 3). Anschließend wurde diese Reaktion auf terminale Alkine übertragen. Phenylacetylen (**35**) wurde mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ oder mit $(t\text{-BuPh}_2\text{Si})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ mit hoher Regiokontrolle in die entsprechenden β -(*E*)-Vinylsilane **39** und **60** überführt (Einträge 4 und 5). Mit Hex-1-in (**36**) als Substrat wurde dagegen mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ die umgekehrte Regioselektivität beobachtet (Eintrag 6). Das α -Vinylsilan **42** wurde mit einer mäßigen Regioselektivität in einer Ausbeute von nur 50% gebildet. Die Durchführung der Reaktion bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ führte dagegen mit einer moderaten Regioselektivität zum β -(*E*)-Vinylsilan **42** (Eintrag 7). Die sterisch anspruchsvollere $(t\text{-BuPh}_2\text{Si})_2\text{Zn}$ -Verbindung lieferte ebenfalls regioselektiv das β -(*E*)-Vinylsilan **61** (Eintrag 8).

Tabelle 1.5: Kupferkatalysierte Silylierung von internen und terminalen Alkinen mit Disilylzinkverbindungen XIX.

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^2 \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{R}^1 \\
 \text{35: 36} \\
 \text{54--56}
 \end{array}
 \xrightarrow[2. \text{NH}_4\text{Cl, EtOH}]{\begin{array}{c} 1. (\text{R}^3_3\text{Si})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl} \text{ (1.0 Äquiv.)} \\ \text{CuI (5.0 Mol-\%)} \\ \text{THF:Et}_2\text{O (6:1), } 0\text{ }^\circ\text{C} \end{array}}
 \begin{array}{c}
 \text{R}^2 \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{R}^1 \\
 | \\
 \text{R}^3_3\text{Si} \\
 \beta \text{-(E)-} \text{40, } \beta \text{-(E)-} \text{57-61}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{R}^2 \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{SiR}^3_3 \\
 \alpha \text{^-} \text{40, } \alpha \text{^-} \text{42} \\
 \alpha \text{^-} \text{57-61}
 \end{array}$$

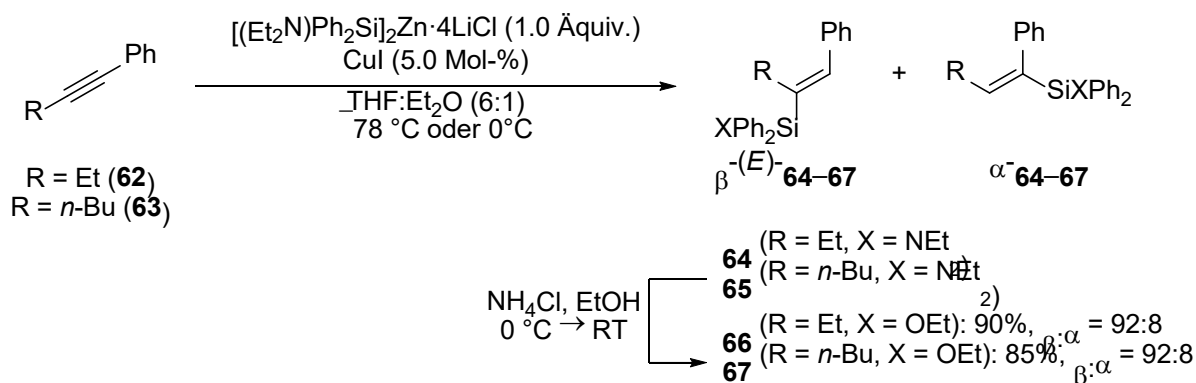
Eintrag	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute [%]	β:α
1	Ph	Ph (54)	Me ₂ Ph	57 : 95	–
2	Et	Et (55)	Me ₂ Ph	58 : 90	–
3	Me ₃ Si	Me ₃ Si (56)	Me ₂ Ph	59 : 0	–
4	Ph	H (35)	Me ₂ Ph	40 : 95	>98:2
5	Ph	H (35)	<i>t</i> -BuPh ₂	60 : 90	>98:2
6	<i>n</i> -Bu	H (36)	Me ₂ Ph	42 : 50	25:75
7	<i>n</i> -Bu	H (36)	Me ₂ Ph	42 : 85 ^a	78:22
8	<i>n</i> -Bu	H (36)	<i>t</i> -BuPh ₂	61 : 85	95:5

^a Reaktion bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Die Autoren vermuteten als reaktive Spezies eine Silylkupferverbindung des Typs $\text{Me}_2\text{PhSiCu}\cdot\text{ZnX}_2$ ($\text{X} = \text{Me}_2\text{PhSi}$, Cl und/oder I). Dieses Kupferreagenz hatte bereits in der von FLEMING beschriebenen Silylierung von terminalen Alkinen zu ähnlichen Ergebnissen geführt (siehe hierzu Kapitel 1.2.4, Tabelle 1.7, Einträge 1–3).^[70]

^[70] a) I. Fleming, F. Roessler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 276–277; b) I. Fleming, T. W. Newton, F. Roessler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 2527–2532.

Bis zu den Arbeiten von AUER und OESTREICH verlief die Silylmetallierung von internen, nicht symmetrisch substituierten Alkine gewöhnlich mit niedriger Regiokontrolle.^[71,72] Mit $[(Et_3N)Ph_2Si]_2Zn \cdot 4LiCl$ gelang nun erstmals die regioselektive Umsetzung der internen Alkine **62** und **63** zu den Vinylsilanen **64** und **65** (Schema 1.21).^[69] Diese wurden dann während der Alkoholyse in die β -(*E*)-Vinylsilane **66** und **67** umgewandelt, welche anschließend in hohen Ausbeuten isoliert wurden. Dagegen wurden die Alkine **62** und **63** mit $(Me_2PhSi)_2Zn \cdot 4LiCl$ nur mit einer niedrigen Regiokontrolle umgesetzt (nicht gezeigt).



Schema 1.21: Regioselektive kupferkatalysierte Silylierung von internen, nicht symmetrisch substituierten Alkinen **62** und **63** mit $[(Et_3N)Ph_2Si]_2Zn$.

1.2.3.2 Katalysatorfreie Silylzinkierungen von C–C-Dreifachbindungen

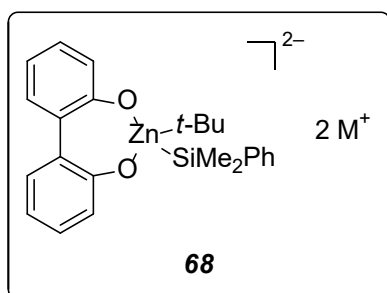


Abbildung 1.1: Struktur des dianionischen Zinkatkomplexes.
 ($M^+ = Li^+Mg^+Cl$ oder $2Mg^+Cl$)

Die kupferkatalysierte Silylierung von terminalen Alkinen führt bevorzugt zu den entsprechenden linearen β -(*Z*)-Vinylsilanen. Ein regioselektiver Zugang zu den verzweigten α -Produkten war nur auf wenige Ausnahmen beschränkt.^[65] Eine Lösung dieses Problems wurde 2004 von der Gruppe um UCHIYAMA präsentiert (Tabelle 1.6).^[73] Sie erkannten, dass sich der dianionartige Zinkatkomplex **68** (Abbildung 1.1) für eine katalysatorfreie

Silylzinkierung von terminalen Alkinen eignet und dabei regioselektiv entweder die verzweigten α - oder die linearen β -(*E*)-Vinylsilane zugänglich macht. Diese Methode ist auf ein breites

^[71] J.-F. Betzer, A. Pancrazi, *Synlett* **1998**, 1129–1131.

^[72] a) A. Zakarian, A. Batch, R. A. Holton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7822–7824; b) B. Shi, N. A. Hawryluk, B. B. Snider, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1030–1042; c) S. C. Archibald, D. J. Barden, J. F. Y. Bazin, I. Fleming, C. F. Foster, A. K. Mandal, A. K. Mandal, D. Parker, K. Takaki, A. C. Ware, A. R. B. Williams, A. B. Zwicky, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1051–1064.

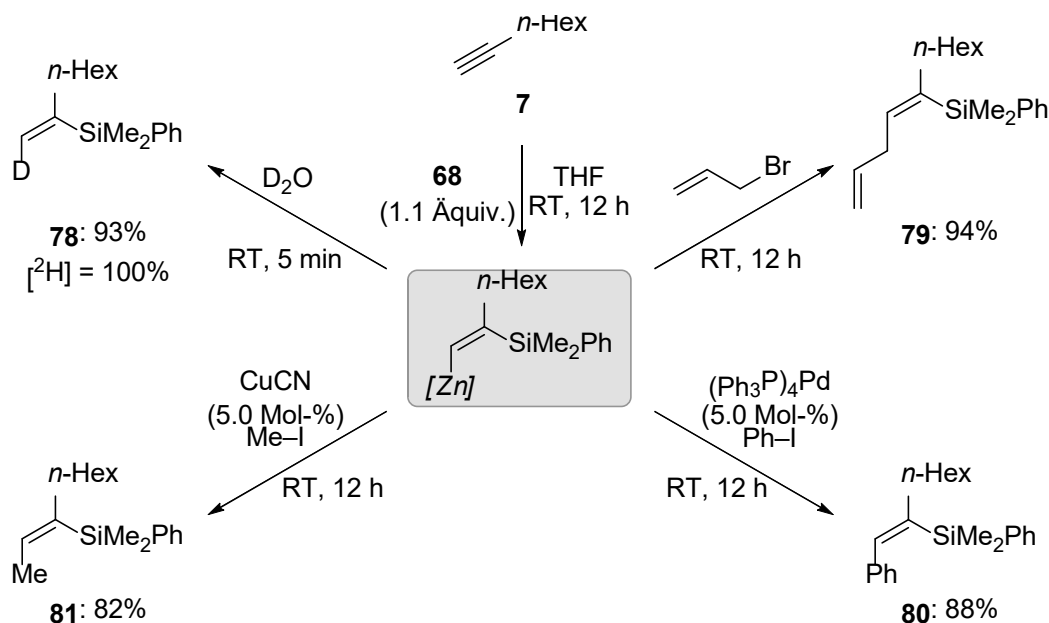
^[73] S. Nakamura, M. Uchiyama, T. Ohwada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11146–11147.

Spektrum an terminalen Alkinen anwendbar und es werden zahlreiche funktionelle Gruppen, wie aliphatische Chloride, Amide, Ester, Carbonsäuren, Alkohole und Amine toleriert. Terminale Alkine mit einem Alkyl- oder Benzylsubstituenten sowie polare funktionelle Gruppen entfernt vom Reaktionszentrum wiesen eine hohe α -Selektivität auf (**7**, **69**, **70** $\rightarrow$ **73–75**, Tabelle 1.6, Einträge 1–3). Die entgegengesetzte Regioselektivität wurde dagegen durch eine elektronische Aktivierung ($-I$ - oder $-M$ -Effekt) der Elektrophilie der C–C-Dreifachbindung oder durch einen dirigierenden Nachbargruppeneffekt erhalten (**35**, **71**, **72** $\rightarrow$ **40**, **76**, **77**, Einträge 4–6).

Tabelle 1.6: Regioselektive katalysatorfreie Silylzinkierung von terminalen Alkinen mit dem dianionischen Zinkatkomplex **68**.

$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \equiv \text{C} \\ \text{7, 35} \\ \text{69–72} \end{array} \xrightarrow[2. \text{NH}_4\text{Cl, H}_2\text{O}]{1. \text{68 (1.1 Äquiv.)}, \text{THF, RT, 12 h}} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} - \text{SiMe}_2\text{Ph} \\ \alpha^- \text{40} \\ \alpha^- \text{73–77} \end{array} + \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} - \text{SiMe}_2\text{Ph} \\ \beta^- \text{40} \\ \beta^- \text{73–77} \end{array} $			
Eintrag	Alkin	Ausbeute [%]	α : β
1	$ \begin{array}{c} n\text{-Hex} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \equiv \text{C} \\ \text{7} \end{array} $	73 : quant.	99:1
2	$ \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \equiv \text{C} \\ \text{69} \end{array} $	74 : quant.	75:25
3	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} \\ \text{70} \end{array} $	75 : 89	94:6
4	$ \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \equiv \text{C} \\ \text{35} \end{array} $	40 : quant.	12:88
5	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} \\ \text{71} \end{array} $	76 : quant.	15:85
6	$ \begin{array}{c} \text{NMe}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} \\ \text{72} \end{array} $	77 : 99	<1:99

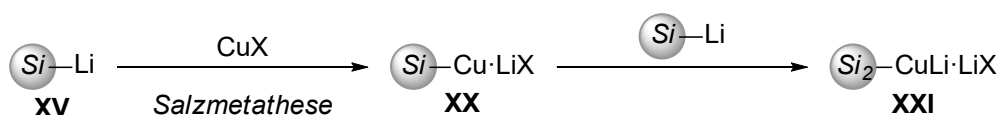
Nach der erfolgreichen regioselektiven Silylzinkierung wurde das intermediär gebildete Vinylzinkat mit verschiedenen Elektrophilen abgefangen (Schema 1.22). Ausgehend von Oct-1-in (**7**) wurden mit D₂O oder Allylbromid die entsprechenden α -Vinylsilane **78** oder **79** in hohen Ausbeuten gebildet. Auch die kupfer- oder palladiumkatalysierten C–C-Bindungsknüpfungen zu den α -Vinylsilanen **80** und **81** waren erfolgreich.^[73]



Schema 1.22: Funktionalisierung des intermediär gebildeten Vinylzinkats mit verschiedenen Elektrophilen.

1.2.4 Addition von Silylkupferverbindungen an C–C-Dreifachbindungen

Durch Salzmetathesen der harten Silyllithiumverbindungen **XV** mit Kupfersalzen lassen sich die weicheren Silylcuprate **XXI** darstellen (Schema 1.23).^[67] Sie verhalten sich ähnlich zu den klassischen kohlenstoffbasierten Cupraten, sind jedoch aufgrund der schwächeren Si–Cu-Bindung reaktiver als diese.^[59b] Die Darstellung erfolgt ausgehend von den Triorganosilyllithiumverbindungen **XV** mit stöchiometrischen Mengen Kupfersalzen.^[74] Mit äquimolaren Mengen dieser beiden Edukte werden Silylkupferverbindungen **XX** gebildet, welche mit einem weiteren Äquivalent der Silyllithiumverbindung **XV** zu Silylcupraten **XXI** führen.^[70,75]



Schema 1.23: Darstellung von Silylkupferverbindungen **XX** und Silylcupraten **XXI** durch eine Salzmetathese.

^[74] Für die Darstellung von Silylcupraten ausgehend von Silylstannanen siehe: B. H. Lipshutz, D. C. Reuter, E. L. Ellsworth, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4975–4977.

^[75] Für spektroskopische und mechanistische Studien zu Trialkylsilylcupraten siehe: a) S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 557–568; b) S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 770–776.

Die stöchiometrische Silylcuprierung von alkyl- und arylsubstituierten C–C-Dreifachbindungen wurde 1980 von FLEMING und ROESSLER etabliert.^[70a] Zunächst erprobten sie die konjugierte Addition von Silylkupferverbindungen an Enone,^[76] bevor sie sich den terminalen C–C-Dreifachbindungen widmeten (Tabelle 1.7). Hex-1-in (**36**) reagierte mit Me₂PhSiCu·LiCN mit einer mäßigen Regioselektivität zum entsprechenden β-(*E*)-Vinylsilan **42** (Eintrag 1). Dagegen lieferte das Silylcuprat (Me₂PhSi)₂CuLi·LiCN unter hoher Regiokontrolle das lineare β-(*E*)-Produkt **42** (Eintrag 2).^[70a] CHEN und OLIVER untersuchten wenig später den sterischen Einfluss der Silylreste auf den Reaktionsverlauf.^[77] Sie zeigten, dass alle Silylcuprate des Typs (R₃Si)₂CuLi·LiI unabhängig vom sterischen Anspruch der Silylsubstituenten zur Bildung der linearen β-(*E*)-Produkte führen. So wurde mit dem sterisch anspruchsvollen Silylcuprat [(Me₃Si)₃Si]₂CuLi·LiI regioselektiv das lineare β-(*E*)-Vinylsilan **82** gebildet (Eintrag 3). Von der Gruppe um PULIDO wurde 1995 das Silylcuprat (*t*-BuPh₂Si)₂CuLi·LiCN in Silylcuprierungen von alkyl- und arylsubstituierten C–C-Dreifachbindungen eingesetzt. Dieses lieferte mit Hex-1-in (**36**) ebenfalls unter hoher Regiokontrolle das β-(*E*)-Vinylsilan **61** (Eintrag 4).^[78]

Tabelle 1.7: Silylcuprierung von Hex-1-in (**36**) mit verschiedenen Silylkupferverbindungen und Silylcupraten.

$\text{Hex-1-in (36)} \xrightarrow[2. \text{NH}_4\text{Cl, H}_2\text{O}]{1. \text{Cuprat (1.0–1.1 \AAquiv.) THF, 0 }^\circ\text{C, 30 min}}$

Eintrag	Cuprat	Ausbeute [%]	β:α	Lit.
1	Me ₂ PhSiCu·LiCN	42 : 53	67:33	[70a]
2	(Me ₂ PhSi) ₂ CuLi·LiCN	42 : 94	>99:1	[70]
3	[(Me ₃ Si) ₃ Si] ₂ CuLi·LiI	82 : 80	>99:1	[77]
4	(<i>t</i> -BuPh ₂ Si) ₂ CuLi·LiCN	61 : 95	>99:1	[78]
5	(Me ₃ Si) ₂ CuLi·LiCN	83 : 54	>99:1	[79]
6	Me(Me ₂ PhSi)CuLi·LiCN	42 : 72	>99:1	[79]

Die Gruppe um FLEMING präsentierte auch das Silylcuprat (Me₃Si)₂CuLi·LiCN.^[79] Die Silylcuprierung von Hex-1-in (**36**) lieferte regioselektiv das β-(*E*)-Vinylsilan **83** (Tabelle 1.7, Eintrag 5). Der Vorteil dieses Silylcuprats gegenüber den anderen Silylcupraten ist, dass bei der Hydrolyse der Reaktion leicht flüchtiges Hexamethyldisiloxan gebildet wird. Außerdem

^[76] D. J. Ager, I. Fleming, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1978**, 177–178.

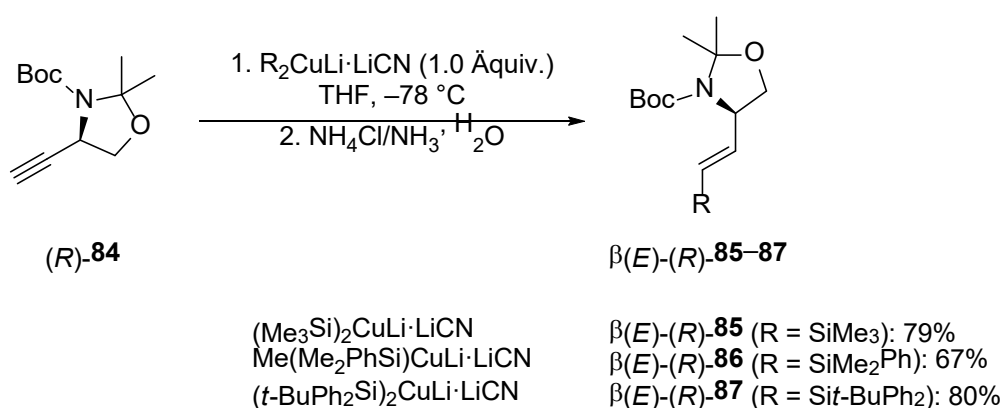
^[77] H.-M. Chen, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, 255–260.

^[78] A. Barbero, P. Cuadrado, I. Fleming, A. M. Gonzalez, F. J. Pulido, A. Sánchez, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 1525–1532.

^[79] I. Fleming, T. W. Newton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1984**, 1805–1808.

wurde das gemischte Silylcuprat $\text{Me}(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCN}$ vorgestellt, welches die Methylgruppe als „Dummy“-Ligand am Kupferatom trägt und ebenfalls zur Bildung leicht flüchtiger Nebenprodukte führt. Die Synthese erfolgte ausgehend von der Silyllithiumverbindung **XV** mit Kupfercyanid (1.0 Äquiv.) und Methyllithium (1.0 Äquiv.). In der Silylcuprierung von Hex-1-in wurde mit diesem gemischten Silylcuprat unter einer hohen Regiokontrolle das β -(*E*)-Vinylsilan **42** gebildet (Eintrag 6).

Silylcuprierungen erfolgen nicht nur an alkyl- oder arylsubstituierten C–C-Dreifachbindungen, sondern es können auch Propargylamine^[80], Propargylsulfide^[81], Propargylether^[82], Enine^[71] und Propargylamine^[83] eingesetzt werden. So verlief die Silylcuprierung des chiralen Oxazolidins (*R*)-**84** mit verschiedenen Silylcyanocupraten unter hoher Regiokontrolle (Schema 1.24). Die entsprechenden Vinylsilane β -(*E*)-(*R*)-**85–87** wurden in zufriedenstellenden Ausbeuten isoliert.^[83a]



Schema 1.24: Silylcuprierung des Oxazolidins (*R*)-**84** zu den Vinylsilanen β -(*E*)-(*R*)-**85–87**.

1.2.4.1 Kupferkatalysierte Silylierung von C–C-Dreifachbindungen mit Silylboronsäureestern

Neben der klassischen stöchiometrischen Silylcuprierung von Alkinen kann auch eine kupferkatalysierte Aktivierung von Interelementverbindungen^[84] für die Silylierung von

^[80] L. Capella, A. Degl'Innocenti, G. Reginato, A. Ricci, M. Taddei, G. Seconi, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1473–1476.

^[81] A. Casarini, B. Jousseume, D. Lazzari, E. Porciatti, G. Reginato, A. Ricci, G. Seconi, *Synlett* **1992**, 981–983.

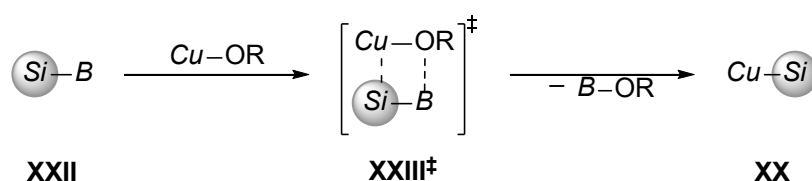
^[82] a) D. F. Taber, R. S. Bhamidipati, L. Yet, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5537–5539; b) S. E. Denmark, A. Thorarensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 125–137.

^[83] a) G. Reginato, A. Mordini, M. Valacchi, E. Grandini, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9211–9216; b) A. Ricci, E. Blart, M. Comes-Franchini, G. Reginato, P. Zani, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 679–682.

^[84] Für eine Definition des Begriffs „Interelementverbindung“ siehe: K. Tamao, S. Yamaguchi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 3–4.

C–C-Dreifachbindungen genutzt werden. Die von SUGINOME, ITO und Mitarbeitern vorgestellte Synthese des luftstabilen Silylboronsäureesters **88**^[85] legte den Grundstein für diese neuartige Silylierung.^[86]

Die Aktivierung des Silylboronsäureesters **88** mit Kupfersalzen erfolgt durch eine Transmetallierung und führt zur Freisetzung der Silylkupferverbindung **XX** in katalytischen Mengen (Schema 1.25).^[87] Es wird allgemein angenommen, dass die Übertragung der Si–B-Interelementverbindung durch σ -Bindungsmetathese entlang der Cu–O-Bindung des Kupferalkoholats erfolgt (**XXII** $\rightarrow$ **XXIII**[‡] $\rightarrow$ **XX**).



Schema 1.25: Aktivierung von Si–B-Interelementverbindungen **XXII** durch σ -Bindungsmetathese mit Kupferalkoholaten.

Das erste Beispiel für die kupferkatalysierte Silylierung von terminalen Alkinen mit dem Silylboronsäureester **88** wurde 2011 von der Gruppe um LOH beschrieben.^[88,89] Durch den Zusatz des Johnphos-Liganden verlief diese Reaktion mit hoher α -Selektivität. So wurde Hex-1-in (**36**) in einer Ausbeute von 71% in das Vinylsilan α -**42** überführt. Wenig später veröffentlichte die Gruppe um HOVEYDA eine β -selektive Variante dieser Silylierung, wobei die Regiokontrolle durch den SImes-Liganden erreicht wurde.^[90] Diese Methode war auf eine große Substratbreite von terminalen Alkinen anwendbar und lieferte regioselektiv die

^[85] a) M. Suginome, T. Matsuda, H. Nakamura, Y. Ito, *Tetrahedron* **1999**, 55, 8787–8800; b) M. Suginome, T. Matsuda, Y. Ito, *Organometallics* **2000**, 19, 4647–4649; für die Darstellung eines Silylboronsäureesters mit chiraler Boreinheit siehe: c) M. Suginome, T. Ohmura, Y. Miyake, S. Mitani, Y. Ito, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11174–11175; für die Darstellung eines Silylboronsäureesters mit funktionalisierter Silyleinheit siehe: d) T. Ohmura, K. Masuda, H. Furukawa, M. Suginome, *Organometallics* **2007**, 26, 1291–1294.

^[86] Für einen Übersichtsartikel zu Si–B-Interelementverbindungen in der organischen Synthese siehe: a) M. Oestreich, E. Hartmann, M. Mewald, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 402–441; für einen Übersichtsartikel zu Silaborierungen ausgehend von Si–B-Interelementverbindungen siehe: b) T. Ohmura, M. Suginome, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 29–49; für Übersichtsartikel zur Addition von Interelementverbindungen an C–C-Mehrfachbindungen siehe: c) I. Beletskaya, C. Moberg, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2320–2354; d) M. Suginome, Y. Ito, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3221–3256.

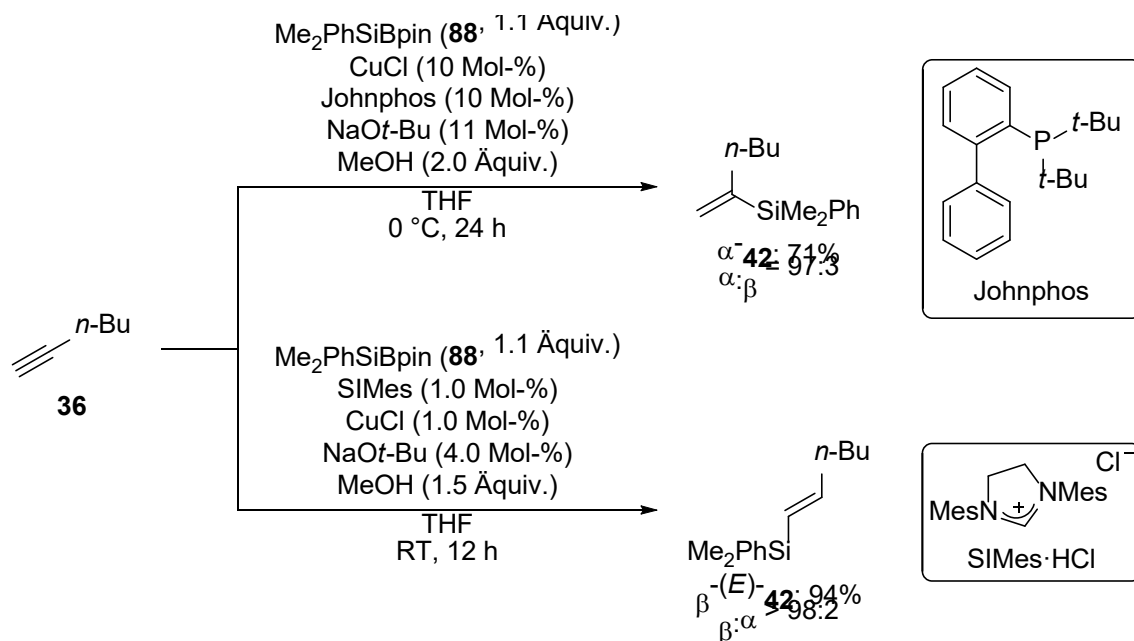
^[87] Für einen Übersichtsartikel zur übergangsmetallkatalysierten Si–B-Bindungsaktivierung durch σ -Bindungsmetathese siehe: E. Hartmann, M. Oestreich, *Chim. Oggi* **2011**, 29, 34–36.

^[88] P. Wang, X.-L. Yeo, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1254–1256.

^[89] Für eine kupferkatalysierte Silylierung von terminalen Alkinen mit einem Silylborat siehe: K. Nozaki, K. Wakamatsu, T. Nonaka, W. Tückmantel, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2007–2010.

^[90] F. Meng, H. Jang, A. H. Hoveyda, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 3204–3214.

entsprechenden β -(*E*)-Vinylsilane in hohen Ausbeuten. Die Silylierung von Hex-1-in (**36**) führte nahezu quantitativ zum Vinylsilan β -(*E*)-**42**.

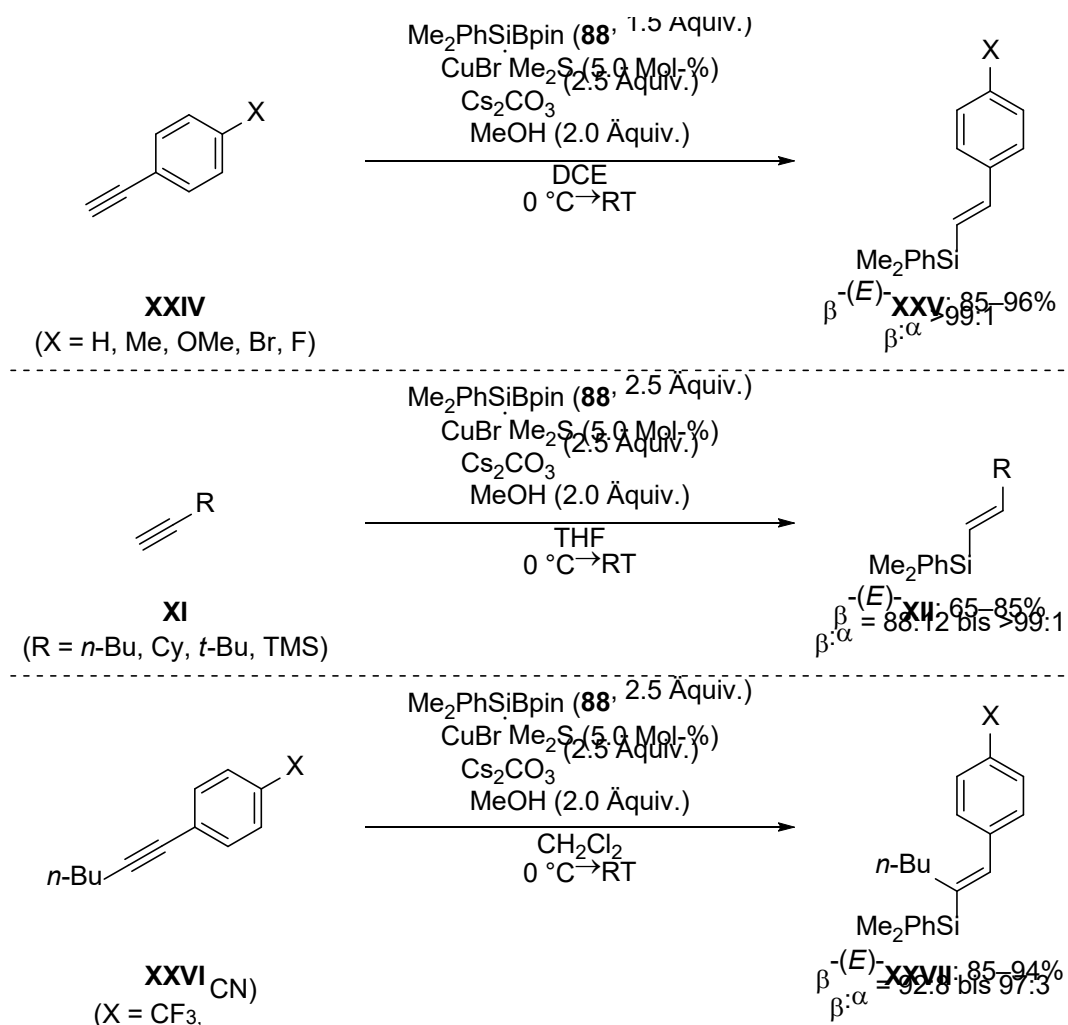


Schema 1.26: Regioselektive kupferkatalysierte Silylierungen von Hex-1-in (**36**) durch die Zugabe eines Johnphos-Phosphinliganden oder eines SiMes-Liganden.

Eine ligandenfreie Variante dieser Reaktion wurde von der Gruppe um OESTREICH beschrieben.^[91] Die Besonderheit dieser Methode ist, dass durch die Variation des Lösungsmittels interne sowie aryl- oder alkylsubstituierte terminale β -(*E*)-Vinylsilane mit hervorragenden Regioselektivitäten zugänglich sind.^[92] Mit dem Silylboronsäureester **88** führen terminale arylsubstituierte Alkine in 1,2-Dichlorethen zu den besten Resultaten (**XXIV**→**XXV**, Schema 1.27, oben), wohingegen die Reaktion mit terminalen aliphatischen oder silylsubstituierten C–C-Dreifachbindungen in THF sehr gute Ergebnisse erzielt (**XI**→**XII**, Schema 1.27, mittig). Interne Alkine **XXVI** lieferten dagegen in Dichlormethan regioselektiv die entsprechenden β -(*E*)-Vinylsilane **XXVII** in ausgezeichneten Ausbeuten (Schema 1.27, unten).

^[91] C. K. Hazra, C. Fopp, M. Oestreich, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 3005–3010.

^[92] Für die ausführliche Reaktionsoptimierung siehe: C. K. Hazra, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2013**.



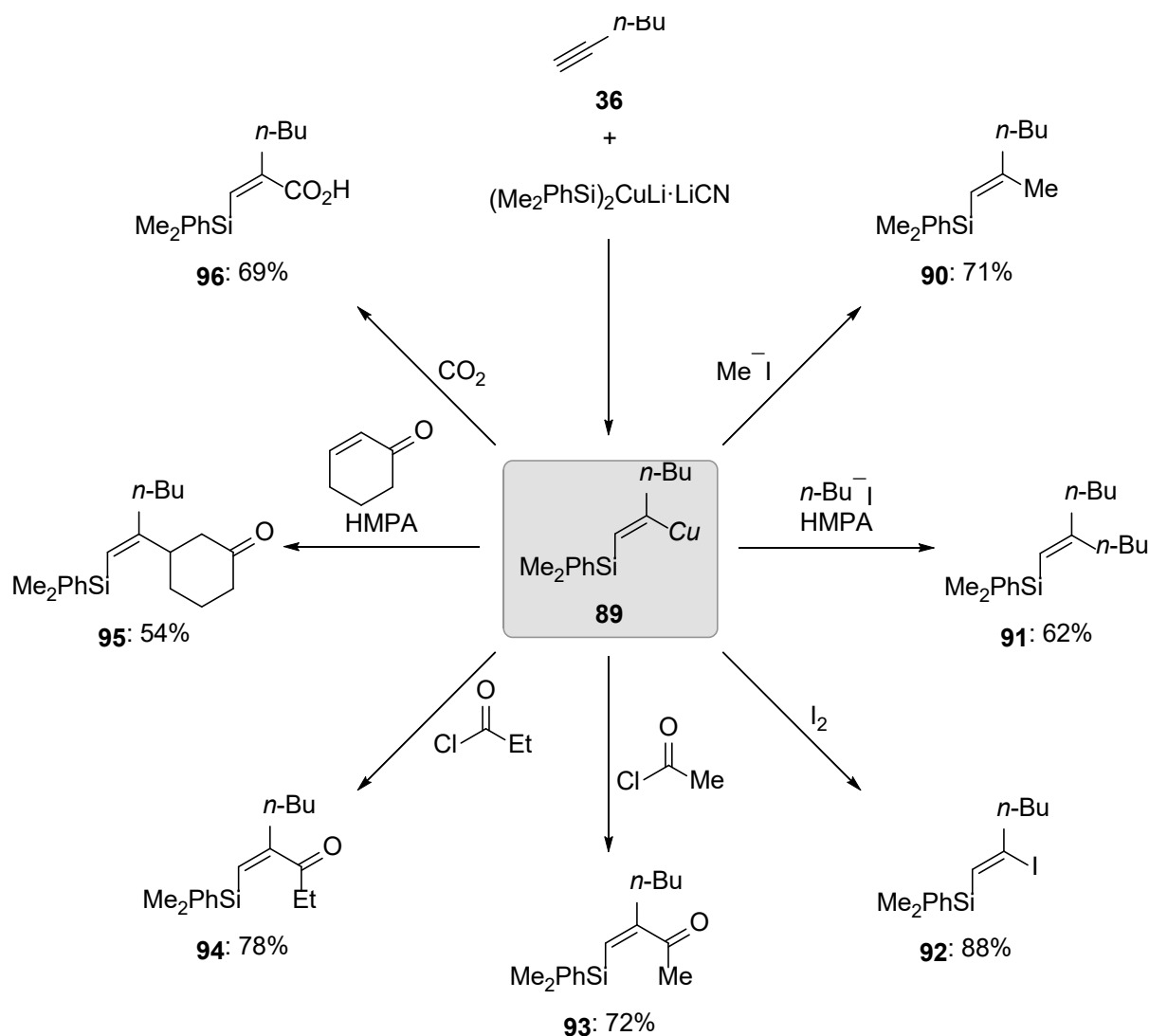
Schema 1.27: Ligandenfreie β -regioselektive kupferkatalysierte Silylierung von terminalen aliphatischen oder aromatischen und internen Alkinen.

1.2.4.2 Abfangen der $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--Cu}$ -Bindungen mit Elektrophilen

Die Gruppe um FLEMING hatte bereits 1980 gezeigt, dass durch die Silylcuprierung von Alkinen Vinylcupratzwischenstufen gebildet werden, welche unter Retention der Konfiguration mit verschiedenen Elektrophilen abgefangen werden können (Schema 1.28).^[70a,93] Diese Funktionalisierung wurde am Vinylcuprat **89** demonstriert, welches durch die Reaktion von Hex-1-in (**36**) mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$ erzeugt wurde.^[70a,b] Als Elektrophile eigneten sich Alkylhalogenide (**89**→**90**, **91**), Iod (**89**→**92**), Säurechloride (**89**→**93**, **94**), Cyclohexanon (**89**→**95**) und Kohlenstoffdioxid (**89**→**96**). Die entsprechenden Vinylsilane **90**–**96** wurden in moderaten bis hohen Ausbeuten isoliert. Dabei wurde das Vinylcuprat **89** mit reaktiveren

^[93] Für eine intramolekulare nukleophile Substitution siehe: a) I. Fleming, E. Martínez de Marigorta, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1201–1204; b) I. Fleming, E. Martínez de Marigorta, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 889–900.

Elektrophilen direkt umgesetzt, wohingegen mit *n*-Butyliodid (**89**→**91**) oder Cyclohexenon (**89**→**95**) eine Aktivierung durch HMPA erforderlich war.



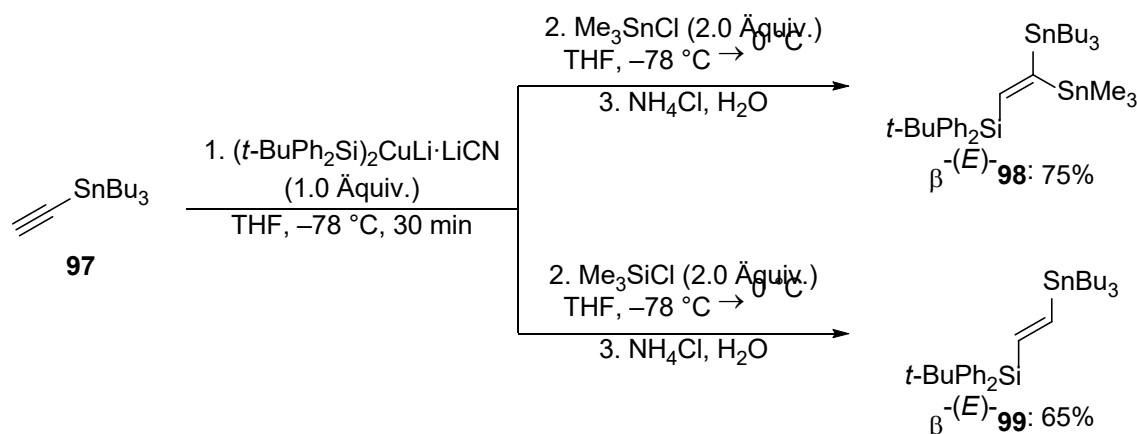
Schema 1.28: Funktionalisierung des intermediär erzeugten Vinylcuprats **89** mit verschiedenen Elektrophilen.

Wenig später wurde von FLEMING, PULIDO und Mitarbeitern die Silylcuprierung von terminalen Alkinen mit $(t\text{-BuPh}_2\text{Si})_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$ beschrieben (Tabelle 1.7, Eintrag 5), welche zu reaktiveren Vinylcupraten führte. Diese reagierten mit Iod, Silyl- und Stannylchloriden, Acetylchlorid, Allylbromid ohne die Zugabe von HMPA (nicht gezeigt). Lediglich das Abfangen mit Cyclohexenon erforderte die Aktivierung durch HMPA (nicht gezeigt).^[78]

Dieses Silylcuprat wurde 2001 von der Gruppe um GONZÁLEZ-NOGAL aufgegriffen und zur Synthese von mehrfach silylierten oder stannylierten Alkenen eingesetzt.^[94] Nach der Silylcuprierung des Stannylacetylen **97** wurde die entsprechende Zwischenstufe mit Trimethylzinnchlorid oder Trimethylsilylchlorid umgesetzt. Die Reaktion mit

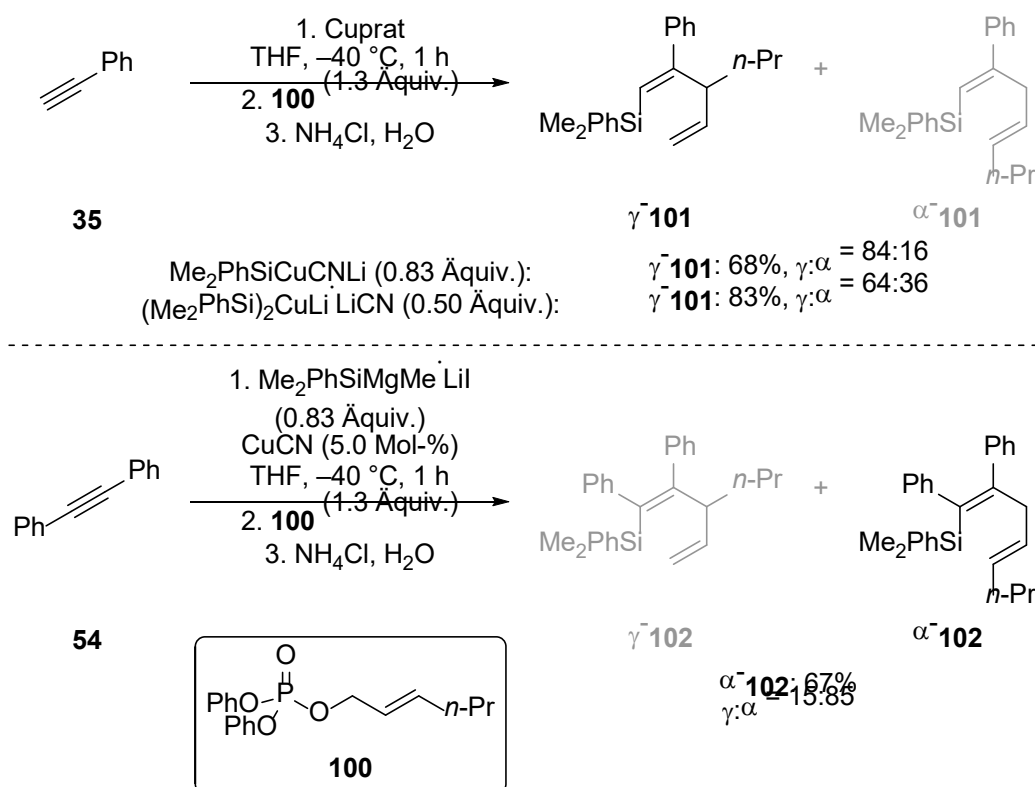
^[94] P. Cuadrado, A. M. González-Nogal, A. Sánchez, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1961–1965.

Trimethylzinnchlorid lieferte das Vinylsilan β -(E)-**98** in einer hohen Ausbeute (Schema 1.29, oben). Dagegen wurde mit Trimethylsilylchlorid das protodemetallierte Vinylsilan β -(E)-**99** als Hauptprodukt isoliert (Schema 1.29, unten). Als Nebenreaktion wurde eine Destannylierung beobachtet (nicht gezeigt).



Schema 1.29: Silylcuprierung des Alkynylstannans **97** und die weitere Funktionalisierung des intermediär erzeugten Vinylcuprats mit Trimethylzinnchlorid und Trimethylsilylchlorid.

Die Gruppe um BÄCKVALL wandte sich dem Einsatz von Allylphosphaten und Allylphosphinen als Elektrophile zu (Schema 1.30).^[62] Einleitende Studien mit FLEMINGS Silylcuprierungsreaktionsvorschrift mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$ (Kapitel 1.2.4, Tabelle 1.7, Eintrag 3)^[76] führten zu einem unerwünschten Nebenprodukt, da die unangetastete Silylgruppe des Cuprats mit Allylphosphaten reagierte (nicht gezeigt). Diese Nebenreaktion konnte mit einem Silylcyanocuprat, bei dem der Cyanorest als „Dummy“-Ligand am Cuprat verbleibt, oder durch den Einsatz unterstöchiometrischer Mengen des Disilylcuprats $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$, was zur Bildung eines Divinylcuprats führt, unterdrückt werden. Die entsprechenden γ -Produkte wurden in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten (**35**+**100** $\rightarrow$ γ -**101**, Schema 1.30, oben). Um den Einsatz von Kupfersalzen zu reduzieren, wurde auf OSHIMAs kupferkatalysierte Silylmagnesierungsreaktionsvorschrift zurückgegriffen (Schema 1.17).^[61] Dieses lieferte unter moderater Regiokontrolle das 1,4-Dien α -**102** in einer mäßigen Ausbeute. Im Gegensatz zu den stöchiometrischen Varianten, bei denen das Vinylcuprat in einer $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion mit dem Allylphosphat reagiert, verläuft die kupferkatalysierte Methode nach einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion und führt zu den α -Produkten (**54**+**100** $\rightarrow$ α -**102**, Schema 1.30, unten).

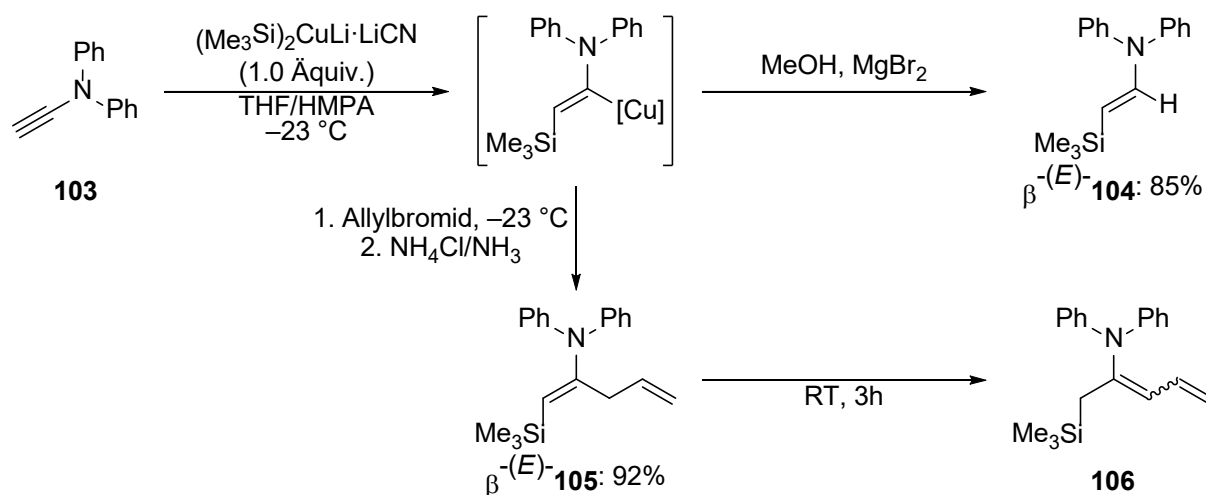


Schema 1.30: Silylcuprierung und kupferkatalysierte Silylmagnesierung und Funktionalisierung des intermediär erzeugten Vinylcuprats mit dem Allylphosphat **100**.

1.3 Nukleophile Silylierung von α -heteroatomsubstituierten C–C-Dreifachbindungen

Die Silylmetallierung von α -heteroatomsubstituierten C–C-Dreifachbindungen ermöglicht die Darstellung von funktionalisierten Vinylsilanen. Nach der erfolgreichen Silylcuprierung von Propargylaminen,^[80] wandten sich die Gruppen um Reginato und Ricci der Silylcuprierung von *N*-Phenyl-*N*-ethinylanilin (**103**) zu (Schema 1.31).^[95] Das Inamin **103** wurde mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$ in einer hohen Ausbeute regioselektiv zum Silylenamin β -(*E*)-**104** umgesetzt. Anschließend wurde das intermediär gebildete Vinylcuprat mit Elektrophilen abgefangen. Die Reaktion mit Allylbromid lieferte zunächst das Vinylsilan β -(*E*)-**105** in einer sehr guten Ausbeute von 92%, jedoch wurde bereits bei Raumtemperatur die Isomerisierung der Doppelbindung zum Enamin **106** beobachtet. Die Umsetzung der Zwischenstufe mit weiteren Elektrophilen, wie Methyljodid oder Kohlenstoffdioxid, scheiterte dagegen, da die Trimethylsilylgruppe abgespalten wurde (nicht gezeigt).

^[95] L. Capella, A. Capperucci, G. Curotto, D. Lazzari, P. Dembech, G. Reginato, A. Ricci, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3311–3314.

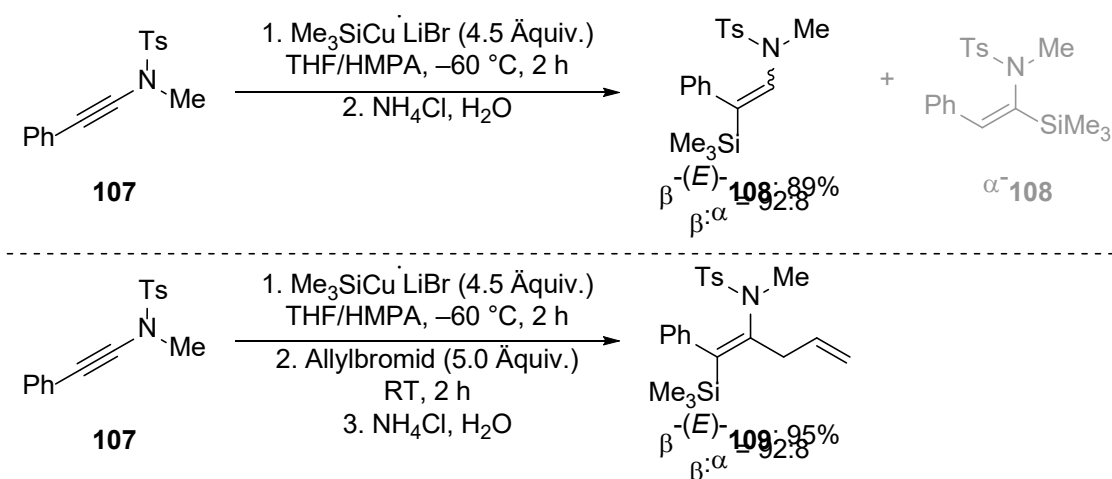


Schema 1.31: Regioselektive Silylcuprierung des Inamins **103** zum Vinylsilan β -(E)-**104** und die weitere Funktionalisierung des intermediär gebildeten Vinylcuprats mit Allylbromid zum Vinylsilan β -(E)-**105**.

Die Gruppen um YORIMITSU und OSHIMA beschrieben erstmals die Silylmetallierung von internen Inamiden.^[96] Dazu wurde das Inamid **107** mit $\text{Me}_3\text{SiCu} \cdot \text{LiBr}$ regioselektiv zum Enamid β -(E)-**108** umgesetzt. Silylkupferverbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{PhSiCu} \cdot \text{LiX}$ ($\text{X} = \text{CN}$ oder Br) wurden zuvor bereits von ROESSLER und FLEMING in der Silylcuprierung von Hex-1-in (**36**) eingesetzt und führten dabei nur zu niedrigen Regioselektivitäten (Tabelle 1.7, Einträge 1 und 2).^[70] Daher vermuteten die Autoren einen dirigierenden Effekt der Tosylgruppe auf die Silylkupferverbindung, wobei die Bildung des β -(E)-Isomers begünstigt wird. Ähnliche dirigierende Effekte wurden bereits in Carbocuprierungen von Inamiden beobachtet (nicht gezeigt).^[97] Anschließend wurde die Zwischenstufe der Silylcuprierung mit Allylbromid abgefangen. Diese Reaktion lieferte das vollständig substituierte Enamid β -(E)-**109** in fast quantitativer Ausbeute von 95%.

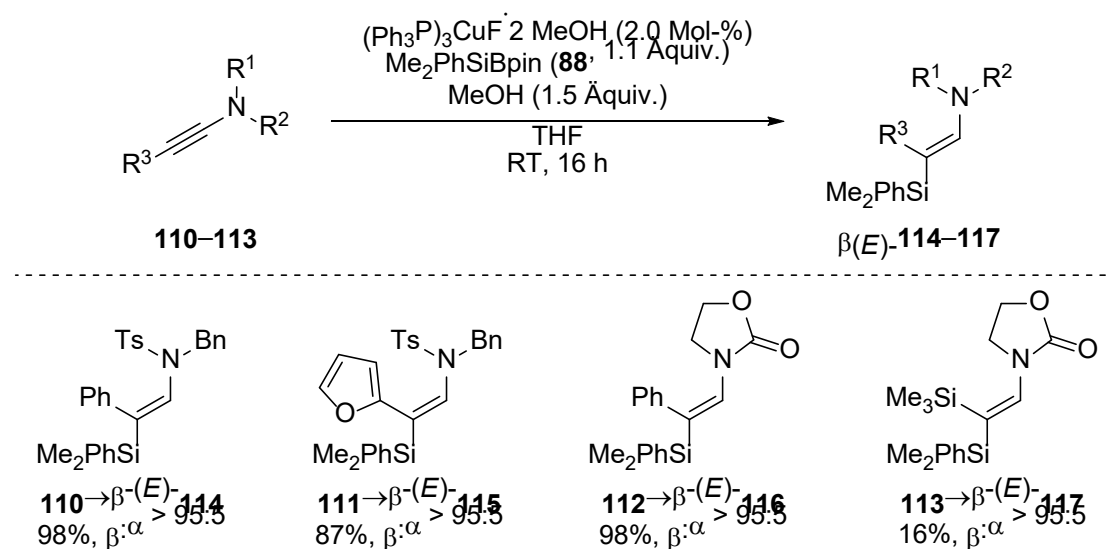
^[96] H. Yasui, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, 81, 373–379.

^[97] H. Chechik-Lankin, S. Livshin, I. Marek, *Synlett* **2005**, 2098–2100.



Schema 1.32: Silylcuprierung des internen Inamids **107** und Abfangen der Zwischenstufe mit Allylbromid.

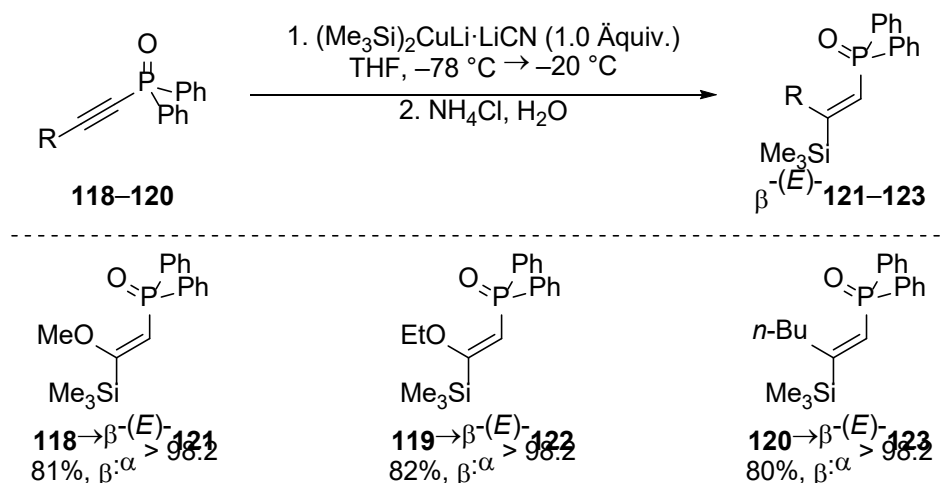
Eine kupferkatalysierte Variante dieser Reaktion wurde erst kürzlich von EVANO, Riant und Mitarbeitern präsentiert (Schema 1.33).^[98] Dabei wurden interne Inamide mit dem Silylboronsäureester **88** und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuF}\cdot 2\text{MeOH}$ als Katalysator zu den entsprechenden $\beta\text{-(E)}$ -Enamiden umgesetzt. Diese Silylierung verlief aufgrund des dirigierenden Effekts der Tosylgruppe generell unter einer hohen Regiokontrolle und lieferte die entsprechenden $\beta\text{-(E)}$ -Enamide in hohen Ausbeuten (**110**, **111** $\rightarrow$ $\beta\text{-(E)-114}$, $\beta\text{-(E)-115}$). Ein Wechsel des dirigierenden Sulfonamids auf ein Oxazolidinon beeinflusste die Reaktion nicht (**112** $\rightarrow$ $\beta\text{-(E)-116}$). Dagegen wurde durch die Variation des Restes R^3 auf eine Me_3Si -Gruppe nur eine niedrige Ausbeute beobachtet (**113** $\rightarrow$ $\beta\text{-(E)-117}$).



Schema 1.33: Kupferkatalysierte Silylierung von internen Inamiden **110–113** mit dem Silylboronsäureester **88**.

^[98] a) S. Vercruysse, K. Jouvin, O. Riant, G. Evano, *Synthesis* **2016**, 48, 3373–3381; für eine palladiumkatalysierte Silaborierung von Inamiden siehe: b) N. Saito, K. Saito, H. Sato, Y. Sato, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 853–856.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Silylierungen von α -stickstoffatomsubstituierten C–C-Dreifachbindungen, setzten HUANG und XU erstmals interne Alkynylphosphinoxide als Substrate ein (Schema 1.34).^[99] Die internen Alkynylphosphinoxide lieferten mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCN}$ regioselektiv die entsprechenden β -(*E*)-Vinylsilane (**118–120** $\rightarrow$ β -(*E*)-**121–123**). Anschließend wurde das intermediär erzeugte Vinylcuprat mit Elektrophilen, wie Iod, NBS, NCS oder Allylbromid, abgefangen und führte in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden funktionalisierten β -(*E*)-Vinylsilanen (nicht gezeigt).



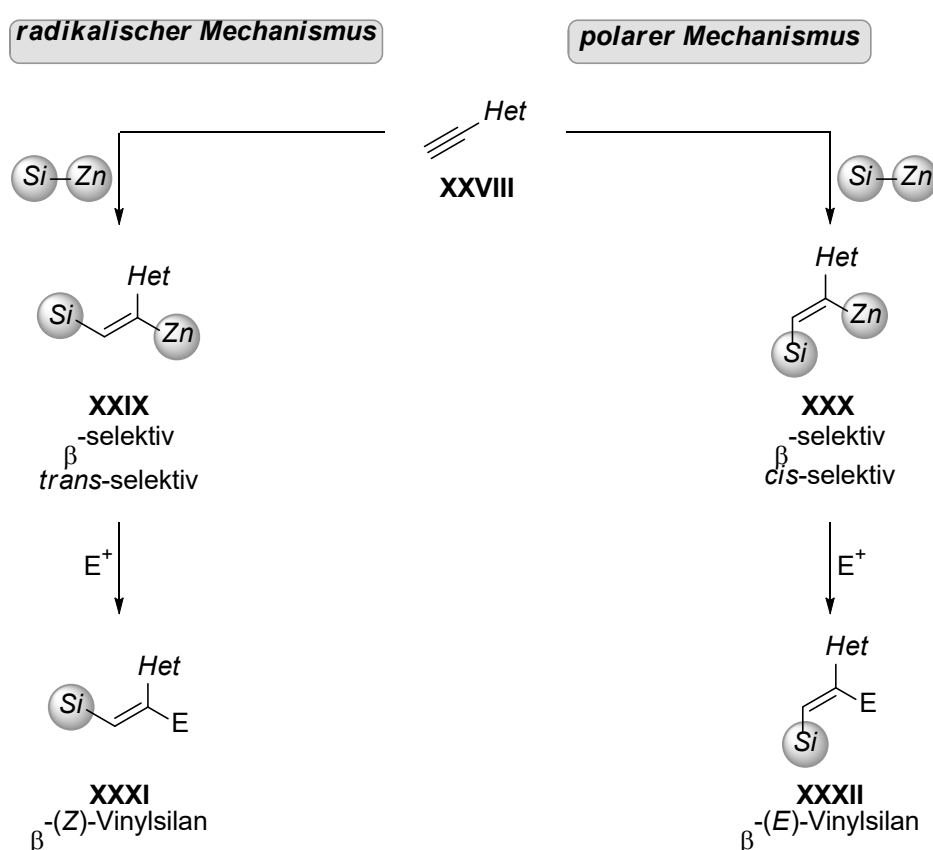
Schema 1.34: Regioselektive Silylcuprierung von internen 1-Alkynylphosphinaten **118–120** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCN}$.

1.4 Stereodivergente Silylzinkierung von α -heteroatomsubstituierten Alkinen – Ausgangspunkt und Zielsetzung

Wie in den vorausgegangenen Kapiteln beschrieben, ist die Silylmetallierung eine geeignete Reaktion für die Darstellung von α -Metall- β -silylalkenen, welche mit verschiedenen Elektrophilen unter C–C-Bindungsverknüpfung umgesetzt oder weiter funktionalisiert werden können. Die gängigsten Methoden zur Silylmetallierung von Alkinen sind die katalysatorfreien Silylzinkierungen (Kapitel 1.2.3.1) und Silylcuprierungen (Kapitel 1.2.4) sowie die kupferkatalysierten Silylzinkierungen (Kapitel 1.2.3.1) und Silylmagnesierungen (Kapitel 1.2.2). Diese Silylmetallierungen verlaufen generell nach einem *cis*-Additionsmechanismus, welcher zu den entsprechenden (*E*)-metallierten Vinylsilanen führt. Eine *trans*-selektive Silylmetallierung zu den entsprechenden (*Z*)-silylmetallierten Alkenen ist bisher nicht bekannt.

^[99] X. Huang, L. Xu, *Synthesis* **2006**, 231–236.

Inspiziert von einer radikalischen *trans*-selektiven Carbozinkierung^[100,101] wollten wir in enger Zusammenarbeit mit der Gruppe um PEREZ-LUNA von der Université Pierre et Marie Curie Paris eine radikalische Silylzinkierung entwickeln (Schema 1.35, rechts). Diese sollte aufgrund des radikalischen Mechanismus *trans*-selektiv verlaufen und stellt somit das erste Beispiel einer *trans*-Silylmetallierung dar. Nach der erfolgreichen *trans*-Silylzinkierung des Alkins **XXVIII** sollte das α -Zink- β -silylalken **XXIX** mit verschiedenen Elektrophilen zum β -(Z)-Vinylsilan **XXXI** umgesetzt werden. Anschließend sollte diese Methode um eine ionische Variante ergänzt werden (Schema 1.35, links). Generell verlaufen ionische Silylzinkierungen entweder katalysatorfrei mit dianionischen Zinkaten^[73] oder kupferkatalysiert^[61,64–72] mit Zinkaten oder Disilylzinkverbindungen. Eine katalysatorfreie Silylzinkierung von Alkinen mit Disilylzinkverbindungen war zum damaligen Zeitpunkt unbekannt. Diese Silylzinkierung sollte aufgrund des polaren Mechanismus mit einer *cis*-Selektivität zum α -Zink- β -silylalken **XXX** führen, welches anschließend ebenfalls mit Elektrophilen in die entsprechenden β -(E)-Vinylsilane **XXXII** überführt werden sollte (Schema 1.35). Somit könnten durch die Variation der Disilylzinkverbindung beide Diastereomere β -(Z)-**XXXI** und β -(E)-**XXXII** isoliert werden.

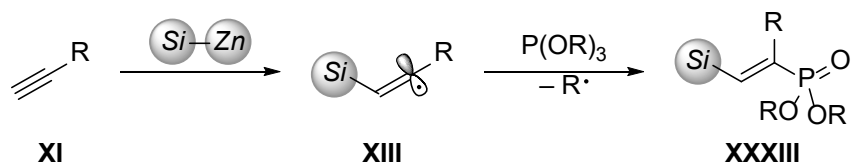


Schema 1.35: Stereodivergente Silylzinkierung eines α -heteroatomsubstituierten Alkins **XXVIII** zur Darstellung von β -(Z)- und β -(E)-Vinylsilanen β -(Z)-**XXXI** und β -(E)-**XXXII**.

^[100] a) F. Chemla, F. Dulong, F. Ferreira, M. P. Nüllen, A. Pérez-Luna, *Synthesis* **2011**, 1347–1360;
 b) F. Chemla, F. Dulong, F. Ferreira, A. Pérez-Luna, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 236–245.

^[101] J. Maury, L. Feray, M. P. Bertrand, *Org. Lett.* **2011**, 13, 1884–1887.

Im weiteren Verlauf der vorliegenden Dissertation sollte der Mechanismus der radikalischen Silylzinkierung verifiziert werden. Dazu sollte das intermediär gebildete Vinylradikal **XIII** durch eine radikalische ARBUZOV-Reaktion mit einem Trialkylphosphit zu einem Phosponat **XXXIII** umgesetzt werden (Schema 1.36).^[102]



Schema 1.36: Abfangen des Vinylradikals **XIII** durch eine radikalische ARBUZOV-Reaktion.

^[102] Für den Mechanismus der radikalischen ARBUZOV-Reaktion siehe: X.-Y. Jiao, W. G. Bentrude, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6088–6089.

2 RADIKALISCHE SILYLZINKIERUNG VON TERMINALEN INAMIDEN

Basierend auf den Arbeiten zur radikalischen Carbozinkierung von Alkinen^[100,101] wird in diesem Kapitel die Entwicklung einer radikalischen Silylzinkierung von terminalen C–C-Dreifachbindungen vorgestellt. Dazu wurde die Stoffklasse der Inamide^[103] als geeignet identifiziert. Die Funktionalisierung dieser C–C-Dreifachbindung ermöglicht die Darstellung wertvoller Enamide^[104], welche in weiteren Syntheseschritten eingesetzt werden können.^[105] Es wurden bereits zahlreiche Reaktionsvorschriften für die Funktionalisierung^[106] dieser Alkinfunktion beschrieben, darunter die Silylcuprierung^[95,96] und die palladiumkatalysierte Silylstannylierung^[107] zur Darstellung von α -metallierten β -(Z)-Silylenamiden. Im Gegensatz dazu führt die palladiumkatalysierte Silylborierung zu den regioisomeren β -metallierten α -(Z)-Silylenamiden.^[98b] Die Darstellung von α -metallierten β -(E)-Silylenamiden ist bislang nicht bekannt.

In diesem Kapitel wird die regio- und stereoselektive Darstellung von terminalen Inamiden^[108] durch die Umsetzung mit einem Hydrosilan und einer Dialkylzinkverbindung beschrieben. Dies führt erstmals zu α -metallierten β -(E)-Silylenamiden und ist somit das erste Beispiel einer *trans*-selektiven Silylmetallierung. Diese einleitenden Experimente von ROMAIN^[109,110] aus der

^[103] Für ausgewählte Übersichtsartikel zu Synthese und Anwendungen von Inamiden siehe: a) A. M. Cook, C. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 2377–2392; b) K. A. DeKorver, H. Li, A. G. Lohse, R. Hayashi, Z. Lu, Y. Zhang, R. P. Hsung, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5064–5106; c) C. A. Zifcsak, J. A. Mulder, R. P. Hsung, C. Rameshkumar, L.-L. Wei, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7575–7606.

^[104] Für ausgewählte Übersichtsartikel zur Anwendung von Enamiden in der organischen Synthese siehe: T. Courant, G. Dagousset, G. Masson, *Synthesis* **2015**, *47*, 1799–1826; b) N. Gigant, L. Chausset-Boissarie, I. Gillaizeau, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7548–7564.

^[105] Für kürzlich veröffentlichte Anwendungen von Enamiden siehe: a) N. Manchala, H. Y. L. Law, D. J. Kerr, R. Volpe, R. J. Lepage, J. M. White, E. H. Krenske, B. L. Flynn, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 6511–6527; b) D. J. Kerr, M. Miletic, J. H. Chaplin, J. M. White, B. L. Flynn, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1732–1735; c) D. J. Kerr, M. Miletic, N. Manchala, J. M. White, B. L. Flynn, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4118–4121.

^[106] Für aktuelle Beispiele zu Carbometallierungen von Inamiden siehe: a) H. Lingua, F. Vibert, D. Mouysset, D. Siri, M. P. Bertrand, L. Feray, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 3415–3422; b) R. Sallio, M. Corpet, L. Habert, M. Durandetti, C. Gosmini, I. Gillaizeau, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1254–1259; c) Y. Yang, L. Wang, J. Zhang, Y. Jin, G. Zhu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2347–2349; d) A. Frischmuth, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10084–10088; e) W. Gati, F. Couty, T. Boubaker, M. M. Rammah, M. B. Rammah, G. Evano, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3122–3125; f) Y. Minko, M. Pasco, H. Chechik, I. Marek, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 526–532.

^[107] a) S. Minière, J.-C. Cintrat, *Synthesis* **2001**, 705–707; b) L. Timbart, J.-C. Cintrat, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1637–1640; c) S. Naud, J.-C. Cintrat, *Synthesis* **2003**, 1391–1397.

^[108] Für die Darstellung von Inamiden siehe: Y. Zhang, R. P. Hsung, M. R. Tracey, K. C. M. Kurtz, E. L. Vera, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1151–1154.

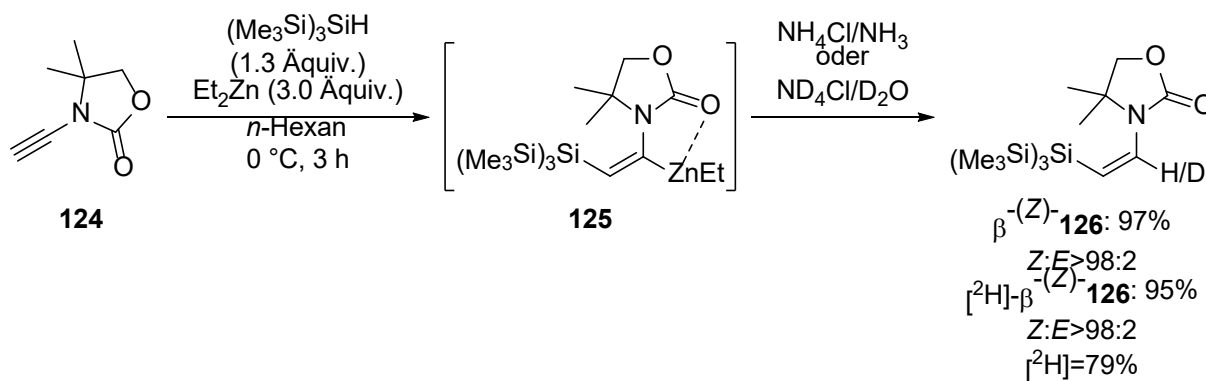
^[109] E. Romain, *Dissertation*, Université Pierre et Marie Curie Paris, **2015**.

^[110] E. Romain, C. Fopp, F. Chemla, F. Ferreira, O. Jackowski, M. Oestreich, A. Perez-Luna, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11333–11337.

Gruppe von PEREZ-LUNA werden hier zusammengefasst und anschließend in den weiteren Kapiteln mit unseren Arbeiten verglichen.

2.1 Radikalische Silylzinkierung des terminalen Inamids **124** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}/\text{Et}_2\text{Zn}$

ROMAIN setzte das Inamid **124** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ und einem Überschuss an Et_2Zn um (Schema 2.1). Dabei wurde zunächst die Vinylzinkzwischenstufe **125** gebildet. Nach der Hydrolyse wurde das β -(Z)-Vinylsilan β -(Z)-**126** in einer hohen Ausbeute und mit hervorragender Diastereoselektivität isoliert.^[109,110]



Schema 2.1: Radikalische Silylzinkierung des Inamids **124** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}/\text{Et}_2\text{Zn}$.

ROMAIN und PEREZ-LUNA schlugen für diese Reaktion den folgenden Verlauf vor (Schema 2.2): Et_2Zn bildet mit Spuren von Sauerstoff ein Ethylradikal.^[111] Eine anschließende Wasserstoffatomübertragung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ auf das Ethylradikal führt zur Bildung von Ethan und dem stabileren Supersilylradikal **27**.^[112] Dieses addiert dann in die C–C-Dreifachbindung des Inamids **124**, wobei ein β -Silylvinylradikal **127** entsteht. Eine bimolekulare homolytische Substitution ($\text{S}_{\text{H}2}$) des Radikals **127** mit Et_2Zn liefert das α -Zink- β -silylenamid **125**. Ferner wird dabei ein Ethylradikal gebildet, welches erneut mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ reagieren kann.

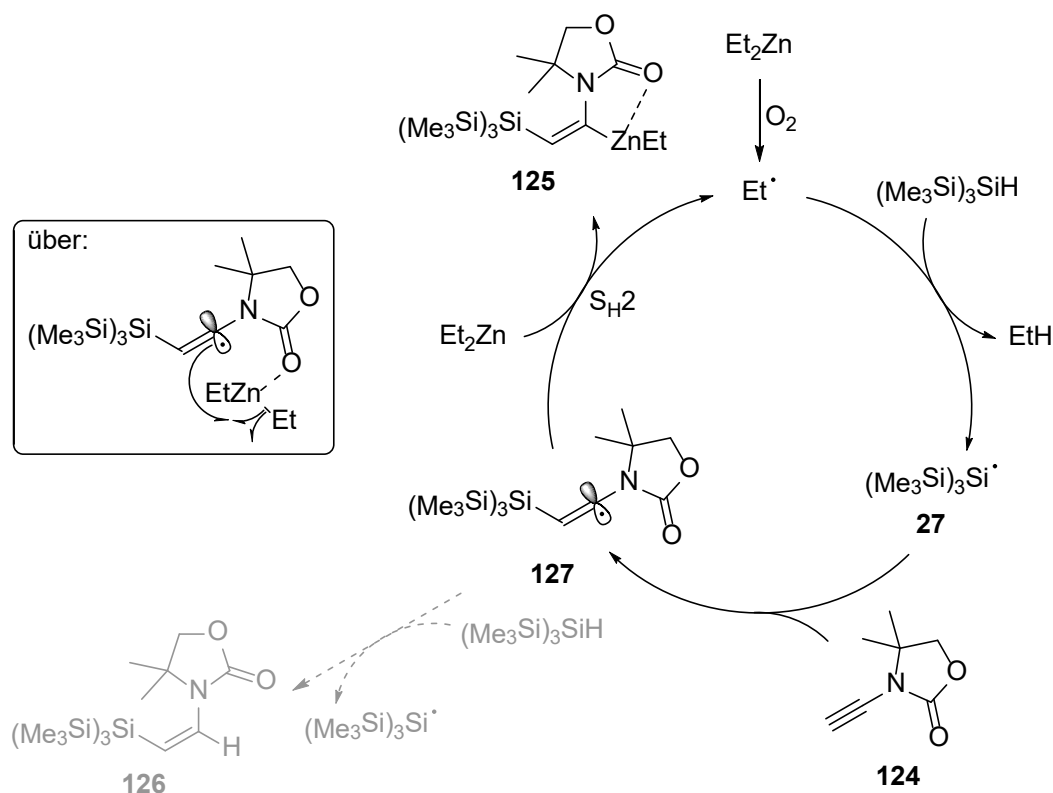
Eine mögliche Nebenreaktion stellt die radikalische Hydrosilylierung dar, bei der das β -Silylvinylradikal **127** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ abgefangen wird. Zur Unterdrückung dieser unerwünschten Nebenreaktion ist es essentiell, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der

^[111] Für einen Übersichtsartikel zu Dialkylzinkverbindungen in radikalischen Reaktionen siehe: a) T. Akindele, K.-i. Yamada, K. Tomioka, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 345–355; b) S. Bazin, L. Feray, M. P. Bertrand, *Chimia* **2006**, 60, 260–265; für einen kürzlich erschienenen Artikel zur Entwicklung von weiteren Alkylzink/Luft-Systemen als Radikalstarter siehe: c) M. Kubisiak, K. Zelga, W. Bury, I. Justyniak, K. Budny-Godlewski, Z. Ochal, J. Lewinski, *Chem. Sci* **2015**, 6, 3102–3108.

^[112] R. Dobrovetsky, Y. Kratish, B. Tukmanskii, M. Botoshansky, D. Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4671–4675.

Zinkierung höher ist als die der Wasserstoffatomübertragung. Durch die Einführung eines LEWIS-basischen Oxazolidinonsubstituenten koordiniert dieser vermutlich an das LEWIS-saure Zinkatom.^[113] Dies rückt Et_2Zn in die Nähe des Vinylradikals **127**, sodass die Zinkierung gegenüber der Wasserstoffatomübertragung begünstigt wird.

Der Deuterierungsgrad von 79% zeigt, dass dieser Zyklus über die Bildung des α -Zink- β -silylenamids **125** verläuft (Schema 2.1). Nach der Hydrolyse mit $\text{ND}_4\text{Cl}/\text{D}_2\text{O}$ wird das deuterierte Vinylsilan $[\text{}^2\text{H}]\text{-}\beta\text{-(Z)-126}$ gebildet.



Schema 2.2: Vorgeschlagener Mechanismus der radikalischen Silylzinkierung des Inamids **124** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}/\text{Et}_2\text{Zn}$ sowie der radikalischen Hydrosilylierung als mögliche Nebenreaktion.

Nach diesem vorgeschlagenen Mechanismus wird die Konfiguration des Produkts **126** während des Zinkierungsschritts kontrolliert (**127**→**125**). Dabei wird angenommen, dass das β -Silylvinylradikal **127** als lineares π -Radikal vorliegt, welches durch die Delokalisation mit dem π -System des Oxazolidinonsubstituenten stabilisiert wird. Andere Radikale mit π -Donorgruppen, wie α -Carboxyl- oder α -Phenylvinylradikale, weisen in EPR-Spektren ebenfalls Eigenschaften linearer π -Radikale auf.^[42,44] Obwohl diese Beobachtungen

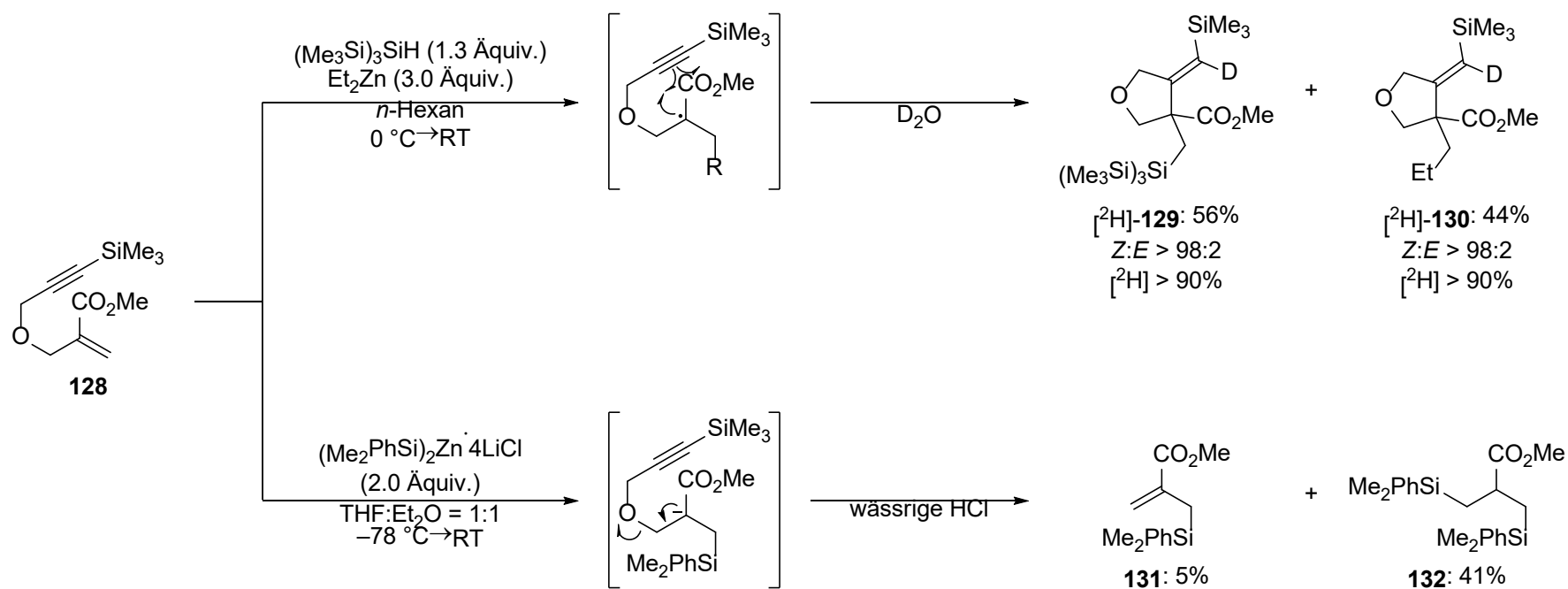
^[113] Für einen Übersichtsartikel zu dem Konzept der katalytischen LEWIS-Säure-Aktivierung mit LEWIS-Basen in der organischen Synthese siehe: S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1560–1638.

mittlerweile in der Fachliteratur kontrovers diskutiert werden,^[114] wird im weiteren Verlauf dieser Dissertation diesen Arbeiten gefolgt. Somit erfolgt die Stereokontrolle des Zinkierungsschritts durch den sterischen Anspruch der Supersilylgruppe, welche eine Zinkierung von der entgegengesetzten Seite begünstigt (hierzu siehe Kapitel 1.1.3).

Einen weiteren Hinweis für das Vorliegen eines radikalischen Mechanismus lieferte die Silylzinkierung des Propargylethers **128** (Schema 2.3). Unter den von ROMAIN gewählten radikalischen Reaktionsbedingungen erfolgte die Bildung der zyklischen Ether **129** und **130**. Diese wurden durch eine radikalische 5-*exo-dig*-Cyclisierung ausgehend von einem β -Alkoxyradikal gebildet.^[109] Dagegen fand mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$, welches nach einem ionischen Mechanismus reagiert, eine β -Eliminierung des β -Alkoxyanions statt. Dabei wurden in niedrigen Ausbeuten die Produkte **131** und **132** isoliert.^[110,115]

^[114] a) H.-G. Korth, J. Lusztyk, K. U. Ingold, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1997–2007; b) O. Ito, R. Omori, M. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3934–3937; c) J. O. Metzger, M. Blumenstein, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2493–2499.

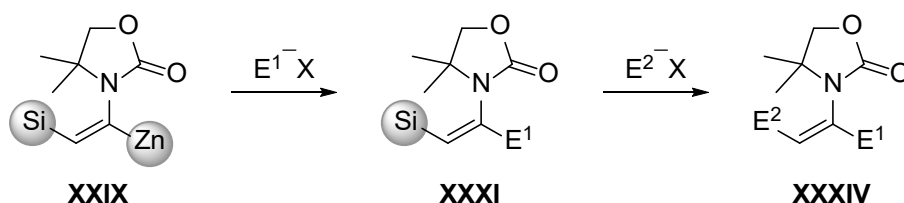
^[115] a) Für die konjugierte Addition von $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ siehe: G. Auer, B. Weiner, M. Oestreich, *Synthesis* **2006**, 2113–2116; b) R. K. Schmidt, M. Oestreich, F. Chemla, A. Perez-Luna, unveröffentlichte Ergebnisse, **2009**.



Schema 2.3: Nachweis des radikalischen Mechanismus bei der Silylzinkierung mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}/\text{Et}_2\text{Zn}$. $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ oder Et

2.2 Funktionalisierung der C–Zn- und der C–Si-Bindung

Der Vorteil von Silylzinkierungen gegenüber Hydrosilylierungen liegt in der Darstellung eines α -Zink- β -silylenamids **XXIX**, dessen Silyl- und Zinksubstituent chemoselektiv mit verschiedenen Elektrophilen zu C–C-Bindungen verknüpft werden können (Schema 2.4, **XXIX**→**XXXI**→**XXXIV**).^[109,110]



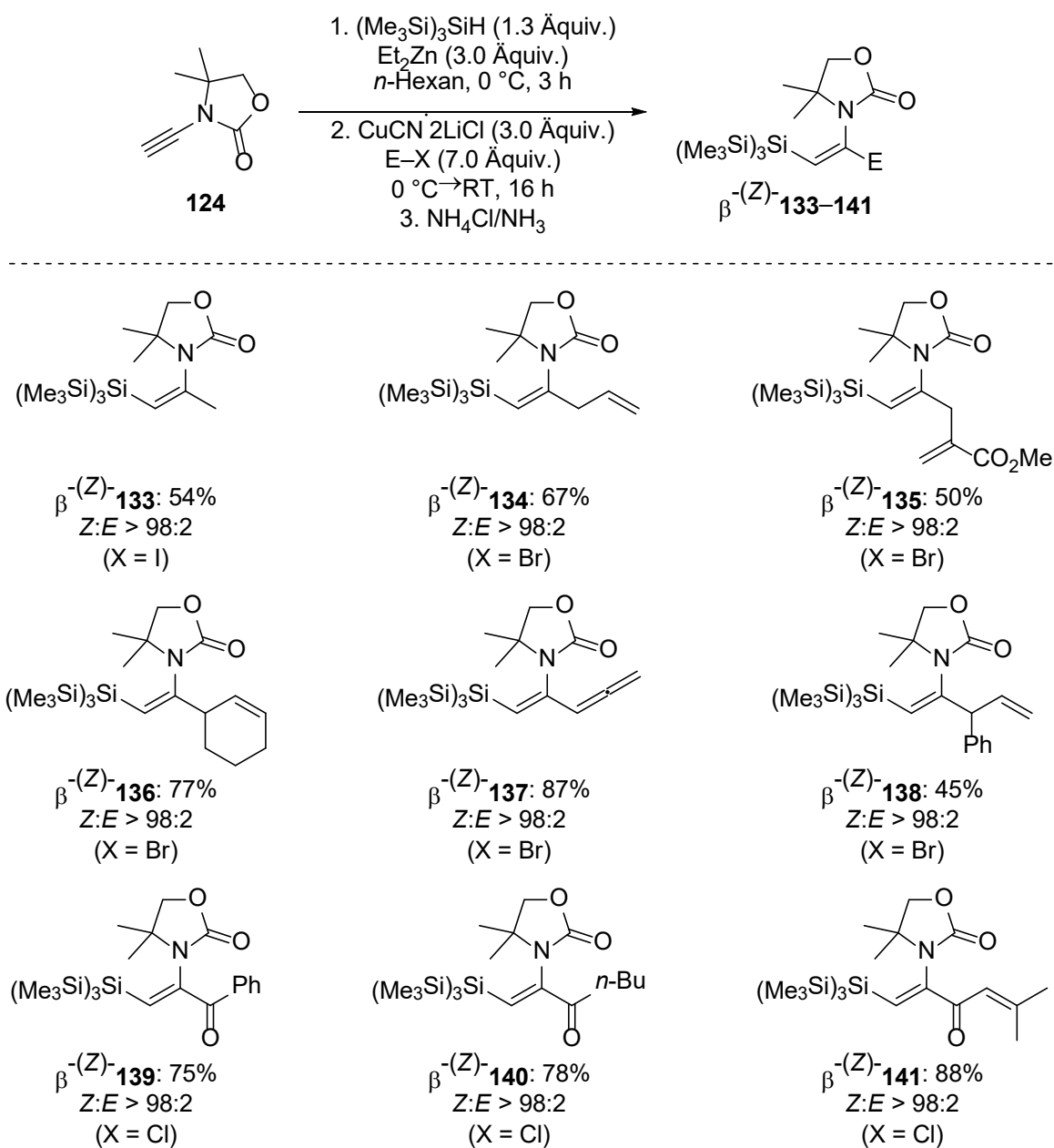
Schema 2.4: Chemoselektive Funktionalisierung des Silylsubstituenten und des Zinkrestes mit Elektrophilen.

Allgemein sind zinkorganische Verbindungen aufgrund des hohen kovalenten Anteils der C(sp²)–Zn-Bindung nicht sehr nukleophil und dementsprechend gegenüber Elektrophilen relativ reaktionsträge.^[116] Durch die Zugabe von CuCN·2LiCl wurde daher das reaktionsträge α -Zink- β -silylenamid **125** in ein reaktiveres KNOCHEL-Cuprat umgewandelt.^[117] Dieses gemischte Cuprat konnte anschließend mit einem großen Überschuss an Elektrophil abgefangen werden.^[109,110] Die kupfervermittelte elektrophile Substitution der intermediär gebildeten C(sp²)–Zn-Bindung verlief generell ohne Verlust der stereochemischen Information der C–C-Doppelbindung (Schema 2.5).

Als geeignete Elektrophile erwiesen sich Alkyl- und Allylhalogenide sowie Säurechloride. Mit Methyljodid wurde das methylsubstituierte Enamid β -(Z)-**133** in einer moderaten Ausbeute erhalten. Der Einsatz von Allylbromid oder Allylbromidderivaten lieferte die Enamide β -(Z)-**134–136** in mäßigen bis zufriedenstellenden Ausbeuten. Mit Propargylbromid als Elektrophil wurde das Allen β -(Z)-**137** in hoher Ausbeute gebildet. Die elektrophilen Substitutionen mit Valeriansäurechlorid, Benzoesäurechlorid und 3,3-Dimethylacrylsäurechlorid führten in zufriedenstellenden Ausbeuten zu den Enamiden β -(Z)-**139–141**. Dabei wurde jedoch eine Isomerisierung des Enamids β -(Z)-**140** während der säulenchromatografischen Aufreinigung beobachtet.

^[116] Für Beispiele zur Funktionalisierung von α -Zinkenamiden durch NEGISHI-Kreuzkupplungsreaktionen siehe: a) B. Gourdet, H. W. Lam, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3802–3803; b) B. Gourdet, M. E. Rudkin, C. A. Watts, H. W. Lam, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7849–7858.

^[117] a) P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. E. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390–2392; b) S. C. Berk, P. Knochel, M. C. P. Yeh, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5789–5791; c) M. C. P. Yeh, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2395–2396; d) S. C. Berk, M. C. P. Yeh, N. Jeong, P. Knochel, *Organometallics* **1990**, *9*, 3053–3064; e) P. Knochel, M. J. Rozema, C. E. Tucker, C. Retherford, M. Furlong, S. AchyuthaRao, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 361–369.

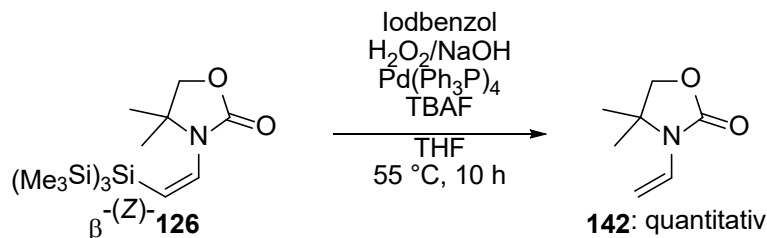


Schema 2.5: Funktionalisierung der $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Zn}$ -Bindung mit Elektrophilen.

Nach der erfolgreichen kupfervermittelten elektrophilen Substitution der intermediär gebildeten $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Zn}$ -Bindung widmete sich ROMAIN der Funktionalisierung des Silylsubstituenten durch eine HIYAMA-Kreuzkupplung.^[7,109,110] Über die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von supersilylsubstituierten $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Si}$ -Bindungen mit Alkyl-, Alkenyl-, oder Arylhalogeniden ist nur wenig bekannt und bestehende Reaktionsvorschriften erfordern die Zugabe von Wasserstoffperoxid als Additiv (nicht gezeigt).^[118] Der Einsatz dieser Reaktionsbedingungen

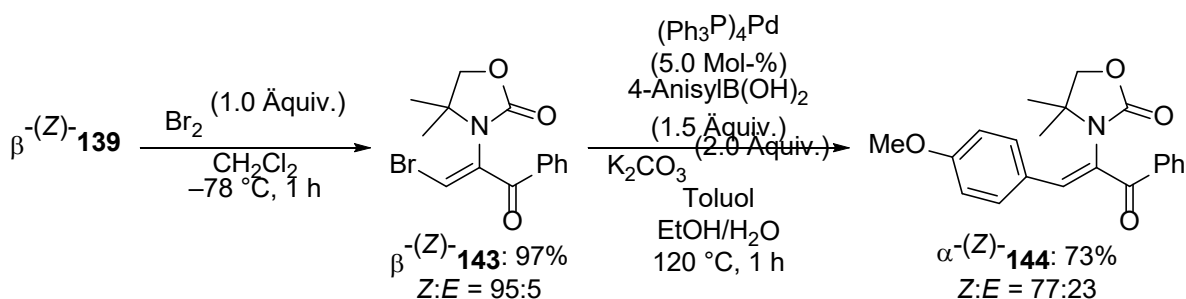
^[118] a) S. F. Wnuk, P. O. Garcia, Z. Wang, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2047–2049; b) Z. Wang, J.-P. Pitteloud, L. Montes, M. Rapp, D. Derane, S. F. Wnuk, *Tetrahedron* **2008**, 64, 5322–5327.

führte nicht zu einer HIYAMA-Kreuzkupplung des Vinylsilans β -(Z)-**126** mit Iodbenzol (Gleichung 2.1). Stattdessen wurde eine vollständige Protodesilylierung zum Alken **142** beobachtet.



Gleichung 2.1: HIYAMA-Kreuzkupplung des Vinylsilans β -(Z)-**126** führte zur Protodesilylierung.

Um eine Funktionalisierung der reaktionsträgen Supersilylgruppe dennoch zu erreichen, wurde das Enamid β -(Z)-**139** zunächst durch eine Bromodesilylierung mit Brom in einer hohen Ausbeute in das Bromid β -(Z)-**143** umgewandelt (Schema 2.6).^[33] Die Doppelbindungsgeometrie blieb während der Bromodesilylierung erhalten. Anschließend konnte das Bromenamid β -(Z)-**143** durch eine SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplung mit *p*-Anisylborons ure in einer zufriedenstellenden Ausbeute zum disubstituierten Enamid α -(Z)-**144** verknüpft werden. Das Diastereomerenverhältnis verringerte sich dabei von 95:5 zu 77:23.

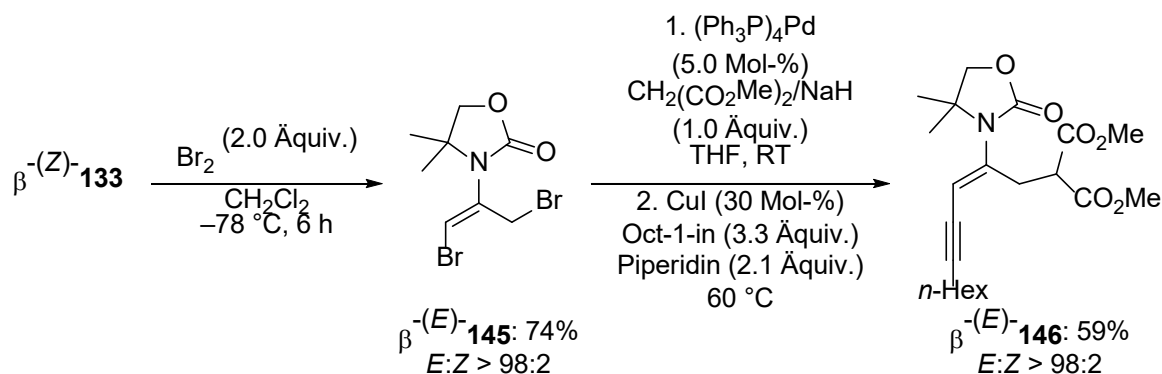


Schema 2.6: Funktionalisierung des Silylsubstituenten durch Bromodesilylierung und anschließender SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplung.

Dagegen wurde das methylsubstituierte Vinylsilan β -(Z)-**133** mit Brom in das dibromierte Enamid β -(E)-**145**  berf hrt (Schema 2.7). Der vinyliche Bromidsubstituent wurde dabei durch eine Bromodesilylierung eingeführt, wohingegen die allylische Bromidfunktion aus einer konkurrierenden allylischen Bromierung resultierte. Diese Nebenreaktion wurde auch mit NBS gefunden (nicht gezeigt). Das dibromierte Enamid β -(E)-**145** eignete sich für sequentielle intermolekulare Kreuzkupplungsreaktionen (Schema 2.7).^[119] In einer Eintopfreaktion wurde

^[119] M. G. Morgan, J. T. Cooper, L. R. Rogers, F. Soleymanzadeh, T. Paul, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7959–7970.

das Enamid β -(*E*)-**145** zunächst in einer palladiumkatalysierten allylischen Alkylierung mit Dimethylmalonat verknüpft und anschließend einer SONOGASHIRA-Kreuzkupplung mit Oct-1-in unterzogen.^[120] Das hochfunktionalisierte Enamid β -(*E*)-**146** wurde in einer zufriedenstellenden Ausbeute von 59% und unter Beibehaltung der Konfiguration erhalten.

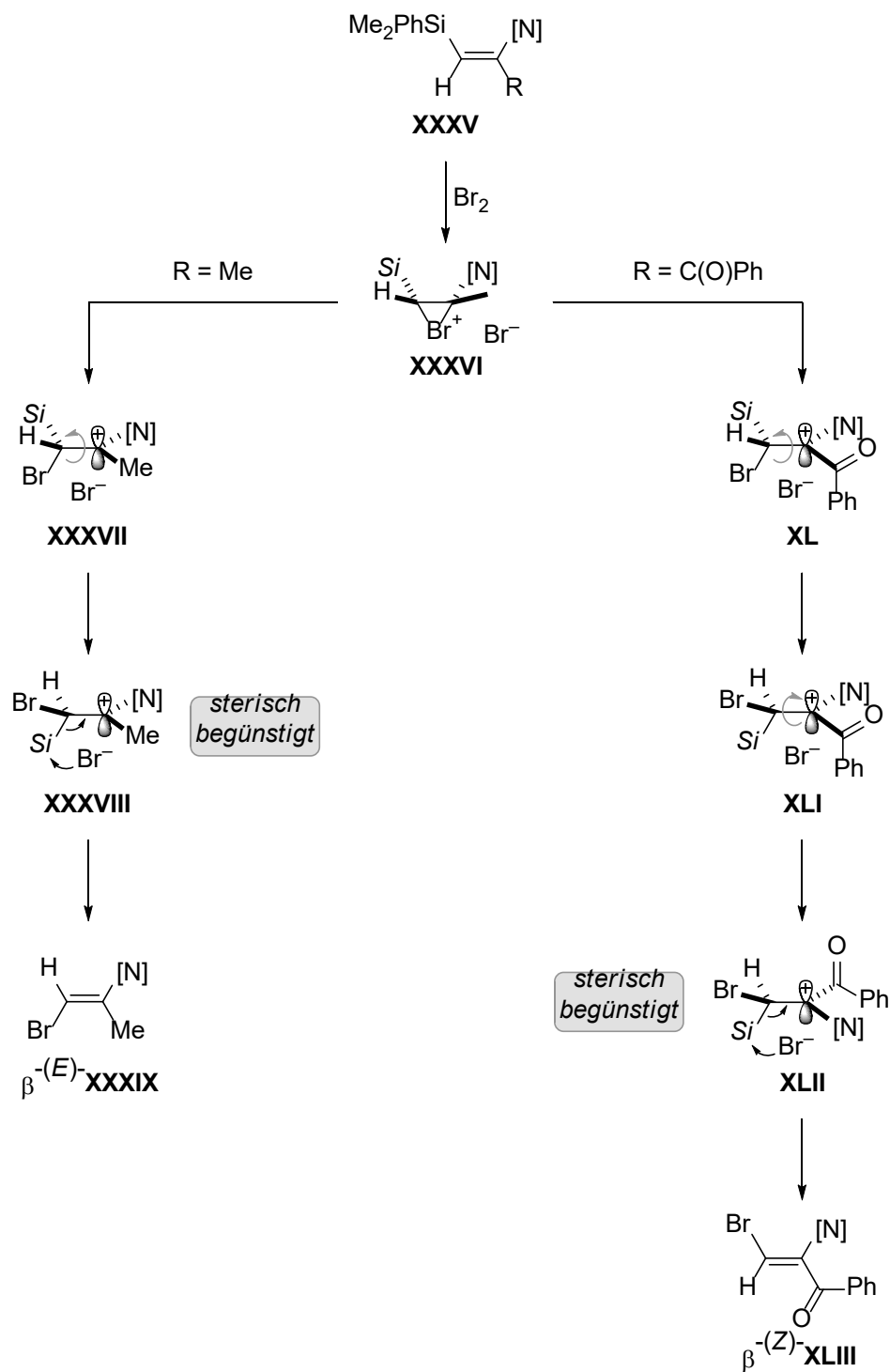


Schema 2.7: Sequentielle intermolekulare Kreuzkupplungsreaktionen des dibromierten Enamids β -(*E*)-**145**.

Während die Bromodesilylierung des Vinylsilans β -(*Z*)-**139** unter Retention der Doppelbindungsgeometrie verlief, wurde mit dem methylsubstituierten Vinylsilan β -(*Z*)-**133** eine Inversion beobachtet. Bei der Bromodesilylierung wird ein Carbeniumion gebildet (**XXXV**→**XXXVI**→**XXXVII** oder **XL**), welches über den β -Silyl-Effekt stabilisiert wird (Schema 2.8). Für das methylsubstituierte Carbeniumion **XXXVII** wird durch eine Rotation um die C–C-Einfachbindung das sterisch günstigste Carbeniumion **XXXVIII** gebildet, was anschließend zum β -(*E*)-Vinylbromid **XXXIX** führt. Dagegen ist das Carbeniumion **XL**, welches aus der Bromodesilylierung des Vinylsilans β -(*Z*)-**139** resultiert, vermutlich zusätzlich durch eine Delokalisation mit der Carbonylgruppe stabilisiert.^[121] Möglicherweise wird aufgrund einer sterischen Abstoßung zwischen dem Carbonylrest und dem Bromidsubstituenten das sterisch günstigere Carbeniumion **XLII** gebildet (**XL**→**XLI**→**XLII**), woraus nach der Abspaltung der Silylgruppe das β -(*Z*)-Vinylbromid **XLIII** entsteht.

^[120] Für einen Übersichtsartikel zu SONOGASHIRA-Kreuzkupplungsreaktionen siehe: R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874–922.

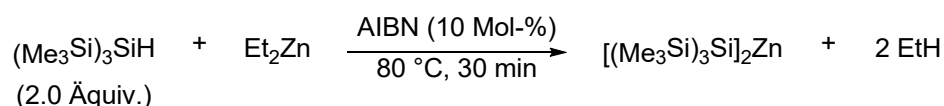
^[121] Für theoretische Rechnungen zur Stabilisierung von Carbeniumionen durch α -Carbonylsubstituenten siehe: a) W. F. Reynolds, P. Dais, R. W. Taft, R. D. Topsom, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1795–1798; b) W. F. Reynolds, P. Dais, D. W. MacIntyre, R. D. Topsom, S. Marriott, E. von Nagy-Felsobuki, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 378–384; c) M. H. Lien, A. C. Hopkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3788–3792; d) K. van Alem, G. Lodder, H. Zuilhof, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 10681–10690.



Schema 2.8: Möglicher Mechanismus der Inversion der Doppelbindungsgeometrie während der Bromodesilylierung des Vinylsilans $\beta\text{-(Z)}$ -XXXV.

3 RADIKALISCHE SILYLZINKIERUNG VON TERMINALEN INAMIDEN MIT SUPERSILYLZINK

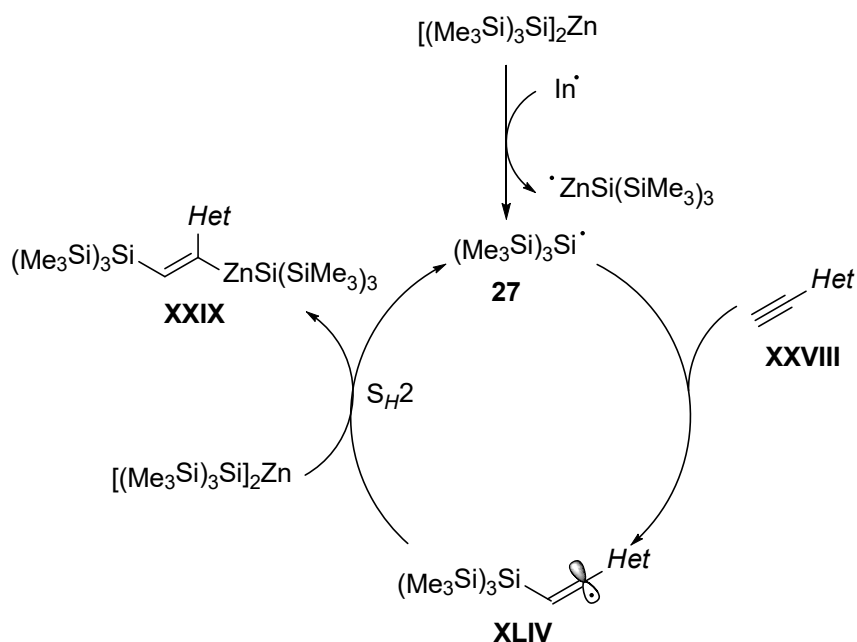
Basierend auf den im vorherigen Kapitel vorgestellten Ergebnissen widmeten wir uns der radikalischen Silylzinkierung mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$. Die Disupersilylzinkverbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ wurde erstmals 1987 von der Gruppe um TILLEY beschrieben.^[122] Die Darstellung erfolgte ausgehend von der entsprechenden Silyllithiumverbindung durch eine Salzmetathese mit Zinkchlorid (nicht gezeigt). Eine direkte Synthese wurde vor wenigen Jahren von APELOIG und Mitarbeitern veröffentlicht (Gleichung 3.1).^[112] Dabei werden $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ und Et_2Zn mit katalytischen Mengen AIBN für 20 Minuten auf 80 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und die Silylzinkverbindung verbleibt als leicht gelber Feststoff im Reaktionsgefäß. Diese pyrophore Silylzinkverbindung kann über längere Zeit ohne Qualitätsverluste in einer Glovebox gelagert werden.



Gleichung 3.1: Synthese der Disupersilylzinkverbindung ausgehend von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ und Et_2Zn .

Die Silylzinkierung mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ bietet den Vorteil, dass im Gegensatz zur Silylzinkierung mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}/\text{Et}_2\text{Zn}$ eine konkurrierende Hydrosilylierung nicht auftritt. Außerdem wird unter radikalischen Reaktionsbedingungen die Si–Zn-Bindung homolytisch gespalten, wobei ein Zinkradikal und ein Supersilylradikal **27** gebildet werden.^[112] Infolgedessen sollte der Mechanismus dieser modifizierten Silylzinkierung ähnlich zu ROMAINS Mechanismus verlaufen: Demnach führt die Addition des Supersilylradikals **27** an die C–C-Dreifachbindung **XXVIII** zur Bildung des β -Silylvinylradikals **XLIV** (Schema 3.1). Durch eine bimolekulare homolytische Substitution ($\text{S}_\text{H}2$) von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ erfolgt die Bildung eines α -Zink- β -silylalkens **XXIX** und eines Supersilylradikals **27**, welches erneut mit dem Alkin reagieren kann. Durch eine Rekombination des β -Silylvinylradikals **XLIV** mit dem Supersilylzinkradikal **27** kann ebenfalls ein α -Zink- β -silylalken **XXIX** entstehen (nicht gezeigt).

^[122] J. Arnold, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **1987**, 2106–2109.



Schema 3.1: Konzept der radikalischen Silylzinkierung mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$. In = Radikalstarter

3.1 Radikalische Silylzinkierung des terminalen Inamids **124** mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$

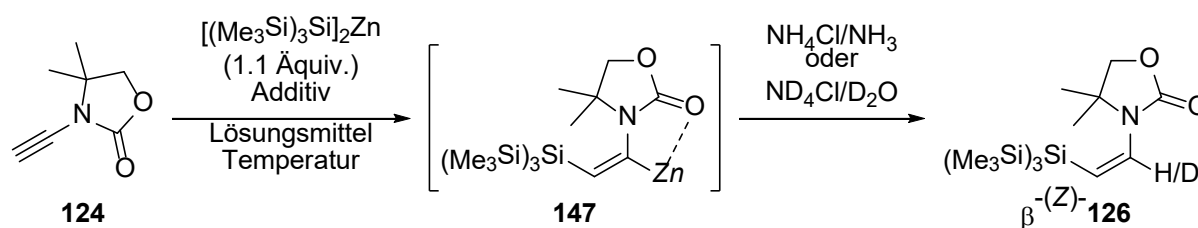
Zunächst wurde das Inamid **124** mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ umgesetzt. Dieses Substrat führte bereits mit ROMAINS Silylzinkierungsreaktionsvorschrift zu guten Ergebnissen und ermöglicht den Vergleich mit unserer modifizierten Silylzinkierung. Unser Hauptaugenmerk lag zunächst auf der Suche nach geeigneten Reaktionsbedingungen für die Initiierung der Radikalreaktion (Tabelle 3.1). Zuerst wurde AIBN als Radikalstarter getestet, welcher eine Initiierungstemperatur von 70 °C benötigt (Eintrag 1). Mit Benzol als Lösungsmittel wurde unter hoher Regiokontrolle das Vinylsilan β -(Z)-**126** in einer niedrigen Diastereoselektivität von 62:38 gebildet.^[123]

Anschließend wurde Et_2Zn als Radikalstarter eingesetzt und das Inamid **124** bei 0 °C in *n*-Hexan mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ umgesetzt (Eintrag 2). Dabei wurde das Enamid β -(Z)-**126** unter hervorragender Regio- und Stereokontrolle in einer hohen Ausbeute von 84% isoliert (Eintrag 2). Die Deuterolyse führte zu einem Deuterierungsgrad von 96% (Eintrag 3). Zuletzt wurde die Reaktion ohne zusätzlichen Radikalstarter untersucht, da Dialkylzinkverbindungen bereits mit Spuren von Sauerstoff homolytisch gespalten

^[123] Das β -(Z)-Enamid **126** neigt unter sauren Bedingungen zur Isomerisierung zum thermodynamisch günstigeren β -(E)-Isomer **126**. Bei einer Hydrolyse über Nacht oder während längerer NMR-spektroskopischer Messung in CDCl_3 wurde so ausschließlich das β -(E)-Isomer **126** erhalten. Infolgedessen wurde die Reaktionsmischung nach der Hydrolyse rasch aufgearbeitet und für NMR-spektroskopischen Messungen nur durch Cs_2CO_3 neutralisiertes CDCl_3 eingesetzt.

werden.^[100a,101,111,124] Bei Raumtemperatur wurde regioselektiv das Enamid β -(Z)-**126** in einer mäßigen Ausbeute von 60% erhalten (Eintrag 4). Dabei wurde jedoch nur eine Diastereoselektivität von 81:19 erzielt. Die Durchführung der Reaktion bei 0 °C lieferte ausschließlich das Enamid β -(Z)-**126** in einer hohen Ausbeute von 83% (Eintrag 5). Ein Deuterierungsexperiment führte zu einem Deuterierungsgrad von 83% (Eintrag 6). Diese Ergebnisse sind vergleichbar zu denen mit Et₂Zn als Additiv und demonstrieren, dass ein Radikalstarter nicht notwendig ist.

Tabelle 3.1: Reaktionsoptimierung der radikalischen Silylzinkierung des Inamids **124** mit [(Me₃Si)₃Si]₂Zn. Zn = ZnSi(SiMe₃)₃



Eintrag	Additiv [Äquiv.]	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Z:E ^a	Ausbeute [%] ^b
1	AIBN (0.16)	Benzol	70	62:38	n.b.
2	Et ₂ Zn (1.1)	<i>n</i> -Hexan	0	>98:2	84
3	Et ₂ Zn (1.1)	<i>n</i> -Hexan	0	>98:2	67; [² H]: = 96% ^c
4	–	<i>n</i> -Hexan	RT	81:19	60
5	–	<i>n</i> -Hexan	0	>98:2	83
6	–	<i>n</i> -Hexan	0	95:5	81 ^d ; [² H] = 83% ^c

^a Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des Rohprodukts. ^b Isolierte Ausbeute beider Isomere. ^c Bestimmung des Deuterierungsgrads durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des Rohprodukts. ^d Ausbeute bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie mit 2,3,4-Trichlorpyridin als interner Standard. n.b. = nicht bestimmt.

3.2 Funktionalisierung der C(sp²)-Zn-Bindung

Um den synthetischen Nutzen dieser neuen Methode zu demonstrieren, widmeten wir uns der Funktionalisierung der intermediär gebildeten C(sp²)-Zn-Bindung (Tabelle 3.2). Analog zu ROMAINS Reaktionsvorschrift wurde nach erfolgter Silylzinkierung der reaktionsträge Zinksubstituent durch die Zugabe von CuCN·2LiCl in ein reaktiveres KNOCHEL-Cuprat umgewandelt, welches anschließend mit verschiedenen Elektrophilen abgefangen wurde.^[109,110,117] Für diese Funktionalisierungen führten wir die Silylzinkierung zunächst ohne zusätzlichem Radikalstarter durch.

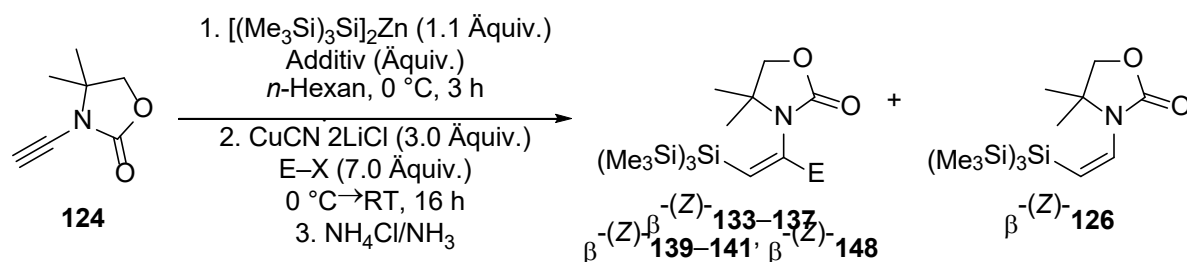
^[124] Eine alternative Photolyse kann nicht ausgeschlossen werden. Siehe: Y. Kratish, G. Molev, A. Kostenko, D. Sheberla, B. Tumanskii, M. Botoshansky, S. Shimada, D. Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11817–11821.

Dabei wurde jedoch mit Allylbromid als Elektrophil neben dem disubstituierten Enamid β -(Z)-**134** das protodemetallierte Vinylsilan β -(Z)-**126** in einem Verhältnis von 83:17 erhalten (Eintrag 1). Die Bildung des protodemetallierten Vinylsilans β -(Z)-**126** deutet auf eine unvollständige Abfangreaktion mit dem Elektrophil hin. Möglicherweise ist das intermediär erzeugte KNOCHEL-Cuprat des Typs $\text{RCu}(\text{CN})\text{ZnSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 2\text{LiCl}$ aufgrund des sperrigen Supersilylsubstituenten gegen einen nukleophilen Angriff am Elektrophil abgeschirmt.^[125] Dies könnte dazu führen, dass das Cuprat nicht vollständig umgesetzt wird und nach der Hydrolyse das protodemetallierte Vinylsilan β -(Z)-**126** erhalten wird. Dagegen wird bei ROMAINS Variante Et_2Zn eingesetzt und daher ein leichter zugängliches Cuprat des Typs $\text{RCu}(\text{CN})\text{ZnEt}_2 \cdot 2\text{LiCl}$ erzeugt.^[109,110]

Um die Bildung des leicht zugänglicheren KNOCHEL-Cuprats zu erzielen, griffen wir auf die Silylzinkierung mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ und Et_2Zn zurück. Dabei sollte nach der Zugabe von $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ neben dem sterisch anspruchsvolleren supersilylzinksubstituierten KNOCHEL-Cuprat auch das leichter zugängliche ethylzinksubstituierte KNOCHEL-Cuprat gebildet werden. So führte die elektrophile Substitution mit Allylbromid und mit 0.50, 1.0 oder 1.7 Äquivalenten Et_2Zn zur nahezu vollständigen Unterdrückung des protodemetallierten Vinylsilans β -(Z)-**126** (Einträge 2–4). Das Vinylsilan β -(Z)-**134** wurde unter hoher Regio- und Stereokontrolle in einer Ausbeute von 83% isoliert (Eintrag 4), wohingegen mit ROMAINS Reaktionsvorschrift nur eine Ausbeute von 67% erzielt worden war (Schema 2.5). Um die Bildung des sterisch leichter zugänglichen ethylzinksubstituierten KNOCHEL-Cuprats gegenüber dem sterisch anspruchsvolleren supersilylzinksubstituierten KNOCHEL-Cuprat zu begünstigen, wurden für alle weiteren Silylzinkierungen mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ 1.7 Äquivalente Et_2Zn zugesetzt. Dadurch wurden sowohl mit Propargylbromid als auch mit Säurechloriden oder Methylodid als Elektrophile die Bildung des unerwünschten protodemetallierten Vinylsilans β -(Z)-**126** vermindert (Einträge 7–12, 14, 15).

Generell führte die Funktionalisierung der intermediär gebildeten $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--Zn}$ -Bindung zu ausgezeichneten Regio- und Diastereoselektivitäten (Tabelle 3.2). Mit dem „Wundererelektrophil“ (Methyl-2-(brommethyl)acrylat) wurde das Enamid β -(Z)-**135** in einer moderaten Ausbeute von 61% gebildet (Eintrag 5). Die Umsetzung mit 3-Bromcyclohexen lieferte das Enamid β -(Z)-**136** in einer hohen Ausbeute von 86% (Eintrag 6). Der Einsatz von Propargylbromid als Elektrophil ergab das Allen β -(Z)-**137** in einer mäßigen Ausbeute von 50% (Eintrag 8). Mit ROMAINS Silylzinkierungsreaktionsvorschrift wurde dagegen das Allen β -(Z)-**137** in einer deutlich höheren Ausbeute von 87% isoliert (Kapitel 2.2, Schema 2.6).

^[125] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. überarbeitete Auflage, B. G. Teubner, Wiesbaden, 2008, S. 74.

Tabelle 3.2: Funktionalisierung des KNOCHEL-Cuprats mit verschiedenen Elektrophilen und weitgehende Unterdrückung des protodemetallierten Vinylsilans β -(Z)-**126**.

Eintrag	Elektrophil	Additiv [Äquiv.]	Produkt: 126 ^a	Z:E ^a	Ausbeute [%]
1		–	83:17	>98:2	n.b.
2		Et ₂ Zn (0.50)	96:4	>98:2	n.b.
3		Et ₂ Zn (1.0)	95:5	>98:2	n.b.
4		Et ₂ Zn (1.7)	95:5	>98:2	134 : 83
5		Et ₂ Zn (1.7)	83:17	>98:2	135 : 61
6		Et ₂ Zn (1.7)	>98:2	>98:2	136 : 86
7		–	79:21	81:19	n.b.
8		Et ₂ Zn (1.7)	91:9	>98:2	137 : 50
9		–	85:15	>98:2	n.b.
10		Et ₂ Zn (1.7)	92:8	>98:2	139 : 88
11		–	77:23	>98:2	n.b.
12		Et ₂ Zn (1.7)	86:14	81:19	140 : 78
13		Et ₂ Zn (1.7)	>98:2	>98:2	141 : 72
14	Me-I	–	58:42	>98:2	n.b.
15		Et ₂ Zn (1.7)	74:26	>98:2	133 : 60
16	Bu ₃ SnCl	Et ₂ Zn (1.7)	82:18	<2:98	148 : 58

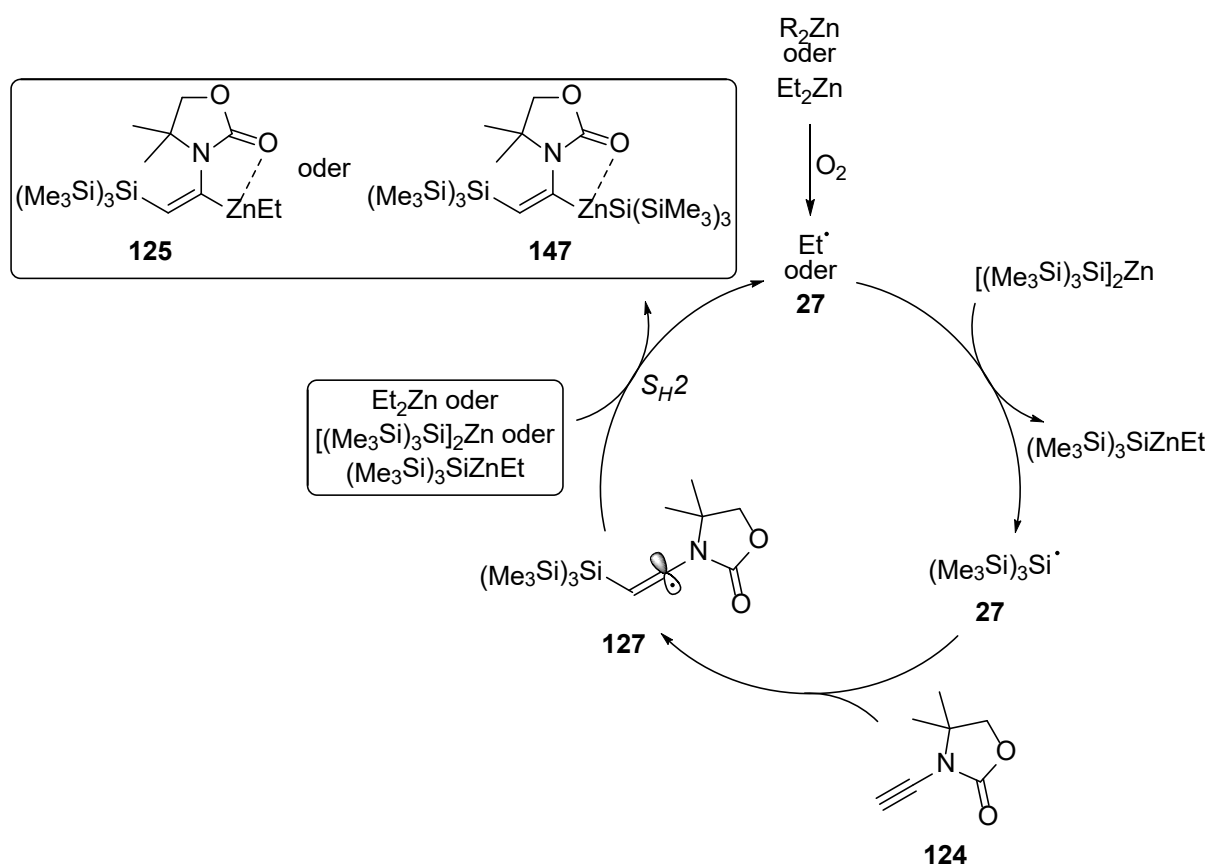
^a Bestimmung des Verhältnisses durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des Rohprodukts. n.b. = nicht bestimmt.

Mit Benzoesäurechlorid wurde das Enamid β -(Z)-**139** in einer zufriedenstellenden Ausbeute von 72% gebildet (Tabelle 3.2, Eintrag 10). Die Umsetzung mit Valeriansäurechlorid lieferte das Enamid β -(Z)-**140** in einer hohen Ausbeute von 79% (Eintrag 12). Dieses wurde jedoch nur mit einer Diastereoselektivität von 81:19 isoliert. Bereits ROMAIN beobachtete bei dieser Verbindung während der Aufreinigung eine Isomerisierung zum β -(E)-Isomer β -(E)-**140** (Schema 2.5). Dagegen wurde mit 3,3-Dimethylacrylsäurechlorid diastereoselektiv das Vinylsilan β -(Z)-**141** in einer zufriedenstellenden Ausbeute von 72% gebildet (Eintrag 13).

Zuletzt wurde das intermediär gebildete KNOCHEL-Cuprat mit Methyljodid und Tributylzinnchlorid abgefangen. Mit Methyljodid wurde das Enamid β -(Z)-**133** in einer mäßigen Ausbeute von 60% isoliert (Eintrag 15). Der Einsatz von Tributylzinnchlorid als Elektrophil ergab das Enamid β -(E)-**148** in einer vergleichbaren Ausbeute (Eintrag 16).

3.3 Mechanismus der radikalischen Silylzinkierung von Inamiden mit Supersilylzink und Et_2Zn

Aufgrund der Zugabe von Et_2Zn ergibt sich für die Silylzinkierung des Inamids **124** mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ ein neuer Mechanismus (Schema 3.2): Zunächst wird ausgehend von Et_2Zn oder $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ mit Spuren von Tripletsauerstoff ein Ethyl- oder ein Supersilylradikal **27** gebildet, welches mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ unter Freisetzung eines Supersilylradikals **27** reagiert. Dabei wird die gemischte Zinkverbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiZnEt}$ gebildet. Die Addition des Supersilylradikals **27** an die C–C-Dreifachbindung des Inamids **124** führt zum Vinylradikal **127**. Diese Spezies wird nun entweder mit Et_2Zn , $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiZnEt}$ oder $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ in einer bimolekularen homolytischen Substitution ($\text{S}_{\text{H}2}$) abgefangen, wobei das Enamid **125** oder **147** sowie ein Ethyl- oder ein Supersilylradikal **27** gebildet werden. Erfolgt die homolytische Substitution mit Et_2Zn , wird das sterisch leichter zugängliche α -Zink- β -silylenamid **125** gebildet, wohingegen mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ das sterisch anspruchsvollere α -Zink- β -silylenamid **147** erhalten wird. Mit der gemischten Zinkverbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiZnEt}$ wird aufgrund der höheren Stabilität des Supersilylradikals im Vergleich zum Ethylradikal wahrscheinlich ebenfalls das α -Zink- β -silylenamid **125** gebildet.



Schema 3.2: Vorgeschlagener Mechanismus der radikalischen Silylzinkierung des Inamids **124** mit $[(Me_3Si)_3Si]_2Zn/Et_2Zn$. $R = Si(SiMe_3)_3$

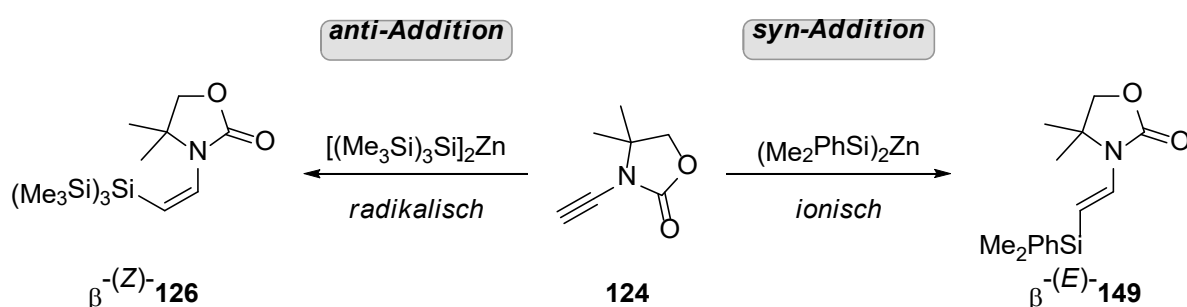
3.4 Fazit

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel aufbauend auf den Ergebnissen von ROMAIN^[109,110] eine radikalische Silylzinkierung eines terminalen Inamids **124** ausgearbeitet. Durch den Einsatz der Disupersilylzinkverbindung $[(Me_3Si)_3Si]_2Zn$, welche nach einer Vorschrift von APELOIG einfach darzustellen ist, konnte eine konkurrierende Hydrosilylierung als Nebenreaktion verhindert werden.

Die Disupersilylzinkverbindung reagierte ohne die Zugabe eines weiteren Radikalstarters unter hoher Regio- und Stereokontrolle mit dem Inamid **124**. Dabei verlief jedoch die anschließende kupfervermittelte elektrophile Substitution der intermediär gebildeten $C(sp^2)$ -Zn-Bindung unvollständig, wobei als Nebenprodukt das protodemetallierte Vinylsilan β -(Z)-**126** beobachtet wurde. Zur weitgehenden Unterdrückung dieser Nebenreaktion wurde dem Silylzinkierungsschritt Et_2Zn zugesetzt. Mit dieser modifizierten Reaktionsvorschrift gelang unter hoher Regio- und Stereokontrolle die Umsetzung mit Allylbromid selbst und Allylbromidderivaten, Propargylbromid, Säurechloriden, Methyljodid und Tributylzinnchlorid. Die entsprechenden (Z)-konfigurierten Enamide β -(Z)-**133–137**, β -(Z)-**139–141** und β -(Z)-**148** wurden in moderaten bis hohen Ausbeuten isoliert.

4 IONISCHE SILYLZINKIERUNG VON TERMINALEN INAMIDEN

Nach dem gelungenen Einsatz von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ in der *anti*-selektiven radikalischen Silylzinkierung zur Darstellung von β -(*Z*)-Vinylsilanen widmeten wir uns der Beschreibung einer ionischen Variante dieser Reaktion. Im Gegensatz zur radikalischen Silylzinkierung verläuft diese nach einem polaren *syn*-Additionsmechanismus, wobei das entsprechende β -(*E*)-Vinylsilan β -(*E*)-**149** gebildet wird (Schema 4.1). Damit wäre abhängig der eingesetzten Disilylzinkverbindung erstmals eine stereodivergente Funktionalisierung der Alkinfunktion des Inamids **124** möglich.



Schema 4.1: Variation der Disilylzinkverbindung ermöglicht eine stereodivergente Silylzinkierung des Inamids **124**.

Generell erfordern ionische Silylzinkierungen von C–C-Dreifachbindungen mit Disilylzinkverbindungen des Typs $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ den Einsatz eines Kupferkatalysators (siehe hierzu Kapitel 1.2.3.1, Tabelle 1.5).^[69] Es sind nur wenige katalysatorfreie Anwendungen von Disilylzinkverbindungen bekannt, darunter die konjugierte Addition an α,β -ungesättigte Akzeptoren von OESTREICH und Mitarbeitern^[115] sowie die Addition an das Tropyliumion,^[126] an Phenylallene^[127] oder an acetylenische Epoxide.^[128]

Als Disilylzinkverbindung wurde $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ gewählt, welche bereits von AUER zur kupferkatalysierten Silylzinkierung von terminalen und internen Alkinen^[69] sowie zur konjugierten Addition an α,β -ungesättigte Akzeptoren eingesetzt wurde.^[115] Ein wichtiger Aspekt bei der Verwendung dieser Verbindung ist die achtsame Darstellung. Diese erfolgt durch eine Salzmetathese der harten Silyllithiumverbindung Me_2PhSiLi in THF mit Zinkchlorid in Diethylether.^[129] Dabei werden zwei unterschiedliche Lösungsmittel und Salzkontaminationen eingebracht, welche vor der weiteren Verwendung des

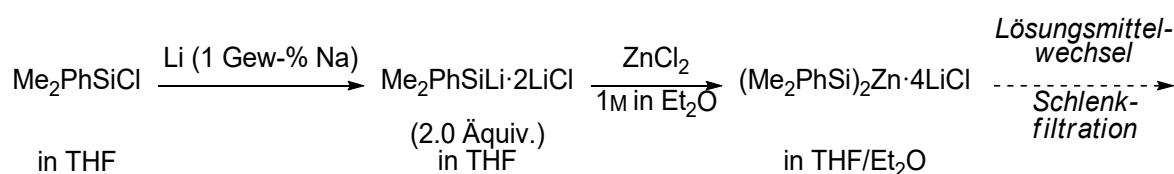
^[126] R. Beniazza, V. Desvergnès, Y. Landais, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4195–4198.

^[127] M. Yonehara, S. Nakamura, A. Muranaka, M. Uchiyama, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 452–455.

^[128] A. Denichoux, L. Debien, M. Cyklinsky, M. Kaci, F. Chemla, F. Ferreira, A. Perez-Luna, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 134–145.

^[129] Für die Darstellung von $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ siehe: D. J. Vyas, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 568–570.

(Me₂PhSi)₂Zn·4LiCl-Reagenzes entfernt werden müssen.^[130] Dazu wurden die Lösungsmittel nach erfolgter Salzmetathese unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein brauner Rückstand im Reaktionskolben verblieb. Eine Aufnahme des Rückstands in Et₂O, CH₂Cl₂ oder Toluol ermöglichte die Abtrennung von überschüssigem Lithiumchlorid durch eine Schlenkfiltration. Dies lieferte ein gelbes bis braunes Filtrat, welches nur geringe Restmengen an THF oder Lithiumchlorid enthielt und umgehend für Silylzinkierungen eingesetzt wurde.



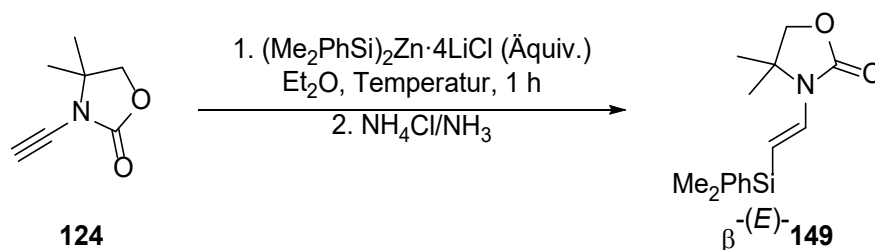
Schema 4.2: Darstellung von (Me₂PhSi)₂Zn·4LiCl durch Salzmetathese.

4.1 Ionische Silylzinkierung des Inamids **124** mit (Me₂PhSi)₂Zn·4LiCl

Aufbauend auf AUERS Ergebnissen zur kupferkatalysierten ionischen Silylzinkierung von terminalen und internen Alkinen optimierten wir die Reaktionsbedingungen der katalysatorfreien Variante (Tabelle 4.1).^[69] Dazu veränderten wir zunächst die Konzentration der Disilylzinkverbindung und die Reaktionstemperatur. Analog zu AUERS Arbeiten wurden vorerst alle Reaktionen in Diethylether durchgeführt. Der Reaktionsumsatz wurde dabei durch die gaschromatische Untersuchung eines Aliquotes verfolgt.

Bei 0 °C und Raumtemperatur wurde die Silylzinkierung mit 1.1, 1.6 und 3.1 Äquivalenten an (Me₂PhSi)₂Zn·4LiCl durchgeführt (Einträge 1, 2, 4–6). Nach einer Stunde wurde in allen Experimenten die quantitative Umsetzung des Inamids **124** zum Vinylsilan β-(E)-**149** beobachtet. Das Vinylsilan β-(E)-**149** wurde in ausgezeichneten Regio- und Diastereoselektivitäten gebildet. Die Isolierung des Vinylsilans β-(E)-**149**, welches bei 0 °C mit 1.6 Äquivalenten (Me₂PhSi)₂Zn·4LiCl gebildet wurde, lieferte eine Ausbeute von 82% (Eintrag 3). Ein Deuterierungsexperiment führte zu einem Deuterierungsgrad von 82%. Um einen möglichen Einfluss des Lösungsmittels auf die *cis*-Selektivität auszuschließen, wurde diese Reaktion außerdem in *n*-Hexan durchgeführt. Dies lieferte ebenfalls unter hoher Regio- und Stereokontrolle das Vinylsilan β-(E)-**149** in einer Ausbeute von 70% (Eintrag 4) und schließt somit einen Lösungsmiteinfluss weitgehend aus.

^[130] Die Umsetzung des Carbamats **165** und des α-phenoxy-substituierten Alkins **166** (siehe hierzu Kapitel 5.1, Tabelle 5.2) mit (Me₂PhSi)₂Zn·4LiCl in THF/Et₂O führte nicht zur Bildung der entsprechenden Vinylsilane **168** und **170**.

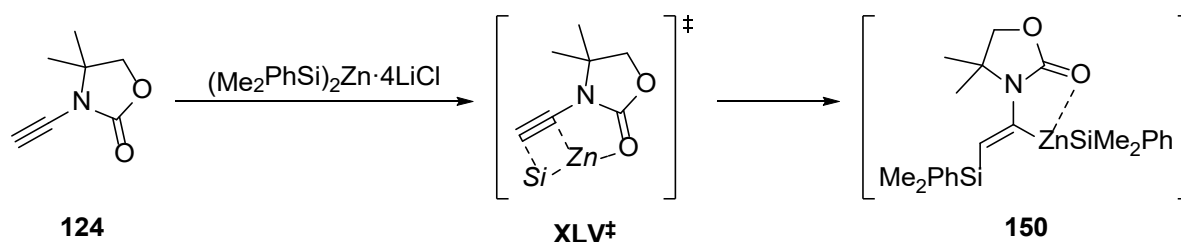
Tabelle 4.1: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die ionische Silylzinkierung des Inamids **124** mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$.

Eintrag	$(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ [Äquiv.]	Temperatur [°C]	Umsatz	<i>E</i> : <i>Z</i> ^a	Ausbeute [%]
1	1.1	0	quant.	>98:2	n.b.
2	1.6	0	quant.	>98:2	89 ^b
3 ^c	1.6	0	— ^a	>98:2	70
4	3.1	0	quant.	>98:2	n.b.
5	1.1	RT	quant.	>98:2	n.b.
6	1.6	RT	quant.	>98:2	n.b.
8	3.1	RT	quant.	>98:2	n.b.

^a Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des Rohprodukts. ^b Die Hydrolyse der Reaktion mit ND₄Cl/D₂O führte zu einem Deuterierungsgrad von 82%.

^c Als Lösungsmittel wurde *n*-Hexan eingesetzt. n.b. = nicht bestimmt.

Der genaue Mechanismus dieser Reaktion wurde bisher nicht untersucht. Durch den Vergleich mit anderen Silylmetallierungen^[62,86a] kann dennoch folgender Mechanismus vorgeschlagen werden: Die beobachtete *cis*-Selektivität deutet auf einen polaren Mechanismus hin, bei dem eine Alkininsertion in die Si–Zn-Bindung erfolgt (Schema 4.3). Diese könnte über eine konzertierte „σ-Bindungsmetathese“ entlang der Si–Zn-Bindung von $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ und der C–C-Dreifachbindung verlaufen (**124**→**XLV**[‡]→**150**). Ein ähnlicher Mechanismus wurde bereits für kupferkatalysierte Silylierungen von Alkinen mit Silylmagnesiumverbindungen^[62] formuliert, wobei jedoch die σ-Bindungsmetathese zwischen dem Alkin und dem Silylcuprat stattfindet. Durch die LEWIS-basische Carbonylgruppe des Oxazolidinonsubstituenten kann möglicherweise auch eine zusätzliche Aktivierung der Silylzinkverbindung über das LEWIS-saure Reaktionszentrum erfolgen.^[113] Spätere Experimente zeigten jedoch, dass der Einfluss von Donorgruppen nur gering ist (siehe hierzu Kapitel 5.1, Tabelle 5.1, Eintrag 1).



Schema 4.3: Vorgeschlagener Mechanismus der *cis*-selektiven ionischen Silylmethylierung des Inamids **124** mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$.

4.2 Funktionalisierung der C(sp²)-Zn-Bindung

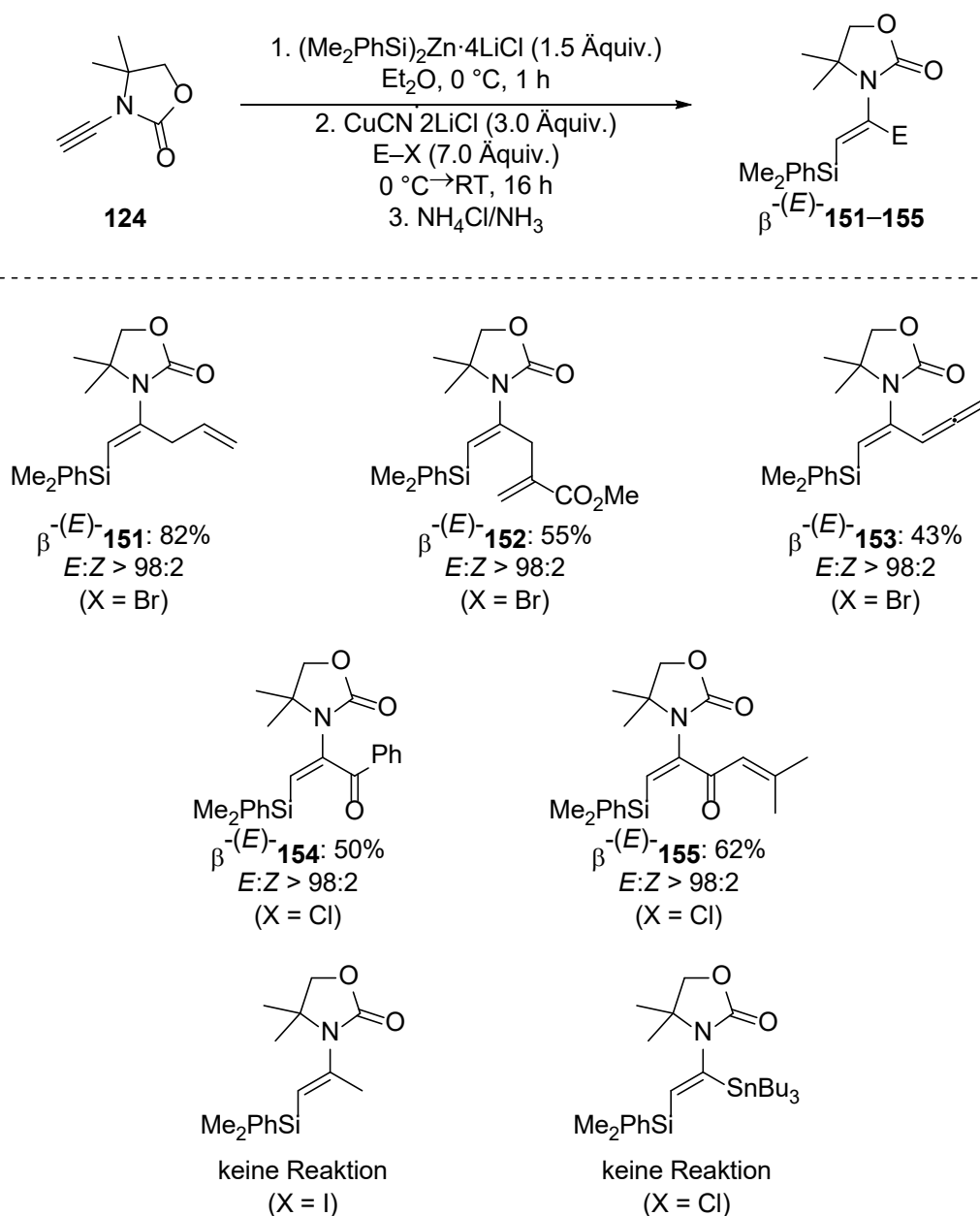
Um einen Zugang zu disubstituierten Enamiden zu erhalten, wurde die intermediär gebildete C(sp²)-Zn-Bindung ebenfalls mit unterschiedlichen Elektrophilen umgesetzt (Schema 4.4). Analog zu den radikalischen Varianten der Silylzinkierung wurde der reaktionsträge Zinksubstituent mit $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ in ein reaktiveres KNOCHEL-Cuprat umgewandelt. Dieses wurde mit den bereits bewährten Elektrophilen abgefangen, um einen Vergleich zu den radikalischen Varianten zu ermöglichen (Kapitel 2.2 und Kapitel 3.2). Generell wurden dabei unter hoher Regio- und Stereokontrolle die entsprechenden β-(*E*)-Enamide gebildet.

Zunächst wurde die C-C-Bindungsverknüpfung an Allylbromid, dem „Wunderelektrophil“ und Propargylbromid erprobt (Schema 4.4). Der Einsatz von Allylbromid lieferte das Enamid β-(*E*)-**151** in einer hohen Ausbeute von 88%. Demgegenüber wurde mit dem „Wunderelektrophil“ das Enamid β-(*E*)-**152** in einer etwas geringeren Ausbeute von 55% erhalten. Das Allen β-(*E*)-**153** wurde durch die Umsetzung mit Propargylbromid in einer niedrigen Ausbeute von 43% isoliert. Diese Ergebnisse sind vergleichbar zu denen der radikalischen Methoden (siehe hierzu Kapitel 2.2, Schema 2.5 und Kapitel 3.2, Tabelle 3.2, Einträge 1–8).

Mit Säurechloriden wurden in der ionischen Variante die entsprechenden β-(*E*)-Enamide nur in moderaten Ausbeuten isoliert. Die Umsetzung mit Benzoesäurechlorid lieferte das Enamid β-(*E*)-**154** in einer mäßigen Ausbeute von 50%. Mit 3,3-Dimethylacrylsäurechlorid wurde das Enamid β-(*E*)-**155** nur in einer moderaten Ausbeute von 62% erhalten. Dahingegen wurden Säurechloride in den radikalischen Silylzinkierungen in höheren Ausbeuten zu den entsprechenden β-(*Z*)-Enamiden β-(*Z*)-**139–141** umgesetzt (Schema 2.5 und Tabelle 3.2, Einträge 9–13).

Als Letztes wurden erneut Methyljodid und Tributylzinnchlorid für die elektrophile Substitution eingesetzt. Diese lieferten in der radikalischen Silylzinkierung mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ die disubstituierten Enamide β-(*Z*)-**133** und β-(*Z*)-**148** in befriedigenden Ausbeuten (Schema 2.5 und Tabelle 3.2, Einträge 14–16). Als Nebenprodukt wurde dabei das protodemetallierte Vinylsilan β-(*Z*)-**126** nachgewiesen. Mit der ionischen Variante wurde

jedoch keine Reaktion mit diesen Elektrophilen beobachtet. Sowohl mit Methyljodid als auch mit Tributylzinnchlorid wurde lediglich die Bildung des protodemetallierten Vinylsilans β -(*E*)-**149** beobachtet. Möglicherweise reagiert das intermediär erzeugte KNOCHEL-Cuprat nicht mit weniger aktivierten Elektrophilen wie Methyljodid. Mit Tributylzinnchlorid überwiegt dagegen vermutlich die sterische Abstoßung mit der *cis*-ständigen Silylgruppe.



Schema 4.4: Ionische Silylzinkierung mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ und kupfervermittelte elektrophile Substitution der intermediär gebildeten $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--Zn}$ -Bindung mit verschiedenen Elektrophilen.

4.3 Fazit

In diesem Kapitel wurde erstmals eine katalysatorfreie ionische Silylzinkierung des Inamids **124** ausgearbeitet. Diese Variante lieferte durch eine *syn*-Silylzinkierung mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ unter hoher Regio- und Stereokontrolle das β -(*E*)-Vinylsilan β -(*E*)-**149**. Diese Methode ist stereodivergent zu den radikalischen Silylzinkierungen, sodass durch die Variation der Silylzinkverbindung beide Diastereomere zugänglich sind.

Nach erfolgter Silylzinkierung mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ wurde die reaktionsträge $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--Zn}$ -Bindung in ein reaktiveres KNOCHEL-Cuprat umgewandelt, welches mit verschiedenen Elektrophilen abgefangen wurde. Reaktivere Elektrophile wie Allylbromid, das „Wundererelektrophil“, Propargylbromid oder Säurechloride führten zu den entsprechenden disubstituierten Enamiden in moderaten bis hohen Ausbeuten. Dagegen wurde mit dem weniger aktivierten Methyljodid keine Umsetzung beobachtet. Mit Tributylzinnschlorid überwog vermutlich die sterische Abschirmung des KNOCHEL-Cuprats durch die *cis*-ständige Silylgruppe.

5 ERWEITERUNG DES SUBSTRATSPEKTRUMS DER SILYLZINKIERUNG

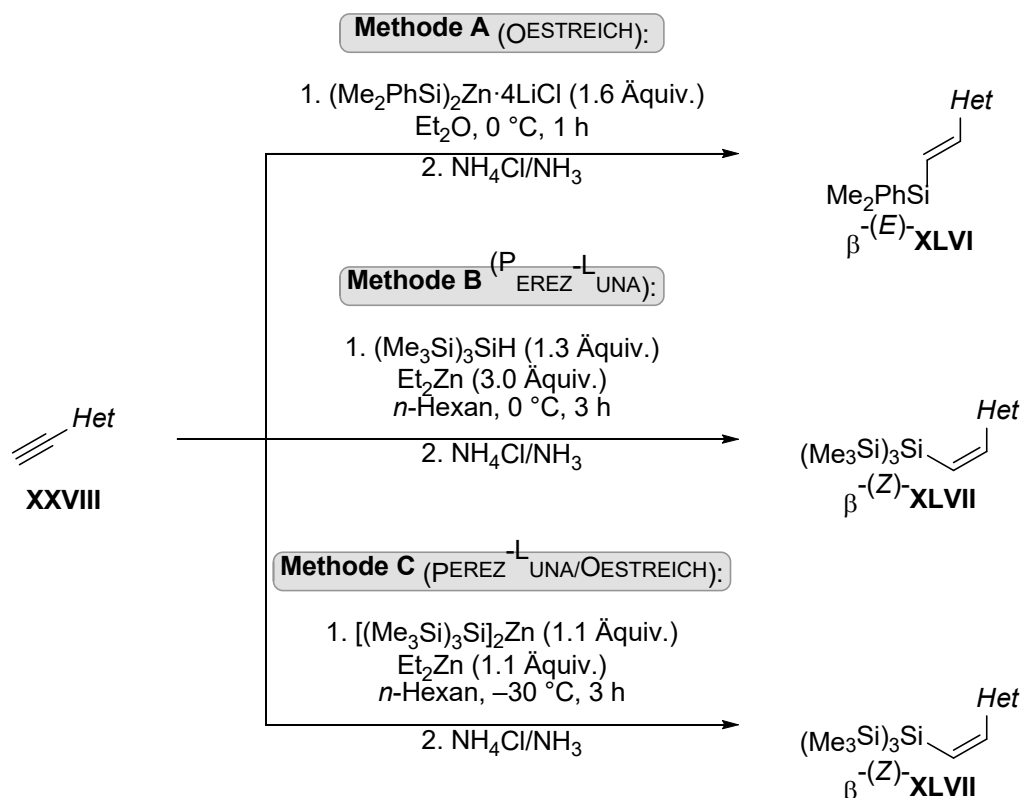
In diesem Kapitel wird Erweiterung des Substratspektrums der ionischen und radikalischen Silylzinkierung zur Darstellung weiterer α -heteroatomsubstituierter Vinylsilane vorgestellt. Bisher wurden nur wenige Silylmetallierungen von stickstoff- und phosphorsubstituierten Alkinen beschrieben, darunter die Silylcuprierung von internen Inaminen (Kapitel 1.3, Schema 1.31),^[95] Inamiden (Kapitel 1.3, Schema 1.32)^[96] und Alkynylphosphinoxiden (Kapitel 1.3, Schema 1.34).^[99] Weitere Funktionalisierungen von α -heteroatomsubstituierten Alkinen wurden durch palladium- oder kupferkatalysierte Additionen von Silylstannanen^[131] oder Silylboronsäureestern (Kapitel 1.3, Schema 1.33)^[98] erzielt.

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der ionischen und radikalischen Silylzinkierung von α -schwefel-, α -sauerstoff- und α -phosphorsubstituierten terminalen Alkinen vorgestellt werden. Diese Arbeiten wurden in enger Zusammenarbeit mit der Gruppe um PEREZ-LUNA durchgeführt. Hierbei wurden von ROMAIN und ISAAC alle Experimente unter radikalischen Reaktionsbedingungen durchgeführt und werden zum Vergleich vorgestellt.^[109,132] Wir befassten uns dagegen mit der ionischen Silylzinkierung.

Im folgenden Kapitel wird die ionische Methode als Methode A ausgewiesen (Schema 5.1, oben). Dazu wurden die im Kapitel 4 beschriebenen Reaktionsbedingungen verwendet: Das α -heteroatomsubstituierte terminale Alkin **XXVIII** wurde mit 1.6 Äquivalenten $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ bei 0 °C umgesetzt (Tabelle 4.1). Eine Hydrolyse nach einer Stunde lieferte das entsprechende β -(E)-Vinylsilan β -(E)-**XLVI**. Die im Kapitel 2 vorgestellte radikalische Silylzinkierung wird im Folgenden als Methode B bezeichnet (Schema 5.1, mittig). Hierbei wurde das terminale α -heteroatomsubstituierte Acetylen **XXVIII** bei 0 °C mit 1.3 Äquivalenten $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ und 3.0 Äquivalenten Et_2Zn versetzt. Nach der Hydrolyse wurden die entsprechenden β -(Z)-Vinylsilane β -(Z)-**XLVII** erhalten. Die im Kapitel 3 beschriebene radikalische Silylzinkierung mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ wird im folgenden Kapitel als Methode C aufgeführt (Tabelle 3.1). Dazu wurde das terminale α -heteroatomsubstituierte Alkin **XXVIII** mit 1.1 Äquivalenten $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ und Et_2Zn bei –30 °C umgesetzt. Eine anschließende Hydrolyse lieferte die entsprechenden β -(Z)-Vinylsilane β -(Z)-**XLVII** (Schema 5.1, unten).

^[131] Für 1-Alkoxyalkine siehe: a) M. Murakami, H. Amii, N. Takizawa, Y. Ito, *Organometallics* **1993**, *12*, 4223–4227; b) für 1-Phenylthioalkine siehe: S. Casson, P. Kocienski, G. Reid, N. Smith, J. M. Street, M. Webster, *Synthesis* **1994**, 1301–1309; c) für Inamide siehe: ^[107b], ^[107c]

^[132] C. Fopp, E. Romain, K. Isaac, F. Chemla, F. Ferreira, O. Jackowski, M. Oestreich, A. Perez-Luna, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2054–2057.



Schema 5.1: Überblick über die ionische (Methode A) und die radikalischen Silylzinkierungen (Methoden B und C) von α -heteroatomsubstituierten terminalen Alkinen **XXVIII**.

5.1 Ionische und radikalische Silylzinkierung von terminalen α -heteroatomsubstituierten Alkinen

Zur Erweiterung des Substratspektrums wurden zunächst Alkine, welche mit einem α -Schwefelrest in verschiedenen Oxidationsstufen substituiert waren, der ionischen und radikalischen Silylzinkierung unterzogen (Tabelle 5.1). Wie bereits mit dem Inamid **124**, verliefen alle Silylzinkierungen unter einer hohen Regiokontrolle und lieferten ausschließlich die entsprechenden β -Vinylsilane.

In der ionischen Silylzinkierung mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ (Methode A) wurden das Sulfid **156** und das Sulfoxid (*R*)-**157** unter hoher Stereokontrolle und in zufriedenstellenden Ausbeuten zu den Vinylsilanen β -(*E*)-**159** und β -(*E*)-(*R*)-**161** umgesetzt (Tabelle 5.1, Einträge 1 und 4). Lediglich das Sulfon **158** wurde in einer niedrigeren Ausbeute von 45% in das Vinylsilan β -(*E*)-**163** überführt, jedoch zeigt die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse des Rohprodukts die vollständige Umsetzung des Substrats **158** (Eintrag 7).

Mit der radikalischen Silylzinkierungsreaktionsvorschrift mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}/\text{Et}_2\text{Zn}$ (Methode B)^[132] wurde das Sulfid **156** diastereoselektiv und in einer hohen Ausbeute zum Vinylsilan β -(*Z*)-**160** umgesetzt (Eintrag 2). Das Sulfoxid (*R*)-**157** wurde in einer moderaten Ausbeute in das Vinylsilan β -(*Z*)-(*R*)-**162** umgewandelt, wobei als Nebenreaktion jedoch eine Carbozinkierung

auftrat (Eintrag 5). Erst durch das Herabsetzen der Reaktionstemperatur und dem Einsatz eines Überschusses an Et_2Zn konnte die Bildung des Nebenprodukts auf 17% vermindert werden. Dagegen wurde das Vinylsilan **164** zwar in einer Ausbeute von 60% isoliert, jedoch verlief die Silylzinkierung ohne Stereokontrolle (Eintrag 8).

Die Silylzinkierungen des Sulfids **156** und des Sulfoxids (*R*)-**157** nach der radikalischen Methode C^[132] lieferte in hohen Ausbeuten und Diastereoselektivitäten die β -(*Z*)-Vinylsilane β -(*Z*)-**160** und β -(*Z*)-(*R*)-**162** (Einträge 3 und 6). Die Umsetzung des Sulfons **158** verlief dagegen analog zur radikalischen Silylzinkierung nach Methode B nur unter einer mäßigen Stereokontrolle. Das Vinylsilan β -(*Z*)-**164** wurde in einer moderaten Ausbeute von 67% isoliert.

Tabelle 5.1: Ionische und radikalische Silylzinkierung der α -schwefelsubstituierten terminalen Alkine **156–158**.

1. Methode A, B oder C
2. $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$

156–158 $\rightarrow$ β -(*E*)-**159–164** + β -(*Z*)-**159–164**

	Methode A: (OESTREICH) $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ (1.6 Äquiv.) Et_2O , 0 °C, 1 h	Methode B: (PEREZ-UNA) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ (1.3 Äquiv.) Et_2Zn (3.0 Äquiv.) <i>n</i> -Hexan, 0 °C, 3 h	Methode C: (PEREZ-UNA/OESTREICH) $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (1.1 Äquiv.) Et_2Zn (1.1 Äquiv.) <i>n</i> -Hexan, –30 °C, 3 h
--	--	---	---

Eintrag	Substrat	Methode	E:Z ^a	Ausbeute [%] ^b
1		A	>98:2	159 : 74
2		B	<2:98	160 : 85
3	156	C	<2:98	160 : 84
4		A	>98:2	(<i>R</i>)- 161 : 61
5		B ^c	<2:98	(<i>R</i>)- 162 : 57 ^d
6	(<i>R</i>)- 157	C	5:95	(<i>R</i>)- 162 : 84
7		A	>98:2	163 : 45
8		B	50:50	164 : 60
9	158	C	66:34	164 : 67

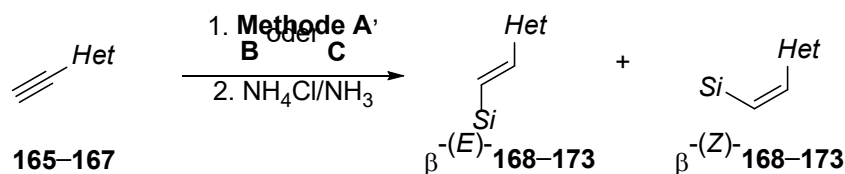
^a Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des Rohprodukts. ^b Isolierte Ausbeute beider Isomere. ^c Reaktion bei –30 °C mit 5.0 Äquiv. Et_2Zn durchgeführt. ^d Das entsprechende Produkt einer Carbozinkierung wurde in 17% Ausbeute isoliert.

Als Nächstes wurden α -sauerstoffsubstituierte Acetylene getestet, welche ebenfalls unter hoher Regiokontrolle in die entsprechenden β -Vinylsilane umgesetzt wurden (Tabelle 5.2). Die Anwendung der ionischen Silylzinkierungsreaktionsvorschrift (Methode A) auf das Carbamat **165** lieferte das Vinylsilan β -(*E*)-**168** in einer hohen Ausbeute von 75%, wobei jedoch nur eine

moderate Diastereoselektivität von 72:28 beobachtet wurde (Eintrag 1). Die Durchführung der Reaktion bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ führte zwar zu einer Verbesserung der Diastereoselektivität auf 86:14, aber eine vollständige Stereokontrolle wurde nicht erzielt (Eintrag 2). Demgegenüber verlief die ionische Silylzinkierung des phenoxysubstituierten Alkins **166** mit hervorragender Stereokontrolle (Eintrag 5). Das Vinylsilan β -(*E*)-**170** wurde in einer guten Ausbeute von 75% erhalten. Die Senkung der Temperatur auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ führte bei gleichbleibender Diastereoselektivität zu einer geringfügig verbesserten Ausbeute von 82% (Eintrag 6).

Die radikalische Silylzinkierung des Carbamats **165** nach Methode B^[132] verlief ebenfalls unter hoher Stereokontrolle (Eintrag 3). Diese Reaktion war jedoch sehr langsam, sodass das Vinylsilan β -(*Z*)-**169** nur in einer mäßigen Ausbeute von 46% beobachtet wurde und 30% des Startmaterials **165** ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Dagegen wurde das Carbamat **165** mit Methode C^[132] in einer hohen Ausbeute und Diastereoselektivität zum Vinylsilan β -(*Z*)-**169** umgesetzt (Eintrag 4). Auch die Silylzinkierung des phenoxysubstituierten Acetylens **160** mit Methode C lieferte nur das Vinylsilan β -(*Z*)-**171** in einer hohen Ausbeute (Eintrag 7).

Zuletzt wurde das α -phosphonylsubstituierte Alkin **167** als Substrat eingesetzt. Die ionische Silylzinkierung (Methode A) des Phosphonats **167** führte in einer hohen Ausbeute von 89% ausschließlich zum Vinylsilan β -(*E*)-**172** (Eintrag 8). Mit der radikalischen Methode B^[132] wurde das Phosphonat **167** dagegen in einer niedrigeren Ausbeute von 52% zum Vinylsilan β -(*Z*)-**173** umgesetzt (Eintrag 9). Dabei war die Reaktion analog zum Carbamat **165** unvollständig, und es wurden 30% des Startmaterials ¹H-NMR-spektroskopisch gefunden. Ferner wurde nur eine niedrige Diastereoselektivität von 31:69 erhalten. Dagegen wurde mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (Methode C)^[132] das Vinylsilan β -(*Z*)-**173** in einer Ausbeute von 68% und einer Diastereoselektivität von 83:17 gebildet (Eintrag 10).

Tabelle 5.2: Ionische und radikalische Silylzinkierung der α -sauerstoff- und α -phosphor-substituierten terminalen Alkine **165–167**.

Methode A: (OESTREICH) $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ (1.6 Äquiv.) Et_2O , 0 °C, 1 h	Methode B: (PEREZ-UNA) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ (1.3 Äquiv.) Et_2Zn (3.0 Äquiv.) <i>n</i> -Hexan, 0 °C, 3 h	Methode C: (PEREZ-UNA/OESTREICH) $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (1.1 Äquiv.) Et_2Zn (1.1 Äquiv.) <i>n</i> -Hexan, –30 °C, 3 h
---	--	--

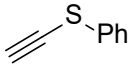
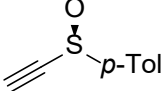
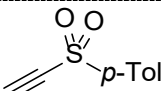
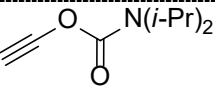
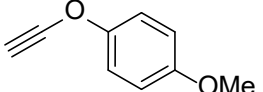
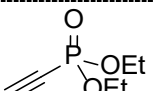
Eintrag	Substrat	Methode	<i>E:Z</i> ^a	Ausbeute [%] ^b
1	 165	A	72:28	168 : 75
2		A ^c	86:14	168 : 81
3		B	<2:98	169 : 46 ^d
4		C	<2:98	169 : 75
5	 166	A	>98:2	170 : 75
6		A ^c	>98:2	170 : 82
7		C	<2:98	171 : 75
8	 167	A	>98:2	172 : 89
9		B	31:69	173 : 52 ^e
10		C	17:83	173 : 68

^a Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des Rohprodukts. ^b Isolierte Ausbeute beider Isomere. ^c Reaktion bei –78 °C durchgeführt. ^d Die Ausbeute wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie mit Butadiensulfon als interner Standard bestimmt. ^e Die Reaktionszeit betrug 18 Stunden. 30% des Ausgangsmaterials **167** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

5.2 Funktionalisierung der C(sp²)-Zn-Bindungen

Nachdem wir unsere Silylzinkierungsreaktionsvorschriften an α -heteroatomsubstituierten Alkinen zur Darstellung von 1,2-disubstituierten Vinylsilanen erprobt hatten, befassten wir uns mit der Synthese von 1,1,2-trisubstituierten Vinylsilanen. Um das Vorhandensein einer α -Zink- β -silylalkenzwischenstufe zu demonstrieren, wurden zunächst die Silylzinkierungen mit deuteriertem Ammoniumchlorid in schwerem Wasser beendet (Tabelle 5.3). Die Deuterierungsgrade der Produkte wurden anschließend ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Tabelle 5.3: Abfangen der α -Zink- β -silylalkenzwischenstufen der ionischen und radikalischen Silylzinkierung mit deuteriertem Ammoniumchlorid.

$ \begin{array}{ccc} \text{Het} \text{---} \text{C}\equiv\text{C} & \xrightarrow[2. \text{ND}_4\text{Cl/D}_2\text{O}]{1. \text{Methode A, B oder C}} & \begin{array}{c} \text{Het} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{Si} \end{array} + \begin{array}{c} \text{Het} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{Si} \end{array} \\ \text{156–158} & & \begin{array}{c} \text{[}^2\text{H]}-\beta \text{---} \text{-(E)-} \text{159–164} \\ \text{[}^2\text{H]}-\beta \text{---} \text{-(E)-} \text{168, 169} \\ \text{[}^2\text{H]}-\beta \text{---} \text{-(E)-} \text{171, 172} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{[}^2\text{H]}-\beta \text{---} \text{-(Z)-} \text{159–164} \\ \text{[}^2\text{H]}-\beta \text{---} \text{-(Z)-} \text{168, 169} \\ \text{[}^2\text{H]}-\beta \text{---} \text{-(Z)-} \text{171, 172} \end{array} \end{array} $					
Methode A: (OESTREICH) $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ (1.6 Äquiv.) Et_2O, 0 °C, 1 h Methode B: (PEREZ-UNA) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ (1.3 Äquiv.) Et_2Zn (3.0 Äquiv.) <i>n</i>-Hexan, 0 °C, 3 h Methode C: (PEREZ-UNA/OESTREICH) $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (1.1 Äquiv.) Et_2Zn (1.1 Äquiv.) <i>n</i>-Hexan, –30 °C, 3 h					
Eintrag	Substrat	Methode	<i>E:Z</i> ^a	Ausbeute [%] ^b	[² H] [%] ^c
1		A	>98:2	[² H]- 159 : 64	94
2	156	B	<2:98	n.b.	90
3		C	<2:98	[² H]- 160 : 63	92
4		A	>98:2	[² H]-(<i>R</i>)- 161 : 39	92
5	(R)-157	B	<2:98	n.b.	89
6		C	5:95	[² H]-(<i>R</i>)- 162 : 56	89 ^d
7		A	>98:2	[² H]- 163 : 47	98 ^e
8	158	B	40:60	[² H]- 164 : 63	96 ^d
9		A	65:35	[² H]- 168 : 46	97 ^d
10		C	<2:98	[² H]- 169 : 72	94
11		A	–	– ^g	–
12		A ^f	–	– ^g	–
13	166	C	<2:98	[² H]- 171 : 74	95
14		A	>98:2	[² H]- 172 : 46	97
15		C	18:82	n.b.	94 ^d
	167				

^a Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses durch ¹H-NMR-Spektroskopie an der aufgearbeiteten Reaktionsmischung. ^b Isolierte Ausbeute beider Isomere. ^c Bestimmung des Deuterierungsgrads durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des Rohprodukts. ^d Deuterierungsgrad des Hauptisomers. ^e Der Deuterierungsgrad wurde durch hochaufgelöste Massenspektrometrie des isolierten Produkts bestimmt. ^f Die Hydrolyse erfolgte durch die Zugabe von D₂O. ^g Es wurde lediglich 4-Methoxyphenol isoliert. n.b. = nicht bestimmt.

Generell wurden die entsprechenden [²H]-Vinylsilane in hohen Deuterierungsgraden erhalten (Tabelle 5.3). Die ionische Methode A lieferte die schwefelsubstituierten (*E*)-Vinylsilane

[²H]-β-(E)-**159**, [²H]-β-(E)-(R)-**161**, [²H]-β-(E)-**163** in niedrigen bis moderaten Ausbeuten (Einträge 1, 4 und 7). Das Carbamat **165** wurde ebenfalls nur in einer mäßigen Ausbeute und unter niedriger Stereokontrolle zum Vinylsilan [²H]-β-(E)-**168** umgesetzt (Eintrag 9). Dagegen wurde mit dem phenoxysubstituierten Alkin **166** nicht das deuterierte Vinylsilan [²H]-β-**170** gebildet (Eintrag 11). Stattdessen wurde 4-Methoxyphenol isoliert, was ein Hinweis darauf ist, dass diese Verbindung in ungepufferten wässrigen Lösungen nicht stabil ist. Auch wenn die Hydrolyse der Reaktion nur mit D₂O erfolgte, wurde das Vinylsilan [²H]-β-**170** nicht beobachtet (Eintrag 12). Das Phosphonat **167** wurde ebenfalls in einer mäßigen Ausbeute zum Vinylsilan [²H]-β-(E)-**172** umgewandelt (Eintrag 14).

Mit der radikalischen Methode B^[133] wurden die schwefelsubstituierten Alkine **156–158** ebenfalls mit hohen Deuterierungsgraden umgesetzt, jedoch wurde auf eine Isolierung der Produkte verzichtet (Einträge 2, 5 und 8). Die radikalische Methode C^[133] lieferte die Vinylsilane

[²H]-β-(Z)-**160**, [²H]-β-(Z)-(R)-**162**, und [²H]-β-(Z)-**164** in moderaten bis guten Ausbeuten (Einträge 3, 6 und 10). Im Gegensatz zur ionischen Silylzinkierung wurde dabei das phenoxysubstituierte Vinylsilan [²H]-β-(Z)-**171** in einer Ausbeute von 74% isoliert (Eintrag 13). Das Phosphonat [²H]-β-(Z)-**173** wurde mit einem hervorragenden Deuterierungsgrad erhalten, wurde allerdings erneut nicht isoliert (Eintrag 15).

Diese Ergebnisse beweisen, dass die ionische und die radikalischen Silylzinkierungen über die entsprechenden α-Zink-β-silylalkenzwischenstufen verlaufen, welche mit verschiedenen Elektrophilen umgesetzt werden können. In den nächsten Kapiteln werden zuerst unsere Resultate der ionischen Silylzinkierung (Methode A) vorgestellt und anschließend mit den Ergebnissen der radikalischen Varianten (Methode B und C) verglichen.

5.2.1 Abfangen der C(sp²)-Zn-Bindung aus der ionischen Silylzinkierung mit Allylbromid

Die Funktionalisierung der intermediär gebildeten α-Zink-β-silylalkene erfolgte analog zum Inamid **124**: Zunächst wurden die reaktionsträgen C(sp²)-Zn-Bindungen mit CuCN·2LiCl in reaktivere KNOCHEL-Cuprate überführt, welche anschließend mit verschiedenen Elektrophilen abgefangen wurden. Diese Reaktionsbedingungen werden im Folgenden als Methode D aufgeführt.

Bei der Umsetzung des Sulfids **156** mit Allylbromid wurde ein unbekanntes Produkt gebildet (Tabelle 5.4, Eintrag 1). Dieses zeigte im ¹H-NMR-Spektrum eine Signalaufspaltung, welche dem gewünschten Vinylsilan β-(E)-**174** ähnelte, jedoch war die chemische Verschiebung

^[133] C. Fopp, K. Isaac, E. Romain, F. Chemla, F. Ferreira, O. Jackowski, M. Oestreich, A. Perez-Luna, *Synthesis* **2017**, 49, 724–735.

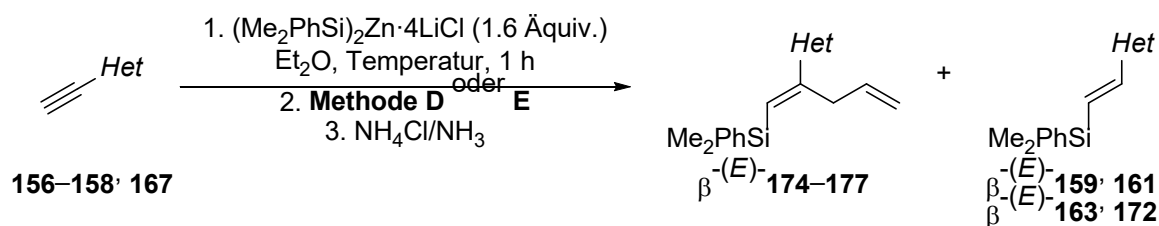
deutlich anders und es konnte nicht durch hochaufgelöste Massenspektrometrie einer Molekülstruktur zugeordnet werden. Zur Unterdrückung dieser unbekannten Nebenreaktion wurde die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien geändert: Nach der erfolgten Silylzinkierung wurde zunächst das Elektrophil vorgelegt und erst anschließend durch die Zugabe von $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ das KNOCHEL-Cuprat gebildet. Der nukleophile Angriff des KNOCHEL-Cuprats an Allylbromid sollte dadurch schneller verlaufen als die konkurrierende, unbekannte Nebenreaktion. Diese Methode wird im Folgenden als Methode E aufgelistet.

Mit dieser modifizierten Reaktionsvorschrift (Methode E) gelang es, das gewünschte disubstituierte Vinylsilan $\beta\text{-(E)-174}$ zu bilden. Bei einer Reaktionstemperatur von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde jedoch das protodemetallierte Vinylsilan $\beta\text{-(E)-159}$ als Nebenprodukt erhalten (Eintrag 2). Durch das Herabsenken der Reaktionstemperatur auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Nebenprodukt $\beta\text{-(E)-159}$ nur noch in Spuren gebildet (Eintrag 3) und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist es $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht mehr nachweisbar (Eintrag 4). Das Vinylsilan $\beta\text{-(E)-174}$ wurde in moderaten Ausbeuten isoliert (Einträge 3 und 4).

Die Umsetzung des Sulfoxids $(R)\text{-157}$ mit Allylbromid führte zu ähnlichen Ergebnissen. Die Funktionalisierung des intermediär gebildeten α -Zink- β -silylalkens nach Methode D führte nicht zum Vinylsilan $\beta\text{-(E)-(R)-175}$ (Eintrag 5). Nach Methode E wurde dagegen bei einer Reaktionstemperatur von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ diastereoselektiv das Vinylsilan $\beta\text{-(E)-(R)-175}$ in einer Ausbeute von 59% erhalten (Eintrag 6). Als Nebenprodukt wurde ebenfalls das protodemetallierte Vinylsilan $\beta\text{-(E)-161}$ in einer Ausbeute von 18% isoliert. Durch erneutes Herabsetzen der Reaktionstemperatur konnte die Nebenreaktion unterdrückt werden (Einträge 7 und 8). Dabei wurde das Vinylsilan $\beta\text{-(E)-(R)-175}$ in einer sehr guten Ausbeute von 93% und in einer hohen Diastereoselektivität isoliert (Eintrag 8).

Die Funktionalisierung des Sulfons **158** nach Methode D führte dagegen in einer zufriedenstellenden Ausbeute zum Vinylsilan $\beta\text{-(E)-176}$ (Eintrag 9). Die Bildung des protodemetallierten Nebenprodukts $\beta\text{-(E)-163}$ wurde dabei nicht beobachtet. Unter Verwendung der modifizierten Reaktionsvorschrift E wurden allerdings das Vinylsilan $\beta\text{-(E)-176}$ und das protodemetallierte Vinylsilan $\beta\text{-(E)-163}$ in einem Verhältnis von 83:17 erhalten (Eintrag 10). Eine Isolierung des Vinylsilans $\beta\text{-(E)-176}$ lieferte eine Ausbeute von 59%.

Als Nächstes wandten wir uns der Funktionalisierung des Phosphonats **167** zu. Unter Verwendung von Methode D wurde das Vinylsilan $\beta\text{-(E)-177}$ in einer Ausbeute von 82% erhalten (Eintrag 11). Dabei wurde erneut das protodemetallierte Vinylsilan $\beta\text{-(E)-172}$ nicht beobachtet. Der Einsatz von Methode E führte ebenfalls bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in moderaten bis hohen Ausbeuten zum Vinylsilan $\beta\text{-(E)-177}$ (Einträge 12–14). Das protodemetallierte Vinylsilan wurde nur bei einer Reaktionstemperatur von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Spuren beobachtet.

Tabelle 5.4: Funktionalisierung des Zinksubstituenten der ionischen Silylzinkierung von α -schwefel- und α -phosphorsubstituierten Alkinen **156–158**, **167**.

Methode D:
 $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ (3.0 Äquiv.)
 dann Allylbromid (8.0 Äquiv.)
 $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 16 h

Methode E:
 Allylbromid (8.0 Äquiv.)
 dann $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ (3.0 Äquiv.)
 Temperatur $\rightarrow \text{RT}$, 16 h

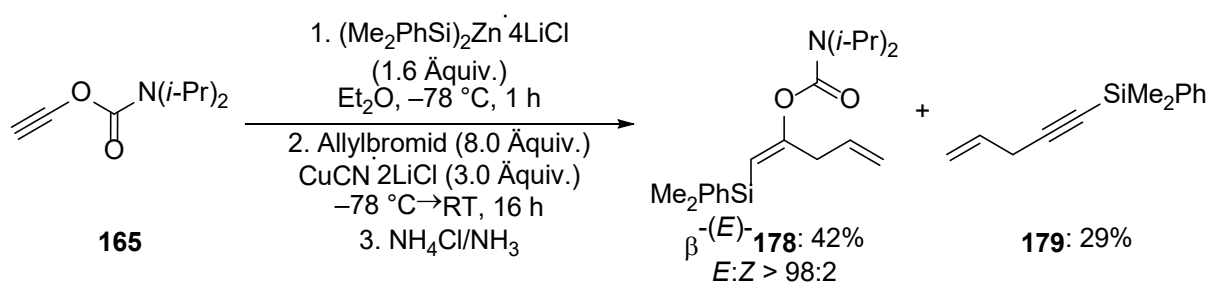
Eintrag	Alkin	Methode	Temperatur [°C]	Produkt: Nebenprodukt ^a	<i>E:Z</i> ^a	Ausbeute [%]
1		D	0	–	–	–
2		E	0	68:32	>98:2	174 : n.b.
3	156	E	–30	97:3	>98:2	174 : 62
4		E	–78	>98:2	>98:2	174 : 60
5		D	0	–	–	–
6		E	0	75:25	>98:2	(<i>R</i>)- 175 : 59
7		E	–30	>98:2	>98:2	(<i>R</i>)- 175 : n.b.
8	(<i>R</i>)- 157	E	–78	>98:2	>98:2	(<i>R</i>)- 175 : 93
9		D	0	>98:2	>98:2	176 : 62
10	158	E	0	83:17	>98:2	176 : 59
11		D	0	>98:2	>98:2	177 : 82
12		E	0	95:5	>98:2	177 : 85
13		E	–30	95:5	>98:2	177 : 63
14	167	E	–78	>98:2	>98:2	177 : 66

^a Bestimmung des Verhältnisses durch ^1H -NMR-spektroskopische Analyse des Rohprodukts.
 n.b. = nicht bestimmt.

Nach der erfolgreichen Funktionalisierung der α -stickstoff-, α -schwefel- und α -phosphorsubstituierten Alkine wandten wir uns den α -sauerstoffs substituierten Alkinen zu. Die Funktionalisierung der am Carbamat **165** eingeführten $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--Zn}$ -Bindung nach Methode E war nur bei -78°C erfolgreich (Gleichung 5.1). Dabei wurde unter hoher Stereokontrolle das Vinylsilan β -(*E*)-**178** in einer Ausbeute von 42% erhalten. Als Nebenprodukt wurde erstmals

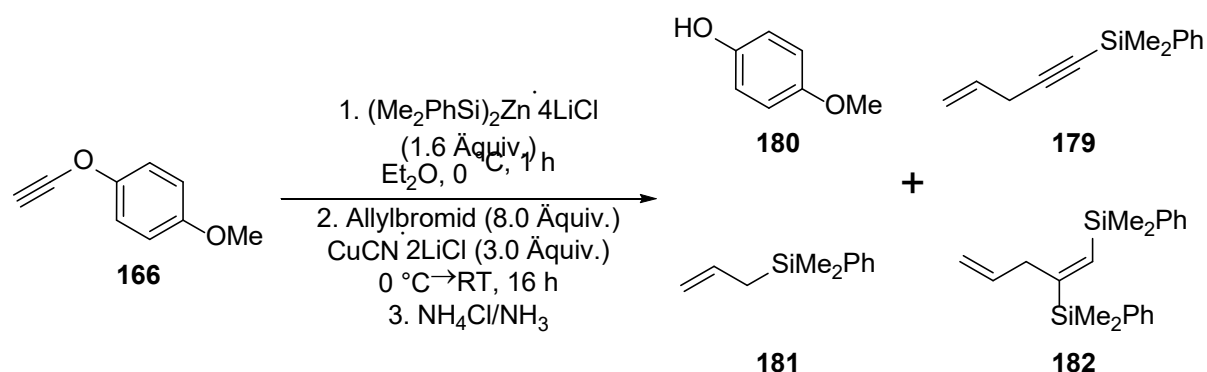
das Alkin **179** in einer Ausbeute von 29% isoliert.^[134] Höhere Temperaturen sowie alle weiteren Versuche dieses Ergebnis zu reproduzieren führten zur Zersetzung, wobei nur das Nebenprodukt **179** nachgewiesen wurde.

Im Vergleich zur Bildung des Vinylsilans β -(*E*)-**168** (Tabelle 5.2, Einträge 1 und 2), welches in einer Diastereoselektivität von 86:14 gebildet wurde, lieferte die weitere Umsetzung der intermediär gebildeten C(sp²)-Zn-Bindung mit Allylbromid ausschließlich das β -(*E*)-Isomer β -(*E*)-**178**. Dies ist ein Hinweis darauf, dass nur das intermediär gebildete (*E*)-Cuprat mit Allylbromid zum Carbat β -(*E*)-**178** reagiert.



Gleichung 5.1: Bei der Funktionalisierung der C(sp²)-Zn-Bindung der ionischen Silylzinkierung des Carbamats **165** mit Allylbromid wird erstmals das Alkin **179** als Nebenprodukt beobachtet.

Die Funktionalisierung der intermediär gebildeten C(sp²)-Zn-Bindung des phenoxysubstituierten Alkins **166** nach Methode E lieferte bei 0 °C nicht das gewünschte Produkt (Gleichung 5.2). Stattdessen wurde eine Zersetzung zu 4-Methoxyphenol (**180**) beobachtet. Als Nebenprodukte wurden darüber hinaus die Silane **179**, **181** und **182** gebildet. Die Senkung der Reaktionstemperatur auf -30 °C oder -78 °C brachte keine Veränderung (nicht gezeigt). Auch unter Methode D wurden bei verschiedenen Reaktionstemperaturen lediglich ähnliche Ergebnisse erzielt (nicht gezeigt).

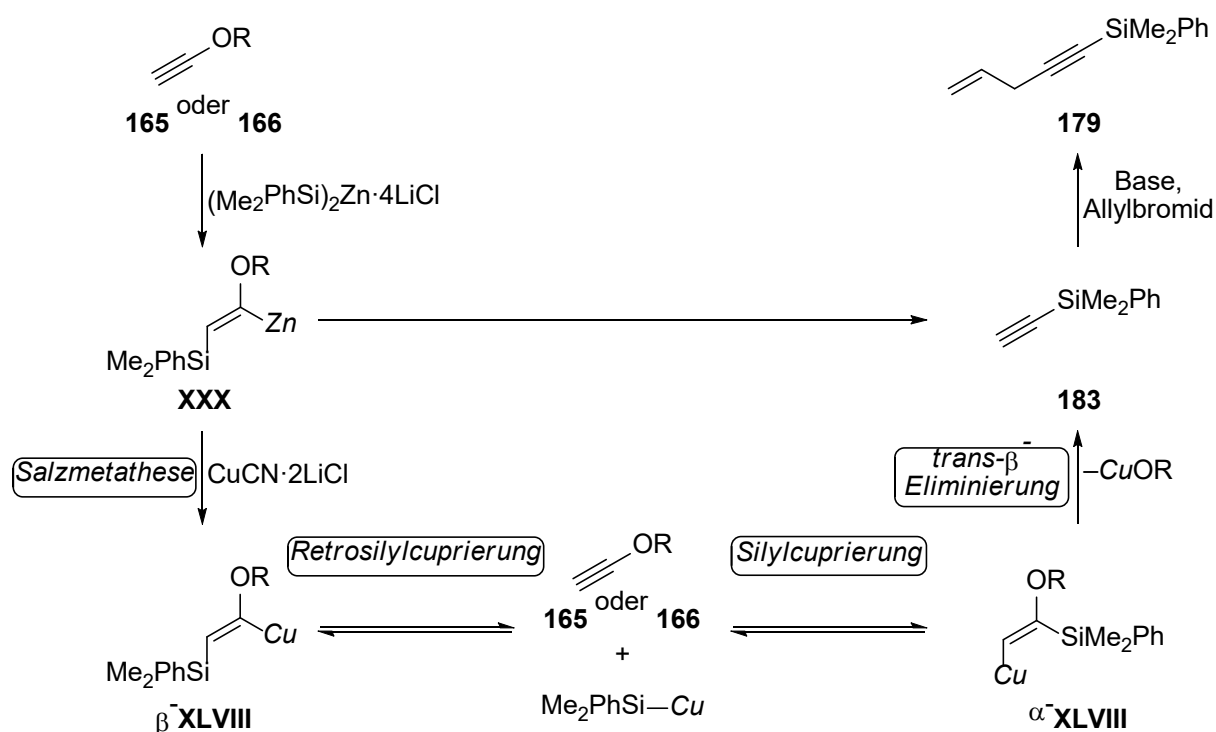


Gleichung 5.2: Die Funktionalisierung der C(sp²)-Zn-Bindung des α -phenoxysubstituierten Alkins **166** führt zur Zersetzung.

^[134] Das Alkin **179** wurde unabhängig dargestellt und stimmt mit dem ¹H-NMR-Spektrum dieser Reaktion überein. Für die Synthese siehe: K. S. Feldman, J. C. Saunders, M. L. Wroblewski, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7096–7109.

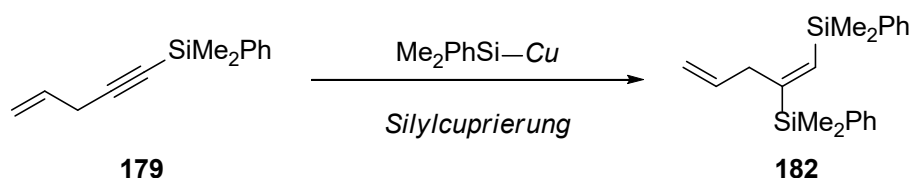
5.2.1.1 Exkurs: Untersuchung der Bildung der Nebenprodukte 179–182

Ein möglicher Mechanismus für die Bildung des Alkynylsilans **179** könnte wie folgt verlaufen (Schema 5.2): Nach der Silylzinkierung der Alkine **165** und **166** zum α -Zink- β -silylalken **XXX** erfolgt die Salzmetathese zum instabilen KNOCHEL-Cuprat β -**XLVIII** (**XXX**+CuCN·2LiCl→ β -**XLVIII**). Dieses zerfällt in einer Retrosilylcuprierung zum Alkin **165** oder **166** und einem Silylcuprat. Eine erneute Silylcuprierung der Alkine **165** oder **166** führt zum α -Vinylcuprat α -**XLVIII**. Das α -Vinylcuprat α -**XLVIII** wird durch eine *trans*- β -Eliminierung von Cu–OR in das Dimethylphenylsilylacetylen (**183**) überführt. In der Gegenwart einer Base und Allylbromid wird dann durch eine Deprotonierung der C–C-Dreifachbindung gefolgt von einer nukleophilen Substitution des Allylbromids das Alkynylsilan **179** gebildet (Schema 5.2).



Schema 5.2: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des Alkynylsilans **179**.

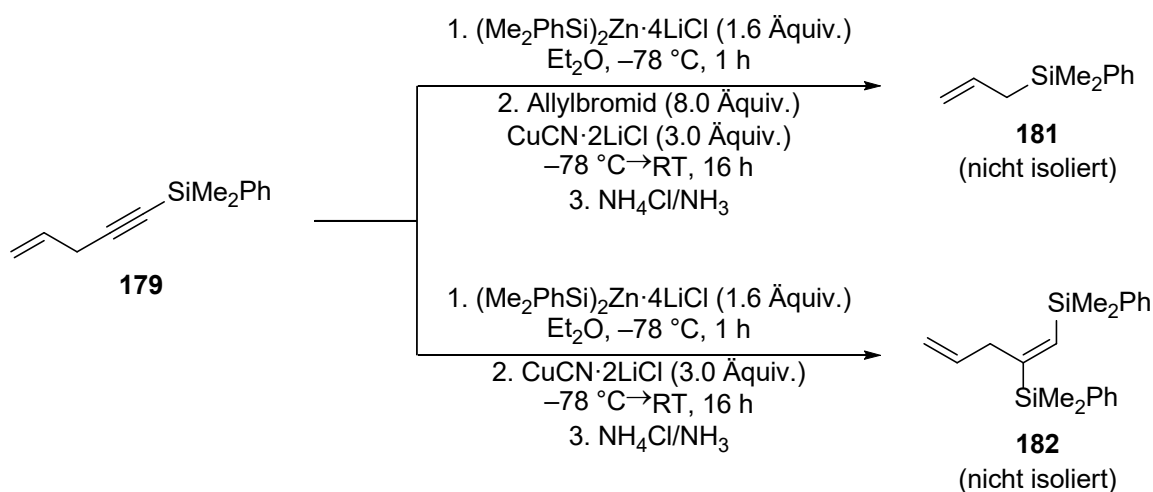
Die Bildung des Disilylalkens **182** könnte durch eine Silylcuprierung des Alkynylsilans **179** erfolgen (Schema 5.3). Das Silylcuprat könnte aus der Retrosilylcuprierung der α -Kupfer- β -silylalkenzwischenstufe β -**XLVIII** stammen oder durch eine Salzmetathese der Disilylzinkverbindung mit $\text{CuCl} \cdot 2\text{LiCl}$ gebildet werden. *Syn*-Silylcuprierungen dieser Art sind bereits in der Literatur bekannt (Kapitel 1.2.4).^[70,76–83]



Schema 5.3: Mögliche Bildung des Disilylalkens **182** durch eine Silylcuprierung des Alkins **179**.

Als Kontrollexperiment für die Bildung des Disilylalkens **182** wurde zunächst das Alkynylsilan **179** mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ und anschließend nach Methode E umgesetzt (Schema 5.4, oben). Dabei wurde neben der Startverbindung **179** das Allylsilan **181** im ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts nachgewiesen. Möglicherweise wurde durch eine Salzmetathese von $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ mit dem Kupfersalz ein Silylcuprat generiert, welches in einer S_{N}' -Reaktion mit Allylbromid zum Allylsilan **181** reagierte.

Zur Unterdrückung der allylischen nukleophilen Substitution von Allylbromid wurde die Silylzinkierung durchgeführt, danach das Kupfersalz hinzugefügt und über Nacht gerührt (Schema 5.4, unten). Nach der Hydrolyse der Reaktionsmischung wurde mit einem vollständigen Umsatz des Substrats **179** das Disilylalken **182** beobachtet. Dieses Ergebnis zeigt, dass in Abwesenheit eines Nukleophils die C–C-Dreifachbindung durch Silylcuprierung in das disilylierte Alken **182** überführt werden kann.

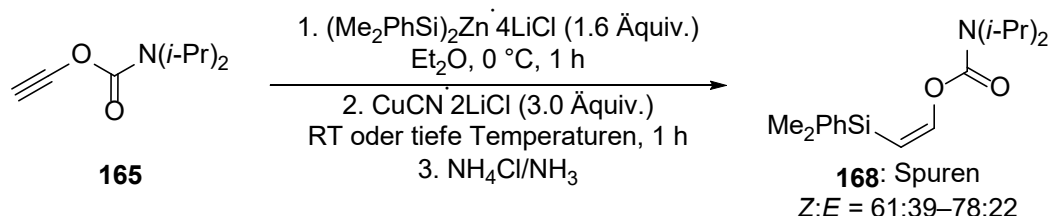


Schema 5.4: Kontrollexperimente zur Bildung des Allylsilans **181** und des Disilans **182**.

5.2.1.2 Untersuchungen zur Stabilität der intermediär gebildeten KNOCHEL-Cuprate

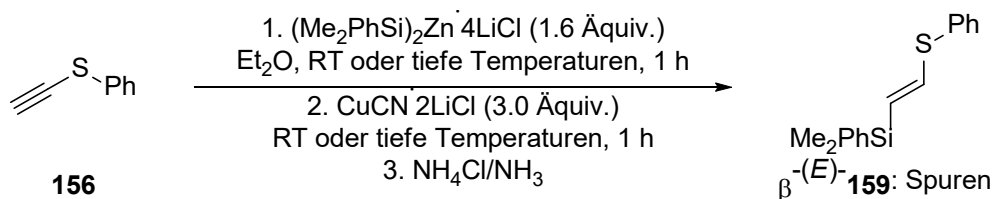
Zur Untersuchung der Stabilität der intermediär gebildeten KNOCHEL-Cuprate wurde das Carbamat **165** zunächst mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ umgesetzt und nach erfolgter Silylzinkierung mit $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ versetzt (Gleichung 5.3). Das dabei gebildete Cuprat wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur, $0\text{ }^\circ\text{C}$, $-30\text{ }^\circ\text{C}$, oder $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend hydrolysiert. Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der aufgearbeiteten Reaktionsmischung zeigte nicht

zuordenbare Resonanzsignale einer Zersetzung der KNOCHEL-Cupratzwischenstufe sowie Spuren des Vinylsilans **168**. Dabei wurde bevorzugt das β -(Z)-Isomer **168** gebildet, wohingegen bei der Reaktion ohne das Kupfersalz das β -(E)-Vinylsilan **168** das Hauptisomer ist. Dieses Kontrollexperiment ist ein Hinweis darauf, dass das KNOCHEL-Cuprat des Carbamats **165** nur eine geringe Stabilität aufweist.



Gleichung 5.3: Zersetzung des intermediär gebildeten KNOCHEL-Vinylcuprats des Carbamats **165** bei verschiedenen Temperaturen.

Zum Vergleich wurde auch die Stabilität der Vinylcupratzwischenstufe des Sulfids **156** untersucht (Gleichung 5.4). Dieses lieferte in der Funktionalisierung des Zinksubstituenten mit Allylbromid zufriedenstellende Ergebnisse (Tabelle 5.4, Eintrag 4), zeigte jedoch in Abwesenheit des Elektrophils bei verschiedenen Temperaturen nach einer Stunde lediglich die Zersetzung der Zwischenstufe. Dabei wurde ebenfalls das Vinylsilan β -(E)-**159** nur in Spuren gebildet. Dies zeigt erneut, dass das Cuprat unter diesen Reaktionsbedingungen nicht stabil ist. In der weiteren Umsetzung mit Allylbromid wurde daher nur dann das entsprechende funktionalisierte Vinylsilan β -(E)-**174** gebildet, wenn das Elektrophil vorgelegt wurde und erst danach das Cuprat generiert wurde (Tabelle 5.4, Einträge 1–4).



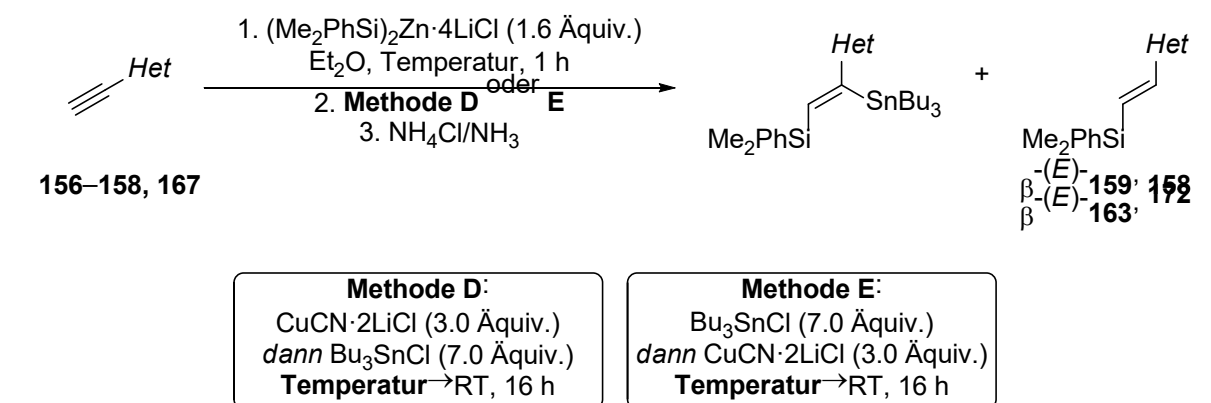
Gleichung 5.4: Zersetzung des intermediär erzeugten KNOCHEL-Vinylcuprats des Sulfids **156** bei verschiedenen Temperaturen.

5.2.2 Abfangen der C(sp²)-Zn-Bindung aus der ionischen Silylzinkierung mit weiteren Elektrophilen

Nach der erfolgreichen Funktionalisierung der α -Zink- β -silylalkenzwischenstufen **XXX** mit Allylbromid wurden weitere Elektrophile erprobt. Zunächst wurde Tributylzinnchlorid als Elektrophil eingesetzt, welches in den radikalischen Silylzinkierungen zu zufriedenstellenden Ergebnissen führte (Kapitel 5.2.3, Tabelle 5.6).^[133] Jedoch wurde bereits in der

kupfervermittelten Funktionalisierung der C(sp²)–Zn-Bindung des Inamids **150** mit Tributylzinnchlorid oder Methyljodid keine Reaktion beobachtet (Kapitel 4.2, Schema 4.4). Dennoch wollten wir dieses Elektrophil auch an den α-schwefel- und α-phosphorsubstituierten Alkinen einsetzen (Tabelle 5.5).

Tabelle 5.5: Umsetzung der α-schwefel- und α-phosphorsubstituierten Alkine **156–158**, **167** mit Tributylzinnchlorid.

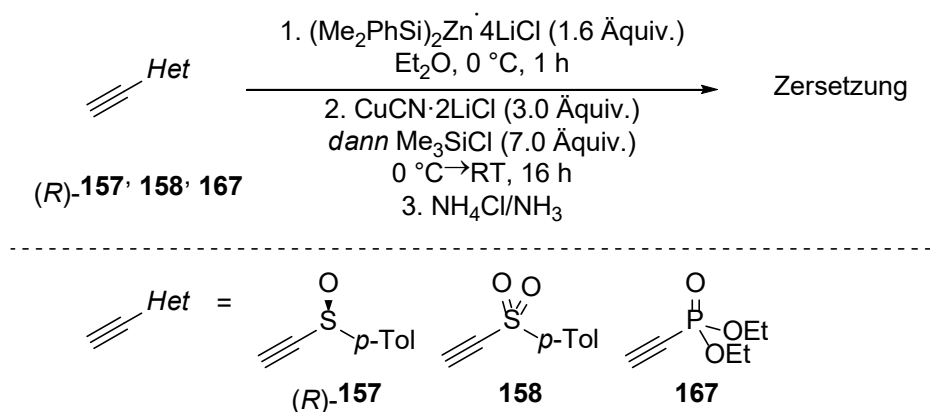


Eintrag	Alkin	Methode	Temperatur [°C]	Beobachtung
1	156	D	0	Zersetzung
2	156	E	–78	Zersetzung
3	(<i>R</i>)- 157	D	0	Zersetzung
4	(<i>R</i>)- 157	E	–78	Zersetzung
5	158	D	0	Zersetzung
6	158	E	0	Zersetzung
7	167	E	0	β-(<i>E</i>)- 172 : Spuren

Die Funktionalisierungen der α-schwefelsubstituierten Alkine **156–158** lieferten sowohl mit Methode D als auch mit Methode E lediglich unbekannte Zersetzungsprodukte (Tabelle 5.5, Einträge 1–6). Dabei wurde NMR-spektroskopisch die Bildung von mehreren nicht zuordenbaren Zinnverbindungen nachgewiesen. Mit dem Phosphonat **167** wurden Spuren des protodemetallierten Vinylsilan β-(*E*)-**172** beobachtet (Eintrag 7). Jedoch zeigt auch bei dieser Reaktion das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum zahlreiche nicht zuordenbare Resonanzsignale, welche auf eine Zersetzung der Reaktionsmischung hindeuten.

Analog zur Funktionalisierung der C(sp²)–Zn-Bindung des Inamids **150** mit Tributylzinnchlorid sind hierbei ebenfalls die intermediär gebildeten *cis*-Vinylcuprate möglicherweise gegenüber sterisch anspruchsvolleren Elektrophilen abgeschirmt. Außerdem wiesen die intermediär gebildeten KNOCHEL-Cuprate nur eine geringe Stabilität auf und zersetzten sich bereits nach kurzer Zeit (Kapitel 5.2.1.2).

Anschließend wurden die jeweiligen KNOCHEL-Cuprate mit Trimethylsilylchlorid abgefangen (Schema 5.5). Diese Funktionalisierung wurde am Sulfoxid (*R*)-**157**, Sulfon **158** und Phosphonat **167** mit der Reaktionsvorschrift D getestet. Allerdings wurde in allen Experimenten ebenfalls nur die Bildung nicht zuordenbarer Zersetzungsprodukte beobachtet. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits von GONZALEZ-NOGAL und Mitarbeitern in der Silylcuprierung von terminalen Alkinen gemacht (Kapitel 1.2.4.2, Schema 1.29).^[94] Dabei schlug die Umsetzung eines intermediär erzeugten Vinylcuprats mit Trimethylsilylchlorid fehl und es wurde das entsprechende protodemetallierte Vinylsilan als Hauptprodukt isoliert.

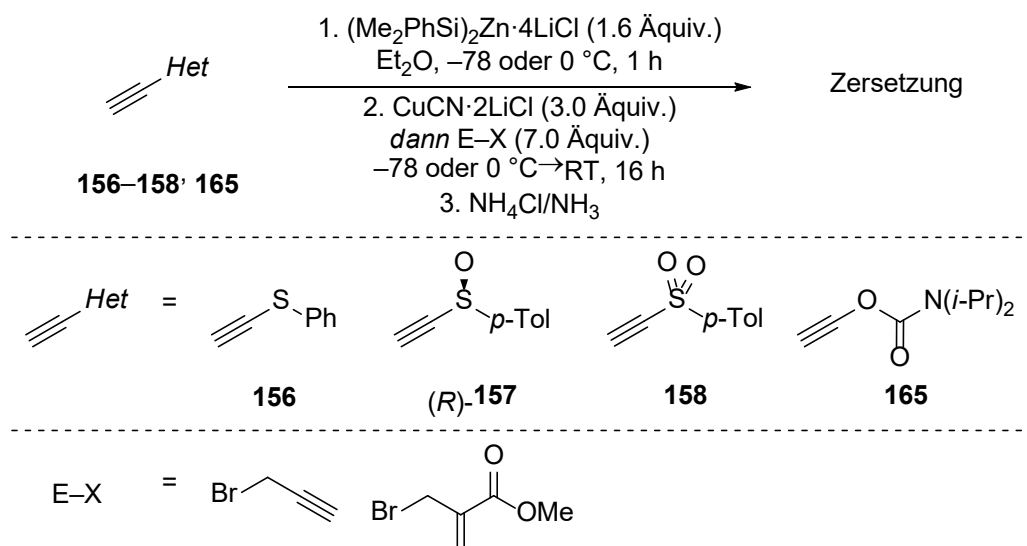


Schema 5.5: Umsetzung der schwefel- und phosphorsubstituierten Alkine mit Trimethylsilylchlorid.

Als Nächstes wurden das „Wunderelektrophil“ und Propargylbromid zur Funktionalisierung der intermediär gebildeten C(sp²)–Zn-Bindung eingesetzt und am Sulfid **156**, Sulfoxid (*R*)-**157**, Sulfon **158** und Carbamat **165** mit Methode E getestet (Schema 5.6).

Generell führten alle Silylzinkierungen, welche mit dem „Wunderelektrophil“ abgefangen wurden, zur vollständigen Umsetzung des Alkins. Dabei wurden jedoch nicht die erwarteten funktionalisierten Vinylsilane gebildet. Stattdessen lieferten alle Reaktionen das gleiche Zersetzungsprodukt, welches jedoch nicht weiter zugeordnet werden konnte. Dieses zeigte im ¹H-NMR-Spektrum des isolierten Produkts Resonanzsignale der Silylgruppe und des Methacrylatrestes, jedoch fehlten die Signale der Arylgruppe des jeweiligen Heteroatoms substituenten.

Mit Propargylbromid wurde ebenfalls eine Zersetzung beobachtet. Allerdings wurde hierbei in allen Beispielen eine komplexe Mischung an nicht zuordenbaren Zersetzungsprodukten gebildet.



Schema 5.6: Umsetzung der α -schwefel- und α -sauerstoffs substituierten Alkine mit dem „Wunderelektrophil“ und Propargylbromid.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Funktionalisierung dieser intermediär gebildeten KNOCHEL-Cuprate nur mit Allylbromid möglich ist (Tabelle 5.4). Mit Tributylzinnchlorid, Trimethylsilylchlorid und Propargylbromid kam es dagegen zur Zersetzung der Reaktionsmischung. Es wurde bereits gezeigt, dass sich die intermediär gebildeten KNOCHEL-Cuprate innerhalb einer Stunde zersetzen (Gleichung 5.3, Gleichung 5.4). Daher muss die Reaktion mit dem Elektrophil schneller erfolgen, als die konkurrierende Zersetzung der Cupratzwischenstufe. Möglicherweise sind nur die Abfangreaktionen mit Allylbromid schneller als die Zersetzung der Cuprate. Der nukleophile Angriff an weniger reaktive oder sterisch gehinderte Elektrophile könnte zu langsam verlaufen und somit zur Zersetzung der KNOCHEL-Cuprate führen.

5.2.3 Abfangen der $\text{C(sp}^2\text{)}\text{-Zn}$ -Bindung aus der radikalischen Silylzinkierung mit Elektrophilen

Obschon die Abfangreaktionen der intermediär gebildeten $\text{C(sp}^2\text{)}\text{-Zn}$ -Bindungen der radikalischen Silylzinkierung von ROMAIN und ISAAC aus der Arbeitsgruppe um PEREZ-LUNA durchgeführt wurden, sollen hier ihre Ergebnisse mit unserer ionischen Variante A verglichen werden (Tabelle 5.6, rechte Spalte).^[133] Die Silylzinkierungen erfolgten entweder mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH/Et}_2\text{Zn}$ (Methode B) oder nach Methode C mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn/Et}_2\text{Zn}$ (Tabelle 5.6). Das Sulfid **156** und das Sulfon **158** wurden mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH/Et}_2\text{Zn}$ (Methode B) umgesetzt und anschließend mit Allylbromid abgefangen. Dabei wurde das Vinylsilan $\beta\text{-(Z)-184}$ diastereoselektiv in einer mäßigen Ausbeute erhalten (Eintrag 1). Dagegen wurde das Vinylsilan $\beta\text{-(Z)-188}$ ohne Stereokontrolle gebildet (Eintrag 5). Im Vergleich dazu lieferte die

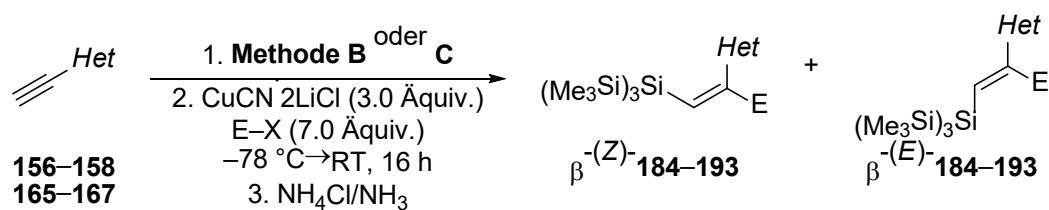
ionische Methode A ausschließlich die Vinylsilane β -(*E*)-**174** und β -(*E*)-**176** in zufriedenstellenden Ausbeuten.

Anschließend widmeten sich ROMAIN und ISAAC der Umsetzung der α -heteroatomsubstituierten Alkine mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (Methode C). Das Sulfid **156** und das Sulfoxid (*R*)-**157** wurden mit Tributylzinnchlorid zu den Vinylsilanen β -(*E*)-**185** und β -(*E*)-(*R*)-**187** umgesetzt (Einträge 2 und 4). Diese wurden unter hoher Stereokontrolle in moderaten Ausbeuten gebildet, wohingegen die ionische Methode A lediglich unbekannte Zersetzungsprodukte lieferte. Die Umsetzung des Sulfoxids (*R*)-**157** mit Allylbromid führte diastereoselektiv in einer mäßigen Ausbeute zum Vinylsilan β -(*Z*)-(*R*)-**186** (Eintrag 3). Die ionische Methode A lieferte dagegen das Vinylsilan β -(*E*)-(*R*)-**175** in einer sehr guten Ausbeute.

Bei der Reaktion des Carbamats **165** mit Allylbromid wurde das Vinylsilan β -(*Z*)-**189** in einer niedrigen Ausbeute erhalten, und als Nebenprodukt das protodemetallierte Vinylsilan β -(*Z*)-**169** isoliert (Eintrag 6). Mit dem phenoxysubstituierten Alkin **166** wurden die Vinylsilane β -(*Z*)-**190** und β -(*E*)-**191** in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten (Einträge 6 und 7). Diese Substrate waren in der Folgechemie der ionischen Silylzinkierung besonders problematisch und führten zur Bildung zahlreicher Zersetzungsprodukte.

Die Umsetzung des Phosphonats **167** mit Allylbromid lieferte das Vinylsilan β -(*Z*)-**192** in einer moderaten Diastereoselektivität (Eintrag 9). Dagegen wurde mit der ionischen Silylzinkierung (Methode A) das Vinylsilan β -(*E*)-**177** in einer hervorragenden Diastereoselektivität gebildet. Bei der Stannylierung des Phosphonats **167** wurde unter hoher Stereokontrolle das stannylierte Vinylsilan β -(*E*)-**193** gebildet. Dabei wurde als Nebenprodukt das protodemetallierte Vinylsilan β -(*Z*)-**173** in einem *Z*:*E*-Verhältnis von 75:25 isoliert. Die Bildung des stannylierten Vinylsilans β -(*E*)-**193** in einer ausgezeichneten Diastereoselektivität gibt einen Hinweis darauf, dass nur das intermediär gebildete (*Z*)-konfigurierte Vinylcuprat mit Tributylzinnchlorid reagiert, wohingegen das (*E*)-Isomer keine Reaktion eingeht und in das protodemetallierte Vinylsilan β -(*E*)-**173** umgewandelt wird. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen der ionischen Silylzinkierung nach Methode A überein. Dabei reagierten die (*E*)-Cuprate ebenfalls nicht mit sterisch anspruchsvolleren Elektrophilen wie Tributylzinnchlorid.

Tabelle 5.6: Funktionalisierung des Zinksubstituenten nach den radikalischen Methoden B oder C und die Ergebnisse der ionischen Methode A zum Vergleich (rechte Spalte).



Methode A: (OESTREICH) (Me ₂ PhSi) ₂ Zn·4LiCl (1.6 Äquiv.) Et ₂ O, 0 °C, 1 h	Methode B: (PEREZ–LUNA) (Me ₃ Si) ₃ SiH (1.3 Äquiv.) Et ₂ Zn (3.0 Äquiv.) <i>n</i> -Hexan, 0 °C, 3 h	Methode C: (PEREZ–LUNA/OESTREICH) [(Me ₃ Si) ₃ Si] ₂ Zn (1.1 Äquiv.) Et ₂ Zn (1.1 Äquiv.) <i>n</i> -Hexan, –30 °C, 3 h
--	--	---

Eintrag	Alkin	Elektrophil	Methode	Z:E ^a	Ausbeute [%] ^b	Ergebnis Methode A
1	156	Allylbromid	B	>98:2	184 : 48 ^c	174 : 60% E:Z >98:2
2	156	Bu ₃ SnCl	C	<2:98	185 : 69 ^d	Zersetzung
3	(<i>R</i>)- 157	Allylbromid	C	>98:2	(<i>R</i>)- 186 : 68	(<i>R</i>)- 175 : 93% E:Z >98:2
4	(<i>R</i>)- 157	Bu ₃ SnCl	C	<2:98	(<i>R</i>)- 187 : 59	Zersetzung
5	158	Allylbromid	B	50:50	188 : 48	176 : 62% E:Z >98:2
6	165	Allylbromid	C	>98:2	189 : 34 ^e	178 : 42%, E:Z >98:2
7	166	Allylbromid	C	>98:2	190 : 57	Zersetzung
8	166	Bu ₃ SnCl	C	<2:98	191 : 51	Zersetzung
9	167	Allylbromid	C	84:16	192 : 86	177 : 85% E:Z >98:2
10	167	Bu ₃ SnCl	C	<2:98	193 : 50 ^f	Zersetzung

^a Das Diastereomerenverhältnis wurde durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des Rohprodukts bestimmt. ^b Ausbeute beider Isomere. ^c Als Nebenprodukt wurde das protodemetallierte Vinylsilan β-(Z)-**160** in einer Ausbeute von 19% (Z:E >98:2) erhalten. ^d Das Sulfid wurde mit *m*-CPBA zum Sulfon oxidiert. Die Ausbeute bezieht sich auf das Sulfon. ^e Die Reaktion wurde bei 60 °C durchgeführt. Als Nebenprodukt wurde das protodemetallierte Vinylsilan β-(Z)-**169** in einer Ausbeute von 14% (Z:E >98:2) erhalten. ^f Als Nebenprodukt wurde das protodemetallierte Vinylsilan β-(Z)-**173** in einer Ausbeute von 40% (Z:E = 75:25) isoliert.

5.3 Fazit

Zusammenfassend wurden in diesem Kapitel die Substratbreite der ionischen und radikalischen Silylzinkierung erweitert. Der Schwerpunkt dieses Kapitels lag dabei auf der ionischen Variante, welche mit den radikalischen Methoden verglichen wurde. α-Schwefel-

und α -phosphorsubstituierte terminale Alkine wurden problemlos für die ionische Silylzinkierung eingesetzt. Dagegen wurde mit α -sauerstoffs-substituierten C–C-Dreifachbindungen teilweise eine niedrigere Diastereoselektivität beobachtet. Die weitere kupfervermittelte elektrophile Substitution der intermediär gebildeten $C(sp^2)$ –Zn-Bindung erwies sich jedoch als problematisch. Für die α -schwefel- und α -phosphorsubstituierten Alkine konnte als einziges reaktives Elektrophil Allylbromid gefunden werden. Propargylbromid, das „Wunder elektrophil“ oder Tributylzinnchlorid führten zur Zersetzung der Reaktionsmischung. Des Weiteren war mit α -sauerstoffs-substituierten Alkinen generell die weitere Funktionalisierung der $C(sp^2)$ –Zn-Bindung nicht erfolgreich.

6 SILYLZINKIERUNG VON INTERNEN ALKINEN

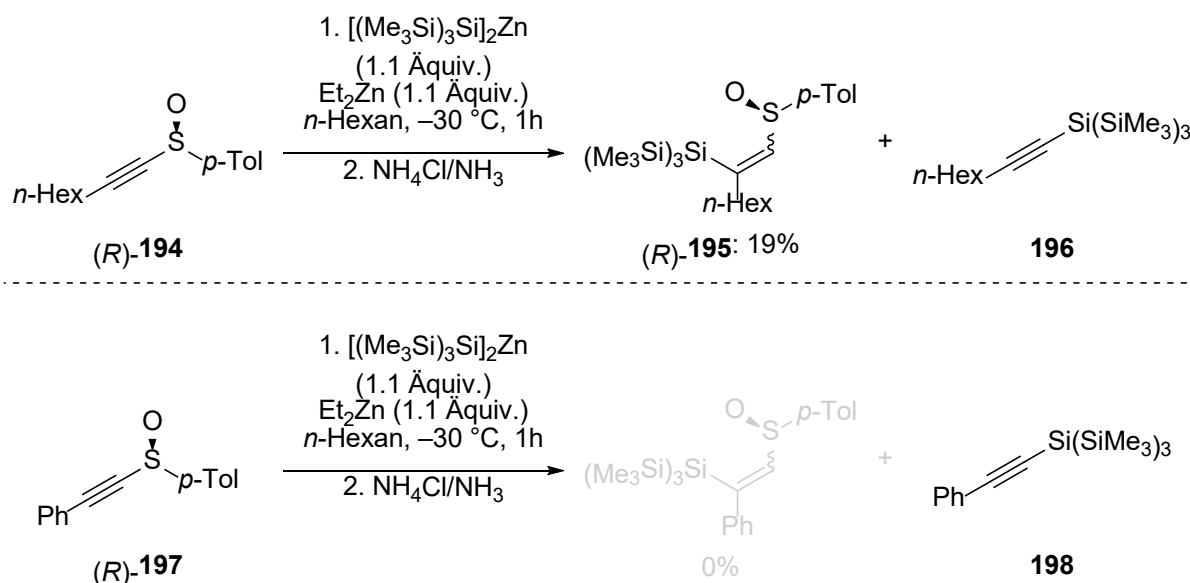
Im folgenden Kapitel soll die Silylzinkierung von internen α -heteroatomsubstituierten C–C-Dreifachbindungen diskutiert werden. Die Herausforderung der Silylmetallierung interner, nicht symmetrisch substituierter Alkine liegt in der Kontrolle der Regioselektivität.^[71,72] Eine wichtige Pionierarbeit auf diesem Gebiet wurde bereits im Jahre 2006 von unserer Gruppe veröffentlicht (Kapitel 1.2.3.1, Schema 1.21).^[69] Durch den Einsatz von $[(\text{Et}_2\text{N})\text{Ph}_2\text{Si}]_2\text{Zn}$ gelang AUER erstmals die regioselektive kupferkatalysierte Silylierung eines internen, nicht symmetrisch substituierten Alkins.^[69] Inspiriert von dieser Arbeit setzten wir ebenfalls interne Alkine in unseren Silylzinkierungen ein.

Zunächst soll die von ROMAIN bearbeitete radikalische Silylzinkierung (Methode C) vorgestellt werden.^[109] Anschließend werden unsere Ergebnisse mit der ionischen Methode A gezeigt.

6.1 Radikalische Silylzinkierung von internen Alkinen

Die radikalische Silylzinkierung von internen α -heteroatomsubstituierten C–C-Dreifachbindungen wurde von ROMAIN an den *n*-hexyl- und phenylsubstituierten Sulfoxiden (*R*)-**194** und (*R*)-**197** erprobt (Schema 6.1).^[109] Das *n*-hexylsubstituierte Sulfoxid **194** wurde bei tiefen Temperaturen mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}/\text{Et}_2\text{Zn}$ (Methode C) umgesetzt. Dabei wurde das Vinylsilan (*R*)-**195** in einer Ausbeute von 19% isoliert, wobei die Konfiguration nicht bestimmt wurde; als Nebenprodukt wurde das Alkin **196** NMR-spektroskopisch nachgewiesen (Schema 6.1, oben).

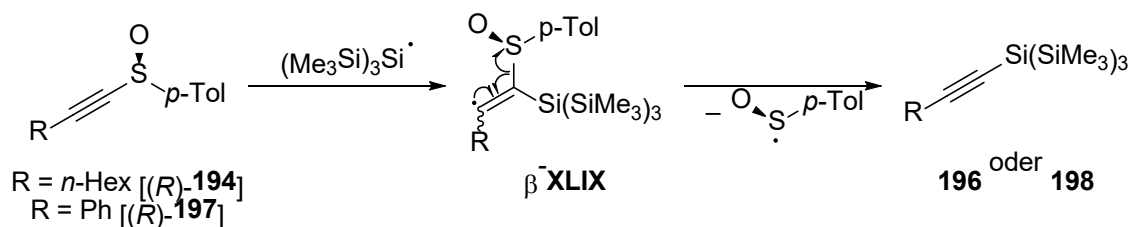
Demgegenüber wurde bei der Umsetzung des phenylsubstituierten Sulfoxids **197** unter den gleichen Bedingungen das gewünschte Vinylsilan nicht beobachtet. Stattdessen wurde lediglich das Alkin **198** beobachtet (Schema 6.1, unten).^[109]



Schema 6.1: Radikalische Silylzinkierung von internen α -heteroatomsubstituierten Alkinen $(R)\text{-194}$ und $(R)\text{-197}$ nach ROMAIN.

Mit terminalen Alkinen wird die Regioselektivität durch die Bildung des stabileren, internen Vinylradikals kontrolliert (Kapitel 2.1, Schema 2.2). Dagegen werden mit internen Alkinen generell interne Vinylradikale gebildet, und die Regiokontrolle erfolgt durch die radikalstabilisierenden Eigenschaften der Substituenten.

Bei der radikalischen Silylzinkierung von den Alkinen $(R)\text{-194}$ und $(R)\text{-197}$ werden die α -Vinylradikale (nicht gezeigt) vermutlich durch eine Konjugation mit der π -S–O-Bindung stabilisiert. Die β -Vinylradikale **XLIX** werden dagegen entweder durch eine Delokalisation mit dem π -System des Phenylsubstituenten (für $R = \text{Ph}$) oder durch eine Hyperkonjugation mit dem n -Hexylrest (für $R = n\text{-Hex}$) stabilisiert. Aufgrund dieser konkurrierenden radikalstabilisierenden Eigenschaften der Substituenten vermuteten ROMAIN und PEREZ-LUNA eine Erniedrigung der Regioselektivität.^[109] Dabei könnten die β -Vinylradikale $\beta\text{-XLIX}$ durch eine Fragmentierung in die Alkine $(R)\text{-196}$ und $(R)\text{-198}$ und in ein schwefelbasiertes Radikal zerfallen.

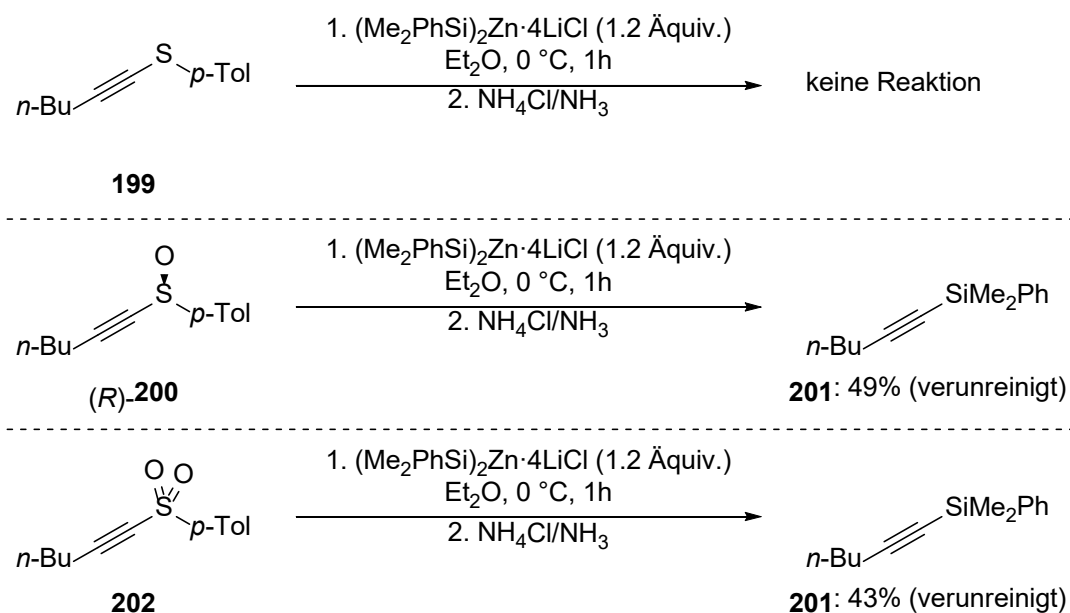


Schema 6.2: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung der Alkine **196** und **198**.

6.2 Ionische Silylzinkierung von internen Alkinen

Für die ionische Silylzinkierung (Methode A) wählten wir als Testsubstrate das *n*-butylsubstituierte Sulfid **199**, Sulfoxid (*R*)-**200** und Sulfon **202** (Schema 6.3). Das interne Sulfid **199** ging bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C keine Reaktion mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ ein. Stattdessen wurde das Substrat **199** NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Dagegen lieferte die Reaktion des Sulfoxids (*R*)-**200** mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ das Alkin **201** in einer Ausbeute von 49%. Außerdem wurden das Substrat (*R*)-**200** sowie weitere nicht zuordenbare Zersetzungsprodukte ^1H -NMR-spektroskopisch beobachtet. Das gleiche Resultat wurde mit dem internen Sulfon **202** erhalten, wobei das Alkin **201** in einer Ausbeute von 43% isoliert wurde.

Das Alkinylsilan **201** wurde vermutlich nach einer α -Silylierung der Alkine (*R*)-**200** und **202** durch eine β -Eliminierung des Sulfoxid- oder des Sulfonrests gebildet. Beide Substituenten sind gute Abgangsgruppen, wohingegen der Sulfidrest eine schlechte Abgangsgruppe ist, sodass das Alkinylsilan **201** nicht auftrat.



Schema 6.3: Ionische Silylzinkierung von internen α -heteroatomsubstituierten Alkinen.

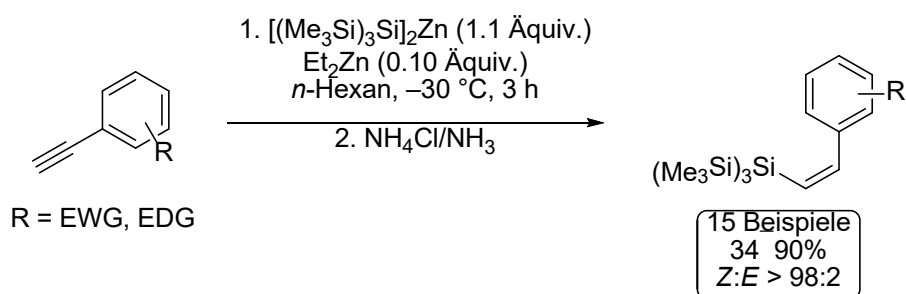
6.3 Fazit

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel die Silylzinkierung von internen α -heteroatomsubstituierten Alkinen untersucht. Zunächst wurden ROMAINS Ergebnisse zur radikalischen Silylzinkierung der internen Sulfoxide (*R*)-**194** und (*R*)-**197** vorgestellt, welche zur Bildung von den silylsubstituierten Alkinen **196** und **198** führten. Die ionische

Silylzinkierungen des internen Sulfoxids (*R*)-**200** und Sulfons **202** lieferten ebenfalls das silylsubstituierten Alkin **201**.

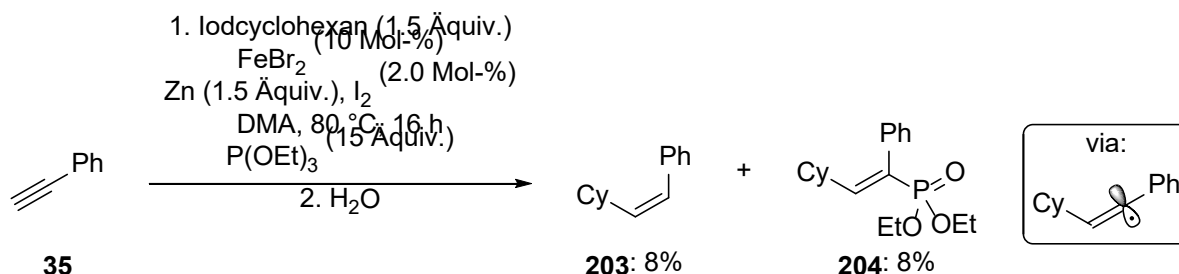
7 NACHWEIS DES VINYLRAKADIKALS DURCH EINE RADIKALISCHE ARBUZOV-REAKTION

ROMAIN widmete sich auch der radikalischen Silylzinkierung von terminalen Arylalkinen. Elektronenarme oder elektronenreiche Arylacetylene reagieren mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}/\text{Et}_2\text{Zn}$ mit hoher Stereokontrolle und in moderaten bis hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Vinylsilanen (Schema 7.1).^[109]



Schema 7.1: Radikalische Silylzinkierung von terminalen Arylalkinen nach Methode C. EWG = elektronenziehende Gruppe, EDG = elektronenschiebende Gruppe

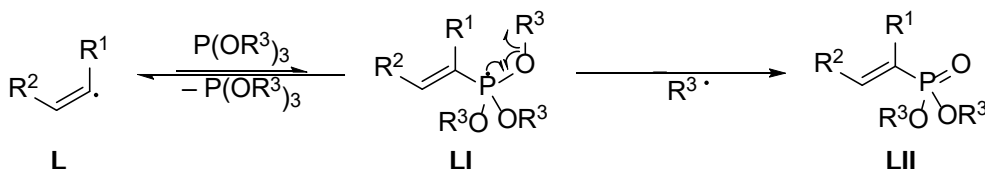
Diese Ergebnisse nutzten wir als Ausgangspunkt zum Nachweis der Vinylradikalzwischenstufe. Dabei wurden wir von der Gruppe um HU inspiriert, welche im Rahmen ihrer beschriebenen eisenkatalysierten reduktiven Kupplung von Alkylhalogeniden mit terminalen Arylalkinen zur Synthese von Z-Alkenen ein interessantes Kontrollexperiment zeigte (Gleichung 7.1).^[135] Nach der reduktiven Kupplung von Iodcyclohexan an Phenylacetylen (**35**) wurde der Reaktionsmischung Triethylphosphit zugefügt, welches in einer geringen Ausbeute mit der radikalischen Zwischenstufe zum Vinylphosphan **204** reagiert. Als Nebenprodukt wurde dabei das Alken **203** gebildet.



Gleichung 7.1: Abfangen des intermediär gebildeten Vinylradikals der reduktiven Kupplung von Iodbenzol an Phenylacetylen (**35**) durch eine radikalische ARBUZOV-Reaktion mit Triethylphosphit.

^[135] C. W. Cheung, F. E. Zhurkin, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4932–4935.

Diese Abfangreaktion wurde zuvor von der Gruppe um BENTRUDE beschrieben und verläuft nach einem radikalischen Mechanismus (Schema 7.2).^[102] Ein Vinylradikal **L** kann mit Trialkylphosphiten zur Phosphoranylradikalzwischenstufe **LI** reagieren. Diese Reaktion ist reversibel und führt nur dann zum Phosphonat **LII**, wenn eine schnellere β -Spaltung des Restes R^3 erfolgt.

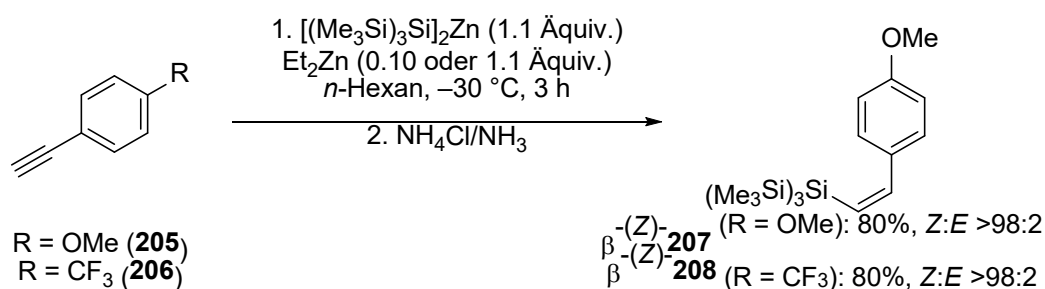


Schema 7.2: Vorgeschlagener Mechanismus der radikalischen ARBUZOV-Reaktion nach BENTRUDE.

Diese radikalische ARBUZOV-Reaktion sollte nun an der von ROMAIN beschriebenen radikalischen Silylzinkierung von Arylacetylenen eingesetzt werden. Im folgenden Kapitel werden unsere Bemühungen zu diesem Nachweis vorgestellt.

7.1 Abfangen des Vinylradikals durch eine radikalische ARBUZOV-Reaktion

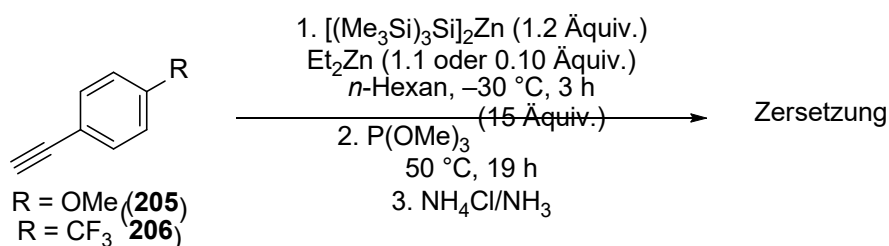
Für die radikalische ARBUZOV-Reaktion wählten wir zwei Substrate mit unterschiedlicher elektronischer Natur aus, welche bereits in der radikalischen Silylzinkierung zu guten Ergebnissen führten (Schema 7.3).^[109] Die Alkine **205** und **206** wurden mit $[(Me_3Si)_3Si]_2Zn/Et_2Zn$ in hohen Ausbeuten diastereoselektiv in die Vinylsilane β -(Z)-**207** und β -(Z)-**208** überführt.



Schema 7.3: Radikalische Silylzinkierung der Alkine **205** und **207** nach ROMAIN.

Mit diesen Substraten **205** und **206** wurde zunächst die Silylzinkierung unter ROMAINS Bedingungen durchgeführt (Gleichung 7.2). Für die darauf folgende radikalische ARBUZOV-Reaktion wurden geringfügig modifizierte Reaktionsbedingungen zu denen nach HU gewählt.^[135] Dazu wurden dem Reaktionsgemisch 15 Äquivalente Trimethylphosphit hinzugefügt und über Nacht bei 50 °C gerührt. Nach der Hydrolyse zeigten die

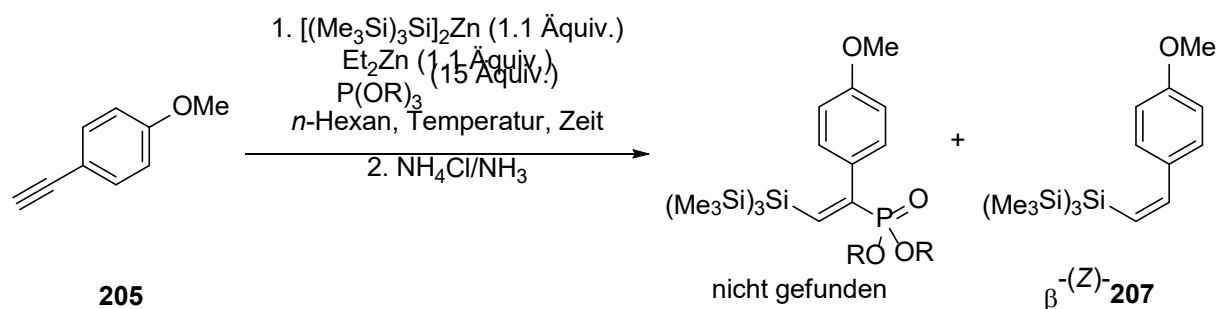
^1H -NMR-Spektren der umgesetzten Alkine **205** und **206** lediglich nicht zuordenbare Zersetzungsprodukte (Gleichung 7.2).



Gleichung 7.2: Radikalische Silylzinkierung gefolgt von einer radikalischen ARBUZOV-Reaktion führt zur Zersetzung.

Als Nächstes wurde das Trialkylphosphit bereits während der Silylzinkierung hinzugefügt und die Reaktionstemperatur und -zeit variiert (Tabelle 7.1). Zuerst wurde analog zu BENTRUDES Reaktionsvorschrift Trimethylphosphit eingesetzt und die Silylzinkierung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.^[102] Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wurde nach der Hydrolyse lediglich das Vinylsilan $\beta\text{-(Z)-207}$ NMR-spektroskopisch nachgewiesen (Eintrag 1). Daneben wurden mindestens zwei unbekannte Nebenprodukte gebildet, welche keiner Struktur zugeordnet werden konnten. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ führte ebenfalls in einer unvollständigen Reaktion zur Bildung des Vinylsilans $\beta\text{-(Z)-207}$ (Eintrag 2). Das gleiche Ergebnis wurde bei einer Reaktionstemperatur von $80\text{ }^\circ\text{C}$ über 17 Stunden beobachtet (Eintrag 3). Um die Stabilität des sich abspaltenden Radikals zu erhöhen, wurde Triethylphosphit eingesetzt. Dabei würde ein Ethylradikal abgespalten werden, welches eine höhere Stabilität aufweist als das Methylradikal. Zunächst wurde die Silylzinkierung ebenfalls bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt (Eintrag 4). Dabei wurden das Vinylsilan $\beta\text{-(Z)-207}$ und das Startmaterial **205** im ^1H -NMR-Spektrum der aufgearbeiteten Reaktionsmischung nachgewiesen. Um die Stabilität der Radikale zu erhöhen, wurde die Reaktionstemperatur auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt (Eintrag 5). Dies führte ebenfalls lediglich zur Bildung des Vinylsilans $\beta\text{-(Z)-207}$ mit einem geringen Umsatz. Anschließend wurde Triisopropylphosphit eingesetzt, welches ein stabileres sekundäres Propylradikal bilden würde. Die Durchführung der Silylzinkierung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ oder bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte ebenfalls mit einem niedrigen Umsatz das Vinylsilan $\beta\text{-(Z)-207}$ (Einträge 6 und 7).

Tabelle 7.1: Variation der Reaktionsbedingungen zum Abfangen des intermediären Vinylradikals durch eine radikalische ARBUZOV-Reaktion.



Eintrag	P(OR) ₃	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Beobachtung ^a
1	P(OMe) ₃	−30	2	β-(Z)-207
2	P(OMe) ₃	50	2	β-(Z)-207+205
3	P(OMe) ₃	80	17	β-(Z)-207+205
4	P(OEt) ₃	−30	2.5	β-(Z)-207+205
5	P(OEt) ₃	−78	3	β-(Z)-207+205
6	P(O <i>i</i> -Pr) ₃	−30	3	β-(Z)-207+205
7	P(O <i>i</i> -Pr) ₃	−78	3	β-(Z)-207+205

^a Beobachtungen aus den ¹H-NMR-spektroskopischen Analysen der Rohprodukte.

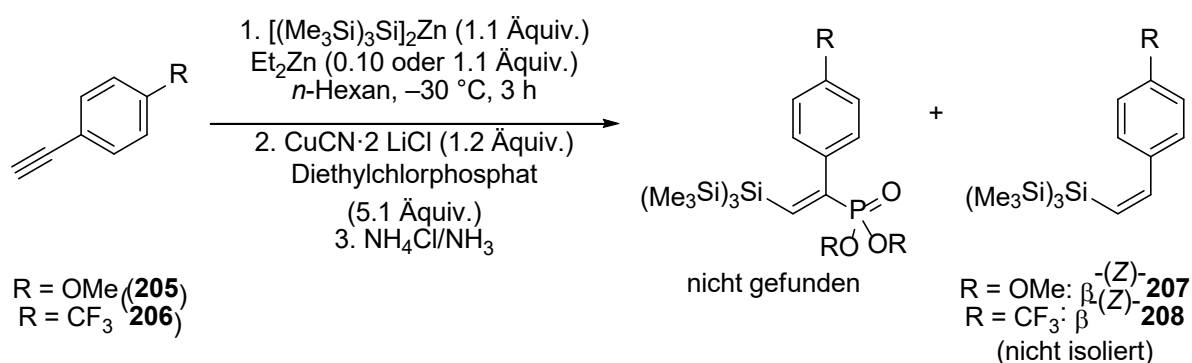
Nach diesen negativen Ergebnissen wandten wir uns dem trifluormethylsubstituierten Alkin **206** zu (Tabelle 7.2). Zunächst wurde wieder Trimethylphosphit eingesetzt und die Reaktion bei −30 °C durchgeführt (Eintrag 1). Dies lieferte erneut mit einem niedrigen Umsatz das Vinylsilan β-(Z)-**208**. Mit Triethylphosphit wurden dagegen bei −30 °C und bei −78 °C nur nicht zuordenbare Zersetzungsprodukte gebildet (Einträge 2 und 3). Die gleichen nicht bestimmbar Zersetzungsprodukte wurden mit Triisopropylphosphit beobachtet (Einträge 4 und 5).

Tabelle 7.2: Variation der Reaktionsbedingungen zum Abfangen des intermediären Vinylradikals durch eine radikalische ARBUZOV-Reaktion.

206			nicht gefunden	β -(Z)- 208
Eintrag	P(OR) ₃	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Beobachtung
1	P(OMe) ₃	-30	3	β -(Z)- 208 + 206
2	P(OEt) ₃	-30	2.5	Zersetzung
3	P(OEt) ₃	-78	3	Zersetzung
4	P(Oi-Pr) ₃	-30	3	Zersetzung
5	P(Oi-Pr) ₃	-78	3	Zersetzung

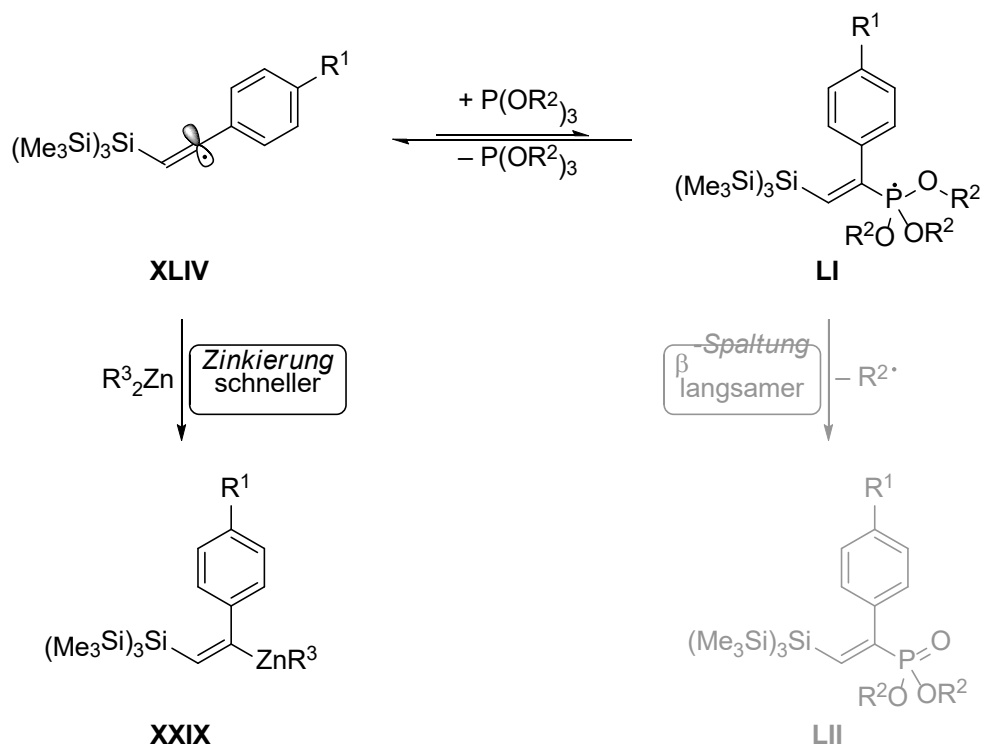
^a Beobachtungen aus den ¹H-NMR-spektroskopischen Analysen der Rohprodukte.

Anschließend wurde die unabhängige Darstellung der Reaktionsprodukte der radikalischen ARBUZOV-Reaktion versucht (Schema 7.4). Dazu wurde nach der Silylzinkierung der Alkine **205** und **206** die intermediäre C(sp²)-Zn-Bindung kupfervermittelt mit Diethylchlorophosphat als Elektrophil abgefangen. Hierbei wurden jedoch ebenfalls nur die Vinylsilane β -(Z)-**207** und β -(Z)-**208** in den ¹H-NMR-Spektren der aufgearbeiteten Reaktionsmischungen gefunden.

Schema 7.4: Unabhängige Darstellung der gewünschten Phosphonate durch Silylzinkierung der Alkine **205** und **206** und Funktionalisierung des Zinkrestes mit Diethylchlorophosphat.

Um unsere negativen Resultate der radikalischen ARBUZOV-Reaktion zu erklären, bedarf es einer genaueren Betrachtung des Mechanismus (Schema 7.5). Dieser könnte wie folgt aussehen: Durch die Addition des Supersilylradikals an die C-C-Dreifachbindung wird das Vinylradikal **XLIV** gebildet. Die darauffolgende Addition des Trialkylphosphits zur Bildung des Phosphoranylradikals **LI** ist eine reversible Reaktion, bei der das Gleichgewicht auf der Seite des Vinylradikals **XLIV** liegt. Daher muss für die Bildung des ARBUZOV-Produkts **LII** die

β -Spaltung eines Alkylradikals schneller erfolgen, als die Rückreaktion zum Vinylradikal **XLIV**. Diese Reaktion steht jedoch in Konkurrenz mit der Zinkierung des Vinylradikals **XLIV** zur Bildung des α -Zink- β -silylalkens **XXIX**.



Schema 7.5: Vorgeschlagener Mechanismus der radikalischen Silylzinkierung der Alkine **205** und **206** mit der Zugabe eines Trialkylphosphits. $\text{R}^1 = \text{OMe}, \text{CF}_3$; $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$; $\text{R}^3 = \text{Et}, \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$

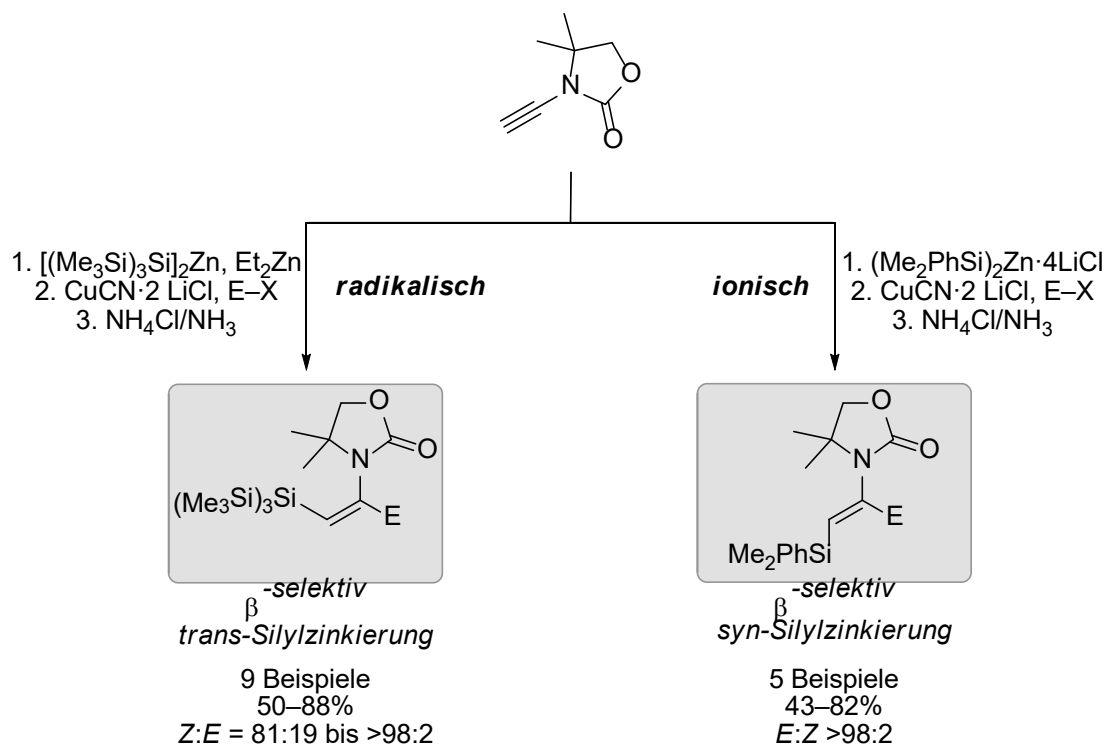
7.2 Fazit

In diesem Kapitel sollte das Vorliegen eines Vinylradikals nachgewiesen werden. Dafür sollte das Radikal durch eine von BENTRUDE beschriebenen radikalischen ARBUZOV-Reaktion mit Trialkylphosphiten abgefangen werden. Vorausgegangen war eine Arbeit von der Gruppe um HU, welche mit dieser Methode ein ähnliches Vinylradikal in einer geringen Ausbeute abfangen konnten.

Als Modellsubstrate wurden ein elektronenarmes und ein elektronenreiches Alkin ausgewählt., jedoch blieb in beiden Fällen die erfolgreiche radikalische ARBUZOV-Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen aus. Das elektronenreiche Alkin **205** führte zu einer unvollständigen Bildung des protodemetallierten Vinylsilans β -(Z)-**207**, wohingegen mit dem elektronenarmen Acetylen **206** nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte beobachtet wurden.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der stereodivergenten radikalischen und ionischen Silylzinkierung von terminalen und internen, α -heteroatomsubstituierten Alkinen. Der Schwerpunkt des ersten Teils lag auf der Silylzinkierung von terminalen Inamiden (Schema 8.1). Aufbauend auf der von PEREZ-LUNA und Mitarbeitern vorgestellte radikalische Silylzinkierung mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}/\text{Et}_2\text{Zn}^{[109,110]}$ wurde eine modifizierte Variante mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ ausgearbeitet. Der Vorteil dieser modifizierten Reaktionsvorschrift liegt in der Unterdrückung der konkurrierenden Hydrosilylierung. Mit beiden radikalischen Reaktionsvorschriften wurde erstmals ein *trans*-selektiver Silylzinkierungsmechanismus beobachtet, welcher zur Bildung von (*E*)-konfigurierten α -Zink- β -silylenamiden führte. Anschließend widmeten wir uns der ionischen Silylzinkierung von Inamiden, welche nach einem konventionellen *syn*-Mechanismus zur Bildung von (*Z*)-konfigurierten α -Zink- β -silylenamiden verläuft. In Anlehnung an AUERS Arbeiten zur kupferkatalysierten Silylierung von Alkinen^[69] wurde dazu $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ eingesetzt. Diese Reaktion benötigt keinen Katalysator und ist somit das erste Beispiel einer katalysatorfreien Silylzinkierung von C–C–Dreifachbindungen mit einer Disilylzinkverbindung. Nach der erfolgreichen radikalischen und ionischen Silylzinkierung wurde die $\text{C}(\text{sp}^2)\text{–Zn}$ -Bindung über kupfervermittelte elektrophile Substitutionen funktionalisiert. Generell sind zinkorganische Verbindungen aufgrund ihres hohen Kovalenzcharakters der C–Zn-Bindung eher reaktionsträge, sodass diese zunächst in ein reaktiveres KNOCHEL-Cuprat überführt wurden.^[117] Die intermediär gebildeten KNOCHEL-Cuprate wurden anschließend mit kohlenstoffbasierten Elektrophilen und Tributylzinnchlorid abgefangen. Mit den radikalischen Methoden wurden so β -(*Z*)-konfigurierte disubstituierte Enamide in moderaten bis hohen Ausbeuten und mit hoher Regio- und Stereokontrolle erhalten. Die ionische Variante lieferte dagegen die entsprechenden β -(*E*)-konfigurierten disubstituierten Enamide, welche ebenfalls in moderaten bis hohen Ausbeuten und mit hoher Stereokontrolle erhalten wurden. Mit weniger aktivierten Elektrophilen oder sterisch gehinderten Elektrophilen wurde dabei jedoch keine Reaktion beobachtet.



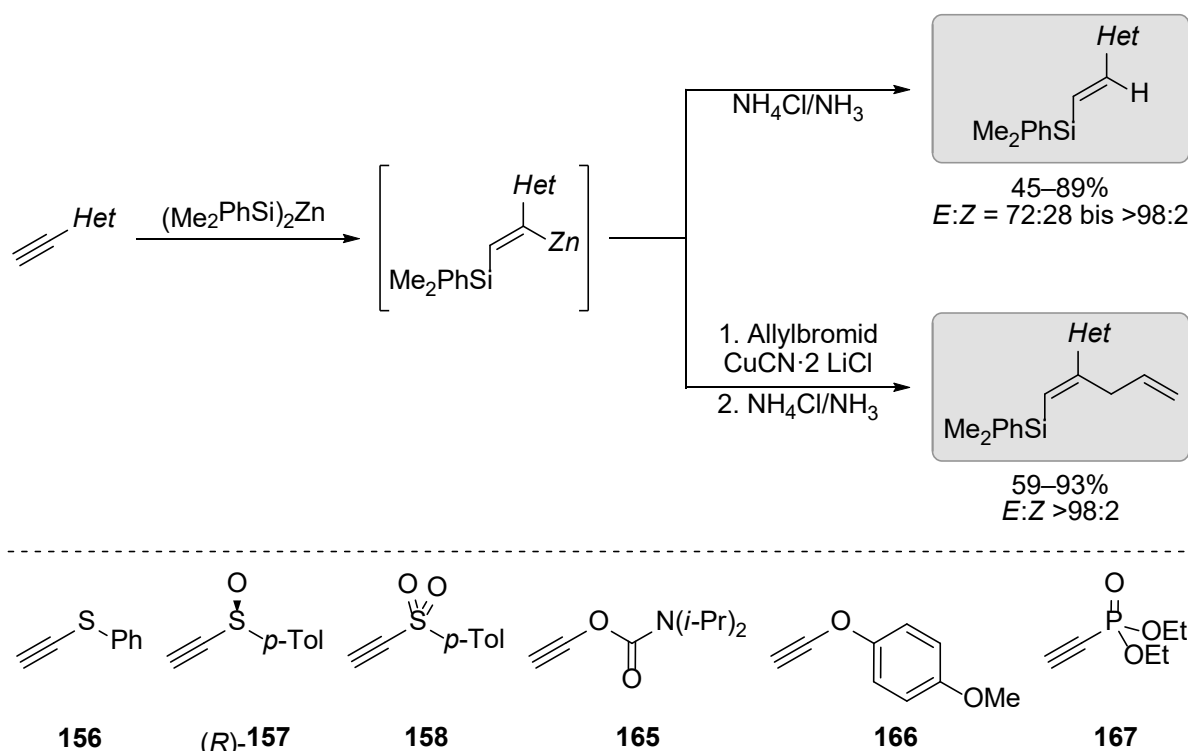
Schema 8.1: Radikalische und ionische Silylzinkierung des Inamids und anschließende Funktionalisierung der intermediär gebildeten $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Zn}$ -Bindung mit verschiedenen Elektrophilen.

Der zweite Teil der Dissertation beschreibt die ionische und radikalische Silylzinkierung von α -schwefel-, α -sauerstoff- und α -phosphorsubstituierten terminalen Alkinen. Bisher waren alle Silylmetallierungen lediglich an Inaminen,^[95] Inamiden^[96] oder internen Alkinylphosphinoxiden^[99] beschrieben worden, sodass die Motivation in der Erweiterung des Substratspektrums lag. Dabei konzentrierten wir uns auf die ionische Silylzinkierung, während sich ROMAIN und ISAAC aus der Gruppe um PEREZ-LUNA zeitgleich mit den radikalischen Varianten befassten.^[132,133]

Die ionische Silylzinkierung lieferte unter mäßiger bis ausgezeichneter Stereokontrolle die entsprechenden β -(*E*)-Vinylsilane in moderaten bis hohen Ausbeuten (Schema 8.2). Anschließend wurden die α -Zink- β -silylalkenzwischenstufen erneut mit verschiedenen Elektrophilen umgesetzt. Dabei wurde jedoch nur Allylbromid als geeignetes Elektrophil identifiziert und lieferte die α -schwefel- und α -phosphorsubstituierten funktionalisierten Vinylsilane unter hoher Regio- und Stereokontrolle und in moderaten bis hohen Ausbeuten. Die Funktionalisierung von α -sauerstoffs substituierten Alkinen mit Allylbromid führte hingegen zur Bildung von Zersetzungsprodukten. Weitere Elektrophile waren für die kupfervermittelte elektrophile Substitution der α -Zink- β -silylalkene nicht einsetzbar.

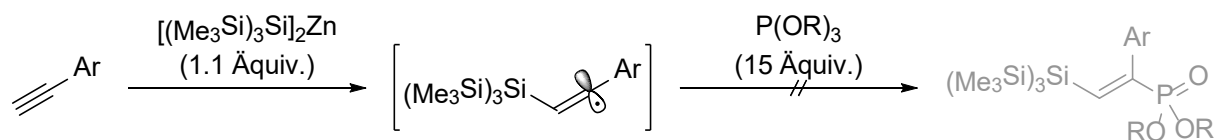
Nach der erfolgreichen Silylzinkierung von α -heteroatoms substituierten terminalen Alkinen wurden ebenfalls α -schwefelsubstituierte interne C–C-Dreifachbindungen in der ionischen

Silylzinkierung mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ eingesetzt. Dies führte jedoch nicht zu den erwarteten Vinylsilanen (nicht gezeigt).



Schema 8.2: Ionische Silylzinkierung von α -heteroatomsubstituierten Alkinen und anschließende Funktionalisierung der intermediär gebildeten $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Zn}$ -Bindung mit Allylbromid.

Der letzte Teil der Dissertation befasste sich mit dem Nachweis eines intermediär erzeugten Vinylradikals (Schema 8.3). Die Vinylradikalzwischenstufe sollte mit einem Trialkylphosphit in einer radikalischen ARBUZOV-Reaktion abgefangen werden. Dazu wurden verschiedene Trialkylphosphite im Überschuss eingesetzt sowie die Reaktion bei verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet. Allerdings führten alle Versuche zur Bildung eines Vinylsilans oder zu nicht zuordenbaren Zersetzungsprodukten.



Schema 8.3: Gescheiterter Nachweis der Vinylradikalzwischenstufe durch eine radikalische ARBUZOV-Reaktion.

EXPERIMENTAL PART

9 GENERAL INFORMATION

All reactions were performed under argon or nitrogen atmosphere in flame-dried glassware. For general cleaning, all laboratory glassware was kept overnight in an *i*-PrOH/KOH bath, rinsed with distilled water, neutralized in an aqueous HCl bath (1M), rinsed again with distilled water, and dried overnight at 120 °C. The glassware contaminated with transition metals was initially rinsed with aqua regia (conc. HCl and conc. HNO₃ in a ratio of 3:1) prior to further cleaning. For the addition of reagents and solvents through rubber septa, argon- or nitrogen-flushed disposable syringes and needles were used. All glass syringes and stainless steel needles were used several times and stored at 120 °C. Solids were added in a countercurrent of inert atmosphere or in solution. Low-temperature reactions were either cooled by an ice bath, ethanol/dry ice bath, or by using cryostats EK90 from *Haake* or TC100E-F from *Huber*.

Physical Data

Melting Points (m.p.) were determined using a melting-point-determination apparatus from *Stuart* or a *Wagner & Munz Leica Galen III* apparatus. The values are not corrected.

Boiling Points were measured at the distillation head and are not corrected.

Chromatography

Qualitative **thin-layer chromatography** (TLC) was performed on glass plates coated with silica gel 60 F₂₅₄ from *Merck KGaA* or on Xtra SIL G/UV₂₅₄ from *ALUGRAM*®.

The following methods were used for indication of the analyte:

- Exposure of the TLC plate to UV light ($\lambda = 254$ nm), UV absorption by the analyte.
- Dipping the TLC plate into a solution of KMnO₄ (3.0 g), K₂CO₃ (20 g), and KOH (0.30 g) in distilled H₂O (300 mL) and then heating with a heat gun.

Flash Chromatography was performed on silica gel purchased from *Merck* having a grain size 40–63 μ m or 15–40 μ m, 230–400 mesh, ASTM. The required amounts of silica gel, the column diameter and the fraction size was based on the parameters elaborated by the group of STILL.^[136] The parameters are described in (h×d, A:B a:b, C, #n–m) where "h" is the height of silica gel, and "d" the column diameter. "A" and "B" are the solvents which are used as eluent and "a" and "b" is the solvent mixture. "C" is the fraction volume and "n–m" correlates with the fraction numbers.

^[136] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923–2925.

Automatic Flash Column Chromatography was performed on a *Biotage Isolera 1* Flash Purification System using KP-Sil cartridges, or ISOLUTE Flash Si II (diameter: 3.8 cm) cartridges. The parameters are given in (*Biotage*, w, A:B a:b, C, #n–m) where "w" correlates with the amount of silica gel. The flowrate was between 25 to 35 mL/min.

NMR Spectroscopy

^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{29}Si (optimized for 7 Hz), ^{31}P NMR, and ^{119}Sn spectra were recorded in CDCl_3 (*Eurisotop*), and C_6D_6 (*Eurisotop*), on AV 400, AV 500, and AV 700 instruments from *Bruker* at *Institut für Chemie, Technische Universität Berlin* or on AM 300, and AV 400 from *Bruker* at *Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Université Pierre et Marie Curie Paris*. The ^1H and ^{13}C chemical shifts are reported in parts per million (ppm) referenced to the residual solvent resonance as the internal standard (CHCl_3 : $\delta = 7.26$ ppm for ^1H and CDCl_3 : $\delta = 77.16$ ppm for ^{13}C ; $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$: $\delta = 7.16$ ppm for ^1H and C_6D_6 : $\delta = 128.1$ ppm for ^{13}C).^[137] For all other nuclei, the NMR resonance signals were internally calibrated using the standardized scale for chemical shifts (unified chemical shift scale).^[138] Data are reported as follows: chemical shift, multiplicity (br s = broad singlet, s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quint = quintet, sext = sextet, m = multiplet, and m_c = centrosymmetric multiplet), coupling constant, integration, and assignment. The assignment of signals refers to the numbering of the structures in the figures and is in accordance with careful interpretations made from 2D NMR spectroscopy. The term "Ar" refers to unspecified protons or carbon atoms of an aromatic system. All NMR samples were measured in reusable oven-dried standard NMR tubes.

Mass Spectrometry

High Resolution Mass Spectrometry (HRMS) measurements were performed at the analytical facilities of the *Institut für Chemie, Technische Universität Berlin* with an LTQ Orbitrap XL (atmospheric-pressure chemical ionization [APCI] or electrospray ionization [ESI]) and at the analytical facilities of the *Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Université Pierre et Marie Curie Paris* on a Bruker MicrOTOF (ESI). The in-detail fragmentation was omitted and only the molecular ion peak is considered.

Infrared Spectroscopy

Infrared (IR) spectra were recorded on a Cary 630 FT-IR from *Agilent Technologies* equipped with an ATR unit or on a Bruker Tensor 27 ATR diamond spectrometer and are reported in wavenumbers (cm^{-1}).

^[137] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.

^[138] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1795–1818.

Optical Rotation

The optical rotations were determined with a Polatron H532 polarimeter from *Schmidt+Haensch*. The analytes were measured as a solution in the reported solvent in 1 dm cuvettes, and the specific rotation was calculated using the following formula:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{[\alpha] \cdot 100}{c \cdot d}$$

Where " λ " is the wavelength (nm), " T " is the measurement temperature ($^{\circ}\text{C}$), $[\alpha]$ is the polarimeter-determined rotation, " c " is the concentration (g/100 mL) and " d " is the length of the cuvette (dm). The sodium D-line ($\lambda = 589$ nm) is used as the light source.

Software

NMR data were recorded and analyzed using Topspin 3.2 by *Bruker*. The HRMS data were analyzed using Mass++ 2.4.0 by *Shimadzu* and *Eisai Co., Ltd.* IR data were recorded and analyzed using Microlab and Agilent Resolutions Pro 5.2.0 by *Agilent Technologies*. All schemes in this thesis were drawn in ChemDraw Professional 15.0.0.106 by *PerkinElmer*. The references were retrieved using *Chemistry Reference Resolver*.^[139] The thesis is written using Microsoft Office 2016 by *Microsoft*.

Solvents and Reagents

Dichloromethane (CH_2Cl_2) and Triethyl amine (Et_3N) were heated at reflux over CaH_2 and distilled under nitrogen atmosphere. Tetrahydrofuran (THF) and diethyl ether (Et_2O) were heated at reflux over potassium with benzophenone as indicator and distilled under nitrogen atmosphere. Toluene and *n*-hexane were heated at reflux over sodium with benzophenone as indicator and distilled under nitrogen atmosphere. Acetone (*Sigma Aldrich*, HPLC grade), methanol (*Sigma Aldrich*, HPLC grade) and DMSO (*Fisher Scientific*, Reagent grade) were used without further purification. Technical grade ethanol and acetone were used without further purification unless stated otherwise. For extraction and flash chromatography, technical grade solvents (cyclohexane, *n*-pentane, CH_2Cl_2 , Et_2O , ethyl acetate and *tert*-butyl methyl ether) were distilled prior to use. All other reagents were of commercial quality and were used without further purification.

^[139] <http://chemsearch.kovsky.net/> (08/2017).

Literature-known Compounds

The following compounds were prepared and characterized according to literature-known procedures: 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one^[140, 141, 142], methyl 2-(bromomethyl)acrylate^[143, 144], ethynyl(phenyl)sulfane^[145], (*R*)-ethynyl *p*-tolyl sulfoxide^[146], ethynyl *p*-tolyl sulfone^[147], diethyl ethynylphosphonate^[148], ethynyl di-*iso*-propylcarbamate^[149], 1-(ethynyloxy)-4-methoxybenzene^[150], hex-1-ynyl(*p*-tolyl)sulfane^[151], (*R*)-1-(hex-1-ynylsulfinyl)-4-methylbenzene^[146], 1-(hex-1-ynylsulfonyl)-4-methylbenzene^[151], dimethyl(pent-4-en-1-ynyl)(phenyl)-silane^[152, 153].

Nomenclature and Numbering

The numbering of compounds was done analogous to their representative structural drawing and does not correspond to the IUPAC recommendations.

-
- ^[140] C. Gaul, P. I. Arvidsson, W. Bauer, R. E. Gawley, D. Seebach, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4117–4125.
^[141] M. X.-W. Jiang, M. Rawat, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5970–5971.
^[142] Y. Kuroda, N. Shindoh, Y. Takemoto, K. Takasu, *Synthesis* **2013**, 45, 2328–2336.
^[143] Y. Guo, G. Shao, L. Li, W. Wu, R. Li, J. Li, J. Song, L. Qiu, M. Prashad, F. Y. Kwong, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1539–1553.
^[144] T. Kippo, T. Fukuyama, I. Ryu, *Org. Lett.* **2011**, 13, 3864–3867.
^[145] C. Eller, G. Kehr, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2013**, 32, 384–386.
^[146] H. Kosugi, M. Kitaoka, K. Tagami, A. Takahashi, H. Uda, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1078–1082.
^[147] L. Waykole, L. A. Paquette, *Org. Synth.* **1989**, 149–156.
^[148] M. Vuilhorgne, J. Malpart, S. Mutti, S. Mignani, *J. Heterocyclic Chem.* **2003**, 40, 159–162.
^[149] G. Gralla, B. Wibbeling, D. Hoppe, *Org. Lett.* **2002**, 4, 2193–2195.
^[150] K. Graf, C. L. Ruhl, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12727–12731.
^[151] N. Riddell, W. Tam, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1934–1937.
^[152] M. Hasegawa, M. Murakami, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3764–3769.
^[153] K. S. Feldman, J. C. Saunders, M. L. Wroblewski, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7096–7109.

10 GENERAL PROCEDURES

10.1 Frequently used chemicals

10.1.1 Preparation of anhydrous ZnCl_2

A Schlenk tube is charged with anhydrous ZnCl_2 (1.0 equiv), which is melted in high vacuum (10^{-3} to 10^{-1} mbar) using a heatgun. When the ZnCl_2 is molten, the heating is continued for 5 min. Afterwards, it is cooled to room temperature, and the procedure is repeated three times. The transparent ZnCl_2 is dissolved in Et_2O (1.0M).

10.1.2 Preparation of Me_2PhSiLi

An excess amount of lithium wire (sodium rich, 1% Na, 6.0 equiv) is cut to chunks, washed with *n*-pentane (3×20 mL), transferred into a flame-dried Schlenk flask, and suspended in THF (20 mL). Me_3SiCl (1.0 mL) is added, and the mixture is maintained 15 min under sonication. The solvent is removed, the activated lithium chunks are washed with THF (3×10 mL) and are again suspended in THF (1.0M based on Me_2PhSiCl). At 0 °C, freshly distilled Me_2PhSiCl (2.5 equiv) is added, and the mixture is maintained at this temperature for 3 h under sonication. Me_2PhSiLi is formed in approximately 80% yield as a deep red solution, which can be stored for 4 weeks at -20 °C under N_2 .

10.1.3 Preparation of $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$

Me_2PhSiLi (1.0M in THF, 2.2 equiv) is transferred to a flame-dried Schlenk flask, and ZnCl_2 (1.0M in Et_2O , 1.0 equiv) is added at 0 °C, giving a yellow solution. After 20 min stirring at 0 °C, all solvents are removed, and Et_2O (0.087–0.46M) is added to the residue. The suspension is immediately filtered under nitrogen atmosphere to remove undissolved LiCl. The resulting yellow to brown solution of $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ in Et_2O (contaminated with traces of THF) is used directly.

10.1.4 Preparation of $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$

In a flame-dried Schlenk flask $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ (2.0 equiv), AIBN (8.0 to 10 mol%), and Et_2Zn (1.0M in hexanes, 1.0 equiv) are mixed, and the suspension is stirred for 20 min at 80 °C. Afterwards,

all volatiles are removed at 100 °C in high vacuum (10^{-3} to 10^{-1} mbar), and the remaining pale yellow solid is stored under Ar in a glove box.

10.1.5 Preparation of CuCN·2LiCl

In a Schlenk tube, CuCN (880 mg, 9.60 mmol, 1.00 equiv) and LiCl (860 mg, 20.8 mmol, 2.16 equiv) are dried for 5 h at 130 °C in high vacuum (10^{-3} to 10^{-1} mbar). After cooling to room temperature, THF (10 mL) is added and the mixture is stirred until a pale yellow solution (1.0M) is formed, which is stored under N₂.

10.2 General Procedures

10.2.1 General Procedure for Ionic Silylzincation of Alkynes Using (Me₂PhSi)₂Zn·4LiCl (GP1)

In a flame-dried Schlenk tube, (Me₂PhSi)₂Zn·4LiCl (0.087–0.46M in Et₂O, 1.6 equiv) is added at 0 °C to the indicated alkyne (1.0 equiv) in Et₂O (3 mL), and the solution is stirred at this temperature for 1 h. The mixture is diluted with CH₂Cl₂ (2 mL) and quenched with NH₄Cl/NH₃ (2:1, 2 mL). The biphasic mixture is stirred for 5 min to 1 h at room temperature, and the phases are separated. The aqueous phase is extracted with CH₂Cl₂ (2×5 mL), and the combined organic extracts are washed with brine (5 mL), dried over MgSO₄, filtered, and concentrated under reduced pressure to give the corresponding crude product.

10.2.2 General Procedure for Ionic Silylzincation of Alkynes Using (Me₂PhSi)₂Zn·4LiCl Followed by Deuteration (GP2)

In a flame-dried Schlenk tube, (Me₂PhSi)₂Zn·4LiCl (0.087–0.46M in Et₂O, 1.6 equiv) is added at 0 °C to the indicated alkyne (1.0 equiv) in Et₂O (3 mL), and the mixture is stirred at this temperature for 1 h. The mixture is diluted with THF (2 mL) and quenched ND₄Cl (300 mg) in D₂O (3 mL). The biphasic mixture is stirred for 5 min to 1 h at room temperature, and the phases are separated. The aqueous phase is extracted with CH₂Cl₂ (2×5 mL), and the combined organic extracts are dried over MgSO₄, filtered, and concentrated under reduced pressure to give the corresponding crude product.

10.2.3 General Procedure for Ionic Silylzincation and Electrophilic Trapping Using $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ (GP3)

In a flame-dried Schlenk tube, $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ (0.15–0.35M in Et_2O , 1.6 equiv) is added at 0 °C to the indicated alkyne (1.0 equiv) in Et_2O (3 mL), and the mixture is stirred at this temperature for 1 h. The cooling bath is removed, and the corresponding electrophile (5.5–9.4 equiv) and $\text{CuCN}\cdot 2\text{LiCl}$ (1.0M in THF, 3.0 equiv) are added. After stirring overnight at room temperature, the mixture is diluted with CH_2Cl_2 (2 mL) and quenched with $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ (2:1, 2 mL). The biphasic mixture is stirred for 1 h at room temperature, and the phases are separated. The aqueous phase is extracted with CH_2Cl_2 (2×5 mL), and the combined organic extracts are washed with brine (5 mL), dried over MgSO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure to give the corresponding crude product.

10.2.4 General Procedure for Radical Silylzincation of Alkynes Using $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (GP4)

In a flame-dried Schlenk tube, the indicated alkyne (1.0 equiv) and Et_2Zn (1.0M in hexanes, 1.3 equiv) are added to $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (1.1–1.3 equiv) in *n*-hexane (3 mL), and the mixture is stirred for 3 h at –30 °C. The cooling bath is removed, the suspension is diluted with CH_2Cl_2 (2 mL) and quenched with $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ (2:1, 2 mL). The biphasic mixture is stirred for 5 min at room temperature, and the phases are separated. The aqueous phase is extracted with CH_2Cl_2 (2×5 mL), and the combined organic extracts are washed with brine (5 mL), dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure to give the corresponding crude product.

10.2.5 General Procedure for Radical Silylzincation of Alkynes Using $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ Followed by Deuteration (GP5)

In a flame-dried Schlenk tube, the indicated alkyne (1.0 equiv) and Et_2Zn (1.0M in hexanes, 1.3 equiv) are added to $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (1.1–1.3 equiv) in *n*-hexane (3 mL), and the mixture is stirred for 3 h at –30 °C. The cooling bath is removed, the suspension is diluted with THF (2 mL), and quenched with ND_4Cl (300 mg) in D_2O (3 mL). The biphasic mixture is stirred for 5 min at room temperature, and the phases are separated. The aqueous phase is extracted with CH_2Cl_2 (2×5 mL), and the combined organic extracts are washed with brine (5 mL), dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure to give the corresponding crude product.

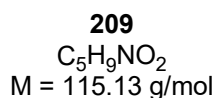
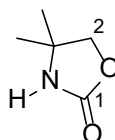
10.2.6 General Procedure for Radical Silylzincation and Electrophilic Trapping Using $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (GP6)

In a flame-dried Schlenk tube, 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (1.0 equiv) and Et_2Zn (1.0M in hexanes, 1.3 equiv) are added to $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (1.1–1.3 equiv) in *n*-hexane (3 mL), and the mixture is stirred for 3 h at $-30\text{ }^\circ\text{C}$. The cooling bath is removed, and $\text{CuCN}\cdot 2\text{ LiCl}$ (1.0M in THF, 3.0 equiv) and the corresponding electrophile (5.6–8.1 equiv) are added. After stirring overnight at room temperature, the suspension is diluted with CH_2Cl_2 (2 mL) and quenched with $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ (2:1, 2 mL). The biphasic mixture is stirred for 1 h at room temperature, and the phases are separated. The aqueous phase is extracted with CH_2Cl_2 (2×5 mL), and the combined organic extracts are washed with brine (5 mL), dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure to give the corresponding crude product.

11 DESCRIPTION OF EXPERIMENTS

11.1 Preparation of Starting Materials

11.1.1 4,4-Dimethyloxazolidin-2-one (**209**)



Prepared according to a reported procedure by the group of SEEBACH:^[140]

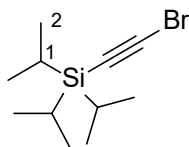
2-Amino-2-methylpropan-1-ol (15.0 mL, 157 mmol, 1.00 equiv) was dissolved in CH_2Cl_2 (450 mL), and Et_3N (24.0 mL, 173 mmol, 1.11 equiv) and ethyl chloroformate (14.9 mL, 157 mmol, 1.00 equiv) were added at -15°C . The reaction mixture was stirred for 30 min at this temperature and overnight at room temperature. It was quenched by addition of aqueous HCl (1M, 100 mL), the phases were separated, and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (2×50 mL). The combined organic extracts were dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in methanolic NaOH (5%, 200 mL), and heated at reflux for 7 h. It was quenched by addition of saturated aqueous NH_4Cl solution (100 mL) and extracted with CH_2Cl_2 (2×50 mL). The combined organic extracts were dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure. The resulting oil was crystallized from *n*-pentane to give the title compound **209** (12.5 g, 69%) as a white solid.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.19$ (s, 6H, 3- CH_3), 1.55 (s, 1H, N- H), 3.21 (s, 2H, H-2).

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[154]

^[154] H. Lebel, K. Huard, S. Lectard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14198–14199.

11.1.2 (Bromoethynyl)triisopropylsilane (**210**)



210
 $C_{11}H_{21}BrSi$
 $M = 261.28 \text{ g/mol}$

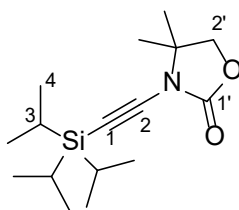
Prepared according to a reported procedure by the group of WULFF:^[141]

(Triisopropylsilyl)acetylene (2.00 mL, 8.92 mmol, 1.00 equiv), *N*-bromosuccinimide (1.90 g, 10.7 mmol, 1.20 equiv), and silver nitrate (189 mg, 1.11 mmol, 0.125 equiv) were dissolved in acetone (200 mL) and the mixture was stirred for 3 h. The pale pink suspension was poured to ice. The resulting mixture was extracted with CH_2Cl_2 (4×50 mL), the combined organic extracts were dried over $MgSO_4$, filtered, and concentrated under reduced pressure. The title compound **210** (2.26 g, 97%) was obtained as a colorless oil.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 1.07$ (s, 21H, H-1, H-2).

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[141]

11.1.3 4,4-Dimethyl-3-((triisopropylsilyl)ethynyl)oxazolidin-2-one (**211**)



211
 $C_{16}H_{29}NO_2Si$
 $M = 295.50 \text{ g/mol}$

Prepared according a reported procedure by the group of TAKASU:^[142]

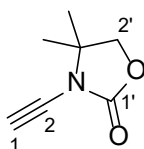
In a flame-dried Schlenk flask, (bromoethynyl)triisopropylsilane (**210**, 2.04 g, 7.81 mmol, 1.00 equiv), 4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**209**, 1.08 g, 9.38 mmol, 1.20 equiv), 1,10-phenanthroline (195 mg, 1.08 mmol, 13.9 mol%), K_2CO_3 (2.26 g, 16.4 mmol, 2.10 equiv), and $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ (210 mg, 0.841 mmol, 10.8 mol%) were mixed with toluene (30 mL) and the resulting suspension was stirred for 3 d at 80 °C. The resulting deep green suspension was filtered through a pad of Celite®, washed with a mixture of cyclohexane:ethyl acetate (3:1, 4×10 mL), and concentrated under reduced pressure. Purification by flash column

chromatography on silica gel (cyclohexane:ethyl acetate 95:5) afforded the title compound **211** (1.96 g, 85%) as a white solid.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.09 (s, 21H, H-3, H-4), 1.44 (s, 6H, 3'- CH_3), 4.13 (s, 2H, H-2').

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[142]

11.1.4 3-Ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**)



124
 $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$
 $M = 139.15 \text{ g/mol}$

Prepared according to a reported procedure by the group of TAKASU:^[142]

4,4-Dimethyl-3-((triisopropylsilyl)ethynyl)oxazolidin-2-one (**211**, 1.97 g, 6.67 mmol, 1.00 equiv) was dissolved in THF (30 mL) and TBAF (1.0M in THF, 10.0 mL, 10.0 mmol, 1.50 equiv) was added at 0 °C. After stirring at this temperature for 1 h, the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and quenched with saturated aqueous NH_4Cl solution (20 mL). The mixture was extracted with Et_2O (5×15 mL), and the combined organic extracts were washed with brine (2×15 mL), dried over anhydrous MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure. Purification by flash column chromatography on silica gel (18.5×3 cm, cyclohexane:ethyl acetate 90:10, 19 mL) afforded the title compound **124** (766 mg, 83%) as a white solid.

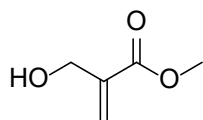
$R_f = 0.30$ (cyclohexane:ethyl acetate 70:30).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.43 (s, 6H, 3'- CH_3), 2.89 (s, 1H, H-1), 4.13 (s, 2H, H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 24.7 (2C, 3'- CH_3), 60.0 (C-3'), 62.1 (C-1), 70.3 (C-2), 75.8 (C-2'), 155.5 (C-1').

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[142]

11.1.5 Methyl 2-(hydroxymethyl)acrylate (**212**)



212

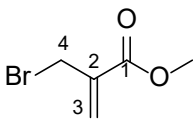
$C_5H_8O_3$

$M = 116.12 \text{ g/mol}$

Prepared according to a reported procedure by the group of QIU:^[143]

Paraformaldehyde (5.9 g, 0.20 mol, 1.0 equiv), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (2.6 g, 20 mmol, 0.11 equiv), and methyl acrylate (26 mL, 0.29 mmol, 1.5 equiv) were mixed in a 250-mL flask, and the reaction mixture was stirred for 3 d at room temperature. The mixture was diluted with Et_2O (80 mL) and quenched with H_2O (50 mL). The phases were separated, the aqueous phase was extracted with Et_2O (2×50 mL), and the combined organic extracts were washed with brine (40 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and concentrated under reduced pressure. Purification by flash column chromatography on silica gel (17×8 cm, cyclohexane:*tert*-butylmethyl ether 50:50, 35 mL, #14–31) afforded the title compound **212** (8.4 g, 35%) as a colorless oil, which was used directly.

11.1.6 Methyl 2-(bromomethyl)acrylate (**213**)



213

$C_5H_7BrO_2$

$M = 179.01 \text{ g/mol}$

Prepared according to a reported procedure by the group of RYU:^[144]

Methyl 2-(hydroxymethyl)acrylate (**212**, 8.4 g, 72 mmol, 1.0 equiv) was dissolved in Et_2O (50 mL). At 0 °C, phosphorus tribromide (2.0 mL, 21 mmol, 0.34 equiv) was added, and the reaction mixture was stirred for 3 h at room temperature. The brown reaction mixture was quenched at 0 °C with H_2O (25 mL), and the aqueous phase was extracted with cyclohexane (3×25 mL). All combined organic extracts were washed with brine (20 mL), dried over $MgSO_4$, filtered, and concentrated under reduced pressure. Purification by distillation (136 °C) afforded **213** (18 g, 67%) as a colorless oil. The product was stored at −20 °C.

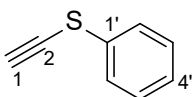
$R_f = 0.31$ (cyclohexane:ethyl acetate 90:10).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 3.78 (s, 3H, O- CH_3), 4.14 (m_c , 2H, H-4), 5.93 (m_c , 1H, H-3), 6.30 (m_c , 1H, H-3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 29.3 (C-4), 52.3 (O- CH_3), 129.3 (C-3), 137.3 (C-2), 165.3 (C-1).

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[144]

11.1.7 Ethynyl(phenyl)sulfane (156)



156
 $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$
 $M = 134.20 \text{ g/mol}$

Prepared according to a reported procedure by the group of ERKER:^[145]

Trimethylsilylacetylene (2.90 mL, 20.2 mmol, 1.10 equiv) was dissolved in THF (20 mL) and cooled to -78°C . At this temperature, *n*-butyllithium (2.10M in hexanes, 7.80 mL, 16.5 mmol, 0.900 equiv), and diphenyl disulfide (3.79 g, 18.2 mmol, 1.00 equiv) were added, and the mixture was stirred for 30 min at -78°C and for 12 h at room temperature. The solution was quenched at 0°C with H_2O (15 mL). The phases were separated, and the organic phase was washed with aqueous NaOH (0.1M, $3 \times 10 \text{ mL}$), and brine (15 mL). The organic phase was dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure to give the Me_3Si -protected alkyne as a dark yellow oil. For deprotection, it was dissolved in MeOH (30 mL) then K_2CO_3 (1.98 g, 14.3 mmol, 0.788 equiv) was added at 0°C . The reaction mixture was stirred at 0°C for 1 h, allowed to warm to room temperature, and stirred at this temperature for 90 min. The suspension was diluted with Et_2O (30 mL) and quenched with H_2O (10 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate ($3 \times 10 \text{ mL}$). All combined organic extracts were washed with brine (10 mL), dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure. Purification by flash column chromatography on silica gel ($13 \times 7.5 \text{ cm}$, *n*-pentane, 40 mL, #14–33) afforded **156** (1.43 g, 57%) as a yellow oil.

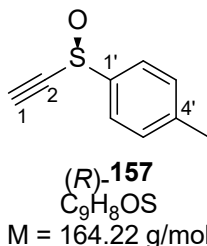
$R_f = 0.44$ (*n*-pentane).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 3.26 (s, 1H, H-1), 7.25 (m_c , 1H, H-4'), 7.45 (m_c , 2H, H-3'), 7.46 (m_c , 2H, H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 71.2 (C-1), 87.0 (C-2), 126.7 (2C, C-2'), 126.9 (C-4'), 129.4 (2C, C-3'), 131.6 (C-1').

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[145]

11.1.8 (R)-Ethynyl *p*-tolyl sulfoxide [(R)-157]



Prepared according to a reported procedure by the groups of KOSUGI and UDA:^[146]

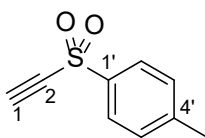
A flame-dried Schlenk flask was charged with ethylmagnesium bromide (2.2M in Et_2O , 3.0 mL, 6.6 mmol, 0.97 equiv), and trimethylsilylacetylene (1.10 mL, 7.73 mmol, 1.13 equiv) was added carefully at 0 °C. The mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred at this temperature for 2 h. A white precipitate was formed, which was diluted with toluene (20 mL), and (1*R*,2*S*,5*R*)-menthyl (*S*)-*p*-toluenesulfinate (2.01 g, 6.83 mmol, 1.00 equiv) was added at 0 °C. After stirring overnight at room temperature, the reaction mixture was diluted with a mixture of Et_2O :ethyl acetate: CH_2Cl_2 (2:2:1, 100 mL) and quenched with saturated aqueous NH_4Cl solution (100 mL). The phases were separated, and the aqueous phase was extracted with the above-mentioned solvent mixture (3×100 mL). All combined organic extracts were washed with brine (100 mL), dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure. Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 60 g, cyclohexane:ethyl acetate 100:0 to 93:7, 19 mL) afforded (R)-**157** (0.46 g, 41%) as a yellow oil.

$R_f = 0.13$ (cyclohexane:ethyl acetate 90:10).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 2.44 (s, 3H, 4'- CH_3), 3.69 (s, 1H, H-1), 7.36 (m_c , 2H, H-3'), 7.71 (m_c , 2H, H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 21.7 (4'- CH_3), 82.1 (C-2), 90.2 (C-1), 125.4 (2C, C-2'), 130.5 (2C, C-3'), 140.3 (C-1'), 143.1 (C-4').

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[146]

11.1.9 Ethynyl *p*-tolyl sulfone (158)

158
 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$
 $M = 180.22 \text{ g/mol}$

Prepared according to a reported procedure by WAYKOLE and PAQUETTE.^[147]

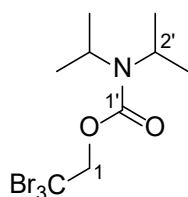
To a solution of dry aluminium chloride (1.95 g, 14.6 mmol, 1.00 equiv) in CH_2Cl_2 (20 mL) was added *p*-toluenesulfonyl chloride (2.79 g, 14.6 mmol, 1.00 equiv), and the reaction mixture was stirred for 20 min at room temperature. In a second flame-dried Schlenk flask, bis(trimethylsilyl)acetylene (2.95 mL, 13.3 mmol, 0.912 equiv) was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL) and cooled to 0 °C. The resulting *p*-TsCl– AlCl_3 complex was added dropwise to the alkyne, the mixture was allowed to warm to room temperature, and stirred overnight. The reaction mixture was quenched with aqueous HCl (20%, 10 mL) and crushed ice, the phases were separated, and the organic phase was washed with H_2O (2×50 mL), dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure. The crude product was crystallized in cyclohexane to give the Me_3Si -protected alkyne. For deprotection, it was dissolved in methanol (20 mL) and a mixture of K_2CO_3 : KHCO_3 (1:1, 6.2 mM in H_2O , 30 mL) was added. After TLC showed full consumption of the starting material, the mixture was diluted with H_2O (20 mL) and extracted with CHCl_3 (4×50 mL). All combined organic extracts were washed with H_2O (3×20 mL) and brine (2×20 mL), dried over Na_2SO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure. Recrystallization in cyclohexane:ethyl acetate afforded **158** (2.51 g, 68%) as a brown solid.

$R_f = 0.25$ (cyclohexane:ethyl acetate 90:10).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 2.47$ (s, 3H, 4'– CH_3), 3.46 (s, H-1), 7.39 (m_c, 2H, H-3'), 7.89 (m_c, 2H, H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 21.9$ (4'– CH_3), 80.5 (C-2), 81.2 (C-1), 127.3 (2C, C-2'), 130.2 (2C, C-3'), 138.0 (C-1'), 146.1 (C-4').

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[147]

11.1.10 2,2,2-Tribromoethyl diisopropylcarbamate (214)**214**

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Br}_3\text{NO}_2$
 $M = 409.94 \text{ g/mol}$

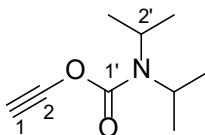
Prepared according to a reported procedure by HOPPE:^[149]

2,2,2-Tribromoethanol (7.56 g, 26.7 mmol, 1.00 equiv), *N,N*-diisopropylcarbamoyl chloride (5.16 g, 31.5 mmol, 1.18 equiv), and pyridine (8.90 mL, 110 mmol, 4.12 equiv) were stirred for 16 h at 70 °C. After quenching with aqueous HCl (1M, 20 mL), the phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3×10 mL). The combined organic extracts were washed with saturated aqueous NaHCO₃ solution (10 mL), dried over MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. Purification by flash column chromatography on silica gel (cyclohexane:ethyl acetate 90:10, 19 mL) afforded the title compound **214** (9.33 g, 85%) as a yellow oil.

$R_f = 0.57$ (cyclohexane:ethyl acetate 90:10).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 1.23\text{--}1.31$ (m, 12H, H-3'), 3.92–4.09 (m, 2H, H-2'), 4.97 (s, 2H, H-1).

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[149]

11.1.11 Ethynyl diisopropylcarbamate (165)**165**

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$
 $M = 169.22 \text{ g/mol}$

Prepared according to a reported procedure by HOPPE:^[149]

Diisopropylamine (14.8 mL, 105 mmol, 4.60 equiv) was dissolved in THF (50 mL) and *n*-butyllithium (2.37M in hexanes, 43.2 mL, 102 mmol, 4.50 equiv) was added at –78 °C. After

stirring for 30 min at this temperature, 2,2,2-tribromoethyl diisopropylcarbamate (**214**, 9.33 g, 22.8 mmol, 1.00 equiv) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for further 3.5 h at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Methanol (2.80 mL, 69.0 mmol, 3.03 equiv) was added and the reaction was allowed to warm to room temperature. After stirring for 2 h, H_2O (30 mL) was added carefully, the phases were separated, and the aqueous phase was extracted with Et_2O (5×20 mL). The combined organic extracts were dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure. Purification by flash column chromatography on silica gel (cyclohexane:ethyl acetate 95:5, 19 mL) afforded **165** (1.41 g, 37%) as a yellow solid.

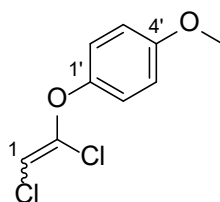
$R_f = 0.47$ (cyclohexane:ethyl acetate 90:10).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.25$ (m_c , 12H, H-3'), 2.09 (s, 1H, H-1), 3.88 (m_c , 2H, H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 20.1$ (2C, C-3'), 21.2 (2C, C-3'), 36.9 (C-2), 47.8 (C-2'), 48.0 (C-2'), 80.9 (C-1), 149.4 (C-1').

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[149]

11.1.12 1-(1,2-Dichlorovinyl)-4-methoxybenzene (**215**)



215
 $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$
 $M = 219.06\text{ g/mol}$

Prepared according to a reported procedure by HASHMI:^[150]

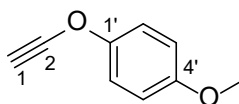
To a solution of *p*-methoxyphenol (6.51 g, 52.4 mmol, 1.10 equiv) in DMSO (40 mL) was added NaOH (1.96 g, 49.0 mmol, 1.03 equiv). The brown suspension was stirred for 2 h at room temperature. 1,1,2-Trichloroethene (4.30 mL, 47.8 mmol, 1.00 equiv) was added, and the reaction mixture was stirred for 16 h at room temperature. The reaction was terminated by addition of H_2O (20 mL), the phases were separated, and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (1×50 mL). The combined organic extracts were dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel

(11×6.5 cm, cyclohexane, 19 mL, 300 mL prequel, #13–100) afforded the title compound **215** (6.08 g, 58%) as a yellow oil.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 3.80 (s, 3H, O– CH_3), 5.88 (m, 1H, H-1), 6.87–6.89 (m_c, 2H, H-3*), 6.99–7.02 (m_c, 2H, H-2*).

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[150]

11.1.13 1-(Ethynyloxy)-4-methoxybenzene (**166**)



166
 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$
 $M = 148.16 \text{ g/mol}$

Prepared according to a reported procedure by HASHMI:^[150]

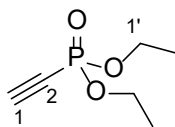
1-(1,2-Dichlorovinyl)-4-methoxybenzene (**215**, 666 mg, 3.04 mmol, 1.00 equiv) was dissolved in Et_2O (60 mL), and *n*-butyllithium (2.77M in hexanes, 4.50 mL, 13.9 mmol, 4.56 equiv) was added dropwise at -78°C . The reaction mixture was stirred for 1 h at -78°C , was allowed to warm to -40°C within 1 h, and stirred at this temperature for 2 h. The reaction was quenched by addition of H_2O (50 mL) at 0°C , the phases were separated, and the aqueous phase was extracted with Et_2O (3×30 mL). The combined organic extracts were washed with saturated aqueous NH_4Cl solution (20 mL), dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure to give the title compound **166** (357 mg, 79%) as a brown oil.

$R_f = 0.60$ (cyclohexane:ethyl acetate 70:30).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 2.03 (s, 1H, H-1), 3.79 (s, 3H, O– CH_3), 6.87 (m_c, 2H, H-3*), 7.20 (m_c, 2H, H-2*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 32.5 (C-2), 55.9 (O– CH_3), 85.4 (C-1), 114.8 (2C, C-3*), 116.0 (2C, C-2*), 149.5 (C-1'), 156.6 (C-4').

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[150]

11.1.14 Diethyl ethynylphosphonate (167)**167** $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$
 $M = 162.12 \text{ g/mol}$

Prepared according to a reported procedure by the group of MIGNANI:^[148]

A flame-dried Schlenk flask was charged with ethylmagnesium bromide (2.6M in Et_2O , 6.9 mL, 18 mmol, 1.3 equiv), and trimethylsilylacetylene (2.0 mL, 14 mmol, 1.0 equiv) was added dropwise at 0 °C. The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred at this temperature for 2 h. The white precipitate was diluted with THF (50 mL), cooled to 0 °C, and diethyl chlorophosphate (2.1 mL, 15 mmol, 1.0 equiv) was added dropwise. After stirring for 2 h at room temperature, the reaction was terminated by addition of saturated aqueous NH_4Cl solution (50 mL). The phases were separated, and the aqueous phase was extracted with Et_2O (3×30 mL). The combined organic extracts were dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure. Purification by flash column chromatography on silica gel (18×6 cm, cyclohexane:ethyl acetate 70:30, 19 mL, from #77) afforded the title compound **167** (644 mg, 28%) as a yellow oil.

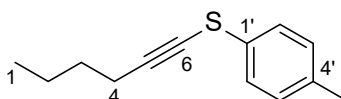
$R_f = 0.13$ (cyclohexane:ethyl acetate 70:30).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.38$ (td, $^3J_{2',1'} = 7.1 \text{ Hz}$, $^4J_{2',\text{P}} = 0.7 \text{ Hz}$, 6H, H-2'), 2.89 (mc, 1H, H-1), 4.18 (mc, 4H, H-1').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 16.2$ (d, $^3J_{2',\text{P}} = 7.0 \text{ Hz}$, 2C, C-2') 63.6 (d, $^2J_{1',\text{P}} = 5.5 \text{ Hz}$, 2C, C-1'), 74.6 (d, $^1J_{2,\text{P}} = 288 \text{ Hz}$, C-2), 87.7 (d, $^2J_{1,\text{P}} = 51.2 \text{ Hz}$, C-1).

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[155]

^[155] S. Mukai, G. R. Flematti, L. T. Byrne, P. G. Besant, P. V. Attwood, M. J. Piggott, *Amino Acids* **2012**, 43, 857–874.

11.1.15 Hex-1-ynyl(*p*-tolyl)sulfane (199**)****199** $C_{13}H_{16}S$ $M = 204.33 \text{ g/mol}$

Prepared according to a reported procedure by RIDDELL and TAM:^[151]

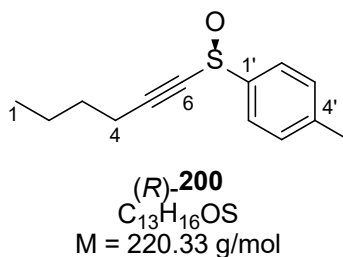
To a solution of hex-1-yne (0.42 mL, 3.7 mmol, 1.0 equiv) in THF (30 mL) *n*-butyllithium (2.1M in hexanes, 1.8 mL, 3.7 mmol, 1.0 equiv) was added dropwise at -78°C , and stirred at this temperature for 1.5 h. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature, ditolyl disulfide (0.92 g, 3.7 mmol, 1.0 equiv) was added dropwise, and it was stirred for 1.5 h at room temperature. *p*-Nitrobenzyl bromide (0.80 g, 3.7 mmol, 1.0 equiv) was added at -45°C , and the red solution was stirred overnight at room temperature. The reaction was quenched by addition of saturated aqueous NH_4Cl solution (30 mL), the phases were separated, and the aqueous phase was extracted with Et_2O (3×20 mL). The combined organic extracts were dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel (16.5×5.5 cm, *n*-pentane, 19 mL, 250 mL prequel, #17–46) afforded **199** (0.67 g, 90%) as a yellow oil.

$R_f = 0.59$ (*n*-pentane).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.95$ (t, $^3J_{1,2} = 7.3 \text{ Hz}$, 3H, H-1), 1.47 (m_c , 2H, H-2), 1.59 (m_c , 2H, H-3), 2.33 (s, 3H, 4'- CH_3), 2.45 (t, $^3J_{4,3} = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, H-4), 7.14 (m_c , 2H, H-3'), 7.30 (m_c , 2H, H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 13.7$ (C-1), 20.1 (C-4), 21.1 (4'- CH_3), 22.1 (C-2), 30.9 (C-3), 65.3 (C-6), 99.5 (C-5), 126.2 (2C, C-2'), 130.0 (2C, C-3'), 130.2 (C-1'), 136.2 (C-4').

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[151]

11.1.16 (R)-1-(Hex-1-ynylsulfinyl)-4-methylbenzene [(R)-200]

Prepared according to a reported procedure by FERNANDEZ DE LA PRADILLA and VISO:^[146]

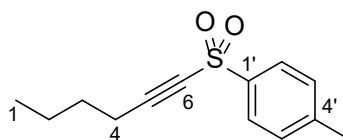
To a solution of hex-1-yne (1.20 mL, 10.5 mmol, 1.13 equiv) in Et_2O (5 mL) was added ethylmagnesium bromide (2.22M in Et_2O , 5.20 mL, 11.5 mmol, 1.13 equiv). The mixture was stirred for 2 h at 50 °C, cooled to room temperature, and transferred dropwise to a –20 °C cold solution of (1*R*,2*S*,5*R*)-menthyl (*S*)-*p*-toluenesulfinate (3.00 g, 10.2 mmol, 1.00 equiv) in toluene (40 mL). After stirring for 18 h at –20 °C, the mixture was warmed to room temperature, and quenched with saturated aqueous NH_4Cl solution (50 mL). The phases were separated, and the aqueous phase was extracted with a mixture of Et_2O :ethyl acetate: CH_2Cl_2 (2:2:1, 5×50 mL). The combined organic extracts were dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure. Purification by flash column chromatography on silica gel (15×5.5 cm, cyclohexane:ethyl acetate 95:5, 19 mL, 250 mL prequel, #50–83) afforded the title compound **(R)-200** (614 mg, 27%) as a yellow oil.

$R_f = 0.19$ (cyclohexane:ethyl acetate 90:10).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.89$ (t, $^3J_{1,2} = 7.3$ Hz, 3H, H-1), 1.40 (m_c , 2H, H-2), 1.55 (m_c , 2H, H-3), 2.41 (t, $^3J_{4,3} = 7.1$ Hz, 2H, H-4), 2.42 (s, 3H, 4'- CH_3), 7.33 (m_c , 2H, H-3'), 7.68 (m_c , 2H, H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 13.5$ (C-1), 19.6 (C-4), 21.6 (4'- CH_3), 22.0 (C-2), 29.7 (C-3), 78.4 (C-6), 106.0 (C-5), 125.2 (2C, C-2'), 130.2 (2C, C-3'), 141.5 (C-1'), 142.3 (C-4').

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[146]

11.1.17 1-(Hex-1-ynylsulfonyl)-4-methylbenzene (202)**202**C₁₃H₁₆O₂S

M = 236.33 g/mol

Prepared according to a reported procedure by RIDDELL and TAM:^[151]

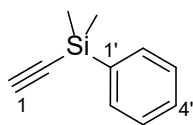
To a solution of hex-1-ynyl(*p*-tolyl)sulfane (**199**, 303 mg, 1.48 mmol, 1.00 equiv) in CH₂Cl₂ (25 mL) was added dropwise at 0 °C *m*-chloroperoxybenzoic acid (70–75 wt.-% in H₂O, 733 mg, >2.97 mmol, >2.00 equiv) in CH₂Cl₂ (15 mL). After stirring at room temperature for 2 h, the suspension was quenched with saturated aqueous NaHCO₃ solution (20 mL). The phases were separated, and the organic phase was washed with saturated aqueous NaHCO₃ solution (3×20 mL), and saturated aqueous Na₂S₂O₃ solution (3×20 mL) until a peroxide test was negative. The organic phase was dried over MgSO₄, filtered, and concentrated under reduced pressure. Purification by flash column chromatography on silica gel (16×3 cm, cyclohexane:ethyl acetate 95:5, 19 mL, #12–23) afforded **202** (282 mg, 80%) as a yellow oil.

R_f = 0.31 (cyclohexane:ethyl acetate 90:10).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.88 (t, ³J_{1,2} = 7.3 Hz, 3H, H-1), 1.36 (sext, ³J_{2,1,3} = 7.4 Hz, 2H, H-2), 1.53 (quint, ³J_{3,2,4} = 7.5 Hz, 2H, H-3), 2.35 (t, ³J_{4,3} = 7.1 Hz, 2H, H-4), 2.46 (s, 3H, 4'-CH₃), 7.35 (m_c, 2H, H-2'), 7.87 (m_c, 2H, H-3').

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 13.5 (C-1), 18.8 (C-4), 21.8 (4'-CH₃), 22.0 (C-2), 29.1 (C-3), 78.5 (C-6), 97.5 (C-5), 127.4 (2C, C-2'), 130.0 (2C, C-3'), 139.4 (C-1'), 145.2 (C-4').

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[151]

11.1.18 Ethynyldimethyl(phenyl)silane (183)

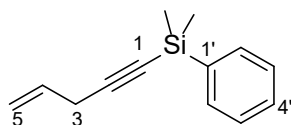
183
 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Si}$
 $M = 160.29 \text{ g/mol}$

Prepared according to a reported procedure by MURAKAMI:^[152]

A flame-dried Schlenk flask was charged with ethynylmagnesium bromide (0.50M in THF, 18 mL, 9.0 mmol, 1.0 equiv) and cooled to 0 °C. Me_2PhSiCl (1.5 mL, 8.9 mmol, 1.0 equiv) was added dropwise, and the reaction was allowed to warm to room temperature. After stirring overnight, the mixture was quenched with H_2O (10 mL), the phases were separated, and the aqueous phase was extracted with Et_2O (4×10 mL). The combined organic extracts were washed with brine (10 mL), dried over MgSO_4 , filtered, and concentrated under reduced pressure. Purification by vacuum distillation (20 mbar, oil bath: 110 °C) afforded the title compound **183** (0.71 g, 50%) as a colorless oil.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.45$ (s, 6H, $\text{Si}-\text{CH}_3$), 2.52 (s, H-1), 7.37–7.41 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.63–7.65 (m, 2H, H-2').

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[152]

11.1.19 Dimethyl(pent-4-en-1-ynyl)(phenyl)silane (179)

179
 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Si}$
 $M = 200.36 \text{ g/mol}$

Prepared according to a reported procedure by FELDMAN:^[153]

Ethynyldimethyl(phenyl)silane (**183**, 0.71 g, 4.4 mmol, 1.0 equiv) was added to a solution of ethylmagnesium bromide (2.6M in Et_2O , 2.1 mL, 5.4 mmol, 1.2 equiv) in THF (8 mL), and the reaction mixture was stirred for 1.5 h at 55 °C. The reaction mixture was cooled to room temperature, and allyl bromide (0.58 mL, 6.7 mmol, 1.5 equiv) was added dropwise. After stirring for 2 h at 60 °C, the mixture was cooled to room temperature, diluted with Et_2O (20 mL), and quenched with saturated aqueous NH_4Cl solution (10 mL) and H_2O (10 mL). The

phases were separated, and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3×10 mL). The combined organic phases were washed with brine (10 mL), dried over MgSO₄, filtered, and concentrated under reduced pressure. Purification by flash column chromatography on silica gel (*n*-pentane, 17 mL) afforded the title compound **179** (432 mg, 49%) as a colorless oil.

$R_f = 0.67$ (*n*-pentane).

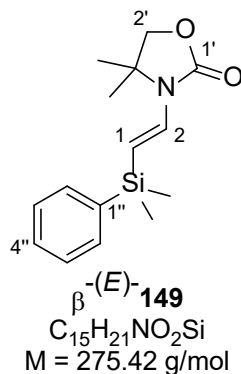
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 0.44 (s, 6H, Si-CH₃), 3.08 (m_c, 2H, H-3), 5.16 (m_c, 1H, H-5), 5.39 (m_c, 1H, H-5), 5.85 (m_c, 1H, H-4), 7.39–7.40 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.66–7.68 (m, 2H, H-2').

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = –0.6 (2C, Si-CH₃), 24.4 (C-3), 85.2 (C-1), 105.5 (C-2), 116.5 (C-5), 128.0 (2C, C-3'), 129.5 (C-4'), 132.1 (C-4), 133.8 (2C, C-2'), 137.5 (C-1').

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[153]

11.2 Ionic Silylzincation of Alkynes

11.2.1 (*E*)-3-{2-[Dimethyl(phenyl)silyl]vinyl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(*E*)-149)



Prepared according to **GP1** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 40.1 mg, 0.288 mmol, 1.00 equiv) and $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ (0.324M in Et_2O , 1.42 mL, 0.461 mmol, 1.60 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (16×3.5 cm, cyclohexane:*tert*-butylmethyl ether 80:20, 17 mL, #23–33) afforded the title compound β -(*E*)-**149** (71.0 mg, 89%) as a yellow oil.

$R_f = 0.17$ (cyclohexane:*tert*-butylmethyl ether 80:20).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.39$ (s, 6H, Si- CH_3), 1.51 (s, 6H, 3'- CH_3), 4.00 (s, 2H, H-2'), 5.43 (d, $^3J_{1,2} = 18.0 \text{ Hz}$, 1H, H-1), 6.62 (d, $^3J_{2,1} = 18.0 \text{ Hz}$, 1H, H-2), 7.36–7.38 (m, 3H, H-4'', H-2''), 7.53–7.55 (m, 2H, H-3'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -2.2$ (2C, Si- CH_3), 25.0 (2C, 3'- CH_3), 58.7 (C-3'), 75.4 (C-2'), 105.2 (C-1), 127.9 (2C, C-2''), 129.1 (C-4''), 133.8 (2C, C-3''), 133.9 (C-2), 138.8 (C-1''), 155.4 (C-1').

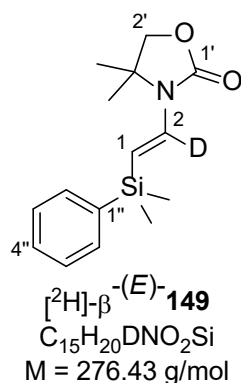
^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -9.7$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2956, 1745, 1610, 1378, 1325, 1247, 1180, 1112, 1064, 1026, 974, 819$.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 276.1414; found: 276.1409.

The E configuration of the double bond was determined on the basis of the ^1H NMR coupling constant of the vinylic protons ($^3J = 18.0 \text{ Hz}$).

11.2.2 (E)-3-{2-[Dimethyl(phenyl)silyl]vinyl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one
([²H]-β-(E)-149)



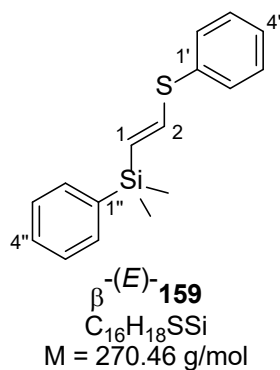
Prepared according to **GP2** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 39.1 mg, 0.281 mmol, 1.00 equiv) and (Me₂PhSi)₂Zn·4LiCl (0.200M in Et₂O, 2.30 mL, 0.460 mmol, 1.64 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 25 g silica gel, *n*-pentane:Et₂O 70:30, 19 mL, #6–14) afforded the title compound [²H]-β-(E)-**149** (63.2 mg, 82%, [²H] = 93%) as a yellow oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.39 (s, 6H, Si-CH₃), 1.51 (s, 6H, 3'-CH₃), 4.01 (s, 2H, H-2'), 5.39–5.45 (m, 1H, H-1), 7.36–7.38 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.52–7.55 (m, 2H, H-3'').

HRMS (ESI): calculated for C₁₅H₂₀DNaNO₂Si [M+Na]⁺: 299.1297; found: 299.1298.

The deuteration grade was determined by ¹H NMR spectroscopy.

11.2.3 (E)-Dimethyl(phenyl)[2-(phenylthio)vinyl]silane (β-(E)-159)



Prepared according to **GP1** using ethynyl(phenyl)sulfane (**156**, 39.0 mg, 0.291 mmol, 1.00 equiv) and (Me₂PhSi)₂Zn·4LiCl (0.459M in Et₂O, 1.00 mL, 0.461 mmol, 1.59 equiv).

Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 25 g, *n*-pentane, 17 mL, #8–19) afforded the title compound β -(*E*)-**159** (58.1 mg, 74%) as a yellow oil.

$R_f = 0.50$ (*n*-pentane).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.35$ (s, 6H, Si- CH_3), 5.99 (d, $^3J_{1,2} = 18.3$ Hz, 1H, H-1), 6.74 (d, $^3J_{2,1} = 18.3$ Hz, 1H, H-2), 7.28–7.30 (m, 1H, H-4''), 7.32–7.36 (m, 5H, H-3', H-4', H-3''*), 7.39–7.41 (m, 2H, H-2''*), 7.50–7.52 (m, 2H, H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -2.3$ (2C, Si- CH_3), 126.4 (C-1), 127.7 (C-4''), 128.0 (2C, C-3'), 129.2 (C-4'), 129.4 (2C, C-3''*), 131.7 (2C, C-2''*), 134.0 (2C, C-2'), 140.7 (C-2). C-1' and C-1'' were not detected.

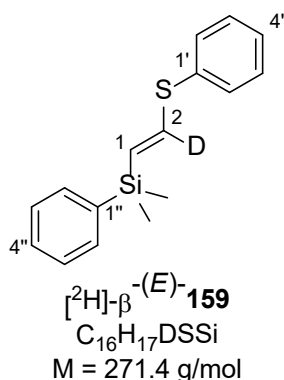
^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -10.9$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3069, 2954, 2923, 2854, 1723, 1544, 1476, 1426, 1250, 1116, 1042, 1023, 958, 827, 788$.

HRMS (EI): calculated for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{SSi}$ $[\text{M}]^+$: 270.0893; found: 270.0897.

The *E* configuration of the double bond was determined on the basis of the ^1H NMR coupling constant of the vinylic protons ($^3J = 18.3$ Hz).

11.2.4 (*E*)-Dimethyl(phenyl)[2-(phenylthio)vinyl]silane ($[\text{H}^2]$ - β -(*E*)-**159**)



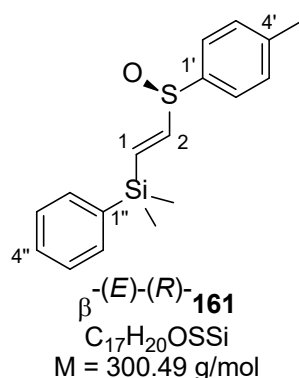
Prepared according to **GP2** using ethynyl(phenyl)sulfane (**156**, 36.2 mg, 0.270 mmol, 1.00 equiv) and $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ (0.0870M in Et_2O , 5.20 mL, 0.452 mmol, 1.68 equiv).

Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 25 g, *n*-pentane, 19 mL, #7–25) afforded the title compound [^2H]- β -(*E*)-**159** (46.7 mg, 64%, [^2H] = 94%) as a yellow oil.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.36 (s, 6H, Si- CH_3), 5.99–6.02 (m, 1H, H-1), 7.28–7.31 (m, 1H, H-4''), 7.34–7.37 (m, 5H, H-3', H-4', H-3''*), 7.41–7.43 (m, 2H, H-2''*), 7.51–7.53 (m, 2H, H-2').

The deuteration grade was determined by ^1H NMR spectroscopy.

11.2.5 (*R,E*)-Dimethyl(phenyl)[2-(*p*-tolylsulfinyl)vinyl]silane (β -(*E*)-(R)-**161**)



Prepared according to **GP1** using (*R*)-ethynyl *p*-tolyl sulfoxide [(*R*)-**157**, 48.7 mg, 0.297 mmol, 1.00 equiv] and $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ (0.459M in Et_2O , 1.00 mL, 0.461 mmol, 1.56 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (13×3.5 cm, cyclohexane:ethyl acetate 90:10, 17 mL, #19–33) afforded the title compound β -(*E*)-(R)-**161** (54.5 mg, 61%) as a yellow oil.

$R_f = 0.30$ (cyclohexane:ethyl acetate 80:20).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.41 (s, 6H, Si- CH_3), 2.40 (s, 3H, 4'- CH_3), 6.65 (d, $^3J_{2,1} = 17.7 \text{ Hz}$, 1H, H-2), 7.09 (d, $^3J_{1,2} = 17.7 \text{ Hz}$, 1H, H-1), 7.29 (d, $^3J_{3,2'} = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, H-3'), 7.33–7.38 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.46–7.49 (m, 4H, H-2', H-2'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = −2.8 (Si- CH_3), −2.7 (Si- CH_3), 21.5 (4'- CH_3), 125.2 (2C, C-2'), 128.1 (2C, C-3''), 129.7 (C-4''), 130.3 (2C, C-3'), 133.87 (C-1), 133.91 (2C, C-2''), 136.5 (C-1''), 140.2 (C-1'), 141.9 (C-4'), 148.8 (C-2).

^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = −9.6.

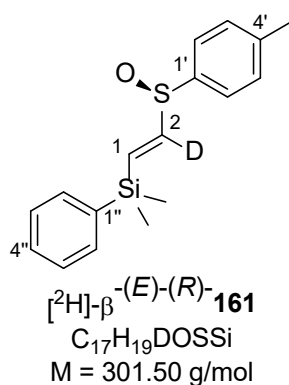
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2955, 1568, 1491, 1426, 1248, 1114, 1084, 1050, 968, 891, 816.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{OSSi}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 301.1077; found: 301.1073.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -235.1$ ($c=0.2$, CHCl_3).

The E configuration of the double bond was determined on the basis of the ^1H NMR coupling constant of the vinylic protons ($^3J = 17.7$ Hz).

11.2.6 (R,E)-Dimethyl(phenyl)[2-(p-tolylsulfinyl)vinyl]silane ($[\text{H}]^2$ - β -(E)-(R)-161)



Prepared according to **GP2** using (*R*)-ethynyl *p*-tolyl sulfoxide [*(R)*-**157**, 48.1 mg, 0.293 mmol, 1.00 equiv] and $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ (0.0870M in Et_2O , 5.20 mL, 0.452 mmol, 1.55 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (13×3.5 cm, cyclohexane:ethyl acetate 90:10, 16 mL, #16–26) afforded the title compound $[\text{H}]^2$ - β -(*E*)-(*R*)-**161** (34.1 mg, 39%, $[\text{H}]^2 = 92\%$) as a yellow solid.

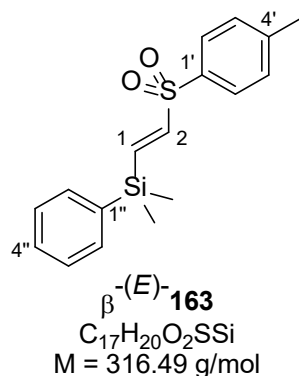
M.p.: 53–57 °C.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.41 (s, 6H, Si- CH_3), 2.40 (s, 3H, 4'- CH_3), 7.07–7.11 (m, 1H, H-1), 7.29 (d, $^3J_{3',2'} = 8.0$ Hz, 2H, H-3'), 7.33–7.38 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.46–7.49 (m, 4H, H-2', H-2'').

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{DOSSi}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 302.1140; found: 302.1135.

The deuteration grade was determined by ^1H NMR spectroscopy.

11.2.7 (E)-Dimethyl(phenyl)(2-tosylvinyl)silane (β -(E)-163)



Prepared according to **GP1** using ethynyl *p*-tolyl sulfone (**158**, 52.3 mg, 0.290 mmol, 1.00 equiv) and $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ (0.290M in Et_2O , 1.60 mL, 0.464 mmol, 1.60 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (10×4.5 cm, cyclohexane:ethyl acetate 90:10, 19 mL, #17–25, second flash column chromatography: 14×3.5 cm, cyclohexane:ethyl acetate 95:05, 17 mL, #25–30 [pure], #31–50 [mixed fraction]) afforded the title compound β -(E)-**163** (32.1 mg, 45%) in a mixture with disiloxane as a yellow oil.

$R_f = 0.38$ (cyclohexane:ethyl acetate 80:20).

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.41$ (s, 6H, Si- CH_3), 2.44 (s, 3H, 4'- CH_3), 6.63 (d, $^3J_{2,1} = 17.9$ Hz, 1H, H-2), 7.30 (d, $^3J_{1,2} = 17.9$ Hz, 1H, H-1), 7.32 (m_c, 2H, H-3'*), 7.35–7.37 (m, 2H, H-3''), 7.38–7.41 (m, 1H, H-4''), 7.44–7.45 (m, 2H, H-2''), 7.74 (m_c, 2H, H-2'*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (175 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -3.2$ (2C, Si- CH_3), 21.8 (4'- CH_3), 128.2 (2C, C-2'*), 128.3 (2C, C-3''), 130.0 (C-4''), 130.1 (2C, C-3'*), 134.0 (2C, C-2''), 135.2 (C-1''), 136.8 (C-1'), 143.1 (C-1), 143.3 (C-2), 144.6 (C-4').

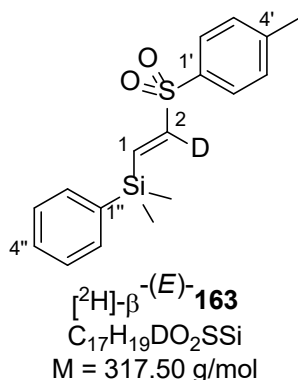
^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -9.1$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3068, 2957, 2924, 1594, 1426, 1315, 1250, 1141, 1114, 1084, 974, 813$.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{SSi}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 317.1026; found: 317.1024.

The E configuration of the double bond was determined on the basis of the ^1H NMR coupling constant of the vinylic protons ($^3J = 17.9$ Hz).

11.2.8 (E)-Dimethyl(phenyl)(2-tosylvinyl)silane ([²H]-β-(E)-163)



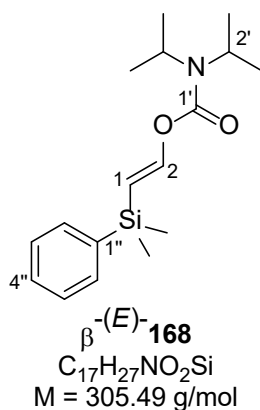
Prepared according to **GP2** using ethynyl *p*-tolyl sulfone (**158**, 51.4 mg, 0.285 mmol, 1.00 equiv) and (Me₂PhSi)₂Zn·4LiCl (0.222M in Et₂O, 2.00 mL, 0.444 mmol, 1.58 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 25 g, *n*-pentane:Et₂O 100:0 to 95:5, 19 mL, second flash column chromatography: 13×2.5 cm, *n*-pentane:Et₂O 97:3 to 95:5, 12 mL, #49–69) afforded the title compound [²H]-β-(E)-**163** (42.3 mg, 47%, [²H] = 98%) in an inseparable mixture with disiloxane as a yellow oil.

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.42 (s, 6H, Si-CH₃), 2.44 (s, 3H, 4'-CH₃), 7.30 (m, 1H, H-1), 7.32 (m_c, 2H, H-3'*), 7.34–7.31 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.45–7.46 (m, 2H, H-2''), 7.75 (m_c, 2H, H-2'*).

HRMS (APCI): calculated for C₁₇H₂₀DO₂SSi [M+H]⁺: 318.1089; found: 318.1089.

The deuteration grade was determined by mass spectrometry.

11.2.9 (E)-2-[Dimethyl(phenyl)silyl]vinyl diisopropylcarbamate (β-(E)-168)



Prepared according to **GP1** at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ using ethynyl diisopropylcarbamate (**165**, 47.2 mg, 0.279 mmol, 1.00 equiv) and $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ (0.229M in Et_2O , 2.00 mL, 0.458 mmol, 1.64 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 25 g, cyclohexane:ethyl acetate 100:0 to 95:05, 19 mL) afforded the title compound **168** (68.7 mg, 81%, *E:Z* = 86:14) as a yellow oil.

Analytical data for *E* isomer (major isomer):

R_f = 0.85 (cyclohexane:ethyl acetate 90:10).

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.29 (s, 6H, Si- CH_3), 1.03 (m, 12H, H-3'), 3.73 (m, 2H, H-2'), 5.36 (d, $^3J_{1,2}$ = 14.7 Hz, 1H, H-1), 7.18–7.19 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.49–7.51 (m, 2H, H-3''), 7.77 (d, $^3J_{2,1}$ = 14.7 Hz, 1H, H-2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = -2.1 (2C, Si- CH_3), 20.4 (2C, C-3'), 21.4 (2C, C-3'), 46.2 (C-2'), 46.6 (C-2'), 102.7 (C-1), 128.2 (2C, C-2''), 129.3 (C-4''), 134.1 (2C, C-3''), 138.8 (C-1''), 147.6 (C-2), 152.2 (C-1').

^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -11.2.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3076, 2940, 1706, 1618, 1427, 1305, 1248, 1132, 1090, 1043, 954, 823.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 306.1884; found: 306.1883.

*The *E* configuration of the double bond was determined on the basis of the ^1H NMR coupling constant of the vinylic protons (3J = 14.7 Hz).*

Analytical data for *Z* isomer (minor isomer):

R_f = 0.52 (cyclohexane:ethyl acetate 90:10).

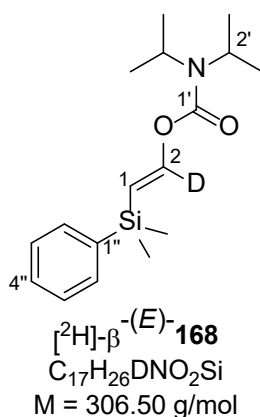
^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.39 (s, 6H, Si- CH_3), 0.70 (br s, 6H, H-3'), 1.24 (br s, 6H, H-3'), 3.13 (br s, 1H, H-2'), 3.81 (br s, 1H, H-2'), 4.73 (d, $^3J_{1,2}$ = 8.6 Hz, 1H, H-1), 7.17–7.22 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.55–7.58 (m, 2H, H-3''), 8.02 (d, $^3J_{2,1}$ = 8.6 Hz, 1H, H-2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = -1.1 (2C, Si- CH_3), 20.5 (4C, C-3'), 45.5 (C-2'), 47.0 (C-2'), 102.7 (C-1), 128.3 (2C, C-2''), 129.1 (C-4''), 134.1 (2C, C-3''), 139.3 (C-1''), 149.7 (C-2), 151.1 (C-1').

^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -14.3 .

The *Z* configuration of the double bond was determined on the basis of the ^1H NMR coupling constant of the vinylic protons ($^3J = 8.6$ Hz).

11.2.10 (E)-2-[Dimethyl(phenyl)silyl]vinyl diisopropylcarbamate ($[\text{H}]$ - β -(E)-168)



Prepared according to **GP2** at -78 °C using ethynyl diisopropylcarbamate (**165**, 47.6 mg, 0.281 mmol, 1.00 equiv) and $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ (0.170M in Et_2O , 2.60 mL, 0.442 mmol, 1.57 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 25 g, cyclohexane:ethyl acetate 100:0 to 90:10, 19 mL, #21–30, second flash column chromatography: *Biotage*, 15 g, cyclohexane:ethyl acetate 100:0 to 95:5, 19 mL, #16–21) afforded the title compound $[\text{H}]$ -**168** (39.8 mg, 46%, *E:Z* = 65:35, $[\text{H}] = 97\%$ for major isomer) as a yellow oil.

$R_f = 0.85$ (*E* isomer), 0.52 (*Z* isomer) (cyclohexane:ethyl acetate 90:10).

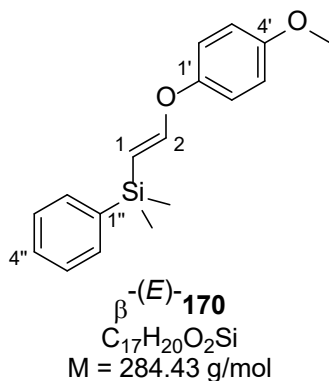
Analytical data for *E* isomer (major isomer):

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.39 (s, 6H, Si- CH_3), 1.25 (d, $^3J_{3',2'} = 6.8$ Hz, 12H, H-3'), 3.89 (br s, 1H, H-2'), 4.01 (br s, 1H, H-2'), 5.24 – 5.27 (m, 1H, H-1), 7.33 – 7.37 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.54 – 7.57 (m, 2H, H-3'').

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{DNO}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 307.1947; found: 307.1947.

The deuteration grade was determined by ^1H NMR spectroscopy.

11.2.11 (E)-[2-(4-Methoxyphenoxy)vinyl]dimethyl(phenyl)silane (β -(E)-170)



Prepared according to **GP1** at -78°C using 1-(ethynyloxy)-4-methoxybenzene (**166**, 43.0 mg, 0.290 mmol, 1.00 equiv) and $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ (0.100M in Et_2O , 4.50 mL, 0.450 mmol, 1.55 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 25 g, cyclohexane:ethyl acetate 100:0 to 95:5, 19 mL) afforded the title compound β -(E)-170 (67.7 mg, 82%) as a yellow oil.

$R_f = 0.36$ (*n*-pentane).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.40$ (s, 6H, Si- CH_3), 3.81 (s, 3H, O- CH_3), 5.11 (d, $^3J_{2,1} = 14.4$ Hz, 1H, H-2*), 6.58 (d, $^3J_{1,2} = 14.4$ Hz, 1H, H-1*), 6.87–6.99 (m, 4H, H-2', H-3'), 7.38–7.41 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.58–7.61 (m, 2H, H-3'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -1.8$ (2C, Si- CH_3), 55.7 (O- CH_3), 100.7 (C-2*), 114.8 (2C, C-2'**), 119.5 (2C, C-3'**), 127.9 (2C, C-2''), 129.1 (C-4''), 133.9 (2C, C-3''), 138.9 (C-1''), 150.2 (C-1'), 154.9 (C-1*), 156.0 (C-4').

^{29}Si NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -11.0$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2834, 1622, 1500, 1427, 1347, 1247, 1218, 1195, 1113, 1084, 1034, 948$.

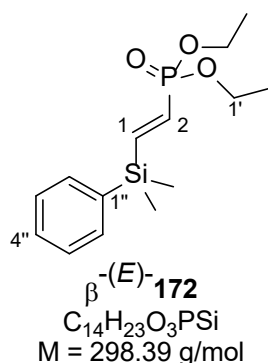
HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{SiNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 307.1129; found: 307.1125.

The *E* configuration of the double bond was determined on the basis of the ^1H NMR coupling constant of the vinylic protons ($^3J = 14.4$ Hz).

HRMS (APCI): calculated for $C_{14}H_{23}DO_3PSi$ $[M+H]^+$: 300.1290; found: 300.1287.

The deuteration grade was determined by 1H NMR spectroscopy.

11.2.12 (E)-Diethyl 2-[dimethyl(phenyl)silyl]vinylphosphonate (β -(E)-172)



Prepared according to **GP1** using diethyl ethynylphosphonate (**167**, 44.3 mg, 0.273 mmol, 1.00 equiv) and $(Me_2PhSi)_2Zn \cdot 4LiCl$ (0.290M in Et_2O , 1.60 mL, 0.464 mmol, 1.70 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 60 g, cyclohexane:ethyl acetate 100:0 to 90:10, 19 mL, #83–100) afforded the title compound β -(E)-**172** (72.9 mg, 89%) as a yellow oil.

$R_f = 0.14$ (cyclohexane:ethyl acetate 70:30).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = 0.40 (s, 6H, Si-CH₃), 1.30 (t, $^3J_{2',1'} = 7.1$ Hz, 6H, H-2'), 4.03–4.10 (m, 4H, H-1'), 6.28 (dd, $^3J_{2,1} = 20.7$ Hz, $^2J_{2,P} = 24.2$ Hz, 1H, H-2), 7.27 (dd, $^3J_{1,2} = 20.7$ Hz, $^3J_{1,P} = 27.4$ Hz, 1H, H-1), 7.33–7.38 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.47–7.49 (m, 2H, H-3'').

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = -3.3 (2C, Si-CH₃), 16.5 (d, $^3J_{2',P} = 6.3$ Hz, 2C, C-2'), 61.9 (d, $^2J_{1',P} = 5.9$ Hz, 2C, C-1'), 128.1 (2C, C-2''), 129.7 (C-4''), 133.7 (d, $^2J_{2,P} = 174$ Hz, C-2), 133.9 (2C, C-3''), 136.2 (C-1''), 153.7 (d, $^1J_{1,P} = 4.0$ Hz, C-1).

^{29}Si NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = -9.8.

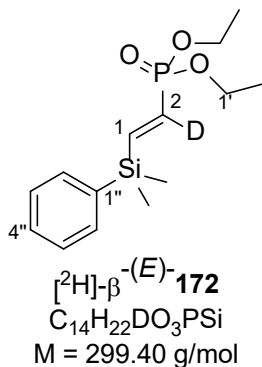
^{31}P NMR (203 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = 16.3 (m_c).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 2981, 1391, 1245, 1173, 1114, 1020, 957, 816$.

HRMS (APCI): calculated for $C_{14}H_{24}O_3PSi$ $[M+H]^+$: 299.1227; found: 299.1024.

The *E* configuration of the double bond was determined on the basis of the ^1H NMR coupling constant of the vinylic protons ($^3J = 20.7$ Hz).

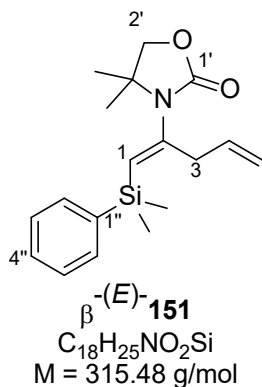
11.2.13 (*E*)-Diethyl 2-[dimethyl(phenyl)silyl]vinylphosphonate ($[\text{}^2\text{H}]\text{-}\beta\text{-(E)-172}$)



Prepared according to **GP2** using diethyl ethynylphosphonate (**167**, 44.2 mg, 0.273 mmol, 1.00 equiv) and $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ (0.111M in Et_2O , 4.20 mL, 0.466 mmol, 1.71 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 25 g, cyclohexane:ethyl acetate 70:30 to 60:40, 19 mL, #83–100) afforded the title compound $[\text{}^2\text{H}]\text{-}\beta\text{-(E)-172}$ (37.2 mg, 46%, $[\text{}^2\text{H}] = 97\%$) as a yellow oil.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.40$ (s, 6H, Si-CH_3), 1.30 (t, $^3J_{2',1'} = 7.1$ Hz, 6H, H-2'), 4.03–4.10 (m, 4H, H-1'), 7.26 (dt, $^3J_{1,\text{P}} = 34.2$ Hz, $^3J_{1,\text{D}} = 2.8$ Hz, 1H, H-1), 7.34–7.40 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.47–7.49 (m, 2H, H-3'').

11.2.14 (*E*)-3-{1-[Dimethyl(phenyl)silyl]penta-1,4-dien-2-yl}-4,4-dimethyl-oxazolidin-2-one ($\beta\text{-(E)-151}$)



Prepared according to **GP3** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 39.0 mg, 0.280 mmol, 1.00 equiv), (Me₂PhSi)₂Zn·4LiCl (0.256M in Et₂O, 1.80 mL, 0.461 mmol, 1.65 equiv), and allyl bromide (0.18 mL, 2.1 mmol, 7.4 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (18×3.5 cm, cyclohexane:*tert*-butylmethyl ether 80:20, 17 mL, #23–43) afforded the title compound β-(*E*)-**151** (77 mg, 87%) as a yellow oil.

R_f = 0.24 (cyclohexane:ethyl acetate 80:20).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.44 (s, 6H, Si-CH₃), 1.40 (s, 6H, 3'-CH₃), 3.21 (m_c, 2H, H-3), 3.97 (s, 2H, H-2'), 4.95–4.99 (m, 2H, H-5), 5.41 (s, 1H, H-1), 5.54 (ddt, Hz, ³J_{4,5-trans} = 16.7 Hz, ³J_{4,5-cis} = 10.3 Hz, ³J_{4,3} = 6.9 Hz, 1H, H-4), 7.36–7.38 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.55–7.58 (m, 2H, H-3'').

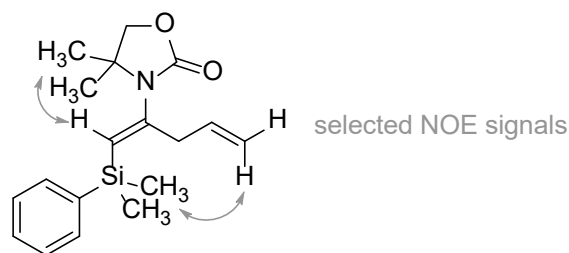
¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = -0.8 (2C, Si-CH₃), 25.9 (2C, 4-CH₃), 38.3 (C-3), 60.5 (C-3'), 76.1 (C-2') 118.0 (C-5), 120.8 (C-1), 128.1 (2C, C-2''), 129.3 (C-4''), 133.8 (2C, C-3''), 134.6 (C-4), 138.6 (C-1''), 147.9 (C-2), 155.4 (C-1').

²⁹Si NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm = -13.5.

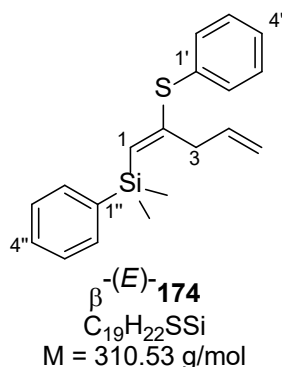
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3068, 2957, 1743, 1602, 1372, 1328, 1249, 1183, 1111, 1061, 1028, 979, 835.

HRMS (APCI): calculated for C₁₈H₂₆NO₂Si [M+H]⁺: 316.1727; found: 316.1734.

The E configuration of the double bond was established by NOESY measurements:



11.2.15 (E)-Dimethyl(phenyl)[2-(phenylthio)penta-1,4-dienyl]silane (β -(E)-**174**)



Prepared according to **GP3** using ethynyl(phenyl)sulfane (**156**, 35.6 mg, 0.265 mmol, 1.00 equiv), $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ (0.148M in Et_2O , 3.00 mL, 0.444 mmol, 1.67 equiv), and allyl bromide (0.20 mL, 2.3 mmol, 8.7 equiv) at -78°C to room temperature. Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 25 g, *n*-pentane, 19 mL) afforded the title compound β -(E)-**174** (49.1 mg, 60%) as a yellow oil.

$R_f = 0.62$ (*n*-pentane).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.36$ (s, 6H, Si- CH_3), 3.06 (m_c, 2H, H-3), 5.00–5.07 (m, 2H, H-5), 5.45 (s, 1H, H-1), 5.77 (ddt, $^3J_{4,5\text{-trans}} = 17.0 \text{ Hz}$, $^3J_{4,5\text{-cis}} = 10.2 \text{ Hz}$, $^3J_{4,3} = 6.5 \text{ Hz}$, 1H, H-4), 7.34–7.41 (m, 6H, H_{Ar}), 7.48–7.52 (m, 4H, H_{Ar}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -0.6$ (2C, Si- CH_3), 40.6 (C-3), 117.0 (C-5), 121.9 (C-1), 128.0 (2C, C_{Ar}), 128.6 (C_{Ar}), 129.1 (C_{Ar}), 129.4 (2C, C_{Ar}), 132.7 (C-1'), 133.9 (2C, C_{Ar}), 134.9 (2C, C_{Ar}), 135.3 (C-4), 139.3 (C-1''), 153.7 (C-2).

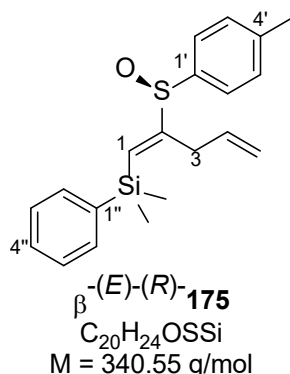
^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -14.3$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3076, 2960, 1638, 1566, 1474, 1247, 1112, 988, 912, 829, 778, 728, 689$.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{SSi}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 311.1284; found: 311.1281.

*The E configuration of the double bond was assigned by analogy with β -(E)-**151**.*

11.2.16 (R,E)-Dimethyl(phenyl)[2-(p-tolylsulfinyl)penta-1,4-dienyl]silane
(β -(E)-(R)-175)



Prepared according to **GP3** using (*R*)-ethynyl *p*-tolyl sulfoxide [(*R*)-**157**, 48.0 mg, 0.292 mmol, 1.00 equiv], $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ (0.152M in Et_2O , 3.00 mL, 0.460 mmol, 1.56 equiv), and allyl bromide (0.20 mL, 2.3 mmol, 7.9 equiv) at -78°C to room temperature. Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 25 g, *n*-pentane, 19 mL) afforded the title compound β -(E)-(R)-**175** (92.8 mg, 93%) as a pale yellow solid.

M.p. = $56\text{--}58^\circ\text{C}$.

$R_f = 0.32$ (*n*-pentane:Et₂O 80:20).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.47$ (s, 3H, Si-CH₃), 0.48 (s, 3H, Si-CH₃), 2.39 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.51–2.56 (m_c, 1H, H-3), 2.98 (ddt, $^3J_{3,4} = 16.3 \text{ Hz}$, $^2J_{3,3} = 5.3 \text{ Hz}$, $^4J_{3,5} = 1.9 \text{ Hz}$, 1H, H-3), 4.83 (m_c, 1H, H-5), 4.91 (m_c, 1H, H-5), 5.46 (dddd, $^3J_{4,5\text{-trans}} = 17.1 \text{ Hz}$, $^3J_{4,5\text{-cis}} = 10.1 \text{ Hz}$, $^3J_{4,3} = 7.0 \text{ Hz}$, $^3J_{4,3} = 5.3 \text{ Hz}$, 1H, H-4), 6.98 (s, 1H, H-1), 7.25 (m_c, 2H, H-3'), 7.32–7.36 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.48–7.52 (m, 4H, H-2', H-2'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -1.4$ (Si-CH₃), -1.3 (Si-CH₃), 21.5 (4'-CH₃), 33.6 (C-3), 117.4 (C-5), 126.4 (2C, C-2'), 127.2 (C-1), 128.0 (2C, C-3''), 129.5 (C-4''), 130.0 (2C, C-3'), 133.76 (C-4), 133.83 (2C, C-2''), 137.6 (C-1'), 139.7 (C-1'), 142.1 (C-4'), 158.4 (C-2).

^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -12.0$.

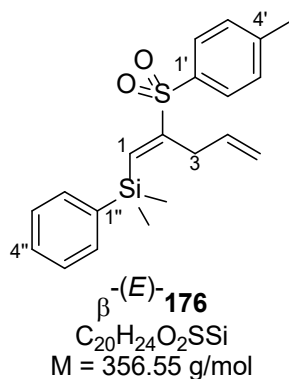
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3069, 3019, 2957, 1608, 1492, 1427, 1305, 1247, 1112, 1080, 1045, 987, 930, 900, 868, 819, 772, 742, 702$.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{OSSi}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 341.1390; found: 341.1394.

$[\alpha]_D^{20} = +173.0$ ($c=1.0$, CH_2Cl_2).

The *E* configuration of the double bond was assigned by analogy with β -(*E*)-**151**.

11.2.17 (*E*)-Dimethyl(phenyl)(2-tosylpenta-1,4-dienyl)silane (β -(*E*)-**176**)



Prepared according to **GP3** using ethynyl *p*-tolyl sulfone (**158**, 51.1 mg, 0.286 mmol, 1.00 equiv), $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ (0.245M in Et_2O , 2.00 mL, 0.490 mmol, 1.72 equiv), and allyl bromide (0.20 mL, 2.3 mmol, 8.1 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 30 g, cyclohexane:ethyl acetate 100:0 to 80:20) afforded the title compound β -(*E*)-**176** (61 mg, 59%) as a colorless oil.

$R_f = 0.38$ (cyclohexane:ethyl acetate 80:20).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.47$ (s, 6H, Si- CH_3), 2.42 (s, 3H, 4'- CH_3), 3.02 (m_c , 2H, H-3), 4.75 (ddt, $^3J_{5,4-\text{trans}} = 17.1 \text{ Hz}$, $^4J_{5,3} = 1.6 \text{ Hz}$, $^2J_{5,5} = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, H-5), 4.81 (ddt, $^3J_{5,4-\text{cis}} = 10.2 \text{ Hz}$, $^4J_{5,3} = 1.5 \text{ Hz}$, $^2J_{5,5} = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, H-5), 5.45 (ddt, $^3J_{4,5-\text{trans}} = 17.1 \text{ Hz}$, $^3J_{4,5-\text{cis}} = 10.2 \text{ Hz}$, $^3J_{4,3} = 6.1 \text{ Hz}$, 1H, H-4), 7.28 (s, 1H, H-1), 7.29 (m_c , 2H, H_{Ar}), 7.31–7.47 (m, 3H, H_{Ar}), 7.45–7.47 (m, 2H, H_{Ar}), 7.69 (m_c , 2H, H_{Ar}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -1.7$ (2C, Si- CH_3), 21.7 (4'- CH_3), 33.8 (C-3), 116.9 (C-5), 128.2 (2C, C_{Ar}), 128.7 (2C, C_{Ar}), 129.8 (2C, C_{Ar}), 133.9 (2C, C_{Ar}), 134.0 (C-4), 134.1 (C_{Ar}), 136.41 (C-1''), 136.44 (C-1'), 138.9 (C-1), 144.3 (C-4'), 153.8 (C-2).

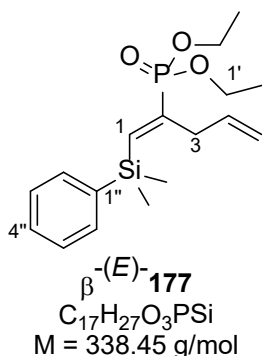
^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -11.6$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3068, 2955, 1595, 1427, 1299, 1250, 1143, 1084, 988, 914, 811, 715$.

HRMS (APCI): calculated for $C_{20}H_{25}O_2SSi$ $[M+H]^+$: 357.1339; found: 357.1338.

The *E* configuration of the double bond was assigned by analogy with β -(*E*)-**151**.

11.2.18 (E)-Diethyl 1-[dimethyl(phenyl)silyl]penta-1,4-dien-2-ylphosphonate
(β -(*E*)-**177**)



Prepared according to **GP3** using diethyl ethynylphosphonate (**167**, 45.6 mg, 0.281 mmol, 1.00 equiv), $(Me_2PhSi)_2Zn \cdot 4LiCl$ (0.222M in Et_2O , 2.00 mL, 0.444 mmol, 1.58 equiv), and allyl bromide (0.20 mL, 2.3 mmol, 8.2 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 25 g, cyclohexane:ethyl acetate 60:40, 19 mL) afforded the title compound β -(*E*)-**177** (76 mg, 82%) as a yellow oil.

$R_f = 0.22$ (cyclohexane:ethyl acetate 60:40).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = 0.44 (s, 6H, Si- CH_3), 1.28 (t, $^3J_{2',1'} = 7.1$ Hz, 6H, H-2'), 3.02 (m, 2H, H-3), 3.97–4.10 (m, 4H, H-1'), 4.89–4.94 (m, 2H, H-5), 5.68 (ddt, $^3J_{4,5-trans} = 17.0$ Hz, $^3J_{4,5-cis} = 10.2$ Hz, $^3J_{4,3} = 6.5$ Hz, 1H, H-4), 6.98 (d, $^3J_{1,P} = 34$ Hz, 1H, H-1), 7.31–7.36 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.49–7.51 (m, 2H, H-3'').

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = -1.4 (2C, Si- CH_3), 16.4 (d, $^3J_{2',P} = 6.2$ Hz, 2C, C-2'), 36.7 (d, $^2J_{3,P} = 14.2$ Hz, C-3), 61.8 (d, $^2J_{1',P} = 5.8$ Hz, 2C, C-1'), 116.3 (C-5), 128.0 (2C, C-2''), 129.4 (C-4''), 133.8 (2C, C-3''), 135.2 (C-4), 137.6 (C-1''), 146.2 (d, $^1J_{2,P} = 63.5$ Hz, C-2), 146.9 (d, $^2J_{1,P} = 1.4$ Hz, C-1).

^{29}Si NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = -13.6 (d, $^3J_{Si,P} = 28.5$ Hz).

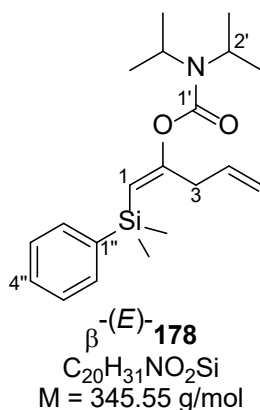
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (203 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = 18.3.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2984, 2907, 1637, 1586, 1428, 1391, 1247, 1163, 1113, 1053, 1020, 955, 813, 771.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{PSi}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 339.1540; found: 339.1537.

The *E* configuration of the double bond was assigned by analogy with β -(*E*)-**151**.

11.2.19 (E)-1-[Dimethyl(phenyl)silyl]penta-1,4-dien-2-yl diisopropylcarbamate (β -(*E*)-178**)**



Prepared according to **GP3** at -78°C using ethynyl diisopropylcarbamate (**165**, 48.8 mg, 0.288 mmol, 1.00 equiv), $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ (0.214M in Et_2O , 2.10 mL, 0.449 mmol, 1.56 equiv), and allyl bromide (0.20 mL, 2.3 mmol, 8.0 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 25 g, *n*-pentane:diethyl ether 100:0 to 90:10, 19 mL) afforded the title compound β -(*E*)-**178** (41 mg, 42%) as a yellow oil.

$R_f = 0.82$ (*n*-pentane:diethyl ether 90:10).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.34 (s, 6H, Si- CH_3), 1.07 (d, $^3J_{3',2'} = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, H-3'), 1.26 (d, $^3J_{3',2'} = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, H-3'), 3.14 (d, $^3J_{3,4} = 6.9 \text{ Hz}$, 2H, H-3), 3.62 (m_c, 1H, H-2'), 3.94 (m_c, 1H, H-2'), 5.08–5.14 (m, 2H, H-5), 5.16 (s, 1H, H-1), 5.86 (ddt, $^3J_{4,5\text{-trans}} = 17.0 \text{ Hz}$, $^3J_{4,5\text{-cis}} = 10.0 \text{ Hz}$, $^3J_{4,3} = 7.0 \text{ Hz}$, 1H, H-4), 7.32–7.34 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.54–7.56 (m, 2H, H-3'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -1.5 (2C, Si- CH_3), 20.6 (2C, C-3'), 21.2 (2C, C-3'), 40.6 (C-3), 45.7 (C-2'), 47.0 (C-2'), 111.3 (C-1), 117.7 (C-5), 127.8 (2C, C-2''), 128.9 (C-4''), 133.9 (2C, C-3''), 134.2 (C-4), 139.4 (C-1''), 152.1 (C-1'), 162.0 (C-2).

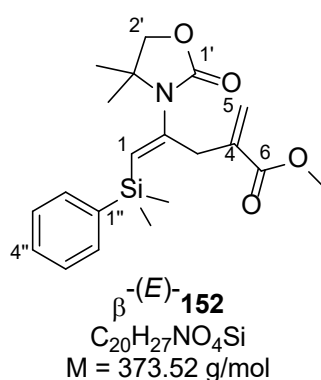
^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -14.2 .

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3068, 2965, 2931, 1705, 1633, 1427, 1369, 1327, 1302, 1263, 1212, 1137, 1111, 1089, 1042, 1006, 916.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{NO}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 346.2197; found: 346.2196.

The E configuration of the double bond was assigned by analogy with β -(E)-151.

11.2.20 (E)-Methyl 5-[dimethyl(phenyl)silyl]-4-(4,4-dimethyl-2-oxooxazolidin-3-yl)-2-methylenepent-4-enoate (β -(E)-152)



Prepared according to **GP3** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 38.7 mg, 0.278 mmol, 1.00 equiv), $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ (0.284M in Et_2O , 1.62 mL, 0.461 mmol, 1.65 equiv), and methyl 2-(bromomethyl)acrylate (0.20 mL, 1.6 mmol, 5.9 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 60 g, cyclohexane:*tert*-butylmethyl ether 85:15, 19 mL) afforded the title compound β -(E)-**152** (57.0 mg, 57%) as a yellow oil.

$R_f = 0.17$ (cyclohexan/ethyl acetate 80:20).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.44 (s, 6H, Si- CH_3), 1.34 (s, 6H, 3'- CH_3), 3.40 (m, 2H, H-3), 3.67 (s, 3H, O- CH_3), 3.92 (s, 2H, H-2'), 5.61 (s, 1H, H-1), 5.78 (m, 1H, H-5), 6.22 (m, 1H, H-5), 7.35–7.36 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.54–7.56 (m, 2H, H-3'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -1.1 (2C, Si- CH_3), 25.7 (2C, 4- CH_3), 36.2 (C-3), 51.9 (O- CH_3), 60.3 (C-3'), 75.9 (C-2'), 125.4 (C-1), 128.1 (2C, C-2''), 128.4 (C-5), 129.3 (C-4''), 133.9 (2C, C-3''), 136.5 (C-4), 138.5 (C-1''), 145.2 (C-2), 155.8 (C-1'), 167.4 (C-6).

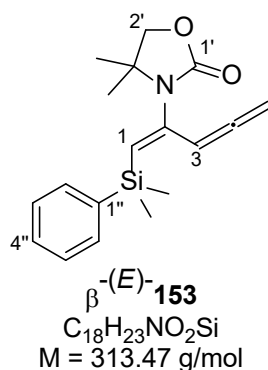
^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -13.5.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2952, 1745, 1605, 1428, 1372, 1329, 1251, 1186, 1137, 1068, 1029, 985, 834.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{NO}_4\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 374.1782; found: 374.1787.

The *E* configuration of the double bond was assigned by analogy with β -(*E*)-**151**.

11.2.21 (*E*)-3-{1-[Dimethyl(phenyl)silyl]penta-1,3,4-trien-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(*E*)-**153**)



Prepared according to **GP3** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 39.7 mg, 0.285 mmol, 1.00 equiv), $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ (0.284M in Et_2O , 1.62 mL, 0.461 mmol, 1.65 equiv), and propargyl bromide (0.24 mL, 2.7 mmol, 9.4 equiv, 80 wt.-% in toluene). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 60 g, cyclohexane:*tert*-butylmethyl ether 75:25, 19 mL) afforded the title compound β -(*E*)-**153** (38 mg, 43%) as a brown oil.

$R_f = 0.13$ (cyclohexane:ethyl acetate 80:20).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.47 (s, 6H, Si- CH_3), 1.34 (s, 6H, 3'- CH_3), 4.07 (s, 2H, H-2'), 5.03 (dd, $^4J_{5,3} = 6.5 \text{ Hz}$, $^2J_{5,5} = 1.5 \text{ Hz}$, 2H, H-5), 5.63 (mc, 1H, H-1), 5.95 (t, $^4J_{3,5} = 6.5 \text{ Hz}$, 1H, H-3), 7.37–7.38 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.55–7.57 (m, 2H, H-3'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -1.0 (2C, Si- CH_3), 26.4 (2C, 3'- CH_3), 60.1 (C-3'), 75.9 (C-2'), 80.0 (C-5), 94.3 (C-3), 128.2 (2C, C-2''), 129.5 (C-4''), 130.4 (C-1), 133.9 (2C, C-3''), 137.7 (C-1''), 141.3 (C-2), 155.7 (C-1'), 211.6 (C-4).

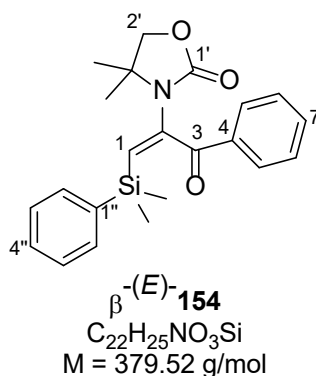
^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -13.6.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3326, 3067, 2972, 2196, 1936, 1737, 1580, 1396, 1348, 1249, 1191, 1111, 1069, 1027, 980, 836.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 314.1571; found: 314.1571.

The E configuration of the double bond was assigned by analogy with β -(E)-151.

11.2.22 (E)-3-{1-[Dimethyl(phenyl)silyl]-3-oxo-3-phenylprop-1-en-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(E)-154)



Prepared according to **GP3** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 39.9 mg, 0.287 mmol, 1.00 equiv), $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ (0.284M in Et_2O , 1.62 mL, 0.461 mmol, 1.60 equiv), and benzoyl chloride (0.18 mL, 1.6 mmol, 5.5 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 60 g, cyclohexane/*tert*-butylmethyl ether 100:0 to 75:25, 19 mL) afforded the title compound β -(E)-**154** (54.2 mg, 50%) as a yellow oil.

$R_f = 0.38$ (cyclohexane:ethyl acetate 80:20).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.28 (s, 6H, Si- CH_3), 1.35 (s, 6H, 3'- CH_3), 3.98 (s, 2H, H-2'), 6.09 (s, 1H, H-1), 7.27–7.29 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.37 (m_c, 2H, H-6), 7.47–7.49 (m, 2H, H-3''), 7.51–7.52 (m, 1H, H-7), 7.85–7.86 (m, 2H, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -1.61 (2C, Si- CH_3), 25.3 (2C, 3'- CH_3), 60.6 (C-3'), 76.0 (C-2'), 127.9 (2C, C-2''), 128.6 (2C, C-6), 129.0 (C-1), 129.2 (C-4''), 129.5 (2C, C-5), 133.3 (C-7), 133.9 (2C, C-3''), 136.6 (C-4), 137.8 (C-1''), 144.6 (C-2), 155.4 (C-1'), 194.3 (C-3).

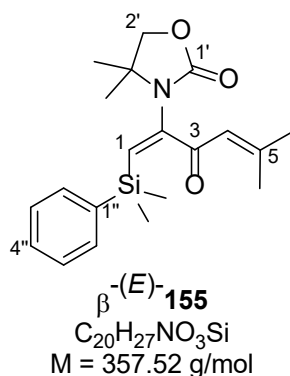
^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -12.5.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3067, 2973, 1747, 1670, 1580, 1448, 1376, 1323, 1220, 1184, 1112, 1073, 1027, 887, 814.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 380.1676; found: 380.1676.

The *E* configuration of the double bond was assigned by analogy with β -(*E*)-**151**.

11.2.23 (*E*)-3-{1-[Dimethyl(phenyl)silyl]-5-methyl-3-oxohexa-1,4-dien-2-yl}-4,4-dimethyl-oxazolidin-2-one (β -(*E*)-**155**)



Prepared according to **GP3** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 40.2 mg, 0.285 mmol, 1.00 equiv), $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn} \cdot 4\text{LiCl}$ (0.354M in Et_2O , 1.30 mL, 0.461 mmol, 1.61 equiv), and 3-methylbut-2-enoyl chloride (0.23 mL, 2.1 mmol, 7.2 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 25 g, cyclohexane:ethyl acetate 100:0 to 90:10, 19 mL) afforded the title compound β -(*E*)-**155** (64.1 mg, 63%) as a yellow solid.

M.p.: 70 °C (CH_2Cl_2).

$R_f = 0.28$ (cyclohexane:ethyl acetate 70:30).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.43 (s, 6H, Si- CH_3), 1.37 (s, 6H, 3'- CH_3), 1.83 (d, $^4J_{6,4} = 1.0 \text{ Hz}$, 3H, H-6), 2.02 (d, $^4J_{6,4} = 0.8 \text{ Hz}$, 3H, H-6), 4.10 (s, 2H, H-2'), 5.93 (s, 1H, H-1), 6.18 (m, 1H, H-4), 7.32–7.34 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.54–7.56 (m, 2H, H-3'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -1.3 (2C, Si- CH_3), 21.2 (C-6), 25.6 (2C, 3'- CH_3), 28.1 (C-6), 60.4 (C-3'), 76.2 (C-2'), 121.9 (C-4), 127.9 (2C, C-2''), 129.0 (C-4''), 131.9 (C-1), 133.8 (2C, C-3''), 138.9 (C-1''), 146.9 (C-2), 155.8 (C-1'), 158.9 (C-5), 190.3 (C-3).

^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -12.8$.

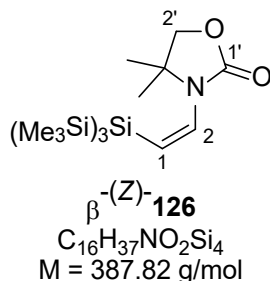
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3064, 2968, 2909, 1736, 1669, 1610, 1577, 1398, 1331, 1259, 1184, 1110, 1069, 931, 820$.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 358.1833; found: 358.1835.

*The E configuration of the double bond was assigned by analogy with β -(E)-**151**.*

11.3 Radical Silylzincation of Terminal Alkynes

11.3.1 (Z)-3-{2-[1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]vinyl}-4,4-dimethyl-oxazolidin-2-one (β -(Z)-**126**)



Prepared according to **GP4** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 38.3 mg, 0.275 mmol, 1.00 equiv) and $[(Me_3Si)_3Si]_2Zn$ (165 mg, 0.294 mmol, 1.07 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (21×3 cm, *n*-pentane:Et₂O 100:0 to 95:5 + 1% Et₃N, 19 mL, #43–63) afforded the title compound β -(Z)-**126** (93.5 mg, 88%) as a white solid.

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ /ppm = 0.38 (s, 27H, Si–CH₃), 0.70 (s, 6H, 3'–CH₃), 3.36 (s, 2H, H-2'), 5.42 (d, ³J_{1,2} = 11.5 Hz, 1H, H-1), 6.04 (d, ³J_{2,1} = 11.5 Hz, 1H, H-2).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆): δ /ppm = 1.9 (9C, Si–CH₃), 24.1 (2C, 3'–CH₃), 58.3 (C-3'), 73.9 (C-2'), 117.9 (C-1), 132.4 (C-2), 154.1 (C-1').

²⁹Si NMR (100 MHz, CDCl₃): δ /ppm = –16.3.

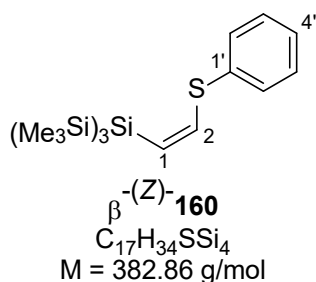
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2953, 2894, 1747, 1604, 1379, 1325, 1244, 1038, 828.

HRMS (EI): calculated for C₁₆H₃₇NO₂Si₄ [M]⁺: 387.1896; found: 387.1885.

The Z configuration of the double bond was determined on the basis of the ¹H NMR coupling constant of the vinylic protons (³J = 11.5 Hz).

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[109]

**11.3.2 (Z)-1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-[2-(phenylthio)vinyl]-2-(trimethylsilyl)trisilane
(β -(Z)-160)**



Prepared according to **GP4** using ethynyl(phenyl)sulfane (**156**, 36.3 mg, 0.270 mmol, 1.00 equiv) and $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (193 mg, 0.345 mmol, 1.28 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 50 g, *n*-pentane, 19 mL #8–19, second column chromatography: *Biotage*, 25 g, *n*-pentane, 19 mL, #8–11) afforded the title compound β -(Z)-**160** (43.0 mg, 42%) as a beige oil.

$R_f = 0.87$ (*n*-pentane).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.24$ (s, 27H, Si-CH₃), 5.98 (d, $^3J_{1,2} = 11.9$ Hz, 1H, H-1), 7.11 (d, $^3J_{2,1} = 11.9$ Hz, 1H, H-2), 7.20–7.23 (m, 1H, H-4'), 7.29–7.35 (m, 4H, H-2', H-3').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.0$ (9C, Si-CH₃), 125.4 (C-1), 126.8 (C-4'), 129.2 (2C, C_{Ar}), 129.9 (2C, C_{Ar}), 136.6 (C-1'), 141.0 (C-2).

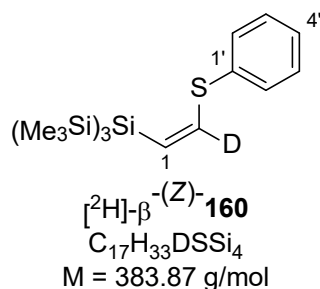
^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -12.6$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2949, 2893, 1701, 1581, 1525, 1477, 1438, 1395, 1242, 953, 824, 736, 685$.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{SSi}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 383.1531; found: 383.1524.

The Z configuration of the double bond was determined on the basis of the ^1H NMR coupling constant of the vinylic protons ($^3J = 11.9$ Hz).

11.3.3 (Z)-1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-[2-(phenylthio)vinyl]-2-(trimethylsilyl)trisilane
([²H]-β-(Z)-160)

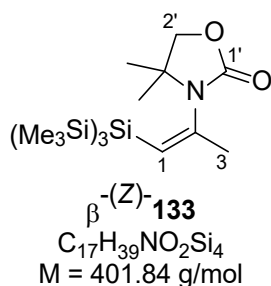


Prepared according to **GP5** using ethynyl(phenyl)sulfane (**156**, 35.3 mg, 0.263 mmol, 1.00 equiv) and [(Me₃Si)₃Si]₂Zn (176 mg, 0.314 mmol, 1.19 equiv). Purification of the crude product (*Z*:*E* > 95:5) by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 35 g, *n*-pentane, 19 mL, #4–9) afforded the title compound [²H]-β-(*Z*)-**160** (63.0 mg, 63%, *Z*:*E* = 39:61, [²H] = 92%) in an inseparable mixture with the *E* isomer as a beige oil.

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 0.36 (s, 27H, Si-CH₃), 5.98 (m, 1H, H-1), 6.88–6.92 (m, 1H, H-4'), 6.96–6.99 (m, 2H, H_{Ar}), 7.23–7.24 (m, 2H, H_{Ar}).

The deuteration grade was determined by ¹H NMR spectroscopy.

11.3.4 (Z)-3-{1-[1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]prop-1-en-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β-(Z)-133)



Prepared according to **GP6** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 39.3 mg, 0.282 mmol, 1.00 equiv), [(Me₃Si)₃Si]₂Zn (183 mg, 0.327 mmol, 1.16 equiv), and methyl iodide (0.10 mL, 1.6 mmol, 5.6 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 60 g, cyclohexane:*tert*-butylmethyl ether 100:0 to 90:10 + 1% Et₃N, 19 mL) afforded the title compound β-(*Z*)-**133** (67.9 mg, 60%) as a yellow solid.

R_f = 0.29 (cyclohexane:ethyl acetate 80:20).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.19 (s, 27H, $\text{Si}-\text{CH}_3$), 1.39 (s, 6H, $3'-\text{CH}_3$), 2.07 (d, $^4J_{3,1}$ = 0.9 Hz, 3H, H-3), 4.01 (s, 2H, H-2'), 5.59 (d, $^4J_{1,3}$ = 1.0 Hz, 1H, H-1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.6 (9C, $\text{Si}-\text{CH}_3$), 26.5 (2C, $3'-\text{CH}_3$), 27.5 (C-3), 60.4 (C-3'), 75.4 (C-2'), 126.3 (C-1), 142.4 (C-2), 155.3 (C-1').

^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -12.1.

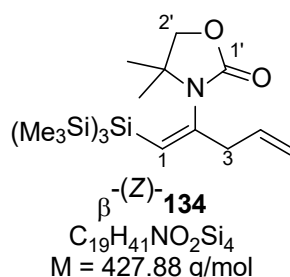
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2945, 2891, 1744, 1617, 1465, 1366, 1237, 1193, 1081, 1024, 979, 818.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{NO}_2\text{Si}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 402.2131; found: 402.2130.

The Z configuration of the double bond was assigned by analogy with β -(Z)-134.

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[109,110]

11.3.5 (Z)-3-{1-[1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]penta-1,4-dien-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(Z)-134)



Prepared according to **GP6** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 39.3 mg, 0.282 mmol, 1.00 equiv), $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (175 mg, 0.312 mmol, 1.11 equiv), and allyl bromide (0.18 mL, 2.1 mmol, 7.4 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 60 g, cyclohexane:*tert*-butylmethyl ether 100:0 to 90:10 + 1% Et_3N , 19 mL) afforded the title compound β -(Z)-**134** (102 mg, 85%) as a yellow solid.

R_f = 0.47 (cyclohexane:ethyl acetate 80:20).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.19 (s, 27H, $\text{Si}-\text{CH}_3$), 1.39 (s, 6H, $3'-\text{CH}_3$), 3.00 (m_c , 2H, H-3), 4.02 (s, 2H, H-2'), 5.08 (m_c , 1H, H-5), 5.12 (m_c , 1H, H-5), 5.69 (s, 1H, H-1), 5.85 (ddt, $^3J_{4,5-\text{trans}}$ = 17.1 Hz, $^3J_{4,5-\text{cis}}$ = 10.2 Hz, $^3J_{4,3}$ = 6.7 Hz, 1H, H-4).

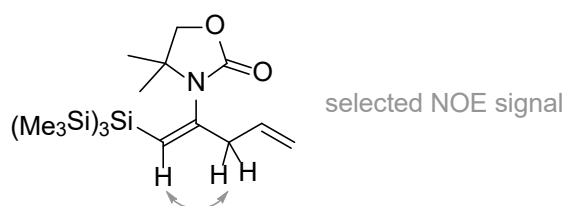
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.6 (9C, Si- CH_3), 26.7 (2C, 3'- CH_3), 43.8 (C-3), 60.4 (C-3'), 75.4 (C-2'), 117.5 (C-5), 127.2 (C-1), 135.6 (C-4), 144.6 (C-2), 155.5 (C-1').

^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -12.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3080, 2949, 2894, 1736, 1640, 1612, 1394, 1374, 1348, 1241, 1189, 1066, 1026, 991, 912, 824.

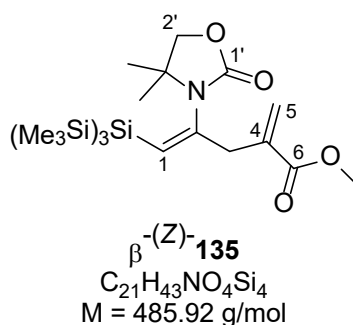
HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NO}_2\text{Si}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 428.2287; found: 428.2285.

The *Z* configuration of the double bond was established by NOESY measurements:



The spectral data are in agreement with those previously reported.^[109,110]

11.3.6 Methyl (*Z*)-4-(4,4-dimethyl-2-oxooxazolidin-3-yl)-5-[1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]-2-methylenepent-4-enoate (β -(*Z*)-**135**)



Prepared according to **GP6** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 40.1 mg, 0.288 mmol, 1.00 equiv), $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (178 mg, 0.317 mmol, 1.10 equiv), and methyl 2-(bromomethyl)acrylate (0.26 mL, 2.1 mmol, 7.6 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 60 g, cyclohexane/*tert*-butylmethyl ether 100:0 to 85:15 + 1% Et_3N , 19 mL) afforded the title compound β -(*Z*)-**135** (84.9 mg, 61%) as a yellow solid.

$R_f = 0.33$ (cyclohexane:ethyl acetate 80:20).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.17 (s, 27H, $\text{Si}-\text{CH}_3$), 1.43 (s, 6H, $3'-\text{CH}_3$), 3.30 (s, 2H, H-3), 3.73 (s, 3H, $\text{O}-\text{CH}_3$), 4.01 (s, 2H, H-2'), 5.53 (s, 1H, H-1), 5.80 (m, 1H, H-5), 6.31 (m, 1H, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.55 (9C, $\text{Si}-\text{CH}_3$), 26.4 (2C, $3'-\text{CH}_3$), 41.2 (C-3), 52.1 ($\text{O}-\text{CH}_3$), 60.4 (C-3'), 75.7 (C-2'), 126.6 (C-1), 128.4 (C-5), 137.6 (C-4), 143.0 (C-2), 155.3 (C-1'), 167.3 (C-6).

^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -11.9.

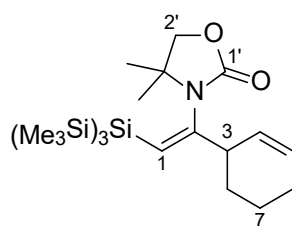
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2946, 2892, 1751, 1710, 1433, 1369, 1307, 1218, 1025, 948, 829.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{NO}_4\text{Si}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 486.2342; found: 486.2333.

The Z configuration of the double bond was assigned by analogy with β -(Z)-134.

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[109,110]

11.3.7 (Z)-3-{1-[Cyclohex-2-enyl]-2-(1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]vinyl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(Z)-136)



β -(Z)-**136**
 $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{Si}_4$
 $M = 467.94 \text{ g/mol}$

Prepared according to **GP6** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 39.6 mg, 0.285 mmol, 1.00 equiv), $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (184 mg, 0.328 mmol, 1.15 equiv), and 3-bromocyclohex-1-ene (0.23 mL, 2.0 mmol, 7.0 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 60 g, cyclohexane:*tert*-butylmethyl ether 100:0 to 90:10 + 1% Et_3N , 19 mL) afforded the title compound β -(Z)-**136** (115 mg, 87%) as a yellow solid.

$R_f = 0.38$ (cyclohexane:ethyl acetate 80:20).

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.18–0.19 (m, 27H, Si-CH_3), 1.34 (s, 3H, $3'\text{-CH}_3$), 1.46 (s, 3H, $3'\text{-CH}_3$), 1.48–1.57 (m, 1H, H-7), 1.59–1.64 (m, 1H, H-8), 1.66–1.75 (m, 1H, H-7), 1.81–1.87 (m, 1H, H-8), 1.94–2.04 (m, 2H, H-6), 2.87 (m_c, 1H, H-3), 3.99 (m_c, 2H, H-2'), 5.60 (m_c, 1H, H-4), 5.69 (s, 1H, H-1), 5.83 (m_c, 1H, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.6 (9C, Si-CH_3), 19.9 (C-7), 25.3 (C-6), 25.4 ($3'\text{-CH}_3$), 27.8 ($3'\text{-CH}_3$), 28.8 (C-8), 43.8 (C-3), 59.8 (C-3'), 75.6 (C-2'), 126.2 (C-1), 129.0 (2C, C-4, C-5), 149.2 (C-2), 155.4 (C-1').

^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = –12.1.

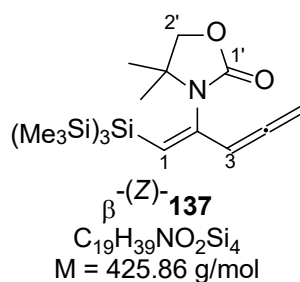
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3015, 2942, 2892, 1739, 1608, 1396, 1372, 1349, 1240, 1190, 1073, 1058, 1027, 958, 826.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{NO}_2\text{Si}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 468.2600; found: 468.2597.

The Z configuration of the double bond was assigned by analogy with β -(Z)-134.

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[109,110]

11.3.8 (Z)-3-{1-[1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]penta-1,3,4-trien-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(Z)-137)



Prepared according to **GP6** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 39.0 mg, 0.280 mmol, 1.00 equiv), $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (180 mg, 0.322 mmol, 1.15 equiv), and methyl propargyl bromide (80 wt-% in toluene, 0.23 mL, 2.1 mmol, 7.4 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 60 g, cyclohexane/*tert*-butylmethyl ether 100:0 to 90:10 + 1% Et_3N , 19 mL) afforded the title compound β -(Z)-**137** (59.3 mg, 50%) as a yellow solid.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.21 (s, 27H, $\text{Si}-\text{CH}_3$), 1.37 (s, 6H, $3'-\text{CH}_3$), 4.08 (s, 2H, H-2'), 5.04 (dd, $^4J_{5,3} = 6.7$ Hz, $^2J_{5,5} = 0.9$ Hz, 2H, H-5), 5.84 (t, $^4J_{3,5} = 6.7$ Hz, 1H, H-3), 5.96 (m, 1H, H-1).

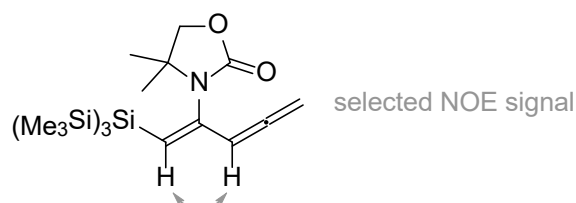
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.6 (9C, $\text{Si}-\text{CH}_3$), 26.9 (2C, $3'-\text{CH}_3$), 60.6 (C-3'), 75.4 (C-2'), 79.8 (C-5), 97.9 (C-3), 130.4 (C-1), 139.1 (C-2), 155.7 (C-1'), 209.8 (C-4).

^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -11.7.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2946, 2891, 1937, 1744, 1578, 1371, 1242, 1191, 1060, 1020, 987, 824.

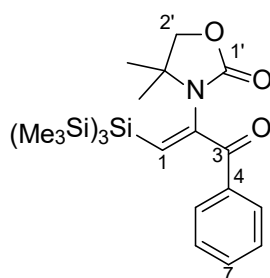
HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{NO}_2\text{Si}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 426.2131; found: 426.2124.

The Z configuration of the double bond was established by NOESY measurements:



The spectral data are in agreement with those previously reported.^[109,110]

11.3.9 (Z)-3-{1-[1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]-3-oxo-3-phenyl-prop-1-en-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(Z)-139)



β -(Z)-**139**
 $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{NO}_3\text{Si}_4$
 $M = 491.92$ g/mol

Prepared according to **GP6** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 39.6 mg, 0.285 mmol, 1.00 equiv), $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (179 mg, 0.320 mmol, 1.12 equiv), and benzoyl chloride (0.19 mL, 1.7 mmol, 5.8 equiv). Purification by flash column chromatography on silica

gel (*Biotage*, 25 g, cyclohexane:ethyl acetate 100:0 to 90:10, 19 mL) afforded the title compound β -(*Z*)-**139** (100 mg, 72%) as a yellow solid.

R_f = 0.35 (cyclohexane:ethyl acetate 80:20).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.21 (s, 27H, Si- CH_3), 1.28 (s, 6H, 3'- CH_3), 4.12 (s, 2H, H-2'), 6.85 (s, 1H, H-1), 7.44 (m, 2H, H-6), 7.55 (m, 1H, H-7), 7.78–7.80 (m, 2H, H-5).

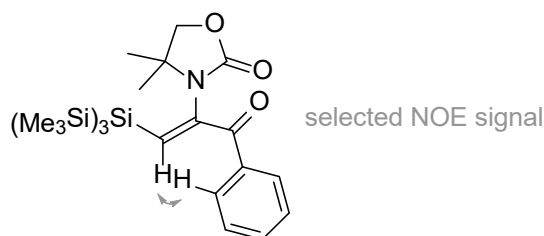
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.5 (9C, Si- CH_3), 27.0 (2C, 3'- CH_3), 60.5 (C-3'), 75.4 (C-2'), 128.6 (2C, C-6), 129.4 (2C, C-5), 132.7 (C-7), 137.3 (C-4), 143.6 (C-2), 147.8 (C-1), 155.8 (C-1'), 193.8 (C-3).

^{29}Si NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -11.2.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2943, 2891, 1751, 1658, 1591, 1462, 1445, 1394, 1378, 1304, 1241, 1198, 1074, 1035, 828.

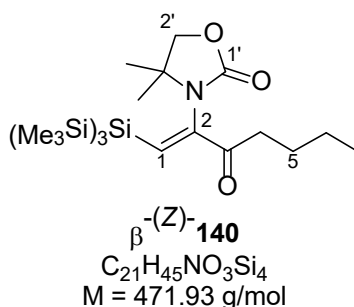
HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{NO}_3\text{Si}_4\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 514.2056; found: 514.2049.^[109]

The Z configuration of the double bond was established by NOESY measurements:



The spectral data are in agreement with those previously reported.^[109,110]

11.3.10 (Z)-3-{1-[1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]-3-oxohept-1-en-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(Z)-140)



Prepared according to **GP6** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 39.7 mg, 0.285 mmol, 1.00 equiv), $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (178 mg, 0.318 mmol, 1.12 equiv), and valeroyl chloride (0.24 mL, 2.8 mmol, 9.9 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 60 g, cyclohexane:*tert*-butylmethyl ether 100:0 to 85:15 + 1% Et_3N , 19 mL) afforded the title compound β -(Z)-**140** (79.0 mg, 59%, *Z:E* = 81:19) as a yellow oil.

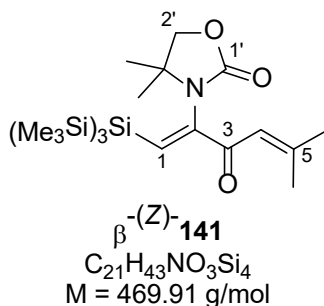
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.26 (s, 27H, $\text{Si}-\text{CH}_3$), 0.92 (t, $^3J_{7,6} = 7.3 \text{ Hz}$, 3H, H-7), 1.23 (s, 6H, $3'-\text{CH}_3$), 1.29–1.40 (m, 2H, H-6), 1.55–1.65 (m, 2H, H-5), 2.68 (t, $^3J_{4,5} = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, H-4), 4.14 (s, 2H, H-2'), 7.30 (s, 1H, H-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2954, 2894, 1752, 1683, 1588, 1463, 1377, 1243, 1189, 1058, 825, 758, 685.

HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{NO}_3\text{Si}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 472.2549; found: 472.2540.

The spectral data are in agreement with those previously reported.^[109,110]

11.3.11 (Z)-3-{1-[1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]-5-methyl-3-oxo-hexa-1,4-dien-2-yl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(Z)-141)



Prepared according to **GP6** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 39.2 mg, 0.282 mmol, 1.00 equiv), $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ (181 mg, 0.324 mmol, 1.15 equiv), and 3-methylbut-2-enoyl chloride (0.23 mL, 2.1 mmol, 7.3 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 60 g, cyclohexane:*tert*-butylmethyl ether 100:0 to 80:20, 19 mL) afforded the title compound β -(*Z*)-**141** (69.8 mg, 53%) as a yellow solid.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.24 (s, 27H, Si- CH_3), 1.24 (s, 6H, 3'- CH_3), 1.92 (d, $^4J_{6,4}$ = 0.9 Hz, 3H, H-6), 2.1 (d, $^4J_{6,4}$ = 0.9 Hz, 3H, H-6), 4.12 (s, 2H, H-2'), 6.30 (m, 1H, H-4), 7.11 (s, 1H, H-1).

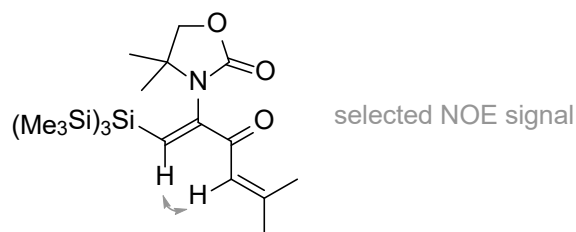
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.6 (9C, Si- CH_3), 21.1 (C-6), 26.9 (2C, 3'- CH_3), 27.9 (C-6), 60.5 (C-3'), 75.5 (C-2'), 121.4 (C-4), 145.0 (C-1), 146.1 (C-2), 156.1 (C-1'), 156.3 (C-5), 189.6 (C-3).

^{29}Si NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -11.2.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2953, 1748, 1658, 1605, 1401, 1384, 1218, 1144, 1074, 1032, 936.

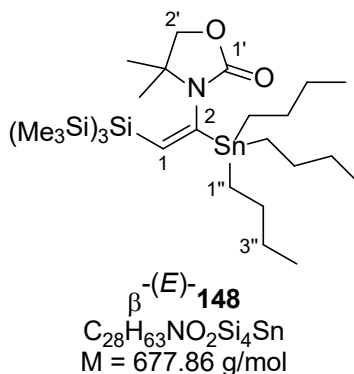
HRMS (APCI): calculated for $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{NO}_3\text{Si}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 470.2393; found: 470.2385.

The Z configuration of the double bond was established by NOESY measurements:



The spectral data are in agreement with those previously reported.^[109,110]

11.3.12 (E)-3-{2-[1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan-2-yl]-1-(tributylstannyl)vinyl}-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (β -(E)-148)



Prepared according to **GP6** using 3-ethynyl-4,4-dimethyloxazolidin-2-one (**124**, 38.2 mg, 0.275 mmol, 1.00 equiv), $[(Me_3Si)_3Si]_2Zn$ (176 mg, 0.314 mmol, 1.14 equiv), and tributyltin chloride (0.60 mL, 2.2 mmol, 8.1 equiv). Purification by flash column chromatography on silica gel (*Biotage*, 25 g, cyclohexane:ethyl acetate 100:0 to 90:10 + 1% Et_3N , 19 mL) afforded the title compound β -(E)-**148** (109 mg, 59%) as a colorless oil.

$R_f = 0.32$ (cyclohexane:ethyl acetate 90:10).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 0.21$ (s, 27H, $Si-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{4'',3''} = 7.3$ Hz, 9H, H-4''), 0.93–0.97 (m, 6H, H-1''), 1.28–1.35 (m, 12H, 3'- CH_3 , H-3''), 1.47–1.53 (m, 6H, H-2''), 4.02 (s, 2H, H-2'), 6.10 (s, 1H, H-1).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 1.8$ (9C, $Si-CH_3$), 12.4 (3C, C-1''), 13.8 (3C, C-4''), 25.9 (2C, 3'- CH_3), 27.5 (3C, C-3''), 29.2 (3C, C-2''), 60.8 (C-3'), 74.7 (C-2'), 145.5 (C-1), 155.1 (C-1'), 156.8 (C-2).

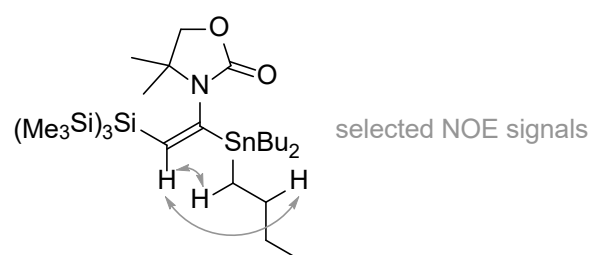
^{29}Si NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = -12.0$.

^{119}Sn NMR (187 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = -35.9$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 2953, 2924, 2871, 2852, 1738, 1542, 1461, 1391, 1373, 1329, 1242, 1220, 1190, 1057, 1027, 828$.

HRMS (APCI): calculated for $C_{28}H_{64}NO_2Si_4Sn$ $[M+H]^+$: 678.3031; found: 678.3036.

The E configuration of the double bond was established by NOESY measurements:



ANHANG

A1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

[α]	spezifischer Drehwert
δ	chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
λ	Wellenlänge
ACCN	1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril)
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
Äquiv.	Äquivalente
Ar	Aryl
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
br	breit
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
°C	Grad Celsius
c	Konzentration
cm	Zentimeter
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
dba	Dibenzylidenacetone
DBPO	Dibenzolperoxid
DCE	1,2-Dichlorethen
<i>n</i> -Dec	<i>n</i> -Decyl
dm	Dezimeter
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDG	elektronenschiebende Gruppe
EPR	electron paramagnetic resonance
equiv	Äquivalente

ESI	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
EWG	elektronenziehende Gruppe
E–X	Elektrophil
FT	Fourier-Transformation
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
Het	Heteroatom
HG	Hauptgruppe
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie
Hrsg.	Herausgeber
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>iso</i>
In	Radikalstarter
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
LG	Abgangsgruppe
Lit.	Literatur
LUMO	Niedrigste unbesetzte Molekülorbital
M	Mega oder Metall oder Molekülmasse
M	molar
m	Multipllett
m _c	zentrosymmetrisches Multipllett
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
mg	Milligramm

MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
Mol-% oder mol%	Molprozent
m.p.	Schmelzpunkt
n.b.	nicht bestimmt
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
nm	Nanometer
NMR	nuclear magnetic resonance
NOESY	nuclear OVERHAUSER effect spectroscopy
p	<i>para</i>
<i>n</i> -Pent	<i>n</i> -Pentyl
Ph	Phenyl
pin	Pinakolato
ppm	parts per million
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Propyl
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
q	Quartett
quant.	quantitativ
quint	Quintett
R	organischer Rest oder wie an entsprechender Stelle definiert
R _f	Retardierungsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S.	Seite
S _N '	nukleophile Substitution in allylischer Position zur Abgangsgruppe
S _H 2	homolytische Substitution 2. Ordnung
S _N 2	nukleophile Substitution 2. Ordnung
T	Temperatur
t	Triplett

<i>t</i>	<i>tert</i>
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Dünnschichtchromatografie
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -Tolyl
Tos	Tosyl
sext	Sextett
UV	Ultraviolett
wt.-%	weight percent
X	Radikalstarter, Gegenanion
ÜM	Übergangsmetall

A2 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) E. A. Anderson, D. S. W. Lim in *Science of Synthesis, Knowledge Update 2015/1* (Hrsg.: M. Oestreich, C. Ramsden, T. Wirth), Thieme, Stuttgart, **2015**, S. 59–157; b) K. Oshima in *Science of Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: S. V. Ley, I. Fleming), Thieme, Stuttgart, **2002**, S. 713–756.
- [2] *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**; b) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **2001**.
- [3] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**.
- [4] a) T. H. Chan, I. Fleming, *Synthesis* **1979**, 761–786; b) E. Langkopf, D. Schinzer, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1375–1408.
- [5] a) R. J.-R. Hwu, S.-C. Tsay, B.-L. Cheng in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1998**, S. 431–494; b) I. Fleming, A. Barbero, D. Walter, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2063–2192.
- [6] I. Fleming, J. Dunoguès, R. Smithers, *Org. React.* **1989**, 37, 57–575.
- [7] Für Übersichtsartikel siehe: a) S. E. Denmark, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2915–2927; b) S. E. Denmark, R. F. Sweis in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 163–213; c) S. E. Denmark, M. H. Ober, *Aldrichim. Acta* **2003**, 36, 75–85; d) T. Hiyama in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 421–453; e) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Synlett* **1991**, 845–853.
- [8] Für eine ausgewählte stereoselektive Reduktion eines Alkynylsilans durch ein Diimidtransferreagenz siehe: B. M. Trost, M. U. Frederiksen, J. P. N. Papillon, P. E. Harrington, S. Shin, B. T. Shireman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3666–3667.
- [9] Für ausgewählte Beispiele siehe: a) J. A. Soderquist, B. Santiago, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5113–5116; b) J. C. Anderson, R. H. Munday, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8971–8974.
- [10] Für ein repräsentatives Beispiel siehe: T. Kamei, K. Itami, J.-i. Yoshida, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1824–1835.
- [11] Für ausgewählte Beispiele siehe: a) H. Shinokubo, H. Miki, T. Yokoo, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron* **1995**, 51, 11681–11692; b) K. Murakami, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1415–1417.
- [12] *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances* (Hrsg.: B. Marciniak), Springer, **2009**.

- [13] Für kürzlich erschienene Übersichtsartikel zu übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierungen von C–C-Mehrfachbindungen siehe: a) M. Zaranek, B. Marciniec, P. Pawluc, *Org. Chem. Front.* **2016**, 3, 1337–1344; b) J. Sun, L. Deng, *ACS Catal.* **2016**, 6, 290–300; c) B. M. Trost, Z. T. Ball, *Synthesis* **2005**, 853–887; d) B. Marciniec, *Silicon Chem.* **2002**, 1, 155–175.
- [14] Für die Darstellung langlebiger Silylradikale durch Einelektronenoxidationen von Silylmetallverbindungen siehe: a) M. Kira, T. Obata, I. Kon, H. Hashimoto, M. Ichinohe, H. Sakurai, S. Kyushin, H. Matsumoto, *Chem. Lett.* **1998**, 1097–1098; b) A. Sekiguchi, T. Fukawa, M. Nakamoto, V. Y. Lee, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9865–9869.
- [15] Für die Darstellung von Silylradikalen durch photolytische Si–B-Bindungshomolyse siehe: A. Matsumoto, Y. Ito, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5707–5711.
- [16] Für Übersichtsartikel zu Silylradikalen siehe: a) Y. Landais in *Science of Synthesis, Knowledge Update* 2013/3 (Hrsg.: K. Banert, A. P. Dobbs, D. G. Hall, M. North, M. Oestreich), Thieme, Stuttgart, **2013**, S. 43–92; b) C. Chatgililoglu, *Organosilanes in Radical Chemistry*, Wiley, Chichester, **2004**; c) C. Chatgililoglu, C. H. Schiesser in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, **2001**, S. 341–390; d) C. Chatgililoglu, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1229–1251.
- [17] M. G. Steinmetz, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1527–1588.
- [18] Für die photolytische Spaltung von Silan siehe: D. G. White, E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3897–3902.
- [19] C. Chatgililoglu, M. Newcomb, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 44, 67–112.
- [20] a) G. W. Sluggett, W. J. Leigh, *Organometallics* **1992**, 11, 3731–3736; b) W. J. Leigh, G. W. Sluggett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7531–7532; c) W. J. Leigh, G. W. Sluggett, *Organometallics* **1994**, 13, 269–281; d) G. W. Sluggett, W. J. Leigh, *Organometallics* **1994**, 13, 1005–1013.
- [21] Für einen Übersichtsartikel zu Additionen von Silylradikalen an ungesättigte Verbindungen siehe: A. Alberti, G. F. Pedulli, *Rev. Chem. Intermed.* **1987**, 8, 207–246.
- [22] C. A. Burkhard, R. H. Krieble, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2687–2689.
- [23] Für ausgewählte Beispiele aus der Literatur siehe: a) L. H. Sommer, F. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 188–188; b) F. W. Pietrusza, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 484–486.
- [24] R. A. Benkeser, R. A. Hickner, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5298–5300.
- [25] R. A. Benkeser, M. L. Burrous, L. E. Nelson, J. V. Swisher, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4385–4389.
- [26] Für EPR-spektroskopische Untersuchungen von silylsubstituierten Vinylradikalen siehe: a) D. Griller, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6203–6205; b) J. W.

- Cooper, D. Griller, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 233–235; c) D. Griller, J. W. Cooper, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4269–4275.
- [27] C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3292–3296.
- [28] N. M. K. El-Durini, R. A. Jackson, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 117–121.
- [29] J. M. Kanabus-Kaminska, J. A. Hawari, D. Griller, C. Chatgililoglu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5267–5268.
- [30] Für einen Übersichtsartikel zu langlebigen und stabilen Silylradikalen siehe: B. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig in *Encyclopedia of radicals in chemistry, biology, and materials* (Hrsg.: C. Chatgililoglu, A. Studer), Wiley, Chichester, **2012**, S. 2117–2146.
- [31] BDE (Si–H) Et₃Si–H: 90.1 kcal/mol; BDE (Si–H) (Me₃Si)₃Si–H: 79.0 kcal/mol. Siehe Lit. [29].
- [32] Für Übersichtsartikel zu (Me₃Si)₃SiH siehe: a) C. Chatgililoglu, J. Lalevée, *Molecules* **2012**, 17, 527–555; b) C. Chatgililoglu, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2310–2320; c) C. Chatgililoglu, C. Ferreri, T. Gimisis in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, **1998**, S. 1539–1579.
- [33] B. Kopping, C. Chatgililoglu, M. Zehnder, B. Giese, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3994–4000.
- [34] K. Miura, K. Oshima, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 2356–2364.
- [35] Y. Liu, S. Yamazaki, S. Yamabe, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 556–561.
- [36] Für ein weiteres Beispiel einer radikalischen Hydrosilylierung von terminalen Alkinen mit Sauerstoff als Radikalstarter siehe: J. Wang, Z. Zhu, W. Huang M. Deng, X. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 639, 2188–2192.
- [37] A. B. Zaborovskiy, D. S. Lutsyk, R. E. Prystansky, V. I. Kopylets, V. I. Timokhin, C. Chatgililoglu, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2912–2919.
- [38] A. Postigo, S. Kopsov, C. Ferreri, C. Chatgililoglu, *Org. Lett.* **2007**, 9, 5159–5162.
- [39] S. Narayan, J. Muldoon, M. G. Finn, V. V. Fokin, H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3275–3279.
- [40] Für einen Übersichtsartikel zu synthetischen Radikalreaktionen in wässrigen Medien siehe: H. Yorimitsu, H. Shinokubo, K. Oshima, *Synlett* **2002**, 674–686.
- [41] A. Postigo, S. Kopsov, S. S. Zlotsky, C. Ferreri, C. Chatgililoglu, *Organometallics* **2009**, 28, 3282–3287.
- [42] a) T. P. M. Goumans, K. van Alem, G. Lodder, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 435–443; b) C. Galli, A. Guarnieri, H. Koch, P. Mencarelli, Z. Rappoport, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4072–4077.

- [43] a) G. D. Sargent, M. W. Browne, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2788–2790; b) P. R. Jenkins, M. C. R. Symons, S. E. Booth, C. J. Swain, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3543–3546.
- [44] a) L. Bonazzola, S. Fenistein, R. Marx, *Mol. Phys.* **1971**, *22*, 689–695; b) G. W. Neilson, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1973**, 1405–1410.
- [45] B. Giese, J. A. González-Gómez, S. Lachhein, J. O. Metzger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 479–480.
- [46] a) L. A. Singer in *Selective Organic Transformations*, Vol. 2 (Hrsg.: B. S. Thyagarajan), Wiley, **1972**, S. 239–268; b) A. L. J. Beckwith, K. U. Ingold in *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 1 (Hrsg.: P. De Mayo), Academic Press, **1980**, S. 580–310; c) O. Simumara, *Top. Stereochem.* **1969**, *4*, 1–37; d) C. Galli, Z. Rappoport, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 580–587.
- [47] A. Studer, S. Amrein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3080–3082.
- [48] Für einen Übersichtsartikel zu cyclohexa-1,4-dienbasierten Reagenzien siehe: J. C. Walton, A. Studer, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 794–802.
- [49] S. Amrein, A. Studer, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3559–3574.
- [50] Für eine intramolekulare radikalische Hydrosilylierung durch eine 5-endo-dig-Zyklisierung siehe: S. Amrein, A. Studer, *Chem. Commun.* **2002**, 1592–1593.
- [51] a) H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 608–611; b) M. V. George, D. J. Peterson, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 403–406.
- [52] H. Sakurai, A. Okada, M. Kira, K. Yonezawa, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1511–1514.
- [53] a) R. A. Benkeser, R. G. Severson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1424–1427; b) M. A. Ring, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 802–805; für die Anwendung der Interkalationsverbindung C8K siehe: c) A. Fürstner, H. Weidmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 15–21.
- [54] a) D. E. Seitz, L. Ferreira, *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 451–456; b) P. Boudjouk, B. H. Han, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 3813–3814; c) P. D. Lickiss, R. Lucas, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 25–28.
- [55] W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063–3064.
- [56] E. Hengge, N. Holtschmidt, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P5–P7.
- [57] *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, New York, **2004**.
- [58] a) R. D. Singer in *Science of Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: I. Fleming, S. V. Ley), Thieme, Stuttgart, **2002**, S. 237–246; b) I. Fleming in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (Hrsg.: N. Auner, U. King), Thieme, Stuttgart, **1996**, S. 167–169.
- [59] a) B. H. Lipshutz in *Organometallic Reactions in Synthesis: A Manual* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 665–815; b) R. K. Dieter in *Modern*

- Organocopper Chemistry* (Hrsg.: N. Krause), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 79–144; c) R. D. Singer in *Science of Synthesis, Vol. 4* (Hrsg.: I. Fleming, S. V. Ley), Thieme, Stuttgart, **2002**, S. 231–236; d) I. Fleming in *Organocopper Reagents: A Practical Approach* (Hrsg.: R. J. K. Taylor), University Press, Oxford, **1994**, S. 257–292; e) K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 1–58.
- [60] Für ein repräsentatives Beispiel siehe: I. Fleming, E. Marangon, C. Roni, M. G. Russell, S. T. Chamudis, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 325–332.
- [61] H. Hayami, M. Sato, S. Kanemoto, Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4491–4492.
- [62] Mechanistische Studien von der Gruppe um BÄCKVALL zeigen, dass bei der kupferkatalysierten Silylmagnesierung die aktive Spezies ein Silylcuprat des Typs $\text{Me}_2\text{PhSiCu} \cdot \text{MeMgX}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{CN}$) ist. Dieses Cuprat bildet mit dem Alkin zunächst einen π -Komplex und addiert anschließend oxidativ in die C–C-Dreifachbindung. Siehe: V. Liepins, A. S. E. Karlström, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2136–2143.
- [63] Für eine intramolekulare nukleophile Substitution siehe: Y. Okuda, Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2483–2486.
- [64] a) J.-i. Hibino, S. Nakatsukasa, K. Fugami, S. Matsubara, K. Oshima, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6416–6417; b) K. Fugami, J.-i. Hibino, S. Nakatsukasa, S. Matsubara, K. Oshima, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4277–4292.
- [65] Y. Okuda, K. Wakamatsu, W. Tückmantel, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4629–4632.
- [66] Y. Morizawa, H. Oda, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1163–1166.
- [67] Für einen Übersichtsartikel zu Reaktionen mit Disilylzinkverbindungen oder Silylcupraten siehe: A. Weickgenannt, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 402–412.
- [68] K. Wakamatsu, T. Nonaka, Y. Okuda, W. Tückmantel, K. Oshima, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4427–4436.
- [69] G. Auer, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2006**, 311–313.
- [70] a) I. Fleming, F. Roessler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 276–277; b) I. Fleming, T. W. Newton, F. Roessler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 2527–2532.
- [71] J.-F. Betzer, A. Pancrazi, *Synlett* **1998**, 1129–1131.
- [72] a) A. Zakarian, A. Batch, R. A. Holton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7822–7824; b) B. Shi, N. A. Hawryluk, B. B. Snider, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1030–1042; c) S. C. Archibald, D. J. Barden, J. F. Y. Bazin, I. Fleming, C. F. Foster, A. K. Mandal, A. K. Mandal, D. Parker, K. Takaki, A. C. Ware, A. R. B. Williams, A. B. Zwicky, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1051–1064.
- [73] S. Nakamura, M. Uchiyama, T. Ohwada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11146–11147.

- [74] Für die Darstellung von Silylcupraten ausgehend von Silylstannanen siehe: B. H. Lipshutz, D. C. Reuter, E. L. Ellsworth, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4975–4977.
- [75] Für spektroskopische und mechanistische Studien zu Trialkylsilylcupraten siehe: a) S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 557–568; b) S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 770–776.
- [76] D. J. Ager, I. Fleming, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1978**, 177–178.
- [77] H.-M. Chen, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 255–260.
- [78] A. Barbero, P. Cuadrado, I. Fleming, A. M. Gonzalez, F. J. Pulido, A. Sánchez, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 1525–1532.
- [79] I. Fleming, T. W. Newton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1984**, 1805–1808.
- [80] L. Capella, A. Degl’Innocenti, G. Reginato, A. Ricci, M. Taddei, G. Seconi, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1473–1476.
- [81] A. Casarini, B. Jousseume, D. Lazzari, E. Porciatti, G. Reginato, A. Ricci, G. Seconi, *Synlett* **1992**, 981–983.
- [82] a) D. F. Taber, R. S. Bhamidipati, L. Yet, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5537–5539; b) S. E. Denmark, A. Thorarensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 125–137.
- [83] a) G. Reginato, A. Mordini, M. Valacchi, E. Grandini, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9211–9216; b) A. Ricci, E. Blart, M. Comes-Franchini, G. Reginato, P. Zani, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 679–682.
- [84] Für eine Definition des Begriffs „Interelementverbindung“ siehe: K. Tamao, S. Yamaguchi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 3–4.
- [85] a) M. Suginome, T. Matsuda, H. Nakamura, Y. Ito, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8787–8800; b) M. Suginome, T. Matsuda, Y. Ito, *Organometallics* **2000**, *19*, 4647–4649; für die Darstellung eines Silylboronsäureesters mit chiraler Boreinheit siehe: c) M. Suginome, T. Ohmura, Y. Miyake, S. Mitani, Y. Ito, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11174–11175; für die Darstellung eines Silylboronsäureesters mit funktionalisierter Silyleinheit siehe: d) T. Ohmura, K. Masuda, H. Furukawa, M. Suginome, *Organometallics* **2007**, *26*, 1291–1294.
- [86] Für einen Übersichtsartikel zu Si–B-Interelementverbindungen in der organischen Synthese siehe: a) M. Oestreich, E. Hartmann, M. Mewald, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 402–441; für einen Übersichtsartikel zu Silaborierungen ausgehend von Si–B-Interelementverbindungen siehe: b) T. Ohmura, M. Suginome, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 29–49; für Übersichtsartikel zur Addition von Interelementverbindungen an C–C-Mehrfachbindungen siehe: c) I. Beletskaya, C. Moberg, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2320–2354; d) M. Suginome, Y. Ito, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3221–3256.

- [87] Für einen Übersichtsartikel zur übergangsmetallkatalysierten Si-B-Bindungsaktivierung durch σ -Bindungsmetathese siehe: E. Hartmann, M. Oestreich, *Chim. Oggi* **2011**, 29, 34–36.
- [88] P. Wang, X.-L. Yeo, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1254–1256.
- [89] Für eine kupferkatalysierte Silylierung von terminalen Alkinen mit einem Silylborat siehe: K. Nozaki, K. Wakamatsu, T. Nonaka, W. Tückmantel, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2007–2010.
- [90] F. Meng, H. Jang, A. H. Hoveyda, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 3204–3214.
- [91] C. K. Hazra, C. Fopp, M. Oestreich, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 3005–3010.
- [92] Für die ausführliche Reaktionsoptimierung siehe: C. K. Hazra, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2013**.
- [93] Für eine intramolekulare nukleophile Substitution siehe: a) I. Fleming, E. Martínez de Marigorta, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1201–1204; b) I. Fleming, E. Martínez de Marigorta, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 889–900.
- [94] P. Cuadrado, A. M. González-Nogal, A. Sánchez, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1961–1965.
- [95] L. Capella, A. Capperucci, G. Curotto, D. Lazzari, P. Dembech, G. Reginato, A. Ricci, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3311–3314.
- [96] H. Yasui, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, 81, 373–379.
- [97] H. Chechik-Lankin, S. Livshin, I. Marek, *Synlett* **2005**, 2098–2100.
- [98] a) S. Vercruysse, K. Jouvin, O. Riant, G. Evano, *Synthesis* **2016**, 48, 3373–3381; für eine palladiumkatalysierte Silaborierung von Inamiden siehe: b) N. Saito, K. Saito, H. Sato, Y. Sato, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 853–856.
- [99] X. Huang, L. Xu, *Synthesis* **2006**, 231–236.
- [100] a) F. Chemla, F. Dulong, F. Ferreira, M. P. Nüllen, A. Pérez-Luna, *Synthesis* **2011**, 1347–1360; b) F. Chemla, F. Dulong, F. Ferreira, A. Pérez-Luna, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 236–245.
- [101] J. Maury, L. Feray, M. P. Bertrand, *Org. Lett.* **2011**, 13, 1884–1887.
- [102] Für den Mechanismus der radikalischen ARBUZOV-Reaktion siehe: X.-Y. Jiao, W. G. Bentrude, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6088–6089.
- [103] Für ausgewählte Übersichtsartikel zu Synthese und Anwendungen von Inamiden siehe: a) A. M. Cook, C. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 2377–2392; b) K. A. DeKorver, H. Li, A. G. Lohse, R. Hayashi, Z. Lu, Y. Zhang, R. P. Hsung, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 5064–5106; c) C. A. Zifcsak, J. A. Mulder, R. P. Hsung, C. Rameshkumar, L.-L. Wei, *Tetrahedron* **2001**, 57, 7575–7606.
- [104] Für ausgewählte Übersichtsartikel zur Anwendung von Enamiden in der organischen Synthese siehe: T. Courant, G. Dagousset, G. Masson, *Synthesis* **2015**, 47, 1799–

- 1826; b) N. Gigant, L. Chausset-Boissarie, I. Gillaizeau, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7548–7564.
- [105] Für kürzlich veröffentlichte Anwendungen von Enamiden siehe: a) N. Manchala, H. Y. L. Law, D. J. Kerr, R. Volpe, R. J. Lepage, J. M. White, E. H. Krenske, B. L. Flynn, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 6511–6527; b) D. J. Kerr, M. Miletic, J. H. Chaplin, J. M. White, B. L. Flynn, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1732–1735; c) D. J. Kerr, M. Miletic, N. Manchala, J. M. White, B. L. Flynn, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4118–4121.
- [106] Für aktuelle Beispiele zu Carbometallierungen von Inamiden siehe: a) H. Lingua, F. Vibert, D. Mouysset, D. Siri, M. P. Bertrand, L. Feray, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 3415–3422; b) R. Sallio, M. Corpet, L. Habert, M. Durandetti, C. Gosmini, I. Gillaizeau, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1254–1259; c) Y. Yang, L. Wang, J. Zhang, Y. Jin, G. Zhu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2347–2349; d) A. Frischmuth, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10084–10088; e) W. Gati, F. Couty, T. Boubaker, M. M. Rammah, M. B. Rammah, G. Evano, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3122–3125; f) Y. Minko, M. Pasco, H. Chechik, I. Marek, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 526–532.
- [107] a) S. Minière, J.-C. Cintrat, *Synthesis* **2001**, 705–707; b) L. Timbart, J.-C. Cintrat, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1637–1640; c) S. Naud, J.-C. Cintrat, *Synthesis* **2003**, 1391–1397.
- [108] Für die Darstellung von Inamiden siehe: Y. Zhang, R. P. Hsung, M. R. Tracey, K. C. M. Kurtz, E. L. Vera, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1151–1154.
- [109] E. Romain, *Dissertation*, Université Pierre et Marie Curie Paris, **2015**.
- [110] E. Romain, C. Fopp, F. Chemla, F. Ferreira, O. Jackowski, M. Oestreich, A. Perez-Luna, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11333–11337.
- [111] Für einen Übersichtsartikel zu Dialkylzinkverbindungen in radikalischen Reaktionen siehe: a) T. Akindele, K.-i. Yamada, K. Tomioka, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 345–355; b) S. Bazin, L. Feray, M. P. Bertrand, *Chimia* **2006**, *60*, 260–265; für einen kürzlich erschienenen Artikel zur Entwicklung von weiteren Alkylzink/Luft-Systemen als Radikalstarter siehe: c) M. Kubisiak, K. Zelga, W. Bury, I. Justyniak, K. Budny-Godlewski, Z. Ochal, J. Lewinski, *Chem. Sci* **2015**, *6*, 3102–3108.
- [112] R. Dobrovetsky, Y. Kratish, B. Tukmanskii, M. Botoshansky, D. Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4671–4675.
- [113] Für einen Übersichtsartikel zu dem Konzept der katalytischen LEWIS-Säure-Aktivierung mit LEWIS-Basen in der organischen Synthese siehe: S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638.
- [114] a) H.-G. Korth, J. Luszytk, K. U. Ingold, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1997–2007; b) O. Ito, R. Omori, M. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3934–3937; c) J. O. Metzger, M. Blumenstein, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2493–2499.

- [115] a) Für die konjugierte Addition von $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ siehe: G. Auer, B. Weiner, M. Oestreich, *Synthesis* **2006**, 2113–2116; b) R. K. Schmidt, M. Oestreich, F. Chemla, A. Perez-Luna, unveröffentlichte Ergebnisse, **2009**.
- [116] Für Beispiele zur Funktionalisierung von α -Zinkenamiden durch NEGISHI-Kreuzkupplungsreaktionen siehe: a) B. Gourdet, H. W. Lam, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3802–3803; b) B. Gourdet, M. E. Rudkin, C. A. Watts, H. W. Lam, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7849–7858.
- [117] a) P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. E. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390–2392; b) S. C. Berk, P. Knochel, M. C. P. Yeh, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5789–5791; c) M. C. P. Yeh, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2395–2396; d) S. C. Berk, M. C. P. Yeh, N. Jeong, P. Knochel, *Organometallics* **1990**, *9*, 3053–3064; e) P. Knochel, M. J. Rozema, C. E. Tucker, C. Retherford, M. Furlong, S. AchyuthaRao, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 361–369.
- [118] a) S. F. Wnuk, P. O. Garcia, Z. Wang, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2047–2049; b) Z. Wang, J.-P. Pitteloud, L. Montes, M. Rapp, D. Derane, S. F. Wnuk, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5322–5327.
- [119] M. G. Morgan, J. T. Cooper, L. R. Rogers, F. Soleymanzadeh, T. Paul, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7959–7970.
- [120] Für einen Übersichtsartikel zu SONOGASHIRA-Kreuzkupplungsreaktionen siehe: R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
- [121] Für theoretische Rechnungen zur Stabilisierung von Carbeniumionen durch α -Carbonylsubstituenten siehe: a) W. F. Reynolds, P. Dais, R. W. Taft, R. D. Topsom, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1795–1798; b) W. F. Reynolds, P. Dais, D. W. MacIntyre, R. D. Topsom, S. Marriott, E. von Nagy-Felsobuki, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 378–384; c) M. H. Lien, A. C. Hopkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3788–3792; d) K. van Alem, G. Lodder, H. Zuilhof, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10681–10690.
- [122] J. Arnold, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **1987**, 2106–2109.
- [123] Das β -(Z)-Enamid **126** neigt unter sauren Bedingungen zur Isomerisierung zum thermodynamisch günstigeren β -(E)-Isomer **126**. Bei einer Hydrolyse über Nacht oder während längerer NMR-spektroskopischer Messung in CDCl_3 wurde so ausschließlich das β -(E)-Isomer **126** erhalten. Infolgedessen wurde die Reaktionsmischung nach der Hydrolyse rasch aufgearbeitet und für NMR-spektroskopischen Messungen nur durch Cs_2CO_3 neutralisiertes CDCl_3 eingesetzt.
- [124] Eine alternative Photolyse kann nicht ausgeschlossen werden. Siehe: Y. Kratish, G. Molev, A. Kostenko, D. Sheberla, B. Tumanskii, M. Botoshansky, S. Shimada, D. Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11817–11821.

- [125] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. überarbeitete Auflage, B. G. Teubner, Wiesbaden, **2008**, S. 74.
- [126] R. Beniazza, V. Desvergnès, Y. Landais, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4195–4198.
- [127] M. Yonehara, S. Nakamura, A. Muranaka, M. Uchiyama, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 452–455.
- [128] A. Denichoux, L. Debieu, M. Cyklinsky, M. Kaci, F. Chemla, F. Ferreira, A. Perez-Luna, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 134–145.
- [129] Für die Darstellung von $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ siehe: D. J. Vyas, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 568–570.
- [130] Die Umsetzung des Carbamats **165** und des α -phenoxy-substituierten Alkins **166** (siehe hierzu Kapitel 5.1, Tabelle 5.2) mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Zn}\cdot 4\text{LiCl}$ in THF/Et₂O führte nicht zur Bildung der entsprechenden Vinylsilane **168** und **170**.
- [131] Für 1-Alkoxyalkine siehe: a) M. Murakami, H. Amii, N. Takizawa, Y. Ito, *Organometallics* **1993**, *12*, 4223–4227; b) für 1-Phenylthioalkine siehe: S. Casson, P. Kocienski, G. Reid, N. Smith, J. M. Street, M. Webster, *Synthesis* **1994**, 1301–1309; c) für Inamide siehe: [107b], [107c]
- [132] C. Fopp, E. Romain, K. Isaac, F. Chemla, F. Ferreira, O. Jackowski, M. Oestreich, A. Perez-Luna, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2054–2057.
- [133] C. Fopp, K. Isaac, E. Romain, F. Chemla, F. Ferreira, O. Jackowski, M. Oestreich, A. Perez-Luna, *Synthesis* **2017**, *49*, 724–735.
- [134] Das Alkin **179** wurde unabhängig dargestellt und stimmt mit dem ¹H-NMR-Spektrum dieser Reaktion überein. Für die Synthese siehe: K. S. Feldman, J. C. Saunders, M. L. Wroblewski, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7096–7109.
- [135] C. W. Cheung, F. E. Zhurkin, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4932–4935.
- [136] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.
- [137] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [138] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.
- [139] <http://chemsearch.kovsky.net/> (04/2017).
- [140] C. Gaul, P. I. Arvidsson, W. Bauer, R. E. Gawley, D. Seebach, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4117–4125.
- [141] M. X.-W. Jiang, M. Rawat, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5970–5971.
- [142] Y. Kuroda, N. Shindoh, Y. Takemoto, K. Takasu, *Synthesis* **2013**, *45*, 2328–2336.
- [143] Y. Guo, G. Shao, L. Li, W. Wu, R. Li, J. Li, J. Song, L. Qiu, M. Prasad, F. Y. Kwong, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1539–1553.
- [144] T. Kippo, T. Fukuyama, I. Ryu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3864–3867.

-
- [145] C. Eller, G. Kehr, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2013**, 32, 384–386.
- [146] H. Kosugi, M. Kitaoka, K. Tagami, A. Takahashi, H. Uda, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1078–1082.
- [147] L. Waykole, L. A. Paquette, *Org. Synth.* **1989**, 149–156.
- [148] M. Vuilhorgne, J. Malpart, S. Mutti, S. Mignani, *J. Heterocyclic Chem.* **2003**, 40, 159–162.
- [149] G. Gralla, B. Wibbeling, D. Hoppe, *Org. Lett.* **2002**, 4, 2193–2195.
- [150] K. Graf, C. L. Ruhl, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12727–12731.
- [151] N. Riddell, W. Tam, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1934–1937.
- [152] M. Hasegawa, M. Murakami, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3764–3769.
- [153] K. S. Feldman, J. C. Saunders, M. L. Wroblewski, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7096–7109.
- [154] H. Lebel, K. Huard, S. Lectard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14198–14199.
- [155] S. Mukai, G. R. Flematti, L. T. Byrne, P. G. Besant, P. V. Attwood, M. J. Piggott, *Amino Acids* **2012**, 43, 857–874.

A3 LEBENSLAUF

Lebenslauf nur in Printausgabe vorhanden.